

# Warmte en de eerste hoofdwet van de thermodynamica

# Warmte als energieoverdracht

- We spreken vaak van warmte alsof het iets is dat van het ene object naar het andere kan stromen.
- Warmte is een vorm van energie.
- Eenheid van warmte: calorie (cal)
  - 1 cal is de hoeveelheid warmte die nodig is om de temperatuur van 1 g water te verhogen met 1 graad Celsius.
- De calorieën op de etiketten van voedingsmiddelen zijn kilocalorieën (kcal); de warmte nodig om de temperatuur van 1 kg water te verhogen met 1 graad Celsius.

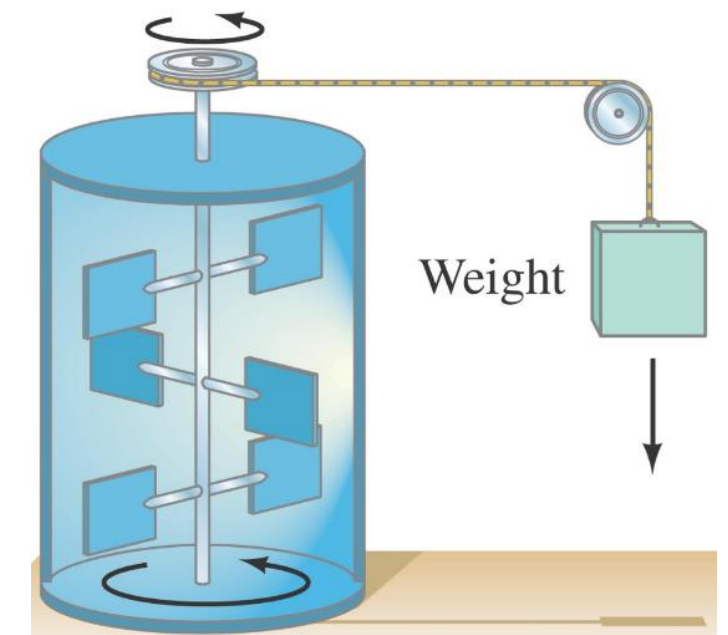
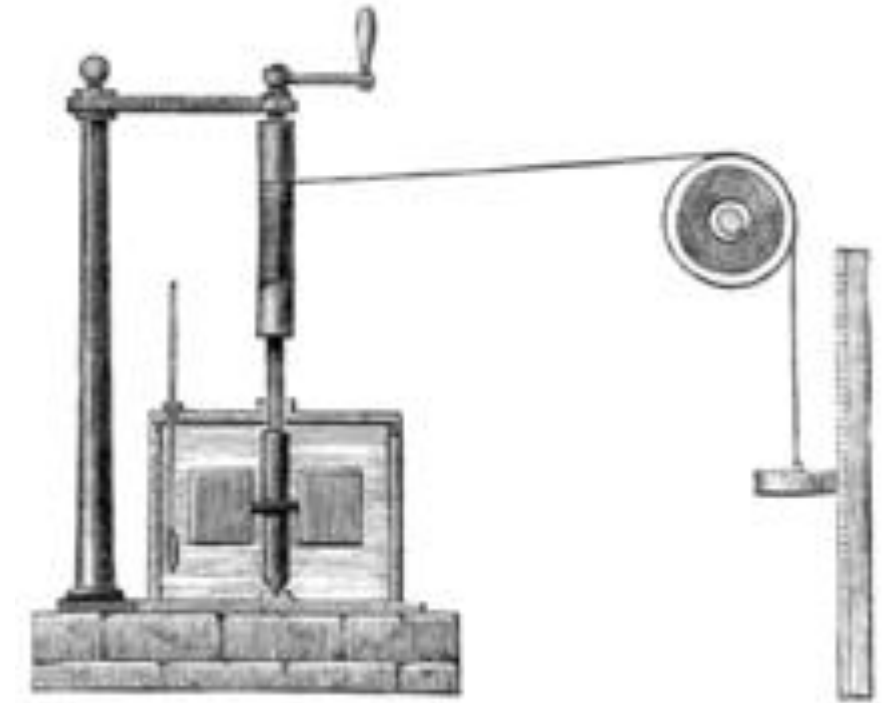


# Warmte als energieoverdracht

- Als warmte een vorm van energie is, dan is het mogelijk om het te vergelijken met andere vormen.
- Het experiment van Joule op het mechanische equivalent van warmte door het gebruik van een valgewicht om het water te verwarmen:

$$4,186 \text{ J} = 1 \text{ cal}$$

$$4,186 \text{ kJ} = 1 \text{ kcal}$$



# Warmte als energieoverdracht

- Definitie van warmte:
  - Warmte is energie die wordt overgedragen van het ene voorwerp naar het andere vanwege een verschil in temperatuur
  - Vergeet niet dat de temperatuur van een gas een maat is voor de kinetische energie van de moleculen.
- SI-eenheid: Joule

# Inwendige energie

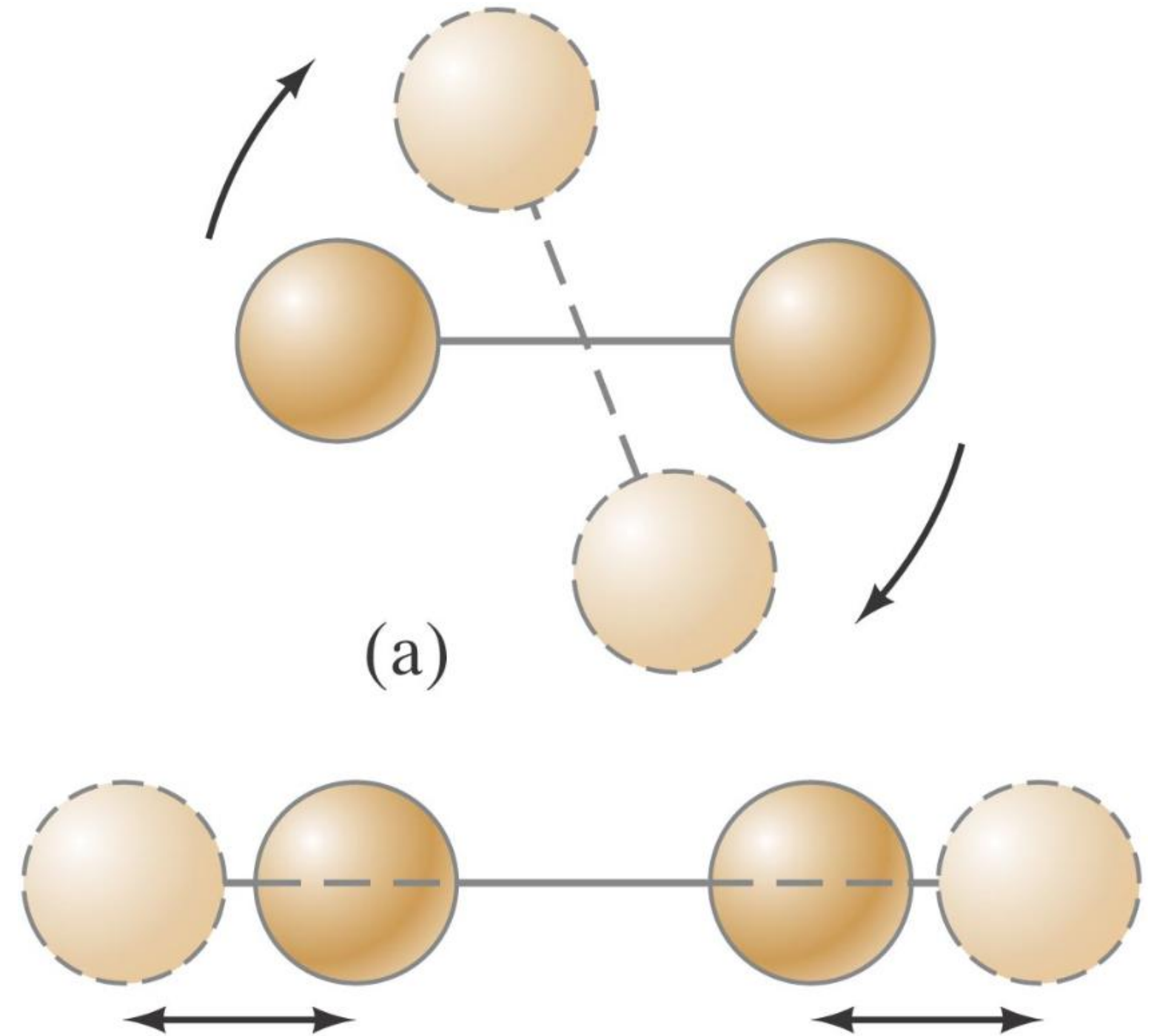
- De som van alle energie van alle moleculen in een voorwerp is de inwendige (of thermische) energie.
  - Temperatuur: 'gemiddelde' kinetische energie van de moleculen
  - Inwendige energie: de totale energie van alle moleculen
  - Warmte: de overdracht van energie als gevolg van een verschil in temperatuur

$$E_{\text{int}} = N \left( \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right). \quad E_{\text{int}} = \frac{3}{2} N k T.$$



# Inwendige energie

- Als de gasmoleculen meer dan één atoom bevatten moet er ook rekening gehouden worden met rotatie- en vibratie kinetische energie





# Soortelijke warmte

- Twee vloeistoffen met gelijke massa bij dezelfde temperatuur, worden verhit gedurende een zelfde tijdsinterval met dezelfde bron. Je meet de temperaturen en vindt dat de ene vloeistof een hogere temperatuur heeft dan de andere. Welke vloeistof heeft een hogere soortelijke warmte?

1. Voor beiden hetzelfde
2. De warmere vloeistof
3. De koudere vloeistof

# Soortelijke warmte

- De hoeveelheid warmte die nodig is om de temperatuur van een voorwerp te veranderen is recht evenredig met de massa:

$$Q = mc \Delta T.$$

- De soortelijke warmte,  $c$ , is kenmerkend voor het materiaal

**TABEL 19.1** Soortelijke warmtes (tenzij anders vermeld bij 1 atm constante druk en 20°C)

| Soortelijke warmte | Stof<br>kcal/kg°C<br>(= cal/g°C) | J/kg-°C |
|--------------------|----------------------------------|---------|
| Aluminium          | 0,22                             | 900     |
| Alcohol (ethyl)    | 0,58                             | 2400    |
| Koper              | 0,093                            | 390     |
| Glas               | 0,20                             | 840     |
| Ijzer of staal     | 0,11                             | 450     |
| Lood               | 0,031                            | 130     |
| Marmer             | 0,21                             | 860     |
| Kwik               | 0,033                            | 140     |
| Zilver             | 0,056                            | 230     |
| Hout               | 0,4                              | 1700    |
| Water              |                                  |         |
| IJs (-5°C)         | 0,50                             | 2100    |
| Vloeibaar (15°C)   | 1,00                             | 4186    |
| Stoom (110°C)      | 0,48                             | 2010    |
| Menselijk lichaam  |                                  |         |
| (gemiddeld)        | 0,83                             | 3470    |
| Proteïne           | 0,4                              | 1700    |



# Soortelijke warmte

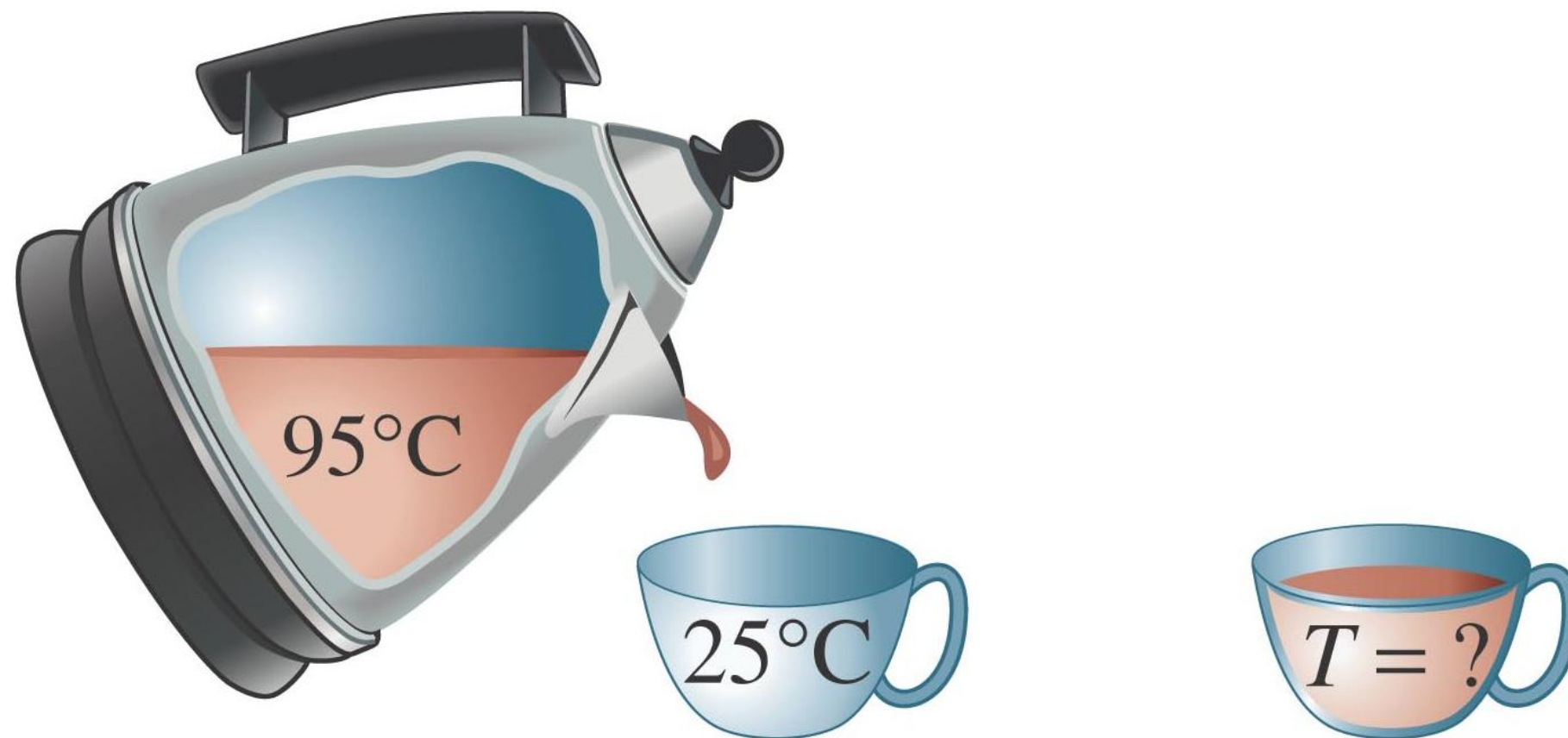
- Water heeft een hogere soortelijke warmte dan zand. Hierdoor zal er 's nachts een bries waaien
  1. van de zee naar het strand
  2. van het strand naar de zee
  3. in gelijk welke richting

# Calorimetrie

- Gesloten systeem: systeem waar geen massa binnen- of buitenkomt, maar er kan wel energie worden uitgewisseld
- Open systeem: de massa kan wel veranderen
- Geïsoleerd systeem: gesloten systeem waarin geen energie wordt overgedragen
  - Voor een geïsoleerd systeem:  
energie uit een deel = energie in een ander deel  
of: verloren warmte = gewonnen warmte

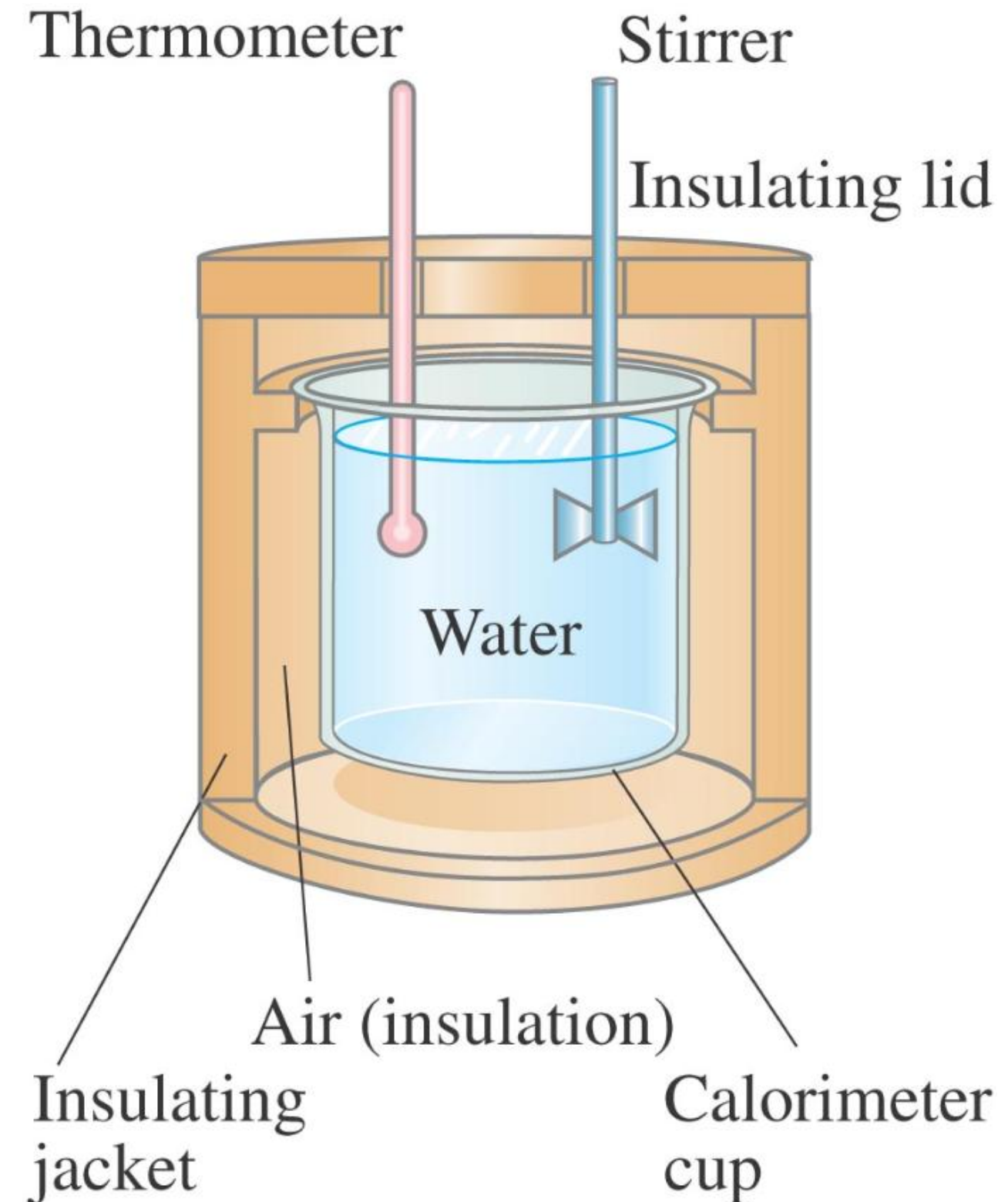
# Calorimetrie

- Voorbeeld 19.4 Thee koelt af in een kopje
  - Als  $200 \text{ cm}^3$  thee bij  $95^\circ\text{C}$  wordt geschonken in een glazen kopje van  $150 \text{ g}$ , aanvankelijk op  $25^\circ\text{C}$ , wat is dan de gemeenschappelijke eindtemperatuur  $T$  van de thee en het kopje wanneer evenwicht is bereikt, aangenomen dat er geen warmte naar de omgeving stroomt?



# Calorimetrie

- Dit instrument is een calorimeter, het wordt gebruikt voor kwantitatieve metingen van warmte-uitwisseling.
- Een monster wordt verwarmd tot een hoge temperatuur en wordt hierna in het water gebracht
- De temperatuur bij evenwicht wordt gemeten.
- Dit geeft de soortelijke warmte van het monster.



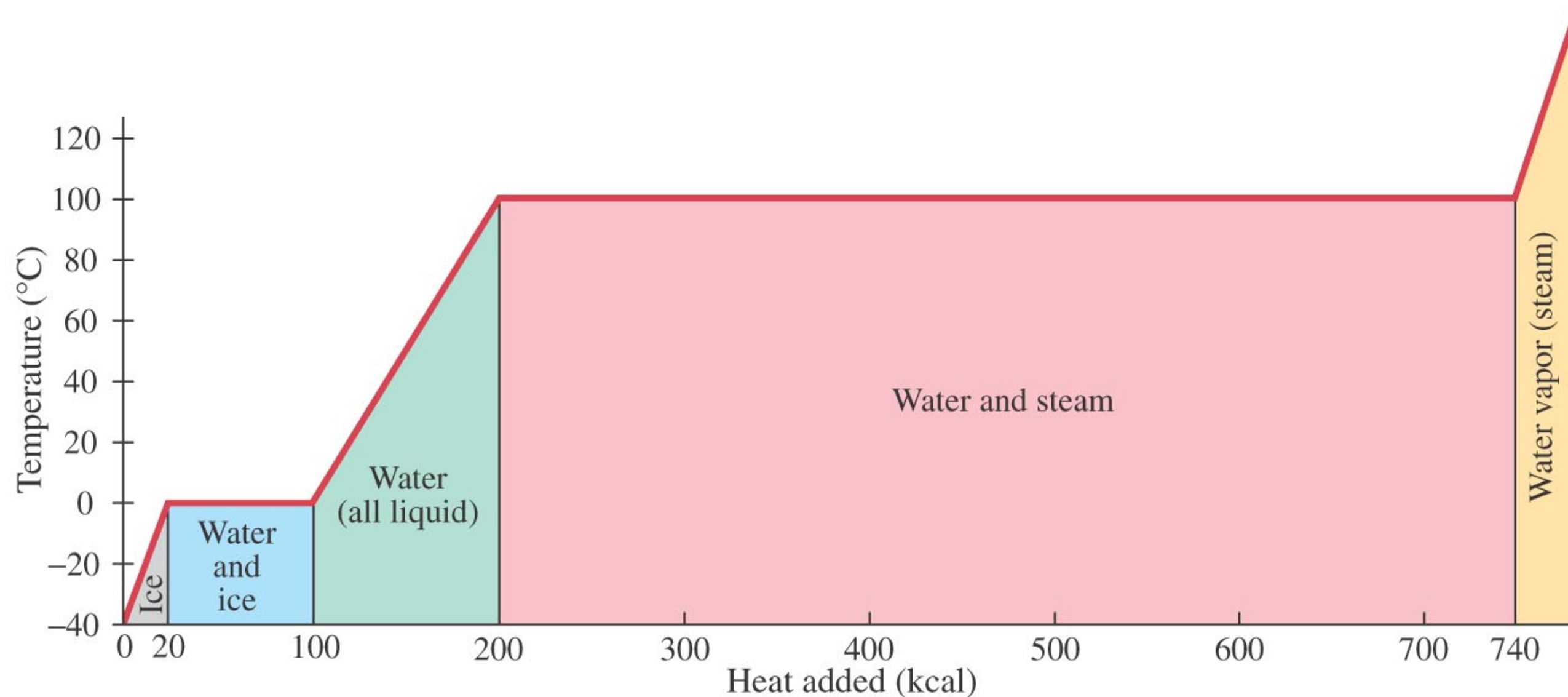
# Calorimetrie

- Voorbeeld 19.5 Onbekende soortelijke warmte bepalen met calorimetrie
  - Een ingenieur wil de soortelijke warmte van een nieuwe metaallegering bepalen. Een monster van 0,150 kg van de legering wordt verwarmd tot 540°C. Dit wordt vervolgens snel geplaatst in 0,400 kg water van 10,0°C in een aluminium calorimeterbeker van 0,200 kg. (De massa van de isolerende mantel is niet van belang omdat we aannemen dat de luchtruimte tussen de mantel en de beker goed isoleert, zodat de temperatuur niet noemenswaardig verandert.) De eindtemperatuur van het systeem is 30,5°C. Bereken de soortelijke warmte van de legering. ( $c_{Al} = 900 \text{ J/(kg}^\circ\text{C)}$ )



# Latente warmte

- Er is energie nodig om van fase te veranderen, hierbij verandert de temperatuur niet





# Latente warmte

- smeltwarmte  $L_F$ : warmte nodig om 1,0 kg van een vaste naar een vloeibare toestand te doen overgaan
- verdampingswarmte  $L_V$ : warmte nodig om van de vloeistof- naar dampfase te doen overgaan

**TABEL 19.2** Latente warmtes (bij 1 atm)

| Stof         | Smeltpunt<br>(°C) | Smeltwarmte |       | Kookpunt<br>(°C) | Verdampingswarmte    |       |
|--------------|-------------------|-------------|-------|------------------|----------------------|-------|
|              |                   | kcal/kg*    | kJ/kg |                  | kcal/kg <sup>†</sup> | kJ/kg |
| Zuurstof     | −218,8            | 3,3         | 14    | −183             | 51                   | 210   |
| Stikstof     | −210,0            | 6,1         | 26    | −195,8           | 48                   | 200   |
| Ethylalcohol | −114              | 25          | 104   | 78               | 204                  | 850   |
| Ammonia      | −77,8             | 8,0         | 33    | −33,4            | 33                   | 137   |
| Water        | 0                 | 79,7        | 333   | 100              | 539                  | 2260  |
| Lood         | 327               | 5,9         | 25    | 1750             | 208                  | 870   |
| Zilver       | 961               | 21          | 88    | 2193             | 558                  | 2300  |
| Ijzer        | 1808              | 69,1        | 289   | 3023             | 1520                 | 6340  |
| Wolfraam     | 3410              | 44          | 184   | 5900             | 1150                 | 4800  |

<sup>†</sup>Numerieke waarden in kcal/kg zijn gelijk aan die in cal/g.

# Latente warmte

- De totale hoeveelheid warmte die nodig is voor een faseverandering hangt af van de totale massa en de latente warmte:

$$Q = mL.$$

- Voorbeeld 19.7 Zal alle ijs smelten?
  - Een ijsblok van 0,50 kg wordt bij -10°C in 3,0 kg ijsthee van 20°C gegoooid. Welke temperatuur en welke fase zal het uiteindelijke mengsel hebben? De thee kan worden beschouwd als water. Verwaarloos alle warmtestroom naar de omgeving, met inbegrip van het vat.

# Latente warmte

- Oplossingsstrategie:

1. Is het systeem geïsoleerd? Zijn alle belangrijke bronnen van energieoverdracht bekend of berekenbaar?
2. Toepassing behoud van energie.
3. Als er geen faseovergangen zijn, zal de warmteoverdracht afhangen van de massa, soortelijke warmte en de temperatuursverandering
4. Indien wel aanwezig dan is er latente warmte aanwezig. Bepaal of schat eerst de uiteindelijke fase
5. Zorg ervoor dat elke term op de juiste plaats staat en dat alle temperatuursveranderingen positief zijn
6. Er is slechts één uiteindelijke temperatuur wanneer het systeem in evenwicht is
7. Vergelijking oplossen

# Latente warmte

- De latente verdampingswarmte is zowel relevant voor verdamping als voor koken.
- De verdampingswarmte van water stijgt lichtjes wanneer de temperatuur daalt.
- Op moleculair niveau zal de toegevoegde warmte tijdens een faseverandering niet naar het verhogen van de kinetische energie van individuele moleculen gaan
- Maar ze zal de bindingen tussen de moleculen breken, zodat er overgegaan wordt naar een volgende fase

# Eerste hoofdwet van de thermodynamica

- De verandering van de inwendige energie van een gesloten systeem zal gelijk zijn aan de toegevoegde energie aan het systeem verminderd met de hoeveelheid arbeid die het systeem op zijn omgeving verricht.

$$\Delta E_{inw} = Q - W$$

- Dit is de wet van behoud van energie, geschreven in een vorm die nuttig is voor systemen met warmteoverdracht.



# Eerste hoofdwet van de thermodynamica

- De eerste wet kan worden uitgebreid met veranderingen in mechanische energie (kinetische energie en potentiële energie):

$$\Delta K + \Delta U + \Delta E_{\text{int}} = Q - W.$$

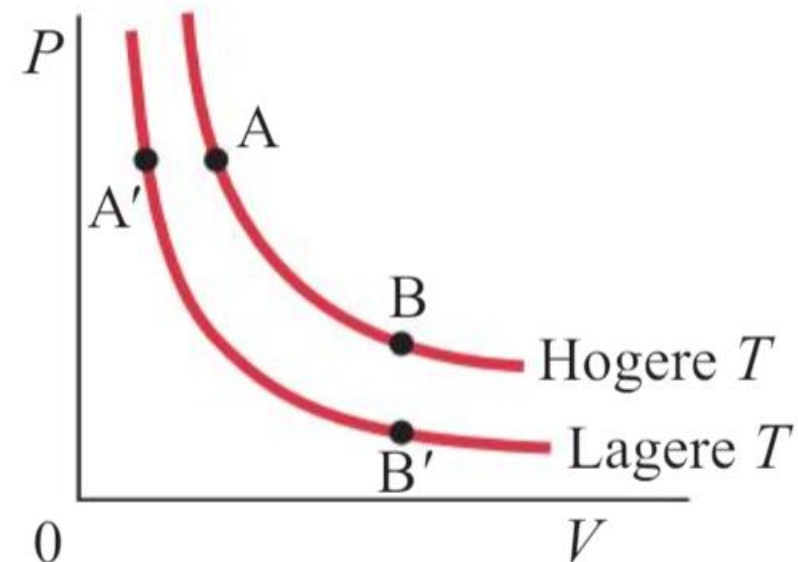


# Het berekenen van de arbeid

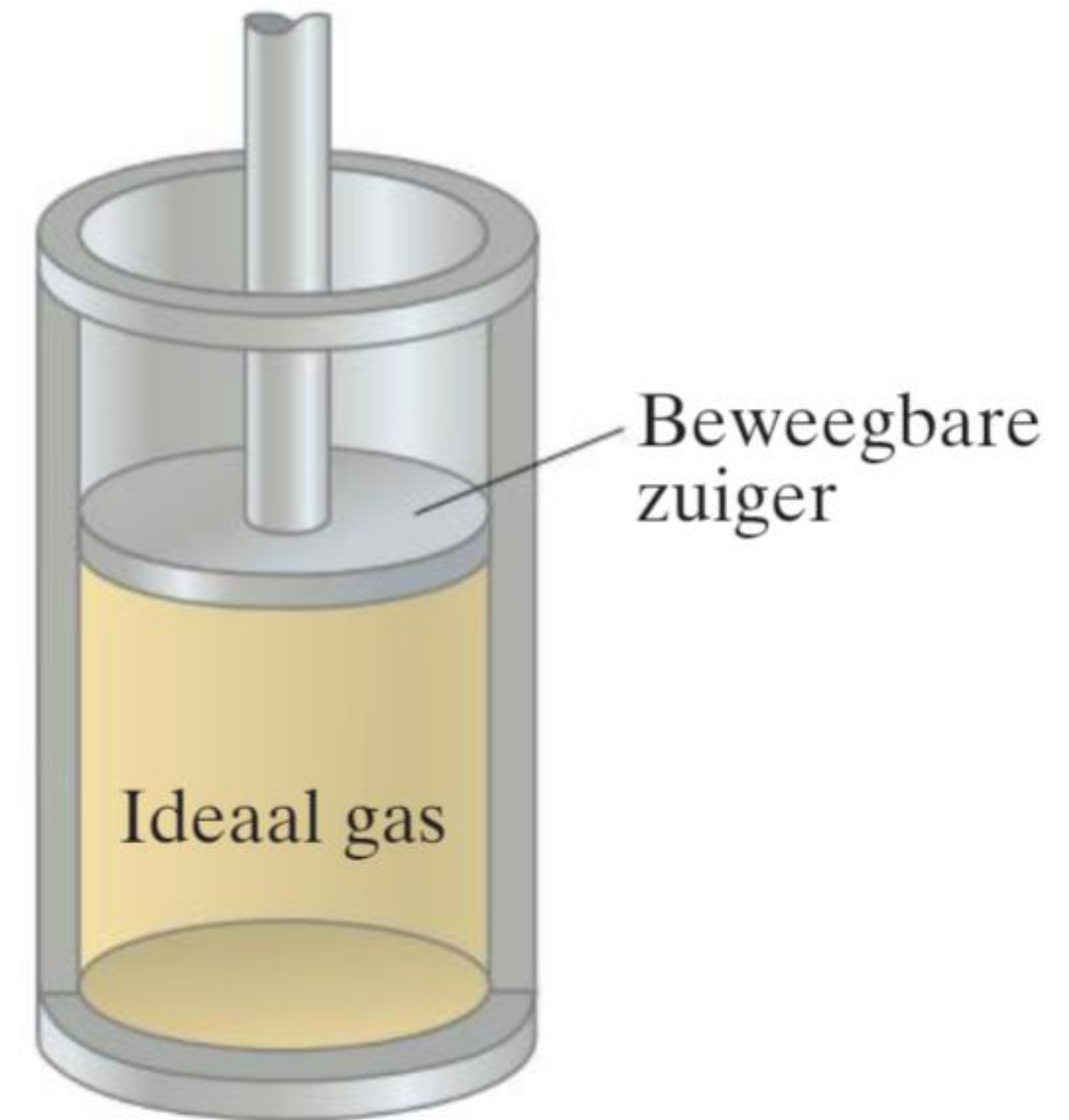
- Uitwendige arbeid
  - Arbeid uitgewisseld tussen een stelsel (het gas) en zijn omgeving
  - Vb: uitzetten of samenpersen van het gas
- Inwendige arbeid
  - Arbeid geleverd door een onderdeel van een stelsel aan een ander onderdeel
  - Omvat: kinetische en potentiële energie

# Het berekenen van de arbeid

- Isotherme processen:



- Isotherm proces: systeem is in contact met een warmtereservoir
- We gaan er van uit dat het systeem in evenwicht blijft bij alle tussenstappen.

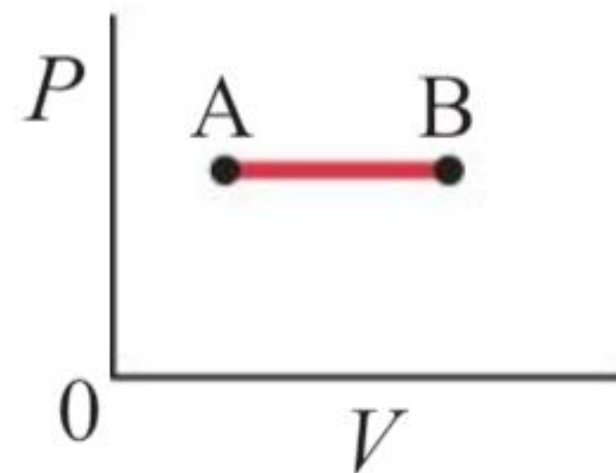


# Het berekenen van de arbeid

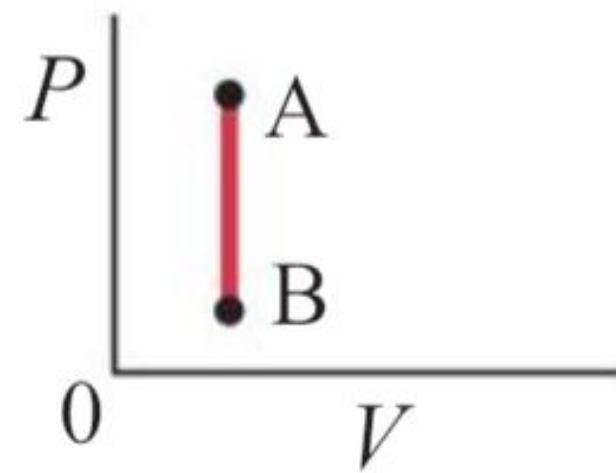
- Adiabatische processen:
  - Proces waarin er geen warmtestroom in of uit het systeem is

- Isobare processen

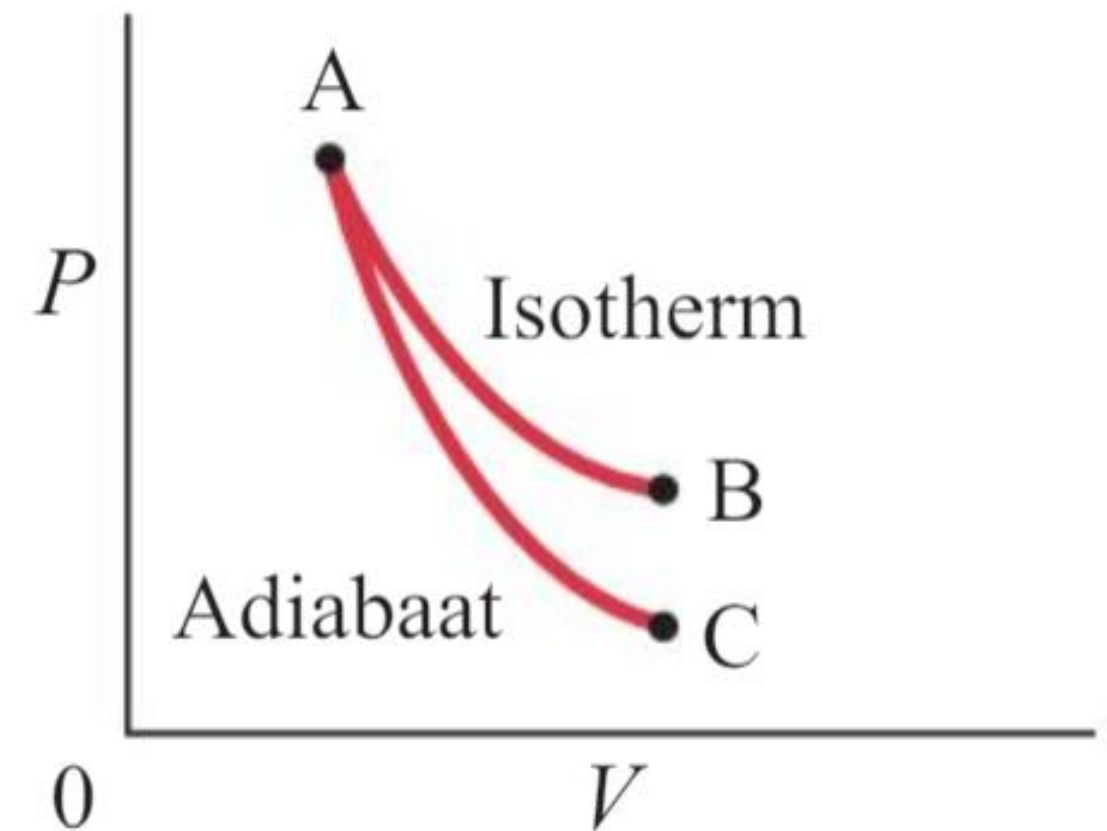
- Isochore processen



(a) Isobaar



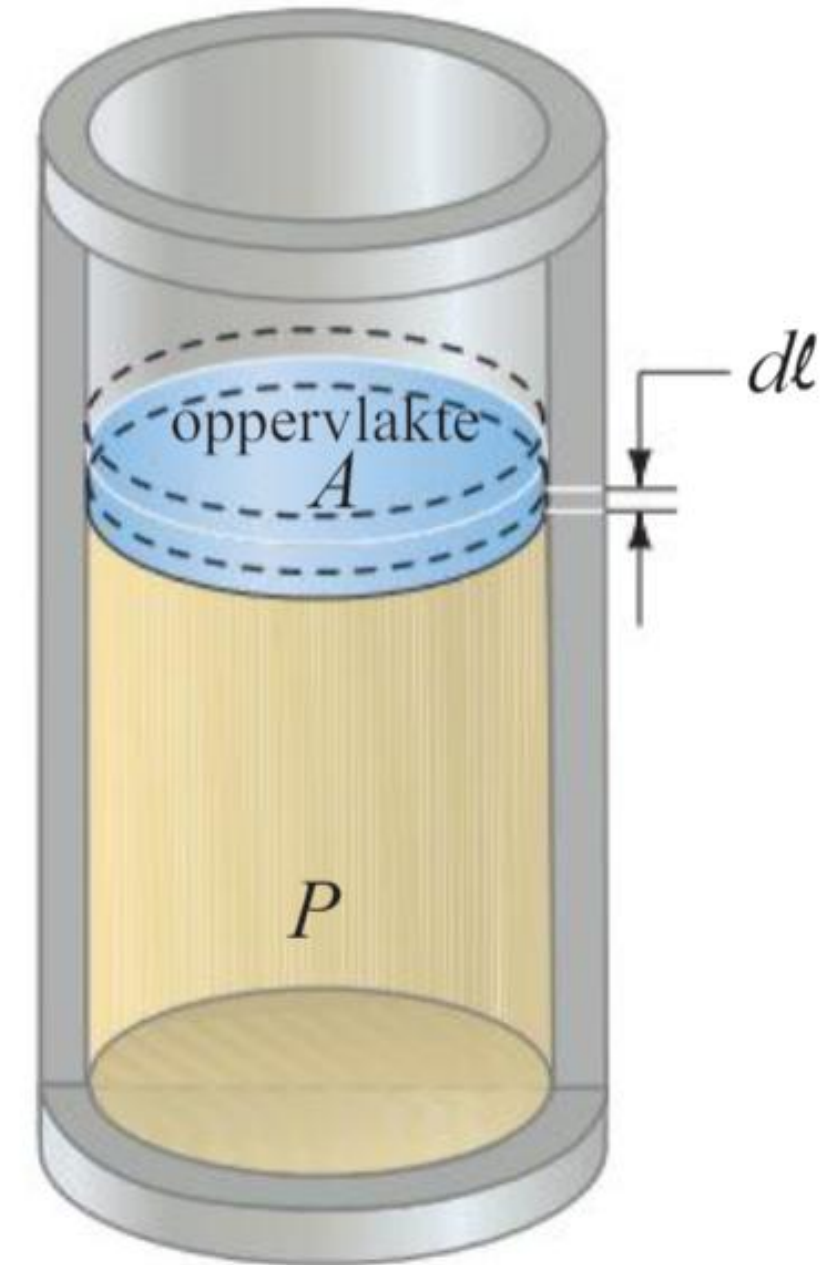
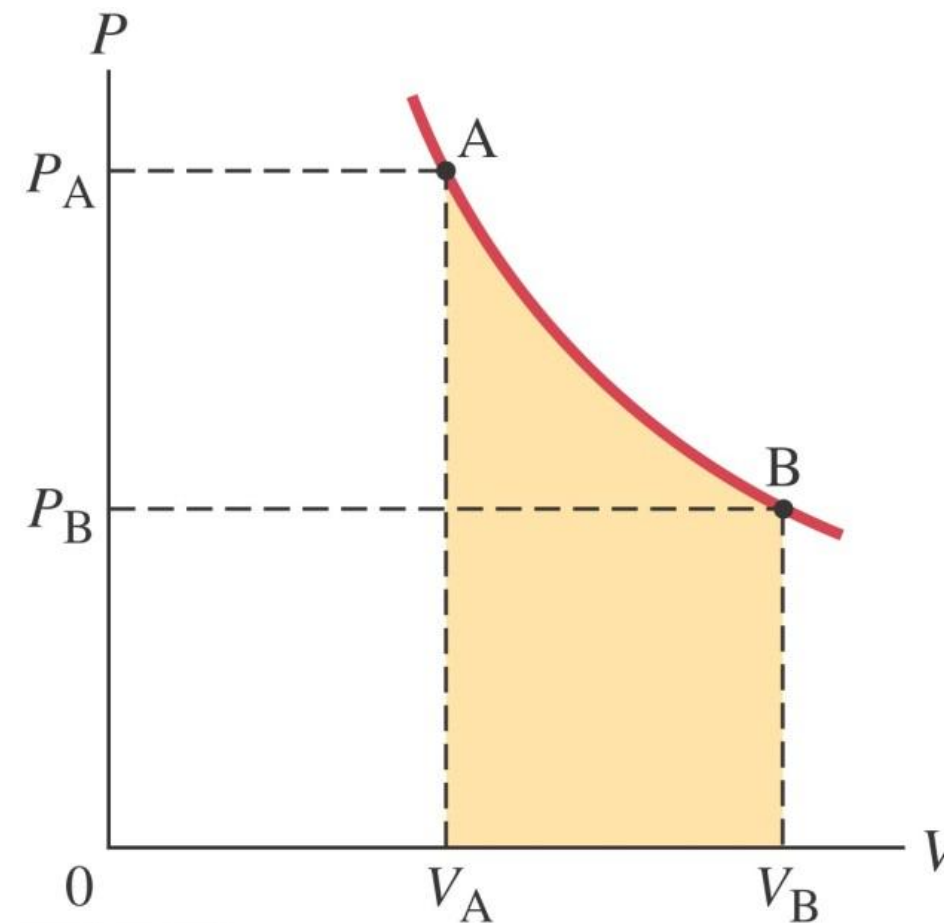
(b) Isovolumetrisch



# Het berekenen van de arbeid

$$dW = \vec{\mathbf{F}} \cdot d\vec{\ell} = PA \, d\ell = P \, dV.$$

- Isotherm proces:

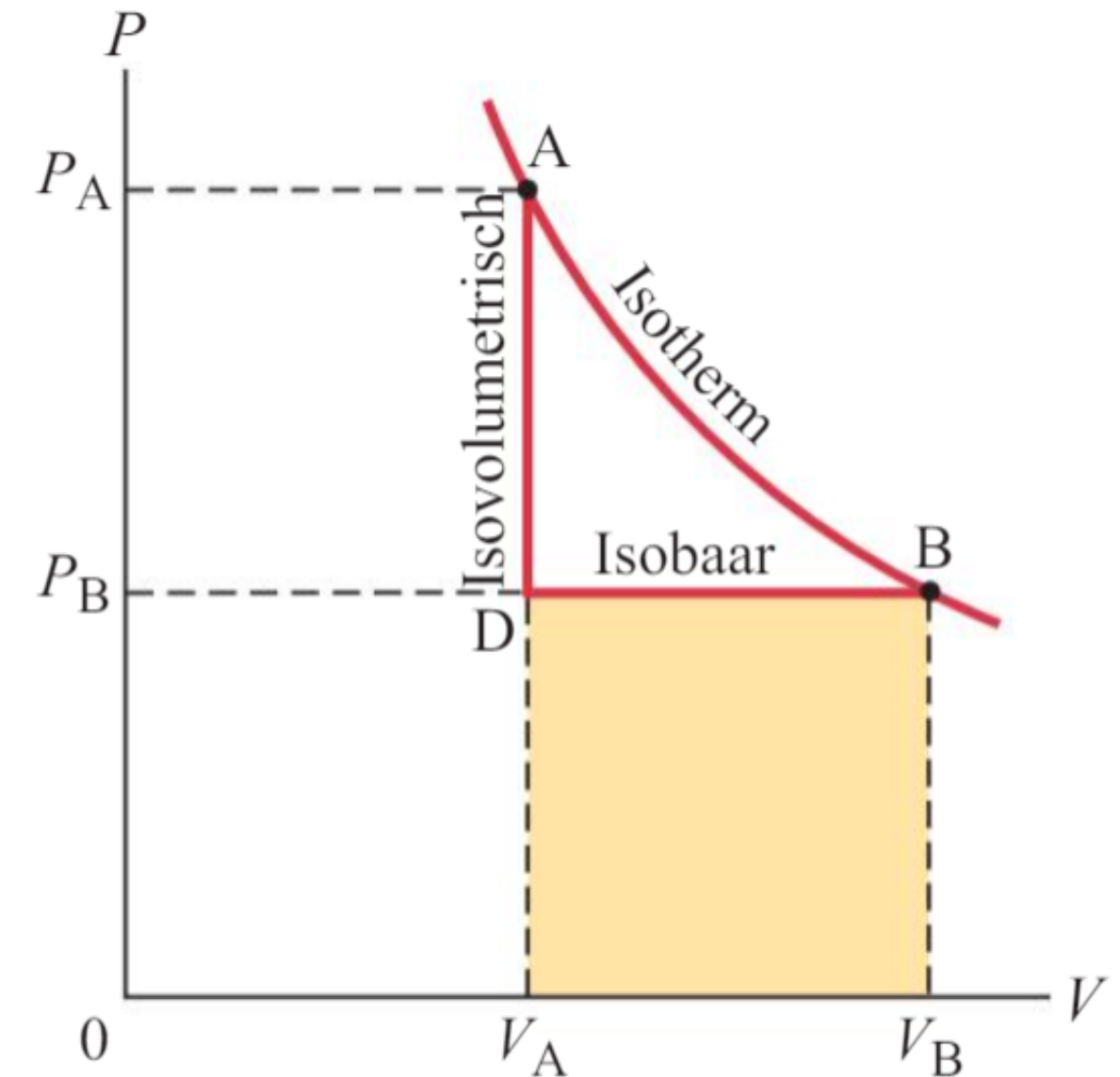


$$W = \int_{V_A}^{V_B} P \, dV = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

|  |   |                  |   |
|--|---|------------------|---|
|  | [ | isotherm proces; | ] |
|  |   | ideaal gas       |   |

# Het berekenen van de arbeid

- Langs een andere weg gaat het gas eerst van  $A$  naar  $D$  in een isochoor proces
  - omdat het volume niet verandert, geen arbeid
- Vervolgens gaat het gas van  $D$  naar  $B$  bij constante druk
  - Bij constante druk is er geen integratie nodig is, en  $W = P\Delta V$



**FIGUUR 19.12** Het proces ADB bestaat uit een isovolumetrisch (AD) en een isobaar (DB) proces.



# Het berekenen van de arbeid

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

- Isobare processen:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p (V_2 - V_1) = nR (T_2 - T_1)$$

- Isochore processen:  $W = 0$

- Isotherme processen:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT (\ln V_2 - \ln V_1) = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



# Het berekenen van de arbeid

**TABEL 19.3** Eenvoudige thermodynamische processen en de eerste hoofdwet

| Proces          | Wat is constant:      | De eerste hoofdwet voorspelt:                                       |
|-----------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Isotherm        | $T = \text{constant}$ | $\Delta T = 0$ zorgt dat $\Delta E_{\text{inw}} = 0$ , dus $Q = W$  |
| Isobaar         | $P = \text{constant}$ | $Q = \Delta E_{\text{inw}} + W = \Delta E_{\text{inw}} + P\Delta V$ |
| Isovolumetrisch | $V = \text{constant}$ | $\Delta V = 0$ zorgt dat $W = 0$ , dus $Q = \Delta E_{\text{inw}}$  |
| Adiabatisch     | $Q = 0$               | $\Delta E_{\text{inw}} = -W$                                        |

# Molaire soortelijke warmtes voor gassen en de equipartitie van energie

- Voor gassen is de soortelijke warmte afhankelijk van het proces
  - De isotherme soortelijke warmte is verschillend van de isovolumetrische

**TABEL 19.4** Soortelijke warmtes voor gassen bij 15 °C

| Gas                      | Soortelijke warmtes<br>(kJ/kg · K) |       | Molaire soortelijke warmte<br>(J/mol · K) |       | $C_P - C_V$<br>(J/mol · K) | $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ |
|--------------------------|------------------------------------|-------|-------------------------------------------|-------|----------------------------|----------------------------|
|                          | $c_V$                              | $c_P$ | $C_V$                                     | $C_P$ |                            |                            |
| Eenatomig                |                                    |       |                                           |       |                            |                            |
| He                       | 3,14                               | 4,81  | 12,5                                      | 20,8  | 8,33                       | 1,67                       |
| Ne                       | 0,62                               | 1,03  | 12,5                                      | 20,8  | 8,33                       | 1,67                       |
| Tweeatomig               |                                    |       |                                           |       |                            |                            |
| N <sub>2</sub>           | 0,74                               | 1,04  | 20,8                                      | 29,1  | 8,33                       | 1,40                       |
| O <sub>2</sub>           | 0,65                               | 0,91  | 21,0                                      | 29,4  | 8,37                       | 1,40                       |
| Drieatomig               |                                    |       |                                           |       |                            |                            |
| CO <sub>2</sub>          | 0,64                               | 0,83  | 28,5                                      | 36,9  | 8,49                       | 1,30                       |
| H <sub>2</sub> O (100°C) | 1,46                               | 2,02  | 25,9                                      | 34,3  | 8,37                       | 1,32                       |

$$Q = nC_V \Delta T$$

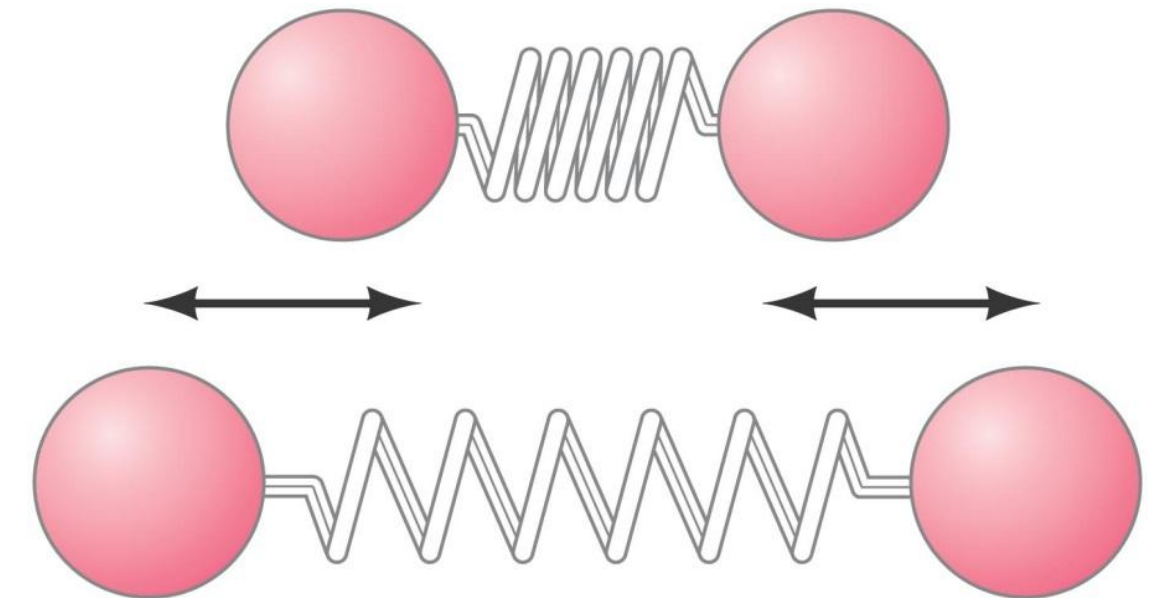
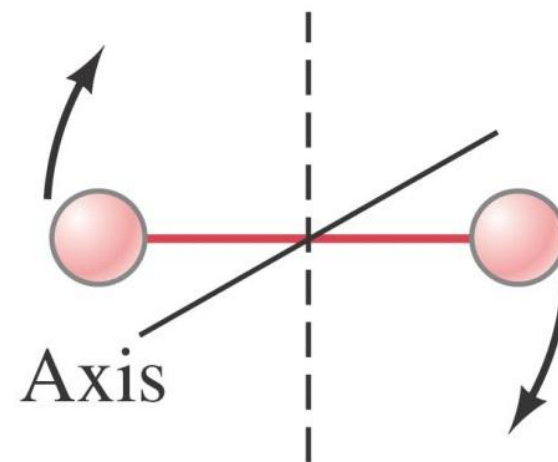
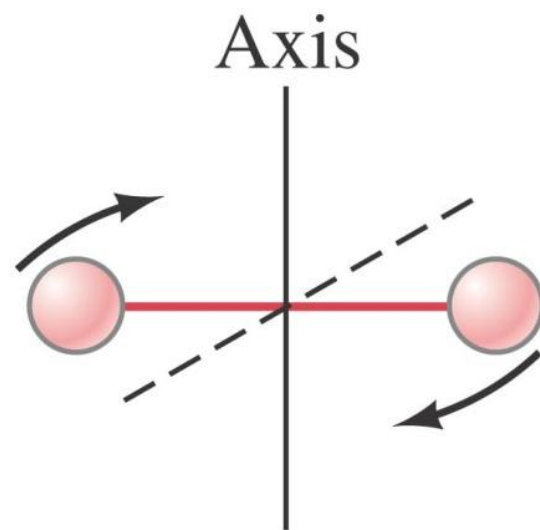
$$Q = nC_P \Delta T$$

$$C_P - C_V = R,$$

$$C_V = \frac{3}{2} R.$$

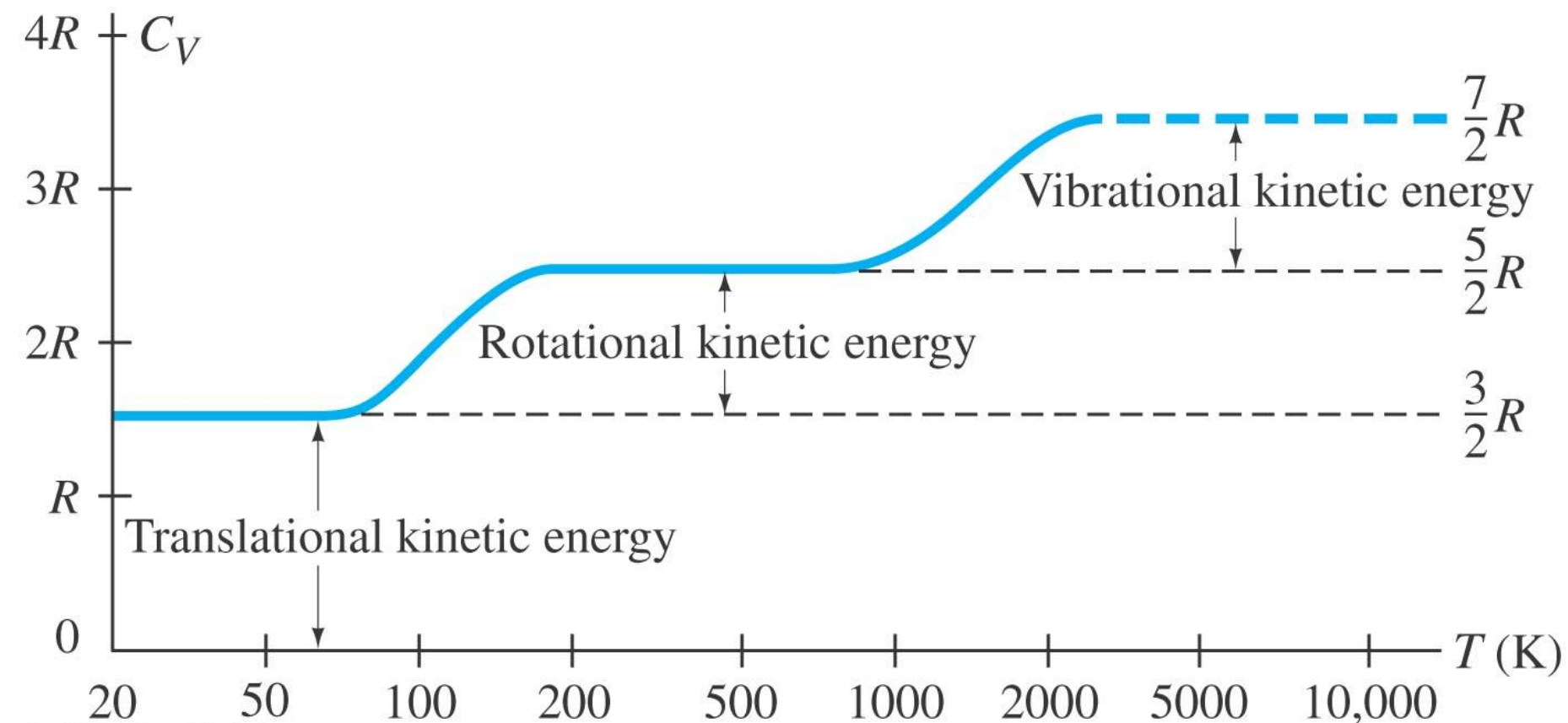
# Molaire soortelijke warmtes voor gassen en de equipartitie van energie

- Voor een gas dat bestaat uit meer complexe moleculen (diatomisch of meer) neemt de molaire soortelijke warmte toe.
- Dit is te wijten aan de extra vormen van interne energieën die mogelijk zijn (rotatie, vibratie).



# Molaire soortelijke warmtes voor gassen en de equipartitie van energie

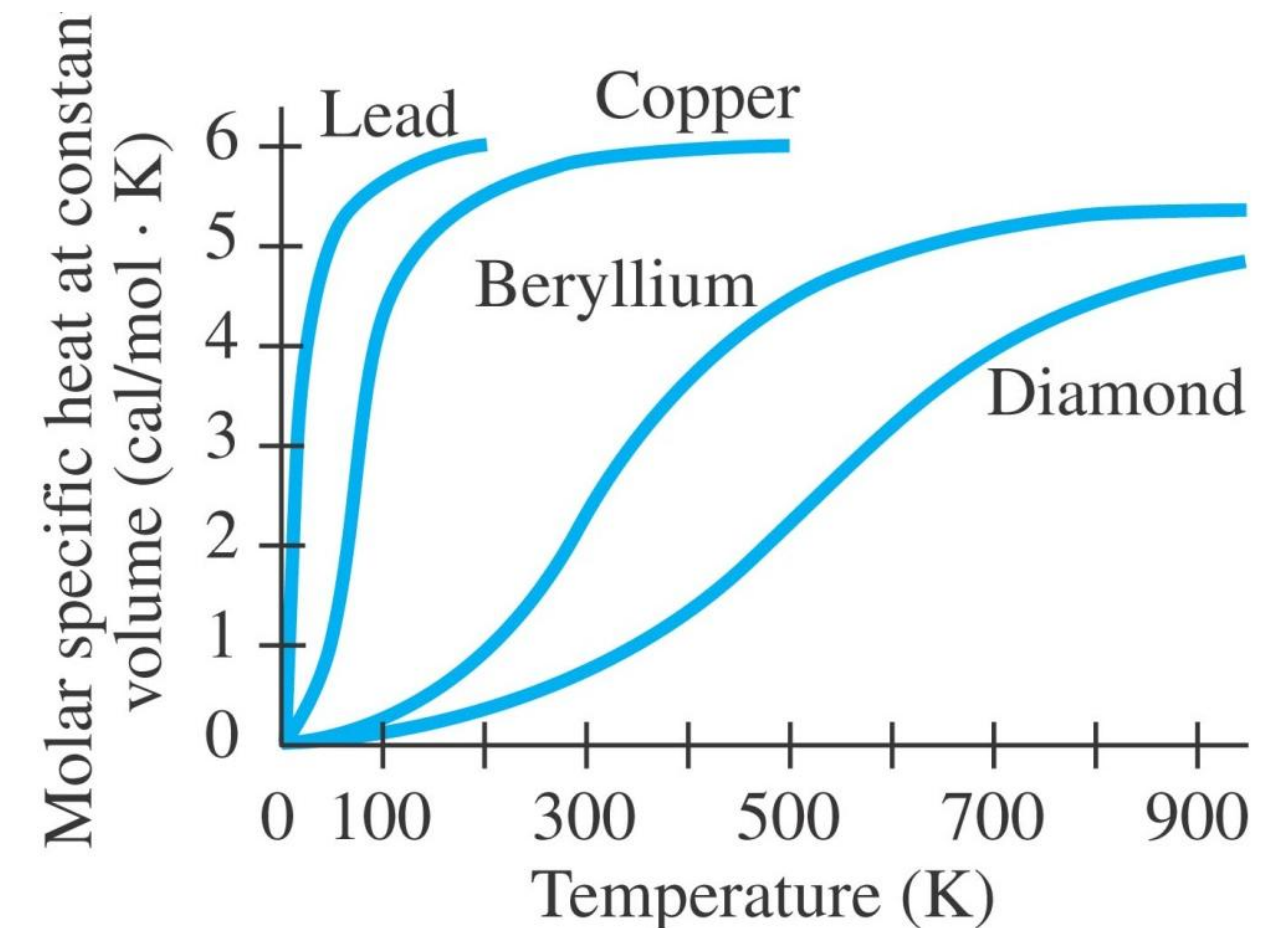
- Elke onafhankelijke manier van trillen en roteren wordt een vrijheidsgraad genoemd
- Het equipartitie theorema stelt dat de totale inwendige energie verdeeld is onder de vrijheidsgraden, elk goed voor  $\frac{1}{2} kT$
- De werkelijke metingen tonen een meer gecompliceerde situatie.





# Molaire soortelijke warmtes voor gassen en de equipartitie van energie

- Voor vaste stoffen bij hoge temperaturen, is  $C_V$  ongeveer  $3R$ , wat overeenkomt met zes vrijheidsgraden (3 door de kinetische energie en 3 door vibrationele potentiële energie) voor elk atoom
- Wet van Dulong en Petit
- Afwijkingen: QM effecten bij kamertemperatuur



# Adiabatische expansie van een gas

- Voor een adiabatische expansie:  $dE_{int} = -PdV$ , omdat er geen warmteoverdracht aanwezig is
- Uit de relatie tussen de verandering in de inwendige energie en de molaire warmte:  $dE_{int} = nC_V dT$ .
- De ideale gaswet:  $PdV + VdP = nRdT$
- Combineren en herschikken geeft:  $(C_P / C_V) PdV + VdP = 0$ .

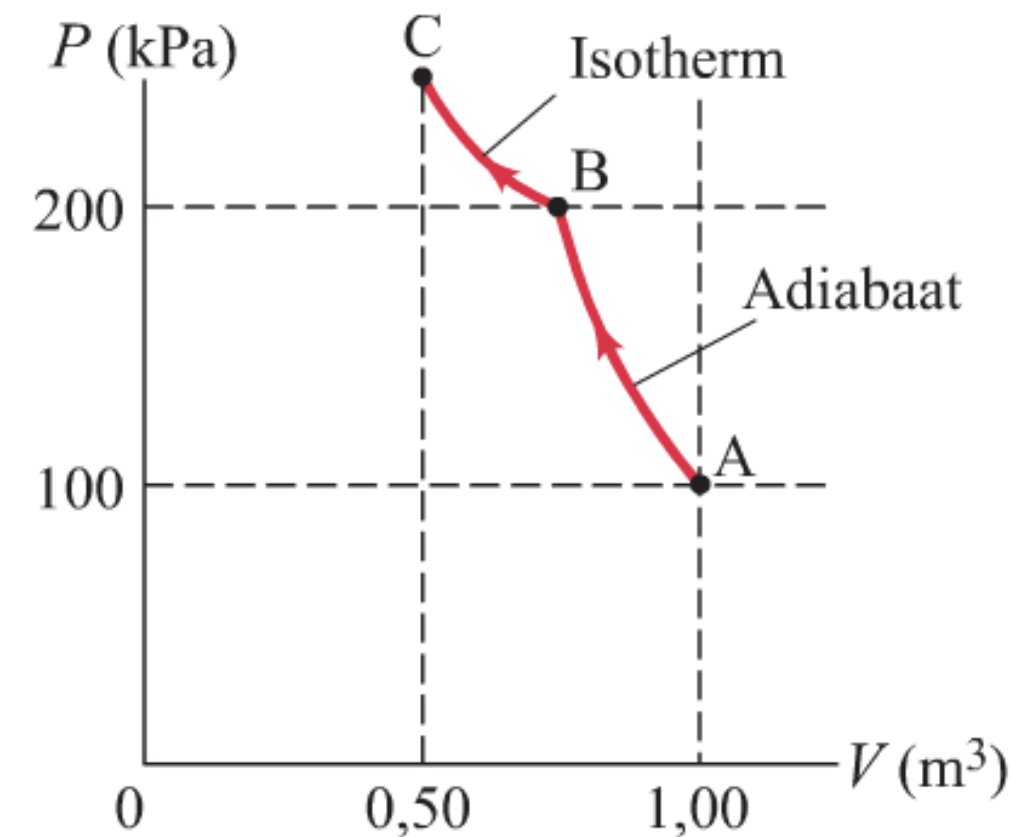
$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad PV^\gamma = \text{constant.}$$



# Adiabatische expansie van een gas

## Voorbeeld 19.15 Compressie van een ideaal gas

Een ideaal eenatomig gas wordt gecomprimeerd beginnend in punt A in het  $PV$ -diagram van fig. 19.20, waarbij  $P_A = 100 \text{ kPa}$ ,  $V_A = 1,00 \text{ m}^3$  en  $T_A = 300 \text{ K}$ . Het gas wordt eerst adiabatisch gecomprimeerd tot toestand B ( $P_B = 200 \text{ kPa}$ ). Vervolgens wordt het gas in een isotherm proces verder gecomprimeerd van punt B tot punt C ( $V_C = 0,50 \text{ m}^3$ ); (a) Bepaal  $V_B$ . (b) Bereken de *op* het gas verrichte arbeid gedurende het hele proces.

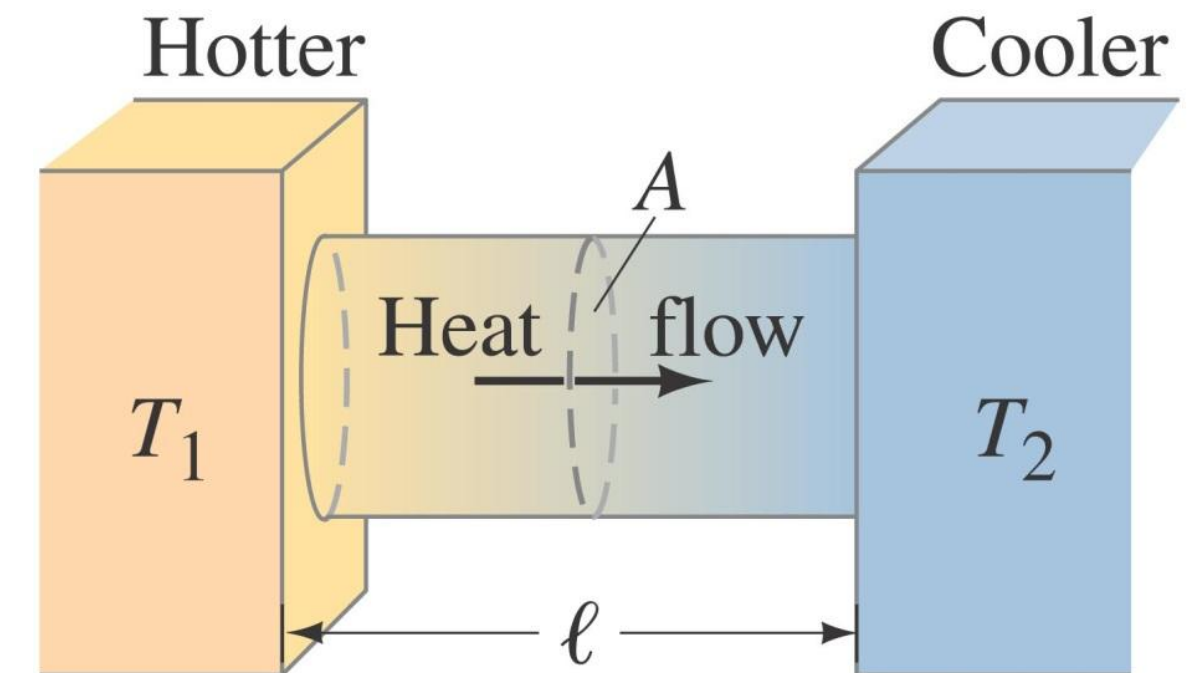


# Warmteoverdracht

- Warmtegeleiding kan worden gevisualiseerd door middel van moleculaire botsingen.
- De warmtestroom per tijdseenheid wordt gegeven door:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = kA \frac{T_1 - T_2}{\ell}.$$

- De constante  $k$  is de thermische conductiviteit
- Materialen met een grote  $k$  heten geleiders, die met kleine  $k$  heten isolatoren.



$$\frac{dQ}{dt} = -kA \frac{dT}{dx}$$

# Warmteoverdracht

- Bij bouwmaterialen wordt er gebruik gemaakt van  $R$ -waarden in plaats van thermische geleidbaarheid:

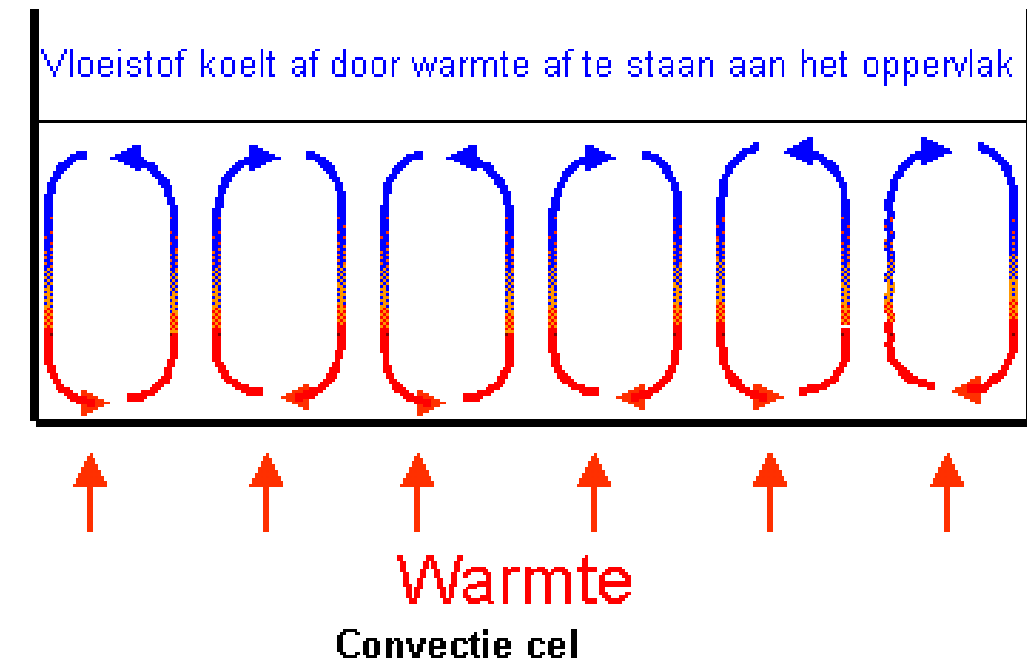
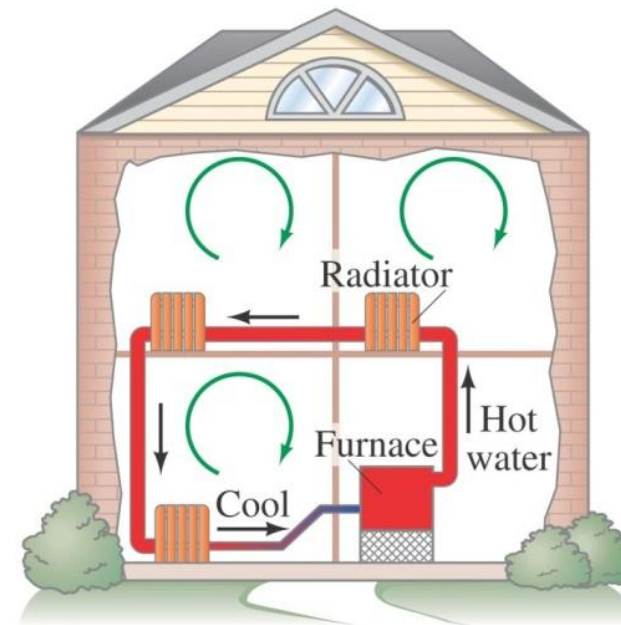
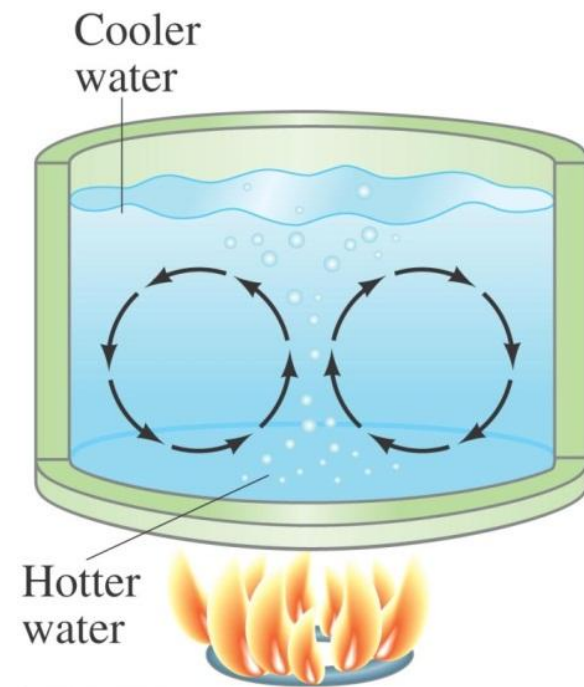
$$R = \ell/k.$$

$$U = \frac{1}{R_i + \sum \frac{d_j}{\lambda_j} + R_e}$$

- $U$  : warmtetransmissiecoëfficiënt (W/m<sup>2</sup>K)
- $R_i$  : overgangsweerstand aan het binnenoppervlak (m<sup>2</sup> K/W)
- $R_e$  : overgangsweerstand aan het buitenoppervlak (m<sup>2</sup> K/W)
- $d_j$  : dikte van laag  $j$  (m)
- $\lambda_j$  : thermische geleidbaarheid van laag  $j$  (W/mK)

# Warmteoverdracht

- Convection treedt op wanneer door de massale beweging van moleculen warmte van de ene plaats naar de andere stroomt. Het kan natuurlijk zijn of gedwongen; beide voorbeelden zijn natuurlijke convection.



Warme, lichte vloeistof stijgt op  
Koude, zware vloeistof daalt neer

# Warmteoverdracht

- Straling is de vorm van energieoverdracht die we krijgen van de zon;
  - wanneer je vlak bij een brand staat voel je het grootste deel van de warmte die wordt uitgestraald
- De energie die wordt uitgestraald is evenredig met de vierde macht van de temperatuur:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \epsilon \sigma A T^4. \quad \sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4.$$



# Warmteoverdracht

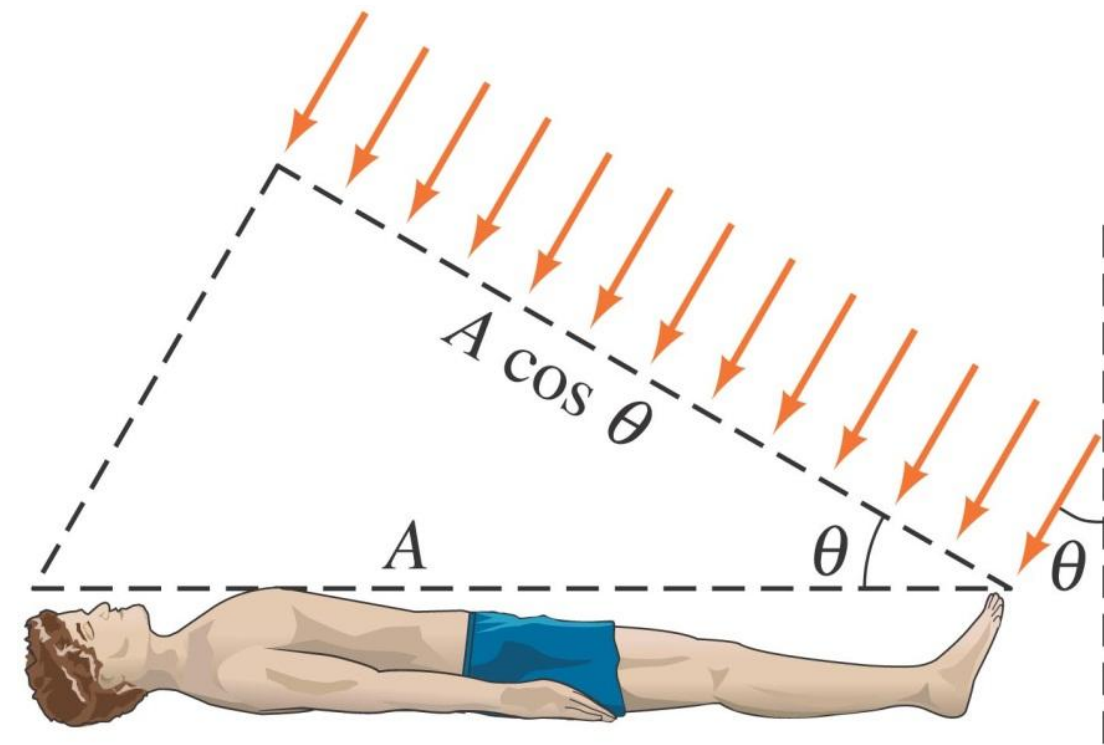
- De emissiviteit  $\varepsilon$  is een getal tussen 0 en 1 en karakteriseert het oppervlak
  - zwarte objecten hebben een emissiviteit in de buurt van 1
  - Blinkende objecten hebben een stralingsvermogen in de buurt van 0
  - Een goede absorbeerder is ook een goede uitstraler



# Warmteoverdracht

- Wanneer je in het zonlicht bent, zal de straling van de zon je opwarmen
- In het algemeen zal je niet perfect loodrecht op de zonnestralen liggen, en zal je de energie absorberen volgens:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = (1000 \text{ W/m}^2) \epsilon A \cos \theta.$$



# Warmteoverdracht

- Dit  $\cos \theta$  effect is ook verantwoordelijk voor de seizoenen
- Thermografie
  - De gedetailleerde meting van straling uit het lichaam kan worden gebruikt in de medische beeldvorming. Koudere gebieden op de huid kunnen een teken zijn van een slechte bloedcirculatie; warmere gebieden kunnen een teken zijn van tumoren of infecties.

