

# WARMTELEER

EN

# KINETISCHE GASTHEORIE

DOOR

A. N. BORGHOUTS

WETENSCHAPPELIJK MEDEWERKER  
TECHNISCHE HOGESCHOOL TE DELFT

VIERDE DRUK



1976



1790 4248

DELFTSCHE UITGEVERS MAATSCHAPPIJ B.V. - DELFT

## VOORWOORD

In de dubbele titel van deze inleiding in de thermische verschijnselen is met warmteleer bedoeld de theorie van de macroscopische verschijnselen. De moleculaire theorie is met de traditionele benaming kinetische gastheorie aangegeven.

De grondslagen van de eerste hoofdwet van de warmteleer zijn uitvoerig behandeld; de tweede hoofdwet is aan de voortgezette warmteleer, de thermodynamica, overgelaten. Voor zover het binnen deze begrenzing mogelijk is, is de definitie van het begrip temperatuur en de invoering van de temperatuurschaal volgens de moderne opvattingen gegeven.

De schrijver heeft het gewaagd voor de snelheidsverdelingswet van Maxwell de simpele afleiding te volgen die Maxwell zelf in zijn eerste publikatie van 1859 gegeven heeft. Het lijkt hem voor de student meer bevredigend dan de wet zonder meer te poneren. — De behandeling van de transportverschijnselen is beperkt tot de inwendige wrijving en de warmtegeleiding; het moeizame betoog over de diffusie is dus weggelaten.

De numerieke waarden van de molaire constanten zijn steeds opgegeven in overeenstemming met de geünificeerde definitie van de relatieve atoommassa die in 1960 werd ingevoerd.

De literatuurlijst legt tevens getuigenis af van enige werken die voor deze inleiding door de auteur met dankbaarheid geraadpleegd zijn.

Delft, januari 1964

A. N. Borghouts

## INHOUD

### I — TEMPERATUUR EN TEMPERATUURSCHAAL

1. Inleiding . . . . .	1
2. De kwik-in-glas thermometer . . . . .	1
3. Fundamentele begrippen . . . . .	3
4. Thermisch evenwicht . . . . .	5
5. Definitie van temperatuur . . . . .	7
6. Inrichting van de temperatuurschaal . . . . .	8
7. De ideale gasschaal of avogadroschaal . . . . .	13
8. De absolute temperatuurschaal of kelvinschaal . . . . .	14
9. De celsiuschaal . . . . .	15
10. Het absolute nulpunt . . . . .	16
11. Andere thermometers . . . . .	16

### II — HET IDEALE GAS

12. De wet van Boyle . . . . .	18
13. Ideaal of volkomen gas . . . . .	18

### III — TOESTANDSVERGELIJKINGEN — THERMISCHE GROOT- HEDEN

14. Toestandsvergelijkingen . . . . .	24
15. Uitzettingscoëfficiënt; compressibiliteit; spanningscoëfficiënt . . . . .	25

### IV — ARBEID BIJ VOLUMEVERANDERING

16. Arbeid bij volumeverandering. Quasi-statisch proces . . . . .	29
17. Arbeid bij een quasi-statisch proces . . . . .	31
18. Arbeid is afhankelijk van de gevolgde weg . . . . .	32
19. Toepassingen . . . . .	33

### V — DE EERSTE HOOFDWET VAN DE WARMTELEER

20. Inwendige energie . . . . .	37
21. De experimentele achtergrond van het begrip inwendige energie. . . . .	38
22. De eerste hoofdwet en de definitie van warmte . . . . .	41
23. Nadere beschouwing over de inwendige energie . . . . .	43
24. Warmtecapaciteiten; soortelijke warmten . . . . .	45
25. Betrekking tussen de warmtecapaciteiten van een ideaal gas . . . . .	47
26. Adiabatisch proces van een ideaal gas . . . . .	47
27. De experimentele bepaling van $c_p$ en $c_v$ . . . . .	49
28. Meting van de verhouding $c_p/c_v$ . . . . .	51
29. Bepaling van $c_p/c_v$ uit de voortplantingssnelheid van geluidsgolven . . . . .	54

30. Confrontatie van de gemeten waarden van $c_p$ en $c_v$ . . . . .	56
31. De absolute temperatuurschaal of kelvinschaal . . . . .	60

## VI — MOLECULAIR-KINETISCHE THEORIE VAN DE MATERIE

32. Inleiding . . . . .	63
33. Inwendige energie. — Oorzaak van de druk van een gas . . . . .	64
34. Het primitieve moleculaire gasmodel . . . . .	66
35. Berekening van de druk voor het primitieve gasmodel . . . . .	67
36. Nadere beschouwing van de botsingen tegen de wand . . . . .	69
37. Equipartitie van de kinetische energie . . . . .	71
38. Wetten van Avogadro, Dalton, Boyle . . . . .	71
39. Introductie van de temperatuur . . . . .	72
40. Numerieke waarden van de moleculaire snelheden . . . . .	76
41. Effusie van een gas . . . . .	78
42. Soortelijke warmte en kinetische gastheorie. . . . .	80
43. Algemene wet van de equipartitie van de energie . . . . .	83
44. Soortelijke warmte van twee-atomige gassen . . . . .	85
45. Quantumtheorie en soortelijke warmte . . . . .	88
46. Soortelijke warmte van vaste stoffen. Regel van Dulong en Petit . . . . .	90

## VII — DE STATISTISCHE VERDELING VAN DE MOLECULAIRE SNELHEDEN VOLGENS MAXWELL EN BOLTZMANN

47. Inleiding . . . . .	94
48. De snelheidsruimte . . . . .	95
49. Afleiding van de Maxwell-verdeling . . . . .	97
50. Maxwellverdeling en temperatuur. — Waarschijnlijkste snelheid . . . . .	104
51. De middelbare snelheid . . . . .	105
52. De gemiddelde snelheid . . . . .	106
53. De verdelingswet van de translatie-energie . . . . .	107
54. Experimentele verificatie van de verdelingswet . . . . .	107
55. Uitbreiding van de verdelingswet . . . . .	108
56. De barometrische hoogteformule . . . . .	109
57. Boltzmannverdeling. — Boltzmannfactor . . . . .	110
58. Toepassingen . . . . .	112

## VIII — REËLE GASSEN EN TOESTANDSVERGELIJKING VAN VAN DER WAALS

59. Ideaal gas en reël gas . . . . .	114
60. De toestandsvergelijking van Van der Waals (1) . . . . .	116
61. De invloed van de afmetingen van de moleculen . . . . .	118
62. De intermoleculaire attractiekrachten . . . . .	119
63. De toestandsvergelijking van Van der Waals (2) . . . . .	122
64. Opmerkingen betreffende de constanten $a$ en $b$ . . . . .	122
65. Invloed van de attractie van de wand . . . . .	123
66. Reële gassen. — Verdichting tot vloeistof . . . . .	124
67. Het $P, V$ -diagram van de gas- en de vloeistofoestand . . . . .	125
68. Gedrag van het vanderwaalsgas . . . . .	127



69. Vanderwaalsgas en reëel gas . . . . .	132
70. De gereduceerde toestandsvergelijking . . . . .	134
71. Het coëxistentiegebied . . . . .	135
72. Vaste, vloeibare en gasvormige fase . . . . .	137
73. Overgangswarmten . . . . .	139
74. Moleculaire theorie van de verdamping . . . . .	140
75. De cohesiedruk $a/V_m^2$ van Van der Waals . . . . .	144

IX — MOLECULAIRE THEORIE VAN DE TRANSPORTVER-  
SCHIJNSELEN

76. Inleiding . . . . .	146
77. Gemiddelde vrije weglengte van gasmoleculen . . . . .	146
78. Correctie voor de beweging van de andere moleculen . . . . .	148
79. De verdeling van de vrije weglengten over de moleculen . . . . .	149
80. Numerieke waarden van $l$ . . . . .	151
81. Inwendige wrijving of viscositeit . . . . .	153
82. Kwantitatieve berekening van de viscositeit . . . . .	154
83. Viscositeit en temperatuur . . . . .	156
84. Viscositeit en warmte-ontwikkeling . . . . .	157
85. Algemene theorie van de transportverschijnselen . . . . .	158
86. Warmtegeleiding . . . . .	160
87. Meting van de viscositeit. . . . .	162

X — BEPALING VAN HET GETAL VAN AVOGADRO EN VAN DE  
AFMETINGEN VAN DE MOLECULEN

88. De existentie van moleculen . . . . .	165
89. Bepaling van $N_A$ en $\sigma$ uit de transportverschijnselen . . . . .	167
90. Bepaling van $N_A$ uit de dichtheidsverdeling in een suspensie . . . . .	168
91. De brownbeweging . . . . .	169
92. Andere uitingen van de brownbeweging . . . . .	173
93. Andere methoden ter bepaling van $N_A$ . . . . .	174
94. Het spel der moleculen . . . . .	175
Literatuur . . . . .	178
Register . . . . .	179

TABELLEN:

Soortelijke warmten en molaire warmtecapaciteiten . . . . .	58
Temperatuurafhankelijkheid soortelijke warmten waterstof en diamant . . . . .	59
Moleculaire snelheden bij 0°C . . . . .	77
Boyletemperaturen . . . . .	115
Kritieke grootheden . . . . .	133
Volumecorrectie van Van der Waals . . . . .	134
Tripelpunttemperaturen en drukken . . . . .	139
Verzadigingsdampspanning van water . . . . .	143
Viscositeit van gassen en vloeistoffen . . . . .	164
Diameters van gasmoleculen . . . . .	176
Overzicht van in de warmteleer en in de moleculaire theorie gebruikte eenheden en constanten . . . . .	177

## HOOFDSTUK I

### TEMPERATUUR EN TEMPERATUURSCHAAL

**1. Inleiding.** Het natuurkundige begrip temperatuur is een objectivering van het menselijk-subjectieve gevoel voor warmtegraad (warm, koud, lauw, e.d.) dat wij met onze zintuigen ervaren. Als wij op grond van zintuiglijke waarneming zeggen dat lichaam A warmer is dan lichaam B, dan drukken we deze constatering ook wel uit door te zeggen dat A een hogere temperatuur heeft dan B. Is A „even warm” als B, dan zeggen we ook wel dat de temperaturen van A en B gelijk zijn. Wij oordelen met onze zintuigen zeer subjectief over de temperatuur. Een kwantitatieve uitspraak over de temperatuur door middel van onze zintuigen blijkt geheel onmogelijk te zijn. Niet alleen oordelen verschillende individuen verschillend over het meer of minder warm of koud zijn van een voorwerp, maar ook: het oordeel van éénzelfde persoon over de „temperatuur” van een voorwerp wordt in belangrijke mate bepaald door de „thermische voorgeschiedenis” van zijn eigen lichaam.

De aangelegenheid van warm en koud heeft echter ook een fysisch belang. Van éénzelfde lichaam dat eerst „koud” is en daarna „warm” gemaakt wordt, blijken sommige fysische eigenschappen te veranderen. Zo constateren we dat het volume van een lichaam bij warmer worden meestal groter wordt; de door het lichaam op de omgeving uitgeoefende druk neemt toe; het vermogen om de elektrische stroom te geleiden wordt anders; de brekingsindex verandert; de inwendige wrijving; enzovoorts. Volume, druk, elektrisch geleidingsvermogen, brekingsindex, inwendige wrijving, enz., zijn dus afhankelijk van de temperatuur. Om dergelijke afhankelijkheden te onderzoeken en te meten, heeft de fysicus behoefte aan een objectieve thermometer met een deugdelijk gefundeerde temperatuurschaal, zo, dat het hem mogelijk is de temperatuur in een objectief vaststelbaar *getal* uit te drukken.

**2. De kwik-in-glas-thermometer.** De eerste thermometers die fysische betekenis hadden, zijn in de zeventiende eeuw uitgevonden. Het waren vloeistofthermometers, waarin het volume van een bepaalde massa vloeistof als maat voor de temperatuur gebruikt werd. Daar is de bekende kwik-in-glas-thermometer uit voortgekomen die nog steeds gebruikt wordt voor metingen die niet een zeer grote precisie eisen. De temperatuur

wordt gemeten met behulp van het relatieve volume van het kwik; relatief namelijk ten opzichte van het glazen vat waarin het kwik zich bevindt. Het volume van het glazen vat verandert immers ook met de temperatuur. De lengte van de kwikdraad in de capillair is op zijn beurt een functie van dit relatieve volume.

De temperatuur wordt bij deze thermometer evenredig gesteld met de lengte van de kwikdraad in de capillair, gemeten vanaf een bepaald nul-

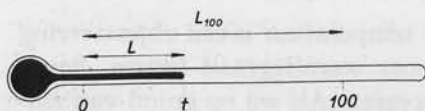


fig. 1

Kwik-in-glas-thermometer  
 $t = (L/L_{100}) \times 100$  graden.

punt. Voor dit nulpunt is gekozen het einde van de kwikdraad bij de temperatuur van smeltend ijs onder de druk van 1 atmosfeer; de temperatuur daarvan wordt 0 graden genoemd. Een tweede punt wordt gemarkeerd door het

eindpunt van de kwikdraad bij de temperatuur van kokend water, eveneens onder de druk van 1 atmosfeer. De temperatuur van het kokende water wordt 100 graden genoemd. De lengte van de kwikdraad in deze laatste toestand, gemeten vanaf de nulstreep zij  $L_{100}$  (fig. 1). De lengte  $L_{100}$  wordt vervolgens in 100 gelijke delen verdeeld. De temperatuur  $t$  bij een lengte  $L$  van de kwikdraad is dan als volgt gedefinieerd:

$$t = \frac{L}{L_{100}} \times 100 \text{ graden} \quad (1.1)$$

Volgens deze handelwijze wordt de temperatuur gedefinieerd als hetgeen aangewezen wordt op een kwik-in-glas-thermometer. Dat leidt echter tot moeilijkheden. Vooreerst is het aldus vastgelegde temperatuurgebied begrensd tussen de temperaturen van het vriespunt en het kookpunt van water. Om ook daar buiten een temperatuur te kunnen bepalen, kan men de schaalverdeling op de capillair eenvoudig naar beide zijden verlengen. Maar dan zijn er toch weer grenzen aan deze mogelijkheid. De thermometer is slechts bruikbaar tussen het stolpunt van kwik en de temperatuur waarbij de dichtheid van de kwikdamp niet meer te verwaarlozen is. Om buiten dit gebied temperaturen te kunnen meten dient men andere vloeistoffen voor de thermometer te gebruiken. Bijvoorbeeld: om lagere temperaturen te kunnen meten zou men, in plaats van kwik, alcohol kunnen gebruiken. Afgezien ervan dat bij voortgezette afkoeling ook alcohol ten slotte bevriest, treedt er nu een principiële moeilijkheid aan het licht. Een kwikthermometer en een alcoholthermometer, beide geijkt bij het vriespunt en het kookpunt van water, en ingericht op de boven geschetste manier, wijzen bij andere temperaturen dan de ijkpunten niet precies gelijke temperaturen aan. Het heeft geen zin de vraag te stellen welke thermometer in dit geval de „juiste” is, of welke vloeistof „gelijkmatig” uit-

zet. Gemeten met een kwikthermometer zet kwik gelijkmatig met de temperatuur uit, maar alcohol niet, gemeten met een alcoholthermometer zet alcohol gelijkmatig uit, maar kwik niet. Hierbij komt nog de moeilijkheid die de volumeverandering van het glazen thermometervat biedt.

De oorzaak van deze — en nog andere — moeilijkheden ligt erin dat men de temperatuurmeting koppelt aan de specifieke gedragingen van één of twee bepaalde chemische substanties (bij de vloeistof-in-glas-thermometers behalve aan de gedragingen van de vloeistof, ook nog aan die van het glas). — Met de gestadige voortgang van onze kennis van de fysische gedragingen van de materie is echter ook een ontwikkeling van ons inzicht in de warmteverschijnselen gepaard gegaan. Dit heeft tenslotte geleid tot de mogelijkheid in de eerste plaats het begrip temperatuur „objectief” te definiëren, en in de tweede plaats een temperatuurschaal te ontwerpen die niet meer aan de specifieke eigenschappen van een bepaalde soort materie gebonden is.

In dit hoofdstuk wordt daar, voor zover dat binnen de grenzen van een inleiding in de warmteleer mogelijk is, een uiteenzetting van gegeven. We zullen daartoe eerst enige fundamentele begrippen moeten ontwikkelen.

**3. Fundamentele begrippen.** Stel, een bekerglas met water bevindt zich in een „koude” omgeving, bijvoorbeeld in een koelkast. We meten een aantal fysische eigenschappen van het water, zoals het volume, de brekingsindex, de inwendige wrijving, enz. Daarna plaatsen we de beker in een „warme” omgeving. Na enige tijd wachten meten we dezelfde fysische grootheden. Het blijkt dan dat deze veranderd zijn: het volume is groter geworden, de brekingsindex is kleiner geworden, de inwendige wrijving is afgenomen, enz. We zeggen dat de fysische *toestand* van het water veranderd is.

We herhalen vervolgens het experiment met water dat zich in een vat met dubbele wanden bevindt, waartussen de lucht is geëvacueerd (vat van Dewar). Ook nu veranderen de fysische eigenschappen bij de overgang van de koude naar de warme ruimte, maar het duurt nu zeer lange tijd eer de fysische eigenschappen dezelfde verandering als straks hebben ondergaan.

Hier volgt uit dat de toestand van het water gewijzigd kan worden onder invloed van de omgevende ruimte, maar de snelheid waarmee die wijziging plaats vindt, bepaald wordt door de wand die het water van de omgeving scheidt. Er zijn andere wanden die zich overeenkomstig aan die van een dewarvat gedragen: dikke houten wanden, asbest, enz.

We kunnen ons daarom zonder bezwaar een wand denken die de invloed van de omgeving op een stof binnen die wanden volledig uitsluit. Een dergelijke wand noemt men een *adiabatische wand*. De wand van een goed geconstrueerd dewarvat kan voor experimentele doeleinden als een goede benadering worden opgevat. Een niet-adiabatische wand, zoals de enkele

glazen wand, of, nog beter, een dunne metalen wand, wordt een *diathermane wand* genoemd. — Beide wanden denken we in het volgende volkomen stijf, dat is: zij worden niet vervormd onder invloed van verschillen in druk aan weerszijden van de wand.

Is een lichaam geheel door een adiabatistische wand omgeven, dan blijkt het — eventueel na enige tijd wachten — in een toestand te verkeren die niet meer verandert in de loop van de tijd, ongeacht de omgeving buiten de wand. Deze toestand noemen we *evenwichtstoestand*. Dit is een ervaringsfeit, gebaseerd op waarnemingen met nagenoeg volkomen adiabatistische wanden.

In het nu volgende zullen we een aantal ervaringsfeiten bespreken, betreffende de gedragingen van lichamen of stelsels van lichamen, omgeven door adiabatistische of diathermane wanden. Om de uiteenzettingen eenvoudig te kunnen houden, kiezen we als lichaam steeds een gas. Deze keuze is echter niet essentieel; het volgende geldt evenzeer voor vloeistoffen, en in beginsel ook voor vaste stoffen. Verder laten we omgevingsinvloeden van elektrische of magnetische aard, en van uitwendige gravitatievelden buiten beschouwing.

Eénzelfde lichaam kan zich in vele toestanden van evenwicht bevinden. Het duidelijkst kan men dat juist bij een gas demonstreren. Een gas, dat zich in een vat met constant volume bevindt, en dat adiabatistisch is afgesloten, heeft een bepaalde druk. Wordt de adiabatistische wand weggenomen en het gas verwarmd of afgekoeld — dat is: het gas via een diathermane wand met een ander lichaam in contact gebracht — dan blijkt de druk hoger of lager te worden. Wordt het gas vervolgens weer adiabatistisch afgesloten, dan kan met een manometer geconstateerd worden dat de nieuwe druk onveranderd blijft bestaan. Bij éénzelfde volume kan een bepaalde massa gas dus onder verschillende drukken in evenwicht verkeren. Evenzo blijkt uit de experimenten dat een bepaalde massa gas onder éénzelfde druk in blijvende evenwichtstoestand kan verkeren bij verschillende volumina. Daaruit volgt dat druk en volume, die beide uitingen van de fysische toestand zijn, onafhankelijk van elkaar verschillende waarden kunnen hebben. Druk en volume zijn blijkbaar *onafhankelijke toestands-grootheden*.

Bij een bepaalde druk  $P_1$  en een bepaald volume  $V_1$  hebben andere fysische grootheden van het gas — de brekingsindex, de viscositeit, de geluidssnelheid, enz. — bepaalde waarden. Op welke wijze het gas, uitgaande van willekeurige waarden van  $P$  en  $V$ , tot de druk  $P_1$  en het volume  $V_1$  overgevoerd wordt, steeds blijkt het gas bij  $P_1$  en  $V_1$  in alle opzichten fysisch dezelfde eigenschappen te bezitten. Daaruit volgt: *de evenwichtstoestand van een bepaalde massa van een gas is volledig bepaald*



door de druk en het volume ervan. Alle kwantitatief meetbare eigenschappen van een gas kunnen dus als functie van  $P$  en  $V$  ervan uitgedrukt worden. Dit is een ervaringsfeit dat voor de natuurkunde van vergaande betekenis is.

**4. Thermisch evenwicht.** Stel, twee verschillende lichamen A en B zijn van elkaar gescheiden door een adiabatiscche wand, terwijl zij bovendien van de overige buitenwereld eveneens door adiabatiscche wanden afgesloten zijn (fig. 2a). Elk van de lichamen is op zichzelf in evenwicht. Vervangen

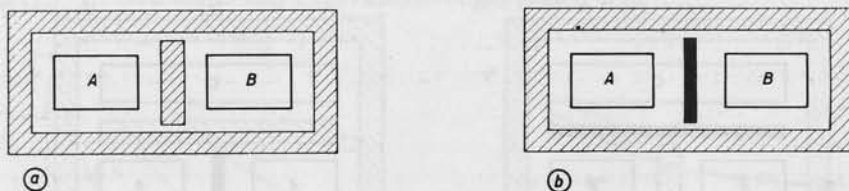


fig. 2

a. Schematische voorstelling van een adiabatiscche afsluiting. De lichamen A en B zijn van de omgeving en van elkaar gescheiden door adiabatiscche wanden. Zij storen elkaars evenwichtstoestanden niet.

b. De adiabatiscche wand tussen A en B is vervangen door een diathermane wand. A en B verstoren nu elkaars evenwichtstoestanden. Na enige tijd treedt voor elk van de lichamen een nieuwe evenwichtstoestand in. A en B zijn dan in thermisch evenwicht met elkaar.

we de gemeenschappelijke adiabatiscche scheidingswand door een diathermane wand (fig. 2b), dan wordt in het algemeen het evenwicht zowel van A als van B verstoord. Na enige tijd treden voor elk van de lichamen echter nieuwe evenwichtstoestanden in, die dan verder gehandhaafd blijven. De lichamen A en B verstoren elkaars nieuwe evenwichtstoestanden niet meer, hoewel zij gescheiden zijn door een diathermane wand. Men zegt dat A en B dan in *thermisch evenwicht* met elkaar zijn.

*Toelichting.* Zijn A en B gassen en kiezen we van elk gas druk en volume willekeurig, respectievelijk  $P_1, V_1$  en  $P_2, V_2$ , dan zijn de temperaturen van A en B in het algemeen ongelijk. Zolang zij gescheiden zijn door een adiabatiscche wand, storen de gassen elkaars evenwichtstoestanden niet. Vervangen we deze wand echter door een diathermane wand, dan koelt het warme lichaam af en het koude wordt warmer tot de temperaturen gelijk zijn (daarbij zijn de toestanden  $P_1, V_1$  en  $P_2, V_2$  natuurlijk overgegaan in nieuwe evenwichtstoestanden  $P'_1, V'_1$  en  $P'_2, V'_2$ ). Vanaf dat ogenblik zijn de gassen in thermisch evenwicht met elkaar. — Bij deze toelichting hebben we echter reeds gebruik gemaakt van de begrippen temperatuur en warmte, die we nog moeten definiëren.

**Nulde hoofdwet van de warmteleer.** We beschouwen vervolgens drie lichamen A, B en C. Stel dat lichaam C bij diathermaan contact met A, in

thermisch evenwicht met A blijkt te zijn. Dat is dus: bij diathermaan contact verstoren C en A elkaars bestaande evenwichtstoestanden niet. Stel bovendien dat C, bij diathermaan contact met B, in thermisch evenwicht met B is. Dan blijkt uit de experimenten dat A en B, indien deze onderling in diathermaan contact gebracht worden, eveneens in thermisch evenwicht met elkaar zijn (fig. 3). Dit ervaringsfeit wordt in de moderne warmteleer de nulde hoofdwet genoemd:

*Twee lichamen die elk in thermisch evenwicht met een derde lichaam zijn, zijn ook met elkaar in thermisch evenwicht.*

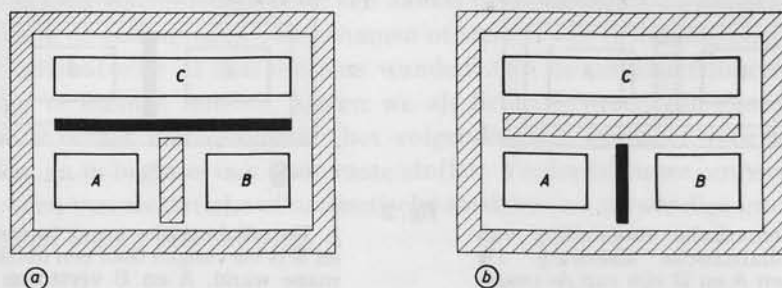


fig. 3

Nulde hoofdwet van de warmteleer. Als lichaam C in thermisch evenwicht is met A en ook met B, die adiabatisch van A gescheiden is (a), dan blijken A en B, na vervanging van de adiabatische scheiding door een diathermane scheiding (b) ook onderling in thermisch evenwicht te zijn.

Uit deze ervaringswet volgt: om te constateren of twee lichamen, indien zij in diathermaan contact met elkaar gebracht zouden worden, in thermisch evenwicht zouden zijn, behoeft dit contact niet tot stand gebracht te worden. We kunnen volstaan met gebruik te maken van een geschikt derde lichaam, dat beurtelings met de beide eerste lichamen in diathermaan contact gebracht wordt.

*Toelichting.* Vooruitlopende op de nog te definiëren temperatuur, kunnen we zeggen: om te constateren of twee lichamen dezelfde temperatuur hebben, kunnen we een willekeurige „thermometer” gebruiken, bijvoorbeeld een kwikthermometer. Heeft de kwikdraad bij diathermaan contact met elk van de lichamen dezelfde lengte (zelfde volume van het kwik) dan zijn de temperaturen gelijk. De kwikthermometer is hier het derde lichaam C uit bovenstaande beschouwing. Zouden de onderzochte lichamen onderling in diathermaan contact gebracht worden, dan zouden zij elkaars evenwichtstoestanden niet verstoren, dat is: druk en volume van elk van de lichamen zouden door dit contact niet gewijzigd worden. In dat geval zeggen we evenzeer dat de lichamen in thermisch evenwicht zijn, al wordt dit niet door onderling diathermaan contact geconstateerd.

Het zal uit dit voorbeeld duidelijk zijn, dat de mogelijkheid van een thermometer berust op de nulde hoofdwet van de warmteleer.



De benoeming „nulde hoofdwet” is ontstaan uit de benoeming van de hoofdwetten in de thermodynamica. Daar onderscheidde men reeds een eerste en een tweede hoofdwet, alvorens de boven beschreven, meest fundamentele wet, expliciet geformuleerd werd.

**5. Definitie van temperatuur.** Stel, een lichaam A bevindt zich in een toestand, gekenmerkt door druk  $P_1$  en volume  $V_1$ . Een tweede lichaam B, waarvan de toestand is  $(P'_1, V'_1)$ , bevindt zich met A in thermisch evenwicht. We isoleren A, en wijzigen de toestand ervan. Dan blijkt dat er vele andere toestanden van lichaam A bestaan:  $(P_2, V_2)$ ,  $(P_3, V_3)$ , ... enz., waarin A evenzeer in thermisch evenwicht is met lichaam B in toestand  $(P'_1, V'_1)$ . Ook dit is een experimenteel gevonden feit.

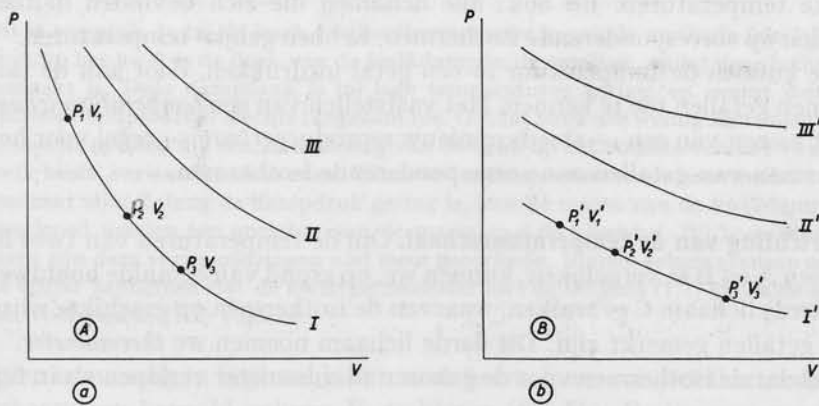


fig. 4

Corresponderende isothermen van twee lichamen A en B in de  $P, V$ -diagrammen van deze lichamen.

Op grond van de nulde hoofdwet kunnen we nu zeggen: al die verschillende toestanden  $(P_1, V_1)$ ,  $(P_2, V_2)$ ,  $(P_3, V_3)$ , ... , waarin A in thermisch evenwicht is met B  $(P'_1, V'_1)$ , zijn onderling in thermisch evenwicht. We kunnen al die toestanden van lichaam A door punten in een  $P, V$ -diagram afbeelden (fig. 4a). De kromme I die deze punten verbindt, noemen we een *isotherm* van lichaam B.

Omgekeerd: lichaam B kan in vele toestanden:  $(P'_1, V'_1)$ ,  $(P'_2, V'_2)$ ,  $(P'_3, V'_3)$ , ... , verkeren, die elk in thermisch evenwicht zijn met één bepaalde toestand  $(P_1, V_1)$  van A. In het  $P, V$ -diagram liggen de punten die deze toestanden afbeelden, op een isotherm van lichaam B (fig. 4b, kromme I'). De isothermen I van lichaam A en I' van lichaam B noemen we *corresponderende isothermen* van de twee lichamen.

Herhalen we de experimenten, uitgaande van andere begintoestanden van A en B, dan vinden we andere paren corresponderende isothermen,

bijvoorbeeld II en II'; III en III'; enz. We kunnen tenslotte nog andere lichamen C, D, enz. in het onderzoek betrekken. Voor al deze lichamen kunnen we corresponderende isothermen opsporen: I, I', I'', ...; II, II', II'', ...; enz.

Alle toestanden van lichamen die bij één stel corresponderende isothermen behoren, hebben dus een gemeenschappelijke eigenschap: zij zijn alle in thermisch evenwicht met elkaar. Deze gemeenschappelijke eigenschap wordt *temperatuur* genoemd. We definiëren op grond van de genoemde ervaringsfeiten:

*De temperatuur van een lichaam is de eigenschap die bepaalt of het lichaam al of niet in thermisch evenwicht met andere lichamen is.*

In alle toestanden die bij éénzelfde isotherm behoren, heeft een lichaam gelijke temperaturen. En ook: alle lichamen die zich bevinden in toestanden op corresponderende isothermen, hebben gelijke temperaturen.

We kunnen de temperatuur in een getal uitdrukken, door aan de isothermen getallen toe te kennen. Het vaststellen van een *temperatuurschaal* is het kiezen van een — steeds opnieuw reproduceerbare — regel voor het toekennen van getallen aan corresponderende isothermen.

**6. Inrichting van de temperatuurschaal.** Om de temperaturen van twee lichamen A en B te vergelijken, kunnen we, op grond van de nulde hoofdwet een derde lichaam C gebruiken, waarvan de isothermen op geschikte wijze door getallen gemerkt zijn. Dit derde lichaam noemen we *thermometer*.

Stel dat de isothermen voor de gekozen thermometer verlopen als in fig.

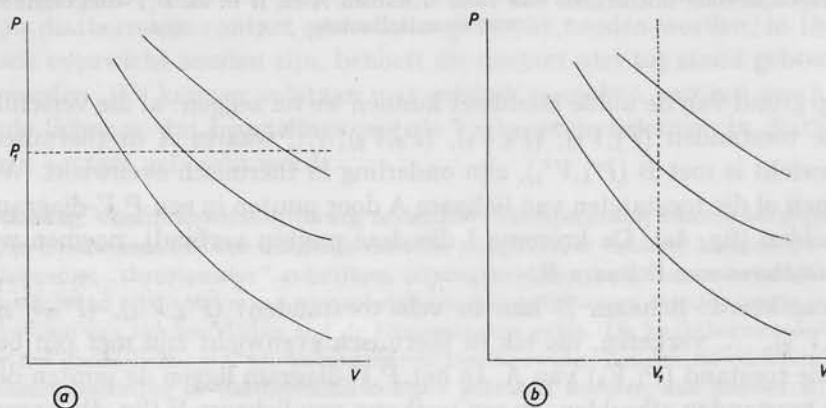


fig. 5

Inrichten van een temperatuurschaal is het toekennen van getallen aan de isothermen van het thermometerlichaam. a. Een isobaar  $P = P_1$  snijdt alle isothermen; men verkrijgt een temperatuurschaal door een functie  $\theta = \theta(V)$  voor  $P = P_1$  te kiezen. — b. Andere methode: de isochoor  $V = V_1$  snijdt alle isothermen; kies een functie  $\theta = \theta(P)$  voor  $V = V_1$ .

5a is voorgesteld. We kunnen dan bijvoorbeeld als volgt te werk gaan. We kiezen voor het thermometerlichaam een bepaalde druk  $P_1$ . In de figuur snijdt de horizontale lijn  $P = P_1$  (*isobaar* of *isopiëst*) alle isothermen. Bij elk snijpunt behoort een bepaald volume  $V$ . We kiezen een functie  $\theta(V)$  van het volume als temperatuur  $\theta$  van het lichaam, en daarmee van alle lichamen die er mee in thermisch evenwicht zijn. Men heeft de eenvoudige functie gekozen:

$$\theta = \theta(V) = aV \quad (P = \text{constant}) \quad (1.2)$$

waarin  $a$  een nader vast te stellen constante is. De keuze van de factor  $a$  bepaalt de getalwaarden op de thermometer.

Dit is eigenlijk de bij de kwik-in-glas-thermometer gevolgde methode (zie § 2). De druk op het kwik is de druk van de kwikdamp in de capillair, nadat deze luchtledig gemaakt is. Deze dampdruk is bij lage temperaturen gering, en neemt met toenemende temperatuur slechts langzaam toe. Omdat het kwik weinig samendrukbaar is, kan de invloed die een verandering van de druk op het volume van het vloeibare kwik heeft, verwaarloosd worden. Uiteraard moet de massa van het vloeibare kwik constant zijn. Zolang de dampdruk gering is, kan de massa van de kwikdamp verwaarloosd worden ten opzichte van de massa van de vloeistof. Bij hoge temperaturen zijn deze verwaarlozingen niet meer geoorloofd. Binnen zekere grenzen mogen we echter aannemen dat de kwikthermometer met de volgens (1.1) bepaalde schaal aan voorwaarde (1.2) voldoet.

Even eenvoudig in beginsel is het, voor het volume van het thermometerlichaam een bepaald volume  $V_1$  te kiezen (fig. 5b). De lijn van constant volume (*isochoor*)  $V = V_1$  snijdt alle isothermen; bij elk snijpunt behoort een bepaalde druk. We bepalen de temperatuur  $\theta$  nu als functie van  $P$ . We kiezen de eenvoudige functie:

$$\theta = \theta(P) = aP \quad (V = \text{constant}) \quad (1.3)$$

*De vóór 1954 gevolgde methode.* De willekeurig kiesbare evenredigheidsfactor  $a$  in (1.2), respectievelijk in (1.3), heeft men aanvankelijk vastgelegd door de temperaturen van twee willekeurig gekozen isothermen door willekeurig gekozen getallen te definiëren. Noem deze temperaturen  $\theta_1$  en  $\theta_2$ . Bij de constante-druk-thermometer (1.2) behoren zij bij twee bepaalde waarden  $V_1$  en  $V_2$  van het volume van het thermometerlichaam:

$$\theta_1 = \theta(V_1) = aV_1$$

$$\theta_2 = \theta(V_2) = aV_2$$

Daaruit volgt:  $\theta_2 - \theta_1 = a(V_2 - V_1)$ , dus  $a = (\theta_2 - \theta_1)/(V_2 - V_1)$ . Bij

een bepaalde waarde  $V$  van het thermometerlichaam is dus de temperatuur:

$$\theta = \frac{\theta_2 - \theta_1}{V_2 - V_1} V \quad (P = \text{constant}) \quad (1.4)$$

Bij de constant-volume-thermometer (1.3) kan men overeenkomstig te werk gaan. Met zulk een thermometer wordt de temperatuur bepaald volgens:

$$\theta = \frac{\theta_2 - \theta_1}{P_2 - P_1} P \quad (V = \text{constant}) \quad (1.5)$$

We vestigen er de aandacht op dat de keuze van het thermometerlichaam zelf nog in het midden gelaten is.

De hier besproken handelwijze voor het vaststellen van de temperatuurschaal was tot 1954 de internationaal door de fysici geaccepteerde schaal. Voor de temperatuur  $\theta_1$  werd gebruikt die van het *ijspunt*, dat is de temperatuur van smeltend ijs onder de druk van 1 standaard-atmosfeer<sup>1)</sup>. Voor de temperatuur  $\theta_2$  werd gebruikt de temperatuur van het *stoompunt*, dat is de temperatuur van kokend water onder de druk van 1 standaard-atmosfeer. Het verschil  $\theta_2 - \theta_1$  werd genoemd 100 graden. De celsius-schaal werd verkregen door  $\theta_1 = 0$  graden Celsius te definiëren. De zogenaamde absolute temperatuurschaal werd verkregen door bij de celsius-temperatuur 273,15 graden op te tellen.

De mogelijkheid om de twee genoemde ijkpunten steeds weer opnieuw te kunnen reproduceren, berust op een belangrijk ervaringsfeit. Indien zich, binnen een adiabatisch afgesloten ruimte, twee fasen van éénzelfde chemische stof in evenwicht met elkaar bevinden (dat is: de massa van elk van de fasen is constant), dan blijkt de temperatuur van dit stelsel uitsluitend bepaald te zijn door de druk er van. Men kan dat met een manometer en een provisorische thermometer constateren. Er is bij verschillende drukken evenwicht mogelijk tussen twee fasen (vast + vloeibaar; vast + damp; vloeistof + damp), maar bij elke druk hoort één bepaalde evenwichtstemperatuur.

Er is aan de ijking van een thermometer volgens de aldus vastgestelde temperatuurschaal een technische moeilijkheid verbonden. Het blijkt niet mogelijk de temperatuur van het ijspunt en die van het stoompunt ten behoeve van een standaard-schaal voldoende nauwkeurig vast te stellen om aan de hedendaagse eisen van precisie van temperatuurbeoordeling te kunnen voldoen. Ondubbelzinnigheid in de vaststelling van de ijkpunten

<sup>1)</sup> De standaard-atmosfeer is gedefinieerd als 101325,0 N/m<sup>2</sup>, dat is de druk uitgeoefend door een kolom kwik van 760 mm hoogte, als het kwik een dichtheid heeft van 13,5951 g/cm<sup>3</sup>, en de versnelling van de zwaartekracht  $g = 980,665$  cm/s<sup>2</sup> is.

is in het bijzonder vereist voor de metingen bij de temperaturen in de nabijheid van het absolute nulpunt. Daar zijn temperatuurverschillen van bijvoorbeeld één tienduizendste graad belangrijke aangelegenheden. Daarom is van 1954 af, op voorstel van de Amerikaanse fysicus Giauque een andere temperatuurschaal aanvaard door de internationale commissie voor maten en gewichten.

*De sedert 1954 geldende temperatuurschaal.* Op deze nieuwe temperatuurschaal wordt slechts één vast punt gekozen: de temperatuur van het *tripelpunt van zuiver water*.

Hieraan ligt het ervaringsfeit ten grondslag dat de drie fasen van éénzelfde chemische stof slechts bij één bepaalde druk en één bepaalde temperatuur in evenwicht met elkaar kunnen zijn binnen een adiabatisch afgesloten ruimte. Deze evenwichtstoestand van de drie fasen wordt het *tripelpunt* van de stof genoemd. Zo kunnen de drie fasen van de stof  $H_2O$  — ijs, vloeibaar water en waterdamp — slechts onder de druk van 4,58 mm kwikdruk met elkaar in evenwicht zijn. De er bij behorende temperatuur is de tripelpuntstemperatuur van water (op de celsiusschaal  $0,01^\circ C$ ).

De temperatuur van het tripelpunt is willekeurig vastgesteld door het getal 273,16 graden Kelvin ( $273,16^\circ K$ ); voor de reden om hier de naam Kelvin toe te voegen, zie § 8. De keuze van het getal 273,16 is geschied om zo goed mogelijk in overeenstemming te blijven met de vóór 1954 gebruikte schaal. De ijking van een thermometer met behulp van het tripelpunt van water is met veel groter nauwkeurigheid mogelijk dan met behulp van het ijspunt en het stoompunt van water. Bovendien is, bij deze nieuwe inrichting van de schaal, slechts één ijkpunt vereist. De tripelpuntstemperatuur van water is dus thans het vaste standaardpunt van de thermometrie.

Op de constante-druk-thermometer wordt de temperatuur met de nieuwe schaal als volgt gemeten. De evenredigheidsfactor  $a$  uit (1.2) volgt uit:

$$273,16 = aV_3 \quad (P = \text{constant})$$

waarin  $V_3$  het volume van het thermometerlichaam is bij de temperatuur van het tripelpunt van water. Dus  $a = 273,16/V_3$  en bijgevolg

$$\theta = \theta(V) = \frac{273,16}{V_3} V \quad (P = \text{constant}) \quad (1.6)$$

Op de constant-volume-thermometer wordt analoog de temperatuur bepaald uit de betrekking:

$$\theta = \theta(P) = \frac{273,16}{P_3} P \quad (V = \text{constant}) \quad (1.7)$$



als  $P_3$  de druk is in het thermometerlichaam bij de temperatuur van het tripelpunt van water. (Let wel:  $P_3$  is niet de tripelpuntsdruk van water!)

De laatste stap die nu nog ondernomen moet worden is de keuze van het thermometerlichaam. De aard van het thermometerlichaam is immers tot dusver buiten beschouwing gebleven. Deze keuze is in beginsel willekeurig.

Construeert men echter thermometers van verschillende chemische constitutie, alle geijkt bij het tripelpunt van water, dan blijkt dat deze buiten dit punt niet precies gelijke aanwijzingen geven. Op dit feit is reeds in §2 gewezen, voor wat betreft de vloeistofthermometers. Het blijkt echter dat gasvormige thermometerlichamen — gasthermometers — bij onderlinge vergelijking veel geringere verschillen vertonen bij temperaturen buiten het ijkpunt dan andere lichamen. Om deze reden prefereren de natuurkundigen een gas als werkstof voor de standaard-thermometer. We zullen in de volgende paragraaf zien dat het mogelijk is een standaard gasthermometer onafhankelijk van de chemische aard van het gas in te richten. Dat verheft de gasthermometer tot de meest geschikte standaard-thermometer.

**De gasthermometer met constant volume.** De constant-volume-gasthermometer is hanteerbaarder dan de constante-druk-thermometer. De in-

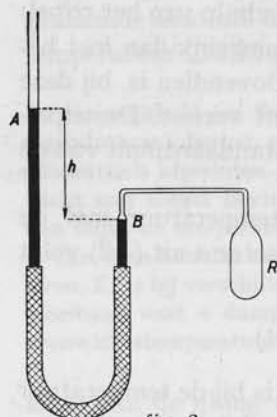


fig. 6  
Gasthermometer met constant volume.

richting van de eerstgenoemde is in fig. 6 schematisch voorgesteld. Het thermometerlichaam, het gas, bevindt zich in het reservoir R, dat door een capillair buisje met de, met kwik gevulde buis B verbonden is. In buis A bevindt zich eveneens kwik; de buizen A en B zijn door een flexibele gummibuis verbonden. Buis A is van boven open. Het reservoir R wordt in contact gebracht met het lichaam waarvan men de temperatuur wil meten. Buis A wordt op zodanige hoogte geplaatst, dat het kwik in B juist tot de mond van de capillair reikt. Daardoor wordt bereikt dat het gasvolume bij elke meting vrijwel even groot is. De druk  $P$  in het reservoir, dat is de druk van het

thermometerlichaam, is gelijk aan de druk van de buitenlucht, vermeerderd met de druk van de kwikkolom  $h$  (waarbij  $h$  negatief is, indien het kwik in A lager staat dan in B). De temperatuur volgt dan uit de formule (1.7):

$$\theta = \theta(P) = 273,16 \frac{P}{P_3} \text{ graden}$$

waarin  $P_3$  de druk is van het gas bij de tripelpuntstemperatuur van zuiver water.

Het zal duidelijk zijn dat op de gemeten druk  $P$  een aantal correcties moet worden aangebracht. Immers het volume van het reservoir  $R$  hangt zelf weer van de temperatuur af; de „schadelijke ruimte” in de capillair heeft een andere temperatuur dan het reservoir  $R$ ; het gas in de capillair heeft een temperatuurgradiënt; de temperatuur van het kwik speelt een rol; en zo voorts. Voor al deze aangelegenheden kan men echter correcties aanbrengen. Voor deze details verwijzen we naar uitgebreider werken over warmteleer.

In de praktijk is de beschreven gasthermometer veelal ongeschikt wegens zijn afmetingen of zijn moeilijke hanteerbaarheid. Dat is echter geen bezwaar. Men kan een willekeurige andere thermometer construeren die voor het doel beter geschikt is (bijv. een kwikthermometer, maar er zijn nog vele andere mogelijkheden) en deze voor een groot aantal temperaturen in het te onderzoeken temperatuurgebied iken met een standaard-gasthermometer.

**7. De ideale gasschaal of avogadroschaal.** De met een constant-volume-gasthermometer gemeten druk van het gas hangt uiteraard af van de massa van het gas waarmee het reservoir van constant volume gevuld is. Dat geldt zowel voor de druk  $P$  bij de te meten temperatuur als voor de druk  $P_3$  van het gas bij de tripelpuntstemperatuur van water, dus bij het ijkpunt.

Als men nu bij een bepaalde temperatuur, bijvoorbeeld bij het stoompunt van water, de temperatuur achtereenvolgens meet met verschillende hoeveelheden van éénzelfde soort gas in het reservoir, dan vindt men onderling enigszins afwijkende temperaturen. De druk  $P_3$  van die ver-

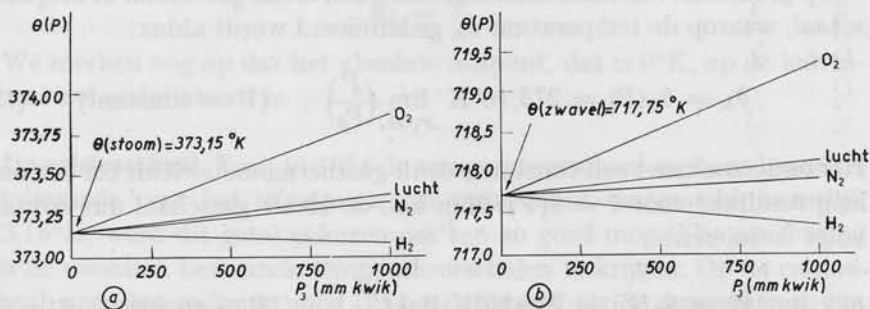


fig. 7

Metingen van de temperatuur van (a) kokend water ( $373,15^\circ\text{K}$ ) en (b) van kokende zwavel ( $717,75^\circ\text{K}$ ) met een constant-volume gasthermometer, met verschillende gassen in het reservoir, bij verschillende waarden van  $P_3$  (druk van het gas bij de tripelpuntstemp. van water). Voor  $P_3 \rightarrow 0$  wijzen alle gasthermometers gelijke temperaturen aan.



schillende massa's gas, dat is de druk bij de tripelpuntstemperatuur van water, is uiteraard een maat voor die hoeveelheden. Stellen we voor een bepaald gas als thermometerlichaam de gemeten temperatuur  $\theta(P)$  van bijvoorbeeld het stoompunt als functie van  $P_3$  — dus eigenlijk als functie van de massa van het gas — grafisch voor, dan vinden we bij drukken  $P_3$  van ongeveer 1 atmosfeer en lager een vrijwel lineair verloop. In fig. 7a is deze grafiek voor enige verschillende gassen ( $O_2$ , lucht,  $N_2$  en  $H_2$ ) afgebeeld. Uit deze grafiek kan men enige belangrijke ervaringsfeiten aflezen.

Ten eerste: een bij het tripelpunt van water geijkte gasthermometer geeft een bepaalde temperatuur — in dit geval het stoompunt van water — met verschillende getalwaarden aan, in afhankelijkheid van de massa van het gas in het reservoir.

Ten tweede: De aanwijzingen van gasthermometers die met verschillende gassoorten gevuld zijn (maar wel onder éénzelfde druk), verschillen bij éénzelfde temperatuur.

Ten derde: extrapoleert men de aanwijzingen van een gasthermometer voor één bepaalde gassoort, naar de waarde  $P_3 = 0$ , dan convergeren de curven voor chemisch verschillende gassen naar éénzelfde punt! Dat blijkt bij alle temperaturen te gebeuren. In fig. 7b is een overeenkomstige grafiek afgebeeld die het resultaat geeft voor metingen van de temperatuur van het kookpunt van zwavel ( $= 717,75^\circ K$ ).

We concluderen dus dat *alle* gasthermometers precies gelijke temperatuur-aanwijzingen geven als men de druk  $P_3$  onbepaald dicht tot nul laat naderen. Voor  $\lim P_3 \rightarrow 0$  wordt de gasthermometerschaal dus onafhankelijk van de aard van het gas. Dat betekent dat alle gassen zich bij extreem lage drukken hetzelfde gedragen in thermisch opzicht. Men noemt het gas in deze toestand een ideaal gas (zie hoofdstuk II).

Op grond hiervan heeft men ingevoerd een *ideale gas-schaal* of *avogadro-schaal*, waarop de temperatuur  $\theta_A$  gedefinieerd wordt aldus:

$$\theta_A = \theta_A(P) = 273,16^\circ K \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left( \frac{P}{P_3} \right) \quad (V = \text{constant}) \quad (1.8)$$

Het onderzoek met een constante druk-gasthermometer leidt tot een analoog resultaat voor  $\theta = \theta(V)$ . Men kan de ideale gasschaal dus ook als volgt definiëren:

$$\theta_A = \theta_A(V) = 273,16^\circ K \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{V}{V_3} \right) \quad (P = \text{constant})$$

**8. De absolute temperatuurschaal of kelvinschaal.** Het is dus mogelijk de gasthermometer zo te gebruiken dat de temperatuurschaal en daarmee de

temperatuurmeting niet meer afhangt van de gebruikte soort gas. De avogadroschaal is dan echter nog wel gekoppeld aan een bepaalde, zij het algemene, eigenschap van gassen. Zij is dus slechts gedefinieerd in het gebied waar die eigenschap geldig is; het is daarom nog steeds een *empirische schaal*. Een werkelijk gas kan echter niet tot een willekeurig lage temperatuur worden afgekoeld; het gaat tenslotte in vloeistof over. Beneden die temperatuur is dan de ideale gas-toestand niet meer gedefinieerd. De laagste ideale gas-temperatuur tot welke met een gasthermometer gemeten kan worden, is, met helium als gasvulling, ongeveer één graad Kelvin. Beneden deze temperatuur bestaat de avogadroschaal dus niet meer, en de temperatuur  $\theta = 0$  is op die schaal niet gedefinieerd!

Deze moeilijkheden worden opgelost in de thermodynamica. Op grond van de hoofdwetten van de thermodynamica is het mogelijk een temperatuurschaal te definiëren die onafhankelijk is van de eigenschappen van alle materie. Deze wordt de *absolute temperatuurschaal* genoemd; ook wel *kelvinschaal*, ter herinnering aan de ontdekker van deze mogelijkheid. Een uiteenzetting van de fysische wetten waarop de kelvinschaal berust, valt buiten het programma van dit boek; daarvoor zij verwezen naar de leerboeken over thermodynamica. Met gebruikmaking van een in de thermodynamica afgeleide wet zullen we in § 31 een definitie van de absolute temperatuurschaal geven. Daar zullen we tevens aantonen dat de ideale gasschaal, zoals die boven omschreven is, identiek is met de kelvinschaal, voor het temperatuurgebied waarin de ideale gasschaal gedefinieerd is. Daarop vooruitlopend hebben we de graden op de avogadroschaal reeds „graden Kelvin” genoemd. De temperatuur, vastgesteld op de kelvinschaal, wordt steeds aangegeven met de letter  $T$ . Wegens de genoemde identiteit van de twee temperatuurschalen mogen we de ideale gas-temperatuur nu verder met deze letter aangeven:

$$\theta_A = T$$

We merken nog op dat het absolute nulpunt, dat is  $0^\circ\text{K}$ , op de kelvinschaal wel gedefinieerd is.

**9. De celsiuschaal.** Toen in 1954 de temperatuurschaal met een bepaalde getalwaarde voor het tripelpunt van water werd vastgesteld, namelijk  $273,16^\circ\text{K}$ , werd dit getal gekozen om een zo goed mogelijke aansluiting aan de voordien bestaande temperatuurschalen te krijgen. Op de celsiuschaal werd het nulpunt vóór 1954 gedefinieerd als de temperatuur van het ijspunt van water. Nu dit ijkpunt op de nieuwe schaal verdwenen is, heeft men de celsiuschaal zo gedefinieerd dat de tripelpuntstemperatuur daarop exact  $0,01^\circ\text{C}$  is. De grootte van één celsiusgraad werd gelijk gekozen aan die van één kelvingraad op de absolute schaal. Daar de tem-

peratuur van het tripelpunt van water  $273,16^\circ\text{K}$  is, komt het nulpunt op de celsiuschaal dus overeen met  $273,15^\circ\text{K}$  (maar dit laatste moet nu beschouwd worden als een experimenteel gevonden waarde, en niet als een definitie). Is  $T$  de absolute temperatuur van een lichaam (of ook, althans boven  $1^\circ\text{K}$ , de ideale gastemperatuur of avogadrotemperatuur) en is  $t$  de celsiustemperatuur ervan, dan geldt dus:

$$t = T - 273,15$$

**10. Het absolute nulpunt.** Het is nuttig zich er goed van te overtuigen dat het nulpunt van temperatuur op de ideale gasschaal geen betekenis heeft. In elementaire leerboeken wordt vaak gezegd of gesuggereerd dat het absolute nulpunt wordt vastgelegd door de waarde van de uitzettingscoëfficiënt of van de spanningscoëfficiënt van het ideale gas, die  $1/273,15$  is. Dit is echter niet juist, omdat deze coëfficiënten geen betekenis meer hebben, zodra de temperatuur zo laag is geworden dat een gas niet meer kan bestaan. Uit de wet van Gay-Lussac  $P_t = P_0 (1 + t/273,15)$  kan men dus niet de conclusie trekken dat de laagst mogelijke temperatuur  $-273,15^\circ\text{C}$  zou zijn, omdat voor  $t = -273,15^\circ\text{C}$  de druk nul zou worden.

Een andere onjuistheid is de bewering — in verband met de moleculaire beschouwing — dat het absolute nulpunt gekenmerkt zou zijn door het in rust verkeren van de moleculen. De gemiddelde kinetische energie van de moleculen is wel evenredig met de temperatuur voor niet „te lage” temperaturen, zoals in de kinetische gastheorie aangetoond wordt, maar deze samenhang geldt niet meer bij temperaturen in de nabijheid van het absolute nulpunt. Daar moeten de klassieke mechanische wetten, waar de kinetische gastheorie van uitgaat, worden aangevuld met quantummechanische wetten. Daaruit blijkt dat ook bij het absolute nulpunt er een moleculaire beweging bestaat, dus dat de moleculen dan nog een eindig bedrag aan kinetische energie bezitten. Dat wordt de *nulpuntsenergie* genoemd.

We merkten reeds op dat het absolute nulpunt op de kelvinschaal wel gedefinieerd is.

**11. Andere thermometers.** Voor een werkelijke temperatuurmeting is in de meeste gevallen de gasthermometer een weinig geschikt instrument. In § 6 is slechts het principe van de constant-volume-thermometer beschreven. De werkelijke standaard-gasthermometer is een omvangrijk instrument, voorzien van vele toevoegingen om de nodige correcties op de temperatuurmeting te kunnen aanbrengen. Er moeten correcties aangebracht worden voor de thermische uitzetting van het reservoir; voor de invloed van het verschil in druk binnen en buiten het reservoir op het volume

ervan; voor het gas in de capillaire buis van het reservoir in verband met temperatuur en druk; voor de invloed van de capillaire depressie op de stand van de menisci in de buizen met kwik; voor de afhankelijkheid van de dichtheid van het kwik van de temperatuur; enz. Voor de meeste metingen van de temperatuur in een laboratorium maakt men daarom, al naar de experimentele omstandigheden, gebruik van verschillende andere thermometers, die dan met de gasthermometer direct of indirect geijkt worden. Zo wordt thans ook de kwikthermometer gebruikt.

We kunnen elke natuurkundige grootte van een of ander lichaam, die onder bepaalde omstandigheden eenduidig door de temperatuur van het lichaam bepaald wordt, in beginsel voor temperatuurmeting gebruiken. Er zijn dus vele andere thermometers mogelijk. Van de belangrijkste noemen we de weerstandsthermometer en het thermo-element.

*Weerstandsthermometer.* De elektrische weerstand van een metalen draad hangt voor een bepaald metaal, bij bepaalde afmetingen van de draad, af van de temperatuur en in geringe mate van de door de omgeving er op uitgeoefende druk, eventueel ook van de elastische spanning in de draad. Onder constante druk en bij constante rekspanning is de weerstand een éénduidige functie van de temperatuur. Omgekeerd kan dus de meting van de elektrische weerstand — die met grote precisie mogelijk is — gebruikt worden voor temperatuurmeting, op analoge wijze als de druk van een gas er voor gebruikt wordt. De weerstandsdraad is hier het thermometerlichaam dat met het te onderzoeken lichaam in thermisch contact gebracht moet worden. De elektrische weerstandsthermometer wordt bij een aantal vaststaande temperaturen geijkt; voor meting van tussenliggende temperaturen moet een interpolatie plaats vinden aan de hand van een experimenteel bepaalde betrekking tussen weerstand en temperatuur in het betrokken temperatuurgebied. Met gebruikmaking van platina als weerstandsdraad, is deze thermometer voor nauwkeurige metingen geschikt in het gebied van  $-200^{\circ}\text{C}$  tot  $+1200^{\circ}\text{C}$ .

*Thermo-element.* De elektromotorische kracht van een thermo-element is, bij constante druk, een éénduidige functie van de temperatuur. De spanning van het thermo-element kan dus gebruikt worden als grootte om temperaturen te meten. De combinatie van platina met een alliage van platina en tien procent rhodium is geschikt voor het temperatuurgebied van  $0^{\circ}\text{C}$  tot ongeveer  $1600^{\circ}\text{C}$ .

Voor temperaturen boven  $1000^{\circ}\text{C}$  kan de temperatuur in het algemeen bepaald worden uit de intensiteit van de door het hete lichaam uitgezonden elektromagnetische straling. De bespreking daarvan ligt echter buiten het bestek van dit boek; evenals die van de geraffineerde methoden die men ontwikkeld heeft om temperaturen zeer dicht bij het absolute nulpunt te meten.

## HOOFDSTUK II

### HET IDEALE GAS

**12. De wet van Boyle.** In het vorige hoofdstuk hebben we gezien dat men voor de meting van temperaturen gebruik kan maken van een specifieke eigenschap van gassen. Uit experimenten blijkt dat alle gasthermometers, ongeacht de chemische aard van het gas, gelijke waarden voor de temperatuur aangeven, als men de aanwijzingen extrapoleert voor limiet  $P = 0$ . Deze eigenschap hangt samen met de geldigheid van de wet van Boyle voor gassen.

Robert Boyle heeft in de zeventiende eeuw uit zijn experimenten geconcludeerd dat van een bepaalde massa gas bij verandering van de druk, het produkt van druk en volume constant is, als de temperatuur van het gas constant gehouden wordt:

$$PV = \text{constant} \quad (\text{temperatuur} = \text{constant}) \quad (2.1)$$

Dit is de *wet van Boyle*. Wij weten thans dat deze wet niet juist is. Wel blijkt bij betrekkelijk lage drukken dat het produkt  $PV$ , bij constante temperatuur, slechts in geringe mate van de druk afhangt. Deze afhankelijkheid is overigens voor verschillende gassen nog verschillend.

**13. Ideaal of volkomen gas.** In hoeverre een werkelijk gas de wet van Boyle volgt of er van afwijkt, kan men experimenteel onderzoeken door van een willekeurige hoeveelheid gas het produkt  $PV$  te bepalen in afhankelijkheid van de druk  $P$ , terwijl de temperatuur constant gehouden wordt. In fig. 8 zijn de meetresultaten voor één grammolecuul (= één mol) stikstof grafisch voorgesteld. Langs de verticale as is het produkt  $PV_m$ , uitgedrukt in liter · atm/mol, uitgezet; langs de horizontale as de druk in atm (het volume van één mol — eventueel het volume van één kmol =  $10^3$  mol — geven we aan met  $V_m$ ). De metingen zijn verricht voor zes verschillende temperaturen. De kromme lijnen die door de meetpunten getrokken zijn, zijn *isothermen* (lijnen van constante temperatuur); de bijbehorende temperaturen zijn vermeld in graden Kelvin. Gold de wet van Boyle exact voor stikstof, dan zouden de isothermen horizontale lijnen zijn. Bij een bepaalde temperatuur hangt de afwijking van de druk af. Bij andere gassen heeft men een overeenkomstige gedaante van de isothermen gevonden.



Uit de figuur leest men af dat in het gebied van nul tot ongeveer 40 atmosfeer het verloop van  $PV_m$  met  $P$  voor elke temperatuur vrijwel rechtlijnig is. In dit drukgebied kan men dus het produkt  $PV_m$  met goede benadering als een lineaire functie van  $P$  schrijven:  $PV_m = A + BP$ ,

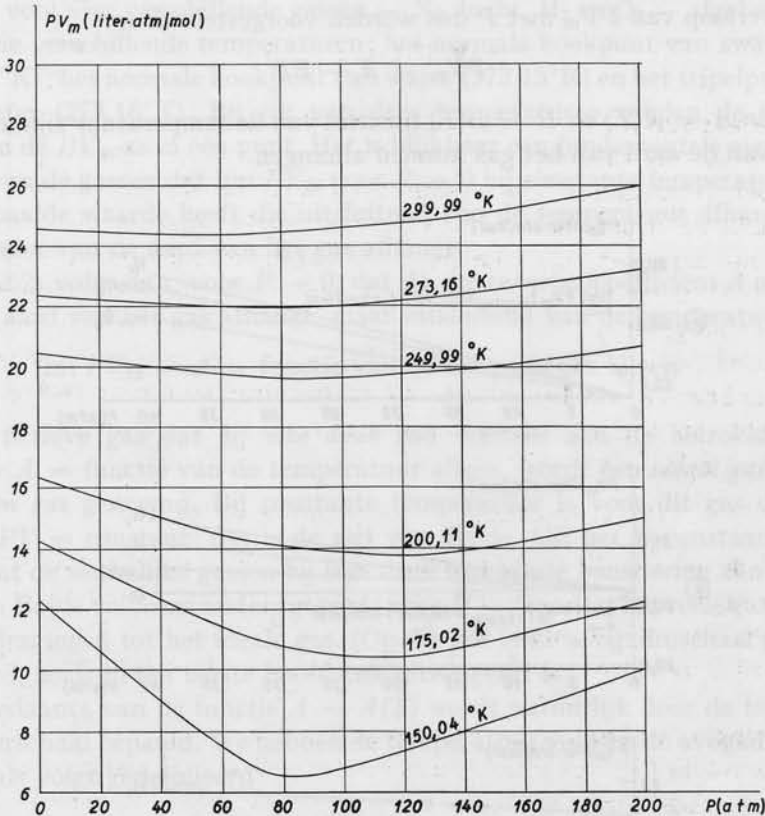


fig. 8

Het produkt  $PV_m$ , uitgedrukt in liter  $\times$  atm/mol voor stikstof als functie van  $P$  (in atm) bij constante temperatuur. Merk op: voor  $P < 40$  atm verlopen de isothermen vrijwel lineair.

waarin  $A$  en  $B$  functies van de temperatuur zijn, die in het algemeen voor verschillende gassen verschillend zijn. Het *gehele* verloop van  $PV_m$  met  $P$ , bij constante  $T$ , dus ook voor hogere drukken, tracht men te beschrijven door de lineaire functie uit te breiden tot een machtreeks in  $P$ :

$$PV_m = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots \quad (2.2)$$

Hierin zijn de coëfficiënten  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , enz. functies van de temperatuur. Men noemt deze coëfficiënten *viriaal-coëfficiënten*. De vergelijking (2.2) wordt de *viriaal-vergelijking* van het gas genoemd. In het gebied van be-

trekkelijk lage druk — van nul tot ongeveer 40 atm — zijn blijkbaar alleen de eerste twee viriaalcoëfficiënten van belang. De coëfficiënten  $C$ ,  $D$ , enz. zijn dus zo klein, dat de bijdragen van de termen  $CP^2$ ,  $DP^3$ , enz. bij kleine waarden van  $P$  verwaarloosbaar klein zijn ten opzichte van de beide eerste termen in de machtreeksontwikkeling. Voor lage druk kan het verloop van  $PV_m$  met  $P$  dus worden voorgesteld door:

$$PV_m = A + BP \quad (2.3)$$

waarin  $A = A(T)$  en  $B = B(T)$  functies van de temperatuur zijn, en die nog van de aard van het gas kunnen afhangen.

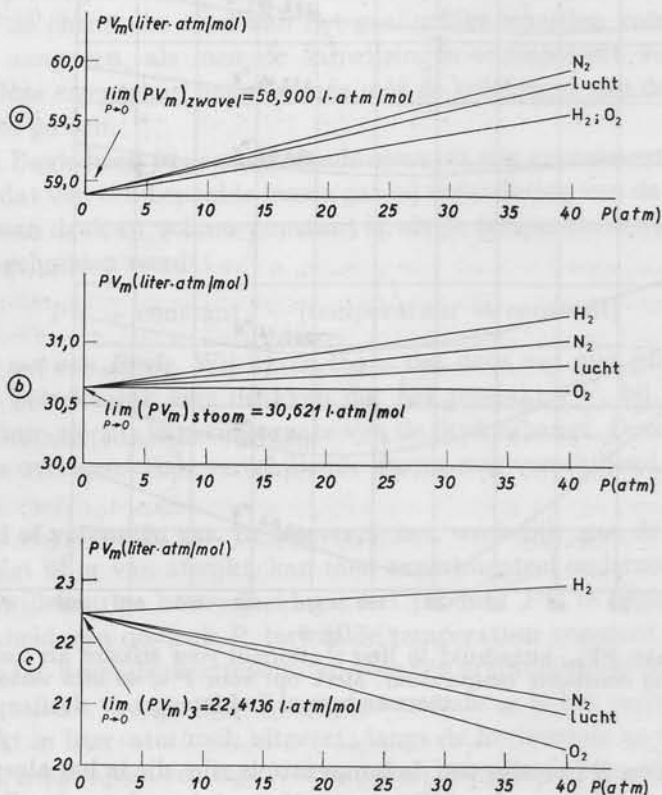


fig. 9

Fundamentele eigenschap van gassen: bij constante temperatuur is  $\lim (PV_m)$  voor  $P \rightarrow 0$  onafhankelijk van de aard van het gas en slechts afhankelijk van de temperatuur. (a): isothermen bij kookpunt van zwavel =  $717,75^\circ K$ ; (b): bij stoompunt =  $373,15^\circ K$ ; (c): bij tripelpunt van water =  $273,16^\circ K$ .

Er is nog een tweede ervaringsfeit bij de gassen betreffende het verloop van het produkt  $PV_m$  met  $P$ . Als we verschillende gassen bij éézelfde temperatuur vergelijken, dan blijkt uit de experimenten dat het produkt



$PV_m$ , bij extrapolatie naar de druk  $P = 0$ , voor *elk* gas dezelfde waarde heeft. Dat wil zeggen: *bij éézelfde temperatuur is  $\lim_{P \rightarrow 0} PV_m$  voor alle gassen even groot,*

Dit feit leest men af uit de experimenteel bepaalde isothermen in het  $PV_m, P$ -diagram, voor drukken beneden 40 atm. In fig. 9 zijn deze isothermen voor vier verschillende gassen —  $N_2$ , lucht,  $H_2$  en  $O_2$  — afgebeeld voor drie verschillende temperaturen: het normale kookpunt van zwavel ( $717,75^\circ K$ ); het normale kookpunt van water ( $373,15^\circ K$ ) en het tripelpunt van water ( $273,16^\circ K$ ). Bij elk van deze temperaturen snijden de isothermen de  $PV_m$ -as in één punt. Het is blijkbaar een fundamentele eigenschap van de gassen dat  $\lim PV_m$  voor  $P \rightarrow 0$  bij constante temperatuur één bepaalde waarde heeft die uitsluitend van de temperatuur afhangt, en dus niet van de aard van het gas afhangt.

Uit (2.2) volgt dan, voor  $P \rightarrow 0$ , dat de eerste viriaalcoëfficiënt  $A$  niet van de aard van het gas afhangt, maar uitsluitend van de temperatuur:

$$\lim_{P \rightarrow 0} PV_m = A = \text{functie van de temperatuur alleen}$$

Het fictieve gas dat *bij elke druk* zou voldoen aan de betrekking  $PV_m = A = \text{functie van de temperatuur alleen}$ , wordt een *ideaal gas of volkomen gas* genoemd. Bij constante temperatuur is voor dit gas dus streng  $PV = \text{constant}$ ; dat is de wet van Boyle. Uit het bovenstaande volgt dat de werkelijke gassen bij lage druk met goede benadering aan de wet van Boyle voldoen; anders gezegd: voor  $P \rightarrow 0$  nadert het reële gas in zijn gedragingen tot het ideale gas. (Op dit feit is de avogadro-schaal gefundeerd, zoals in het eerste hoofdstuk uiteengezet is.)

De gedaante van de functie  $A = A(T)$  wordt natuurlijk door de temperatuurschaal bepaald. We hebben de temperatuur volgens de avogadro-schaal als volgt gedefinieerd:

$$T = 273,16 \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P}{P_3} \quad (V = \text{constant})$$

waarin  $P = \text{druk van het gas}$  en  $P_3 = \text{druk van dezelfde massa gas met hetzelfde volume bij de tripelpuntstemperatuur van water}$ . Daar beide drukken betrekking hebben op hetzelfde volume  $V = nV_m$  ( $V_m = \text{volume van één mol}$ ;  $n = \text{aantal molen gas}$ ), kunnen we schrijven:

$$\begin{aligned} \lim (P/P_3) &= \lim (PV/P_3V) = \lim [(PV)/(PV)_3] \\ &= \lim (PV_m)/(PV_m)_3. \end{aligned}$$

Dus geldt ook:

$$T = 273,16 \lim \frac{(PV_m)}{(PV_m)_3}$$

waaruit volgt

$$\lim(PV_m) = A(T) = \left(\lim(PV_m)_3\right)T \quad (2.4)$$

**De gasconstante.** We constateerden hierboven (fig. 9): de waarde van  $\lim(PV_m)_3$  is voor alle gassen even groot. Bijgevolg is de coëfficiënt van  $T$  in relatie (2.4):

$$\frac{\lim(PV_m)_3}{273,16} = R \quad (2.5)$$

een algemene constante voor gassen. Zij wordt de *molaire gasconstante* genoemd, steeds aangeduid met de letter  $R$ .

Het ideale gas is boven gedefinieerd als het fictieve gas dat bij elke waarde van de druk voldoet aan de betrekking  $PV_m = A(T)$ ; hierin is  $A(T) = \lim(PV_m)$ , berekend voor een werkelijk gas. Dan volgt uit (2.4) en (2.5) voor het ideale gas de betrekking:

$$PV_m = RT$$

Daar  $V_m = V/n$ , als  $n$  = aantal molen gas, is dus ook:

$$PV = nRT \quad (2.6)$$

Dit is de beroemde betrekking tussen  $P$ ,  $V$  en  $T$  van het ideale gas, de *toestandsvergelijking* van dat gas, bekend onder de titel: *wet van Boyle en Gay-Lussac*. Het is nuttig zich te realiseren dat de gedaante van de ideale gas-vergelijking een direct gevolg is van de definitie van de temperatuurschaal. Achteraf gezien, kan men immers zeggen dat de temperatuurschaal gebaseerd is op de eigenschappen van het ideale gas; of ook: de temperatuurschaal wordt gedefinieerd door de betrekking  $PV = nRT$ . — Tenslotte volgt uit de gegeven beschouwingen dat betrekking (2.6) in eerste benadering voor reële gassen geldt in gevallen van voldoende lage drukken.

De waarde van de gasconstante  $R$  kan volgens (2.5) experimenteel bepaald worden uit de extrapolatie  $\lim(PV_m)_3$  voor  $P \rightarrow 0$  voor een willekeurig gekozen reël gas. Uit de metingen heeft men gevonden:

$$\lim(PV_m)_3 = 22,4136 \text{ liter} \cdot \text{atm/mol} = 2271,12 \text{ joule/mol}$$

Hieruit volgt:

$$R = \frac{2271,12}{273,16} \text{ joule/mol} \cdot \text{graad} = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{graad} \\ = 8,314 \times 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{graad} \quad (2.7)$$

Voor sommige aangelegenheden kan de gasconstante zeer geschikt uitgedrukt worden in de speciale energie-eenheid van de warmteleer: de

*calorie* = hoeveelheid energie, nodig om 1 gram zuiver water onder constante druk van 1 atm te verwarmen van 14,5°C tot 15,5°C. Volgens de metingen van het zogenaamde mechanisch equivalent van de calorie (zie § 21):

$$1 \text{ calorie} = 4,1868 \text{ joule}$$

Daaruit volgt voor de gasconstante, uitgedrukt in de calorie als eenheid van energie:

$$R = 1,986 \times 10^3 \text{ cal/kmol} \cdot \text{graad} \quad (2.8)$$

### HOOFDSTUK III

#### TOESTANDSVERGELIJKINGEN — THERMISCHE GROOTHEDEN

**14. Toestandsvergelijkingen.** Indien een bepaalde massa van een gas in een bepaald volume onder een bepaalde druk geplaatst wordt, terwijl het gas omgeven is door een adiabatische wand, dan heeft het in de evenwichtstoestand een bepaalde temperatuur. Deze temperatuur kunnen wij niet wijzigen zonder dat tevens de druk of het volume of beide een verandering ondergaan. De temperatuur van een bepaalde massa gas is dus volkomen bepaald door het volume en de druk er van. Dit is een ervaringsfeit waar we in hoofdstuk I van gebruik gemaakt hebben om de temperatuurschaal te definiëren.

Omgekeerd: wordt een gas in een bepaald volume gebracht en zorgt men dat het een bepaalde temperatuur heeft, dan kunnen wij de druk er van niet meer wijzigen, zonder tevens het volume of de temperatuur te veranderen. Er is dus tussen de grootheden  $P$ ,  $V$  en  $T$  van een bepaalde massa gas een verband, zo, dat één van deze drie parameters door de andere twee ondubbelzinnig bepaald is. Dat verband kunnen we wiskundig symbolisch uitdrukken op één van de volgende manieren:

$$P = P(V, T) ; \quad V = V(P, T) ; \quad T = T(P, V) ; \quad f(P, V, T) = 0$$

Dit ervaringsfeit is niet beperkt tot gassen; het geldt ook voor vloeistoffen en voor vaste stoffen. Het verband tussen de drie grootheden (parameters)  $P, V, T$  voor een bepaalde massa van een stof, noemt men de *toestandsvergelijking* voor die massa van die stof.

In hoofdstuk II is reeds de toestandsvergelijking van een ideaal gas opgesteld:

$$PV = nRT \tag{3.1}$$

waarin  $n$  = aantal kilomolen van het gas. Het ideale gas is eigenlijk *gedefinieerd* als het gas dat aan de betrekking (3.1) voldoet. De gedragingen van de werkelijke gassen wijken hier van af; bij lage drukken wordt het verband tussen  $P, V, T$  bij benadering door de toestandsvergelijking (3.1) gegeven. Een betere benadering voor werkelijke gassen is de toestandsvergelijking van Van der Waals, die voor  $n$  kmol gas de gedaante heeft:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{3.2}$$

Hierin zijn  $a$  en  $b$  twee constanten, waarvan de grootten afhangen van de aard van het gas. Deze betrekking tussen  $P, V, T$  is bedoeld als een toestandsvergelijking zowel voor de gas-toestand van een stof als voor de vloeistof-toestand ervan. De vergelijking is door Van der Waals uit theoretische beschouwingen afgeleid, die in hoofdstuk VIII besproken worden. Het is een *theoretische toestandsvergelijking*.

Ook de toestandsvergelijking van Van der Waals is slechts een benaderde beschrijving van de werkelijke gedragingen van gassen (en vloeistoffen). Er zijn nog vele andere toestandsvergelijkingen voor gassen en vloeistoffen opgesteld die voor beperkte gebieden van druk, volume en temperatuur met meer of minder goede benadering gelden. De fysici zijn er van overtuigd geraakt dat het niet mogelijk is voor een bepaalde stof een toestandsvergelijking op te stellen die voor alle waarden van  $P, V, T$  streng geldig is. Dat tast echter niet het experimenteel vastgestelde feit aan dat in elke toestand van een gas — en hetzelfde geldt weer voor vloeistoffen en voor vaste stoffen — elk van de parameters volkomen bepaald is door de twee andere parameters. In elke toestand bestaat er één bepaalde toestandsbetrekking.

Men kan, voor een beperkt gebied van waarden van  $P, V$  en  $T$  deze betrekking door meting van  $P, V$  en  $T$  opsporen. Men krijgt dan een *empirische toestandsvergelijking*. In § 13 is reeds opgemerkt dat een methode hiervoor is het produkt  $PV$  te schrijven als een machtreeks in  $P$  (zie blz. 19, (2.2)):

$$PV = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots$$

waarin  $A, B, C$ , enz. nog afhankelijk van de temperatuur zijn. Door meting kan men deze zogenaamde viriaal-coëfficiënten bepalen. Dit is de door Kamerlingh Onnes ingevoerde methode. In de thermodynamica worden nog andere methoden ontwikkeld om empirische toestandsvergelijkingen op te stellen.

**15. Uitzettingscoëfficiënt; compressibiliteit; spanningscoëfficiënt.** We voeren thans enige algemene grootheden van de materie in, waarin de temperatuur of de temperatuurverandering van een stof een rol speelt. Deze zogenaamde *thermische grootheden* kunnen we invoeren op grond van het bestaan van toestandsvergelijkingen, zonder dat het nodig is deze vergelijkingen expliciet te kennen.

Als de toestand van een stof een kleine wijziging ondergaat — een infinitesimale verandering genoemd — dan ondergaan  $V, P$  en  $T$  infinitesimale veranderingen  $dV, dP$  en  $dT$ . We denken de toestandsvergelijking geschreven in de gedaante  $V = V(P, T)$ ; dat is: we beschouwen het volume als functie van druk en temperatuur. Voor een infinitesimale ver-



andering van  $V$  kunnen we dan schrijven:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (3.3)$$

De index bij een partieel differentiaalquotiënt geeft de grootheid aan die bij het bepalen van het differentiaalquotiënt constant gehouden wordt.

De partiële afgeleiden in betrekking (3.3) hebben een fysische betekenis. Het zijn grootheden die voor directe experimentele meting toegankelijk zijn, zonder dat de toestandsvergelijking van de betreffende stof bekend hoeft te zijn. Het differentiaalquotiënt  $(\partial V/\partial T)_P$  stelt voor de verandering — de uitzetting — van het volume per graad temperatuurstijging bij constante druk, berekend over een infinitesimale temperatuurverandering. De *relatieve uitzetting* van de beschouwde stof, dat is de uitzetting per eenheid van volume, wordt de *kubieke uitzettingscoëfficiënt*  $\gamma$  genoemd:

$$\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.4)$$

De dimensie van  $\gamma$  is graad<sup>-1</sup>.

Van het ideale gas is de toestandsvergelijking exact bekend; voor dit gas kan daarom de uitzettingscoëfficiënt *berekend* worden. De toestandsvergelijking is  $V = nRT/P$ . Daaruit volgt  $(\partial V/\partial T)_P = nR/P = V/T$  en dus  $\gamma = 1/T$ . In dit geval hangt de uitzettingscoëfficiënt dus uitsluitend van de temperatuur af. Bij  $0^\circ\text{C} = 273,15^\circ\text{K}$  is de uitzettingscoëfficiënt dus  $1/273,15$ ; bij  $400^\circ\text{K}$  is de uitzettingscoëfficiënt  $1/400$ .

In de elementaire natuurkunde wordt de uitzettingscoëfficiënt van het ideale gas gewoonlijk opgegeven als  $1/273,15$  ( $\approx 1/273$ ). Daar wordt echter de relatieve uitzetting betrokken op het volume  $V_0$  bij  $0^\circ\text{C}$ , onder dezelfde druk (wet van Gay-Lussac:  $V_t = V_0(1 + \gamma t)$ , waarin  $\gamma = \text{constant} = 1/273,15$ ). Dan is in elke toestand van het gas, als we  $0^\circ\text{C}$  aangeven met  $T_0$  op de kelvinschaal:

$$\text{uitzettingscoëff.} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{nR}{P} = \frac{P}{nRT_0} \cdot \frac{nR}{P} = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273,15} = \text{constant}$$

In het algemeen is  $\gamma$  een functie van de toestandsgr grootheden, dus bijvoorbeeld een functie van  $P$  en  $T$ . Bij vaste stoffen en bij vloeistoffen is  $\gamma$  echter vrijwel onafhankelijk van  $P$  en slechts in geringe mate afhankelijk van  $T$ . Daarom kan, binnen beperkte temperatuur-intervallen, in vele gevallen  $\gamma$  met goede benadering als een constante beschouwd worden.

Het tweede differentiaalquotiënt in (3.3) staat in verband met de isothermische compressibiliteit van de materie. In de elasticiteitsleer wordt de compressibiliteit  $\kappa$  gedefinieerd als de absolute waarde van de volumeverandering die een lichaam ondergaat bij verhoging van de uitwendige druk met de eenheid van druk, berekend per eenheid van volume:

$$\kappa = - \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dP}$$

Deze definitie is echter niet volledig. Immers  $V$  hangt niet alleen van  $P$  af, maar ook van  $T$ . Bij vaste stoffen kan die afhankelijkheid van de temperatuur in eerste benadering verwaarloosd worden, bij vloeistoffen minder goed, bij gassen zeker niet meer. Wordt de temperatuur bij de drukverandering constant gehouden, dan is de *isothermische compressibiliteit*:

$$\alpha_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3.5)$$

Men kent daarnaast nog de zogenaamde *adiabatische compressibiliteit*. Dat is de absolute waarde van de relatieve volume-verandering van een stof, ten gevolge van een verandering van de druk, als de stof afgesloten is voor warmteuitwisseling met de omgeving (dat is: indien de stof omgeven is door een adiabatische wand). Deze grootte speelt o.a. een rol bij de uitbreiding van geluidsgolven (zie § 29). De *adiabatische compressibiliteit* is gedefinieerd als:

$$\alpha_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (3.6)$$

waarbij de index  $S$  aangeeft dat de stof adiabatisch afgesloten is (de letter  $S$  staat in verband met een thermodynamische notatie).

De omgekeerde waarde van de compressibiliteit wordt *compressiemodulus* (symbool:  $K$ ) genoemd:

$$K_T = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad K_S = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad (3.7)$$

Indien men de toestandsvergelijking schrijft in de vorm expliciet voor  $P$ , dus  $P = P(T, V)$ , dan is voor een infinitesimale verandering van de toestand:

$$dP = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.8)$$

Hierin staat het eerste differentiaalquotient in verband met de *spanningscoëfficiënt*  $\gamma_V$ , die analoog aan de uitzettingscoëfficiënt gedefinieerd is als:

$$\gamma_V = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (3.9)$$

*Voorbeeld.* Voor het ideale gas vindt men  $\gamma_V = 1/T$ . Voor dat gas is dus  $\gamma_V = \gamma$ . Betreft men de relatieve drukverandering op de druk bij  $0^\circ\text{C}$ , bij hetzelfde volume, dan vindt men dus  $\gamma_V = 1/273,15$ . In elementaire leerboeken der natuurkunde wordt vaak van  $\gamma = \gamma_V$  als ervaringsfeit uitgegaan om er de toestandsvergelijking van het ideale gas (de wet van Boyle en Gay-Lussac) uit af te leiden.



Het tweede differentiaalquotient in (3.8) staat weer in verband met de compressibiliteit, omdat  $(\partial P/\partial V)_T = 1/(\partial V/\partial P)_T$ .

Tenslotte, indien we de toestandsvergelijking schrijven als  $T = T(P, V)$ , is:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (3.10)$$

Hierin is

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = 1/\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 1/(\gamma_V P) \quad \text{en} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = 1/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 1/(\gamma V).$$

Tussen de verschillende thermische grootheden die hier ingevoerd zijn, bestaan onderling betrekkingen, die men weer uit de toestandsvergelijking kan afleiden. Zo volgt uit (3.3), als men deze toepast op een infinitesimale verandering waarbij het volume constant blijft, dus  $dV = 0$ :

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

Hierin hebben  $dT$  en  $dP$  betrekking op een verandering bij constant volume. Daaruit volgt:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P/V}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T/V} = +\frac{\gamma}{\kappa_T} = \gamma K_T \quad (3.11)$$

*Toepassing.* Met deze betrekking kunnen we uitrekenen hoe de druk toeneemt die een stof op zijn omgeving uitoefent, indien ze verwarmd wordt, terwijl het volume constant gehouden wordt. Als voorbeeld kiezen we kwik, dat zich aanvankelijk bij  $0^\circ\text{C}$  onder de druk van 1 atmosfeer bevindt. Als het kwik verwarmd wordt tot  $10^\circ\text{C}$ , terwijl het volume constant gehouden wordt, welke druk oefent het kwik dan op de wand van het vat uit? Voor het genoemde temperatuurinterval zijn de uitzettingscoëfficiënt en de compressiemodulus van kwik praktisch constant. De gemeten waarden zijn  $\gamma = 181 \times 10^{-6}$  graad $^{-1}$  en  $K_T = 0,250 \times 10^{11}$  N/m $^2$ . Uit (3.11) volgt:

$$[dP = \gamma K_T dT]_V$$

en, daar  $\gamma$  en  $K_T$  constant zijn:

$$\begin{aligned} P_2 - P_1 &= \gamma K_T (T_2 - T_1) \\ &= 181 \times 10^{-6} \times 0,250 \times 10^{11} \times 10 = 45,25 \times 10^6 \text{ N/m}^2 \end{aligned}$$

of ook, daar  $1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ :

$$P_2 = \frac{45,25 \times 10^6}{1,013 \times 10^5} + 1 \approx 450 \text{ atm}$$

## HOOFDSTUK IV

### ARBEID BIJ VOLUMEVERANDERING

**16. Arbeid bij volumeverandering. — Quasi-statisch proces.** Als het volume van een lichaam toeneemt, verricht het arbeid op de omgeving ervan, omdat het op die omgeving een druk uitoefent. We kunnen dit het eenvoudigst toelichten voor een gasvormig lichaam.

Stel, in een cilindervormig vat bevindt zich een hoeveelheid gas, afgesloten door een zuiger (fig. 10). Het gas oefent op de zuiger een druk  $P$  uit. Als de oppervlakte van de zuiger  $S$  is, is de kracht die het gas op de zuiger

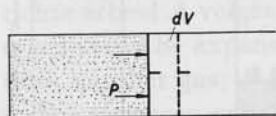


fig. 10  
Arbeid  $\bar{d}A = PdV$

uitoefent  $P \cdot S$ . Wordt de zuiger over een kleine afstand  $dx$  verplaatst, dan verricht het gas op de zuiger — dus op de omgeving — de arbeid  $PS \cdot dx$ . Daar  $S \cdot dx = dV =$  toeneming van het volume van het gas, is de arbeid dus ook  $P \cdot dV$ . We schrijven voor deze arbeidsver-

richting symbolisch  $\bar{d}A$ , waarin het teken  $\bar{d}$ , naar analogie van het differentiaalteken, slechts aangeeft dat het een infinitesimale arbeid is. De grootheid  $\bar{d}A$  is echter geen echte wiskundige differentiaal, omdat de verrichte arbeid niet een functie is van een of andere toestandsgrrootheid van het gas. Met deze schrijfwijze is dus

$$\bar{d}A = PdV \quad (4.1)$$

Bij deze arbeidsverrichting wordt de zuiger verplaatst; de zuiger oefent daardoor op zijn beurt weer arbeid uit op de omgeving aan de andere zijde van de zuiger. Zou zich aan de andere zijde van de zuiger vacuüm bevinden, dan zou de zuiger een versnelde beweging krijgen. De door het gas verrichte arbeid zou dan gelijk zijn aan de toeneming van de kinetische energie van de zuiger.

Stel vervolgens dat het volume van het gas met een eindig bedrag toeneemt, van  $V_1$  tot  $V_2$ . De druk die het gas op de zuiger uitoefent zal in het algemeen veranderen tijdens de expansie. De totaal op de zuiger verrichte arbeid  $A$  is de som van de infinitesimale bedragen  $P dV$ , wiskundig uitgedrukt:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (4.2)$$

Hierin is  $P$  nog steeds de door het gas *op de zuiger* uitgeoefende druk. Deze druk hoeft niet per se *de druk van het gas* te zijn. Dat zal slechts het geval zijn indien we mogen onderstellen dat tijdens het expansie-proces het gas inwendig in een evenwichtstoestand verkeert, zodat er sprake kan zijn van een bepaalde „druk van het gas”. Anders gezegd:  $P$  is slechts dan de druk van het gas, indien het expansie-proces *quasi-statisch* verloopt. De betekenis daarvan lichten we eerst toe.

Stel, het gas bevindt zich aanvankelijk onder de druk  $P_1$ , die veel groter is dan de druk  $P_0$  van de omgeving. We denken ons bijvoorbeeld het gas in een verticale cilinder, afgesloten door een zuiger die zonder wrijving kan bewegen. Op de zuiger is een zwaar gewicht geplaatst (fig. 11). Het gas is inwendig in evenwicht; de zuiger bevindt zich dus in een

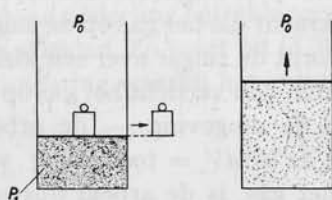


fig. 11  
Niet-quasi-statische expansie.

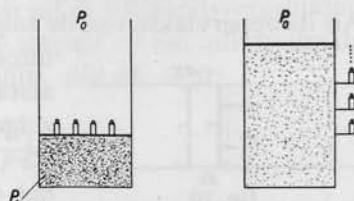


fig. 12  
Quasi-statische expansie.

bepaalde stand. Wordt het gewicht van de zuiger weggenomen, dan expandeert het gas, terwijl de zuiger met versnelde beweging omhoog gaat. Tijdens deze verplaatsing verricht het gas arbeid, maar het gas bevindt zich *tijdens* de expansie nimmer in een evenwichtstoestand. Er treden turbulenties in het gas op; de druk is dan in verschillende punten van het gas verschillend. Men kan dus tijdens de expansie niet op elk ogenblik van een bepaalde druk van het gas spreken. In de uitdrukking (4.2) voor de arbeid is  $P$  dus niet de druk van het gas. Het is de momentele druk ter plaatse van de zuiger

We kunnen de expansie van het gas ook op andere wijze laten geschieden (zie fig. 12). Het gas bevindt zich aanvankelijk weer onder dezelfde druk  $P_1$  als straks. In plaats van het ene gewicht van straks denken we echter op de zuiger een zeer groot aantal zeer kleine gewichtstukken geplaatst, waarvan het gezamenlijke gewicht gelijk is aan dat van het ene grote gewichtstuk van fig. 11. We halen nu één klein gewichtstuk van de zuiger af. Daardoor ondergaat het gas een geringe expansie, zó gering, dat het gas er na onmiddellijk in een evenwichtstoestand verkeert. De druk van het gas is nu een weinig kleiner geworden. Daarna nemen we weer één klein gewichtstuk weg. Opnieuw stelt zich vrijwel onmiddellijk

een nieuwe evenwichtstoestand in. Zo gaan we voort tot alle gewichtstukken weggeschoven zijn. Het gas heeft dan de einddruk  $P_0$  bereikt en verkeert nu in druk-evenwicht met de omgeving. Maar het bereiken van de eindtoestand is gegaan via een „oneindige” reeks evenwichtstoestan- den, als we de kleine gewichtstukken van infinitesimale grootte denken. Dit is wat men een *quasi-statische expansie* noemt. Hoewel de toestand van het gas tijdens het proces voortdurend veranderde, en het gas, streng be- schouwd, nimmer in evenwicht was tijdens de expansie, is het toch *alsof* op ieder tijdstip het gas wel in statisch druk-evenwicht met de omgeving was. Als we bij deze quasi-statische expansie de arbeid  $A$  berekenen vol- gens (4.2), dan is  $P$  nu steeds *de momentele druk van het gas*. Omdat nu  $P$  een evenwichtsdruk is, is  $P$  voortdurend een bepaalde functie van  $V$  en  $T$ .

Kennen we  $P$  als functie van  $V$  en  $T$  (toestandsvergelijking) en weten we hoe  $T$  verloopt tijdens de expansie (de temperatuur kunnen wij immers nog via de wand van de cilinder beïnvloeden), dan kan de door het gas ver- richte arbeid  $A$  volgens (4.2) wiskundig berekend worden. — Bij een niet quasi-statische expansie is de op de zuiger uitgeoefende druk  $P$  niet de druk van het gas;  $P$  is nu niet een functie van  $V$  en  $T$ , maar is een — in het algemeen onbekende — functie van de tijd. We zullen deze niet-quasi-statische expansie niet nader onderzoeken.

**17. Arbeid bij een quasi-statisch proces.** We bepalen ons verder uitsluitend tot quasi-statische processen. In de arbeidsintegraal  $A = \int P dV$  is  $P$  dan een functie van  $V$  en  $T$ . We kunnen de integraal slechts berekenen indien we het verloop van  $P$  uitsluitend als functie van  $V$  kennen. Daarom moet de aard van het proces bekend zijn; anders gezegd: we moeten de ver- gelijking kennen die het proces beschrijft. Uit deze vergelijking en de steeds geldige toestandsvergelijking kunnen we dan  $T$  elimineren en zo  $P$  als func- tie van  $V$  alleen bepalen.

Stel dat bij een quasi-statische expansie van een bepaalde hoeveelheid

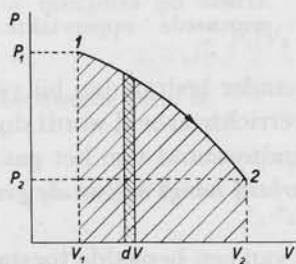


fig. 13

Expansie: positieve arbeid.  
 $|A|$  = gearceerde oppervlak.

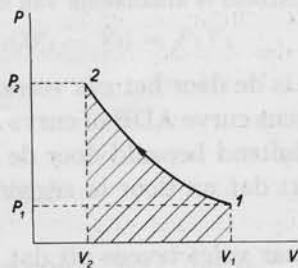


fig. 14

Compressie: negatieve arbeid.  
 $|A|$  = gearceerde oppervlak.

gas het verloop van  $P$  met  $V$  is als in het  $P, V$ -diagram van fig. 13 grafisch is voorgesteld. De begintoestand wordt voorgesteld door het punt 1 (druk =  $P_1$ ; volume =  $V_1$ ); de eindtoestand door het punt 2 (druk =  $P_2$ ; volume =  $V_2$ ). De arbeid  $PdV$  bij een infinitesimale verandering wordt in de grafiek afgebeeld door de oppervlakte van een smalle rechthoek. De totaal bij de expansie van  $V_1$  tot  $V_2$  door het gas verrichte arbeid is de oppervlakte van het gearceerde deel.

Het omgekeerde proces van een expansie is een compressie. Als we er voor zorgen dat de door de omgeving op de zuiger uitgeoefende druk een infinitesimaal bedrag hoger is dan de druk van het gas, dan mogen we aannemen dat het gas quasi-statisch gecomprimeerd wordt. De door het gas verrichte arbeid  $PdV$  is nu negatief, omdat  $dV$  een negatieve grootheid is. In fig. 14 is het verloop van een quasi-statische compressie voorgesteld. De totaal verrichte arbeid  $A = \int PdV$  bij de compressie van  $V_1$  tot  $V_2$  is nu negatief; de absolute waarde ervan wordt weer voorgesteld door het gearceerde oppervlak.

**18. Arbeid is afhankelijk van de gevolgde weg.** Als een gas van een toestand  $A(P_1, V_1)$  naar de toestand  $B(P_2, V_2)$  quasi-statisch overgaat, dan is de door het gas op de buitenwereld verrichte arbeid dus  $\int_A^B PdV$ . Maar er zijn onbepaald vele mogelijkheden waarop het gas van toestand A in toestand B kan overgaan. Verloopt het proces volgens de curve ACB (fig. 15),

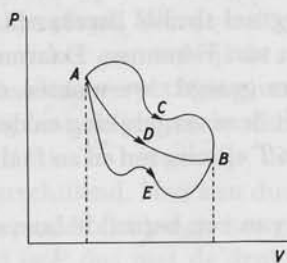


fig. 15  
Arbeid is afhankelijk van de weg.

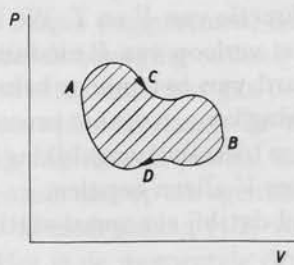


fig. 16  
Arbeid bij kringloop =  
gearceerde oppervlakte.

dan is de door het gas verrichte arbeid een ander bedrag dan bij verloop volgens curve ADB of curve AEB, enz. De verrichte arbeid wordt dus niet uitsluitend bepaald door de begin- en de eindtoestand van het gas. Men drukt dat uit door te zeggen: *de verrichte arbeid hangt af van de gevolgde weg.*

Daar volgt tevens uit dat, indien het gas van een bepaalde toestand A uitgaande, na een of ander quasi-statisch proces weer tot dezelfde toestand A wordt teruggevoerd, de totaal door het gas verrichte arbeid in



het algemeen niet nul is. Stel bijvoorbeeld dat het gas de weg van A naar B volgt langs de curve ACB in fig. 16, en daarna de weg van B naar A volgt langs de curve BDA. Dan is de totaal bij deze *kringloop* verrichte arbeid:

$$(C) \int_A^B P dV + (D) \int_B^A P dV = \text{oppervlakte figuur ACBDA}$$

Valt de teruggaande weg samen met de heengaande weg, dan is de totaal door het gas verrichte arbeid nul.

Hetgeen in dit hoofdstuk betoogd is voor gassen, geldt volkomen eender voor vloeistoffen en vaste stoffen. Bij gassen zijn de processen gemakkelijker voorstelbaar, en daarom is deze aggregatietoestand als voorbeeld gekozen. In de volgende paragraaf zullen we ook een enkele toepassing op andere aggregatietoestanden behandelen.

De energetische problemen die bij quasi-statische processen een rol spelen, worden in het volgende hoofdstuk besproken.

**19. Toepassingen. 1.** Men voert met een bepaalde hoeveelheid gas twee experimenten uit. Het gas heeft in beide gevallen aanvankelijk het volume  $V_1$  en de druk  $P_1$ .

(a) Het gas wordt verwarmd, terwijl de druk constant gehouden wordt, tot het volume  $V_2 = 2V_1$  geworden is. Daarna wordt, bij constant volume  $V_2$ , het gas verder verwarmd tot de druk  $P_2 = 2P_1$  geworden is.

(b) Uitgaande van dezelfde begintoestand  $(P_1, V_1)$  wordt het gas op een andere manier naar dezelfde eindtoestand  $(P_2, V_2)$  gevoerd. Eerst wordt het gas, bij constant volume  $V_1$ , verwarmd tot de druk  $P_2 = 2P_1$  geworden is. Daarna wordt het gas verder verwarmd, onder de constante druk  $P_2$ , tot het volume  $V_2 = 2V_1$  geworden is.

We berekenen voor beide processen de door het gas verrichte arbeid.

(a) De arbeid is:

$$\begin{aligned} A_a &= \int P dV = \int_{V_1, P_1}^{V_2, P_1} P dV + \int_{V_2, P_1}^{V_2, P_2} P dV \\ &= P_1(V_2 - V_1) + 0 = P_1(2V_1 - V_1) = P_1 V_1 \end{aligned}$$

(b) In het tweede geval is:

$$\begin{aligned} A_b &= \int P dV = \int_{V_1, P_1}^{V_1, P_2} P dV + \int_{V_1, P_2}^{V_2, P_2} P dV \\ &= 0 + P_2(V_2 - V_1) = 2P_1(2V_1 - V_1) = 2P_1 V_1 \end{aligned}$$

Hoewel de begin- en de eindtoestanden bij beide processen hetzelfde zijn, is de arbeid

die het gas verricht in het tweede geval tweemaal zo groot als in het eerste geval.

Het is instructief zich de twee processen als volgt gerealiseerd te denken. Proces (a), fig. 17: het gas bevindt zich in een cilinder, afgesloten door een gewichtloze zuiger, die zonder wrijving kan bewegen. De druk  $P_1$  stellen we voor door

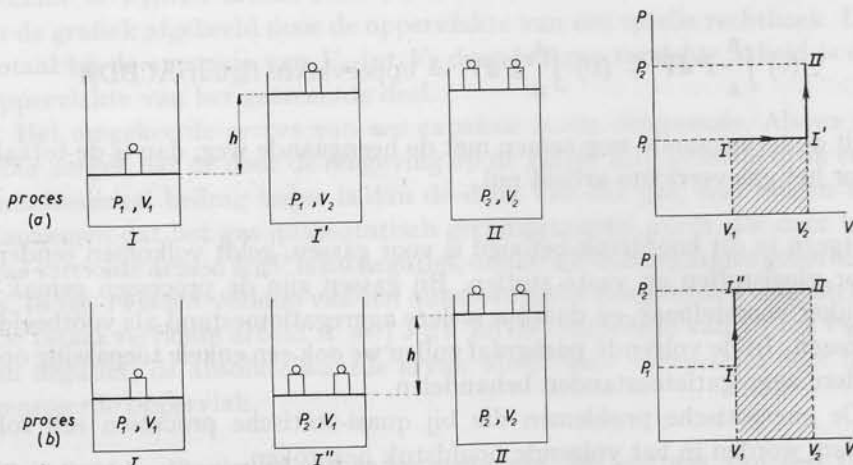


fig. 17

Twee verschillende wegen van toestand  $(P_1, V_1)$  naar toestand  $(P_2 = 2P_1, V_2 = 2V_1)$ .  
 $A_a = P_1 V_1$ ;  $A_b = 2P_1 V_1$ .

een op de zuiger geplaatst gewicht van geschikte grootte (I). Bij de expansie moet het gas arbeid verrichten om het gewicht op te tillen over de hoogte  $h$ . Is het volume  $V_2$  geworden (I'), dan wordt het gas verder verwarmd bij vastgezette zuiger tot de druk  $P_2$  is. Dan wordt op de zuiger een tweede gewicht geplaatst en de zuiger losgemaakt (II). De zuiger blijft nu in evenwicht.

Proces (b). Zelfde beginsituatie (I). Het gas wordt, bij vastgezette zuiger verwarmd tot de druk  $P_2$  is. Dan wordt het tweede gewicht op de zuiger geplaatst en de zuiger losgemaakt. Deze is nu in evenwicht (I''). Vervolgens wordt het gas verwarmd tot het volume  $V_2$  geworden is (II). Het gas heeft nu twee gewichten over de hoogte  $h$  moeten optillen.

**2. Arbeid bij isothermische compressie van een gas.** Drie mol van een ideaal gas heeft bij de temperatuur  $300^\circ\text{K}$  een volume van 5 liter. Het gas wordt quasi-statisch isothermisch (= bij constante temperatuur) gecomprimeerd tot het volume 2 liter is. Hoeveel arbeid is bij dit proces door het gas verricht?

Uit de toestandsvergelijking van het gas  $PV = nRT$  volgt  $P$  als functie van  $T$  en  $V$ :

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Na substitutie in de arbeidsintegraal vinden we, daar  $T = \text{constant}$  ondersteld is:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

waarin  $\ln$  het symbool is voor de natuurlijke logaritme (grondtal =  $e$ ). Met de vermelde numerieke gegevens vinden we, als we alle grootheden in het mks-stelsel uitdrukken ( $n = 0,003$  kmol):

$$A = 0,003 \times 8,314 \times 10^3 \times 300 \times \ln 2/5 = -6850 \text{ joule}$$

( $\ln 2/5 = 2,30 \log 0,4$ ).

Het negatieve teken betekent dat er door de omgeving arbeid op het gas verricht is.

**3. Uitwendige arbeid bij fase-verandering.** Een liter water van  $100^\circ\text{C}$  wordt in een omgeving van 1 atmosfeer druk geheel verdampt. Hoeveel arbeid is er door de ontstane damp verricht?

Noemen we de omgevingsdruk  $P_0$ , dan is er bij de verdamping door het water verricht de arbeid  $P_0(V_{\text{damp}} - V_{\text{vloeistof}})$ . Het volume  $V_{\text{damp}}$  kunnen we met enige benadering berekenen door de waterdamp als ideaal gas te beschouwen. Dan is  $V_{\text{damp}} = nRT/P$ . Hierin is  $n = 1/18$  kmol;  $R = 8,32 \times 10^3$  J/kmol  $^\circ\text{K}$ ;  $T = 373$ ;  $P = 1$  atmosfeer  $\approx 10^5$  N/m<sup>2</sup>. Met deze afgeronde waarden vinden we:

$$A = P_0(V_{\text{damp}} - V_{\text{vl}}) = 10^5(1724 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-3}) = 172300 \text{ joule}$$

**4. Isothermische compressie van een vaste stof.** Een stuk koper van 1 kg wordt bij de temperatuur van  $0^\circ\text{C}$  isothermisch en quasi-statisch samengeperst tot de druk 1000 atm bedraagt. Aanvankelijk bevond het koper zich onder de druk van 1 atm. Hoeveel arbeid verricht het stuk koper tijdens de compressie?

De verrichte arbeid volgt uit  $A = \int P dV$ . We kennen niet de toestandsvergelijking van het stuk koper, en kennen dus niet  $P$  als functie van  $V$  en  $T$ . We trachten daarom de differentiaal  $dV$  uit te drukken in de differentiaal  $dP$ . We beschouwen daartoe  $V$  als functie van  $P$  en  $T$ ; dan is:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

Daar het proces isothermisch verloopt is  $dT = 0$ ; in dit geval is dus

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

Het differentiaalquotiënt  $(\partial V/\partial P)_T$  hangt samen met de isothermische compressiemodulus  $K_T$  (blz. 27):

$$(\partial V/\partial P)_T = -V/K_T$$

$K_T$  kan experimenteel bepaald worden. We vinden:

$$dV = -(V/K_T)dP \quad (4.3)$$

en dus:

$$A = \int P dV = - \int_{P_1}^{P_2} (V/K_T)P dP$$

Uit de ervaring weten we dat het volume  $V$  van de vaste stof bij constante temperatuur slechts zeer weinig verandert met de druk (de compressiemodulus is

zeer groot), terwijl ook de compressiemodulus praktisch constant is. Beschouwen we daarom  $V$  en  $K_T$  als constanten, dan is

$$A = -(V/K_T) \int_{P_1}^{P_2} P dP = -V(P_2^2 - P_1^2)/2K_T$$

Voor koper is de gemeten waarde van  $K_T = 1,31 \times 10^{11}$  N/m<sup>2</sup>. De soortelijke massa van koper, bij 0°C, is  $8,93 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>, waaruit volgt  $V = 1,12 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>.  $P_1 = 1$  atm =  $1,01 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup>;  $P_2 = 10^3$  atm =  $1,01 \times 10^8$  N/m<sup>2</sup>. We vinden, als we nog  $P_2^2 - P_1^2 \approx P_2^2$  stellen:

$$A = -\frac{1,12 \times 10^{-4} \times (1,01 \times 10^8)^2}{2 \times 1,31 \times 10^{11}} = -4,36 \text{ joule.}$$

Het minusteken betekent dat er door de omgeving arbeid op het koper verricht is. Het bedrag is gering, ondanks de grote druk die op het koper wordt uitgeoefend (vergelijk: de energie nodig om 1 gram water één graad te verwarmen = 1 calorie = 4,1858 joule). Dit is een gevolg van de geringe volume-verandering. Deze laatste kunnen we berekenen uit (4.3); we vinden daaruit  $V_2 - V_1 \approx 0,09 \text{ cm}^3 \approx 0,0008 V_1$ .

## HOOFDSTUK V

### DE EERSTE HOOFDWET VAN DE WARMTELEER

**20. Inwendige energie.** Een toestandsverandering van een lichaam (of een stelsel lichamen) wordt *adiabatisch* genoemd, indien het lichaam tijdens het proces omgeven is door een adiabatische wand. Deze laatste is in hoofdstuk I gedefinieerd (zie blz. 3). De adiabatische afsluiting is voor het lichaam geen belemmering om positieve of negatieve arbeid op de omgeving te verrichten, indien het daartoe gelegenheid gegeven wordt.

Uit de fysische ervaring weten we dat een lichaam tijdens een adiabatisch proces inderdaad arbeid kan verrichten. Een simpel voorbeeld is een gas dat zich bevindt in een cilinder, afgesloten door een zuiger. We kunnen de wanden zo goed mogelijk adiabatisch maken, evenals de zuiger. Als de druk van het gas hoger of lager is dan de druk van de omgeving, wordt de zuiger verplaatst. Tijdens deze verplaatsing verricht het gas arbeid, die eventueel nuttig gemaakt kan worden door de zuigerstang aan een werktuig te koppelen. Indien we onderstellen dat de wet van behoud van energie onder alle omstandigheden geldig is, volgt daaruit dat in het inwendige van het lichaam een vorm van energie moet bestaan, op kosten waarvan de genoemde arbeidsverrichting geschiedt. We noemen deze energie de *inwendige energie* van het lichaam. Van de aard en de grootte van deze energie weten wij a priori niets. Wel kunnen we op grond van de moleculaire theorieën althans enige vormen van die inwendige energie achterhalen.

Indien de inwendige energie van een lichaam  $U$  is, en het lichaam verricht tijdens een adiabatisch proces de arbeid  $A$ , dan is dus

$$A_{\text{adiab.}} = -\Delta U = -(U_2 - U_1) \quad (5.1)$$

waarin de indices 1 en 2 de begin- en de eindtoestand van het lichaam aangeven. Is de verrichte arbeid negatief, dan is  $U_2 > U_1$ ; de inwendige energie is dan tijdens het proces toegenomen.

In het vorige hoofdstuk is aangetoond dat de door een lichaam tijdens een proces verrichte arbeid in het algemeen afhangt van de weg die het lichaam van de begintoestand naar de eindtoestand doorloopt. Uit experimenten blijkt echter dat bij elk *adiabatisch* proces de verrichte arbeid niet van de weg afhangt, maar uitsluitend bepaald wordt door begin- en eindtoestand van het lichaam. De grootte  $U$ , zoals die door betrekking (5.1) is gedefinieerd, is dus uitsluitend een functie van de toestandsgrootheden.



De inwendige energie kunnen we daarom zelf ook een toestandsgrootheid noemen. Dit is dus een ervaringsfeit.

Deze beschouwing is analoog aan die welke in de mechanica leidt tot de invoering van het begrip potentiële energie. Als de arbeid, die door een krachtenveld verricht wordt bij de verplaatsing van een lichaam van een punt A naar een punt B, onafhankelijk is van de weg, dan wordt die arbeid dus bepaald door de verandering van een grootheid  $V$  — potentiële energie genoemd — die uitsluitend een functie is van de plaatscoördinaten: verrichte arbeid =  $-\Delta V = -(V_2 - V_1)$ .

**21. De experimentele achtergrond van het begrip inwendige energie.** De experimentele ervaring die de fundering is van de grootheid  $U$ , is vervat in de indrukwekkende reeks experimenten ter bepaling van het zogenaamde *mechanische equivalent van de warmte-eenheid*, begonnen in 1840 door de Engelse fysicus James Prescott Joule en na hem tot in onze tijd door talrijke fysici voortgezet.

In het begin van de negentiende eeuw breekt een nieuw inzicht in de aard van het begrip „warmte” door. Voordien meende men dat warmte een of andere stof is die de lichamen bevatten en die tussen die lichamen onderling kan worden uitgewisseld. Verschillende fysici kwamen in de eerste decennia van de negentiende eeuw op grond van hun onderzoekingen tot de overtuiging dat deze opvatting niet juist kan zijn. Zij meenden dat warmte van dezelfde aard is als mechanische energie. Als er bij wrijving van twee voorwerpen tegen elkaar warmte ontstaat, dan is die warmte niet iets dat reeds in de lichamen aanwezig was, maar iets dat ontstaat ten gevolge van de arbeid die bij het wrijven verricht wordt door de wrijvingskrachten. Bij wrijving wordt volgens hen mechanische energie „omgezet” in „warmte-energie”. Omgekeerd kan warmte worden omgezet in mechanische energie, zoals dat gebeurt in de stoommachine, waarvan het eerste type reeds in 1698 was geconstrueerd. Omtrent 1800 had men echter nog weinig begrip van de fysische gebeurtenissen die zich in de stoommachine af-

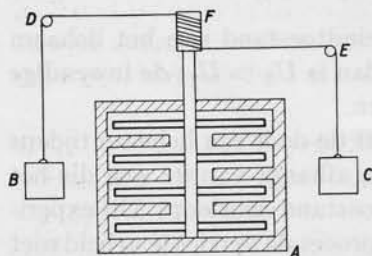


fig. 18

1840: meting van het mechanisch warmte-equivalent (Joule);  
thans:  $A_{\text{adiabatisch}} = U_2 - U_1$ .

spelen. De wet van behoud van energie, zoals wij die thans kennen, was in die tijd nog niet uitgesproken. De ontdekking van deze natuurwet is juist voortgekomen uit de onderzoekingen van fysici als Joule, Mayer, enz. Joule trachtte na te gaan hoeveel warmte er uit een bepaalde hoeveelheid mechanische of elektrische energie kan ontstaan.

Joule's meest spectaculaire experiment betrof de directe omzetting van

mechanische arbeid in warmte. In een met water gevulde calorimeter A (fig. 18) is een draaibare as, voorzien van een aantal schoepen, opgesteld (calorimeter = door adiabatische wanden omgeven vat). Aan de wand van de calorimeter zijn lamellen aangebracht, waar de schoepen juist tussen kunnen wentelen. De schoepenas bevat aan het bovineinde een klos F, waar twee koorden op gewikkeld zijn, die, via de katrollen D en E, aan hun einden de gelijke gewichten B en C dragen. Laat men de gewichten B en C vallen, dan wordt de as met schoepen in draaiing gebracht. In het water van de calorimeter oefenen de schoepen wrijvingskrachten op het water uit. Door het aanbrengen van de vaststaande lamellen is de weerstand die de schoepen in het water ondervinden nog vergroot, en daarmee ook de wrijvingskracht die het water ondervindt. Volgens Joule zal de arbeid die door de dalende gewichten, via de schoepen, op het water wordt uitgeoefend, een bepaalde hoeveelheid „warmte” doen ontstaan, die zich demonstreert in een bepaalde temperatuurstijging van het water.

De arbeid, door de dalende gewichten verricht — dus eigenlijk door de zwaartekracht verricht — bedraagt  $2mgh$ , indien de massa van elk van de gewichten  $m$  is, en  $h$  de hoogte is waarover de gewichten dalen. Dit bedrag kunnen we uitdrukken in een mechanische energie-eenheid, bijvoorbeeld de joule. Is anderzijds de waterwaarde van de calorimeter met toebehoren  $w$ , de hoeveelheid water  $a$  en de soortelijke warmte van water  $c$ , uitgedrukt in calorieën per gram per graad, dan is de hoeveelheid opgenomen warmte per graad temperatuurstijging  $(a + w)c$  calorieën. Volgens Joule zijn beide bedragen equivalent. Is 1 calorie =  $J$  joule, dan geldt dus, als de gemeten temperatuurstijging  $\Delta T$  bedraagt:

$$(a + w)c \cdot \Delta T \cdot J = 2mgh$$

$J$  wordt genoemd het mechanisch equivalent van de warmte-eenheid; het kan uit deze betrekking berekend worden.

(Op de betrekking moeten nog een aantal correcties worden aangebracht, zoals voor de kinetische energie die de gewichten hebben bij het bereiken van de laagste stand; voor de warmte-verliezen van de calorimeter wegens onvoldoende adiabatische afsluiting; voor de rek in de koorden; en voor de wrijving in de katrollen.)

Een andere methode om de grootte van  $J$  te bepalen, is indirect. Gaat een elektrische stroom door een weerstandsdraad, dan wordt daar warmte in ontwikkeld. Door de weerstandsdraad in een met water gevulde calorimeter te plaatsen, en de stroom een bepaalde tijd te laten doorgaan, kan men uit de gemeten temperatuurstijging van het water de hoeveelheid ontwikkelde warmte bepalen, gemeten in een „warmte-eenheid”. Anderzijds kan men de door de stroombron verrichte arbeid in mechanische eenheden

uitdrukken. Is de spanning van de stroombron  $V$  volt, de stroomsterkte  $I$  ampère, en de tijd gedurende welke de stroom doorgaat  $t$  seconden, dan is de door de stroombron verrichte arbeid  $VIt$  joule.

De metingen van Joule zijn vele malen door andere fysici, met steeds groter zorgvuldigheid en nauwkeurigheid herhaald. De thans internationaal geaccepteerde waarde voor de 15°-calorie (= hoeveelheid energie nodig om 1 gram zuiver water te verhitten van 14,5 °C tot 15,5 °C, onder de druk van 1 atmosfeer) is:

$$J = 4,1868 \text{ joule/calorie}$$

*Modern commentaar op de meting van J.* Van modern standpunt gezien, is de bepaling van het mechanisch equivalent van de warmte-eenheid een afgesloten episode uit de ontwikkelingsgeschiedenis van de natuurwetenschap. De begrippen warmte en eenheid van warmte zoals die boven gebruikt zijn, hebben nog slechts historische betekenis. Zij zijn afkomstig uit het tijdperk waarin men „warmte” nog beschouwde, zo niet meer als een stof, dan toch niet als iets dat geheel identiek is met mechanische energie. Daarvandaan het onderscheid tussen eenheden van mechanische energie en eenheden van warmte; daarvandaan de term mechanisch *equivalent* van de warmte-eenheid. Thans weten we dat bij het experiment van Joule door de beweging van de schoepen de kinetische energie van die schoepen door botsing wordt overgedragen aan de moleculen van het water, dus overgaat in kinetische — dat is: mechanische — energie van de watermoleculen. Het heeft dus geen zin meer om van „de warmte van het water” en van een „eenheid van warmte” te spreken. De betekenis van de calorie — als men die om praktische redenen van meettechniek handhaaft — ten opzichte van de mechanische energie-eenheden als joule of erg of kgfm, is geen andere dan die van bijvoorbeeld de engelse lengtematen (inch, yard, mile) ten opzichte van de metrieke lengtematen (centimeter, meter, kilometer). Vanuit dit standpunt gezien, zijn de metingen van Joule en zijn opvolgers slechts metingen geweest van de soortelijke warmte van water.

*Definitie van inwendige energie.* Deze historische experimenten laten echter nog een andere interpretatie toe; deze is voor de grondslagen van de moderne warmteleer zeer belangrijk. De calorimeter met zijn inhoud is een typisch adiabatisch afgesloten stelsel. De wanden van een deugdelijke calorimeter moeten immers zo goed mogelijk adiabatische wanden zijn (bij metingen met een calorimeter moet men dan ook steeds correcties aanbrenge voor het niet volkomen zijn van de adiabatische afsluiting). Bij de experimenten van Joule c.s. wordt op dit adiabatische stelsel arbeid verricht: door de zwaartekracht via gewichten en schoepen, of door een

stroombron via een weerstandsdraad. De schoepen, respectievelijk de weerstandsdraad, behoren tot het adiabatisch afgesloten stelsel. Na een meetbare arbeidsverrichting is de toestand van het adiabatisch afgesloten stelsel veranderd: de temperatuur is immers veranderd (we mogen, als de temperatuurstijging niet erg groot is, de volume-verandering van het stelsel nul stellen). Met een *bepaalde* arbeidsverrichting  $A$  op het stelsel correspondeert een meetbare *bepaalde* stijging van de temperatuur van  $T_1$  tot  $T_2$  (als 1 en 2 de begin- en de eindtoestand van het stelsel karakteriseren). Men kan dezelfde temperatuurstijging verkrijgen langs een ander adiabatisch proces, door op een andere manier arbeid op het stelsel te verrichten: inplaats van door de zwaartekracht, door een stroombron via een weerstandsdraad. De voor dezelfde temperatuurverandering van  $T_1$  tot  $T_2$  te verrichten arbeid is in het tweede geval even groot als in het eerste geval. Dat volgt direct uit de experimenten. *Er zijn dus twee — en eventueel meer — verschillende adiabatistische processen mogelijk waardoor het stelsel van een bepaalde toestand 1 naar een bepaalde toestand 2 kan worden overgevoerd, waarbij dezelfde hoeveelheid arbeid door de omgeving op het stelsel verricht wordt.* Deze conclusie uit Joule's experimenten is in de voorlaatste alinea van de vorige paragraaf reeds neergeschreven.

We definiëren nu voor een lichaam een grootheid  $U$ , die uitsluitend bepaald is door de toestand van het lichaam, en die zo is, dat de verandering van  $U$ , als het lichaam *adiabatisch* van toestand 1 naar toestand 2 overgaat, gelijk is aan de door de omgeving op het lichaam verrichte arbeid.

Stellen we, in overeenstemming met de gebruikelijke notatie, de door het lichaam verrichte arbeid voor door  $A$ , dan is de door de omgeving verrichte arbeid  $-A$ . Dus:

$$-A_{\text{adiabatisch}} = \Delta U = U_2 - U_1$$

De grootheid  $U$  wordt *inwendige energie* genoemd. Het bestaan van de toestandsgrootheid  $U$  volgt dus uit de fysische ervaring.

**22. De eerste hoofdwet en de definitie van warmte.** Voor een adiabatisch proces dat een lichaam (of een stelsel van lichamen) ondergaat, geldt betrekking (5.1):

$$A_{\text{adiab.}} = -(U_2 - U_1) \quad (5.1)$$

waarin  $U_1$  en  $U_2$  dus toestandsgrootheden zijn. Een willekeurig proces is niet adiabatisch. Bijvoorbeeld: als zich in een cilindervormig vat water bevindt, afgesloten door een vrij beweeglijke zuiger, en we verwarmen de vloeistof met een bunsenbrander, dan veranderen volume en temperatuur van het water (fig. 19). Tijdens het proces wordt de zuiger verplaatst: het water verricht arbeid op de omgeving. Maar, omdat het





fig. 19  
Niet-adiabatisch  
proces:  
 $\Delta U + A$   
 $= Q.$

proces niet adiabatisch verloopt — het water is immers via een diathermane wand in contact met een lichaam van andere temperatuur, de hete vlam — is niet meer aan (5.1) voldaan. De arbeid  $A \neq -\Delta U$ , of ook:  $\Delta U + A \neq 0$ . We schrijven daarom:  $\Delta U + A = Q$ . Op grond van de wet van behoud van energie moeten we aannemen dat  $Q$  voorstelt de energie die door het hete reservoir (de vlam) aan het water is toegevoerd.

Het toevoeren aan het water van de energie  $Q$  is een gevolg van het bestaan van een temperatuurverschil tussen de gasvlam en het water; het toevoeren geschiedt door een wand die doorlaatbaar is voor deze energie (diathermane wand). *De energie die, tengevolge van een temperatuurverschil, door een diathermane wand heen dringt, noemt men warmte.*

In het hier beschouwde geval werd energie aan het water toegevoerd; we spreken daarom van toegevoerde warmte. Was het water in diathermaan contact gebracht met een lichaam van lagere temperatuur, dan zou er energie overgegaan zijn van het water naar dat koude lichaam. Er wordt dan warmte afgevoerd, of ook: de toegevoerde warmte is dan negatief. Termen als: warmte-inhoud van een lichaam hebben geen betekenis. Warmte is steeds slechts op grond van een temperatuurverschil *getransporteerde energie*.

Met deze terminologie formuleren we de *eerste hoofdwet van de warmteleer* wiskundig aldus: als een lichaam overgaat van evenwichtstoestand 1 naar evenwichtstoestand 2, dan is:

$$Q = U_2 - U_1 + A \quad (5.2)$$

Hierin is  $Q$  de tijdens het overgangsproces aan het lichaam toegevoerde warmte;  $A$  is de door het lichaam op de omgeving verrichte arbeid;  $U_2 - U_1$  is de verandering van de inwendige energie van het lichaam.

De wet geldt uiteraard ook voor een stelsel van lichamen, indien de grootheden betrekking hebben op dat stelsel als geheel.

De eerste hoofdwet sluit dus in de volgende begrippen en feiten:

- er bestaat voor een lichaam een grootheid inwendige energie ( $U$ ) die uitsluitend bepaald wordt door de toestand van het lichaam;
- de wet is een bijzondere formulering van de wet van behoud van energie;
- de wet definieert „warmte” als onder invloed van een temperatuurverschil getransporteerde energie.

In de algemene warmteleer, de thermodynamica, worden behalve volume en druk ook andere eigenschappen van de materie, voor zover deze afhankelijk zijn van de temperatuur — elektrische en magnetische eigen-



schappen, oppervlaktespanning, elasticiteit, enz. — bij de eerste hoofdwet betrokken. Deze laten we in dit boek buiten beschouwing.

**23. Nadere beschouwing over de inwendige energie.** De inwendige energie  $U$  is, als toestandsgrootte, bepaald door twee van de variabelen  $P$ ,  $V$  en  $T$ . Beschouwen we  $U$  als functie van  $T$  en  $V$ , dan geldt voor een infinitesimale verandering van de toestand:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.3)$$

Om aan de beide hierin optredende differentiaalquotienten een fysische betekenis te kunnen hechten, betreden we het gebied van de moleculaire theorie, vooruitlopende op hoofdstuk VI.

We kiezen weer eerst de gastoestand van de materie. Stellen we ons de moleculen van een gas voorlopig voor als harde elastische bollen, (biljartballen-model), dan is de kinetische energie van de bewegende moleculen zeker een bestanddeel van de inwendige energie van het gas. Daar de snelheid van de moleculen, volgens de moleculaire theorie, toeneemt met de temperatuur, is de inwendige energie dus ook van de temperatuur afhankelijk. In (5.3) is dus de factor  $(\partial U/\partial T)_V \neq 0$ . Er kunnen daarnaast nog andere bijdragen tot  $U$  zijn, die van de temperatuur afhangen, in het inwendige van de moleculen. Bij twee- of meer-atomige moleculen kunnen de atomen nog vibraties uitvoeren, waarvan de trillingsenergie nog van de temperatuur kan afhangen (en er inderdaad ook van afhangt).

Het tweede differentiaalquotient in (5.3) betreft de afhankelijkheid van de inwendige energie van het volume van het gas. De fysische betekenis daarvan volgt uit de aantrekkende krachten die de moleculen ongetwijfeld op elkaar uitoefenen. Immers de vloeibare en de vaste aggregatietoestand van de materie kunnen we slechts begrijpen als we onderstellen dat er aantrekkende krachten tussen de moleculen bestaan. Bij een gas zijn de onderlinge afstanden tussen de moleculen groter dan in de vloeibare of in de vaste toestand, en blijktbaar zijn daardoor de aantrekkende krachten geringer. In hun onderlinge krachtenvelden bezitten de moleculen potentiële energieën, waarvan het bedrag in het algemeen zal toenemen met toenemende onderlinge afstand van de moleculen, dus met toeneming van het volume van het gas als geheel.

**Het experiment van Joule.** De afhankelijkheid van de inwendige energie van het volume is voor een gas het eerst onderzocht door Gay-Lussac (1807). Zijn experiment is met grote zorg in een verbeterde opstelling herhaald door Joule (1843), naar wie de proef gewoonlijk genoemd wordt.

Twee vaten A en B (fig. 20) zijn door een buis met kraan (K) met elkaar verbonden. In vat A bevindt zich een hoeveelheid gas onder hoge druk, terwijl vat B, bij gesloten kraan, leeggepompt is. De vaten zijn in een calorimeter met water geplaatst. In de calorimeter zijn tevens enige thermometers opgesteld. Als de kraan geopend wordt, verspreidt het gas zich over beide vaten. Bij de expansie naar het lege vat B verricht het gas uiteraard geen arbeid. Passen we op het expansie-proces de eerste hoofdwet (5.2) toe, dan is daarin dus  $A = 0$ . Voor dit proces is dus:

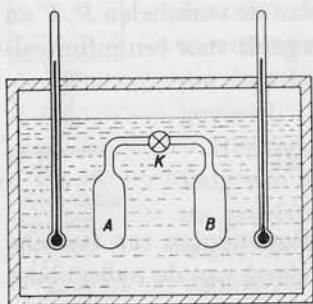


fig. 20  
Joule onderzoekt  $U = U(V)$   
voor lucht.

$Q = U_2 - U_1$

Eventuele opname of afgifte van warmte door het gas moet blijken uit een temperatuurverandering van het water in de calorimeter. Daaruit kan de grootte van  $Q$ , en dus de verandering van de inwendige energie vastgesteld worden.

Het resultaat van Joule's proef was negatief: de temperatuur van het water veranderde niet door de vrije expansie. Daaruit volgt  $Q = 0$ , en dus

$$U_2 = U_1$$

Daar het volume wel veranderd is, volgt hieruit dat de inwendige energie van het gas niet van het volume afhangt.

Deze conclusie is echter niet juist, zoals Joule zelf reeds heeft ingezien. Men mag slechts concluderen dat de afhankelijkheid van  $U$  van het volume bij een gas gering is. Immers de totale warmtecapaciteit van de calorimeter, het water en de vaten waarin het gas is opgesloten, is zeer veel groter dan die van het gas (bij Joule's experiment was het vat A gevuld met lucht onder een druk van 22 atm; de warmtecapaciteit van calorimeter, vaten en water was ongeveer duizend maal zo groot als die van het gas). Een eventuele niet grote temperatuurverandering van het gas zal daardoor een zo geringe temperatuurverandering van het water veroorzaken, dat deze niet meer behoorlijk meetbaar is. Latere metingen door andere fysici hebben kwalitatief een geringe verlaging van de temperatuur bij de expansie aangetoond, maar kwantitatief zijn die metingen weinig betrouwbaar gebleken.

De gedachtengang die tot het experiment leidde, was gebaseerd op de moleculaire theorie van gassen. Door de expansie worden de afstanden tussen de moleculen van het gas vergroot. Indien er tussen de moleculen attractiekrachten bestaan, zal bij vergroting van de onderlinge afstanden de potentiële energie van de moleculen ten opzichte van elkaar toenemen,

op kosten van de kinetische energie van de moleculen. Daardoor zal de temperatuur van het gas dalen, zodat dit warmte zal onttrekken aan het water van de calorimeter. De temperatuurdaling van het water zou dan een maat zijn voor de attractiekrachten van de moleculen.

In de thermodynamica wordt, met behulp van de tweede hoofdwet van de warmteleer — die in dit boek niet behandeld wordt — aangetoond dat men de afhankelijkheid van de inwendige energie van het volume van een stof kan *berekenen*, indien men de toestandsvergelijking van de stof kent. Met behulp daarvan wordt bewezen dat bij het *ideale* gas de inwendige energie niet van het volume afhangt, dus  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ . Omdat een werkelijk gas bij niet te hoge druk — dat is bij drukken beneden ongeveer 40 atm — zich bij benadering als een ideaal gas gedraagt, is dit in overeenstemming ermee, dat uit de proef van Joule in elk geval volgt dat de afhankelijkheid van de inwendige energie van het volume bij gassen gering is. Anderzijds is het in overeenstemming met de theoretische moleculaire definitie van het ideale gas (zie hoofdstuk VI). — Bij het ideale gas hangt  $U$  dus uitsluitend van  $T$  af. De functie  $U = U(T)$  kan echter niet uit de toestandsvergelijking afgeleid worden.

**24. Warmtecapaciteiten; soortelijke warmten.** Wordt aan een lichaam warmte toegevoerd, dan verandert in het algemeen de temperatuur ervan. De grootte van de temperatuurverandering hangt af van de omstandigheden waaronder de warmte wordt toegevoerd, dat is: van de wijze waarop wij de andere toestandsgrontheden toelaten te veranderen. Voeren we aan het lichaam de hoeveelheid warmte  $Q$  toe, en verandert daardoor de temperatuur van  $T_1$  tot  $T_2$ , dan is de verhouding  $Q/(T_2 - T_1)$  de gemiddeld per graad temperatuurstijging toegevoerde warmte. Dit noemt men de *gemiddelde warmtecapaciteit* van het lichaam onder de bepaalde omstandigheden, in het temperatuurinterval  $T_1$  tot  $T_2$ . De (instantane) *warmtecapaciteit*  $C$  is de gemiddelde warmtecapaciteit, berekend over een infinitesimaal temperatuurinterval:

$$C = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{dQ}{dT} \quad (5.4)$$

Het symbool  $dQ$  betekent hierin een infinitesimale hoeveelheid toegevoerde warmte. Het is, evenmin als de in § 16 ingevoerde infinitesimale hoeveelheid arbeid  $dA$ , een differentiaal, omdat de hoeveelheid toegevoerde warmte niet van de toestandsgrontheden van de stof afhangt.

Is de massa van het lichaam  $m$ , dan is de warmtecapaciteit per eenheid van massa de *soortelijke warmte*:

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

De soortelijke warmte is, evenals de warmtecapaciteit, slechts bepaald indien het proces waarbij de warmte wordt toegevoerd nader omschreven is. Er zijn daarom voor elke stof onbepaald veel soortelijke warmten. De twee belangrijkste gevallen voor de praktijk zijn de warmtetoevoer bij constante druk en die bij constant volume. Wordt de druk constant gehouden, dan is de *soortelijke warmte bij constante druk*:

$$c_P = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P$$

Wordt het volume tijdens de warmtetoevoer constant gehouden, dan is de *soortelijke warmte bij constant volume*:

$$c_V = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V$$

In het algemeen zijn  $c_P$  en  $c_V$  geen constanten; zij hangen elk weer van twee toestandsvariabelen af. Wel kunnen vaak, binnen een beperkt temperatuurgebied,  $c_P$  en  $c_V$  voor een bepaalde stof als constanten beschouwd worden. De soortelijke warmten worden uitgedrukt in joule/kg·°C (eventueel J/g·°C); vaak ook in cal/kg·°C. In dit laatste geval maakt men gebruik van de speciale eenheid van energie voor de warmteleer, de calorie, die we reeds eerder gedefinieerd hebben.

Voor alle materie is  $c_P > c_V$ . In de thermodynamica wordt dat bewezen.

Een onjuiste verklaring van deze betrekking tussen  $c_P$  en  $c_V$  is de volgende. Als een lichaam verwarmd wordt bij constante druk, zet het meestal uit (water is, tussen 0°C en 4°C een bekende uitzondering). Bij die uitzetting verricht het lichaam arbeid op de omgeving. De warmte die toegevoerd moet worden om bij constante druk de temperatuur één graad te verhogen, dient dus niet alleen voor het verhogen van de temperatuur, maar ook voor het verrichten van uitwendige arbeid. Daarentegen wordt de toegevoerde warmte bij constant volume uitsluitend gebruikt voor temperatuurverhoging. Daaruit zou volgen  $c_P - c_V =$  uitwendige arbeid bij de temperatuurverhoging. Echter vergeet men dan dat, bij verwarming bij constante druk, de inwendige energie nog afhankelijk is van het volume. Alleen als  $U$  niet van het volume afhangt [ $(\partial U / \partial V)_T = 0$ ], is de redenering juist. Dat is echter alleen bij het ideale gas het geval. Op dit geval heeft de bekende berekening van Robert Mayer van het mechanisch warmte-equivalent betrekking.

Voor een infinitesimaal quasi-statisch proces kunnen we de eerste hoofdwet schrijven in de gedaante:

$$dQ = dU + dA = dU + PdV$$

Beschouwen we  $U$  als functie van  $T$  en  $V$ , dan kunnen we hiervoor schrijven:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV \quad (5.5)$$

Passen we dit toe op een proces van één kg van een stof, waarbij het volume constant gehouden wordt (*isochoor* proces), dan is  $dV = 0$ , en  $dQ = c_V dT$ . Daaruit volgt:

$$c_V dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

dus

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (5.6)$$

Naast de soortelijke warmten van een stof = warmtecapaciteiten per massa-eenheid (gram of kilogram) gebruiken we in de warmteleer vaak de begrippen *molaire warmtecapaciteiten*, dat zijn de warmtecapaciteiten (bijvoorbeeld bij constant volume of bij constante druk) per grammolecuul of per kilogrammolecuul, aangegeven met  $C_V^*$  en  $C_P^*$ .

**25. Betrekking tussen de warmtecapaciteiten van een ideaal gas.** Voor het ideale gas is er een eenvoudige relatie tussen de molaire warmtecapaciteiten  $C_P^*$  en  $C_V^*$ . In dat geval is immers  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ . Volgens (5.5) en (5.6) is dan voor één kmol ideaal gas:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + PdV = C_V^* dT + PdV \quad (5.7)$$

We passen dit toe op een verandering bij constante druk (*isobarisch* proces). Dan is  $dQ = C_P^* dT$ . Voor dit proces is dus

$$C_P^* dT = C_V^* dT + PdV$$

waarin  $dV$  de volume-verandering is bij  $P = \text{constant}$ . Daar  $V = RT/P$  is  $(dV)_P = (R/P)dT$ , en dus  $PdV = RdT$ . Bijgevolg is

$$C_P^* dT = C_V^* dT + RdT$$

of ook

$$C_P^* - C_V^* = R \quad (5.8)$$

Voor de soortelijke warmten volgt hieruit:

$$c_P - c_V = R/M \quad (M = \text{molaire massa})$$

**26. Adiabatisch proces van ideaal gas.** Als een ideaal gas een quasi-statische adiabatische verandering ondergaat, is er tussen  $P$ ,  $V$  en  $T$  een be-



paald verband, dat in een betrekking tussen twee van deze variabelen uitgedrukt kan worden. In deze betrekking treden  $C_P$  en  $C_V$  op. We gaan gemakshalve uit van één kmol gas.

Volgens (5.7) is voor het ideale gas:

$$dQ = C_V^* dT + P dV \quad (5.7)$$

Hierin kunnen we  $dT$  uitdrukken in  $dP$  en  $dV$ . Immers, als we van linker- en rechterlid van de betrekking  $PV = RT$  de differentiaal nemen, is:

$$P dV + V dP = R dT$$

Substitueren we hieruit  $dT$  in (5.7), dan vinden we

$$dQ = \left( \frac{C_V^*}{R} + 1 \right) P dV + \frac{C_V^*}{R} V dP$$

Verloopt het proces adiabatisch, dan is  $dQ = 0$ , dus

$$(C_V^* + R) P dV + C_V^* V dP = 0$$

en, daar volgens (5.8)  $C_V^* + R = C_P^*$ :

$$C_P^* P dV + C_V^* V dP = 0$$

Na deling door het produkt  $C_V^* PV$  volgt hieruit

$$\frac{C_P^*}{C_V^*} \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

Voor een werkelijk gas is, binnen zekere grenzen, de verhouding  $C_P^*/C_V^* = c_p/c_v = \kappa$  vrijwel onafhankelijk van  $P$  en  $V$ . Stellen we voor een ideaal gas  $\kappa = \text{constant}$ , dan kunnen we de gevonden betrekking eenvoudig integreren:

$$\kappa \ln V + \ln P = \text{constant}$$

Hieruit volgt:

$$PV^\kappa = \text{constant} \quad (5.9)$$

Dit is de *vergelijking van Poisson* voor een adiabatisch quasi-statisch proces van een ideaal gas.

Elimineren we  $P$  of  $V$  uit (5.9) met behulp van de toestandsvergelijking  $PV = RT$ , dan vinden we de betrekkingen tussen de andere paren variabelen voor het adiabatische quasi-statische proces van het ideale gas:

$$TP^{\kappa/(1-\kappa)} = \text{constant} \quad \text{en} \quad TV^{\kappa-1} = \text{constant} \quad (5.10)$$

In § 23 is opgemerkt dat in de thermodynamica bewezen wordt dat voor een ideaal gas  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ . Daaruit volgt dat bij het vrije expansie-proces van Joule voor dit gas de temperatuur ná afloop van het proces exact even groot is als bij het begin van het proces. Daar er door het gas geen arbeid verricht is, sluit dit in dat er

tijdens het proces geen warmte aan het gas werd toegevoerd of er van wordt afgevoerd. Het proces verloopt dan dus eigenlijk adiabatisch. Dat is niet in strijd met betrekking (5.10), volgens welke de temperatuur bij een adiabatisch quasi-statisch proces moet afnemen als het volume groter wordt. Het proces van Joule verloopt immers niet quasi-statisch, en daarom gelden de betrekkingen (5.9) en (5.10) niet voor dat proces!

**27. De experimentele bepaling van  $c_P$  en  $c_V$ .** De betekenis van de grootheden  $c_P$  en  $c_V$  voor de warmteleer gaat ver uit boven de simpele omschrijving: de hoeveelheid warmte die nodig is om een lichaam één graad in temperatuur te verhogen. In de thermodynamica wordt aangetoond dat deze warmtecapaciteiten met tal van andere grootheden van de materie in verband staan. In hoofdstuk VI zullen we zien dat de moleculaire theorie van de materie een verklaring kan geven van de numerieke waarden van de soortelijke warmten. Voorts heeft het onderzoek van de soortelijke warmten bij lage temperaturen tot belangrijke quantumtheoretische beschouwingen geleid. Een zorgvuldige meting van  $c_P$  en  $c_V$  is daarom niet alleen voor technische toepassingen (zoals verwarmingsproblemen; koelmachines; stoommachines; verbrandingsmotoren) van belang, maar evenzeer voor onze kennis betreffende de bouw en de eigenschappen van de materie. We zullen daarom in het volgende enige van de belangrijkste methoden voor de meting van de soortelijke warmten uiteenzetten.

De meting van een soortelijke warmte is in beginsel een eenvoudige aangelegenheid. Het verkrijgen van een betrouwbaar en nauwkeurig resultaat is echter, in het bijzonder bij gassen, een moeizaam experimenteel werk dat aan de experimentator hoge eisen stelt. In beginsel kan men de soortelijke warmte van een gas op dezelfde wijze meten als de soortelijke warmte van een vaste stof, waarvan de gebruikelijke methode reeds bij het elementaire onderwijs in de natuurkunde uiteengezet wordt (de zogenaamde *mengingsmethode* met behulp van een calorimeter). Men sluit een zekere hoeveelheid van het gas —  $m$  gram — in een glazen of metalen vat. Vat plus inhoud worden tot een bepaalde temperatuur verwarmd, en vervolgens in een met water gevulde calorimeter van lagere temperatuur geplaatst. Uit de eindtemperatuur van het water volgt, na het aanbrengen van enige correcties voor warmteverliezen, de warmtecapaciteit van het vat plus de gasinhoud. De warmtecapaciteit van het vat kan afzonderlijk gemeten worden, waarna men de warmtecapaciteit van het gas vindt. Van het gas is, behalve de druk, ook het volume tijdens het proces gewijzigd; het vat heeft immers een volume-verandering ondergaan. Bij deze volume-verandering — in het hier gestelde geval een volume-vermindering — is er door de omgeving arbeid op het gas verricht, die het gas warmer doet worden. Brengt men daar een correctie voor aan, dan heeft men de warmtecapaciteit van het

gas bij constant volume bepaald, en, na deling door  $m$ , de soortelijke warmte  $c_V$ .

Aan deze meting is echter een principiële moeilijkheid verbonden. De massa van het te onderzoeken gas is steeds zeer veel kleiner dan de massa van het er voor benodigde vat; de warmtecapaciteit van het vat is dus veel groter dan de warmtecapaciteit van het gas; ook de warmtecapaciteiten van de calorimeter, het water en de thermometers zijn veel groter. Het gevolg is dat de meet-onnauwkeurigheden en de daarvoor te maken correcties van dezelfde orde van grootte zijn als de te meten warmtecapaciteit van het gas. De meting wordt dan vrijwel illusoir. Directe metingen van  $c_V$  van een gas zijn daarom slechts zelden uitgevoerd.

We zullen in de volgende paragraaf zien hoe  $c_V$  uit andere gemeten grootheden *berekend* kan worden.

*Meting van  $c_P$ .* De soortelijke warmte van een gas bij constante druk kan wel met grote nauwkeurigheid gemeten worden. In dit geval is het namelijk wel mogelijk de warmtecapaciteit van een voldoende grote massa gas te meten, zodat de onnauwkeurigheden en de noodzakelijke correcties van een belangrijk lagere orde van grootte zijn, dan die van de te meten grootheden. Er zijn twee methoden ontwikkeld voor de meting van  $c_P$ .

De *mengingsmethode* van Regnault berust op hetzelfde principe als de mengingsmethode voor het meten van de soortelijke warmten van vaste stoffen en vloeistoffen. Vanuit een vat, waarin een grote hoeveelheid gas zich in samengeperste toestand bevindt, laat men het gas langzaam stromen door een lange schroefvormig gewonden koperen buis, die zich in een bad van constante temperatuur  $t$  bevindt. Het gas wordt daardoor verwarmd tot de temperatuur  $t$ . Vervolgens stroomt het door een andere schroefvormig gewonden koperen buis, die zich in een calorimeter met water van lagere temperatuur bevindt. Daarna stroomt het gas in de buitenlucht uit, zo, dat de temperatuur van het uitstromende gas gelijk is aan de momentele temperatuur van de calorimeter. Indien de stroming langzaam geschiedt, mag ondersteld worden dat het gas zich voortdurend onder de constante druk van 1 atmosfeer bevindt.

Stel de warmtecapaciteit van de calorimeter is  $w$  (= waterwaarde); de begintemperatuur van de calorimeter  $t_1$ , de eindtemperatuur ervan  $t_2$ . Is tijdens de temperatuurstijging  $m$  gram gas doorgestroomd, dan volgt de soortelijke warmte  $c_P$  uit de betrekking:

$$mc_P \left( t - \frac{t_1 + t_2}{2} \right) = w(t_2 - t_1)$$

Strikt genomen is  $c_P$  hierin de over het temperatuurinterval  $t_1$  tot  $t_2$  gemiddelde waarde ( $\bar{c}_P$ ). De waarde van  $m$  wordt bepaald uit begin- en einddruk

van het gasreservoir. Natuurlijk moeten nog correcties voor warmteverliezen in rekening gebracht worden.

*De continue stroom-methode.* Men laat een continue stroom gas, van een bepaalde temperatuur, stromen langs een elektrische verwarmingsdraad, zo opgesteld, dat de in de stationnaire toestand in de draad ontwikkelde warmte uitsluitend door het gas wordt opgenomen. De temperaturen van het gas vóór het binnentreden in het verwarmingselement, en na het uit-treden ervan, worden gemeten met behulp van elektrische weerstands-thermometers. Uit de temperatuurstijging van het gas, in verband met de toegevoerde elektrische energie die in warmte is omgezet, en met de doorgestroomde massa gas, volgt de soortelijke warmte  $c_P$  van het gas.

**28. Meting van de verhouding  $c_P/c_V$ .** Indien een gas een adiabatisch proces uitvoert, wordt het proces beschreven door een betrekking tussen  $P$ ,  $V$  en  $T$  die de verhouding  $\kappa = c_P/c_V$  bevat. Voor een ideaal gas is die betrekking afgeleid in § 26 (vergelijking van Poisson). Voor een niet-ideaal gas is de betrekking ingewikkelder, maar zij bevat evenzeer de verhouding  $c_P/c_V$ . Daaruit volgt dat uit een adiabatisch verlopend proces de verhouding  $c_P/c_V$  gemeten moet kunnen worden. Door het resultaat te combineren met de gemeten waarde van  $c_P$  — volgens een der in de vorige § behandelde methoden — volgt dan  $c_V$ . Een dergelijke bepaling van  $c_V$  is zeer veel nauwkeuriger mogelijk dan een directe meting van  $c_V$ .

Er zijn verschillende methoden ontwikkeld voor de meting van de verhouding  $\kappa = c_P/c_V$ . We bespreken hier de drie meest bekende.

*Methode van Clément en Désormes* (1819). Het te onderzoeken gas bevindt zich in een groot vat, dat voorzien is van een afsluitkraan en een manometer (zie de schematische voorstelling van fig. 21; voor de manometer gebruikt men een vloeistofmanometer). De druk  $P_1$  van het gas is een weinig hoger dan de druk  $P_0$  van de atmosfeer. De temperatuur  $T_0$  ervan is gelijk aan die van de omgeving. Men opent de kraan en sluit deze onmiddellijk daarna weer. Er ontsnapt een zekere hoeveelheid gas; in de figuur is dit deel schematisch aangegeven door de arcering. Het resterende gas expandeert. Daar dit proces snel verloopt, mag men onderstellen dat

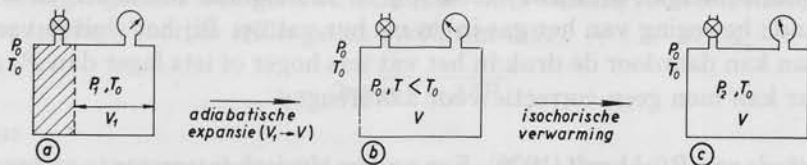


fig. 21

Meting van  $c_P/c_V$ : methode van Clément en Désormes.

de expansie adiabatisch geschiedt. Het gas koelt daardoor af; het heeft immers arbeid verricht op het uitgedreven gas. Stel dat het resterende gas oorspronkelijk in het vat een volume  $V_1$  innam. Na de expansie is het volume ervan gelijk aan het volume  $V$  van het vat; de druk ervan is nu  $P_0$  (fig. 21b). Beschouwen we het gas als ideaal gas, dan geldt voor de adiabatische expansie de vergelijking van Poisson:

$$P_1 V_1^\kappa = P_0 V^\kappa \quad (\kappa = c_P/c_V) \quad (5.11)$$

Het gas neemt vervolgens warmte op uit de omgeving, tot het weer de temperatuur  $T_0$  heeft (fig. 21c). De druk stijgt bij deze isochorische verwarming tot  $P_2$ . Vergelijken we deze derde toestand met de oorspronkelijke toestand, dan geldt, daar de temperaturen in deze toestanden gelijk zijn:

$$P_1 V_1 = P_2 V \quad (5.12)$$

Uit (5.11) en (5.12) volgt:

$$(P_1/P_2)^\kappa = P_1/P_0$$

of ook

$$\kappa = \frac{\log (P_1/P_0)}{\log (P_1/P_2)}.$$

Voor kleine waarden van  $x$  geldt  $\ln(1+x) \approx x$ . Passen we deze benadering bij de bepaling van  $\kappa$  toe, dan kunnen we schrijven:

$$\kappa = \frac{\ln(P_0/P_1)}{\ln(P_2/P_1)} = \frac{\ln[1 + (P_0 - P_1)/P_1]}{\ln[1 + (P_2 - P_1)/P_1]} \approx \frac{P_0 - P_1}{P_2 - P_1}$$

Men kan aantonen dat deze benadering ook voor een niet-ideaal gas geldt.

De simpele en tegelijk fraaie methode van Clément en Désormes heeft, voor zover het de nauwkeurigheid van de meting betreft, nog slechts historische waarde. In de meting schuilen verschillende foutenbronnen. Niet alleen verloopt het eerste gedeelte van het proces niet streng adiabatisch, maar bovendien: onmiddellijk na het sluiten van de kraan is de druk niet per se gelijk aan de druk van de omgeving. Bij het openen van de kraan stroomt het gas niet rustig uit tot de druk ervan  $P_0$  is; wegens de aanvankelijke overdruk treedt bij de kraanmond een heen- en weer-gaande beweging van het gas in en uit het vat op. Bij het sluiten van de kraan kan daardoor de druk in het vat iets hoger of iets lager dan  $P_0$  zijn. Daar kan men geen correctie voor aanbrengen.

*Methode van Rùchhardt* (1929). Een andere, fysisch interessante en tegelijk zeer simpele methode ter bepaling van  $c_P/c_V$  werd door Rùchhardt be-



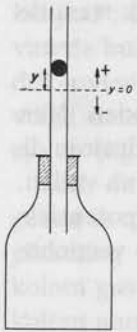


fig. 22  
Meting van  
 $c_p/c_v$  volgens  
Rüchhardt.

acht. In een fles steekt een glazen buis, waarvan de doorsnede overal nauwkeurig even groot is (fig. 22). De oppervlakte van de doorsnede van de buis zij  $A$ . In de buis past precies een stalen bol, waarvan de massa  $m$  is. Als de bol in evenwicht op het afgesloten gas rust (in de figuur op de plaats  $y = 0$  gedacht), is de druk van het gas  $P_0 + mg/A$ , als  $P_0$  de druk van de buitenlucht is, en we de wrijving tussen bol en buis verwaarlozen. Het volume van het afgesloten gas in deze evenwichtsstand zij  $V$ . Geeft men de bol een zwakke tik naar beneden, dan gaat deze in de buis een trillende beweging uitvoeren. Deze trilling is voor kleine uitwijkingen harmonisch. Dat bewijzen we als volgt.

Bij een kleine uitwijking naar boven (positieve  $y$ -richting) is de druk van het gas een klein bedrag  $dP$  geringer dan in de evenwichtsstand. De bol ondervindt dan de kracht  $F = AdP$ , naar beneden gericht ( $dP$  is negatief als  $y$  positief is). Het volume van het gas is bij uitwijking  $y$  een bedrag  $dV = yA$  groter dan in de evenwichtsstand. Tussen  $dP$  en  $dV$  is een verband. De trillingen van de bol verlopen zo snel, dat we mogen aannemen dat er in een volledige periode geen uitwisseling van warmte met de omgeving plaats kan vinden, d.w.z. het proces verloopt adiabatisch. Bovendien kunnen we de toestandsveranderingen die het gas doorloopt quasi-statisch onderstellen, omdat de variaties in  $P$  en  $V$  zo gering zijn, dat we mogen onderstellen dat het gas op ieder tijdstip in een evenwichtstoestand verkeert. De toestand van het gas verloopt dus volgens de vergelijking van Poisson:  $PV^\kappa = \text{constant}$ . Nemen we van beide leden in deze betrekking de differentiaal, dan is:

$$\kappa PV^{\kappa-1}dV + V^\kappa dP = 0 \quad \text{of} \quad \kappa P dV + V dP = 0$$

Substitueren we hierin de waarden  $dV = yA$  en  $dP = F/A$ , dan is:

$$\kappa PyA + VF/A = 0$$

Hieruit volgt voor de op de bol werkende kracht:

$$F = -(\kappa A^2 P/V)y$$

waarin  $P = P_0 + mg/A$ . Deze kracht is dus evenredig met de uitwijking  $y$  en er tegengesteld aan gericht. Dat is de voorwaarde voor een harmonische trilling. Voor de trillingstijd  $\tau$  volgt er uit:

$$\tau = 2\pi\sqrt{mV/\kappa A^2 P}$$

en dus

$$\kappa = c_p/c_v = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 P \tau^2} = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 (P_0 + mg/A) \tau^2}$$

Hierin zijn het evenwichtsvolume, de trillingstijd en de druk van de buitenlucht direct meetbare grootheden.

Een aardige variatie op de methode werd door Rinkel gevonden. Men houdt de metalen bol aanvankelijk op een plaats zo, dat de gasdruk in de fles precies gelijk is aan de atmosferische druk en laat hem daarna vallen. De maximum daling van de bol zij  $h$ . De afneming van de potentiële energie van de bol ( $= mgh$ ) is dan gelijk aan de op het gas verrichte compressie-arbeid. Deze laatste bedraagt:

$$\int_0^h F dy = \int_0^h (\kappa A^2 P_0 / V) y dy = \kappa A^2 P_0 h^2 / 2V = mgh$$

Daaruit volgt:

$$\kappa = c_P / c_V = 2mgV / A^2 P_0 h$$

Meettechnisch is deze methode te verkiezen boven die van Rùchhardt, niet alleen omdat  $h$  nauwkeuriger gemeten kan worden dan  $\tau$ , maar ook omdat de aflezingsfout van  $\tau$ , wegens het kwadratisch optreden van  $\tau$ , groter invloed heeft dan de aflezingsfout van  $h$ , die slechts in de eerste graad optreedt.

Voor beide methoden gelden echter als bezwaren: het gas is geen ideaal gas; er is in feite steeds wrijving tussen bol en buis; de processen verlopen niet strikt adiabatisch.

**29. Bepaling van  $c_P / c_V$  uit de voortplantingssnelheid van geluidsgolven.** De longitudinale golven van het geluid zijn in feite verdichtingen en verdunningen die zich in de materie voortplanten. In een gas hangt de voortplantingssnelheid van deze golven van de verhouding  $c_P / c_V$  af. Daarom is het mogelijk deze verhouding te bepalen uit de meting van de geluidssnelheid.

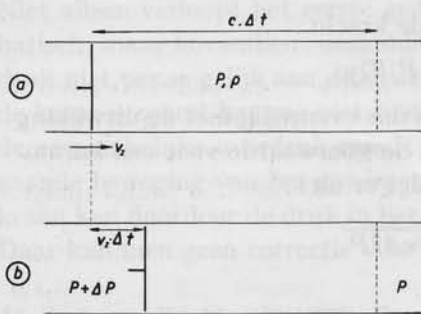


fig. 23  
Berekening geluidssnelheid.

De voortplantingssnelheid van geluidsgolven. We berekenen de voortplantingssnelheid van een verdichting, dat is van een impulsie, in een lange, met gas gevulde buis. We kunnen de verdichting veroorzaakt denken door een zuiger, die met de snelheid  $v_z$  naar rechts verplaatst wordt (fig. 23a). Stel, de druk van het gas, rechts van de zuiger, is oorspron-

kelijk  $P$ , de dichtheid ervan  $\rho$ . De oppervlakte van de dwarse doorsnee van de buis is  $A$ . De verplaatsing van de zuiger naar rechts geschiedt onder invloed van een hogere druk  $P + \Delta P$  links van de zuiger. Ten gevolge daarvan verplaatst de zuiger zich in een tijdvak  $\Delta t$  over de afstand  $v_z \cdot \Delta t$  (fig. 23b).

Stel, de snelheid waarmee de verdichting door het gas wordt doorgegeven is  $c$ . We beschouwen de gaskolom die, op het tijdstip dat de verplaatsing van de zuiger begon, de lengte  $c \cdot \Delta t$  had. De massa van deze kolom gas is  $\rho A c \cdot \Delta t$ . Na  $\Delta t$  sec is de verdichting aan het einde van de kolom aangekomen. De kolom heeft zich in die tijd dus verplaatst over de afstand  $v_z \cdot \Delta t$ . De „snelheid” van de kolom is dus  $v_z$ . Daaruit volgt dat de kolom de impulsie  $\rho A c v_z \cdot \Delta t$  heeft gekregen. Dit moet gelijk zijn aan de tijdsintegraal van de resultante van de krachten die op de kolom werken. Deze resultante is  $\Delta P \cdot A$ . Bijgevolg is

$$\Delta P \cdot A \cdot \Delta t = \rho A c v_z \cdot \Delta t$$

of

$$\Delta P = \rho c v_z \quad (5.13)$$

Anderzijds is door de compressie het oorspronkelijke volume  $V$  van de kolom verminderd met  $\Delta V = -A v_z \cdot \Delta t$ . Daar  $V = A c \cdot \Delta t$  is  $\Delta V = -A v_z \cdot V / A c = -V v_z / c$ . Hieruit volgt  $v_z = -c \cdot \Delta V / V$ . Substitueren we dit in (5.13) dan vinden we:

$$\Delta P = -\rho c^2 \cdot \Delta V / V$$

Bijgevolg

$$c^2 = -\frac{1}{\rho} \cdot V \frac{\Delta P}{\Delta V}$$

Hierin is  $-V(\Delta P / \Delta V) =$  compressiemodulus  $K$  van het gas. We kunnen dus schrijven

$$c = \sqrt{K/\rho}$$

Deze compressiemodulus moet de adiabatische compressiemodulus  $K_s$  (zie § 15) zijn. De geluidstrillingen vinden zo snel plaats, dat tijdens de compressie in een verdichting — en evenzo tijdens de expansie in een verdunning — geen warmteuitwisseling met de omgeving kan plaats vinden. De voortplantingssnelheid van het geluid is dus:

$$c = \sqrt{K_s/\rho} \quad (5.14)$$

Bij de afleiding van deze formule voor de geluidssnelheid — of algemeen voor de voortplantingssnelheid van longitudinale trillingen — hebben we geen gebruik ge-

maakt van de specifieke eigenschappen van gassen. Zij geldt daarom evenzeer voor de geluidssnelheid in een vloeistof of in een staaf.

Voor een ideaal gas, en daarmee bij benadering voor een werkelijk gas onder lage druk, kunnen we  $K_S$  berekenen uit de betrekking van Poisson  $PV^\kappa = \text{constant}$ , die in § 26 afgeleid is. Immers, differentiëren we beide leden hiervan naar  $V$ , dan is:

$$V^\kappa(\partial P/\partial V)_S + \kappa PV^{\kappa-1} = 0$$

$$(\partial P/\partial V)_S = -\kappa P/V$$

$$K_S = -V(\partial P/\partial V)_S = \kappa P$$

Voor de dichtheid  $\rho$  kunnen we schrijven  $\rho = M/V_m$ , als  $M$  = molaire massa en  $V_m$  = molaire volume bij de temperatuur  $T$  van het gas. Na substitutie in (5.14) vinden we:

$$c^2 = \kappa PV_m/M = \kappa RT/M = (c_P/c_V)RT/M$$

$$c_P/c_V = Mc^2/RT.$$

De voortplantingssnelheid van het geluid in gassen wordt eenvoudig en nauwkeurig gemeten met de bekende methode van Kundt. Een horizontaal opgestelde buis is aan één einde gesloten. Aan het andere einde bevindt zich een zuiger die in trilling gebracht kan worden in de richting van de as van de buis. De buis wordt met het te onderzoeken gas gevuld, terwijl er tevens een kleine hoeveelheid licht poeder (bijv. stuifmeel) in gestrooid is. De gaskolom kan in staande trilling gebracht worden door de evenwichtsstand van de trillende zuiger geschikt te kiezen. Zodra een staande trilling optreedt, wordt het poeder in de knopen van die trilling opgehoopt. De afstand van twee knopen is de helft van de golflengte. De voortplantingssnelheid is gelijk aan het produkt van de golflengte en de frequentie van de trilling.

*Voorbeeld:  $c_P/c_V$  van lucht.* Bij 15°C en 1 atm is de geluidssnelheid in droge lucht 340,3 m/s. Stellen we de samenstelling van lucht op  $\frac{2}{5}$  deel stikstof en  $\frac{1}{5}$  deel zuurstof, dan kunnen we de gemiddelde molaire massa van lucht stellen op  $\frac{2}{5} \times 28 + \frac{1}{5} \times 32 = 28,8$  kg/kmol. We vinden:

$$c_P/c_V \approx 28,8 \times (340,3)^2 / (8,3 \times 10^3 \times 288) \approx 1,4$$

**30. Confrontatie van de gemeten waarden van  $c_P$  en  $c_V$ .** In de tabel van deze paragraaf zijn de experimenteel bepaalde waarden van de soortelijke warmten van een aantal gassen, vaste stoffen en vloeistoffen bij de temperatuur van 15°C en de druk van 1 atm opgenomen. De meetresultaten zijn voor de soortelijke warmten uitgedrukt in calorieën per gram; voor

de molaire warmtecapaciteiten in calorieën per mol, in overeenstemming met het meest voorkomende gebruik. Prefereert men de resultaten in joule per kmol, dan dienen de uitkomsten vermenigvuldigd te worden met  $4,1868 \times 10^3$ . — Onderlinge vergelijking van de waarden leidt tot verrassende resultaten.

*Soortelijke warmten van gassen.* Voor gassen zijn vermeld de gemeten waarden van  $c_P$ , van  $\kappa = c_P/c_V$  en van de daaruit berekende waarden van  $c_V$ . Daarnaast zijn vermeld de molaire warmtecapaciteiten  $C_P^*$  en  $C_V^*$ , verkregen door  $c_P$  en  $c_V$  te vermenigvuldigen met de molaire massa's. In de laatste kolom is de waarde van  $C_P^* - C_V^*$  opgenomen, om deze te kunnen vergelijken met de voor ideale gassen geldende betrekking  $C_P^* - C_V^* = R = 1,986 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$ . Aan deze betrekking blijken de werkelijke gassen met goede benadering te voldoen (althans bij  $15^\circ\text{C}$  en 1 atm).

Groepeert men de gassen in éénatomige gassen, twee-atomige gassen en meer-atomige gassen, zoals in de tabel is gedaan, dan levert onderlinge vergelijking van de molaire warmtecapaciteiten en van de verhouding  $c_P/c_V$  merkwaardige resultaten.

*Eénatomige gassen* (edelgassen en metaaldampen). Voor deze is de verhouding  $c_P/c_V$  steeds ongeveer 1,66. Maar ook:  $C_P^*$  is voor deze gassen steeds ongeveer  $5 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$ , terwijl  $C_V^* \approx 3 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$  is. (Nauwkeurige metingen van  $c_P$  zijn tot nu toe slechts voor helium en voor argon bekend.)

*Twee-atomige gassen.* Voor deze gassen is  $c_P/c_V$  steeds ongeveer 1,4; terwijl  $C_P^* \approx 7 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$  en  $C_V^* \approx 5 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$ . Er zijn echter uitzonderingen op deze regel; het in de tabel opgenomen chloorgas is daar een voorbeeld van.

*Meer-atomige gassen.* Hiervoor is  $c_P/c_V \approx 1,3$ ;  $C_P^* \approx 9 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$ ;  $C_V^* \approx 7 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$ . Er zijn echter vele uitzonderingen; in de tabel vallen er twee op:  $\text{SO}_2$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Op grond van de molaire warmtecapaciteiten kan men de gassen in het algemeen dus kennelijk in drie groepen verdelen. De fenomenologische warmteleer kan hier geen verklaring voor geven. Dat kan zij niet omdat de moleculaire opbouw van de stof niet meer tot het domein van een macroscopische theorie behoort. In het volgende hoofdstuk zullen we zien dat de moleculaire theorie over de gassen inderdaad opheldering geeft van de geconstateerde regelmatigheden in de soortelijke warmten van de gassen. Het is een van de triomfen van de molecuulair-kinetische gastheorie. Er zij echter nadrukkelijk op gewezen dat de in de tabel opgenomen waarnemingsresultaten slechts metingen bij kamertemperatuur geeft. Zowel bij zeer lage als bij hoge temperaturen treden aanzienlijke afwijkingen van de gevon-



## SOORTELIJKE WARMTEN EN MOLAIRE WARMTECAPACITEITEN

15°C 1 atm	Relatieve molecuul massa	$c_p$ (gemeten) cal/g	$\alpha$ = $c_p/c_v$ (gemeten)	$c_v$ = $c_p/\alpha$	$C_p^*$ = $M c_p$ cal/mol	$C_v^*$ = $M c_v$ cal/mol	$C_p^* - C_v^*$
<i>Gassen</i>							
He	4,003	1,24	1,66	0,747	4,96	2,99	1,97
Ne	20,182		1,64				
Ar	39,942	0,125	1,66	0,075	5,00	2,99	2,01
Kr	83,80		1,68				
Xe	131,2		1,66				
Hg-damp (360°C)	200,60		1,67				
Na-damp (800°C)	22,990		1,68				
H <sub>2</sub>	2,016	3,389	1,410	2,404	6,83	4,85	1,98
N <sub>2</sub>	28,016	0,2477	1,404	0,177	6,94	4,96	1,98
O <sub>2</sub>	31,999	0,2178	1,401	0,155	6,97	4,96	2,01
Cl <sub>2</sub>	70,910	0,1149	1,355	0,085	8,14	6,03	2,11
CO	28,010	0,2478	1,404	0,177	6,94	4,96	1,98
NO	30,007	0,2329	1,400	0,166	6,99	4,98	2,01
HCl	36,463	0,1939	1,41	0,137	7,07	4,99	2,08
CH <sub>4</sub>	16,043	0,5284	1,31	0,403	8,48	6,47	2,01
NH <sub>3</sub>	17,032	0,5232	1,310	0,399	8,91	6,80	2,11
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,054	0,3592	1,255	0,286	10,08	8,02	2,06
H <sub>2</sub> S	34,081	0,2533	1,32	0,192	8,63	6,54	2,09
CO <sub>2</sub>	44,010	0,1989	1,304	0,153	8,75	6,73	2,02
N <sub>2</sub> O	44,015	0,2004	1,303	0,154	8,82	6,78	2,04
SO <sub>2</sub>	64,064	0,1516	1,29	0,117	9,71	7,49	2,22
<i>Vaste stof</i>							
Al	26,98	0,214			5,77	5,45	
Ni	58,69	0,105			6,16	6,00	
Cu	63,54	0,0921			5,85	5,65	
Ag	107,875	0,0558			5,91	5,78	
Pt	195,22	0,0324			6,32	6,09	
Au	197,0	0,0312			6,13	5,95	
Pb	207,20	0,0306			6,34	5,98	
B	10,82	0,307			3,32		
C-diamant	} 12,011	0,12			1,44		
C-grafiet		0,17			2,04		
<i>Vloeistof</i>							
water	18,015	0,9997			18,01		
CHCl <sub>3</sub>	119,384	0,234			27,94		
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	74,123	0,540			40,03		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94,113	0,561			52,80		
kwik	200,60	0,0332			6,67		

den regels op. We zullen daar in het volgende hoofdstuk nader op ingaan.

*Soortelijke warmte van vaste stoffen.* Van vaste stoffen kan men uiteraard langs directe weg slechts  $c_P$  meten. Met behulp van betrekkingen die in de thermodynamica afgeleid worden, kan men uit  $c_P$ , in verband met andere grootheden van de stof, de waarde van  $c_V$  berekenen. In de tabel zijn de waarden van  $c_P$ , van  $C_P^*$  en van  $C_V^*$  beperkt tot de vaste chemische elementen. Hier valt onmiddellijk op dat  $C_V^*$  ongeveer de waarde 6 cal/mol · °K heeft. Dit feit staat bekend als de *regel van Dulong en Petit* (1819) voor de vaste elementen. Men ziet uit de tabel tevens dat er sterk afwijkende uitzonderingen zijn, waarvan hier borium en koolstof (zowel in de gedaante van diamant als in die van grafiet) vermeld zijn. In het volgende hoofdstuk zal blijken dat de moleculaire theorie ook van de regel van Dulong en Petit rekenschap kan geven.

*Soortelijke warmte van vloeistoffen.* Ook van vloeistoffen kan men  $c_V$  niet door directe meting vaststellen. In de tabel zijn slechts de waarden van  $c_P$  en van  $C_P^*$  voor enkele vloeistoffen opgenomen. Uit deze enkele voorbeelden ziet men dat er bij vloeistoffen geen regelmaat in de soortelijke warmten vastgesteld kan worden. Daar kan ook de moleculaire theorie weinig commentaar op geven.

*Afhankelijkheid van de temperatuur.* Voor de meeste stoffen is de soortelijke warmte sterk afhankelijk van de temperatuur. Afgezien van enige bijzondere gevallen, neemt de soortelijke warmte toe met stijgende temperatuur, evenwel in verschillende temperatuurgebieden op zeer verschillende wijzen, en bovendien voor verschillende chemische stoffen verschillend. Op deze aangelegenheid gaan we hier niet verder in; in het volgende hoofdstuk zullen althans enige aspecten van deze afhankelijkheid nader ter sprake komen. In onderstaande tabellen zijn als voorbeelden enige gemeten waarden van  $C_P^*$  voor waterstofgas en voor diamant bij uiteenlopende temperaturen vermeld.

WATERSTOF (H <sub>2</sub> )			DIAMANT (C)	
temp. °C	$C_P^*$ cal/mol	$c_P/c_V$	temp. °C	$C_P^*$ cal/mol
-181	5,32	1,597	+15	1,46
+15	6,83	1,410	100	2,28
100	6,91	1,404	500	4,59
600	7,26	1,377	1000	6,12
1000	7,54	1,358		
2000	8,24	1,318		

**31. De absolute temperatuurschaal of kelvinschaal.** Nu in dit hoofdstuk de eerste hoofdwet is opgesteld, en daarmee het begrip „toegevoerde warmte” gedefinieerd is, kunnen we een nadere uiteenzetting geven over de absolute temperatuurschaal. In hoofdstuk I (§ 8) kon deze slechts vermeld worden, terwijl in het voorgaande deze schaal reeds gebruikt is, vooruitlopende op het bewijs dat de avogadro-schaal identiek is met de kelvinschaal. De principieel belangrijke betekenis van de kelvinschaal is, zoals in § 8 werd gezegd, dat zij onafhankelijk is van de specifieke eigenschappen van enige reële of geïdealiseerde materie.

Stel, voor een willekeurig gekozen lichaam zijn twee verschillende isothermen in een  $P, V$ -diagram vastgesteld. De bijbehorende temperaturen  $\theta_1$  en  $\theta_2$  denken we ons gemeten met een empirische temperatuurschaal. De gedaante van deze isothermen

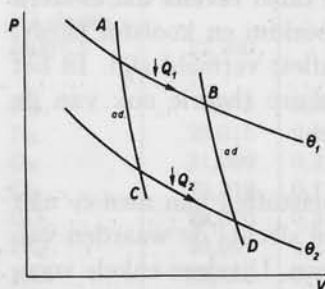


fig. 24

Twee isothermen en twee adiabaten van een willekeurig lichaam:  $Q_1/Q_2 = f(\theta_1)/f(\theta_2)$ .

worden toegevoerd. De hoeveelheden  $Q_1$  en  $Q_2$  hangen natuurlijk af van de aard van het lichaam en van de begin- en eindtoestanden A, B, C, D van het lichaam.

Men kan echter bewijzen, met behulp van de wetten van de thermodynamica, dat de verhouding  $Q_1/Q_2$  uitsluitend van de temperaturen afhangt, en wel zo, dat:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(\theta_1)}{f(\theta_2)}$$

Deze verhouding hangt dus niet meer af van de keuze en van de massa van het lichaam en ook niet van de begin- en eindtoestanden ervan, mits A en C op éénzelfde adiabaat liggen en B en D op éénzelfde andere adiabaat van het lichaam.

Men definieert nu een nieuwe temperatuurschaal door  $f(\theta_1) = T_1$  en  $f(\theta_2) = T_2$  te stellen, zodat

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (5.15)$$

Deze schaal, waarop de temperaturen worden gesymboliseerd door de letter  $T$ , wordt de *absolute temperatuurschaal of kelvinschaal* genoemd. Door betrekking (5.15) is slechts de verhouding van de temperaturen vastgelegd; de definitie moet nog worden aangevuld door één bepaalde temperatuur door een willekeurig te kiezen getal te definiëren. Dat gebeurt (sedert 1954) door de temperatuur van het tripelpunt van water te kenmerken door het getal 273,16 graden Kelvin. Voor de temperaturen  $T$  en  $T_3 = 273,16^\circ\text{K}$  geldt dus:

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{T}{273,16} \quad (5.16)$$

waarin  $Q$  en  $Q_3$  de hoeveelheden warmte zijn, nodig om, respectievelijk bij een temperatuur  $T$  en bij de tripelpuntstemperatuur  $T_3$  van water, het lichaam isothermisch over te voeren van het snijpunt met de éne adiabaat tot het snijpunt met de andere adiabaat. Daaruit volgt:

$$T = \frac{Q}{Q_3} \times 273,16^\circ\text{K} \quad (5.17)$$

Volgens deze definitie kan de temperatuur dus gemeten worden door de meting van de toe te voeren hoeveelheden warmte bij twee isothermische processen, de ene bij de te meten temperatuur, de andere bij de tripelpuntstemperatuur van water. Het lichaam waar de grootheden  $Q$  betrekking op hebben kan een willekeurig gekozen thermometerlichaam zijn; het kan ook het lichaam zijn waarvan men de temperatuur wil meten. Op het eerste gezicht lijkt deze methode om de temperatuur te meten weinig geschikt; het blijkt echter experimenteel uitvoerbaar. In het gebied beneden  $1^\circ\text{K}$  is het zelfs een bij uitstek geschikte methode. Overigens tast de kwestie van praktische hanteerbaarheid de principiële betekenis van de absolute schaal niet aan.

**Identiteit van absolute schaal en ideale gasschaal.** Belangrijk is nu verder dat de ideale gasschaal of avogadroschaal, in het gebied waar deze gedefinieerd is (dat is boven ongeveer  $1^\circ\text{K}$ ; zie § 8), identiek is met de absolute kelvinschaal. Om dat te

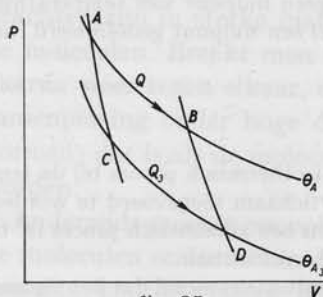


fig. 25

Twee isothermen en twee adiabatën van 1 kmol ideaal gas  $Q/Q_3 = \theta_A/\theta_{A3}$ .

bewijzen beschouwen we twee isothermen AB en CD en twee adiabatën AC en BD van 1 kmol van een ideaal gas in het  $P, V$ -diagram (fig. 25). De temperaturen van de isothermen, beide gemeten op de avogadroschaal, zijn  $\theta_A$  en  $\theta_{A3}$  = tripelpuntstemperatuur van water. De toe te voeren warmte bij de isothermische overgang van A naar B is, volgens de eerste hoofdwet:

$$Q = U_B - U_A + \int_A^B P dV$$

Hierin is  $U_A = U_B$ , omdat bij een ideaal gas de inwendige energie uitsluitend van de temperatuur afhangt. Juist omdat de avogadroschaal aan de hand van het ideale gas gedefinieerd is,

geldt voor dit gas  $P = R\theta_A/V$ ; dus:

$$Q = R\theta_A \int_A^B dV/V = R\theta_A \ln V_B/V_A$$

Analoog vinden we

$$Q_3 = R\theta_{A3} \ln V_D/V_C$$

Daaruit volgt:

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\theta_A}{\theta_{A3}} \times \frac{\ln V_B/V_A}{\ln V_D/V_C} \quad (5.18)$$

We bewijzen nu  $V_B/V_A = V_D/V_C$ . Daar AC een adiabaat is, geldt volgens Poisson:

$$P_A V_A^\gamma = P_C V_C^\gamma$$

of ook.

$$(R\theta_A/V_A)V_A^\alpha = (R\theta_{A3}/V_C)V_C^\alpha$$

$$\theta_A V_A^{\alpha-1} = \theta_{A3} V_C^{\alpha-1}$$

Evenzo is:

$$\theta_A V_B^{\alpha-1} = \theta_{A3} V_D^{\alpha-1}$$

Delen we de overeenkomstige leden van deze twee betrekkingen op elkaar, dan vinden we:

$$V_B/V_A = V_D/V_C$$

Hiermee gaat (5.18) over in:

$$Q/Q_3 = \theta_A/\theta_{A3} = \theta_A/273,16$$

als  $\theta_{A3} = 273,16$  graden gedefinieerd wordt. Daaruit volgt:

$$\theta_A = (Q/Q_3) \times 273,16 \text{ avogadro-graden}$$

en dit is identiek met (5.17) voor  $\theta_A = T$ . De avogadrotemperatuur is dus gelijk aan de kelvintemperatuur.

In het gebied waar de ideale gasschaal gedefinieerd is, kunnen we bijgevolg de absolute temperatuur meten met een gasthermometer.

**Het absolute nulpunt.** Op de avogadroschaal is er geen nulpunt van temperatuur, zoals in § 8 betoogd is. Op de kelvinschaal is er wel een nulpunt gedefinieerd, het absolute nulpunt. Uit (5.17) volgt namelijk:

$$Q = Q_3 \times \frac{T}{273,16}$$

Voor  $T = 0$  is  $Q = 0$ . Voor het uitvoeren van een isothermisch proces bij de temperatuur  $T = 0$  behoef dus geen warmte aan een lichaam toegevoerd te worden. Dat betekent dat het isothermisch proces dan tevens een adiabatisch proces is: bij het absolute nulpunt zijn een isotherm en een adiabaat identiek.

We merken nog op dat in de thermodynamica wordt aangetoond dat het nimmer zal gelukken door één enkel proces een lichaam af te koelen tot het absolute nulpunt. Dat zou slechts mogelijk zijn door een oneindige reeks van processen die dan geleidelijk tot het absolute nulpunt zouden voeren. Het is echter in principe wel mogelijk de temperatuur  $T = 0$  willekeurig dicht te benaderen.



## HOOFDSTUK VI

### MOLECULAIR-KINETISCHE THEORIE VAN DE MATERIE

**32. Inleiding.** Een groot aantal ervaringsfeiten heeft de fysici tot de overtuiging geleid dat de materie niet een homogene continue massa is, maar dat elk lichaam — vast, vloeibaar of gasvormig — een stelsel is van kleine partikels, de zogenaamde moleculen. De moleculen zijn de kleinste zelfstandige bestaansvormen van een chemische stof, die niet verder gedeeld kunnen worden, zonder de chemische aard ervan te veranderen.

De moleculen oefenen onderling krachten op elkaar uit. In de eerste plaats moeten we aantrekkende krachten onderstellen om het bestaan van de vaste aggregatietoestand te kunnen begrijpen. Die aantrekkende krachten zijn in sterke mate afhankelijk van de onderlinge afstand van de moleculen. Breekt men een stuk ijzer door, en legt men de stukken daarna weer tegen elkaar, dan hechten zij niet weer aaneen. Slechts na samenpersing onder hoge druk kunnen de delen weer één geheel gaan vormen; dat is als de moleculen weer voldoende dicht bij elkaar gebracht worden.

Anderzijds moeten we ook het bestaan van afstotende krachten tussen de moleculen onderstellen. Indien er slechts aantrekkende krachten zouden zijn, zou de materie onsamendrukbaar moeten zijn. Alle materie is echter samendrukbaar. Uit het feit dat er zeer grote krachten nodig zijn om het volume van een stof in de vaste en ook in de vloeibare fase te verkleinen, volgt dat die afstotende krachten bij zeer dichte nadering van de moleculen tot elkaar, groot zijn. Blijkbaar is het zo, dat met toenemende onderlinge afstand tussen twee moleculen, de afstotende krachten sneller afnemen dan de aantrekkende krachten.

In de gasvormige fase van de materie is de onderlinge krachtwerking van de moleculen weinig opvallend. In een gas bevinden de moleculen zich echter op veel grotere afstanden van elkaar dan in de vaste of de vloeibare toestand; immers de dichtheid van de gasvormige fase is veel kleiner dan die van de andere fasen. Het feit dat een hoeveelheid gas die in een ruimte geleid wordt, zich in korte tijd over de gehele ruimte verspreidt, zou men als een aanwijzing kunnen beschouwen dat in de gastoestand de moleculen elkaar juist sterk afstoten. De afstotende krachten zouden dan eventueel aantrekkende krachten sterk overheersen. Daar staat echter het feit tegen-

over dat men in de wereldruimte zelfstandig samenhangende gasmassa's kent, die niet door een wand omgeven zijn. Daaruit volgt dat de gasmoleculen wel aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen, die in dit geval een waarneembaar effect sorteren, omdat er een zeer groot aantal gasmoleculen bijeen is.

De uit zichzelf optredende expansie die een gas vertoont als het een groter volume ter beschikking krijgt, moet dus aan een andere oorzaak toegeschreven worden. Men onderstelt dat de moleculen in de materie steeds in beweging zijn. Deze hypothese, die, zoals we nog zullen zien, experimenteel bevestigd is, is de grondslag van de *moleculair-kinetische theorie van de materie* (kinetica = leer van de beweging; van het Griekse kinein = bewegen). Deze theorie, waarin de beweging van de moleculen volgens de wetten van de mechanica onderzocht wordt, geeft een verklaring van een groot aantal fysische verschijnselen; zij geeft in het bijzonder een vrijwel volledig inzicht in de warmte-verschijnselen.

In een gas is de dichtheid — dat is de massa per volume-eenheid — gering in vergelijking met die in de vloeistoestand of de vaste toestand van de materie. De onderlinge afstanden tussen de moleculen zijn daar dus relatief groot. We stellen ons daarom voor dat in een gas de bewegingen van de moleculen weinig of geen invloed ondergaan van de aantrekkende krachten tussen de moleculen onderling. Wel zullen de snelheden sterk van grootte en van richting gewijzigd worden bij botsingen tussen de moleculen onderling en bij botsingen tegen de wanden van het vat. De krachten die de moleculen bij die botsingen ondervinden zijn eigenlijk afstotende krachten.

In de vaste aggregatietoestand zijn de moleculen blijkbaar min of meer aan vaste evenwichtsplaatsen gebonden. De moleculen zullen in dit geval slechts trillingen om die evenwichtsplaatsen uit kunnen voeren.

In een vloeistof zijn de moleculen niet meer aan vaste plaatsen gebonden. Hun bewegingen worden echter toch sterk bepaald door de onderlinge aantrekkingskrachten. De vloeibare fase van de materie is overigens voor moleculair-theoretische beschouwingen nog steeds een moeilijk toegankelijk gebied.

In het volgende zullen we in de eerste plaats de gasvormige fase van de materie vanuit moleculair-kinetisch standpunt onderzoeken. De geringe wisselwerking tussen de moleculen onderling maakt namelijk het gas voor theoretische onderzoeken het meest toegankelijk.

**33. Inwendige energie. — Oorzaak van de druk van een gas.** In het vorige hoofdstuk is in § 20-24 het begrip inwendige energie van een lichaam geïntroduceerd. Op grond van de moleculaire hypothese zullen de kinetische energie en de potentiële energie van de moleculen ten opzichte van

elkaar als twee vormen van deze inwendige energie beschouwd moeten worden. Er kunnen daarnaast natuurlijk nog andere — onbekende — vormen van inwendige energie zijn, in het inwendige van de moleculen. In de eerste hoofdwet van de warmteleer (§ 22):

$$Q = U_2 - U_1 + A$$

is de term  $U_2 - U_1$  de verandering die de inwendige energie van het beschouwde lichaam tussen begin- en eindtoestand van een proces ondergaat. Beschouwen we de moleculen als lichamen waarvan de inwendige structuur niet verandert, dan is het verschil  $U_2 - U_1$  uitsluitend gelijk aan de som van de veranderingen van de kinetische en de potentiële energie van de moleculen.

Bij een ideaal gas is de inwendige energie onafhankelijk van het volume van het gas (zie § 23). In de moleculaire voorstelling zou dat corresponderen met een gas, waarvan de moleculen geen aantrekkende of afstotende krachten op elkaar uitoefenen behalve bij onderlinge botsingen. De moleculen hebben dan geen potentiële energie ten opzichte van elkaar, zodat hun onderlinge afstanden, en dus het door het gas ingenomen volume, geen invloed hebben op de inwendige energie. Als we onderstellen dat de mutuele krachten tussen de moleculen sterk afnemen met toenemende afstand, dan zou, bij geringe dichtheid van het gas, inderdaad de onderlinge krachtwerking tussen de moleculen verwaarloosd kunnen worden. Met veranderingen van hun potentiële energie hoeft dan geen rekening gehouden te worden. Dat stemt overeen met het ervaringsfeit dat de werkelijke gassen zich beter conformeren met het theoretische ideale gas, naarmate de dichtheid ervan geringer is. We zullen in het volgende zien dat de wet van Boyle en Gay-Lussac inderdaad uit de moleculaire hypothese verklaard wordt.

Bevindt een gas zich in een vat, dan oefent het een druk uit op de wanden daarvan. De hypothese dat de moleculen van het gas voortdurend in beweging zijn, geeft direct een kwalitatieve verklaring van die druk. Bij de botsing van een molecuul tegen de wand, oefent het daar een kracht op uit. De krachten die door alle moleculen worden uitgeoefend op een wanddeel, gelijk aan de eenheid van oppervlakte, moeten dan de druk veroorzaken. In § 35 wordt die druk kwantitatief onderzocht. Deze verklaring van de gasdruk wordt gesteund door de volgende overweging. Als een gas, dat zich binnen een ruimte van constant volume bevindt, verwarmd wordt, neemt de door het gas uitgeoefende druk toe. De verwarming van het gas is een gevolg van de toevoer van energie. Deze energie vinden we terug in een toeneming van de kinetische energie van de moleculen. Als de snelheden van de moleculen toenemen, zullen de moleculen per

tijdseenheid vaker de wand treffen en daar bovendien heftiger tegen botsen.

**34. Het primitieve moleculaire gas-model.** Ten behoeve van *kwantitatieve* beschouwingen dienen we de hypothetische eigenschappen van de moleculen nader te preciseren; we moeten een moleculair gas-model ontwerpen. Het doel van de kinetische gastheorie kunnen we dan als volgt omschrijven. Met behulp van de wetten van de mechanica trachten we, uitgaande van het ontworpen gasmodel, macroscopisch meetbare grootheden — zoals druk, temperatuur, soortelijke warmte, viscositeit, warmtegeleiding — te berekenen. De berekende waarden kunnen vergeleken worden met de experimenteel gevonden waarden. Daaruit kunnen we afleiden in hoeverre het gasmodel juist is, en in hoeverre het gewijzigd of aangevuld moet worden.

We baseren ons voorlopig op het volgende model. De moleculen zijn harde, elastische, volkomen gladde bollen, die met zekere snelheden door de ruimte van het vat bewegen. Het aantal moleculen onderstellen we zeer groot; hun afmetingen, in vergelijking met de afmetingen van het vat, zeer klein. Voor de moleculaire bewegingen is er geen richtingsvoorkeur; de invloed van de zwaartekracht laten we buiten beschouwing. De moleculen botsen herhaaldelijk tegen elkaar. In het algemeen zijn dat scheve botsingen; de snelheden na de botsing hangen o.a. af van de botsingsrichting. We mogen dus onderstellen dat de snelheden van de moleculen voor wat betreft hun grootte waarden tussen nul en oneindig kunnen hebben. We zeggen dat de moleculaire beweging ongeordend of chaotisch is. De onderstelling dat de bollen glad zijn, houdt in dat de bollen bij botsing geen tangentiële krachten op elkaar uitoefenen. Eventuele rotaties van de bollen worden dus door de onderlinge botsingen niet gewijzigd. De moleculen oefenen geen aantrekkende of afstotende krachten op elkaar uit, behalve bij botsingen. Men noemt dit model wel het biljartballenmodel.

De botsingen van de moleculen tegen de wanden van het vat onderstellen we eveneens volkomen elastisch. Als ze niet-elastisch zouden zijn, zouden de moleculen bij elke botsing een gedeelte van hun kinetische energie aan de wand overdragen, en zo tenslotte tot rust komen, in tegenstelling tot ons uitgangspunt.

De onderstelling dat de afmetingen van de moleculen zeer klein zijn, betekent dat het gezamenlijke volume van de moleculen verwaarloosbaar klein is ten opzichte van het volume van het vat. We beschouwen de moleculen daarom als puntmassa's. De mechanische wetten betreffende de translaties van de moleculen hebben betrekking op de beweging van hun massamiddelpunten. Door de moleculen te beschouwen als punt-

massa's is de gehele ruimte van het vat toegankelijk voor de massamiddelpunten.

**35. Berekening van de druk voor het primitieve gasmodel.** We beschouwen een plat oppervlakte-deel  $dS$  van de wand van het vat waarin het gas is opgesloten. Op  $dS$  treffen voortdurend, in allerlei richtingen, moleculen die een snelheidscomponent loodrecht op  $dS$  hebben. We kiezen de richting loodrecht op  $dS$  als  $x$ -richting van een rechthoekig coördinatenstelsel (fig. 26). De componenten van de snelheid  $c$  van een molecuul zullen we  $u, v, w$  noemen. De massa van elk molecuul is  $m$ .

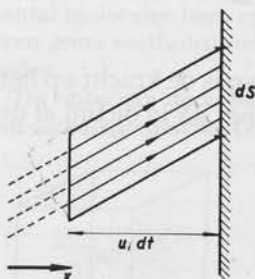


fig. 26  
Berekening van de  
gasdruk op de wand.

We verdelen de moleculen in snelheidsgroepen. De moleculen van groep  $i$  hebben snelheidscomponenten, gelegen tussen  $u_i$  en  $u_i + du_i$ ;  $v_i$  en  $v_i + dv_i$ ;  $w_i$  en  $w_i + dw_i$ . Het aantal moleculen per volume-eenheid zij  $n$ ; het aantal moleculen per volume-eenheid van groep  $i$  zij  $n_i$ . Dan is dus  $\sum n_i = n$ .

De moleculen die  $dS$  in het tijdvak  $dt$  treffen, en die tot groep  $i$  behoren, bevinden zich bij het begin van tijdinterval  $dt$  in een scheve cilinder, waarvan  $dS$  het grondvlak is, en waarvan de hoogte  $u_i dt$  is (uiteraard betreft dit alleen groepen waarvoor  $u_i > 0$  is). De inhoud van deze cilinder is  $u_i dt dS$ . Het aantal moleculen van groep  $i$  binnen deze cilinder bedraagt  $n_i u_i dt dS$ . In het tijdvak  $dt$  botsen deze moleculen tegen wanddeel  $dS$  met een snelheidscomponent  $u_i$  loodrecht op  $dS$ .

Vóór de botsing is de  $x$ -component van de impulsie van een molecuul  $mu_i$ ; ná de botsing is die component  $-mu_i$ . De  $y$ - en  $z$ -componenten blijven ongewijzigd. De verandering van de impulsie van het molecuul is dus  $-2mu_i$ ; die van het wanddeel dus  $+2mu_i$ . In het tijdvak  $dt$  wordt dus aan  $dS$  door de moleculen van groep  $i$  overgedragen de impulsie

$$n_i u_i dt dS \cdot 2mu_i = 2n_i m u_i^2 dS dt$$

Door de moleculen van alle groepen, waarvan  $u_i$  positief is, wordt in  $dt$  aan  $dS$  overgedragen de impulsie

$$\sum_{u_i > 0} 2n_i m u_i^2 dS dt \quad (6.1)$$

Er zijn uiteraard per volume-eenheid evenveel moleculen met positieve  $u_i$  als met negatieve  $u_i$ :

$$\sum_{u_i > 0} n_i u_i^2 = \sum_{u_i < 0} n_i u_i^2$$



Daaruit volgt

$$\sum_{u_i > 0} n_i u_i^2 = \frac{1}{2} \sum n_i u_i^2$$

als de sommering in het tweede lid over *alle groepen* van moleculen geschiedt, ongeacht de richting van  $u_i$ .

Hiermee gaat (6.1) voor de aan  $dS$  in  $dt$  overgedragen impulsie over in:

$$\sum_{u_i > 0} 2n_i m u_i^2 dS dt = \sum n_i u_i^2 m dS dt$$

Is de macroscopisch meetbare druk op de wand  $P$ , dan is de kracht op het beschouwde wanddeel  $P dS$ . Door deze kracht ontvangt  $dS$  in de tijd  $dt$  de impulsie  $P dS dt$ . Hieruit volgt:

$$P dS dt = \sum n_i u_i^2 m dS dt$$

$$P = \sum n_i u_i^2 m$$

We stellen vervolgens  $\sum n_i u_i^2 = n \bar{u}^2$ , waarin  $n$  = totale aantal moleculen per volume-eenheid. Dan is  $\bar{u}^2$  het gemiddelde van de kwadraten van de  $x$ -componenten van de snelheden van de moleculen (dit *gemiddelde snelheidskwadraat* zorgvuldig te onderscheiden van  $\bar{u}^2$ , het kwadraat van de gemiddelde snelheid!).

Er is voor de moleculen geen richtingsvoorkeur ondersteld. Gemiddeld over het grote aantal moleculen mogen we daarom stellen dat op elk tijdstip geldt:

$$\bar{u}^2 = \bar{v}^2 = \bar{w}^2$$

Voorts geldt, daar  $u^2 + v^2 + w^2 = c^2$ :

$$\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2 = \bar{c}^2$$

Daaruit volgt  $\bar{u}^2 = \frac{1}{3} \bar{c}^2$ , en dus  $\sum n_i u_i^2 = n \bar{u}^2 = \frac{1}{3} n \bar{c}^2$ . We vinden hiermee:

$$P = \frac{1}{3} n m \bar{c}^2 = \frac{2}{3} \cdot n \cdot \frac{1}{2} m \bar{c}^2 \quad (6.2)$$

Hierin is  $n$  het aantal moleculen per volume-eenheid. Het resultaat is dus: *de door het gas uitgeoefende druk is twee-derde van de totale kinetische energie van translatie van de moleculen in de volume-eenheid.*

Is het volume van het gas  $V$ , en het aantal moleculen daarin  $N$ , dan is  $n = N/V$ . We kunnen dan schrijven:

$$\left. \begin{aligned} \text{Of ook} \quad P &= \frac{1}{3} (N/V) m \bar{c}^2 \\ PV &= \frac{1}{3} N m \bar{c}^2 = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \frac{1}{2} m \bar{c}^2 \end{aligned} \right\} (6.3)$$

*Berekening van de gasdruk volgens Krönig.* De eerste berekening van de gasdruk, gebaseerd op de moleculaire hypothese werd in 1856 gepubliceerd door Krönig, een van de grondleggers van de kinetische gastheorie. Met behulp van een vereenvoudigd model gaf hij een zeer elementaire berekening van de gasdruk. Stel dat het gas is opgesloten in een kubusvormig vat. De chaotische beweging van de moleculen (geen richtingsvoorkeur voor de snelheden) simplificeert Krönig door te onderstellen dat het gas dezelfde druk op de wanden zou uitoefenen, indien de moleculen uitsluitend in richtingen loodrecht op de wanden van de kubus zouden bewegen. Hij denkt zich tussen elk paar overstaande wanden van de kubus één derde deel van het totaal aantal moleculen heen en weer bewegend. Verder neemt hij aan dat alle moleculen even grote snelheden hebben, gelijk aan het gemiddelde  $\bar{c}$  van de werkelijke snelheden.

De ribbe van de kubus zij  $a$ ; het aantal moleculen in het vat zij  $N$ . We kiezen een coördinatenstelsel  $(x, y, z)$ , waarvan de assen evenwijdig zijn aan de ribben van de kubus (fig. 27). Eén derde deel van de moleculen beweegt dus uitsluitend heen en weer in de  $x$ -richting; één derde deel in de  $y$ -richting; één derde deel in de  $z$ -richting. Als een molecuul tegen een zijwand botst, keert de snelheid  $\bar{c}$  van richting om. Een in de richting van de positieve  $x$ -as bewegend molecuul heeft vóór de botsing de impulsie  $m\bar{c}$ ; na de botsing de impulsie  $-m\bar{c}$ . Het molecuul heeft dus de impulsie  $2m\bar{c}$  aan de wand overgedragen.

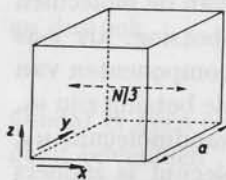


fig. 27

Berekening van de gasdruk volgens Krönig. In elke hoofdrichting bewegen  $N/3$  moleculen heen en weer met snelheid  $= \bar{c}$ .

Tussen twee botsingen van éénzelfde molecuul tegen éénzelfde wand ligt een tijdvak  $2a/\bar{c}$  seconden. Eén molecuul botst dus per seconde  $\bar{c}/2a$  keer tegen éénzelfde wand. Het draagt bijgevolg aan deze wand per seconde over de impulsie  $(\bar{c}/2a) \cdot 2m\bar{c}$ . Door alle moleculen die tegen één zijwand botsen wordt per seconde aan die wand overgedragen de impulsie:

$$\frac{1}{3}N \cdot (\bar{c}/2a) \cdot 2m\bar{c} \quad (6.4)$$

De oppervlakte van de zijwand is  $a^2$ . Stellen we de meetbare druk  $P$ , dan is de door het gas op de wand uitgeoefende kracht  $Pa^2$ . Door gelijkstelling aan de uitdrukking (6.4) vinden we:

$$P = \frac{1}{3}(N/a^3)m\bar{c}^2 = \frac{1}{3}nm\bar{c}^2$$

Hierin is  $n$  = aantal moleculen per volume-eenheid.

Dit resultaat is echter niet identiek met (6.2), omdat  $\bar{c}^2 \neq \overline{c^2}$ . (Men ziet dat gemakkelijk in met een getallenvoorbeeld. Het gemiddelde van de getallen 3 en 5 is  $(3 + 5)/2 = 4$ ; het kwadraat van het gemiddelde is dus 16. Het gemiddelde van de kwadraten van 3 en 5 is echter  $(9 + 25)/2 = 17$ .)

Het resultaat van Krönig is dus niet correct. Niettemin is een eenvoudige voorstelling als deze vaak gemakkelijk om kwalitatief een inzicht in een moleculair verschijnsel te verkrijgen.

**36. Nadere beschouwing van de botsingen tegen de wand.** Als de temperatuur van een gas hoger is dan die van wanden van het vat, waar het zich in bevindt, dan koelt het gas af en de wand wordt warmer. Er wordt dan energie overgedragen van het gas naar de wand. Volgens de conceptie van de moleculaire theorie van het ideale gas, bestaat de energie-inhoud van het gas uit de totale kinetische energie van de moleculen ervan. In het

geval van het genoemde temperatuurverschil is er dus overdracht van kinetische energie van de gasmoleculen op de wandmoleculen. We onderzoeken deze energie-overdracht in deze paragraaf gedetailleerd, omdat we uit het resultaat enige belangrijke conclusies kunnen trekken.

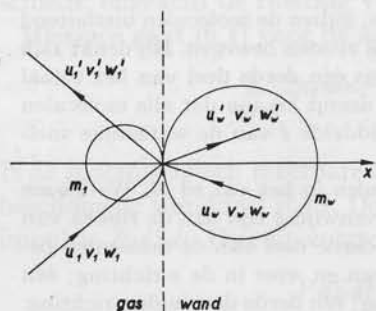


fig. 28

Botsing van een gasmolecuul tegen een wandmolecuul. Bij thermisch evenwicht is

$$m_1 \overline{u_1^2} = m_w \overline{u_w^2}.$$

Stel, de massa van een gasmolecuul is  $m_1$ ; de massa van een wandmolecuul is  $m_w$ . We denken de moleculen weer als gladde, harde, volkomen elastische bollen.

De botsing tussen een gasmolecuul en een wandmolecuul is in het algemeen scheef. We kiezen de verbindingslijn van de middelpunten van de moleculen op het ogenblik van botsing, als  $x$ -as (fig. 28). De snelheidscomponenten van het gasmolecuul vóór de botsing zijn  $u_1, v_1, w_1$ ; die van het wandmolecuul  $u_w, v_w, w_w$ . Het wandmolecuul is immers volgens de moleculaire theorie ook in beweging; het voert een trillende bewe-

ging om een evenwichtsstand uit. De componenten ná de botsing geven we met een accent aan, respectievelijk  $u'_1, v'_1, w'_1$  en  $u'_w, v'_w, w'_w$ . Omdat de moleculen glad zijn, veranderen bij de botsing alleen de  $x$ -componenten van de snelheden. Voor de grootten van deze  $x$ -componenten gelden de wetten van de rechte elastische botsing van twee bollen. Men kan daar gemakkelijk uit afleiden<sup>1)</sup> dat het gasmolecuul aan het wandmolecuul overdraagt de energie:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_1 u_1^2 - \frac{1}{2} m_1 u_1'^2 &= \frac{2m_1 m_w}{(m_1 + m_w)^2} (m_1 u_1 + m_w u_w)(u_1 - u_w) \\ &= \frac{2m_1 m_w}{(m_1 + m_w)^2} [(m_1 u_1^2 - m_w u_w^2) + (m_w - m_1) u_1 u_w] \end{aligned} \quad (6.5)$$

Het wandmolecuul heeft geen voortgaande beweging; het voert een of andere trillende beweging uit met kleine amplitude. De over de tijd gemiddelde waarde van  $u_w$  is dus nul. Over een groot aantal botsingen gemiddeld, is ook de gemiddelde waarde  $\overline{u_1 u_w}$  van  $u_1 u_w$  in (6.5) nul. Gemiddeld bedraagt de energie-overdracht van een gasmolecuul aan de wand dus

$$\frac{2m_1 m_w}{(m_1 + m_w)^2} (m_1 \overline{u_1^2} - m_w \overline{u_w^2})$$

1) Zie bijv. Borghouts, *Inleiding in de mechanica* (Delft, 1962), blz. 103.

Het vat neemt energie op (respectievelijk: geeft energie af) tot de temperaturen van gas en vat gelijk zijn. Zodra deze toestand bereikt is, moet dus gelden:

$$m_1 \overline{u_1^2} = m_w \overline{u_w^2} \quad (6.6)$$

**37. Equipartitie van de kinetische energie.** Stel dat zich in een vat een mengsel van twee chemisch verschillende gassen, gemerkt 1 en 2, bevindt. Stel de massa's van de moleculen van deze gassen zijn  $m_1$  en  $m_2$ ; de snelheden van de moleculen  $c_1(u_1, v_1, w_1)$  en  $c_2(u_2, v_2, w_2)$ . Stel dat het gasmengsel in thermisch evenwicht met de wanden van het vat is. Dan volgt uit (6.6):

$$m_1 \overline{u_1^2} = m_w \overline{u_w^2} \quad \text{en} \quad m_2 \overline{u_2^2} = m_w \overline{u_w^2}$$

en dus ook

$$m_1 \overline{u_1^2} = m_2 \overline{u_2^2} \quad (6.7)$$

Omdat er geen richtingsvoorkeur voor de beweging van de moleculen is, geldt bovendien

$$\begin{aligned} m_1 \overline{u_1^2} &= m_1 \overline{v_1^2} = m_1 \overline{w_1^2} \\ m_2 \overline{u_2^2} &= m_2 \overline{v_2^2} = m_2 \overline{w_2^2} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Uit (6.7) en (6.8) volgt tenslotte:

$$\frac{1}{2} m_1 (\overline{u_1^2} + \overline{v_1^2} + \overline{w_1^2}) = \frac{1}{2} m_2 (\overline{u_2^2} + \overline{v_2^2} + \overline{w_2^2})$$

of ook

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{c_1^2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{c_2^2} \quad (6.9)$$

In woorden: *indien een mengsel van gassen in temperatuurevenwicht is, hebben de moleculen van de samenstellende gassen gemiddeld even grote kinetische energieën.* (In lucht is de gemiddelde snelheid van de stikstofmoleculen dus groter dan die van de zuurstofmoleculen.) Dit is een eerste voorbeeld van het *theorema van de equipartitie van de energie*, dat we, in ander verband, in § 43 uitvoeriger zullen bespreken.

**38. Wetten van Avogadro, Dalton, Boyle.** Stel dat twee verschillende gassen, die zich in afzonderlijke vaten bevinden, gelijke temperaturen hebben. Zouden deze gassen met elkaar in direct contact gebracht worden, dan zouden zij, volgens de beschouwingen van de vorige paragraaf, energetisch met elkaar in evenwicht zijn; dat is:  $\frac{1}{2} m_1 \overline{c_1^2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{c_2^2}$ . Stel dat bovendien de drukken  $P_1$  en  $P_2$  van de twee gassen even groot zijn. Dan volgt uit (6.2):

$$P_1 = P_2 = \frac{1}{3} n_1 m_1 \overline{c_1^2} = \frac{1}{3} n_2 m_2 \overline{c_2^2}$$

waarin  $n_1$  en  $n_2$  de aantallen moleculen per volume-eenheid van elk van de gassen zijn. Wegens de betrekking (6.9) is dan

$$n_1 = n_2 \quad (6.10)$$

Dit is de *wet van Avogadro: gelijke volumina van verschillende gassen waarvan de temperaturen en de drukken gelijk zijn, bevatten evenveel moleculen.*

*Wet van Dalton.* De in § 35, (6.3) gevonden waarde voor de druk van een gas:

$$P = \frac{1}{3}(N/V)mc^2$$

is afgeleid in de onderstelling dat het gas uit onderling gelijke moleculen bestaat. Bevat een vat een mengsel van gassen met verschillende molecuul-massa's  $m'$ ,  $m''$ , ..., dan kunnen we voor elk van de gassen de betrekking (6.3) afgeleid denken. Is het volume van het vat  $V$ , en zijn de aantallen moleculen daarin van de verschillende molecuulsoorten  $N'$ ,  $N''$ , ..., dan geldt:

$$P' = \frac{1}{3}(N'/V)m'c'^2; P'' = \frac{1}{3}(N''/V)m''c''^2; \dots$$

Daar de kinetische energieën additief zijn, moeten ook de drukken additief zijn. De totale gasdruk  $P$  is dus

$$P = P' + P'' + \dots$$

Dit is de *wet van Dalton: de druk, uitgeoefend door een mengsel van gassen, is gelijk aan de som van de partiële drukken die door de samenstellende gassen afzonderlijk in het vat uitgeoefend zouden worden.*

*Wet van Boyle.* Stel dat het volume van een met gas gevuld vat veranderd wordt, zo, dat het aantal moleculen erin niet verandert, terwijl de kinetische energie van de moleculen in het gewijzigde volume even groot is als oorspronkelijk. Uit (6.3) volgt dan dat het produkt van druk en volume in beide toestanden even groot is, of ook dat de druk omgekeerd evenredig is met het volume. Dat is de wet van Boyle.

**39. Introductie van de temperatuur.** De molecuulair-kinetische beschouwing leidde tot de betrekking (6.3) tussen druk en volume van een gas:

$$PV = \frac{2}{3}N \cdot \frac{1}{2}mc^2 \quad (6.3)$$

Hoe is nu de relatie tussen deze uit mechanische beschouwingen afgeleide betrekking en de experimenteel gevonden wet van Boyle en Gay-Lussac, volgens welke het produkt  $PV$  evenredig is met de absolute temperatuur?



Hier treedt een moeilijkheid op. Terwijl de druk, zoals die in de macroscopische fysica wordt ingevoerd, een direct mechanische betekenis heeft — kracht per oppervlakte-eenheid — is de temperatuur-definitie, zoals deze in de macroscopische fysica wordt ingevoerd, niet direct herleidbaar tot een mechanisch begrip.

We voeren daarom in de kinetische gastheorie een grootheid  $T_{\text{kin}}$  in, *gaskinetische temperatuur* genoemd, gedefinieerd, in direct verband met de gemiddelde kinetische energie van de moleculen, door de betrekking:

$$\frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2}kT_{\text{kin}} \quad (6.11)$$

waarin  $k$  een constante is, die we voor alle gassen even groot kiezen, en die we nog nader zullen vaststellen. De factor  $\frac{3}{2}$  in het rechterlid kiezen we om praktische redenen. Met deze definitie kunnen we (6.3) schrijven in de vorm:

$$PV = NkT_{\text{kin}} \quad (6.12)$$

We voeren vervolgens in het begrip *relatieve molecuulmassa* van een enkelvoudige stof. Dit is de verhouding van de massa van een molecuul tot het twaalfde deel van de massa van een atoom van de koolstof-isotoop  $^{12}\text{C}$ <sup>1)</sup>. Men stelt de relatieve atoommassa van deze koolstofisotoop exact gelijk 12. De relatieve molecuulmassa van een enkelvoudige stof is dan  $m/(m_{\text{C}}/12) = 12m/m_{\text{C}}$ , waarin  $m$  = massa van het molecuul en  $m_{\text{C}}$  = massa van het koolstofatoom. Een *mol* (= grammolecuul) van een stof is gedefinieerd als het aantal grammen van die stof, gelijk aan de relatieve molecuulmassa ervan. Uit de definitie volgt dat van elke enkelvoudige stof één mol steeds éézelfde aantal moleculen bevat. Dat aantal wordt het *getal van Avogadro* ( $N_{\text{A}}$ ) genoemd. (Uit een en ander volgt  $N_{\text{A}} = 12/m_{\text{C}}$ . Over de numerieke bepaling van  $N_{\text{A}}$  zie hoofdstuk X.)

Passen we (6.12) nu toe op één mol gas, dan is, als  $V_{\text{m}}$  = volume van één mol gas:

$$PV_{\text{m}} = N_{\text{A}}kT_{\text{kin}} \quad (6.13)$$

<sup>1)</sup> Tot voor kort bestonden twee verschillende definities voor de relatieve atoommassa's (ten onrechte „atoomgewicht" genoemd). Volgens de fysische definitie werd de relatieve atoommassa van de zuurstofisotoop  $^{16}\text{O}$  exact 16 gesteld; volgens de chemische definitie werd de relatieve elementmassa van het natuurlijke mengsel van zuurstofisotopen exact 16 gesteld. In september 1960 werd door de Assemblée Générale van de Union Internationale de Physique Pure et Appliquée (U.I.P.P.A.; Engels: I.U.P.A.P.) een unificatie van de definities tot stand gebracht, die ook door de chemici aanvaard is. De nieuwe definitie is in de tekst gegeven. Tevens heeft men ingevoerd de geünificeerde atomaire massa constante  $m_{\text{u}}$ , gedefinieerd als 1/12 van de massa van het koolstofatoom  $^{12}\text{C}$ :  $m_{\text{u}} = 1,66032 \times 10^{-24}$  gram. De nieuwe definitie van de mol luidt thans officieel: 1 mol is een hoeveelheid substantie, die evenveel deeltjes bevat als er atomen zijn in exact 12 gram van het nuclide  $^{12}\text{C}$ .

Hierin zijn  $N_A$  en  $k$  dus constanten, waarvan  $k$  nog willekeurig gekozen kan worden. Door de keuze van  $k$  wordt de getalwaarde van  $T_{\text{kin}}$  vastgelegd. We kiezen:

$$k = R/N_A \quad (6.14)$$

waarin  $R$  de molaire gasconstante is, die in de macroscopische beschouwingen van hoofdstuk II gedefinieerd is:  $R = 8,31432 \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{K} = 1,98584 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$ .

Men kan bewijzen, met behulp van de wetten van de thermodynamica, dat de aldus gedefinieerde  $T_{\text{kin}}$  voor een in evenwicht verkerend gas, identiek is met de thermodynamisch gedefinieerde Kelvin-temperatuur  $T$ , en dus ook identiek is met de temperatuur die de ideale gasthermometer aanwijst:

$$T_{\text{kin}} = T \quad (6.15)$$

Hiermede verschaft de kinetische gastheorie een dieper inzicht in wat eigenlijk temperatuur is. *De temperatuur is een maat voor de gemiddelde kinetische energie van de moleculen.*

De betrekkingen (6.3), (6.13), (6.14) en (6.15) kunnen we nu samenvatten tot:

$$PV_m = \frac{2}{3}N_A \cdot \frac{1}{2}m\overline{c^2} = RT \quad (6.16)$$

Dit is de *wet van Boyle en Gay-Lussac* voor het ideale gas.

Uit (6.16) volgt: de totale kinetische energie van de translatie van de moleculen in één mol gas is:

$$N_A \cdot \frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2}RT \quad (6.17)$$

De gemiddelde kinetische energie van translatie per molecuul is dus:

$$\overline{E} = \frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2}kT \quad (6.18)$$

De grootheid  $k = R/N_A$  is de gasconstante per molecuul; zij wordt genoemd *constante van Boltzmann*. De waarde ervan kan bepaald worden zodra het getal van Avogadro  $N_A$ , het aantal moleculen per mol, bekend is. Voor de meting van  $N_A$  zijn verschillende methoden ontwikkeld, waarvan de belangrijkste in hoofdstuk X behandeld worden.

De grootheid  $kT$  speelt in de natuurkunde een rol die ver uitgaat boven het hier behandelde. Uit (6.18) blijkt dat de dimensie ervan energie is; de dimensie van  $k$  is energie per graad Kelvin.

We merken nog op: de identiteit van de gaskinetische temperatuur en de kelvintemperatuur van een gas kan alleen bestaan indien het gas in een evenwichtstoestand verkeert. De kelvintemperatuur is immers uitsluitend voor evenwichtstoestanden gedefinieerd. Bevindt het gas zich niet in een

evenwichtstoestand, dan heeft het echter wel een gaskinetische temperatuur, omdat deze bepaald wordt door de gemiddelde kinetische energie van de translatie van de moleculen, die in elke toestand een welgedefinieerde grootheid is. De gaskinetische temperatuur is dus een begrip van wijder strekking dan de absolute temperatuur.

**Toepassingen. 1.** We kunnen nu van enige bekende verschijnselen bij gassen moleculair-theoretisch rekenschap geven. Als een gas wordt samengeperst, terwijl het adiabatisch is afgesloten, blijkt het warmer te worden, in overeenstemming met de macroscopische betrekking van Poisson voor een ideaal gas, afgeleid uit de eerste hoofdwet. Volgens de moleculaire theorie speelt zich het volgende af. Stel het gas bevindt zich in een cilinder, afgesloten door een zuiger. Als de zuiger naar binnen beweegt, hebben de moleculen die er tegen botsen, ná de botsing een grotere snelheid dan er voor (dat volgt uit de botsingstheorie van de mechanica). De gemiddelde kinetische energie van de moleculen neemt daardoor toe. — Omgekeerd wordt bij botsing tegen een terugwijkende zuiger de snelheid van de moleculen verkleind: de temperatuur neemt bij adiabatische expansie af.

**2. Isothermische arbeidsverrichting door een samengeperst gas.** Stel, een metalen cilinder bevat een samengeperst gas, dat als ideaal gas beschouwd mag worden. Als men het gas laat uitstromen, verricht het arbeid. Indien de uitstroming langzaam geschiedt, is het expansie-proces vrijwel isothermisch (metalen wand). De kinetische energie van de moleculen blijft dus ongewijzigd. Waar komt dan de energie vandaan die de arbeid levert? Antwoord: het is de omgeving die de energie levert, via het samengeperste gas. Een samengeperst gas als energieleverancier kan men dus niet vergelijken met een samengedrukte schroefveer. In dit laatste geval is er elastische potentiële energie in de veer opgehoopt.

**3. Het experiment van Joule (§ 21).** De expansie van een gas in een geëvacueerde ruimte krijgt van moleculair-theoretisch standpunt een eenvoudig commentaar. Bij de expansie botsen de moleculen niet tegen een bewegende zuiger, doch slechts tegen de stilstaande wanden van het vat. De gemiddelde kinetische energie van de moleculen wordt daardoor niet gewijzigd: de temperatuur is na de expansie even groot als daarvóór (althans indien de moleculen geen aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen, zoals in het tot nu toe gebruikte gasmodel ondersteld is). — Met deze temperatuur bedoelen we de kelvintemperatuur. *Tijdens* het niet-quasi-statische expansieproces heeft het gas geen kelvintemperatuur, omdat het dan niet in een evenwichtstoestand verkeert. Tijdens het proces is echter wel de gemiddelde kinetische energie van de moleculen constant; bijgevolg is de gaskinetische temperatuur tijdens het proces constant.

De lezer ga zelf na: tijdens de expansie is de gaskinetische temperatuur in het ene vat hoger, en in het andere vat lager, dan vóór en na het proces.

**4. Paradox van de verwarming van een kamer.** Als een kamer verwarmd wordt met een kachel, waar dient dan de aan de lucht toegevoerde warmte voor? Ogenschijnlijk om de „warmte-inhoud” van de lucht in de kamer, dat is de energie-inhoud van de lucht, te vergroten. Dat is echter niet het geval; de energie-inhoud van de kamer verandert niet!

De luchtmoleculen die tegen de hete kachel botsen, bezitten na de botsing een

grotere kinetische energie dan daarvóór. Door de onderlinge botsingen van de moleculen wordt deze toeneming van de energie geleidelijk over alle moleculen in de kamer verdeeld. Volgens de kinetische gastheorie is  $PV = \frac{1}{3}Nmc^2$ , waarin  $V$  = volume van de kamer en  $N$  = aantal moleculen in de kamer. De kamer heeft via deuren en ramen, contact met de buitenlucht, zodat de druk in de kamer constant is. Het volume  $V$  van de kamer is eveneens constant. Daar  $\bar{c}^2$  toeneemt door de verwarming, moet dus  $N$  afnemen, zó, dat  $\frac{1}{3}Nmc^2$  constant is. Conclusie: de „warmte-inhoud” van de lucht in de kamer, dat is de totale kinetische energie van de in de kamer aanwezige lucht moleculen, neemt niet toe door de verwarming. De door de kachel aan de kamer toegevoerde warmte verdwijnt volledig naar de buitenlucht door de afvoer van lucht moleculen naar buiten! Verwarmen van een kamer betekent dus slechts: de reeds aanwezige moleculaire energie verdelen over minder moleculen.

**40. Numerieke waarden van de moleculaire snelheden.** In de uitdrukking voor de door een gas op de wanden van het vat uitgeoefende druk:

$$P = \frac{1}{3}nm\bar{c}^2$$

is  $n$  het aantal moleculen per volume-eenheid en  $m$  de massa van één molecuul. Het produkt  $nm = \rho$  is de massa per volume-eenheid of de dichtheid van het gas. We kunnen dus schrijven:

$$P = \frac{1}{3}\rho\bar{c}^2$$

waaruit volgt

$$\bar{c}^2 = 3P/\rho \quad (6.19)$$

Met behulp hiervan kunnen we de *middelbare snelheid*  $c_m = \sqrt{\bar{c}^2}$  van de moleculen berekenen uit de twee macroscopisch meetbare grootheden  $P$  en  $\rho$ . De middelbare snelheid dient — zoals reeds opgemerkt — onderscheiden te worden van de *gemiddelde snelheid*  $\bar{c}$  van de moleculen. Deze laatste kunnen we uit de tot dusver gegeven beschouwingen niet afleiden. We zullen in § 52 aantonen dat  $\bar{c} = c_m/1,086 = 0,921 c_m$ .

Voorbeeld: van zuurstof is, bij de druk van 1 standaard-atmosfeer =  $1,01323 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup> en de temperatuur van 0°C de dichtheid  $\rho = 1,429$  kg/m<sup>3</sup>. Uit (6.19) volgt  $c_m = 461,2$  m/sec en  $\bar{c} = 425$  m/sec.

De middelbare snelheid kan ook berekend worden uit (6.16):

$$PV_m = \frac{1}{3}N_A m \bar{c}^2 = RT$$

Hierin is  $N_A m = M$  = de massa van één mol (resp. één kmol) gas. Bijgevolg:

$$c_m = \sqrt{\bar{c}^2} = \sqrt{3RT/M} \quad \text{en} \quad \bar{c} = 0,921\sqrt{3RT/M} \quad (6.20)$$

De uit (6.19) en uit (6.20) berekende waarden vertonen een klein verschil. Voor berekening uit (6.19) moeten  $P$  en  $\rho$  voor het bepaalde gas aan een meting van het werkelijke gas ontleend worden; de uit (6.20) berekende waarden zijn echter die voor het strikt ideaal gedachte gas.

In de tabel zijn, berekend met behulp van (6.20), de moleculaire snelheden bij  $0^\circ\text{C} = 273,15^\circ\text{K}$  voor een aantal gassen vermeld, in volgorde van toenemende molecuulmassa.

MOLECULAIRE SNELHEDEN BIJ  $0^\circ\text{C}$ 

Gas	Relatieve molmassa ( $^{12}\text{C} = 12$ )	$R/M$ $\text{J/kg}\cdot^\circ\text{K}$	$c_m = \sqrt{c^2}$ $\text{m/s}$	$\epsilon$ $\text{m/s}$	$v_{\text{geluid}}$ (gemeten) $\text{m/s}$	$v_{\text{geluid}}$ (berekend) $\text{m/s}$
Waterstof	2,016	4124	1838	1693	1284	1255,4
Helium	4,003	2077	1310	1207	965	974,6
Waterdamp	18,015	462	615	565	—	—
Neon	20,182	412	584	538	435	434,5
Koolmonoxide	28,01	297	493	454	338	366,7
Stikstof	28,016	297	493	454	334	366,7
Ethyleen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )	28,054	297	493	454	—	—
Stikstofmonoxide	30,007	277	476	438	324	325,1
Zuurstof	31,999	260	461	425	316	314,9
Argon	39,942	208	431	380	319	319,6
Kooldioxide	44,01	189	393	362	—	—
Krypton	83,80	101	286	263	—	—
Xenon	131,3	63	227	209	—	—
Kwikdamp	200,60	41,6	185	170	—	—
(Lucht)	(28,9)	(287)	(485)	(447)	331,45	331,3
(Vrije elektronen)	1/1836	$1,515 \times 10^7$	$1,114 \times 10^5$	$1,026 \times 10^5$	—	—

*Moleculaire snelheid en geluidssnelheid.* De orde van grootte van de moleculaire snelheden in een gas schijnt hoog (de snelheid van een waterstofmolecuul bij kamertemperatuur komt overeen met de beginsnelheid van een geweerkogel!). Toch kunnen we dergelijke snelheden verwachten; zij moeten namelijk van dezelfde orde van grootte zijn als de geluidssnelheid. Geluidsgolven zijn immers voortlopende dichtheidsvariatiën. Wordt in een gas een plaatselijke dichtheidsverstoring verwekt — bijvoorbeeld een verdichting — dan zal dat in de eerste plaats effect hebben op de moleculen in de onmiddellijke nabijheid. Zodra deze moleculen botsen met de moleculen in de aangrenzende gaslaag, wordt de dichtheidsverstoring naar deze laag overgebracht; enzovoort. De moleculen van het gas fungeren dus als de overbrengers van de verstoring; de verstoring wordt dus overgebracht met een snelheid die vergelijkbaar is met de gemiddelde snelheid van de moleculen. Echter zal de voortplantingssnelheid van de dichtheids-



variaties kleiner zijn dan de gemiddelde moleculaire snelheid omdat de moleculen in allerlei richtingen bewegen, en niet juist in de richting waarin zich de verstoring voortplant. We kunnen het verband tussen de geluidssnelheid en de middelbare moleculaire snelheid gemakkelijk afleiden. Volgens § 29 is de voortplantingssnelheid van het geluid in een ideaal gas:

$$v_{\text{geluid}} = \sqrt{\left(\frac{c_P}{c_V} \cdot \frac{P}{\rho}\right)}$$

Substitueren we hierin  $P = \frac{1}{3}\rho\bar{c}^2$ , dan is

$$v_{\text{geluid}} = \sqrt{\left(\frac{1}{3} \cdot \frac{c_P}{c_V} \bar{c}^2\right)}$$

Voor éénatomige gassen is  $c_P/c_V \approx 1,66$  (zie § 30; we zullen deze waarde ook nog uit de moleculaire theorie afleiden: § 42). Voor deze gassen geldt dus:

$$v_{\text{geluid}} (\text{éénat.}) = \sqrt{1,66\bar{c}^2/3} = 0,744 c_m \quad (6.21)$$

Voor twee atomige gassen is  $c_P/c_V \approx 1,4$  (§ 30 en § 43). Voor deze gassen is:

$$v_{\text{geluid}} (2\text{-at.}) = \sqrt{1,4\bar{c}^2/3} = 0,683 c_m \quad (6.22)$$

In de tabel zijn voor enige gassen de gemeten en de volgens (6.21) en (6.22) berekende geluidssnelheden ter vergelijking opgenomen.

**41. Effusie van een gas.** Een directe experimentele bevestiging van de theoretisch berekende moleculaire snelheden wordt verkregen door de meting van de effusie van een gas in vacuüm. Een met gas gevuld vat is opgesteld in een geëvacueerde ruimte. Wordt in het vat een kleine opening gemaakt, dan stroomt het gas uit. Deze vrije uitstroming noemt men de *effusie* van het gas. De snelheden waarmee de moleculen het vat verlaten, zijn gelijk aan de thermische snelheden die zij in het vat zouden hebben, ter plaatse van de opening, indien de opening er niet was. Men kan berekenen dat de *effluxie*, dat is de massa gas die per seconde, per eenheid van oppervlakte, uit de opening stroomt, bedraagt:

$$\frac{1}{4}\rho\bar{c}$$

waarin  $\rho$  = dichtheid van het gas in het vat. Men kan anderzijds deze hoeveelheid direct meten, en daaruit de waarde van  $\bar{c}$  bepalen. Deze stemt overeen met de theoretisch berekende waarde van  $\bar{c}$  (metingen van Knudsen, 1909).

De gemeten effluxies geven bovendien een fraaie experimentele bevestiging van de equipartitie van de kinetische energie over verschillende soorten van moleculen, die in § 37 werd afgeleid. Substitueren we namelijk

in de uitdrukking voor de effluxie de theoretisch afgeleide uitdrukking voor de gemiddelde snelheid  $\bar{c}$ , dan vinden we:

$$\frac{1}{4} \rho \bar{c} = \frac{0,921}{4} \rho \sqrt{3RT/M} = \frac{0,921}{4} \rho \sqrt{3kT/m}.$$

Experimenteert men met twee verschillende gassen, waarvan de temperaturen gelijk zijn en waarvan men de dichtheden gelijk gemaakt heeft, maar waarvan de molecuulmassa's  $m_1$  en  $m_2$  zijn, dan zouden de effluxies zich moeten verhouden als  $\sqrt{m_2} : \sqrt{m_1}$ . Dat is door de experimenten van Knudsen bevestigd! Daar volgt uit dat bij gelijke temperaturen:

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{c}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{c}_2^2$$

Dat betekent dat aan de wet van de equipartitie voldaan is.

**Berekening van de effluxie.** De manier waarop men het massa-debiet van de effusie, de effluxie, berekent, is zeer instructief; zij is typerend voor verschillende berekeningen in de kinetische gastheorie.

Stel de oppervlakte van de opening in het vat is  $dS$ . Alle moleculen die in een tijdvak  $dt$  dit oppervlak treffen, stromen in dat tijdvak uit het vat. Dit aantal moeten we berekenen.

Het oppervlak  $dS$  wordt getroffen door moleculen met verschillende snelheden, die uit verschillende richtingen naar  $dS$  bewegen. We kiezen de normaal op  $dS$  als  $z$ -richting. Het aantal moleculen per volume-eenheid zij  $n$ ; het aantal moleculen daarvan dat een snelheid heeft tussen  $c$  en  $c + dc$  zij  $n_c$ . Het aantal moleculen per volume-eenheid waarvan de snelheid ligt tussen  $c$  en  $c + dc$ , en waarvan de snelheidsrichting met de  $z$ -as een hoek maakt die ligt tussen  $\theta$  en  $\theta + d\theta$  zij  $n_{c\theta}$ . We berekenen eerst  $n_{c\theta}$ .

We denken om een punt M als middelpunt een bol geslagen, waarvan de straal  $c$  is (fig. 29). Zetten we vanuit M de snelheden van alle  $n_c$  moleculen die zich in een volume-eenheid bevinden, naar grootte en richting vectorieel uit, dan liggen de eindpunten van de snelheidsvectoren alle op het boloppervlak. Die eindpunten noemt men de *snelheidspunten* van de moleculen. Omdat het aantal moleculen zeer groot ondersteld wordt, en er geen voorkeurrecht is, is de dichtheid van de snelheidspunten overal op de bol even groot. Deze dichtheid is  $n_c/4\pi c^2$ . Het aantal moleculen  $n_{c\theta}$  waarvan de snelheidsrichting met de  $z$ -as een hoek maakt tussen  $\theta$  en  $\theta + d\theta$  ( $0 < \theta < \pi$ ), is gelijk aan het aantal snelheidspunten dat zich bevindt op een bolschil, waarvan de straal is  $c \sin \theta$ , en de breedte  $c d\theta$ . De oppervlakte van de schil is  $2\pi c \sin \theta \cdot c d\theta = 2\pi c^2 \sin \theta d\theta$ . Het aantal snelheidspunten er op is:

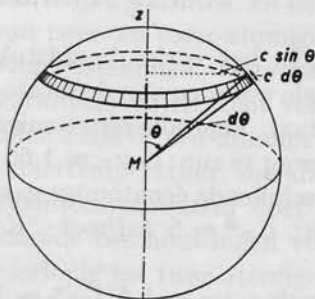


fig. 29

$$n_{c\theta} = 2\pi c^2 \sin \theta d\theta \cdot n_c / 4\pi c^2 = \frac{1}{2} n_c \sin \theta d\theta$$

Dit resultaat passen we toe voor de berekening van de effluxie. In het tijdvak  $dt$  wordt  $dS$  in de richting  $\theta$  getroffen door de moleculen die zich bevinden in

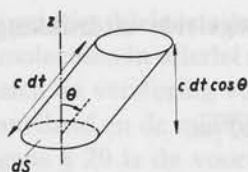


fig. 30

een scheve cilinder (fig. 30), waarvan de lengte is  $c dt$  en de hoogte  $c dt \cos \theta$ , en die in de richting  $\theta$  bewegen. Dat zijn er  $n_c \theta$  per volume-eenheid. De inhoud van de cilinder is  $dS \cdot c dt \cos \theta$ . Het oppervlak  $dS$  wordt dus in  $dt$  getroffen door

$$dS c dt \cos \theta \cdot \frac{1}{2} n_c \sin \theta d\theta$$

moleculen met snelheidsrichting  $\theta$ . Dit is dus ook het aantal moleculen dat in tijdvak  $dt$  uit het vat stroomt in de genoemde richting. Voor alle moleculen die  $dS$  treffen, ligt  $\theta$  tussen 0 en  $\pi/2$ . Gesommeerd over alle richtingen vinden we

$$dS \cdot dt \int_0^{\pi/2} \frac{1}{2} n_c c \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{1}{4} n_c c \cdot dS dt$$

Gesommeerd over alle snelheden vinden we tenslotte voor het aantal uittreedende moleculen in tijdvak  $dt$ :

$$\Sigma \frac{1}{4} n_c c \cdot dS dt = \frac{1}{4} n \bar{c} \cdot dS dt$$

en voor de uitgestroomde massa:

$$\frac{1}{4} n m \bar{c} dS dt = \frac{1}{4} \rho \bar{c} dS dt$$

Per tijdseenheid en per oppervlakte-eenheid berekend, volgt hieruit:

$$\text{effluxie} = \frac{1}{4} \rho \bar{c}.$$

Graham heeft reeds in 1846, vóór de eigenlijke opkomst van de kinetische gastheorie, de effusie van een gas gemeten. Zijn resultaten waren numeriek niet bevredigend voor de theorie. Knudsen heeft echter in 1909 aangetoond dat de onderlinge botsingen van de moleculen — die immers in feite niet puntmassa's zijn, waar onze berekeningen tot nu toe op gebaseerd zijn — bij het passeren van de opening invloed op het debiet hebben. Daarom moet de opening zeer klein zijn en de wand ter plaatse van de opening zeer dun zijn. Knudsen heeft Graham's experimenten herhaald met een opening van 0,025 mm doorsnede in een scherm van platina van slechts 0,0025 mm dikte. Bij voldoende lage druk (0,01 mm kwik), zo, dat onderlinge botsingen van de moleculen dan als voldoende zeldzaam beschouwd mogen worden, bleken de meetresultaten in fraaie overeenstemming met de theoretische berekeningen te zijn.

**42. Soortelijke warmte en kinetische gastheorie.** In het vorige hoofdstuk (§ 30) volgde uit een analyse van de experimentele waarden van de soortelijke warmten van gassen een interessant resultaat. Voor alle éénatomige gassen bleek de verhouding  $c_P/c_V$  vrijwel even groot te zijn:  $c_P/c_V \approx 1,66$ ; terwijl de molaire warmtecapaciteiten voor verschillende éénatomige gassen eveneens vrijwel gelijke waarden hebben:  $C_P^* \approx 5 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$ ;  $C_V^* \approx 3 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$ .

Voor tweëatomige gassen vinden we bijna steeds  $c_P/c_V \approx 1,4$ ;  $C_P^* \approx 7 \text{ cal/mol}$ ;  $C_V^* \approx 5 \text{ cal/mol}$ . — Bij gassen waarvan het aantal atomen per molecuul drie of meer bedraagt, is in het algemeen minder overeenkomst te vinden.

De kinetische gastheorie kan van deze feiten een interpretatie geven.

*Eénatomige gassen.* Uit de eerste hoofdwet volgt voor de warmtecapaciteit per mol, bij constant volume (zie § 24):

$$C_V^* = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

indien  $U$  de inwendige energie van één mol gas is. In het gebruikte gasmodel (biljartballen-model) denken we ons de interne toestand van het atoom onveranderlijk. In dat geval is de verandering van de inwendige energie van het gas uitsluitend een verandering in de kinetische energie van translatie van de moleculen, die per molecuul gemiddeld  $\bar{E} = \frac{3}{2}kT$  bedraagt (§ 39, (6.18)). Voor één mol gas is dan

$$dU = d(N_A \bar{E}) = N_A d\bar{E}$$

en dus

$$C_V^* = N_A d\bar{E}/dT = N_A \cdot \frac{3}{2}k = \frac{3}{2}R.$$

In § 25 is aangetoond  $C_P^* = C_V^* + R$ . Daaruit volgt

$$C_P^* = \frac{5}{2}R \quad \text{en} \quad c_P/c_V = C_P^*/C_V^* = \frac{5}{3} \approx 1,66$$

Daar  $R = 1,9858 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$ , zou dus voor alle gassen moeten gelden:

$$C_V^* = \frac{3}{2} \times 1,9858 = 2,98 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}; \quad C_P^* = 4,96 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}.$$

In de tabel van de soortelijke warmten op blz. 58 kan men zich overtuigen dat deze theoretisch berekende waarden fraai overeenstemmen met de experimenteel gevonden waarden voor de edelgassen en voor sommige metaaldampen. We concluderen daaruit dat de éénatomige gassen, althans voor zover de tot hier onderzochte aangelegenheden betreft, zich inderdaad gedragen als de harde bollen, waar het gasmodel op gebaseerd werd.

*Twee-atomige gassen.* Uit de tabel van blz. 58 blijkt dat de gemeten soortelijke warmten, en de daaruit afgeleide molaire warmtecapaciteiten, van twee- en meer-atomige gassen met de boven berekende waarden niet overeenstemmen. Deze gassen gedragen zich dus, voor wat betreft de warmtecapaciteit, niet volgens het harde-bollen-model van de gasmoleculen zoals de één-atomige gassen doen. Het feit echter dat er, althans bij kamertemperatuur, opvallende overeenkomsten bestaan in de molaire warmtecapaciteiten, doet verwachten dat een uitbreiding van bovenstaande beschouwingen voor deze gassen mogelijk is. We beperken ons voorlopig tot twee-atomige gassen.

*Rotatie van de moleculen.* De soortelijke warmte heeft betrekking op de kinetische energie van de moleculen. Bij het éénatomige gas, waarvan we de moleculen als puntmassa's opvatten, is die kinetische energie uitsluitend energie van translatie van de moleculen (hier eigenlijk: atomen). Maar bij de twee-atomige gassen moet het harde-bollen-puntmassa-model

wel falen zodra we de kinetische energie van de moleculen onderzoeken. Immers het molecuul bestaat hier uit twee atomen die op een weliswaar kleine, maar eindige — zelfs meetbare — afstand van elkaar verwijderd zijn. Als we de verbinding tussen deze atomen voorlopig onveranderlijk, dus stijf denken, dan zullen we de moleculen als een stelsel van twee harde bollen — elk nog als puntmassa opgevat — moeten beschouwen. Dit is het *haltermodel* van het twee-atomig gas. Maar die halter kan niet meer als puntmassa worden beschouwd; het is een uitgebreid lichaam dat behalve een translatie-beweging ook een rotatie kan uitvoeren. Volgens de mechanica kunnen we de beweging van een ruimtelijk lichaam steeds



fig. 31  
Haltermodel 2-atomig molecuul.  
Naast translatie ook rotatie.

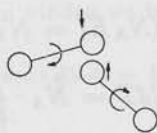


fig. 32  
Uitwisseling van translatie- en rotatie-energie.



fig. 33  
Vibratie van 2-atomig molecuul:  
 $\dot{E}_{kin} = \dot{E}_{pot}$

beschouwen als de resultante van een translatie van het massamiddelpunt ervan en een rotatie om een as door het massamiddelpunt. Dat betekent dat de kinetische energie van de moleculen van twee-atomige gassen niet slechts translatie-energie is, zoals bij de éénatomige moleculen, maar ook rotatie-energie. Bij de onderlinge botsingen van de haltermoleculen vindt voortdurend uitwisseling plaats tussen beide vormen van kinetische energie (fig. 32).

De erkenning van de rotatie-mogelijkheid van de moleculen heeft evenwel geen repercussie op de berekeningen van § 35 van de door het gas uitgeoefende druk! Immers de berekening van de druk beruist uitsluitend op de *overdracht van impulsie* van de moleculen op de wand. In de mechanica wordt aangetoond dat de impulsie van een ruimtelijk lichaam gelijk is aan het produkt van de massa van het lichaam en de snelheid van het massamiddelpunt. De vrije rotatie van een lichaam om een as door het massamiddelpunt geeft geen bijdrage tot de impulsie. De uitdrukking  $P = \frac{1}{3}nm\bar{c}^2$ , en daarmee de betrekking tussen de druk en de *translatie-energie* van de moleculen blijft onveranderd bestaan voor het twee-atomige gas. Evenzo blijft de temperatuur *uitsluitend* bepaald door de gemiddelde translatie-energie van de moleculen.

*Vibratie van de atomen.* Het stijve haltermodel is echter ook nog niet bevredigend. Als de binding tussen de twee atomen beruist op een even-



wicht tussen aantrekkende en afstotende krachten, zal het stelsel van de twee atomen nog kunnen vibreren (fig. 33). De er mee verbonden vibratie-energie is de som van de kinetische energie van de deeltjes en van hun potentiële energie ten opzichte van elkaar. Als de trillingen harmonisch zijn — dat is steeds het geval bij kleine amplitude — dan is volgens de mechanica de trillingsenergie evenredig met het kwadraat van de amplitude. De over de trillingstijd gemiddelde waarde van de kinetische energie is gelijk aan de over die tijd gemiddelde waarde van de potentiële energie. In een hoeveelheid gas met vibrerende twee-atomige moleculen is het aantal moleculen zo groot, dat op elk tijdstip alle fasen van de vibratie in het gas aanwezig zijn. De op een bepaald tijdstip („momentopname”) *over alle deeltjes* gemiddelde waarde van de kinetische energie van de vibraties is daardoor gelijk aan de *over de tijd* gemiddelde waarde van de kinetische energie van één enkel vibrerend molecuul. Hetzelfde geldt voor de overeenkomstige gemiddelden van de potentiële energie. Op elk tijdstip is dus de totale kinetische energie van de vibraties gelijk aan de totale potentiële energie van de vibraties van alle moleculen. Dit feit zal in het volgende een rol spelen.

De vibraties van de atomen binnen het molecuul staan natuurlijk, evenzeer als de rotaties van de moleculen, in direct verband met de translatiebewegingen van de moleculen. Stelt men zich de situatie voor dat de moleculen op zeker tijdstip niet vibreren, dan zullen ze dat gaan doen na botsing van de moleculen, tengevolge van de componenten, langs de halterassen, van de krachtstoten die de moleculen bij botsing op elkaar uitoefenen. De vibratie-energie zouden ze dan putten uit de translatie- en de rotatie-energieën van de moleculen. Omgekeerd kan bij botsing een deel van de vibratie-energie omgezet worden in translatie- of rotatie-energie van de botsingspartner.

Er vindt bij het twee-atomige gas tussen de moleculen dus een voortdurende uitwisseling plaats van verschillende vormen van energie. Hoe nu de totale energie van de moleculen verdeeld is over de verschillende verschijningsvormen ervan, volgt uit de algemene wet van de equipartitie van de energie, die we thans zullen bespreken. — Daarna zullen we nog een en ander op te merken hebben over de soortelijke warmten van de ingewikkelde structuren die de meer-atomige moleculen zijn.

**43. Algemene wet van de equipartitie van de energie.** We beschouwen eerst weer éénatomige, puntvormige moleculen. De kinetische energie  $\frac{1}{2}mc^2$  van de translatie van zo'n molecuul kunnen we als som van drie termen schrijven, die corresponderen met de componenten  $u, v, w$  van de snelheid  $c$ :

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

Daaruit volgt:

$$\overline{c^2} = \overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2}$$

en dus

$$\frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{1}{2}m\overline{u^2} + \frac{1}{2}m\overline{v^2} + \frac{1}{2}m\overline{w^2} \quad (6.23)$$

Het aantal moleculen waarover deze gemiddelden bepaald worden, is steeds zeer groot. Het aantal moleculen per mol gas bedraagt  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$  (zie § 93); het aantal moleculen in één kubieke centimeter bij een temperatuur van  $0^\circ\text{C}$  en een druk van 1 atm bedraagt  $2,7 \times 10^{19}$ . Er is natuurlijk voor de snelheid van de moleculen geen voorkeurrechtiging. We mogen daaruit de conclusie trekken dat de gemiddelden over alle moleculen van de kwadraten van de snelheidscomponenten even groot zijn:

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2}$$

en dus

$$\frac{1}{2}m\overline{u^2} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m\overline{w^2} \quad (6.24)$$

In de mechanica noemt men het aantal onderling onafhankelijke coördinaten dat nodig is om de plaats van een lichaam te bepalen, het aantal *graden van vrijheid* van het lichaam. Voor een puntmassa, die zich in een driedimensionale ruimte vrij kan bewegen, zijn er dus drie graden van vrijheid. Dat geldt ook voor de moleculen van het éénatomige gasmodel. Met elk van de vrijheidsgraden correspondeert een snelheidscomponent, respectievelijk  $u$ ,  $v$ ,  $w$ . De bevinding (6.24) kunnen we nu als volgt in woorden uitdrukken: *de gemiddelde kinetische energie van de translatie van de moleculen is gelijkmatig verdeeld over de drie graden van vrijheid*. Dit is de *wet van de equipartitie van de kinetische energie van translatie*.

In § 39, (6.18) vonden we  $\frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2}kT$ ; daaruit volgt:

$$\frac{1}{2}m\overline{u^2} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m\overline{w^2} = \frac{1}{3} \times \frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{1}{2}kT. \quad (6.25)$$

Met elke graad van vrijheid correspondeert dus een kinetische energie van het bedrag  $\frac{1}{2}kT$ .

Indien we een stelsel hebben van lichamen met meer graden van vrijheid (niet-puntvormige lichamen, die rotaties kunnen uitvoeren of waarvan de onderdelen nog ten opzichte van elkaar kunnen bewegen), terwijl tussen die lichamen voortdurend energetische wisselwerkingen plaats vinden (zoals bij de botsingen tussen de moleculen van een gas), dan geldt een be-

langrijke uitbreiding van de equipartitiewet. Deze zegt: *de kinetische energie in een stelsel van zeer veel lichamen waar via onderlinge krachtwerkingen (zoals botsingen) energetische wisselwerkingen tusschen bestaan, is gelijkelyk verdeeld over alle graden van vrijheid van die lichamen.* Dat betekent: per vrijheidsgraad is gemiddeld de kinetische energie van een gasmolecuul  $\frac{1}{2}kT$ . De totale kinetische energie gemiddeld per molecuul is, als het aantal vrijheidsgraden  $s$  bedraagt:  $s \times \frac{1}{2}kT$ .

Deze algemene wet van de equipartitie van de kinetische energie wordt in de statistische mechanica bewezen voor mechanische stelsels waar de wetten van Newton onbepert voor gelden. We accepteren in dit boek de wet zonder bewijs. — De in § 37 bewezen stelling dat in een mengsel van twee verschillende gassen  $\frac{1}{2}m_1\bar{c}_1^2 = \frac{1}{2}m_2\bar{c}_2^2$ , is er een bijzonder geval van. Voor de moleculen van beide gassen geldt  $\frac{1}{2}m\bar{c}^2 = 3 \times \frac{1}{2}kT$ .

In het nu volgende wordt de betekenis van deze wet voor de theoretische verklaring van de grootte van de soortelijke warmten onderzocht.

**44. Soortelijke warmte van twee-atomige gassen.** We onderzoeken nu de soortelijke warmte van het twee-atomig gas in het licht van het equipartitie-theorema. Stel vooreerst dat de moleculen zich aan het model van een *stijve halter* conformeren. De atomen van het molecuul beschouwen we nog steeds als puntvormige lichamen. Het stijve halterlichaam bezit dan vijf graden van vrijheid. De beide atomen zijn immers elk bepaald door drie coördinaten; tezamen dus door zes coördinaten. In het stijve model bevinden de atomen zich echter op een vaste afstand van elkaar; dit wordt uitgedrukt in een verband tusschen de coördinaten. Slechts vijf coördinaten zijn dus onafhankelijk van elkaar. — Een andere telling van het aantal vrijheidsgraden, fraaier met het oog op de straks te bespreken mogelijkheid van vibratie, is: plaats en stand van de halteras zijn bepaald door de coördinaten van één punt er van en door de twee hoeken die de halteras met twee coördinatenassen maakt.

De over alle moleculen gemiddelde waarde van de totale kinetische energie van de stijve haltermoleculen (translatie-energie plus rotatie-energie) is dus  $5 \times \frac{1}{2}kT$ . In één mol gas is dus de totale kinetische energie

$$E_{\text{tot}} = N_A \cdot \frac{5}{2}kT = \frac{5}{2}RT$$

Wordt het gas verwarmd, dat is: voeren we energie toe aan het gas, dan wordt volgens de equipartitiewet die energie gelijkelyk verdeeld over alle graden van vrijheid. Vergelyk nu één mol van een twee-atomig gas en één mol van een éénatomig gas, bij éénzelfde temperatuurverhoging. De temperatuur zelf wordt uitsluitend bepaald door de *translatie*-energie van de moleculen. Bij het twee-atomig gas komt slechts een deel van de toegevoerde energie — namelijk 3/5 deel — aan de translatie-energie van de

moleculen ten goede; bij het éénatomig gas komt alle toegevoerde energie voor translatie-energie beschikbaar. Voor éénzelfde temperatuurverhoging van één mol gas heeft het twee-atomig gas dus meer energie nodig dan het éénatomig gas. Voor het twee-atomig gas vinden we:

$$C_V^* = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dE_{\text{tot}}}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{5}{2} RT \right) = \frac{5}{2} R = 4,96 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}.$$

De betrekking  $C_P^* - C_V^* = R$  is onafhankelijk van het aantal vrijheidsgraden per molecuul. Voor  $C_P^*$  van het twee-atomig gas vinden we dus op grond van het stijve haltermodel:

$$C_P^* = C_V^* + R = \frac{7}{2} R = 6,95 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}.$$

Men kan zich in de tabel van § 30 (blz. 58) overtuigen dat dit resultaat redelijk goed met de experimenteel gevonden waarden overeenstemt.

Deze fraaie overeenstemming moet ons verwonderen. Immers het stijve haltermodel moet een gesimplificeerde situatie zijn. De atomen zullen nog vibraties kunnen uitvoeren. Indien het stelsel vibreert, vindt de vibratie van de atomen langs de centraal plaats. Het aantal vrijheidsgraden van het molecuul is dan één groter dan van het stijve haltermodel. Met deze vrijheidsgraad correspondeert echter een dubbele bijdrage tot de energie. Immers, de gemiddelde waarde van de kinetische energie van een harmonisch trillend stelsel is even groot als de gemiddelde waarde van de potentiële energie van het stelsel. De equipartitiewet doet alleen een uitspraak over de kinetische energie. Met de vibratie-vrijheidsgraad correspondeert dus gemiddeld per molecuul de energie  $2 \times \frac{1}{2} kT$ ; dat is per mol  $2 \times \frac{1}{2} RT$ . De totale energie van een twee-atomig gas zou dus per mol moeten zijn  $\frac{7}{2} RT$ . Daaruit zou volgen:

$$C_V^* = \frac{dE_{\text{tot}}}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{7}{2} RT \right) = \frac{7}{2} R.$$

Dit wordt blijkens de tabel door het experiment niet bevestigd, en daar zou uit volgen dat de atomen van het twee-atomige molecuul niet vibreren. Dat is dus in tegenspraak tot het equipartitie-theorema, dat op de wetten van de newtonmechanica berust. De oorzaak van deze discrepantie is dat deze wetten, bij toepassing op microscopische verschijnselen, moeten worden aangevuld met de wetten van de quantummechanica. De algemene behandeling daarvan, in verband met het probleem van de soortelijke warmte, valt buiten het kader van dit boek. In de volgende paragraaf wordt er een summiere toelichting over gegeven.

Alvorens op dit ingrijpen van de quantumtheorie in te gaan, bespreken we een met genoemde discrepantie samenhangende aangelegenheid. Volgens het equipartitie-theorema zou de soortelijke warmte van een gas

onafhankelijk van de temperatuur moeten zijn. Immers, volgens de gehouden beschouwingen hangt de soortelijke warmte niet af van de gemiddelde of van de middelbare snelheid van de moleculen. Experimenteel blijkt echter de soortelijke warmte wel van de temperatuur af te hangen, en wel op een ingewikkelde manier. Deze temperatuurafhankelijkheid is ook weer in strijd met het equipartitie-theorema.

Als typisch voorbeeld kiezen we het twee-atomige gas waterstof, waarvan de soortelijke warmte als functie van de temperatuur over het gebied van ongeveer 25°K tot 5000°K experimenteel onderzocht is. De meetresultaten zijn in fig. 34 grafisch voorgesteld. De absolute temperatuur is hier in een logaritmische schaal uitgezet om de afmetingen van de grafiek beperkt te kunnen houden. Men kan uit deze grafiek het volgende aflezen.

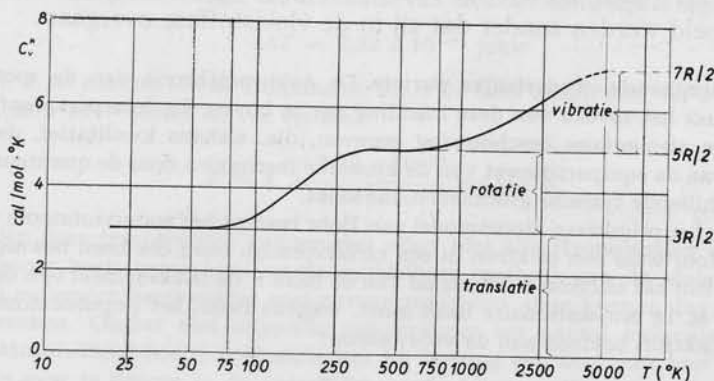


fig. 34

De molaire warmtecapaciteit bij constant volume van waterstof als functie van de absolute temperatuur ( $T$  uitgezet op logaritmische schaal).

Van ongeveer 25°K tot 60°K is  $C_V^* = 3R/2$ . Dat is dezelfde waarde als van een éénatomig gas. Blijkbaar verandert in dit temperatuurgebied uitsluitend de translatie-energie van de moleculen met de temperatuur. Indien de moleculen roteren, is de rotatie-energie in elk geval constant. De moleculen gedragen zich bij deze temperaturen dus als de atomen van het éénatomige gas, in tegenstelling tot wat men op mechanische gronden zou moeten verwachten.

Bij ongeveer 60°K begint  $C_V^*$  toe te nemen, tot bij ongeveer 270°K de waarde  $5R/2$  bereikt wordt, die dan tot ong. 500°K gehandhaafd blijft. In het gebied van 270 tot 500 K speelt de rotatie van de moleculen blijkbaar de rol die de klassieke mechanica er van verwacht.

Bij 500°K begint  $C_V^*$  opnieuw te stijgen, tot bij ongeveer 5000°K de



waarde  $7R/2$  geworden is. Dan spelen ook de vibraties van de atomen in het molecuul volledig hun rol.

In het overgangsbied van 60 tot 270°K kunnen we vermoeden dat met stijgende temperatuur geleidelijk aan meer moleculen aan de rotatie deelnemen. Bij 500°K beginnen blijkbaar een aantal moleculen te vibreren; het aantal daarvan neemt geleidelijk met de temperatuur toe. Bij 5000°K nemen vrijwel alle moleculen aan de vibratie deel. De conclusie is: het aantal vrijheidsgraden dat voor de inwendige energie van het gas meetelt, en daarmee voor de soortelijke warmte, hangt van de temperatuur af! Daar kan de klassieke mechanica geen verklaring voor geven. Ziedaar de grandeur en de misère van de klassieke theorie van de soortelijke warmte.

Andere twee-atomige gassen vertonen een analoog verloop van de soortelijke warmte; de overgangstemperaturen zijn echter voor elk gas anders. De waarde  $C_V^* = 3R/2$  heeft men overigens alleen bij waterstof kunnen vaststellen. De overige twee-atomige gassen kunnen niet voldoende afgekoeld worden zonder dat zij in de vloeistoffase overgaan.

**45. Quantumtheorie en soortelijke warmte.** De quantumtheorie van de soortelijke warmte gaat het niveau van deze inleiding ver te boven. In deze paragraaf wordt slechts een elementaire beschouwing gegeven, die, althans kwalitatief, de doorkruising van de equipartitiewet van de klassieke mechanica door de quanteuse aard van verschillende fysische grootheden aantoont.

Volgens het primitieve atoommodel van Bohr bestaat het waterstofatoom uit een kern (proton) waar een elektron in een cirkelvormige baan om heen beweegt. Stel de massa van het electron  $m$ , de straal van de baan  $r$ , de hoeksnelheid van de baanbeweging  $\omega$ . In een stationaire baan moet, volgens Bohr, het impulsiemoment  $I\omega$  van het elektron voldoen aan de voorwaarde:

$$I\omega = nh/2\pi \quad (6.26)$$

waarin  $I = mr^2$  = traagheidsmoment van het elektron;  $h$  = constante van Planck =  $6,547 \times 10^{-34}$  joule · sec; terwijl  $n$  een geheel getal is. Uit deze voorwaarde volgt de grootte van de rotatie-energie van het elektron. Deze energie is  $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I\omega^2$ . Uit (6.26) volgt  $\omega = nh/2\pi I$ . Bijgevolg:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I\omega^2 = n^2 h^2 / (8\pi^2 I) \quad (6.27)$$

Dit is de formule voor de quantisering van de rotatie-energie: deze kan slechts waarden hebben die bepaald worden door het geheeltallige quantumgetal  $n = 1, 2, \dots$ . Deze formule zou eveneens moeten gelden voor de rotatie-energie van een molecuul. In de nieuwe quantummechanica wordt aangetoond dat (6.27) vervangen moet worden door een er weinig van verschillende formule:

$$E_{\text{rot}} = J(J + 1)h^2 / (8\pi^2 I) \quad (6.28)$$

waarin  $J = 0, 1, 2, \dots$

Afgezien van de waarde  $E_{\text{rot}} = 0$  ( $J = 0$ ), volgt hieruit voor de kleinste waarde die  $E_{\text{rot}}$  kan hebben ( $J = 1$ ):

$$(E_{\text{rot}})_{\text{min}} = h^2 / (4\pi^2 I) \quad (6.29)$$

We passen deze formule toe op het stijve haltermodel van het  $H_2$ -molecuul. De rotatie kan alleen plaats vinden om een as door het massamiddelpunt loodrecht op de halteras. Is de massa van de atomen  $m_H$  en de afstand van de middelpunten van de atomen  $d$ , dan is

$$I = 2m_H(d/2)^2$$

Hierin is  $m_H = 1,67 \times 10^{-27}$  kg en  $d = 0,76 \times 10^{-10}$  m. Daaruit volgt  $I = 0,48 \times 10^{-47}$  kg  $\cdot$  m<sup>2</sup>. Uit (6.29) volgt dan:

$$(E_{\text{rot}})_{\text{min}} = 2,32 \times 10^{-21} \text{ joule} \quad (6.30)$$

Opdat een niet-roterend molecuul door een botsing met een ander molecuul in rotatie gebracht wordt, moet het andere molecuul aan het eerste dus het bedrag  $2,32 \times 10^{-21}$  joule overdragen. Het andere molecuul moet dan echter zelf een translatie-energie van minstens dit bedrag bezitten. (In feite meer, omdat het molecuul bij de botsing niet zijn gehele translatie-energie als rotatie-energie aan het eerste molecuul kan overdragen. Dat volgt uit de theorie van de botsingen.) Men kan gemakkelijk uitrekenen welke de temperatuur van het gas moet zijn opdat de *gemiddelde* kinetische energie van translatie van de moleculen gelijk is aan dit bedrag:

$$\frac{3}{2}kT = 2,32 \times 10^{-21} \text{ joule}$$

waarin  $k$ , de constante van Boltzmann, zoals we later zullen zien, de waarde heeft  $k = 1,38 \times 10^{-23}$  joule/ $^\circ\text{K}$ . We vinden:

$$T = \frac{2}{3} \times \frac{2,32 \times 10^{-21}}{1,37 \times 10^{-23}} \approx 113^\circ\text{K}.$$

Beneden deze temperatuur kunnen dus zeker niet alle  $H_2$ -moleculen roteren. De berekening heeft betrekking op de middelbare snelheid van de moleculen. Een aantal moleculen heeft echter veel grotere snelheden; deze kunnen dus wel rotatie veroorzaken. Omdat met stijgende temperatuur het aantal moleculen dat een translatie-snelheid heeft, voldoende om bij botsing een deel van hun translatie-energie over te dragen in de vorm van rotatie-energie, stijgt van ongeveer  $60^\circ\text{K}$  tot  $270^\circ\text{K}$  de soortelijke warmte geleidelijk, tot zij bij de laatste temperatuur de waarde  $5R/2$  per mol bereikt, die de klassieke theorie verwacht voor stijve haltermoleculen.

Uit de quantumtheorie volgt verder dat ook de trillingsenergie van de atomen in het molecuul gequantiseerd is. Vibratie van de waterstofmoleculen kan pas volledig bijdragen tot de inwendige energie van het  $H_2$ -gas, en daarmee tot de soortelijke warmte ervan, als de temperatuur ten minste  $5400^\circ\text{K}$  bedraagt. Men drukt dat wel aldus uit: beneden deze temperatuur zijn de vibratie-vrijheidsgraden bevroren. Evenzo zijn de rotatie-vrijheidsgraden van waterstof beneden  $60^\circ\text{K}$  bevroren.

De „vriespunten” van de vrijheidsgraden zijn voor verschillende twee-atomige gassen verschillend. Bij het gas  $Cl_2$  draagt bij  $560^\circ\text{K}$  de vibratie reeds volledig tot de soortelijke warmte bij volgens de theoretische berekeningen. Daarom verkeert bij kamertemperatuur een deel van de chloormoleculen reeds in vibratie-toestand, zodat bij deze temperatuur van  $Cl_2$  de molaire warmtecapaciteit  $C_V^*$  reeds groter is dan  $5R/2$  (bij  $15^\circ\text{C}$ :  $8,14$  cal/mol  $\cdot$   $^\circ\text{K}$ ; zie tabel blz. 58).

*Eénatomige gassen.* We hebben steeds ondersteld dat de atomen van het éénatomig gas puntmassa's zijn. In feite zijn het natuurlijk ruimtelijke lichamen die, behalve de beschouwde translatiebeweging, ook rotaties kunnen uitvoeren. Dat betekent

dat het aantal vrijheidsgraden van het atoom eigenlijk niet drie, maar zes zou moeten zijn. De gemiddelde energie zou dan per atoom, wegens het equipartitie-theorema niet  $3 \times \frac{1}{2}kT$ , maar  $6 \times \frac{1}{2}kT$  moeten zijn; de molaire warmtecapaciteit  $C_V^*$  niet  $3R/2$ , maar  $6R/2$  moeten zijn. Uit de gemeten waarden blijkt dat dit nimmer het geval is bij éénatomige gassen. De rotatie van het atoom moet men echter identificeren met de baanbeweging van de elektronen, die een zeer geringe massa hebben. Het traagheidsmoment van de atomen is dus zeer klein, en uit (6.28) volgt dan dat het energieverschil tussen twee opeenvolgende energie-toestanden zeer groot is. Daarom zijn de rotatie-vrijheidsgraden van de atomen praktisch altijd bevroren. — Hetzelfde geldt overeenkomstig voor het twee-atomig molecuul voor de vrijheidsgraad van de rotatie om de halter-as.

*Meer-atomige gassen.* Moleculen die uit drie of meer atomen opgebouwd zijn, hebben, indien de atomen niet in één lijn liggen, uiteraard drie rotatie-vrijheidsgraden. Voor meer-atomige gassen zal dus steeds — voor zover de rotatie-vrijheidsgraden niet bevroren zijn —  $C_V^* \geq 3R$ , dus  $C_V^* \geq 5,96 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$  moeten zijn. Uit de tabel van § 30 kan men zien dat dit bij kamertemperatuur steeds het geval is. Maar een meer-atomig molecuul heeft ook meer vibratie-vrijheidsgraden dan het twee-atomig molecuul. Of deze vrijheidsgraden inderdaad bijdragen tot de inwendige energie van het gas, en daarmee bijdragen tot de soortelijke warmte, hangt van de quantisering van elke vibratiemogelijkheid af en dus weer van de temperatuur van het gas.

De vibratiemogelijkheden van meer-atomige moleculen vormen een ingewikkelde aangelegenheid. Het aantal vibratie-vrijheidsgraden volgt uit de overweging dat elk atoom van het molecuul drie graden van vrijheid heeft. Een  $n$ -atomig molecuul heeft dus in totaal  $3n$  graden van vrijheid. Daarvan tellen we er 3 voor de translatie van het massamiddelpunt en 3 voor de rotatie om een as door dat punt. Voor de vibraties blijven er dan  $3n - 6$  vrijheidsgraden over. Een  $\text{H}_2\text{O}$ -molecuul heeft dus 3 vibratievrijheidsgraden, die voor de inwendige energie van het gas, en daarmee voor de molaire warmte dubbel tellen. Voor het  $\text{CO}_2$ -molecuul is de situatie echter anders. Dit is een lijnvormig molecuul; de drie atomen liggen in één rechte lijn. Het molecuul heeft dus slechts 2 rotatie-vrijheidsgraden en bijgevolg 4 vibratie-vrijheidsgraden. Dat betekent dat men de ingewikkelde trillingsbeweging kan ontbinden in vier karakteristieke of zogenaamde normaal-trillingen, die met behulp van de mechanica kunnen worden gevonden. In fig. 35 zijn deze trillingsbewegingen van het  $\text{CO}_2$ -molecuul afgebeeld. Vinden alle vier vibraties plaats, dan is voor het  $\text{CO}_2$ -gas  $C_V^* = 13 \times \frac{1}{2}R \approx 13 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$ .

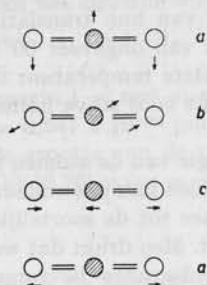


fig. 35

De vier karakteristieke trillingen van het  $\text{CO}_2$ -molecuul ( $a$ ,  $c$ ,  $d$  in het vlak van tekening;  $b$  loodrecht daarop).

**46. Soortelijke warmte van vaste stoffen. — Regel van Dulong en Petit.** In § 30 is er reeds op gewezen dat ook de soortelijke warmten van de vaste chemische elementen een samenhang vertonen, die zich demonstreert als men de molaire warmtecapaciteiten (in dit geval vaak *atoomwarmte* genoemd) vergelijkt. Het blijkt dat deze voor de meeste elementen ongeveer  $6 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$  bedraagt. In de tabel van blz. 58 vallen borium en koolstof (in de beide formaties gra-

fiet en diamant) als sterke afwijkingen op. De regel dat de atoomwarmte van de meeste vaste elementen bij kamertemperatuur ongeveer 6 cal is, werd reeds in 1819 door Dulong en Petit experimenteel gevonden.

Men kan van vaste substanties uiteraard slechts  $C_P^*$  door directe meting vaststellen. Op grond van thermodynamische betrekkingen kan daaruit  $C_V^*$  berekend worden. Voor theoretische aangelegenheden is het juist van belang  $C_V^*$  te kennen.

Het verschil tussen  $C_P^*$  en  $C_V^*$  is bij vaste substanties niet groot. Bij ideale gassen — molecuulair-theoretisch: bij gassen waarvan de moleculen geen aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen — wordt het verschil tussen  $C_P^*$  en  $C_V^*$  veroorzaakt door het feit dat bij verwarming onder constante druk het gas uitzet. Bij deze uitzetting verricht het gas arbeid tegen de omgevingsdruk in. Vaste substanties zetten bij verwarming eveneens uit. De volume-expansie daarvan is echter zo gering, dat de daarbij verrichte arbeid verwaarloosbaar klein is ten opzichte van de molaire warmtecapaciteit bij constant volume. Als van een vaste stof  $C_P^*$  gemeten wordt, is dat dus praktisch een meting van de toeneming van de molaire inwendige energie  $U$ . Bij het ideale gas hangt de inwendige energie uitsluitend af van de temperatuur, omdat de moleculen elkaar niet aantrekken. In de vaste toestand van de reële materie oefenen de moleculen echter juist zeer grote krachten op elkaar uit (*cohesiekrachten*). De arbeid die bij de uitzetting tegen deze krachten verricht wordt, is daardoor niet meer verwaarloosbaar klein. Men vindt die arbeid terug in de toeneming van de potentiële energie van de atomen in elkaars krachtenvelden. Deze toeneming van potentiële energie is een deel van de toeneming van de inwendige energie  $U$ , en is daarmee een deel van de gemeten warmtecapaciteit  $C_P^*$ . Uit de tabel van § 30 ziet men dat het verschil overigens toch slechts enige procenten bedraagt. Wil men de regel van Dulong en Petit vergelijken met de regels voor de molaire warmtecapaciteit van gassen, dan zullen we uiteraard  $C_V^*$  moeten onderzoeken. We zullen zien dat ook hier de moleculaire theorie commentaar kan leveren.

De soortelijke warmte van vaste chemische verbindingen laten we onbesproken.

**Moleculaire theorie van de vaste fase.** In de vaste fase van de chemische elementen zijn de atomen door sterke cohesiekrachten aan elkaar gekoppeld. Zoals we reeds eerder opmerkten worden de evenwichtsplaatsen van de atomen bepaald door het evenwicht tussen de cohesiekrachten en de afstotende krachten die er tussen de atomen werken. De atomen kunnen om die evenwichtsstanden nog vibraties uitvoeren. We brengen thans weer het equipartitiethorema in herinnering. De trillingsbewegingen kunnen in alle richtingen plaats vinden. Deze beweging heeft dus voor ieder atoom



drie graden van vrijheid. De totale kinetische energie van de atomen binnen het kristal is weer gelijkelijk verdeeld over de drie vrijheidsgraden; voor elke vrijheidsgraad is de kinetische energie per atoom  $\frac{1}{2}kT$ . De vibratieenergie is echter de som van de gemiddelde kinetische energie en de gemiddelde potentiële energie. Als we de trillingen als harmonisch mogen opvatten, correspondeert dus met elke vrijheidsgraad de energie  $2 \times \frac{1}{2}kT = kT$ . Gemiddeld is de totale energie per atoom dus  $3kT$ . Per mol is de inwendige energie, voor zover deze alleen door de temperatuur bepaald wordt,  $N_A \times 3kT = 3RT$ . Daaruit volgt:

$$C_V^* = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R = 5,96 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$$

Dat stemt redelijk overeen met de gemeten waarden van de meeste chemische elementen in de vaste fase, althans bij kamertemperatuur. Het is een fraaie bevestiging van de regel van Dulong en Petit. — Afhankelijk van de temperatuur kunnen de vibraties ook niet-harmonisch zijn. Dan is de energie per vrijheidsgraad groter dan  $kT$ . Inderdaad neemt de soortelijke warmte van de vaste stoffen toe met stijgende temperatuur.

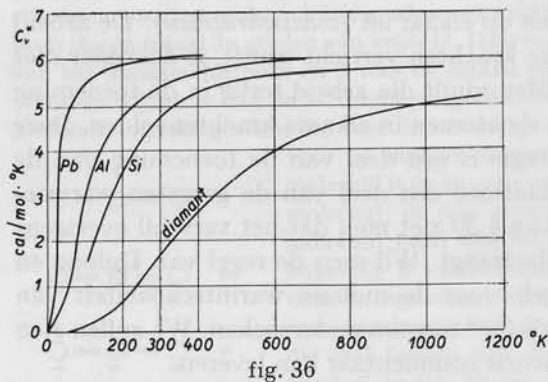


fig. 36  
Verloop van de atoomwarmte bij constant volume van enige vaste elementen met de temperatuur.

Er zijn echter grote uitzonderingen, zoals borium ( $C_V^* = 0,307$ ) en koolstof ( $C_V^*$  resp. 0,12 voor diamant en 0,17 voor grafiet), die hier weer de geldigheid van de equipartitiewet aantasten. Bovendien: ook bij de andere elementen is bij lage temperaturen  $C_V^* < 3R$ . In fig. 36 zijn de waarden van  $C_V^*$ , afgeleid uit de meting van  $C_P^*$ , voor een viertal elementen: lood, aluminium, silicium en dia-

mant, over het temperatuurgebied van ongeveer  $30^\circ\text{K}$  tot  $1100^\circ\text{K}$  grafisch voorgesteld. De molaire warmtecapaciteit van lood heeft bij kamertemperatuur de waarde die deze volgens de klassieke theorie moet hebben; de andere drie elementen, die tot de uitzonderingen op de regel van Dulong en Petit behoren, bereiken de waarde  $3R$  pas bij hoge temperaturen. Het blijkt dat bij alle vaste substanties de soortelijke warmte bij zeer lage temperatuur tot nul nadert. We moeten hier volstaan met de mededeling dat de quantumtheorie voor dit gedrag een verklaring geeft.



*Slotopmerking.* In het voorgaande is ruim aandacht besteed aan de soortelijke warmte van de materie. Er moge uit blijken dat nauwkeurige experimentele kennis van de soortelijke warmten, gecombineerd met de theoretische interpretatie ervan, voor ons inzicht in de bouw en de gedragingen van de moleculen van grote betekenis is.

## HOOFDSTUK VII

### STATISTISCHE VERDELING VAN DE MOLECULAIRE SNELHEDEN VOLGENS MAXWELL EN BOLTZMANN

**47. Inleiding.** Het uitgangspunt van de kinetische gastheorie is: de gasmoleculen zijn voortdurend in beweging; de snelheden van de moleculen zijn verschillend naar grootte en richting. Daarvan uitgaande hebben we in het vorige hoofdstuk afgeleid dat het produkt van druk en volume van een hoeveelheid gas in de stationaire toestand evenredig is met het gemiddelde van de kwadraten van de snelheden,  $\overline{c^2}$ , het kwadraat van de middelbare snelheid  $c_m$ . Met een zijdelingse blik op de experimenteel gevonden wet van Boyle en Gay-Lussac leidde dit tot het invoeren van een méchanisch gedefinieerde temperatuur, de gaskinetische temperatuur, die identiek bleek te zijn met de absolute temperatuur van de macroscopische warmteleer.

We kunnen echter die middelbare snelheid niet, op grond van de tot nu toe gehouden beschouwingen, ontleden in de samenstellende bestanddelen ervan: de individuele snelheden van de moleculen. Dat is trouwens principieel onmogelijk. Weliswaar zouden we voor elk van de moleculen een bewegingsvergelijking kunnen opstellen. Om het gedrag van elk van de moleculen in de loop van de tijd daaruit af te leiden, zouden we op één bepaald tijdstip van alle individuen nauwkeurig de plaatscoördinaten en de snelheidscomponenten moeten kennen. Dat is immers noodzakelijk om de integratieconstanten in de kinematische bewegingsvergelijkingen van de moleculen te kunnen vaststellen. Deze gedetailleerde kennis van de individuele moleculen is voor ons niet toegankelijk. Afgezien van dit principiële bezwaar zou er dan nog het praktische bezwaar zijn van de onmogelijkheid om de bewegingsvergelijkingen van de zeer vele deeltjes te overzien.

De individuele gedragingen van de moleculen van een gas zijn voor ons echter ook niet interessant. Het is voor ons niet belangrijk om te weten welke bepaalde — „met name genoemde” — moleculen een bepaalde eigenschap hebben. Wat ons wel interesseert is: het *aantal* moleculen dat die bepaalde eigenschap heeft. Bijvoorbeeld: we willen niet weten welke moleculen een bepaalde snelheid hebben, maar wel *hoeveel* moleculen in een gas een bepaalde snelheid hebben. Anders gezegd: we willen de *statistische verdeling* van de snelheden van de moleculen kennen.

Dit probleem is opgelost door James Clerk Maxwell in 1859. Hij is er in geslaagd vast te stellen hoe de, tengevolge van de onderlinge botsingen zeer uiteenlopende moleculaire snelheden verdeeld zijn over de aantallen moleculen die een bepaalde snelheid hebben. Deze aantallen zijn functies van die snelheden. De gedaante van deze functies wordt genoemd de *snelheidsverdelingswet van Maxwell*.

**48. De snelheidsruimte.** Om tot een inzicht in de snelheidsverdeling te komen, voerde Maxwell het begrip *snelheidsruimte* in. Elk molecuul heeft op een bepaald tijdstip een bepaalde snelheid  $\mathbf{c}$ , die een vector is. We denken de aangrijppingspunten van de snelheidsvectoren van alle moleculen in de oorsprong van een ruimtelijk rechthoekig coördinatenstelsel geplaatst. De componenten van de vectoren  $\mathbf{c}$  langs de drie assen noemen we  $u$ ,  $v$ ,  $w$ . Bij elk molecuul behoren dan drie snelheidscoördinaten die tezamen één punt in het coördinatenstelsel bepalen. De verzameling van al die punten noemen we de snelheidsruimte. Elk punt stelt een molecuul voor, niet naar zijn plaats, maar naar zijn snelheid.

De verzameling punten in de snelheidsruimte heeft betrekking op een „momentopname” van de snelheidsvectoren van de moleculen. Korte tijd later zal bij alle (of vrijwel alle) moleculen de snelheid naar grootte en richting gewijzigd zijn ten gevolge van de onderlinge botsingen. Als we dan opnieuw een momentopname maken, in hoeverre zullen we dan een verandering van het beeld in de snelheidsruimte constateren? Per individu zullen er grillige veranderingen zijn, maar die individuen interesseren ons niet: alle moleculen zien er precies eender uit. We onderstellen dat het gas — dat is de groep van alle moleculen tezamen — macroscopisch beschouwd zich in een stationaire toestand bevindt, dus dat temperatuur en druk in de loop van de tijd niet veranderen. Het is duidelijk dat dan ook de moleculaire toestand, statistisch gezien, niet verandert. Dat wil zeggen: de afbeelding in de snelheidsruimte van de tweede momentopname ziet er precies eender, of juister: vrijwel precies eender, uit als die van de eerste momentopname. Zolang het gas macroscopisch in een stationaire toestand verkeert, zullen alle momentopnamen, afgebeeld in de snelheidsruimte, er steeds vrijwel precies eender uitzien.

De uitdrukking „vrijwel precies” dient nader gepreciseerd te worden. We denken daartoe de snelheidsruimte verdeeld in een zeer groot aantal kleine gebiedjes, bijvoorbeeld kleine rechthoekige ruimten (parallelepiped), waarvan de afmetingen zijn  $\Delta u$ ,  $\Delta v$ ,  $\Delta w$ . Elk van die ruimten kiezen we echter zo, dat er zich nog een groot aantal snelheidspunten in bevindt. Dat kunnen we zonder bezwaar onderstellen omdat we met een enorm groot aantal moleculen te maken hebben. Van alle moleculen waarvan de componenten van de snelheden liggen tussen  $u$  en  $u + \Delta u$ ;  $v$  en

$v + \Delta v$ ;  $w$  en  $w + \Delta w$ , liggen de snelheidspunten dan in één zo'n gebiedje. We nemen nu aan dat het aantal moleculen in elk gebiedje voor elke momentopname even groot is. Of het er een paar meer of minder zijn, is niet belangrijk omdat het gebiedje toch zeer vele punten bevat. Men drukt het aldus uit: de bezetting van elk gebiedje in de snelheidsruimte is constant in de loop van de tijd. Deze zeer plausible onderstelling wordt in de statistische mechanica bewezen. Dat bewijs blijft hier achterwege.

Hoe liggen nu de snelheidspunten verdeeld over de snelheidsruimte? Het is natuurlijk een bolsymmetrische verdeling. Er is immers geen reden om enige richtingsvoorkeur bij de moleculen te onderstellen, althans zo lang we ons beperken tot moleculen die zich niet in een uitwendig krachtenveld bevinden (bijv. het zwaartekrachtsveld). Verder is het duidelijk dat voor grote waarden van de snelheid de bezetting van de desbetreffende gebiedjes in de snelheidsruimte tot nul moet naderen. Immers, een molecuul met oneindig grote snelheid zou een oneindig grote kinetische energie bezitten, terwijl de totale kinetische energie van alle moleculen in een bepaalde ruimte uiteraard eindig moet zijn. Daaruit volgt dat een homogene verdeling in de snelheidsruimte uitgesloten moet zijn. Ook is het uitgesloten dat alle moleculen even grote snelheden hebben, zodat alle snelheidspunten op één boloppervlak zouden liggen. Ten gevolge van de onderlinge botsingen is er zeker een spreiding in de grootte van de snelheden.

De afleiding van de verdelingswet die Maxwell in 1859 heeft gevonden, kan niet als exact beschouwd worden, maar het resultaat was juist. Later is door Maxwell zelf en door Boltzmann een scherper bewijs gevonden. Toch zullen we de oorspronkelijke afleiding van Maxwell volgen, omdat deze snel tot het resultaat leidt en weinig wiskundige moeilijkheden met zich mee brengt. De exacte afleiding eist een grondige kennis van de hogere mechanica.

We merken vooraf nog op dat het geen zin heeft te vragen naar het aantal moleculen dat precies een bepaalde snelheid  $c$  heeft. Er zijn oneindig veel mogelijkheden voor de snelheid van een molecuul tussen de snelheden nul en „zeer groot”. Het aantal moleculen met een scherp bepaalde snelheid  $c$  is dus in het algemeen nul! Het heeft alleen zin om te spreken over het aantal moleculen dat een snelheid heeft „ongeveer gelijk aan  $c$ ”. Deze vage aanduiding verscherpen we door te spreken over het aantal moleculen waarvan de snelheid ligt in het snelheidsinterval tussen  $c$  en  $c + \Delta c$ . Natuurlijk hangt dat aantal behalve van  $c$  ook van de „breedte”  $\Delta c$  van het interval af; het is evenredig met die breedte als  $\Delta c \ll c$  is. Dat moge de lezer bij het volgende steeds bedenken. We wenden ons thans tot de redenering van Maxwell.

**49. Afleiding van de Maxwell-verdeling.** We gaan uit van puntvormige moleculen. Het gas bevindt zich in een gesloten ruimte in een evenwichtstoestand. Er werken geen uitwendige krachten op de moleculen, behalve die, uitgeoefend door de wanden van het vat bij botsing van de moleculen er tegen. Het gas heeft dus een bepaalde temperatuur en een bepaalde druk. Het aantal moleculen per eenheid van volume zij  $n$ . We onderzoeken eerst de verdeling van deze moleculen over verschillende waarden van de componenten  $u$ ,  $v$ ,  $w$  van de snelheid  $\mathbf{c}$ , hoewel ons deze verdeling over de componenten op zichzelf niet interesseert.

Het aantal moleculen waarvan de eerste snelheidscomponent een waarde heeft tussen  $u$  en  $u + \Delta u$  is gelijk aan het aantal punten in de snelheidsruimte dat zich bevindt in een planparallele laag daarin, loodrecht op de  $u$ -as, waarvan de dikte  $\Delta u$  is. Dit aantal, dat we  $\Delta n_u$  noemen, is een functie van  $u$  en is verder evenredig met de interval-breedte  $\Delta u$  en met het totale aantal moleculen  $n$ . We kunnen dus schrijven:

$$\Delta n_u = n f(u) \Delta u \quad (7.1)$$

waarin  $f(u)$  de nog onbekende functie van  $u$  is.

Analoog is het aantal moleculen waarvan de tweede snelheidscomponent ligt tussen  $v$  en  $v + \Delta v$ :

$$\Delta n_v = n f(v) \Delta v \quad (7.2)$$

Het aantal moleculen waarvan de derde snelheidscomponent ligt tussen  $w$  en  $w + \Delta w$  is:

$$\Delta n_w = n f(w) \Delta w \quad (7.3)$$

Daar de verdeling van de punten in de snelheidsruimte bolsymmetrisch is, zijn de gedaanten van de functies  $f(u)$ ,  $f(v)$ ,  $f(w)$  gelijk.

Hoe groot is nu het aantal moleculen  $\Delta n_{u,v}$  waarvan de eerste snelheidscomponent tussen  $u$  en  $u + \Delta u$  ligt en tegelijk de tweede component tussen  $v$  en  $v + \Delta v$ ?

Het aantal moleculen dat alleen aan de eerste eis voldoet, staat in (7.1) uitgedrukt. Het aantal *hiervan* dat tevens aan de tweede eis voldoet is, volgens Maxwell:

$$\Delta n_{u,v} = \Delta n_u \cdot f(v) \Delta v$$

Substitueren we hierin de uitdrukking voor  $\Delta n_u$ , dan vinden we:

$$\Delta n_{u,v} = n f(u) f(v) \Delta u \Delta v$$

We gaan nog een stap verder: van hoeveel deeltjes *hiervan* is de derde component gelegen tussen  $w$  en  $w + \Delta w$ ? Maxwell zegt:

$$\Delta n_{u,v,w} = \Delta n_{u,v} f(w) \Delta w$$



Dus ook:

$$\Delta n_{u,v,w} = n f(u) f(v) f(w) \Delta u \Delta v \Delta w \quad (7.4)$$

Er is hier een teer punt. We hebben voor  $\Delta n_{u,v}$  geschreven  $\Delta n_u f(v) \Delta v$ , waarin we met  $f(v)$  dezelfde functie bedoelen als in (7.2). Dat betekent dat we aannemen dat de verdeling  $f(v)$  onafhankelijk is van de waarde van de component  $u$ . Bij de volgende stap stellen we dat  $f(w)$  onafhankelijk is van de waarden van de componenten  $u$  en  $v$ . Maxwell heeft dat in zijn eerste afleiding als vanzelfsprekend ondersteld. Wij zullen het hier als een plausibele onderstelling aanvaarden. Men kan bewijzen dat inderdaad  $f(u)$ ,  $f(v)$  en  $f(w)$  onafhankelijk van elkaar zijn. Dat bewijs zit opgesloten in de boven genoemde exacte afleiding die later door Maxwell, en daarna verscherpt door Boltzmann, van de verdelingswet gegeven is. We mogen dus (7.4) als juist aanvaarden.

Het coördinatenstelsel in de snelheidsruimte, ten opzichte waarvan  $u$ ,  $v$  en  $w$  als componenten van  $\mathbf{c}$  bepaald worden, is willekeurig gekozen. Daaruit volgt dat het *produkt*  $f(u)f(v)f(w)$  niet van de waarden van  $u$ ,  $v$  en  $w$  afzonderlijk kan afhangen, maar slechts van de waarden van  $c = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ ; dat is: van de afstand van de snelheidspunten tot de oorsprong van het coördinatenstelsel. Er moet dus een betrekking bestaan van de vorm:

$$f(u)f(v)f(w) = F(c) \quad (7.5)$$

Uit deze functievergelijking is het mogelijk de gedaante van de functies  $f$ , en daarmee die van  $F$ , te bepalen! Dat is louter een kwestie van eenvoudige wiskunde.

Bij een bepaalde waarde van  $|\mathbf{c}| = c$  behoren de snelheidspunten die liggen op een boloppervlak waarvan de straal  $c$  is. Bij een bepaalde waarde van  $c$  behoren dus een oneindig aantal mogelijkheden voor  $u$ ,  $v$  en  $w$  afzonderlijk, die slechts gebonden zijn door de betrekking  $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$ . Voor die bepaalde waarde van  $c$  heeft anderzijds  $F(c)$  één bepaalde waarde. De functies  $f$  moeten dus voldoen aan de betrekkingen:

$$f(u)f(v)f(w) = F(c) = \text{constant} \quad (7.6)$$

$$u^2 + v^2 + w^2 = c^2 = \text{constant}. \quad (7.7)$$

Het produkt van (7.6) vormen we om tot een som door van beide leden de natuurlijke logaritmen te nemen:

$$\ln f(u) + \ln f(v) + \ln f(w) = \text{constant}.$$

We nemen van beide leden de differentialen:

$$d \ln f(u) + d \ln f(v) + d \ln f(w) = 0$$

of ook:

$$\frac{d \ln f(u)}{du} du + \frac{d \ln f(v)}{dv} dv + \frac{d \ln f(w)}{dw} dw = 0 \quad (7.8)$$

Neem ook van beide leden van (7.7) de differentialen:

$$d(u^2 + v^2 + w^2) = 0$$

of ook:

$$u du + v dv + w dw = 0 \quad (7.9)$$

Aan (7.8) en (7.9) moet gelijktijdig voldaan zijn voor alle waarden van  $du$ ,  $dv$  en  $dw$ . De betrekkingen moeten dus van elkaar afhankelijk zijn. Bijgevolg:

$$\frac{d \ln f(u)}{du} \Big|_u = \frac{d \ln f(v)}{dv} \Big|_v = \frac{d \ln f(w)}{dw} \Big|_w = \lambda$$

waarin  $\lambda$  een nog onbekende evenredigheidsfactor is. We hebben zo drie vergelijkingen verkregen, waarvan we de eerste schrijven in de gedaante:

$$d \ln f(u) = \lambda u du$$

Geïntegreerd:

$$\ln f(u) = \frac{1}{2} \lambda u^2 + \text{constante}$$

of, anders geschreven:

$$f(u) = \alpha e^{\frac{1}{2} \lambda u^2}$$

Hierin zijn  $\alpha$  en  $\lambda$  constanten die nog nader bepaald moeten worden. We kunnen reeds dadelijk opmerken — en daarmee keren we weer tot fysica terug — dat  $\lambda$  noodzakelijk negatief moet zijn. Immers bij positieve  $\lambda$  zou voor grote waarden van  $u$  ook  $f(u)$  zeer groot worden. Daarom stellen we  $\frac{1}{2} \lambda = -\beta$ , waarin  $\beta$  een positieve, nog nader te bepalen constante is. We hebben tenslotte als resultaat:

$$f(u) = \alpha e^{-\beta u^2} \quad (7.10)$$

Substitueren we dit in (7.1), dan is:

$$\Delta n_u = n f(u) \Delta u = n \alpha e^{-\beta u^2} \Delta u \quad (7.11)$$

Analoog kunnen we natuurlijk afleiden:

$$f(v) = \alpha e^{-\beta v^2} \quad \text{en} \quad f(w) = \alpha e^{-\beta w^2} \quad (7.12)$$

We bepalen nu eerst de integratieconstante  $\alpha$ . Er zal steeds voldaan moeten zijn aan:

$$\sum_{u=-\infty}^{+\infty} \Delta n_u = n = \text{totale aantal deeltjes}$$

of, als integraal geschreven, en (7.11) gesubstitueerd:

$$n = \sum \Delta n_u = \int_{-\infty}^{+\infty} n \alpha e^{-\beta u^2} du = n \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta u^2} du$$

Daaruit volgt:

$$\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta u^2} du = 1.$$

De hierin optredende integraal kan slechts met behulp van een kunstgreep opgelost worden (zie wiskundig appendix, blz. 103). Het resultaat is:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta u^2} du = 2 \int_0^{+\infty} e^{-\beta u^2} du = 2 \times \frac{1}{2} \sqrt{\pi/\beta} = \sqrt{\pi/\beta} \quad (7.13)$$

Bijgevolg:

$$\alpha = \sqrt{\beta/\pi}$$

Daarmee kunnen we voor (7.10) en (7.12) schrijven:

$$f(u) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta u^2}; \quad f(v) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta v^2}; \quad f(w) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta w^2}.$$

Deze uitdrukkingen substitueren we tenslotte in (7.4), waarin we voor de differenties ( $\Delta$ ) nu verder differentiaal schrijven. (Deze differentiaal zijn „fysische differentiaal”, dat wil zeggen: het volume-element  $du dv dw$  moet nog altijd voldoen aan de eis dat er een voldoende groot aantal snelheidspunten in ligt, zó, dat men in elk element van een, in de loop van de tijd constante bezetting kan spreken. Anderzijds zijn  $du$ ,  $dv$  en  $dw$  zo klein ten opzichte van de afmetingen van de snelheidsruimte dat zij als wiskundige differentiaal kunnen worden beschouwd.) Daarmee vinden we dat het aantal moleculen  $dn_{u,v,w}$  waarvan de snelheidscomponenten liggen tussen  $u$  en  $u + du$ ;  $v$  en  $v + dv$ ;  $w$  en  $w + dw$ , bedraagt:

$$\begin{aligned} dn_{u,v,w} &= n f(u) f(v) f(w) du dv dw \\ &= n \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)} du dv dw \\ &= n \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta c^2} du dv dw \end{aligned} \quad (7.14)$$

We herinneren er aan:  $dn_{u,v,w}$  is het aantal moleculen met een snelheid tussen  $c$  en  $c + dc$ , maar waarvan de componenten de bepaalde waarden ongeveer gelijk  $u$ ,  $v$  en  $w$  hebben, dus waarvan de snelheid  $c$  een bepaalde richting heeft. Het zijn dus *niet alle* moleculen met een snelheid tussen  $c$  en  $c + dc$ . Hetgeen ons echter interesseert is het aantal moleculen dat een snelheid heeft ongeveer gelijk  $c$ , ongeacht de richting ervan. Dit aantal noemen we  $dn_c$ .

We leiden  $dn_c$  uit (7.14) gemakkelijk af. Het is immers het aantal moleculen waarvan de snelheidspunten in de snelheidsruimte liggen binnen een bolschil waarvan de inwendige straal  $c$  is en de uitwendige straal  $c + dc$  is. We zullen dus (7.14) moeten sommeren over alle volume-elementen  $dudvdw$  binnen deze bolschil. De inhoud van de bolschil is  $4\pi c^2 dc$ . Met gebruikmaking van de schrijfwijze (7.5) vinden we dus:

$$\begin{aligned} dn_c &= n F(c) dc = n \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta c^2} 4\pi c^2 dc \\ &= n \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^{\frac{3}{2}} c^2 e^{-\beta c^2} dc \end{aligned} \quad (7.15)$$

Het verloop van de functie

$$n F(c) = \frac{dn_c}{dc} = n \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^{\frac{3}{2}} c^2 e^{-\beta c^2} \quad (7.16)$$

is in fig. 37 kwalitatief voorgesteld. De betekenis van het langs de ordinaat

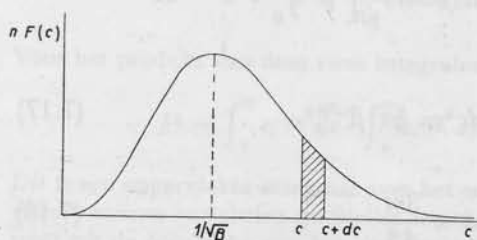


fig. 37

Verdeling van de snelheden over de moleculen. Gearceerde oppervlakte = aantal moleculen met een snelheid tussen  $c$  en  $c + dc$ .

uitgezette differentiaalquotiënt  $dn_c/dc = nF(c)$  kan men zich als volgt duidelijk maken. In de uitdrukking (7.15) is  $dc$  de intervalbreedte. Het aantal deeltjes  $dn_c$  hangt natuurlijk van de keuze van deze breedte af. Kiezen we die breedte gelijk aan de eenheid van snelheid (bijvoorbeeld  $dc = 1$  m/s, dat nog als voldoende klein ten opzichte van  $c$  beschouwd mag worden om de differentiaaluitdrukking niet zinloos te maken), dan is  $dn_c$  het aantal deeltjes met een snelheid tussen  $c$  en  $c + 1$ . De betekenis van het differentiaalquotiënt is dus: het aantal deeltjes met een bepaalde grootte van de snelheid per eenheid van intervalbreedte.

De functie  $nF(c)$  is volgens (7.16), afgezien van een constante factor, het produkt van een kwadratische factor ( $c^2$ ) en een exponentiële factor. Voor kleine waarden van  $c$  is de exponentiële factor  $\approx 1$ ; de kwadratische factor speelt dan de voornaamste rol. Voor kleine waarden van  $c$  is het verloop derhalve vrijwel parabolisch. Voor grote waarden van  $c$  overheerst de exponentiële factor: de grafiek vertoont dan een vrijwel exponentiële afnemings die asymptotisch tot de horizontale as nadert voor  $c \rightarrow \infty$ . Men kan gemakkelijk nagaan dat de kromme een maximum heeft voor  $c = 1/\sqrt{\beta}$ . De fysische betekenis van dit maximum zullen we straks onderzoeken. De oppervlakte van de gearceerde strook  $= nF(c)dc = (dn_c/dc)dc = dn_c$  geeft het aantal moleculen aan waarvan de snelheid ligt

tussen  $c$  en  $c + dc$ . De totale oppervlakte van het gebied tussen de kromme en de  $c$ -as moet dus gelijk zijn aan het totale aantal moleculen  $n$ .

Om de fysische betekenis van de uitdrukking voor  $dn_c$  te kunnen waarden, moeten we eerst de betekenis van de integratieconstante  $\beta$  onderzoeken. Het zal blijken dat deze met de temperatuur van het gas samenhangt!

We leiden met behulp van (7.15) een uitdrukking voor de kinetische energie van alle moleculen tezamen af. Van een molecuul met snelheid  $c$  is de kinetische energie  $\frac{1}{2}mc^2$ . Er zijn  $dn_c$  van zulke moleculen. De totale kinetische energie van deze moleculen is:

$$dn_c \cdot \frac{1}{2}mc^2 = n F(c)dc \cdot \frac{1}{2}mc^2$$

De totale kinetische energie  $E_{\text{kin}}$  van alle moleculen is:

$$E_{\text{kin}} = \int_0^{\infty} n F(c) \cdot \frac{1}{2}mc^2 dc = n \frac{2m}{\sqrt{\pi}} \beta^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} c^4 e^{-\beta c^2} dc$$

Hierin is (zie wiskundig appendix):

$$\int_0^{\infty} c^4 e^{-\beta c^2} dc = \frac{3}{8}\pi^{\frac{1}{2}} \beta^{-5/2} \quad (7.17)$$

Bijgevolg:

$$E_{\text{kin}} = n \frac{3m}{4\beta} \quad (7.18)$$

Nu hebben we vroeger reeds gevonden (§ 39), zonder gebruik te hoeven maken van de snelheidsverdeling van de moleculen, dat de gemiddelde kinetische energie per molecuul is:

$$\frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2}kT$$

waarin  $T$  de absolute temperatuur van het gas is en  $k = R/N_A$  de constante van Boltzmann is. Voor de  $n$  moleculen van het door ons beschouwde gas is bij de temperatuur  $T$  de totale kinetische energie van de moleculen dus  $n \cdot \frac{3}{2}kT$ . Stellen we dit gelijk aan de in (7.18) gevonden waarde, dan volgt daaruit:

$$\beta = \frac{m}{2kT}$$

Daarmee is nu ook de tweede integratieconstante in de uitdrukking voor de snelheidsverdeling gevonden. Het aantal moleculen  $dn_c$  waarvan de snelheid ligt tussen  $c$  en  $c + dc$  bedraagt dus:

$$dn_c = n \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} c^2 e^{-\frac{1}{2}mc^2/kT} dc \quad (7.19)$$

Dit is de snelheidsverdelingswet van Maxwell.



**Wiskundig appendix.** Bij de afleiding van de maxwellverdeling en bij berekeningen met de wet treden bepaalde integralen op van de gedaante:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$$

waarin  $n =$  geheel getal. Voor het geval de exponent oneven is, wordt de uitkomst zonder moeilijkheden door partiële integratie gevonden.

Als de exponent  $n$  even is, kan de integraal steeds door partiële integratie worden gereduceerd tot de integraal:

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx$$

Van deze integraal hebben we in (7.13) het resultaat vermeld. Het wordt gevonden door toepassing van een kunstgreep. Vat  $x$  op als de éne coördinaat van een punt in een tweedimensionaal rechthoekig assenstelsel  $(x, y)$ . Het is duidelijk dat dan geldt, als we de integraal  $I$  noemen:

$$I = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy$$

Voor het produkt van deze twee integralen kunnen we schrijven:

$$I^2 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \cdot \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy$$

Dit is een oppervlakte-integraal over het eerste kwadrant van het assenstelsel. We voeren nieuwe variabelen in. Stellen we  $x^2 + y^2 = r^2$ , dan is  $r$  de afstand van het punt tot de oorsprong van het assenstelsel. Voor de dubbele integraal kunnen we dan een enkelvoudige integraal schrijven:

$$I^2 = \int e^{-r^2} dS$$

waarin  $dS$  het oppervlakte-element is in de nieuwe variabelen. Daar de integrand  $e^{-ar^2}$  voor alle oppervlakte-elementen op dezelfde afstand  $r$  van de oorsprong gelijke waarden heeft, kunnen we voor het oppervlakte-element  $dS$  geschikt kiezen de oppervlakte van een ring met straal  $r$  en breedte  $dr$ . De oppervlakte van de ring is  $2\pi r \cdot dr$ . Daar de integratie zich slechts uitstrekt over het eerste kwadrant, moeten we voor het oppervlakte-element kiezen:

$$dS = \frac{1}{4} \times 2\pi r dr = (\pi/2)r dr.$$

De integraal gaat dan over in:

$$\begin{aligned} I^2 &= \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr = \frac{\pi}{4a} \int_0^{\infty} e^{-ar^2} d(ar^2) \\ &= \frac{\pi}{4a} \left[ -e^{-ar^2} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{4a}. \end{aligned}$$

Bijgevolg:

$$I = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

**50. Maxwellverdeling en temperatuur. — Waarschijnlijkste snelheid.** In fig. 37 was een voorlopige kwalitatieve grafische voorstelling van  $dn_c/dc = nF(c)$  als functie van  $c$  voorgesteld; kwalitatief omdat  $\beta$  nog een onbekende constante was. Nu gebleken is dat  $\beta$  van de temperatuur afhangt, is het duidelijk dat het verloop van de kromme nog van  $T$  afhangt.

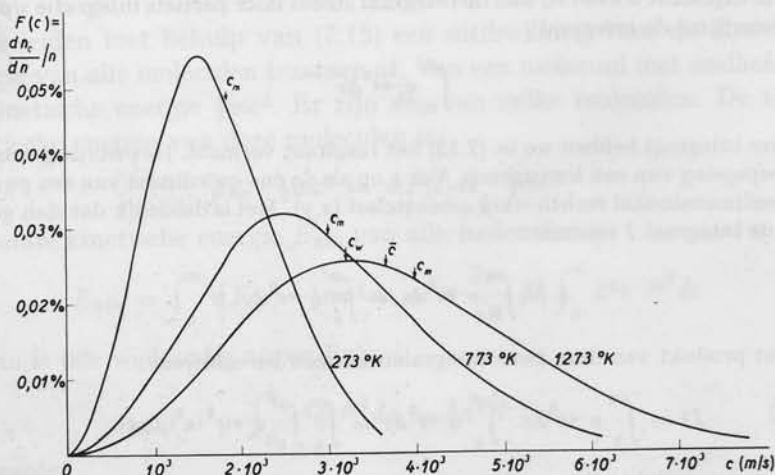


fig. 38

Snelheidsverdeling volgens Maxwell van waterstof bij drie verschillende temperaturen. De ordinaat geeft het percentage van het totale aantal moleculen dat in een bepaald snelheidsinterval ligt.  $c_w$  = waarschijnlijkste snelheid;  $\bar{c}$  = gemiddelde snelheid;  $c_m$  = middelbare snelheid.

In fig. 38 is de afhankelijkheid van  $F(c) = (dn_c/dc)/n$  van  $c$  grafisch voorgesteld voor het geval van waterstofgas, voor drie verschillende temperaturen:  $0^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  en  $1000^\circ\text{C}$ . De ordinaat wijst nu aan het breukdeel van het totale aantal moleculen dat een snelheid heeft tussen  $c$  en  $(c + 1)$  m/s (in de figuur in % uitgedrukt). Het oppervlak tussen elke kromme en de  $c$ -as moet hier dus gelijk 1 zijn. We kunnen de coördinaten voor elke waarde van  $c$  direct berekenen met behulp van de verdelingswet. Voor deze berekening hoeven we  $m$  = massa waterstofmolecuul en  $k$  = constante van Boltzmann niet expliciet te kennen. We kunnen immers voor de, er tweemaal in optredende verhouding  $m/k$  schrijven:

$$m/k = N_A m / N_A k = M/R$$

waarin  $N_A$  = getal van Avogadro,  $M$  = molaire massa en  $R$  = molaire gasconstante.

*Waarschijnlijkste snelheid.* We hebben in de vorige paragraaf reeds opge-

merkt dat de kromme van fig. 37 een maximum vertoont voor  $c = 1/\sqrt{\beta}$ . Dat is dus, *relatief beschouwd*, de meest voorkomende snelheid bij de betreffende waarde van  $\beta$ , dus bij de betreffende temperatuur. Deze snelheid wordt genoemd de *waarschijnlijkste snelheid*  $c_w$ . De betekenis ervan is: het aantal moleculen met een snelheid van ongeveer  $c_w$  is groter dan het aantal moleculen met een bepaalde andere snelheid (= „ongeveer  $c$ ”). Van de krommen van fig. 38 ligt het maximum natuurlijk op dezelfde plaats. Daar  $\beta = m/2kT$  is dus:

$$c_w = \sqrt{2kT/m} \quad (7.20)$$

Het deel van de moleculen dat deze snelheid heeft — of juister: dat eenheid heeft tussen  $c_w$  en  $c_w + 1$  — vinden we door in (7.19)  $c = c_w$  te substitueren:

$$\left(\frac{1}{n} \cdot \frac{dn_c}{dc}\right)_{c=c_w} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{m}{2kT}} \cdot \frac{1}{e} = \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}} \cdot \frac{1}{e}. \quad (7.21)$$

Substitueren we hierin  $R = 8,314 \times 10^3$  J/kmol $\cdot$ °K en  $M = 2,016$  kg/kmol ( $^{12}\text{C} = 12$ ), dan vinden we voor de fractie met de waarschijnlijkste snelheid:

$$\text{bij } T = 273,15^\circ\text{K}: [(dn_c/dc)/n]_{c=c_w} \approx 55 \times 10^{-5} = 0,055\%$$

$$\text{bij } T = 773^\circ\text{K}: 0,033\% \quad \text{en bij } T = 1273^\circ\text{K}: 0,026\%.$$

Naarmate de temperatuur hoger is, is de fractie met de waarschijnlijkste snelheid kleiner; met toenemende temperatuur verschuift het maximum naar rechts. Op zichzelf is dat maximum niet belangrijk maar het helpt ons, als bijzonder punt, de verandering in de snelheidsverdeling met de temperatuur na te gaan.

Men leest verder uit de grafiek af dat, naarmate de temperatuur hoger is, het aantal moleculen met grote snelheid toeneemt, hetgeen men natuurlijk ook verwacht. Ook wordt met stijgende temperatuur de grafiek „breder”.

**51. De middelbare snelheid.** In § 40, (6.20) hebben we voor de middelbare snelheid van de gasmoleculen gevonden:

$$c_m = \sqrt{c^2} = (3RT/M)^{1/2} = (3kT/m)^{1/2}$$

We kunnen de middelbare snelheid ook uit de verdelingswet berekenen.

De gemiddelde waarde van de snelheidskwadraten moet immers zijn:

$$\begin{aligned}\overline{c^2} &= \frac{1}{n} \int_0^\infty dn_c \cdot c^2 \\ &= \frac{1}{n} \cdot n \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty c^4 e^{-\frac{1}{2}mc^2/kT} dc\end{aligned}$$

Hierin is de integraal gelijk aan

$$\frac{3}{8} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{5}{2}} \sqrt{\pi}$$

Bijgevolg:

$$c_m^2 = \overline{c^2} = \frac{3kT}{m} \left(= \frac{3RT}{M}\right) \quad (7.22)$$

in overeenstemming met (6.20). Voor waterstofmoleculen bij de drie temperaturen van fig. 38 vinden we uit (7.22):

$$(c_m)_{273} = 1838 \text{ m/s}; \quad (c_m)_{773} = 3093 \text{ m/s}; \quad (c_m)_{1273} = 3969 \text{ m/s.}$$

Vergelijken we  $c_m$  met  $c_w$  dan vinden we een constante verhouding tussen beide:

$$c_m : c_w = \sqrt{3kT/m} : \sqrt{2kT/m} = \sqrt{3/2} = 1,22.$$

**52. De gemiddelde snelheid.** De eenvoudige beschouwingen van het vorige hoofdstuk lieten niet toe de berekening van de gemiddelde snelheid  $|\bar{\mathbf{c}}| = \bar{c}$  van de moleculen van een ideaal gas; we konden slechts de middelbare snelheid uitrekenen. Met behulp van de snelheidsverdelingswet kunnen we wel de gemiddelde snelheid vaststellen:

$$\bar{c} = \frac{1}{n} \int_0^\infty c dn_c = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty c^3 e^{-\frac{1}{2}mc^2/kT} dc$$

De hierin voorkomende integraal levert wegens de factor  $c^3$  (oneven exponent) geen bijzondere moeilijkheden. Door partiële integratie vinden we:

$$\bar{c} = 2 \left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} c_w = 1,13 c_w \quad (7.23)$$

Hieruit volgt voor de verhouding van  $\bar{c}$  en  $c_m$ :

$$\begin{aligned}\bar{c}/c_m &= 1,13 c_w / 1,22 c_w = 0,926 \\ \bar{c} &= 0,926 c_m\end{aligned} \quad (7.24)$$

Van dit resultaat hebben we in het vorige hoofdstuk reeds enkele malen gebruik gemaakt. Het verschil tussen  $\bar{c}$  en  $c_m$  is niet groot, zodat vaak de gemiddelde snelheid in eerste benadering gelijk aan de middelbare snelheid gesteld mag worden.

In fig. 38 is voor  $T = 1273^\circ\text{K}$  de ligging van  $c_w$ ,  $\bar{c}$  en  $c_m$  aangegeven.

**53. De verdelingswet van de translatie-energie.** We berekenen tenslotte het aantal moleculen waarvan de kinetische energie  $\varepsilon = \frac{1}{2}mc^2$  is. Dat vinden we door in de verdelingswet (7.19) als variabele in te voeren  $\varepsilon = \frac{1}{2}mc^2$ . Na uitwerking vinden we de energie-verdelingswet:

$$dn_\varepsilon = n \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon$$

$$\frac{1}{n} \frac{dn_\varepsilon}{d\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/kT}$$

Deze uitdrukking bevat niet meer de massa  $m$  van de moleculen! Dat betekent dat de verdeling van de translatie-energie over de moleculen bij alle gassen voor dezelfde temperatuur hetzelfde is. Daarmee is bewezen de wet van de equipartitie die in § 37 langs andere weg gevonden is.

**54. Experimentele verificatie van de verdelingswet.** Er zijn vele experimenten ondernomen om de snelheidsverdelingswet van Maxwell aan de realiteit te toetsen. Van een directe verificatiemethode bespreken we hier slechts het principe dat door Stern in 1926 werd ontworpen. Het experiment is met verbeterde opstellingen door vele fysici met succes uitgevoerd.

De methode van Stern vertoont gelijkenis met de bekende methode van Fizeau om de snelheid van het licht te meten. In fig. 39 is de opstelling

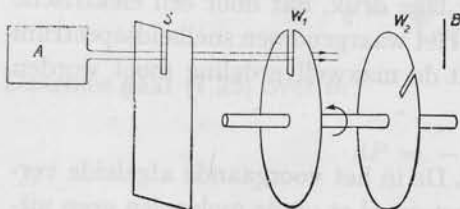


fig. 39

Meting van de snelheidsverdeling van kwikdampmoleculen volgens Stern.

geschetst. In vat A wordt kwikdamp ontwikkeld. Door een nauwe opening in het verdampingsvat en een spleet in een scherm S wordt een smalle evenwijdige bundel kwikdamp verkregen. Achter S zijn op een gemeenschappelijke as twee cirkelvormige schijven  $W_1$  en  $W_2$  opgesteld, waar zich eveneens nauwe spleten in bevinden. De

spleet in  $W_2$  maakt een hoek van twee graden met de spleet in  $W_1$ . Als men de schijven om de gemeenschappelijke as laat wentelen, zullen de



kwikatomen die door  $W_1$  zijn doorgelaten ook door  $W_2$  doorgelaten worden, indien zij de afstand  $W_1 W_2$  juist afleggen in de tijd waarin de schijven over 2 graden gewenteld zijn. Deze atomen worden op het opvangscherm B geregistreerd. Men houdt B daartoe op een lage temperatuur, zodat de dampmoleculen er op condenseren. Door de rotatiesnelheid van de schijven te variëren, worden moleculen met verschillende snelheden op verschillende plaatsen van B geregistreerd. Uit de dichtheid van de condensatie-afzettingen worden de aantallen moleculen die een bepaalde snelheid hebben, berekend.

De experimenten toonden aan dat met grote graad van nauwkeurigheid aan Maxwell's wet voldaan werd.

**Breedte en intensiteitsverdeling van spectrumlijnen.** Een fraaie indirecte controle van de theoretische snelheidsverdeling van gasatomen heeft men uit een onderzoek van spectrumlijnen verkregen. Door aangeslagen atomen wordt licht uitgestraald van enkele bepaalde golflengten, die in een spectroscop uit de plaats van de bijbehorende spectrumlijnen worden gemeten. De spectrumlijnen, die eigenlijk meetkundige lijnen zouden moeten zijn, hebben een zekere breedte; in de spectroscop wordt dus niet uitsluitend één scherp bepaalde golflengte per spectrum-„lijn” ontvangen. Tengevolge van de thermische beweging van de emitterende atomen treedt namelijk een Doppler-verschuiving in de ontvangen golflengte op! Volgens de wet van Maxwell is de „spreiding” van de snelheden bij hoge temperatuur groter dan bij lage temperatuur (zie fig. 38). Men kan uit de wet afleiden dat voor elke lijn de lijnbreedte evenredig moet zijn met  $\sqrt{T}$ . Dat is door Fabry en Buisson (1912) uit metingen aan de door edelgassen uitgezonden spectrumlijnen bevestigd gevonden.

De snelheidsverdeling bij een bepaalde temperatuur zal bovendien een zeer bepaalde intensiteitsverdeling over de breedte van de spectrumlijnen veroorzaken. Dat is door Ornstein en Van Wijk in 1932 onderzocht aan de spectrumlijnen van helium onder lage druk, dat door een elektrische ontlading tot emissie gebracht werd. Het waargenomen snelheidsspectrum stemde fraai overeen met hetgeen uit de maxwellverdeling moet worden verwacht.

**55. Uitbreiding van de verdelingswet.** De in het voorgaande afgeleide verdelingswet van Maxwell geldt voor het geval er op de moleculen geen uitwendige krachten werken, dus bijvoorbeeld geen zwaartekracht. Door Boltzmann is de wet van Maxwell uitgebreid voor een gas waarvan de moleculen zich wel in een krachtenveld bevinden. De uitbreiding is van betekenis niet alleen voor het geval van de zwaartekracht, maar ook voor het onderzoek van gassen waarvan de moleculen aantrekkende krachten

op elkaar uitoefenen of voor het geval van moleculen die bij verdamping het krachtenveld in de grenslaag van een vloeistof of een vaste stof passeren.

We zullen hier een eenvoudige afleiding van de wet van Maxwell en Boltzmann geven door slechts het bijzondere geval van een ideaal gas in een homogeen zwaartekrachtsveld te onderzoeken.

**56. De barometrische hoogte-formule.** Stel een verticale cilindrische zuil van een ideaal gas bevindt zich in het zwaartekrachtsveld van de aarde (fig. 40). Het gas verkeert in een evenwichtstoestand; de temperatuur is dan overal in de zuil even hoog. We vragen naar de functie  $P = P(z)$  die de druk in het gas als functie van de hoogte  $z$  boven het aardoppervlak beschrijft. We stellen de versnelling  $g$  van de zwaartekracht constant in de zuil.

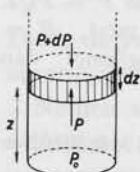


fig. 40  
Berekening van het drukverloop in een luchtzuil.

Denk op de hoogte  $z$  uit de zuil een schijf gesneden waarvan de dikte  $dz$  is. De druk op de hoogte  $z$  zij  $P$ ; die op de hoogte  $z + dz$  is  $P + dP$ . Op de schijf werken drie krachten: het gewicht, de kracht uitgeoefend door de boven de schijf gelegen luchtmasa en de kracht uitgeoefend door de er onder gelegen luchtmasa. De resultante van de drie krachten is nul.

De gewichtskracht is  $g\rho Sdz$ , als  $S$  de oppervlakte van de doorsnede van de zuil is en  $\rho$  de dichtheid van de lucht op de hoogte  $z$ . De drukkkrachten zijn  $(P + dP)S$  en  $-PS$ . Dus geldt:

$$g\rho Sdz + (P + dP)S - PS = 0$$

$$g\rho dz = -dP \quad (7.25)$$

Uit de ideale gaswet volgt:

$$\rho = \frac{M}{V_m} = \frac{PM}{RT}$$

Daarmee gaat (7.25) over in:

$$dP = -g \frac{PM}{RT} dz$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz$$

Geïntegreerd:

$$\ln P = -\frac{Mg}{RT} z + \text{constante}$$

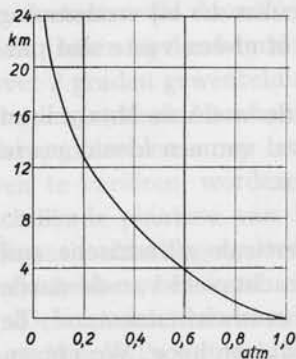


fig. 41

Exponentieel verloop van de luchtdruk met de hoogte.

Stellen we  $P = P_0$  voor  $z = 0$ , dan is:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{Mg}{RT} z$$

$$P = P_0 e^{-Mgz/RT} \quad (7.26)$$

Dit is de *barometrische hoogteformule*. De druk neemt exponentieel af met de hoogte (fig. 41).

*Toepassing*: op welke hoogte is de luchtdruk op aarde tot de helft gedaald? Op die hoogte is  $P = P_0/2$ . Stellen we  $T \approx 300^\circ\text{K}$ ;  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ ;  $R = 8,31 \times 10^3 \text{ J/kmol} \cdot ^\circ\text{K}$ ;  $M \approx 29,5 \text{ kg/kmol}$ ; dan vinden we:

$$h = \frac{RT}{Mg} \ln 2 = \frac{8,31 \times 10^3 \times 300}{29,5 \times 9,81} \times 2,3 \times 0,30103 \approx 6000 \text{ meter}$$

**57. Boltzmannverdeling. — Boltzmannfactor.** We kunnen uit (7.25) ook een betrekking voor het verloop van de dichtheid met de hoogte afleiden. Daartoe substitueren we met behulp van de ideale gasvergelijking:

$$P = \frac{RT}{V_m} = \frac{RT}{M/\rho} = \frac{RT}{M} \rho$$

Daarmee gaat (7.25) over in:

$$g\rho dz = - \frac{RT}{M} d\rho$$

$$\frac{d\rho}{\rho} = - \frac{Mg}{RT} dz$$

$$\rho = \rho_0 e^{-Mgz/RT}$$

Substitueren we verder nog  $M = N_A m$  en  $R = N_A k$ , dan is ook:

$$\rho = \rho_0 e^{-mgz/kT} \quad (7.27)$$

Hierin is  $\rho = nm$ , als  $n$  het aantal moleculen per volume-eenheid voorstelt ter hoogte  $z$ ;  $\rho_0 = n_0 m$  als  $n_0 =$  aantal deeltjes op het niveau  $z = 0$ . Bijgevolg is ook:

$$n = n_0 e^{-mgz/kT} \quad (7.28)$$

Hierin is  $mgz$  de potentiële energie van een molecuul ten opzichte van het niveau  $z = 0$ . De formule (7.28) geeft dus de verdeling aan van het aantal moleculen als functie van de plaats in het zwaartekrachtsveld. In de exponent van (7.28) staat in de teller de potentiële energie  $mgz$  ten op-

zichte van het niveau  $z = 0$ ; in de noemer staat de thermische energie  $kT$ . Daarin wordt de strijd gedemonstreerd tussen de ordenende werking van de zwaartekracht die de moleculen op het niveau  $z = 0$  wil brengen en de chaotische verspreiding over de hoogte tengevolge van de thermische bewegingsenergie  $kT$  die dit tegenwerkt. Het compromis tussen beide neigingen wordt in (7.28) uitgedrukt.

Boltzmann heeft bewezen dat voor elk krachtenveld waarin deeltjes een potentiële energie  $\Phi = \Phi(x, y, z)$  bezitten, geldt:

$$n = n_0 e^{-\Phi/kT} \quad (7.29)$$

Dit is de verdelingswet van Boltzmann. De factor  $e^{-\Phi/kT}$  wordt de *boltzmannfactor* genoemd.

Nemen we aan dat in de evenwichtstoestand tevens de snelheidsverdelingswet van Maxwell geldt, dan kunnen we in het zwaartekrachtsveld (respectievelijk in een willekeurig krachtenveld) in (7.19) voor  $n$  de uitdrukking (7.28) [resp. (7.29)] substitueren. Voor het aantal moleculen waarvan de snelheid een waarde heeft tussen  $c$  en  $c + dc$  en die zich op de hoogte  $z$  bevinden, geldt dan:

$$dn_{c,z} = n_0 \sqrt{\frac{2m^3}{\pi k^3 T^3}} c^2 e^{-(\frac{1}{2}mc^2 + mgz)/kT} dc$$

of, meer algemeen:

$$dn = n_0 \sqrt{\frac{2m^3}{\pi k^3 T^3}} c^2 e^{-(\frac{1}{2}mc^2 + \Phi)/kT} dc$$

Dit is de *verdelingswet van Maxwell en Boltzmann*. — We hebben de wet hier niet bewezen; het bewijs wordt in de statistische mechanica geleverd. Daarin wordt aangetoond dat in een uitwendig krachtenveld voor een in evenwicht verkerend gas de maxwellverdeling geldig is. Daaruit volgt dat in het zwaartekrachtsveld op elke hoogte de middelbare snelheid even groot is, en daarmee dat de temperatuur overal even hoog is, zolang het gas in een evenwichtstoestand verkeert. Hier boven zijn wij van deze onderstelling uitgegaan.

De bewering dat een in evenwicht verkerend gas dat zich in een zwaartekrachtsveld bevindt, overal dezelfde temperatuur moet hebben, is, vóór Boltzmann het bewijs geleverd had, vaak bestreden. Inderdaad treedt hier een interessante paradox naar voren. Stel, in een verticale gaszuil beweegt een molecuul dat zich op de hoogte  $h$  bevindt, naar beneden en komt in het niveau  $z = 0$ . Onderstel dat het onderweg geen botsingen met andere moleculen heeft gehad. Het heeft dan op  $z = 0$  een grotere snelheid verkregen omdat de potentiële energie van het molecuul met het bedrag  $mgh$  is afgenomen. De kinetische energie is met dit bedrag toegenomen. Daar de dichtheid van het gas op elk niveau een bepaalde waarde heeft, moet er gemid-

deld voor elk molecuul dat van  $z = h$  naar  $z = 0$  gaat, een ander molecuul van  $z = 0$  naar  $z = h$  overgaan. Van dit laatste molecuul neemt de potentiële energie toe; de kinetische energie ervan moet kleiner worden. Daaruit volgt schijnbaar dat de temperatuur op niveau  $z = h$  lager moet zijn dan op niveau  $z = 0$ . — De oplossing schuilt hierin: niet alle moleculen die in laag  $z = 0$  een naar boven gerichte snelheid hebben, bereiken de laag  $z = h$ . Daarvoor moet hun kinetische energie, die met de naar boven gerichte snelheidscomponent correspondeert, *groter* zijn dan het bedrag  $mgh$ . Alleen moleculen van betrekkelijk „hoge temperatuur” kunnen dus de bovenste laag bereiken. — Men kan de energie-uitwisseling tussen de lagen kwantitatief berekenen, en daarmee bewijzen dat inderdaad de gemiddelde kinetische energie van de moleculen in beide lagen even groot is.

We merken tenslotte nog op dat de wet van Maxwell niet alleen geldig is voor de verdeling van de translatie-energie van de moleculen, maar evenzeer voor de rotatie-energieën en voor de vibratie-energieën van de moleculen. En ook: de wet geldt onverminderd voor de vloeistofoestand en voor de vaste toestand van de materie. — Ten aanzien van de Boltzmann-verdeling merken we op dat deze ook geldig is voor andere deeltjes dan gasmoleculen die zich in een krachtenveld bewegen. Een simpel voorbeeld is de verdeling van de deeltjes in een suspensie onder invloed van de zwaartekracht of in een centrifuge. We zullen daar later nog gebruik van maken voor de bepaling van het getal van Avogadro.

**58. Toepassingen. 1. Opwaartse kracht op een ballon.** Het opstijgen in de dampkring van een ballon, gevuld met een licht gas (waterstof, helium), wordt elementair verklaard met behulp van de wet van Archimedes. De ballon ondervindt een opwaartse

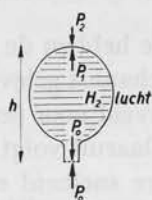


fig. 42

De opwaartse kracht op een waterstoffballon van moleculair standpunt beschouwd.

kracht waarvan de grootte gelijk is aan het gewicht van de er door verplaatste lucht. Het is instructief de op het ballonhulsel werkende krachten van moleculair standpunt te beschouwen. Stel de ballon is aan de onderkant in verbinding met de buitenlucht (fig. 42). Bij de opening is de gasdruk dan even groot als de luchtdruk op dit niveau: beide  $P_0$ . Is de verticale afmeting van de ballon  $h$ , dan is in de ballon de gasdruk aan de top:

$$P_1 = P_0 e^{-m_1 gh/kT}$$

als  $m_1$  = massa van een gasmolecuul. Op hetzelfde niveau is de dampkringsdruk, als  $m_2$  = gemiddelde massa van een luchtmolecuul:

$$P_2 = P_0 e^{-m_2 gh/kT}$$

Daar  $m_1 < m_2$  is  $P_1 > P_2$ . Het is het drukverschil  $P_1 - P_2$  dat de ballon omhoogstuwt! — Het feit dat  $P_1 > P_2$  is ook de reden waarom het ventiel bovenin aangebracht moet worden.

De op het omhulsel naar boven gerichte kracht is evenredig met het drukverschil  $P_1 - P_2$ . Met toenemende hoogte nemen beide drukken af. Maar omdat



de ballon tevens uitzet, vermindert  $P_1$  met toenemende hoogte sterker dan  $P_2$ . Wordt tenslotte  $P_1 = P_2$ , dan blijft de ballon op constante hoogte zweven. (De invloed van het eigen gewicht van het hulsel is hier buiten beschouwing gelaten.)

**2. Druk in een gasleiding.** Het is een bekend verschijnsel dat het stoken met zogenaamd lichtgas in een huis op een hogere verdieping beter functioneert dan op de begane grond. Verklaring: het gas heeft een kleinere dichtheid dan de atmosferische lucht. Op een hoogte  $h$  is dus het drukverschil tussen het gas en de lucht groter dan op de begane grond. De hoeveelheid gas die per seconde uitstroomt is daardoor boven groter dan beneden.

**3. Een met waterstof gevuld ballonnetje stijgt in een kamer tot aan het plafond.** Als men aan de lucht in de kamer een weinig waterstof toevoegt, stijgt dit dan ook naar het plafond? — De boltzmannverdeling leert dat de dichtheid van het waterstofgas minder snel naar boven afneemt dan de dichtheid van de lucht. In de nabijheid van het plafond is dus de dichtheid van de waterstof wel groter dan op vloerniveau, maar er is geen sprake van dat alle waterstof naar het plafond stijgt.

**4. Aangeslagen atomen bij kamertemperatuur.** Uit de grafische voorstelling van de maxwellverdeling in fig. 38 kan men gemakkelijk afleiden dat bij kamertemperatuur het aantal moleculen waarvan de kinetische energie groter is dan enige malen het bedrag  $kT$  gering is. Dat geldt voor elk gas. Bij  $300^\circ\text{K}$  is bijvoorbeeld  $3 \times kT \approx 1,2 \times 10^{-20}$  joule. We vergelijken dit bedrag met de energie die nodig is om een atoom vanuit de grondtoestand over te voeren in de eerste aangeslagen toestand. Volgens de atoomfysica is daar een energie voor nodig van enige elektronvolts (natuurlijk van element tot element verschillend), dat is een energie van enige keren  $1,6 \times 10^{-19}$  joule. Uit de vergelijking van dit bedrag met de kinetische energie (verhouding 10:1) volgt, dat de kans dat een gasatoom bij kamertemperatuur door de onderlinge botsingen aangeslagen wordt, uiterst gering is. We mogen daarom steeds stellen dat bij kamertemperatuur alle atomen in de grondtoestand verkeren. Een gas kan bij kamertemperatuur dus nooit licht emitteren.

## HOOFDSTUK VIII

### REËLE GASSEN EN TOESTANDSVERGELIJKING VAN VAN DER WAALS

**59. Ideaal gas en reëel gas.** De in de natuur voorkomende gassen gedragen zich, voor wat betreft het verband tussen druk, volume en temperatuur niet volgens de wet van Boyle en Gay-Lussac, dus niet volgens de toestandsvergelijking  $PV = nRT$ . Slechts bij lage druk is deze wet een vrij goede benadering van het werkelijke verband tussen  $P$ ,  $V$  en  $T$ . Niettemin is de wet door de simpelheid van de vorm vaak zeer nuttig voor het verkrijgen van een kwalitatief inzicht in de gedragingen van gassen. De wet geeft natuurlijk geen enkel inzicht in de verdichting van een gas tot vloeistof, omdat zij per definitie betrekking heeft op de gastoestand.

In hoeverre een werkelijk gas van de ideale gaswet afwijkt, kan men op verschillende manieren onderzoeken.

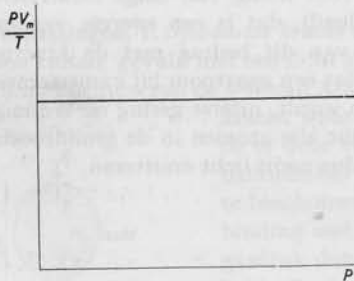


fig. 43  
Isothermen van een ideaal gas ( $PV_m/T = \text{constant}$ ).

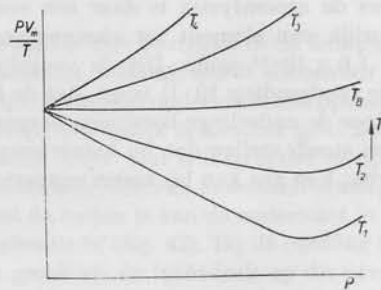


fig. 44  
Isothermen van een reëel gas. De omgeving van  $P = 0$  is een extrapolatie.  $T_B =$  boyletemperatuur.

Men kan bijvoorbeeld bij een bepaalde temperatuur het verloop van  $PV/T$  als functie van de druk  $P$  onderzoeken. We zullen ons steeds bepalen tot de experimentele resultaten voor één mol gas ( $n = 1$ ;  $V = V_m$ ). Bij het ideale gas is het verloop voor elke temperatuur hetzelfde. De grootte  $PV_m/T$  is een constante, die niet van de druk en niet van de temperatuur afhangt. In het  $PV_m/T, P$ -diagram van een ideaal gas vallen alle isothermen dus in één horizontale rechte samen (fig. 43).

Bij een werkelijk gas wijken de isothermen hiervan af; de afwijking is voor verschillende temperaturen verschillend (fig. 44). Wel snijden de

isothermen voor  $P \rightarrow 0$  de  $PV_m/T$ -as alle in éénzelfde punt, dat samenvalt met het snijpunt van de isothermen van een ideaal gas. Dat is een gevolg van de definitie van de temperatuur (zie hoofdstuk I). — Er is één isotherm die, althans beneden een zekere waarde van de druk, een horizontaal verloop heeft. Bij deze temperatuur geldt dus, beneden die druk, de betrekking  $PV_m = RT$  exact. Deze temperatuur wordt de *boyletemperatuur* ( $T_B$ ) van het betreffende gas genoemd. Elk gas heeft een eigen boyletemperatuur, zoals uit onderstaande tabel, ontleend aan metingen van Kamerlingh Onnes, blijkt.

BOYLETEMPERATUREN (graden Kelvin)

Helium	22,1	Waterstof	107,39
Neon	115,11	Stikstof	323,11
Argon	410,11	Zuurstof	423,11

Dat de werkelijke gassen zich niet volgens de ideale gaswet gedragen, kan men van moleculair standpunt direct begrijpen. Bij de afleiding van de gaskinetische betrekking:

$$P = \frac{1}{3}n\overline{mc^2} \quad \text{of} \quad PV_m = \frac{1}{3}N_A\overline{mc^2} \quad (8.1)$$

waarin  $n$  = aantal moleculen per volume-eenheid;  $N_A$  = aantal moleculen per mol, zijn de moleculen als puntmassa's beschouwd. Verder is ondersteld dat de moleculen geen krachten op elkaar uitoefenen, behalve bij onderlinge botsingen. Het feit dat alle materie, behalve in gasvormige toestand, ook in vloeibare of vaste toestand kan optreden, bewijst dat er aantrekkingskrachten tussen de moleculen bestaan. Als men een toestandbetrekking voor werkelijke gassen wil vinden, zal met deze twee feiten rekening gehouden moeten worden.

Van het ingrijpen van de genoemde factoren krijgt men een indruk door de afwijkingen van de reële gassen van de ideale gastoestand op een andere manier experimenteel te onderzoeken. We beschouwen thans het produkt

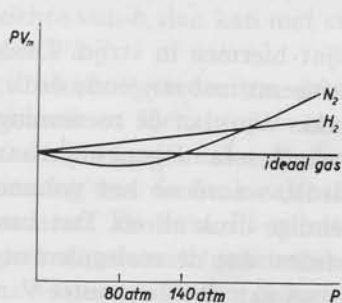


fig. 45  
Drie typische isothermen bij 0°C in een  $PV_m, P$ -diagram.

$PV_m$  als functie van  $P$  bij constante temperatuur. We kiezen als typerende gevallen de isothermen van het ideale gas, van waterstof en van stikstof in het  $PV_m, P$ -diagram bij  $T = 273,15^\circ\text{K}$  (fig. 45). De isotherm van het ideale gas is weer een horizontale lijn. Voor  $\text{H}_2$  is de isotherm een vrijwel rechte lijn, die met toenemende  $P$  stijgt. Voor  $\text{N}_2$  daalt de isotherm aanvankelijk met toenemende  $P$  tot de druk ongeveer 80

atm is, stijgt daarna en snijdt bij  $P \approx 140$  atm de ideale gas-isotherm.

**60. De toestandsvergelijking van Van der Waals (1).** We onderzoeken eerst kwalitatief de invloed van boven genoemde factoren op de betrekkingen (8.1). Clausius heeft er als eerste op gewezen dat men, om het eigen volume van de moleculen in rekening te brengen, het gasvolume in de betrekking  $PV_m = \frac{1}{3}N_A m \bar{c}^2$  met een zeker bedrag moet verminderen. Na de afleiding van de betrekking  $P = \frac{1}{3}nm\bar{c}^2$  (§ 35) wordt als vanzelfsprekend het aantal moleculen per volume-eenheid  $n = N/V$  of  $n = N_A/V_m$  gesteld. De moleculen hebben immers, als puntvormige lichamen beschouwd, voor hun bewegingen het volume van het gehele vat waar het gas zich in bevindt, ter beschikking. Kent men echter de moleculen een eindig volume toe, dan hebben de mechanische beschouwingen over de translatie van de moleculen betrekking op de bewegingen van de *massamiddelpunten* van de moleculen. Deze massamiddelpunten hebben niet het gehele vat-volume tot hun beschikking, omdat de moleculen elkaar niet kunnen doordringen. Er is voor die punten slechts een kleiner volume, dat men  $V_m - b$  kan stellen, ter beschikking. De molecuuldichtheid = aantal massamiddelpunten per volume-eenheid, moet dan gelijk gesteld worden aan  $n = N_A/(V_m - b)$ . De gaswet krijgt daardoor de gedaante:

$$P(V_m - b) = \frac{1}{3}N_A m \bar{c}^2 = RT \quad (8.2)$$

Oppervlakkig beschouwd zou men kunnen menen dat  $b$  gelijk moet zijn aan het totale eigen volume van de moleculen in een mol gas. We zullen in de volgende paragraaf aantonen dat  $b$  groter is.

We schrijven betrekking (8.2) als volgt:

$$PV_m = RT + Pb \quad (8.3)$$

Hieruit leest men af: als  $P$  stijgt terwijl  $T = \text{constant}$ , neemt het product  $PV_m$  lineair toe met  $P$ ! De sterkte van de stijging hangt van  $b$  af. Dat geeft een redelijke verklaring voor het vrijwel lineaire verloop van de  $H_2$ -isotherm in fig. 45.

Het verloop van de isotherm van  $N_2$  schijnt hiermee in strijd. Deze kromme eist dat  $PV_m$ , althans aanvankelijk, afneemt met stijgende druk; anders gezegd: de afneming van  $V$  moet sterker zijn dan de toeneming van  $P$ . Men kan dat aldus interpreteren: het toenemen van  $P$  gaat blijkbaar gepaard met het optreden van een extra druk, waardoor het volume sterker gereduceerd wordt dan door de uitwendige druk alleen. Dat kan kwalitatief verklaard worden, als we onderstellen dat de moleculen attractiekrachten op elkaar uitoefenen. We nemen aan dat de grootte van die krachten afhangt van de onderlinge afstand van de moleculen, zó, dat zij slechts op kleine afstanden werkzaam zijn. Door de attractiekrachten

wordt het volume dat het gas kan innemen als het ware samengetrokken. Het is alsof het gas, behalve door de meetbare uitwendige druk  $P$  nog door een andere druk, een *cohesiedruk*  $P'$ , wordt bijeengehouden. Deze druk  $P'$  moet een functie van het volume zijn, en moet bij  $P$  opgeteld worden voor een correcte toestandsvergelijking van het gas. We zullen de diepere aard van deze correctie in de volgende paragraaf nader onderzoeken.

Van der Waals heeft aangetoond dat  $P'$  omgekeerd evenredig is met  $V^2$ . Voor één mol gas schrijft men:  $P' = a/V_m^2$ . De evenredigheidsfactor  $a$  wordt bepaald door de kracht tussen de moleculen; zij heeft voor verschillende gassen verschillende waarden. Volgens Van der Waals moet men dus in betrekking (8.2) de druk  $P$  vervangen door  $P + P' = P + a/V_m^2$ . De gaswet wordt dan, voor één mol gas:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (8.4)$$

Noemen we de vergelijking  $PV_m = RT$  een eerste benadering voor de beschrijving van het gedrag van werkelijke gassen, dan kunnen we de vergelijking van Van der Waals een tweede benadering noemen.

Uit (8.4) volgt:

$$PV_m = RT + Pb - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2}$$

Daar  $a$  en  $b$  als kleine grootheden beschouwd kunnen worden, mogen we  $ab/V_m^2$  als klein van hogere orde verwaarlozen ten opzichte van de andere termen. We houden dan over:

$$PV_m = RT + Pb - \frac{a}{V_m} \quad (8.5)$$

Daarmee is het rechterlid van betrekking (8.3) met een derde term uitgebreid. We kunnen nu een commentaar geven op de aanvankelijke daling van de isotherm van  $N_2$  in fig. 45. Is namelijk  $a$  voldoende groot ten opzichte van  $b$ , dan kan met stijgende  $P$  het bedrag  $a/V_m$  sterker toenemen dan  $Pb$ .

Neemt  $P$  verder toe, dan kan men zich voorstellen dat tenslotte het volume zo klein wordt dat de moleculen dicht opeengepakt zijn, met andere woorden: dat  $V_m$  asymptotisch tot  $b$  nadert. Een verdere toename van de druk zal het volume dan praktisch niet meer doen veranderen. De term  $Pb$  wordt weer belangrijker, zodat het produkt  $PV_m$  gaat stijgen met toenemende druk.

We moeten in deze gedachtegang onderstellen dat bij waterstof — en bij andere gassen waarvan de isothermen in het  $PV_m, P$ -diagram overeenkomstig verlopen — de grootheid  $a$  veel kleiner is dan bij gassen die zich



als stikstof gedragen. Kleine waarden van  $a$  kunnen we verwachten bij gassen die moeilijk tot vloeistof verdicht kunnen worden (waterstof, edelgassen). Bij deze gassen zijn immers kennelijk de onderlinge aantrekkende krachten gering. Grote waarden van  $a$  zullen corresponderen met gassen die gemakkelijk vloeibaar gemaakt kunnen worden.

We zullen nu de beide correcties op de ideale gas-vergelijking nader onderzoeken.

**61. De invloed van de afmetingen van de moleculen.** In § 35, (6.2) hebben we, in de onderstelling dat de moleculen puntmassa's zijn, voor de druk van het gas gevonden:

$$P = \frac{1}{3} n m \bar{c}^2 \quad (8.6)$$

Uit de afleiding volgt dat hierin  $n$  eigenlijk het aantal moleculen per volume-eenheid *in de nabijheid van de wand* is. Bij het gas van puntvormige, niet elkaar aantrekkende moleculen is de molecuuldichtheid in alle volume-elementen van het gas even groot, en daarom kon  $n = N/V$  gesteld worden, als  $N$  het totale aantal moleculen van de beschouwde hoeveelheid gas voorstelt. Dat is echter niet meer geoorloofd als de moleculen eindige afmetingen bezitten.

We onderstellen dat de moleculen homogene harde bollen zijn, waarvan de *diameter* =  $\sigma$ . Eventuele aantrekkende krachten tussen de moleculen laten we nog buiten beschouwing. De berekeningen van § 35 moeten we dan toepassen op de beweging van de massamiddelpunten van de moleculen. De middelpunten van twee moleculen ( $A_1$  en  $A_2$  in fig. 46) kunnen elkaar niet dichter naderen dan  $\sigma$ . We denken nu de middelpunten omgeven door bollen waarvan de *straal* =  $\sigma$  (de in fig. 46 gestippeld aangegeven bol). Het volume  $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$  van een bol is voor het middelpunt van een ander molecuul niet toegankelijk. Alle moleculen zijn door zulke afschermingsbollen omgeven. Bevat een

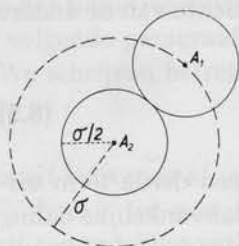


fig. 46

Diameter molecuul =  $\sigma$ .  
Voor massamiddelpunt  $A_1$   
is de bol om  $A_2$  met straal  $\sigma$   
niet toegankelijk.

hoeveelheid gas  $N$  moleculen, dan is voor het middelpunt van één bepaald molecuul dus niet toegankelijk de ruimte  $(N - 1) \cdot \frac{4}{3}\pi\sigma^3$ . Is het volume van het gas  $V$ , dan is de toegankelijke ruimte voor één bepaald molecuul dus

$$V - (N - 1) \cdot \frac{4}{3}\pi\sigma^3 \approx V - N \cdot \frac{4}{3}\pi\sigma^3$$

Het volume van één molecuul is  $\frac{4}{3}\pi(\sigma/2)^3 = v_0$ . Het voor het middelpunt van een molecuul niet toegankelijke volume is dus  $8Nv_0$ .

We vergelijken nu de situatie in de nabijheid van de wand met die in het inwendige van de gasruimte. Vergelijk daartoe een plat deel van de wand met een overeenkomstig plat vlakdeel binnen de gasruimte. Bij dit laatste is de dichtheid van de moleculen aan beide zijden van het vlakdeel even groot. De ruimte die voor een molecuul aan één zijde van dit vlak toegankelijk is, wordt echter niet alleen bepaald door de volumina van de afschermingsbollen aan deze zijde, maar evenzeer door die van de moleculen waarvan de middelpunten zich in de nabijheid van de andere zijde bevinden. De afschermingsbollen van deze laatsten steken immers ook binnen de eerstgenoemde zijde. Bij de wand daarentegen zijn er alleen moleculen aan de gaszijde van het wanddeel.

Stellen we het aantal moleculen per volume-eenheid in het inwendige van de gasruimte  $n_i$ , dan is daar per volume-eenheid voor een willekeurig molecuul toegankelijk de ruimte

$$v_i = 1 - 8n_i v_0$$

In de nabijheid van de wand is de toegankelijke ruimte per volume-eenheid:

$$v_w = 1 - 4n_w v_0$$

als  $n_w$  = aantal moleculen per volume-eenheid nabij de wand. De waarde van  $n_w$  volgt uit de overweging dat  $v_w/v_i$  gelijk is aan de verhouding voor de mogelijkheden voor een molecuul om zich in de nabijheid van de wand te bevinden of in het inwendige van het gas. Dat wil zeggen:

$$\frac{v_w}{v_i} = \frac{n_w}{n_i} = \frac{1 - 4n_w v_0}{1 - 8n_i v_0}$$

Hieruit volgt:

$$n_w = \frac{n_i}{1 - 4n_i v_0}$$

Conclusie: *nabij de wand is het aantal moleculen per volume-eenheid, en daarmee de gasdichtheid, groter dan in het inwendige van het gas.*

Beschouwen we één mol gas, dan kunnen we schrijven:

$$n_w = \frac{V_m n_i}{V_m - V_m \cdot 4n_i v_0} = \frac{N_A}{V_m - 4N_A v_0} = \frac{N_A}{V_m - b}$$

Hierin is  $b = 4N_A v_0 = 4 \times$  eigen volume van alle moleculen. Dit wordt het *covolume* genoemd. Substitueren we  $n = n_w$  in (8.6), dan vinden we:

$$P = \frac{1}{3} n_w \overline{mc^2} = \frac{1}{3} N_A \overline{mc^2} / (V_m - b) = RT / (V_m - b)$$

De gaswet voor één mol gas, gecorrigeerd voor het eigen volume van de moleculen wordt daarmee:

$$P(V_m - b) = RT \quad (8.7)$$

**62. De intermoleculaire attractiekrachten.** We beschouwen de moleculen nu weer gemakshalve als puntmassa's. We onderstellen dat de attractie-

krachten tussen de moleculen sterk afnemen met toenemende afstand tussen de moleculen. Als een molecuul zich binnen de eigenlijke gasruimte bevindt, dat is: op een nog nader te omschrijven afstand van de wand, dan kunnen we de invloed van de krachten die op één molecuul werken,

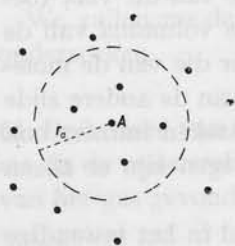


fig. 48  
Attractiesfeer van Van  
der Waals

door een geschikte schematisering gemakkelijk vinden. We kunnen om het molecuul A (fig. 48) een bol geslagen denken, zo, dat de moleculen buiten deze bol gelegen, zo ver van A verwijderd zijn, dat de invloed er van op A verwaarloosd kan worden. Alleen de moleculen binnen de bol oefenen krachten uit op A. De straal  $r_a$  van deze vanderwaalse *attractiesfeer* is onbekend, maar we mogen onderstellen dat zij zeer klein is ten opzichte van de afmetingen van het vat (er zijn redenen om aan te nemen dat  $r_a$  ten hoogste enkele molecuuldiameters is). De resultante van de krachten op A uitgeoefend door de moleculen binnen de attractiesfeer zal in het algemeen niet nul zijn. Daar de moleculen in chaotische beweging zijn, is echter, over de tijd gemiddeld, de resultante van de krachten op A nul. We mogen daarom aannemen dat de beweging van een molecuul in het inwendige van de gasruimte niet gestoord wordt door de attractiekrachten.

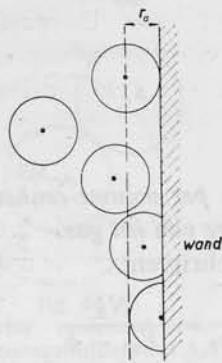


fig. 49  
Moleculen met hun attractiesfeer  
nabij de wand. De dikte van de  
grenslaag = straal  $r_a$  van de  
attractiesfeer.

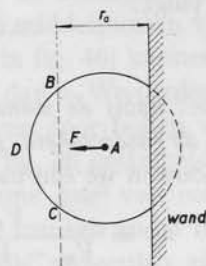


fig. 50  
Cohesiekracht op een molecuul na-  
bij de wand, uitgeoefend door de  
moleculen in bolkap BDC.

Voor een molecuul in de nabijheid van de wand is de situatie anders. Om dat in te zien, beschouwen we de moleculen die zich bevinden in een laag langs de wand, ter dikte van de attractiesfeer  $r_a$ , de zogenaamde *grenslaag* (fig. 49). Van de moleculen die zich in deze grenslaag bevinden steekt een deel van de attractiesfeer in de wand. We nemen voorlopig aan

dat de wand (dat is: de wandmoleculen) geen aantrekkende krachten op de gasmoleculen uitoefent. (Deze onderstelling is zeker onjuist. We zullen echter in § 65 aantonen dat de attractie van de wandmoleculen geen effect op de druk heeft!) In fig. 50 is de situatie van een molecuul A in de grenslaag voorgesteld. In de bolkap die door de wand van de attractiesfeer afgesneden wordt bevinden zich geen gasmoleculen. We denken de attractiesfeer nog gesneden door een vlak BC evenwijdig aan de wand, zo, dat het volume van bolkap BDC even groot is als dat van de in de wand stekende bolkap. Het is duidelijk dat de attractiekracht  $F$  op A uitgeoefend door de moleculen die zich in bolkap BDC bevinden, over de tijd gemiddeld, nu niet gecompenseerd wordt door de attractiekracht van andere moleculen, zoals in het inwendige van de gasruimte het geval is. Daaruit volgt dat een molecuul dat zich in de grenslaag bevindt, over de tijd gemiddeld, een kracht (*cohesiekracht*) ondervindt die, loodrecht op de wand, naar het inwendige van de gasruimte is gericht. Deze kracht is groter naarmate het molecuul zich dichter bij de wand bevindt. (Het zal duidelijk zijn dat dit betoog niet gestoord wordt door de moleculen een eindige afmeting toe te kennen.)

Stel een molecuul heeft in de nabijheid van de wand een snelheidscomponent  $u$  in de richting loodrecht op de wand. Als er geen intermoleculaire attractiekrachten waren, zou het molecuul op het ogenblik van treffen op de wand dus een impulsiecomponent (loodrecht op de wand)  $mu$  hebben; na de botsing tegen de wand de impulsiecomponent  $-mu$ . De wand heeft ontvangen de impulsie  $2mu$  (§ 35). Nu er echter in de grenslaag een naar binnen gerichte kracht  $F$  op het molecuul werkt, bereikt het molecuul de wand met de impulsiecomponent:

$$mu' = mu - \int F dt$$

waarbij de integratie geschiedt over de tijd gedurende welke de kracht  $F$  op het molecuul werkt. Aan de wand wordt nu overgedragen de impulsie:

$$2mu' = 2mu - 2 \int F dt$$

De aan de wand overgedragen impulsie is dus kleiner dan bij afwezigheid van attractiekrachten: het gas oefent op de wand een druk uit die kleiner is dan de thermische druk  $\frac{1}{3}nmc^2$ .

De grootte van kracht  $F$  kennen we niet. Zij hangt bovendien af van de afstand van het molecuul tot de wand. We kunnen er echter een gemiddelde waarde  $\bar{F}$  voor invoeren, zo, dat  $\bar{F} \cdot \tau = \int F dt$ , waarin  $\tau$  = werkings-tijd van de kracht. Deze  $\bar{F}$  is uiteraard evenredig met het aantal moleculen dat zich in het niet-gecompenseerde deel van de attractiesfeer bevindt, dus met  $n_w$  = het aantal moleculen per volume-eenheid nabij de wand. Omdat het hier een correctieterm betreft mogen we  $n_w = n$  stellen,

waarin  $n$  = aantal moleculen per volume-eenheid binnen de gasruimte. Dit aantal is omgekeerd evenredig met het volume  $V$  van het gas. Het aantal moleculen dat de wand per tijdseenheid en *per oppervlakte-eenheid* treft, is eveneens evenredig met  $n$ , dus omgekeerd evenredig met  $V$ . Daaruit volgt dat de thermische druk op de wand, ten gevolge van de moleculaire attractiekrachten, verminderd wordt met een bedrag dat evenredig is met  $1/V^2$ . Stellen we voor één mol gas ( $V = V_m$ ) de evenredigheidsfactor voor door  $a$ , dan moet de thermische druk dus verminderd worden met het bedrag  $a/V_m^2$ . De factor  $a$  wordt bepaald door de onbekende grootte van de attractiekrachten. We vinden tenslotte voor de *meetbare* druk op de wand (dat is: de druk die men met een manometer meet):

$$P = P_{\text{meetbaar}} = \frac{1}{3}nmc^2 - a/V_m^2 \quad (8.8)$$

**63. De toestandsvergelijking van Van der Waals (2).** We combineren nu de correcties (8.7) voor de eigen afmetingen van de moleculen en (8.8) voor de intermoleculaire attractiekrachten. We vinden dan voor één mol gas:

$$P(V_m - b) = \frac{1}{3}nmc^2 - a/V_m^2 = RT - a/V_m^2$$

of, geschreven in de traditionele vorm:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (8.9)$$

Dit is de beroemde toestandsvergelijking van Van der Waals, door deze afgeleid in 1872. De grootheden  $a$  en  $b$  worden voor één bepaald gas als constanten beschouwd; voor chemisch verschillende gassen hebben zij verschillende waarden. Zij hebben, zoals gezegd, betrekking op één mol gas. Voor  $n$  mol gas wordt de vergelijking:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

We wijzen er nogmaals nadrukkelijk op dat in de vergelijking  $P$  de *meetbare* druk op de wand is.

**64. Opmerkingen betreffende de constanten  $a$  en  $b$ .** De constanten  $a$  en  $b$  in de vanderwaalsvergelijking kunnen voor elk gas experimenteel bepaald worden door meting van  $P$ ,  $V$  en  $T$  bij verschillende toestanden van het gas. Als men dat doet, toetst men de uit theoretische beschouwingen afgeleide vergelijking aan de werkelijkheid. Het blijkt dan dat de onderstelling dat  $a$  en  $b$  werkelijk constanten zouden zijn voor een bepaald gas slechts een benadering is van de werkelijkheid. Dat kunnen we eigenlijk ook wel verwachten.



Volgens Van der Waals zou het volume van het gas niet kleiner kunnen worden dan  $b$ , dat is: niet kleiner dan vier maal het eigen volume van de moleculen. Dat kan zelfs voor het harde bollen-gas niet juist zijn. Denkt men de bollen zo naast elkaar gepakt dat elk een kubusvormige ruimte nodig heeft waarvan het volume  $\sigma^3$  is, dan is het kleinste volume dat het gas kan innemen  $N \cdot \sigma^3 = (\frac{3}{2}\pi)b \approx 0,5 b$ . En dit is dan nog niet de dichtste pakking. Volgens de vergelijking van Van der Waals zou echter reeds bij  $V_m = b$  de druk  $P$  oneindig groot worden. Als het volume van het gas zo klein is, dat de moleculen dicht bij elkaar zijn, is echter de gegeven berekening van  $b$  niet meer geldig. We moeten er rekening mee houden

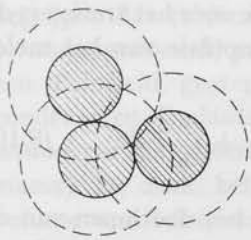


fig. 51

Bij meervoudige ontmoeting van moleculen doordringen de afschermingsbollen elkaar. Daarom hangt  $b$  van de dichtheid af.

dat dan drie- en meervoudige ontmoetingen van moleculen veelvuldig gaan optreden, waarbij de afschermingsbollen elkaar doordringen (fig. 51). Het covolume  $b$  is dus nog een functie van het volume. De waarde  $b = 4 \times$  eigen volume van de moleculen kan slechts geldig zijn bij geringe dichtheden — dus groot volume — zodat drie- en meervoudige ontmoetingen weinig voorkomen.

Het covolume hangt bovendien in geringe mate van de temperatuur af. De moleculen zijn immers in feite geen harde bollen, zij zijn vervormbaar. Bij heftige botsingen tussen de moleculen, dat is: bij hoge temperaturen, zullen de massamiddelpunten elkaar dichter kunnen naderen dan op de onderstelde vaste afstand  $\sigma$ . Inderdaad blijkt experimenteel dat  $b$  van  $V$  afhangt en van  $T$ .

De grootheid  $a$  van de attractiecorrectie kan evenmin een constante zijn. Bij hoge temperatuur is de verblijftijd in de grenslaag van tegen de wand botsende moleculen gemiddeld kleiner dan bij lage temperatuur. De drukcorrectie wegens de attractiekrachten moet dus bij hoge temperatuur geringer zijn dan bij lage temperatuur. De afhankelijkheid van  $a$  van de temperatuur wordt door de experimenten bevestigd.

**65. Invloed van de attractie van de wand.** Bij de boven gehouden beschouwingen is nog niet onderzocht de aantrekkingskracht die de moleculen van de wand op de moleculen van het gas uitoefenen. Als een deel van de attractiesfeer van een gasmolecuul in de wand steekt, zou men kunnen menen dat door de wandmoleculen in dit deel, wegens de grotere dichtheid van de vaste stof, wel eens een veel grotere kracht op het molecuul kan worden uitgeoefend dan door het in de gasruimte stekende deel. De theorie over de term  $a/V^2$  zou dan illusoir worden. Men vergeet dan

echter dat, wegens de wet actie = reactie, de wand met een even grote kracht door het gasmolecuul aangetrokken wordt.



fig. 52

De aantrekkingskracht van de wand op de gasmoleculen heeft geen invloed op de druk.

Stel een molecuul heeft, vóór het treffen op de wand, het laatst met een ander molecuul gebotst op een afstand  $l$  van de wand (fig. 52). Het heeft na deze botsing een snelheidscomponent loodrecht op de wand ( $x$ -richting) gelijk  $u_0$ . Het wordt door de wand aangetrokken met een kracht  $F$  waarvan de grootte afhangt van de afstand tot de wand. Het treft de wand met een snelheidscomponent  $u_1$  in de  $x$ -richting. Onmiddellijk vóór het treffen is de  $x$ -component van de impulsie van het molecuul:

$$mu_1 = mu_0 + \int_0^{\tau} F dt \quad (8.10)$$

waarin  $\tau$  = tijd die het molecuul nodig heeft voor het doorlopen van de lengte  $l$ . Het molecuul botst volkomen elastisch tegen de wand, en keert dus terug met de snelheidscomponent  $-u_1$ . Als het molecuul daarna weer op afstand  $l$  van de wand is, is de snelheidscomponent  $-u_0$ . (Wie behoefte gevoelt aan een bewijs, bedenke dat de bij de heengang door  $F$  verrichte arbeid even groot, doch tegengesteld is aan de arbeid bij de teruggang verricht.) De totale verandering van de impulsie van het molecuul is dus  $-2mu_0$ .

Bij de botsing verandert de impulsie van het molecuul met het bedrag  $-2mu_1$ ; de impulsie van de wand dus met  $+2mu_1$ . Op de wand heeft echter bovendien steeds een kracht  $F$ , uitgeoefend door het molecuul, naar het inwendige van het vat gericht, gewerkt. Gedurende de tijd  $2\tau$  heeft de wand dus in totaal van het gasmolecuul de impulsie ontvangen:

$$-\int_0^{\tau} F dt + 2mu_1 - \int_0^{\tau} F dt = +2mu_1 - 2 \int_0^{\tau} F dt \quad (8.11)$$

Volgens (8.10) is  $2mu_1 = 2mu_0 + 2 \int F dt$ . Na substitutie in (8.11) vinden we voor de impulsieverandering van de wand:

$$2mu_1 + 2mu_0 - 2mu_1 = 2mu_0$$

Dit is hetzelfde bedrag als bij afwezigheid van aantrekkende wandkrachten! We hebben dus terecht deze krachten buiten beschouwing gelaten.

**66. Reële gassen. — Verdichting tot vloeistof.** De in de natuur optredende

gassen kunnen alle door samenpersing en afkoeling tot vloeistof verdicht worden. Door de samenpersing worden de onderlinge afstanden tussen de moleculen verkleind. Als de aantrekkende krachten sterk afnemen met toenemende afstand, dan kunnen zij inderdaad slechts merkbaar worden als de moleculen dicht bij elkaar gebracht worden. De potentiële energieën van de moleculen ten opzichte van elkaar nemen daarbij af. Zijn hun kinetische energieën groter dan deze afneming van de potentiële energieën, dan verwijderen zij zich in het algemeen weer van elkaar. Opdat vloeistofvorming kan optreden moet de gemiddelde kinetische energie van de moleculen beneden een zekere waarde blijven, die bepaald wordt door de grootte van de attractiekrachten. Zo kan men van moleculair standpunt begrijpen dat er voor elk gas een bepaalde temperatuur is, *kritieke temperatuur* genoemd, waar beneden het gas moet worden afgekoeld om bij een dichtheid, groter dan de *kritieke dichtheid*, tot vloeistof te kunnen condenseren. Inplaats van een kritieke dichtheid kan men ook een *kritiek volume* per massa-eenheid invoeren (per gram of kilogram, of per molaire massa). De druk, behorende bij de kritieke temperatuur en het kritieke volume wordt *kritieke druk* genoemd.

Het bestaan van de kritieke grootheden is ontdekt door Cagniard de la Tour. De overgang van de gastoestand naar de vloeistofoestand is daarna, van 1863 tot 1876, grondig onderzocht door Andrews in zijn klassieke experimenten over koolzuur.

**67. Het  $P, V$ -diagram van de gas- en de vloeistofoestand.** Het resultaat van Andrews' onderzoekingen wordt fraai samengevat in het er uit afgeleide verloop van de isothermen van de gas- en de vloeistofoestand in een  $P, V$ -diagram (fig. 53). Daaruit blijkt dat men de isothermen in twee groepen kan verdelen. Beneden een bepaald

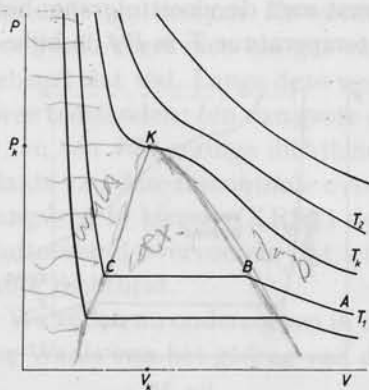


fig. 53  
Isothermen in een  $P, V$ -diagram  
van een reëel gas.

temperatuur  $T_k$  — de kritieke temperatuur — hebben de isothermen een horizontaal verlopend deel, boven die temperatuur niet. De isotherm van de kritieke temperatuur vertoont een horizontaal buigpunt, het punt K. Het bij K behorende volume is het kritieke volume  $V_k$ ; de erbij behorende druk is de kritieke druk  $P_k$ .

Het blijkt dat beneden de kritieke temperatuur vloeistofvorming op kan treden. Stel, het gas bevindt zich aanvankelijk in de toestand, behorende bij het punt A op de isotherm van de tem-

peratuur  $T_1$ . Men denke zich bijvoorbeeld het gas in een, door een zuiger afgesloten cilinder. Het gas is, via de wand van de cilinder, in goed thermisch contact met een warmtereservoir van de constante temperatuur  $T_1$ . De zuiger wordt naar binnen geschoven. Daarbij wordt arbeid op het gas verricht; de temperatuur van het gas zou daardoor stijgen. Indien de volumevermindering echter voldoende langzaam geschiedt, mogen we onderstellen dat de ontstane warmte voortdurend wordt afgevoerd aan het reservoir. De druk van het gas stijgt tot de toestand van punt B bereikt wordt. Bij voortgaande verkleining van het volume stijgt de druk niet verder; de isotherm verloopt horizontaal. Zodra het punt B gepasseerd is, ontstaat vloeistof in de cilinder: het gas begint te condenseren. Bij verdere verkleining van het volume condenseert steeds meer gas, tot tenslotte, in toestand C, al het gas in vloeistof is overgegaan. Voorbij C moet voor verdere volumeverkleining een zeer grote druk op de zuiger uitgeoefend worden: de vloeistof is moeilijk samendrukbaar.

Bij hogere temperatuur, maar nog beneden  $T_k$ , begint de condensatie pas bij kleiner volume, terwijl de totale vloeistoftoestand bij een wat groter volume wordt bereikt. Comprimeert men het gas bij de temperatuur  $T_k$ , dan treedt geen condensatie op; evenmin bij temperaturen hoger dan  $T_k$ .

De kritieke temperaturen, volumina en drukken lopen voor chemisch verschillende gassen sterk uiteen. Zie tabel blz. 133.

Verbindt men voor een bepaald gas de punten op de isothermen waar de condensatie begint, en ook die waar de gasfase geheel in de vloeistoffase is overgegaan, dan ontmoeten deze krommen elkaar in het *kritieke punt* K (fig. 54). De aldus verkregen kromme AKB sluit het gebied in van toestanden waar de gasvormige fase en de vloeibare fase naast elkaar, in de toestand van evenwicht, kunnen bestaan. Dit is het *coëxistentiegebied*. Het deel AK van de coëxistentiebegrenzing noemt men de vloeistofgrens; het deel BK de dampgrens. Bij een bepaalde temperatuur  $T$  is  $P_T$  de bijbe-

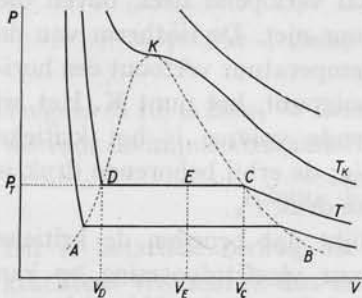


fig. 54

Kromme AKB sluit het coëxistentiegebied van vloeistof en damp in.

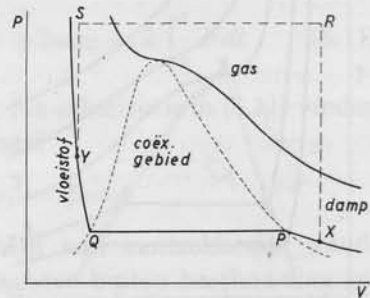


fig. 55

Langs de weg XRSY wordt de damp continu overgevoerd naar het vloeistofgebied.

horende *verzadigingsdampspanning* of *verzadigingsdruk*. Bij elke temperatuur beneden de kritieke temperatuur behoort één bepaalde verzadigingsdruk, en omgekeerd. Of ook: bij een bepaalde temperatuur kunnen een vloeistof en zijn damp slechts in stabiel evenwicht zijn bij één bepaalde druk. De temperatuur, behorende bij een bepaalde verzadigingsdruk is de *kooktemperatuur* bij die druk. Bevindt de stof zich bij de temperatuur  $T$  en de druk  $P_T$  geheel in damptoestand, dan is het volume  $V_C$ ; bevindt de stof zich bij  $T, P_T$  geheel in vloeistoftoestand, dan is het volume  $V_D$ . In de toestand van punt E, volume  $V_E$ , bevindt een deel van de stof zich in de vloeistoftoestand terwijl het andere deel zich in de damptoestand bevindt. Heeft het diagram betrekking op één massa-eenheid stof, dan is de dichtheid van de vloeibare fase  $1/V_D$ ; die van de dampfase  $1/V_C$ . In de vloeibare fase is de dichtheid dus groter dan de *kritieke dichtheid*  $1/V_K$ . In de toestanden tussen C en D is de stof in twee delen van verschillende dichtheden gesplitst.

Het gebied in het diagram tussen de kritieke isotherm en de vloeistofgrens wordt het *vloeistofgebied* genoemd; het gebied tussen de kritieke isotherm en de dampgrens is het *dampgebied*; het gebied boven de kritieke isotherm is het *gasgebied*. Het onderscheid tussen gas en damp heeft eigenlijk geen zin. Men noemt een gas echter wel een damp, indien het een temperatuur heeft waarbij het door compressie bij die temperatuur tot condensatie gebracht kan worden. Dat is dus bij een temperatuur beneden de kritieke temperatuur.

Voeren we het gas vanuit een toestand X in het dampgebied (zie fig. 55) naar een toestand Y op dezelfde isotherm in het vloeistofgebied, langs een weg buiten het coëxistentiegebied om — bijvoorbeeld via de punten R en S — dan gaat het van de gas- of damptoestand in de vloeistoftoestand over, zonder dat op enig ogenblik twee fasen gelijktijdig binnen het omsluitende vat bestaan. Er wordt dan dus geen vloeistofniveau in het vat gevormd. Voert men het gas van X naar Y via de isotherm XPQY, dan gebeurt dat wel. Langs deze weg splitst de stof zich, beginnende in P, in twee toestanden: één van grote dichtheid, corresponderende met toestand Q, en één van geringe dichtheid, corresponderende met toestand P. In plaats van deze discontinue overgang kan men dus, door een andere overgangsweg te kiezen (XRSY) de stof *continu* van gastoestand naar vloeistoftoestand overvoeren, dat wil slechts zeggen: van lage dichtheid naar grote dichtheid.

We zullen nu onderzoeken in hoeverre de toestandsvergelijking van Van der Waals van het gedrag van de werkelijke gassen rekenschap geeft.

**68. Gedrag van het vanderwaalsgas.** We onderzoeken de gedaante van de isothermen in een  $P, V$ -diagram van een substantie die de vergelijking van



Van der Waals exact volgt (een zogenaamd vanderwaalsgas). We schrijven daartoe de vergelijking voor één mol gas in de vorm:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (8.12)$$

De druk verschijnt dan als som van de positieve term  $RT/(V_m - b)$  en de negatieve term  $-a/V_m^2$ . De term  $RT/(V_m - b)$  wordt, voor elke waarde van  $T$ , voorgesteld door een orthogonale hyperbool (fig. 56b) waarvan de asymptoten zijn de  $V$ -as en de rechte  $V = b$  (het zijn eigenlijk de isothermen van het ideale gas, fig. 56a, in horizontale richting verschoven over de afstand  $b$ ). De term  $-a/V_m^2$  wordt afgebeeld door een kromme

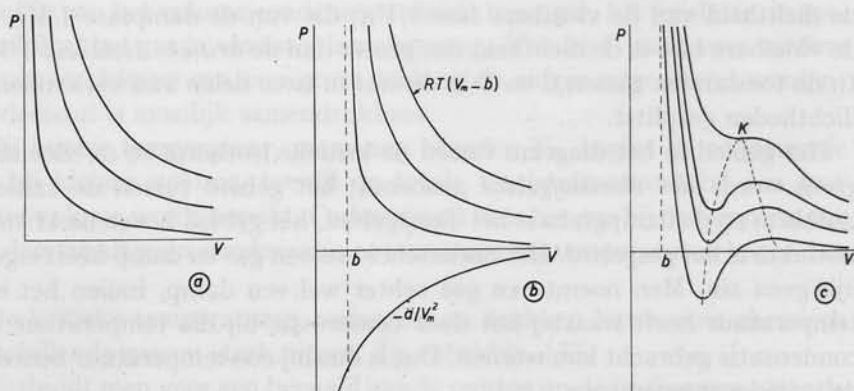


fig. 56

(a) Isothermen van een ideaal gas (orthogonale hyperbolen).

(b) De beide druk-termen van het vanderwaalsgas.

(c) Isothermen van een vanderwaalsgas.

die tot asymptoten heeft de  $V$ -as en de  $P$ -as. Als men de termen grafisch optelt verkrijgt men de isothermen van fig. 56c. Het gebied tussen  $V = 0$  en  $V = b$  is daarin leeg, omdat volgens de vergelijking het kleinste mogelijke volume gelijk is aan  $b$ . Bij grote waarden van  $T$  worden de orthogonale hyperbolen slechts weinig vervormd; bij lage temperaturen en kleine waarden van  $V$  worden zij vervormd tot krommen die een maximum en een minimum hebben.

Het optreden van een maximum en een minimum in de isothermen vindt slechts beneden een bepaalde temperatuur plaats. Dat blijkt analytisch als volgt. In de maxima en minima is  $dP/dV = 0$ . We bepalen de meetkundige plaats van deze punten. Uit (8.12) volgt:

$$0 = (\partial P / \partial V)_T = -RT / (V_m - b)^2 + 2a / V_m^3$$

Elimineren we  $T$  uit deze vergelijking met behulp van (8.12), dan vinden we voor de meetkundige plaats van de extremen in het diagram

$$P_{\text{extr}} = a(V_m - 2b) / V_m^3 \quad (8.13)$$

Dit is een derdegraadskromme, die in fig. 56c door een stippellijn is aangegeven. Deze  $P_{\text{extr}}$  heeft een grootste waarde. Differentiëren we namelijk (8.13) naar  $V$ , dan vinden we

$$dP_{\text{extr}}/dV = a(6b - 2V_m)/V_m^4$$

en dit is nul voor  $V_m = 3b$ . In het hierdoor bepaalde maximum K volgt voor  $P$  de waarde  $a/27b^2$ , terwijl  $T = 8a/27bR$ . Boven deze temperatuur vertonen de isothermen dus geen maxima en minima meer. De vanderwaalsisotherm door het punt K heeft in dit punt een horizontaal buigpunt.

We volgen nu het gedrag van een vanderwaalsgas langs een isotherm die een maximum en een minimum vertoont (fig. 57). Uitgaande van toestand

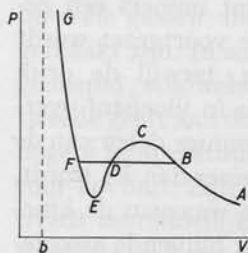


fig. 57

Een vanderwaalsgas kan in toestanden tussen C en E niet blijvend bestaan.

A stijgt aanvankelijk de druk met afnemend volume, zoals men verwacht. Voor drukken tussen die van het maximum C en van het minimum E is er echter een merkwaardigheid. Bij de druk van het punt B bijvoorbeeld behoren drie verschillende volumina ( $V_B$ ,  $V_D$ ,  $V_F$ ). In B is de dichtheid van het gas het kleinste, in F het grootste. De derde toestand D kan echter in werkelijkheid nooit, althans niet blijvend, optreden: In toestand D is het gas in een labiele toestand. Stel namelijk dat het gas zich bevindt in een cilinder, afgesloten door een zuiger, in de toestand D. Het gas wordt, met behulp van een warmtereservoir steeds op de temperatuur van

de beschouwde isotherm gehouden. De druk van de omgeving zij gelijk aan  $P_D$ . De zuiger is dan in evenwicht. Een oneindig kleine verplaatsing van de zuiger naar binnen (verkleining van het volume) doet dan, zoals men uit de grafiek afleest, de gasdruk afnemen! De zuiger wordt dus door de omgevingsdruk verder naar binnen verplaatst tot een nieuwe evenwichtsstand F bereikt wordt. — Was echter in toestand D de zuiger oneindig weinig naar buiten verplaatst (vergroting van het volume) dan neemt volgens de grafiek de gasdruk op de zuiger toe. De zuiger wordt daardoor verder verplaatst tot bij het volume van toestand B een nieuw evenwicht mogelijk is. In F en in B zijn de toestanden van het gas stabiel. Mathematisch uitgedrukt: langs de delen AC en EG van de isotherm is  $dP/dV < 0$ ; langs CE is  $dP/dV > 0$ . De altijd optredende fluctuaties in de materie maken een eindige verblijftijd in de toestanden tussen C en E onmogelijk. Bij de temperatuur en de druk van het punt D zijn wel twee andere, stabiele, toestanden mogelijk. We weten dat een *reële* stof, beneden de kritieke temperatuur, onder éénzelfde druk zowel in de gastoestand als in de vloeibare toestand kan voorkomen. Blijkbaar corresponderen de toe-

standen langs AC (kleine dichtheden) met de gastoestand; die langs EG (grote dichtheden) met de vloeibare toestand.

We vonden straks dat boven de temperatuur  $T = 8a/27bR$  de isothermen geen maximum en minimum meer hebben. Boven deze temperatuur behoort bij elke druk dus slechts één mogelijke toestand. Dat is ook bij de reële gasen het geval. De temperatuur  $T = 8a/27bR$  correspondeert dus met de kritieke temperatuur  $T_k$  van het reële gas.

Indien van een vanderwaalsgas, uitgaande van toestand A (fig. 58), bij constant gehouden temperatuur het volume steeds kleiner gemaakt wordt, dan doorloopt het gas van A tot C dus stabiele toestanden. Daarna doorloopt het gas het labiele gedeelte CE en gaat bij E weer over op stabiele toestanden. Bij een werkelijk gas gebeurt dit

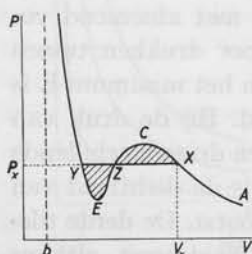


fig. 58  
Regel van Maxwell.

— althans onder normale omstandigheden — niet. Bij een bepaalde druk  $P_x$  begint immers een gedeeltelijke vloeistofvorming, die voortgezet wordt bij verdere volume-verkleining, terwijl de druk niet verandert. Bij Y is alle gas in vloeistof overgegaan. Blijkbaar vindt er in sommige delen van de gasruimte, zodra het volume kleiner dan  $V_x$  wordt, associatie plaats van moleculen waarvan de kinetische energieën zo klein zijn dat blijvende associatie mogelijk is. Er worden kleine vloeistofdruppeltjes gevormd. Dat kan door een toestandsvergelijking, die de situatie van de hele stof weergeeft, niet beschreven worden. De associatie schrijdt voort bij verkleining van het volume, tot alle moleculen geassocieerd zijn. Als we deze geleidelijk voortschrijdende associatie op de theorie van Van der Waals superponeren, dan lijkt het mogelijk dat ook het vanderwaalsgas het horizontale deel XY kan doorlopen.

Bij welke druk  $P_x$  zal dit verschijnsel optreden? Dat is een minder eenvoudige aangelegenheid. Men kan op grond van thermodynamische wetten bewijzen dat als het gas bij éénzelfde temperatuur de keuze heeft tussen twee mogelijkheden: de wegen AXCEYG en AXZYG, de ligging van de rechte XY zo moet zijn dat de oppervlakten van de gearceerde gebieden XCZ en ZEY even groot moeten zijn. Dit is de zogenaamde *regel van Maxwell*.

Uit de betrekking (8.12) voor de druk:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

volgt dat  $P$  in een vanderwaalsstof ook negatieve waarden kan krijgen (zie ook fig. 56c). Deze ogenschijnlijk onmogelijke situatie kan in werke-

lijkheid in de vloeistofoestand optreden. Men demonstreert het met een aan één zijde gesloten glazen buis van ongeveer 90 cm lengte die geheel met uitgekookt kwik gevuld is. Wordt de buis omgekeerd, met het open einde naar beneden, dan blijft het kwik „hangen” aan de buis, hoewel de kolom kwik langer is dan de met de atmosferische druk overeenstemmende lengte van ongeveer 76 cm. In dit geval is de druk boven in het kwik noodzakelijk negatief.

Het deel AX van de vanderwaals-isotherm stemt kwalitatief en vrij goed kwantitatief met het gasdeel van een isotherm van een reëel gas overeen. Normaal begint bij het reële gas als het samengeperst wordt, in X de condensatie tot vloeistof. Het deel XC van de theoretische isotherm kan echter toch experimenteel tot dicht bij punt C verwezenlijkt worden bij reële gassen, indien deze zo goed mogelijk vrij van verontreinigingen gemaakt zijn. In zo'n toestand tussen X en C wordt de damp *oververzadigd* genoemd; ook wel: *onderkoeld*. De eerste term is zonder meer duidelijk; de tweede geeft aan dat de bestaande dichtheid van de damp eigenlijk bij een hogere temperatuur behoort, en het gas zich dus bij een te lage temperatuur bevindt. Zijn er condensatiekernen in de oververzadigde damp, dan treedt onmiddellijk condensatie op, waardoor het gas overgaat naar een toestand op het horizontale deel XY van de isotherm. De toestanden op het deel XC heten daarom *metastabiel*.

Evenzo kan met een zuivere vloeistof het deel YE van de isotherm verwezenlijkt worden, zonder dat er vloeistof verdampt, of, anders gezegd, zonder dat zij kookt. Dit is het verschijnsel van de kookvertraging; men noemt de vloeistof in zo'n toestand *oververhit*. De vloeistofoestanden op het deel YE zijn weer *metastabiel*.

Beide verschijnselen vinden bij atoomfysische onderzoeken een belangrijke toepassing. Het *wilsonvat*, voor het onderzoek van snelle elektrisch geladen deeltjes, is een door een zuiger gesloten trommel die met lucht en met verzadigde waterdamp gevuld is. Als de zuiger plotseling wordt uitgetrokken, ondergaat het lucht-waterdamp-mengsel een adiabatische expansie, waardoor de temperatuur daalt. Daardoor wordt de damp oververzadigd, indien de ruimte vrij is van verontreinigingen. Worden door binnentredende deeltjes of stralen in het gasmengsel ionen gevormd, dan condenseert de damp om deze ionen als kernen.

In het in recente tijd uitgevonden *bellenvat*, dat eveneens dient om ioniserende deeltjes te registreren, maakt men gebruik van een oververhitte vloeistof. Worden daarin ionen gevormd, dan treden deze als kookkernen op. Om de ionen ontstaan kleine dampbelletjes die men op dezelfde wijze kan observeren of fotograferen als de vloeistofdruppeltjes in het

wilsonvat. — Het bellenvat is een betere registrarator dan het wilsonvat. In een vloeistof zijn de moleculen immers dichter opeengepakt dan in een gas; de kans dat een binnendringend deeltje door botsing met een molecuul een ion produceert is in een vloeistof dus groter dan in een gas.

**69. Vanderwaalsgas en reëel gas.** De wet van Van der Waals geeft blijkens het voorgaande van een verrassend groot aantal eigenschappen van de werkelijke gassen en vloeistoffen kwalitatief rekenschap. Verrassend, omdat de op de wet voor het ideale gas aangebrachte correcties toch zeer simpel zijn. Kwantitatief is de overeenstemming tussen het vanderwaalsgas en het reële gas minder fraai. Dat blijkt vooral als we de kritieke grootheden onderzoeken.

De kritieke temperatuur is bij het reële gas de temperatuur van de isotherm die in het  $P, V$ -diagram een buigpunt met een horizontale raaklijn heeft. In het kritieke punt geldt dus, behalve de werkelijke toestandsvergelijking, bovendien:

$$(\partial P / \partial V)_T = 0; \quad (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0$$

Passen we deze betrekkingen toe op het vanderwaalsgas, dan kunnen we daarvoor de kritieke (vanderwaalse) grootheden  $P_k, V_k$  en  $T_k$  uit de toestandsvergelijking berekenen:

$$P_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2} \quad (8.14)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 = -\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} \text{ of } RT_k V_k^3 = 2a(V_k - b)^2 \quad (8.15)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 = \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} \text{ of } 2RT_k V_k^4 = 6a(V_k - b)^3 \quad (8.16)$$

Uit (8.15) en (8.16) volgt direct  $V_k = 3b$ . Substitueren we dit in (8.15) dan vinden we  $T_k = 8a/27bR$ . Uit (8.14) volgt tenslotte  $P_k = a/27b^2$ . (De laatste twee waarden hebben we langs andere weg reeds in § 68, blz. 129, gevonden.) Samengevat:

$$V_k = (V_m)_k = 3b \quad P_k = a/27b^2 \quad T_k = 8a/27bR \quad (8.17)$$

Hieruit volgt verder:

$$(RT_k/P_k V_k)_{\text{v.d. Waals}} = \frac{8}{3} = 2,67 \quad (8.18)$$

Dit getal is een dimensieloze grootheid, die volgens Van der Waals voor alle gassen even groot moet zijn. Dat is direct controleerbaar uit de gemeten waarden van  $P_k, V_k, T_k$ . In de tabel zijn deze voor een aantal gassen vermeld.



## KRITIEKE GROOTHEDEN

Substantie	$T_k$ °K	$P_k$ atm	$V_k$ cm <sup>3</sup> /mol	$\rho_k$ g/cm <sup>3</sup>	$RT_k/P_k(V_m)_k$
Helium ( <sup>4</sup> He)	5,3	2,26	57,8	0,0693	3,31
Helium ( <sup>3</sup> He)	3,34	1,15	—	—	—
Waterstof	33,3	12,8	65,0	0,0310	3,28
Deuterium	38,4	16,4	—	—	—
Stikstof	126,1	33,5	90,1	0,311	3,43
Zuurstof	154,4	49,7	74	0,43	3,43
Ammoniak	405,5	111,3	72,5	0,235	4,11
Koolzuur	304,2	72,9	95,6	0,460	3,57
Zwaveldioxyd	430,4	77,7	123,2	0,52	3,69
Water	647,4	218,3	56	0,32	4,38
Vanderwaalsgas	—	—	—	—	2,67

De numerieke overeenstemming in de laatste kolom is niet fraai, maar tegelijk frappant omdat de orde van grootte uitstekend overeenstemt. — We merken nog op: voor een ideaal gas is steeds  $RT/PV_m = 1$ . In het kritieke punt is het reële gas dus ver verwijderd van het gebied waar de ideale gaswet met redelijke benadering geldt.

De betrekking (8.17):  $(V_m)_k = 3b$  is historisch van grote betekenis. Volgens de theorie is  $b = 4 \times$  eigen volume van de moleculen in één mol gas. Indien men het aantal moleculen in één mol gas kent, kan men dus uit de meting van  $V_k$  een schatting voor de diameter van een molecuul maken. Het getal van Avogadro was echter in 1873 nog niet gevonden. Het kon echter, tegelijk met de diameter van de moleculen, berekend worden uit het covolume van Van der Waals en een geheel andere grootheid, de viscositeit van het gas. We verwijzen daarvoor naar hoofdstuk X.

Men kan de vergelijking van Van der Waals nog op andere wijze aan de realiteit toetsen. Uit de betrekkingen (8.17) voor  $P_k$  en  $T_k$  volgt  $T_k/P_k = 8b/R$ ; dus ook:

$$b = RT_k/8P_k \quad (8.19)$$

Men kan nu de waarden van  $b$ , berekend uit deze betrekking met behulp van de *gemeten* waarden van  $T_k$  en  $P_k$ , vergelijken met de waarden die volgen uit  $b = (V_m)_k/3$ . In de tabel op blz. 134 zijn beide waarden voor een aantal gassen vermeld. Men kan slechts constateren dat de orde van grootte hetzelfde is. Toch bewijst dit opnieuw dat Van der Waals' vergelijking kwalitatief waardevol is. Meer mogen we ook niet verwachten. De correcties die op de ideale gasvergelijking zijn aangebracht zullen immers slechts geldig kunnen zijn als het gas nog niet veel van het ideale gas afwijkt; dat is: bij betrekkelijk geringe druk. Dat is bij het kritieke punt zeker niet meer het geval.

## DE VOLUMECORRECTIE VAN VAN DER WAALS

Substantie	$b = RT_k/8P_k$ cm <sup>3</sup> /mol	$(V_m)_k/3$ cm <sup>3</sup> /mol	molaire volume van vloeistof cm <sup>3</sup> /mol
Helium	23,9	19,3	27,4
Waterstof	26,5	21,7	26,4
Stikstof	38,3	30,0	32,8
Zuurstof	32,2	24,6	25,7
Ammoniak	36,9	24,2	24,5
Koolzuur	42,7	31,9	41,7
Zwaveldioxyd	56,1	41,1	43,8
Water	30,6	18,7	18,0

In de laatste kolom van de tabel zijn nog vermeld de volumina van één mol van de substanties in de vloeibare fase, bij de laagste temperaturen waarvoor experimentele gegevens bekend zijn. Omdat een vloeistof weinig samendrukbaar is, mag men met enige benadering onderstellen dat in de vloeistoftoestand de moleculen zo dicht mogelijk tot elkaar genaderd zijn. Daar kan men dus ook een schatting voor  $b$  uit maken. De overeenstemming met de waarden voor  $b$ , berekend uit de kritieke gegevens is weer slecht; die met  $(V_m)_k/3$  is beter.

**70. De gereduceerde toestandsvergelijking.** Van der Waals heeft uit zijn toestandsvergelijking nog een andere betrekking afgeleid. De kritieke grootheden zijn voor de verschillende gassen verschillend, ten gevolge van de verschillen in de grootheden  $a$  en  $b$ . Men kan deze verschillen elimineren door de toestandsgröotheden  $P$ ,  $V$  en  $T$  uit te drukken in de kritieke waarden ervan als eenheden. Daartoe voeren we in:

$$\pi = P/P_k; \quad \varphi = V/V_k; \quad \tau = T/T_k$$

die respectievelijk *gereduceerde druk*, *gereduceerd volume* en *gereduceerde temperatuur* genoemd worden. De dimensie van de gereduceerde groot-heden is nul. Substitueert men ze in de vergelijking van Van der Waals, dan wordt deze:

$$(P_k\pi + a/V_k^2\varphi^2)(V_k\varphi - b) = RT_k\tau$$

Substitueren we hierin nog  $P_k = a/27b^2$ ;  $V_k = 3b$ ;  $T_k = 8a/27bR$ , dan vinden we na enige herleiding

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) \left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau \quad (8.20)$$

Dit is de *gereduceerde toestandsvergelijking* van Van der Waals. In deze

vergelijking treden geen constanten meer op die van de eigen aard van een gas afhangen. De vergelijking moet dus voor alle gassen geldig zijn: het gereduceerde gedrag van alle gassen is hetzelfde. Daarom heet deze betrekking ook wel de *wet van de overeenstemmende toestanden*.

*Andere toestandsvergelijkingen.* Er zijn vele pogingen ondernomen om de vergelijking van Van der Waals kwantitatief te verbeteren. Men komt dan tot vergelijkingen die echter de eenvoud van Van der Waals' vergelijking missen en daardoor voor kwalitatieve beschouwingen weinig geschikt zijn.

Daarnaast zijn vele tientallen toestandsvergelijkingen opgesteld die voor bepaalde gassen, in beperkte gebieden van druk, volume en temperatuur meer of minder nauwkeurig gelden. Voor een systematisch kwantitatief onderzoek van een bepaald gas gaat men uit van de empirische toestandsvergelijking van Kamerlingh Onnes (zie hoofdstuk I), waarvan men de termen stuk voor stuk door meting tracht vast te stellen.

**71. Het coëxistentiegebied.** We wijden nog enige aandacht aan het coëxistentiegebied van een reële stof. We beschouwen het weer in het  $P, V$ -diagram (fig. 59). Elk punt binnen het coëxistentiegebied stelt een toestand voor waarbij een deel van de stof damp is en het andere deel vloeistof is. Men spreekt van een *tweefasensysteem*. Volgen we een isotherm van de temperatuur  $T$ , komende vanuit het dampgebied, in de richting van afnemend volume, dan begint bij A (volume  $V_A$ ) condensatie tot vloeistof. In B (volume  $V_B$ ) is alle damp gecondenseerd. Als het volume  $V_C$  is, hoeveel materie bevindt zich dan in elk van de twee fasen?

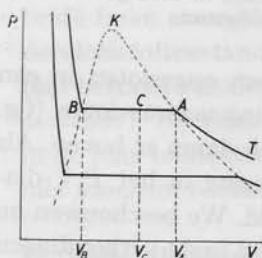


fig. 59

In toestand C: massa damp:  
massa vloeistof = CB : CA.

Stel het diagram heeft betrekking op  $a$  gram stof. In damptoestand is, bij de temperatuur en de druk van het punt C, het volume daarvan  $V_A$  cm<sup>3</sup>; in de vloeistoftoestand is bij zelfde  $P$  en  $T$  het volume  $V_B$  cm<sup>3</sup>. De volumina per gram, bij deze  $P$  en  $T$ , zijn dus voor de damp  $V_A/a$  en voor de vloeistof  $V_B/a$ . Stel dat in toestand C het aantal grammen damp  $x$  is; het aantal grammen vloeistof dus  $a - x$ . Het totale volume  $V_C$  van beide fasen moet dan zijn:

$$V_C = x(V_A/a) + (a - x)(V_B/a)$$

Hieruit volgt  $x = a(V_C - V_B)/(V_A - V_B)$  en dus  $a - x = a(V_A - V_C)/$

( $V_A - V_B$ ). Voor de verhouding van de massa's damp en vloeistof volgt hieruit:

$$\begin{aligned} x : (a - x) &= (V_C - V_B) : (V_A - V_C) \\ &= CB : CA \end{aligned}$$

De verhouding van de massa's damp en vloeistof is dus die van de lijnstukken waarin het horizontale deel van de isotherm verdeeld wordt, grenzend resp. aan het vloeistofgebied en aan het dampgebied.

*Isochorische verandering van tweefasensysteem.* We onderzoeken nu, met behulp van deze betrekking, de toestandsverandering van een systeem van twee fasen bij verwarming, terwijl het volume constant gehouden wordt (*isochorische toestandsverandering*; isochorisch = met constant volume).

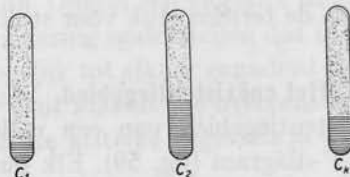
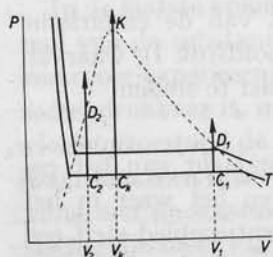


fig. 60

Isochorische toestandsverandering van een tweefasensysteem in drie gevallen. In het  $P, V$ -diagram is het volume per gram uitgezet.

Om de gedachte te bepalen denken we het systeem opgesloten in een dichtgesmolten glazen buis, waarvan we de uitzetting verwaarlozen (fig. 60). De buis bevat uitsluitend vloeistof met de eigen damp er boven. Als we de buis verwarmen wordt de toestandsverandering in het  $P, V$ -diagram door een rechte loodrecht op de  $V$ -as afgebeeld. We beschouwen nu drie verschillende vullingen van de buis, verschillend in de verhoudingen massa damp tot massa vloeistof. Om de drie verschillende gevallen in éénzelfde  $P, V$ -diagram af te kunnen beelden, zetten we langs de volume-as de volumina per gram van het systeem af („specifieke” volumina).

Stel het systeem bevindt zich in toestand  $C_1$ . Het specifieke volume  $V_1$  zij groter dan  $V_k$ , het specifieke kritieke volume. Bij verwarming volgt het systeem de rechte  $C_1D_1$ . Uit de grafische voorstelling leest men af dat de verhouding massa vloeistof : massa damp steeds afneemt. In toestand  $D_1$  is alle vloeistof verdampt: de buis bevat uitsluitend damp.

Bevond het systeem zich echter aanvankelijk, bij dezelfde temperatuur  $T$ , in toestand  $C_2$ , zo dat het specifieke volume  $V_2$  kleiner is dan het specifieke volume  $V_k$ , dan verloopt de toestand bij isochorische verwarming anders. Langs de isochoor  $C_2D_2$  neemt de verhouding massa

vloeistof : massa damp steeds toe! In  $D_2$  is het gehele systeem in de vloeistofoestand overgegaan. Men ziet, vanaf  $C_2$ , in de buis de meniscus voortdurend stijgen, tot zij in  $D_2$  de top van de buis bereikt heeft: de gehele buis is dan met vloeistof gevuld. Natuurlijk vindt bij de verwarming langs  $C_2D_2$  verdamping plaats, maar de vloeistof zet tevens uit door de verwarming. (In het diagram correspondeert de helling van de vloeistofgrens van het coëxistentiegebied met deze uitzetting.) Door de uitzetting wordt de damp gecomprimeerd, zodat deze gaat condenseren. Er concurreren dus twee processen met elkaar. De expansie van de vloeistof wint het in dit geval.

Wordt tenslotte de buis zo gevuld dat het systeem zich aanvankelijk in de toestand  $C_k$  bevindt, dan is het specifieke volume juist gelijk aan het specifieke kritieke volume. De isochorische verwarming verloopt nu volgens de rechte  $C_kK$ . Tot aan het punt  $K$  is er steeds zowel vloeistof als damp aanwezig, waarvan de massa-verhouding slechts in geringe mate gewijzigd wordt. Ook nu is er concurrentie tussen verdamping en uitzetting van de vloeistof, maar de strijd blijft onbeslist. Het specifieke volume van de vloeistof volgt de vloeistofgrens; het specifieke volume van de damp volgt de dampgrens. De dichtheid van de vloeistof neemt dus af; die van de damp neemt toe. De toestanden van het vloeistofdeel en van het dampdeel ontmoeten elkaar in  $K$ , waar hun dichtheden aan elkaar gelijk zijn. Zodra het systeem het punt  $K$  bereikt, zijn de dichtheden van beide fasen even groot. Er is dan geen verschil meer tussen de damp- en de vloeistofoestand en er is dus ook geen meniscus meer waar te nemen (het bestaan van de meniscus is immers juist een gevolg van een *verschil in dichtheid*). Bij verdere verwarming hebben we met een homogene vulling in de buis te maken. Het heeft eigenlijk geen zin om te vragen of we dan met vloeistof of met damp te maken hebben.

**72. Vaste, vloeibare en gasvormige fase.** We hebben tot nu toe uitsluitend de gasvormige en de vloeibare fasen onderzocht. Door voortgaande verlaging van de temperatuur gaat elke vloeistof tenslotte over in de vaste fase (*stollen*; omgekeerde proces: *smelten*). Het blijkt dat de vaste fase ook direct uit de gasfase kan ontstaan. Omgekeerd kan de vaste fase direct in de gasfase overgaan, zonder eerst vloeibaar te worden. In dat geval wordt de overgang *sublimeren* genoemd.

Indien een vloeistof en zijn damp binnen een afgesloten ruimte naast elkaar bestaan, zo, dat de hoeveelheden vloeistof en damp niet veranderen, dan zegt men dat dit tweefasensysteem in evenwicht verkeert. In de evenwichtstoestanden zijn de drukken en de temperaturen van vloeistof en damp even groot. Uit het experimenteel vastgestelde verloop van



de isothermen in het  $P, V$ -diagram blijkt dat de evenwichtstemperatuur en de evenwichtsdruk van elkaar afhankelijk zijn. Bij een bepaalde evenwichtstemperatuur behoort één bepaalde evenwichtsdruk en omgekeerd.

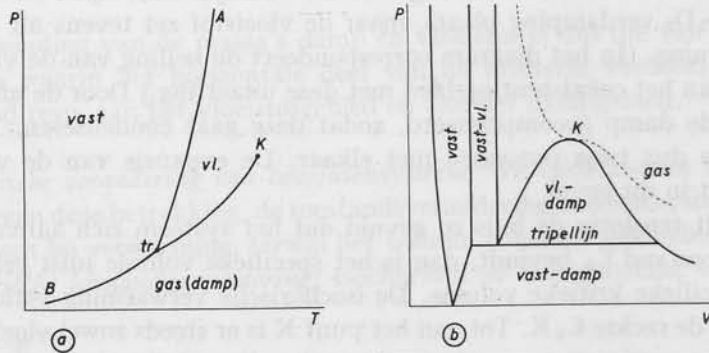


fig. 61

Het volledige  $P, T$ -diagram en het volledige  $P, V$ -diagram van een substantie die bij stollen inkrimpt.

De verzameling van alle toestanden van evenwicht tussen de twee fasen wordt dus beschreven door een betrekking  $P = P(T)$ . We kunnen deze betrekking grafisch voorstellen in een  $P, T$ -diagram. Uit het experimentele onderzoek blijkt dat de kromme kwalitatief voor alle materie verloopt als de kromme tr-K in fig. 61a. Zij heeft twee grenzen. Het ene einde is het kritieke punt K. Boven de kritieke temperatuur is er immers nog slechts één fase (die we gas noemen). Het andere einde is het punt tr: beneden een bepaalde druk blijkt de vloeibare fase niet meer te kunnen bestaan; er is dan slechts vaste stof of damp of beide. We kunnen de lijn de verdampingslijn of *kooklijn* noemen; zij correspondeert met het coëxistentiegebied in het  $P, V$ -diagram.

Een vaste stof en zijn vloeistof kunnen eveneens bij bepaalde waarden van  $P$  en  $T$  met elkaar in stabiel evenwicht zijn. De evenwichtstemperatuur en -druk zijn weer van elkaar afhankelijk. De kromme die in het  $P, T$ -diagram deze evenwichtstoestanden afbeeldt, wordt *smeltlijn* genoemd. In fig. 61a is dat de kromme tr-A. Zij loopt naar boven onbegrensd door. In het  $P, V$ -diagram worden deze evenwichtstoestanden afgebeeld door een coëxistentiegebied vast-vloeibaar. In fig. 61b is het  $P, V$ -diagram voor alle drie fasen kwalitatief afgebeeld.

Tenslotte zijn er ook bepaalde waarden van  $P$  en  $T$  waarbij een vaste stof in stabiel evenwicht met zijn damp verkeert. De kromme die deze toestanden weergeeft, wordt *sublimatielijn* genoemd. In het  $P, V$ -diagram worden deze toestanden afgebeeld als een derde coëxistentiegebied: vast-damp (fig. 61b).

De drie krommen: kooklijn, smeltlijn en sublimatielijn moeten uiter-

aard in één punt samenkomen; daarvandaan de naam *tripelpunt* (punt  $tr$  in de figuur). In het  $P, V$ -diagram wordt het tripelpunt afgebeeld als een *tripellijn*. Uitsluitend bij de druk en de temperatuur van deze toestand kunnen de drie fasen van een stof blijvend naast elkaar bestaan, in stabiel evenwicht met elkaar zijn. Voor elke stof is er dus een bepaalde tripelpunttemperatuur en een bepaalde tripelpuntsdruk. Daarom zijn tripelpunten bij uitstek geschikt als vaste punten voor een temperatuurschaal. De tripelpunttemperatuur van water wordt gebruikt voor de vaststelling van de kelvinschaal; per definitie is deze temperatuur  $273,16^\circ\text{K}$  (zie hoofdstuk I). In de tabel zijn de tripelpunttemperaturen en -drukken van enige substanties vermeld.

TRIPELPUNTSTEMPERATUREN EN -DRUKKEN

Substantie	$T_{tr}$ $^\circ\text{K}$	$P_{tr}$ mm Hg
Waterstof	13,84	52,8
Deuterium	18,63	128
Stikstof	63,18	94
Zuurstof	54,36	1,14
Ammoniak	195,40	45,57
Koolzuur	216,55	3880
Zwavel-dioxyd	197,68	1,256
Water	273,16	4,58

Er zijn substanties (o.a. zwavel en ijs) die in de vaste toestand in meer dan één structuur optreden; zij hebben dus meer dan één vaste fase (bij zwavel: monokliene en trikliene structuur; van ijs kent men zelfs acht verschillende structuren waarvan er zeven slechts bij zeer hoge druk optreden). Deze stoffen hebben meer dan één tripelpunt. We laten deze bijzondere gevallen hier buiten behandeling, evenals het speciale geval van helium dat geen eigenlijk tripelpunt heeft.

De betrekking tussen  $P$  en  $T$  in de evenwichtstoestand van twee fasen wordt in de thermodynamica nader onderzocht.

We merken tenslotte nog op: de smeltlijn van fig. 61a heeft betrekking op stoffen die bij stollen inkrimpen, zoals de meeste substanties doen. De bekendste uitzondering is water, dat immers uitzet als het bevriest. Voor water heeft daardoor de smeltlijn  $tr-A$  een negatieve helling.

**73. Overgangswarmten.** Bij verandering van fase verandert de structuur van de substantie, dat is: de inwendige energie  $U$  ervan verandert. De fase-overgang gaat in het algemeen tevens gepaard met volume-verandering, dat is: er wordt positieve of negatieve arbeid  $A$  door de substantie

verricht tegen de omgevingsdruk in. Stellen we de overgangswarmte van een bepaalde hoeveelheid stof voor door  $r$ , dan is dus:

$$r = \Delta U + A \quad (8.21)$$

waarin  $\Delta U$  = verschil in inwendige energie tussen de eindfase en de beginfase.

Als de fase-overgang quasi-statisch verloopt, is er op ieder ogenblik evenwicht tussen beide fasen. De temperaturen van de fasen zijn even groot en constant, en de drukken zijn even groot en constant. Een fase-overgang is dus een isothermisch-isobarisch proces. Alleen het volume per massa-eenheid verandert bij de overgang van de ene fase naar de andere. In (8.21) heeft  $\Delta U$  dus uitsluitend betrekking op de verandering van de inwendige energie tengevolge van de volume-verandering die de stof ondergaat. We noemen  $\Delta U$  de *inwendige overgangswarmte*. De term  $A$  is de *uitwendige overgangswarmte*.

Bij smelten (en omgekeerd: bij stollen) is de verandering van het volume gering. De toe te voeren smeltwarmte dient in dat geval praktisch alleen voor de verandering van de inwendige energie. — Bij sublimeren van een vaste stof en bij verdampen van een vloeistof neemt het volume per massa-eenheid in het algemeen sterk toe. De uitwendige arbeid  $A$  kan dan niet meer verwaarloosd worden. Toch blijkt ook dan  $A$  een betrekkelijk klein deel van  $r$  te zijn. In hoofdstuk IV, § 19, is die arbeid reeds berekend voor de verdamping van 1 kg water bij 100°C, waarbij de verzadigingsdruk 1 atm is. De verdampingswarmte van water bij deze temperatuur is 539 cal/g. Voor de per gram verdampend water verrichte uitwendige arbeid vinden we ongeveer 40 cal. De inwendige verdampingswarmte bij 100°C van water is dus ongeveer 500 cal/g.

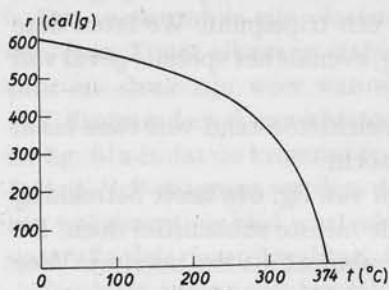


fig. 62  
Verdampingswarmte van water. Bij  $t = t_k = 374^\circ\text{C}$  is  $r = 0$

De overgangswarmten zijn voor verschillende stoffen verschillend en hangen af van de temperatuur, waarbij de overgang plaats vindt. De sublimatiewarmten en de smeltingswarmten hangen slechts in geringe mate van de overgangstemperatuur af. De verdampingswarmte van vloeistoffen neemt met stijgende temperatuur af en wordt bij nadering tot de kritieke temperatuur nul.

In fig. 62 is voor water de verdampingswarmte als functie van de overgangstemperatuur grafisch voorgesteld. De kritieke temperatuur van water is 374°C.

**74. Moleculaire theorie van de verdamping.** De moleculaire theorie geeft

een inzicht in het verdampingsproces van de vloeistoffase naar de gasfase en van het verloop van de verdampingswarmte met de temperatuur.

We beschouwen weer het quasi-statische verdampingsproces. Uiteraard zijn in een evenwichtstoestand de drukken die de beide fasen op elkaar uitoefenen even groot. Uit de equipartitiewet (§ 37) volgt dat in de evenwichtstoestand de gemiddelde kinetische energie van translatie van de dampmoleculen even groot is als die van de er mee in contact zijnde vloeistofmoleculen. De temperaturen van de beide fasen moeten in de evenwichtstoestand dus aan elkaar gelijk zijn. Is het tweefasen-systeem adiabatisch afgesloten, dan vindt er geen verdamping plaats; de hoeveelheden vloeistof en damp blijven ongewijzigd.

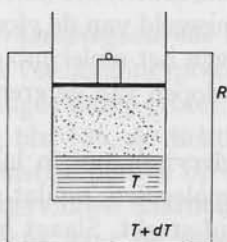


fig. 63

Quasi-statische verdamping van een vloeistof.

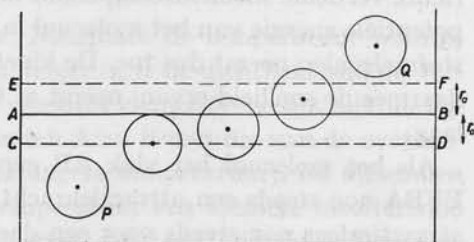


fig. 64

Om te kunnen verdampen moeten de moleculen een potentiaalstoep overwinnen.

Om de vloeistof quasi-statisch te laten verdampen, vervangen we de adiabatische afsluiting door een thermisch contact met een warmte-reservoir van constante temperatuur. We denken bijvoorbeeld de vloeistof met zijn damp opgesloten in een cilindrisch vat met zuiger (fig. 63). De temperatuur van het twee fasen-systeem zij  $T$ . Op de zuiger is een geschikt gewicht geplaatst, zo, dat de op het systeem uitgeoefende druk gelijk is aan de bij  $T$  behorende evenwichtsdruk (= verzadigingsdruk van de damp bij de temperatuur  $T$ ). Om de vloeistof quasi-statisch te doen verdampen moet de temperatuur van het warmereservoir  $R$  een infinitesimaal bedrag  $dT$  hoger zijn dan de temperatuur van het systeem.

In het grensgebied van vloeistof en damp zal er wel een continue overgang van dichtheid van de substantie zijn. We schematiseren dit overgangsgebied tot een mathematisch vlak, het vlak AB in fig. 64. We brengen nu het begrip attractiesfeer van Van der Waals in herinnering. In de vloeistof, op enige afstand onder het niveau AB, is de resultante van de attractiekrachten die op een molecuul P door de andere moleculen uitgeoefend wordt, nul. Binnen de vloeistof kan het molecuul dus als vrij bewegend beschouwd worden. In de damp ruimte is dat ook het geval (molecuul Q). In de omgeving van het vloeistofoppervlak is de situatie anders. We beschouwen aan weerszijden van het oppervlak AB twee

grenslagen, ieder met een dikte gelijk aan de straal  $r_a$  van de vanderwaalse attractiesfeer. De attractiesfeer van een molecuul dat zich in de grenslaag ABDC van de vloeistof bevindt, steekt slechts voor een deel in de vloeistofruimte; het andere deel bevindt zich in de dampruimte. Het aantal moleculen per volume-eenheid is in de vloeistof veel groter dan in de damp, althans bij temperaturen die niet in de nabijheid van het kritieke punt liggen. Voorbeeld: bij water is bij 100°C en 1 atm de verhouding van de aantallen moleculen per volume-eenheid in vloeistof en damp ongeveer 1600 : 1. In de grenslaag van de vloeistof ondervindt een molecuul dus een naar de vloeistof gerichte kracht. Als een molecuul, van binnen de vloeistof komend, naar de oppervlakte beweegt (dus een naar boven gerichte verticale snelheidscomponent heeft), verricht die kracht arbeid. De potentiële energie van het molecuul in het aantrekkingsveld van de vloeistofmoleculen neemt dus toe. De kinetische energie van het molecuul, en daarmee de snelheid ervan, neemt af tijdens het doorlopen van de grenslaag.

Als het molecuul het vlak AB gepasseerd is, ondervindt het in laag EFBA nog steeds een attractiekracht van vloeistofmoleculen, omdat de attractiesfeer nog steeds voor een deel in de vloeistof steekt. Slaagt het molecuul er in het vlak EF te passeren, dan is het pas een vrij dampmolecuul geworden. Om van vloeistofmolecuul P tot dampmolecuul Q over te gaan, moet het molecuul de *potentiaalstoep* tussen CD en EF overwinnen.

De energie die nodig is om de potentiaalstoep te overwinnen is echter niet gelijk aan de over alle verdampende moleculen gemiddelde energie die nodig is om een molecuul te laten verdampen. Voor elk molecuul dat uit het inwendige van de vloeistof naar het oppervlak AB gaat, zal immers een ander molecuul, dat zich reeds in oppervlak AB bevindt, naar binnen moeten gaan. Van dit laatste molecuul neemt de potentiële energie af en stijgt de kinetische energie. Voor de verdamping is alleen van belang de energie nodig om van het niveau AB uit de grenslaag EFBA te doorlopen, dat is de helft van het straks beschouwde bedrag.

Opdat de gemiddelde kinetische energie van de moleculen in beide fasen even groot blijft, moet de energie, nodig voor het passeren van de potentiaalstoep, aan het systeem worden toegevoerd door het warmtereservoir R. Deze toe te voeren energie is de inwendige verdampingswarmte.

Tengevolge van de toeneming van het aantal dampmoleculen stijgt de zuiger. De daarbij door het systeem op de buitenwereld verrichte arbeid is de uitwendige verdampingswarmte, die eveneens door R geleverd moet worden.

Opdat een molecuul uit de vloeistofruimte kan ontsnappen, moet het molecuul dus een kinetische energie van translatie hebben, groter dan de stijging van de potentiële energie. Vele moleculen die een snelheidscom-



ponent in opwaartse richting hebben, zullen de grenslagen niet kunnen passeren en keren terug naar het binnenste van de vloeistof. Men zou kunnen menen dat de gemiddelde kinetische energie van de moleculen in de damp daardoor lager zal moeten zijn dan de gemiddelde kinetische energie in de vloeistof. De temperatuur van de damp zou dan lager moeten zijn dan die van de vloeistof. Dat is echter niet het geval. De vermindering van de gemiddelde kinetische energie wordt immers gecompenseerd door de toegevoerde inwendige verdampingswarmte. — Als het systeem adiabatisch is afgesloten, verdampen ook steeds moleculen, maar er condenseren er per tijdseenheid evenveel (*dynamisch evenwicht*). De condenserende moleculen worden in de grenslagen versneld.

*Verdampingswarmte en temperatuur.* Naarmate de temperatuur waarbij het verdampingsproces plaats vindt, hoger is, is de dichtheid van de verzadigde damp groter, en die van de vloeistof kleiner (vergelijk bijv. in fig. 59, blz. 135, de dichtheden in de punten A en B met die van de overeenkomstige punten op de isotherm van lagere temperatuur). De moleculen ondervinden daardoor bij hogere temperatuur een kleinere resulterende kracht naar de vloeistofruimte. Daaruit volgt dat de inwendige verdampingswarmte afneemt met stijgende temperatuur, in overeenstemming met de waarneming. Bij de kritieke temperatuur zijn de dichtheden van damp en vloeistof even groot geworden: de inwendige verdampingswarmte is dan nul. Omdat dan ook het volume van het systeem niet verandert, is ook de uitwendige verdampingswarmte er nul.

VERZADIGINGSDAMPSPANNING VAN WATER

Temperatuur °C	Dampdruk mm Hg	Temperatuur °C	Dampdruk mm Hg
0	4,58	150	3570
15	12,79	200	11659
50	92,5	250	29818
100	760	300	64433

*Verzadigingsdampspanning en maxwellverdeling.* Uit de experimenten blijkt dat de verzadigingsdampspanning sterk toeneemt met de temperatuur. Dit is een gevolg van de sterke stijging van het aantal moleculen dat een hoge snelheid heeft als de temperatuur toeneemt. Uit de maxwellverdeling (fig. 38, blz. 104) leest men af dat met toenemende snelheid het aantal moleculen met een bepaalde hoge snelheid veel sterker toeneemt dan de gemiddelde snelheid van de moleculen. Daardoor neemt het aantal moleculen in de damp relatief veel sterker toe dan de temperatuur.

*Verdamping van vloeistof zonder warmtetoever.* Laat men een vloeistof in een open vat verdampen, zonder toevoer van warmte, dan heeft het ontsnappen van de snelle moleculen uit de vloeistof wel een gevolg voor de temperatuur van de achterblijvende vloeistof. Er is nu geen evenwicht tussen damp en vloeistof; er keren slechts weinig moleculen uit de damp naar de vloeistof terug. De temperatuur van de vloeistof daalt dus.

**75. De cohesiedruk  $a/V_m^2$  van Van der Waals.** Men kan op grond van de gemeten waarde van de verdampingswarmte van een stof een ruwe schatting maken van de cohesiedruk  $a/V_m^2$  in de vergelijking van Van der Waals voor de vloeistofoestand.

De kracht  $F$  die een verdampend molecuul in de grenslaag ondervindt, is niet constant, maar hangt af van de afstand tot het oppervlak AB (fig. 64). We voeren nu een over de dikte van de grenslaag gemiddelde waarde  $\bar{F}$  in. Van een verdampend molecuul is dan de toeneming van de potentiële energie gelijk aan de door deze kracht verrichte arbeid  $\bar{F} \times r_a$ . Dezelfde kracht is oorzaak van de cohesiedruk  $P_1 = a/V_m^2$ . Daar  $P_1$  een kracht is per eenheid van oppervlak, is dit de resultante van de krachten uitgeoefend op  $1 \times 1 \times r_a \times n_w$  moleculen, als  $n_w =$  aantal moleculen per volume-eenheid in de grenslaag. Gemiddeld is de kracht op één molecuul in de grenslaag dus:

$$F = P_1/(r_a n_w)$$

en de arbeid door deze kracht verricht:

$$F \cdot r_a = r_a \cdot P_1/(r_a n_w) = P_1/n_w \quad (\text{joule per molecuul})$$

We passen dit toe op de verdamping van water bij 100°C. In 1 kg water is het aantal moleculen  $N_A/M$  ( $M =$  molaire massa). Voor de verdamping van deze moleculen is dus nodig de energie:

$$(N_A/M) \times (P_1/n_w)$$

Stellen we als benadering  $n_w = N_A/V_m$ , dan is de inwendige verdampingswarmte per kg dus:

$$(N_A/M) \times P_1/(N_A/V_m) = P_1 V_m/M$$

Voor water is  $V_m \approx 18 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$  en  $M = 18 \text{ kg/kmol}$ . Reeds eerder hebben we voor de inwendige verdampingswarmte van water gevonden  $500 \text{ kcal/kg} \approx 20 \times 10^5 \text{ joule/kg}$ . We vinden daarmee:

$$20 \times 10^5 = P_1 V_m/M = P_1 \times \frac{18 \times 10^{-3}}{18} = P_1 \times 10^{-3}$$

$$P_1 = 20 \times 10^8 \text{ N/m}^2 \approx 20\,000 \text{ atm.}$$

Dit is dus de orde van grootte van de cohesiedruk in de vloeistofoestand. Helaas is het niet mogelijk deze druk te meten (de meetbare druk is  $P$  in de vergelijking van Van der Waals). Uit de betrekking:

$$P = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$$

volgt dat dus ook de thermische druk  $RT/(V_m - b)$  in de vloeistofoestand zeer hoog moet zijn. Dat is echter duidelijk, omdat in de vloeistofoestand  $V_m$  niet veel groter dan  $b$  kan zijn.

Uit de kritieke grootheden volgt (§ 69):

$$a = \frac{27}{64} \times \frac{(RT_k)^2}{P_k} \approx 5,5 \times 10^5 \text{ Nm}^4/(\text{kmol})^2.$$

Met deze waarde van  $a$  vindt men voor de cohesiedruk:

$$a/V_m^2 = 5,5 \times 10^5 / (18 \times 10^{-3})^2 \approx 1,4 \times 10^9 \text{ N/m}^2 \approx 14\,000 \text{ atm}.$$

Deze berekening geeft dus dezelfde orde van grootte.

## HOOFDSTUK IX

### MOLECULAIRE THEORIE VAN DE TRANSPORTVERSCHIJSSELEN

**76. Inleiding.** In de geboortetijd van de kinetische gastheorie werd door de tegenstanders daarvan opgemerkt dat de uit de theorie volgende grote snelheden van de gasmoleculen — bij kamertemperatuur reeds een paar honderd meter per seconde — onaanvaardbaar geacht moesten worden. Immers de langzame diffusie van gassen scheen daar volkomen mee in strijd. Wordt bijvoorbeeld een lichtgas-kraan in een kamer korte tijd geopend, dan duurt het enige seconden eer men het gas in het andere einde van de kamer ruikt. Clausius heeft daarop het antwoord gevonden: de moleculen zijn in werkelijkheid geen puntmassa's, zij hebben eindige afmetingen, terwijl het aantal moleculen in één kubieke centimeter zeer groot is. Daardoor is het aantal botsingen tussen de moleculen zo groot, dat een gasmolecuul een ingewikkelde zig-zag-beweging uitvoert, zodat het na één seconde toch slechts over een geringe afstand verplaatst is. Clausius kon deze bewering niet met numerieke gegevens staven, zo ver was men in 1858 nog niet. De opmerking heeft hem echter geleid tot het probleem: hoe groot is gemiddeld de afstand die een molecuul tussen twee opeenvolgende botsingen aflegt? Deze afstand heeft hij genoemd *gemiddelde vrije weglengte*. Voor deze belangrijke grootte leiden we in de volgende paragraaf een uitdrukking af.

De gedachte dat de onderlinge botsingen van de moleculen een belangrijke rol spelen, en het daaruit volgende begrip vrije weglengte, heeft Maxwell geleid tot een moleculaire beschouwing over de verschijnselen *inwendige wrijving* of *viscositeit*, *warmtegeleiding* en *diffusie* in gassen. Het fraaie resultaat van zijn onderzoekingen, die in dit hoofdstuk worden nagegaan, behoort tot de hoogtepunten van de kinetische gastheorie. Het heeft tenslotte gevoerd tot de mogelijkheid de afmetingen van de moleculen numeriek vast te stellen en het aantal moleculen in één grammolecuul stof te bepalen. De drie genoemde verschijnselen blijken te berusten op het transport van molecuul-impulsies, van moleculaire energie, en van moleculaire massa's tussen verschillende plaatsen in het gas. Men vat ze daarom samen in de naam *transportverschijnselen*.

**77. Gemiddelde vrije weglengte van gasmoleculen.** Als een gasmolecuul tegen een ander molecuul botst, verandert zijn snelheid naar grootte en

richting. De afstand die het daarna ongestoord aflegt tot de volgende botsing wordt de *vrije weglengte* van het molecuul genoemd. Deze heeft uiteraard een incidentele grootte. De gemiddelde waarde van een zeer groot aantal vrije weglengten is de *gemiddelde vrije weglengte*; symbool  $l$ . De waarde ervan speelt een belangrijke rol in vele microfysische beschouwingen. Aan de berekening ervan is door vele natuurkundigen tot in de jongste tijd aandacht besteed. We geven eerst een vereenvoudigde berekening die echter de essentiële fysische achtergronden niet aantast.

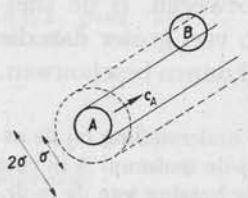


fig. 65

Berekening van de gemiddelde vrije weglengte. Molecuul A botst met elk molecuul waarvan het middelpunt zich bevindt in de cilinder met diameter =  $2\sigma$ .

We baseren de berekening op het volgende molecuulmodel. De moleculen zijn harde elastische bollen met een niet verwaarloosbare, welgedefinieerde *diameter* =  $\sigma$ . We vatten een bepaald molecuul A in het oog (fig. 65), dat de snelheid  $c_A$  heeft. Het molecuul tekent tijdens zijn beweging in de gasruimte een cirkelcilindrische figuur (buis) af, waarvan de diameter eveneens  $\sigma$  is. Het zal met een ander molecuul B botsen, als bol B zich geheel of gedeeltelijk binnen de door A beschreven cilinder bevindt. We kunnen dit laatste ook anders beschrijven:

botsing met een ander molecuul B vindt plaats indien het middelpunt van B zich bevindt binnen een cilinder met diameter =  $2\sigma$ , coaxiaal met de eerstgenoemde cilinder.

We voeren nu de vereenvoudigende onderstelling in: molecuul A beweegt met de gemiddelde snelheid  $\bar{c}$  van de gasmoleculen, terwijl de overige moleculen stilstaand gedacht worden. Het middelpunt van A beschrijft in de loop van de tijd een gebroken lijn; elke botsing tekent zich af als een breuk in de lijn. De bol met straal =  $2\sigma$  tekent dus een gebroken cilindrische buis af. De inhoud van de in één seconde afgetekende buis is  $\pi\sigma^2\bar{c}$ . Bevat de gasruimte  $n$  moleculen ( $n$  middelpunten) per  $\text{cm}^3$ , dan bevinden zich in de cilinder  $\pi\sigma^2\bar{c} \cdot n$  middelpunten van andere moleculen. Daaruit volgt dat molecuul A per seconde  $\pi\sigma^2\bar{c}n$  botsingen ervaart, terwijl het in die tijd een weg van de lengte  $\bar{c}$  aflegt. Voor de gemiddelde afstand tussen twee botsingen, dat is: voor de gemiddelde vrije weglengte volgt hieruit:

$$l = \frac{\bar{c}}{\pi\sigma^2\bar{c}n} = \frac{1}{\pi\sigma^2n} \quad (9.1)$$

De gemiddelde vrije weglengte hangt dus af van de diameter van de moleculen en overigens slechts van het aantal moleculen per volume-eenheid. Zij is dus omgekeerd evenredig met de druk van het gas. Dat is een zeer plausibel resultaat.



We hebben twee simplificerende onderstellingen gemaakt: ten eerste: alle moleculen behalve A staan stil; ten tweede: A beweegt met constante snelheid  $= \bar{c}$ . Een berekening zonder deze onderstellingen levert:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 n} = \frac{0,7071}{\pi \sigma^2 n} \quad (9.2)$$

Ten opzichte van (9.1) wordt door de exacte berekening slechts een getallenfactor toegevoegd; de essentiële bestanddelen van de uitdrukking blijven gelijk. — Er zijn overigens gevallen waarin (9.1) zonder meer geldt. Bijvoorbeeld: indien elektronen in een gas bewegen, is de snelheid van de elektronen wegens hun geringe massa zo veel groter dan die van de gasmoleculen, dat we de laatsten als stilstaand kunnen beschouwen.

**78. Correctie voor de beweging van de andere moleculen.** De onderstelling bij de afleiding van (9.1) dat alle andere moleculen dan het beschouwde molecuul A in rust zijn, kunnen we als volgt corrigeren. Op het ogenblik vóór de botsing van de moleculen A en B zijn hun snelheden respectievelijk de vectoren  $\mathbf{c}_A$  en  $\mathbf{c}_B$  ten opzichte van een stilstaand coördinatenstelsel. De snelheid van A ten opzichte van B is dus  $\mathbf{c}_A - \mathbf{c}_B = \mathbf{c}_A + (-\mathbf{c}_B) = \mathbf{c}'_A$ . In fig. 66 is de constructie van de resultante  $\mathbf{c}'_A$  afgebeeld. Uit de figuur leest men af:

$$c'^2_A = c_A^2 + c_B^2 - 2c_A c_B \cos \theta \quad (9.3)$$

als  $\theta$  = hoek tussen de vectoren  $\mathbf{c}_A$  en  $\mathbf{c}_B$ . We voeren nu als simplificatie in dat alle moleculen behalve A een snelheid hebben gelijk aan de gemiddelde snelheid  $\bar{c}$ , maar de richtingen kunnen alle waarden hebben. Dan gaat (9.3), als we nu verder de relatieve snelheid van A door  $\mathbf{c}_{\text{rel}}$  voorstellen, over in:

$$\begin{aligned} c_{\text{rel}}^2 &= \bar{c}^2 + \bar{c}^2 - 2\bar{c}^2 \cos \theta \\ &= 2\bar{c}^2(1 - \cos \theta) = 4\bar{c}^2 \sin^2 \theta/2 \\ c_{\text{rel}} &= 2\bar{c} \sin \theta/2 \end{aligned} \quad (9.4)$$

Dit is de relatieve snelheid ten opzichte van een molecuul waarvan de snelheidsrichting de hoek  $\theta$  met de snelheidsrichting van molecuul A maakt. We hebben nodig de relatieve snelheid van molecuul A t.o.v. alle andere moleculen. Daarom berekenen we de gemiddelde waarde van  $\sin \theta/2$  over alle snelheidsrichtingen van de andere moleculen. Dat is een puur wiskundige aangelegenheid.

We denken een bol met straal  $= 1$ . In het middelpunt plaatsen we een coördinatenstelsel waarvan de  $z$ -as samenvalt met de snelheidsrichting van molecuul A. Elke richting  $\theta$  wordt op de bol gerepresenteerd door een punt. Alle punten die op een infinitesimaal oppervlakte-deel  $dS$  van de bol liggen, betreffen richtingen die met de  $z$ -as een hoek tussen  $\theta$  en  $\theta + d\theta$  insluiten. De gezochte gemiddelde waarde is dan:

$$\overline{\sin \theta/2} = \frac{\int \sin \theta/2 \cdot dS}{\text{oppervlakte bol}}$$

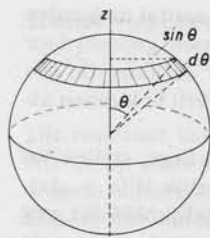


fig. 67  
Berekening van  
 $\sin \theta/2$  over alle  
waarden van  $\theta$ .

als de integraal over alle oppervlakte-elementen van de bol wordt uitgestrekt.

Voor het oppervlakte-element  $dS$  kiezen we een bolschil waarvan de straal is  $\sin \theta$  en waarvan de breedte  $= d\theta$ . De oppervlakte van de schil is:

$$dS = 2\pi \sin \theta d\theta$$

Dan is:

$$\begin{aligned} \int_{\text{bol}} \sin \frac{\theta}{2} dS &= \int_0^\pi 2\pi \sin \frac{\theta}{2} \sin \theta d\theta \\ &= \int_0^\pi 2\pi \sin \frac{\theta}{2} \cdot 2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} d\theta \\ &= 8\pi \int_0^\pi \sin^2 \frac{\theta}{2} d\left(\sin \frac{\theta}{2}\right) \\ &= \frac{8}{3}\pi. \end{aligned}$$

Bijgevolg:

$$\overline{\sin \theta/2} = \frac{8\pi/3}{4\pi} = \frac{2}{3}$$

Daarmee vinden we uit (9.4) voor de relatieve snelheid van molecuul A ten opzichte van de andere moleculen:

$$c_{\text{rel}} = 2\bar{c} \cdot \overline{\sin \theta/2} = \frac{4}{3}\bar{c}.$$

Dit is dus de lengte van de gebroken weg die molecuul A in één seconde aflegt, relatief t.o.v. de andere moleculen. De inhoud van de cilinder met straal  $= \sigma$  (fig. 65) wordt nu:

$$\pi\sigma^2 \cdot \frac{4}{3}\bar{c}$$

Het aantal botsingen van A met andere moleculen = aantal andere moleculen waarvan het middelpunt zich in de cilinder bevindt, is:

$$\frac{4}{3}\pi\sigma^2 \bar{c}n$$

Met deze correctie wordt de gemiddelde vrije weglengte:

$$l = \bar{c} / \left[ \frac{4}{3}\pi\sigma^2 \bar{c}n \right] = \frac{3}{4} \times \frac{1}{\pi\sigma^2 n} = \frac{0,75}{\pi\sigma^2 n} \quad (9.5)$$

Brengen we ook nog in rekening dat de moleculen niet met even grote snelheden bewegen, maar dat voor deze snelheden de maxwellverdeling geldt, dan vindt men de in (9.2) gegeven uitdrukking, die van (9.5) weinig verschilt. De berekening van deze tweede correctie laten we achterwege wegens de wiskundige complicaties.

**79. De verdeling van de vrije weglengten over de moleculen.** De in (9.5) uitgedrukte waarde van  $l$  is een *gemiddelde* van de vrije weglengten van alle moleculen. Dat betekent niet dat de vrije weglengten steeds ongeveer gelijk  $l$  zijn; de vrije weglengten kunnen zeer uiteenlopende waarden hebben. De verdeling van de vrije weglengten over de aantallen moleculen kunnen we berekenen. Daartoe stellen we de vraag: als we op een willekeurig tijdstip een bepaald molecuul observeren, hoe groot is dan de weg die het nog aflegt alvorens te botsen tegen een ander molecuul?

We voeren in het begrip: *waarschijnlijkheid dat een molecuul vanaf een willekeurig gekozen tijdstip een afstand tussen  $x$  en  $x + dx$  aflegt zonder te botsen*. Stel dat we

op zeker tijdstip plaats en snelheid van alle moleculen kennen. Het aantal moleculen dat vanaf dit tijdstip een afstand „ongeveer  $x$ ” aflegt, zonder te botsen, gedeeld door het totale aantal moleculen, noemen we de waarschijnlijkheid of de kans die een willekeurig uitgekozen molecuul heeft om de afstand „ongeveer  $x$ ” vrij te kunnen afleggen.

De waarschijnlijkheid dat een molecuul de weg  $x$  ongestoord aflegt, stellen we  $W(x)$ . De waarschijnlijkheid dat de vrije weg  $x + \Delta x$  is, is natuurlijk  $W(x + \Delta x)$ . Deze laatste waarschijnlijkheid is de „resultante” van de waarschijnlijkheid dat weg  $x$  vrij wordt afgelegd en de waarschijnlijkheid dat daarna nog de weg  $\Delta x$  vrij wordt afgelegd. Volgens de waarschijnlijkheidsrekening is de waarschijnlijkheid dat beide gebeurtenissen plaats vinden het produkt van de beide waarschijnlijkheden:

$$W(x + \Delta x) = W(x) \cdot W(\Delta x) \quad (9.6)$$

[Vergelijk: de waarschijnlijkheid dat men met een dobbelsteen een zes werpt, is  $\frac{1}{6}$ . De waarschijnlijkheid dat men bij de volgende worp een zes werpt is eveneens  $\frac{1}{6}$ . De kans dat men in twee opeenvolgende worpen zessen werpt is  $\frac{1}{6} \times \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$ .]

Anderzijds kan men voor functie  $W(x + \Delta x)$  schrijven:

$$W(x + \Delta x) = W(x) + \frac{dW}{dx} \Delta x \quad (9.7)$$

Uit (9.6) en (9.7) volgt:

$$W(x) \cdot W(\Delta x) = W(x) + \frac{dW}{dx} \Delta x \quad (9.8)$$

Voor  $W(\Delta x)$  kunnen we een uitdrukking vinden. Als het molecuul een weg ter lengte 1 aflegt, is het aantal botsingen met andere moleculen gemiddeld  $n\pi\sigma^2/2$ . Verdeel de weg in stukjes  $\Delta x$ . Het aantal van deze stukjes op de lengte 1 bedraagt  $1/\Delta x$ . De kans dat het molecuul op een lengte  $\Delta x$  botst is: aantal botsingen/aantal stukjes =  $n\pi\sigma^2/2/(1/\Delta x) = n\pi\sigma^2/2 \cdot \Delta x$ . De kans  $W(\Delta x)$  dat het molecuul niet botst is dus:

$$W(\Delta x) = 1 - n\pi\sigma^2/2 \cdot \Delta x$$

Na substitutie hiervan in (9.8) vinden we:

$$W(x) \cdot W(\Delta x) = W(x) \cdot [1 - n\pi\sigma^2/2 \cdot \Delta x] = W(x) + \frac{dW}{dx} \Delta x$$

$$W(x) + \frac{dW}{dx} \Delta x = W(x) - W(x) \cdot n\pi\sigma^2/2 \cdot \Delta x$$

$$dW(x) = -W(x) \cdot n\pi\sigma^2/2 \cdot dx$$

$$\frac{dW(x)}{W(x)} = -n\pi\sigma^2/2 \cdot dx = -\frac{1}{l} dx$$

$$W(x) = Ae^{-x/l}$$

Hierin is  $A$  een integratieconstante. Deze wordt gevonden uit de overweging dat de waarschijnlijkheid dat een molecuul de afstand  $x = 0$  zonder botsing aflegt, uiteraard 1 is. Daaruit volgt  $A = 1$ , en dus:

$$W(x) = e^{-x/l} \quad (9.9)$$

Het aantal moleculen dat een lengte tussen  $x$  en  $x + dx$  ongestoord aflegt is dus:

$$(dn)_x = \frac{n}{l} e^{-x/l} dx$$

Hieruit volgt het gemiddelde van alle mogelijke waarden van  $x$ :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \int x(dn)_x = \frac{1}{nl} \int_0^{\infty} x e^{-x/l} dx = l.$$

Dit resultaat laat een interessante interpretatie toe, die we nog zullen benutten. Als we op zeker tijdstip de plaatsen van alle moleculen zouden vaststellen, en vervolgens meten welke weglengten zij vanaf deze plaatsen nog afleggen alvorens te botsen, dan vinden we daarvoor gemiddeld dus  $l$  (en niet  $l/2$  zoals men wellicht zou menen). We kunnen de meting ook in omgekeerde richting uitgevoerd denken, dat is: de weglengten bepalen die de moleculen vóór het genoemde tijdstip hadden afgelegd, sedert hun laatste botsing met een ander molecuul. Dan zouden we voor het gemiddelde eveneens  $l$  vinden. Niettemin is de gemiddelde vrije weglengte tussen twee opeenvolgende botsingen ook  $l$ .

Boltzmann heeft deze paradox toegelicht met een voorbeeld van het dobbelspel. Als men met een dobbelsteen zeer veel worpen doet, dan zullen tussen twee opeenvolgende verschijningen van de één gemiddeld vijf worpen liggen. Telt men nu, vanaf een willekeurig gekozen interval tussen twee worpen, na hoeveel worpen de één verschijnt, dan vindt men gemiddeld eveneens vijf (en niet bijvoorbeeld  $2\frac{1}{2}$ ). Evenzo tussen dit interval en de voorafgaande worp van één.

**80. Numerieke waarden van  $l$ .** In hoofdstuk X zal besproken worden welke methoden men ontwikkeld heeft om het aantal moleculen per mol (getal van Avogadro), het aantal moleculen per  $\text{cm}^3$  (getal van Loschmidt) en de diameter van de moleculen numeriek te bepalen uit experimentele metingen. Daarop vooruitlopende beschouwen we hier enige van de resultaten in verband met de grootte en de betekenis van de gemiddelde vrije weglengte van de moleculen in gassen.

Voor een gas is bij  $0^\circ\text{C}$  en 1 atm het aantal moleculen per  $\text{cm}^3$  ongeveer  $2,687 \times 10^{19}$ . Voor waterstof is de moleculaire straal (afgeleid uit metingen van de viscositeit [zie § 82] in de onderstelling dat de moleculen harde elastische bollen zijn)  $r = 1,365 \times 10^{-8}$  cm (= 1,365 Å, niet te verwarren met de straal van het waterstofatoom). De stralen van andere moleculen zijn in het algemeen iets groter, doch wel van dezelfde orde van grootte.

Men vindt daaruit dat het totale aantal botsingen per seconde van de  $\text{H}_2$ -moleculen in 1  $\text{cm}^3$  ( $0^\circ\text{C}$  en 1 atm) bedraagt  $2,05 \times 10^{29}$ . Eén  $\text{H}_2$ -molecuul ervaart in één seconde gemiddeld  $1,5 \times 10^{10}$  botsingen met andere moleculen.

Voor de gemiddelde vrije weglengte vindt men bij  $0^\circ\text{C}$  en 1 atm:

$$l_{\text{H}_2} = 1,116 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad (0^\circ\text{C}; 1 \text{ atm})$$

Hieruit volgt voor de gemiddelde tijd tussen twee opeenvolgende botsingen  $6,6 \times 10^{-11}$  sec.

De gemiddelde vrije weglengte hangt blijkens (9.2) niet af van de massa van de moleculen en niet van de temperatuur (zie echter § 83). Als dus alle molecuuldiameters van dezelfde orde van grootte zijn, dan is

voor alle gassen, bij 0°C en 1 atm,  $l$  van de orde  $10^{-5}$  cm. Dat is een paar honderd maal de molecuuldiameter.

Het laatstgenoemde feit kan men als een rechtvaardiging beschouwen van het uitgangspunt van de kinetische gastheorie: de chaotische beweging van de moleculen. Het betekent immers dat bij het *begin* van een vrije weglengte, die in de botsing van twee moleculen zijn einde vindt, deze twee moleculen zo ver van elkaar verwijderd waren dat een correlatie van enige betekenis tussen hun snelheden zeer onwaarschijnlijk is.

Daar  $l$  omgekeerd evenredig is met de dichtheid  $\rho$ , is in een sterk verdund gas (zogenaamd hoogvacuüm) de vrije weglengte van de orde van de afmetingen van het vat waarin het gas besloten is. Bijvoorbeeld: bij een druk van 0,01 mm Hg is  $l \approx 1$  cm; bij een druk van 0,001 mm Hg is  $l \approx 10$  cm. De botsingen van de moleculen met de wanden worden dan belangrijker dan de onderlinge botsingen van de moleculen. — Bij kamertemperatuur is de verzadigingsdampdruk van kwik ongeveer  $10^{-3}$  mm Hg. In het „vacuüm” boven de kwikdraad van een kwikthermometer is bij kamertemperatuur de gemiddelde vrije weglengte van de kwikatomen dus zeer veel groter dan de diameter van de kwikcapillair.

Voor een gas onder een druk van 100 atm daarentegen vindt men dat  $l$  van de orde van  $10^{-8}$  cm ( $= 1 \text{ \AA}$ ) is, en dus vergelijkbaar is met de afmetingen van de moleculen. In dat geval verliest de onderstelling van de moleculaire chaos zijn betekenis.

Het is geen eenvoudige zaak om de vrije weglengte van gasmoleculen langs directe weg te meten. Het is in enkele gevallen gelukt met een experiment dat het eerst door Born (1920) is uitgevoerd. Een door elektrische verhitting verkregen bundel zilveratomen wordt in lucht, bijvoorbeeld van atmosferische druk, gezonden. Op vier achter elkaar opgestelde gekoelde glazen kwadranten wordt telkens één vierde deel van de bundel opgevangen. Op de glazen kwadranten condensereren de atomen. Als de kwadranten zijn opgesteld op afstanden  $x_1, x_2, x_3, x_4$ , dan moeten zich, volgens de berekeningen van de vorige paragraaf (9.9), de aantallen neergeslagen atomen verhouden als

$$e^{-x_1/l} : e^{-x_2/l} : e^{-x_3/l} : e^{-x_4/l}$$

De hoeveelheden neergeslagen zilver waren hiermee in fraaie overeenstemming. Dit is dus een experimentele bevestiging van de verdelingswet van de vrije weglengten. Uit de hoeveelheid neergeslagen zilver volgt tevens de gemiddelde vrije weglengte. Voor de zilveratomen in lucht van atmosferische druk vond Born  $l = 1,3 \times 10^{-5}$  cm. Dit stemt overeen met de theoretische waarde die men uit de formule voor de vrije weglengte vindt als men daarin de langs andere weg verkregen waarden voor  $n$  en  $\sigma$  substitueert.



**81. Inwendige wrijving of viscositeit.** In vloeistoffen en gassen waarin stroming optreedt, oefenen de vloeistof- of gaslagen die ten opzichte van elkaar bewegen, krachten op elkaar uit. Als bijvoorbeeld een vloeistof of een gas door een buis stroomt, blijkt de stroomsnelheid langs de as van de buis het grootst te zijn. Van de as naar de wand van de buis neemt de snelheid af; vlak bij de wand is de stroomsnelheid nul. Kennelijk oefent de stilstaande wandlaag een vertragende kracht op de er aan grenzende laag uit; deze weer op de daar aan grenzende laag, en zo voort. Om de stroming te onderhouden moet dan ook een voortstuwende kracht op vloeistof of gas worden uitgeoefend, die bij de verplaatsing arbeid verricht. De schuifkracht die tussen de vloeistoflagen onderling wordt uitgeoefend, wordt *inwendige wrijving* genoemd.

De wet die voor de inwendige wrijvingskracht geldt, formuleren we met behulp van fig. 68. Tussen twee vlakke platen a en b bevindt zich een gas. Plaat a is in rust, plaat b wordt voortgetrokken met een constante snel-

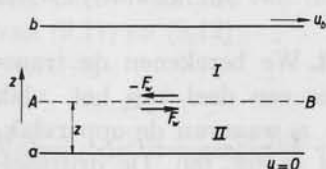


fig. 68

Inwendige wrijvingskracht:

$$F_w = \eta \frac{du}{dz} A.$$

heid  $u_b$ . Het gas gaat nu stromen. Een dunne laag kleeft aan plaat b, en stroomt met de snelheid  $u_b$ . Een dunne laag die aan plaat a grenst, blijft in rust. In de richting  $z$ , loodrecht op de stroomrichting, is er dus een snelheidsverloop. De stroomsnelheid  $u$  in een vlak op de hoogte  $z$  is een functie van  $z$ :  $u = u(z)$ . Langs een vlak AB oefenen de lagen I en II schuifkrachten  $F_w$  en  $-F_w$  op elkaar uit. Uit het experimen-

tele onderzoek blijkt dat de schuifkracht evenredig is met het snelheidsverval  $du/dz$  ter plaatse van het beschouwde vlak. Langs een deel van AB met een oppervlak  $= A$  bedraagt zij:

$$F_w = \eta \frac{du}{dz} A \quad (9.10)$$

Hierin is  $\eta$  een constante die van de aard van de stof afhangt. Men noemt deze constante de *coëfficiënt van inwendige wrijving* of de *viscositeit*. De wet geldt evenzeer voor vloeistoffen als voor gassen; in het volgende zullen we slechts de viscositeit van gassen onderzoeken. De schuifkracht  $F_w$  is natuurlijk van geheel andere aard dan de wrijvingskracht die twee langs elkaar glijdende stijve lichamen op elkaar uitoefenen.

Maxwell heeft aangetoond dat het optreden van de inwendige wrijving in gassen uit de moleculaire theorie verklaard kan worden. Hij heeft voor de stofconstante  $\eta$  een uitdrukking afgeleid, waar de gemiddelde vrije weglengte in optreedt.

De moleculen van het stromende gas nemen deel aan twee bewegingen: de ongeordende thermische beweging, bepaald door de temperatuur, en een extra-beweging in de stroomrichting. De snelheid van deze laatste beweging die we de *driftsnelheid* noemen hangt van  $z$  af. Een molecuul in laag I, dat ten gevolge van zijn thermische beweging door vlak AB heendringt, brengt met zich mee een *driftimpulsie* in de stroomrichting die groter is dan de gemiddelde driftimpulsie van de moleculen in laag II. Omgekeerd: een molecuul uit laag II dat in I terecht komt, brengt een driftimpulsie mee die kleiner is dan de gemiddelde driftimpulsie van de moleculen in laag I. Gemiddeld gaan er per seconde evenveel moleculen van I naar II als van II naar I. In de stationaire stromingstoestand neemt dus de totale impulsie van laag II iedere seconde met een bepaald bedrag toe; die van laag I iedere seconde met éézelfde bedrag af. Volgens de bewegingswet van Newton  $\mathbf{F} = d(m\mathbf{v})/dt$  ervaren de lagen deze transversale uitwisseling van moleculaire impulsies als krachten  $\mathbf{F}_w$  en  $-\mathbf{F}_w$ . Dit zijn de inwendige wrijvingskrachten.

**82. Kwantitatieve berekening van de viscositeit.** We berekenen de transversale overdracht van de driftimpulsie door een deel van het vlak

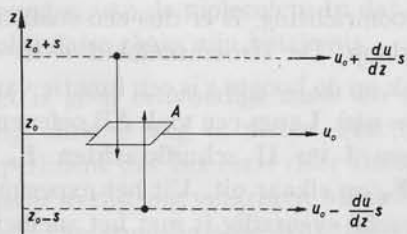


fig. 69

Viscositeit is transversale uitwisseling van driftimpulsies van moleculen.

$z = z_0$  waarvan de oppervlakte  $A$  is (fig. 69). De driftsnelheid in vlak  $z = z_0$  zij  $u_0$ . Voor de moleculaire beweging voeren we voorlopig een sterk vereenvoudigd model in. Ten eerste stellen we dat de thermische snelheid van alle moleculen gelijk is aan de gemiddelde snelheid  $\bar{c}$ . Ten tweede stellen we dat in elk van de

richtingen  $x, y, z$  één derde deel van de moleculen beweegt. Het aantal moleculen per volume-eenheid zij  $n$ . Per volume-eenheid bewegen dan op elk tijdstip  $n/6$  moleculen in de positieve  $z$ -richting en  $n/6$  moleculen in de negatieve  $z$ -richting. De moleculen die naar beneden bewegen door vlak  $z = z_0$  brengen gemiddeld de driftsnelheid mee van de plaats waar zij het laatst met andere moleculen gebotst hebben. Stel dat zij gemiddeld het laatst gebotst hebben in het vlak  $z = z_0 + s$ . Daar  $s$  uiteraard klein is, mogen we  $du/dz$  over deze hoogte als constant beschouwen. De driftsnelheid in dit vlak is dus:

$$u_0 + \frac{du}{dz} \cdot s$$

Elk molecuul dat door oppervlak  $A$  heen dringt brengt dus mee de driftimpulsie:

$$m\left(u_0 + \frac{du}{dz} s\right)$$

In één seconde gaan door  $A$  van boven naar beneden  $\frac{1}{6}n\bar{c}A$  moleculen. Deze leveren tezamen aan de onderste laag de driftimpulsie:

$$\frac{1}{6}n\bar{c}A \cdot m\left(u_0 + \frac{du}{dz} s\right) \quad (9.11)$$

Omgekeerd gaat door  $A$  in één seconde een even groot aantal moleculen naar boven, die gemiddeld het laatst gebotst hebben in vlak  $z = z_0 - s$ . Daardoor wordt de impulsie van de onderste laag in één seconde vermindert met het bedrag:

$$\frac{1}{6}n\bar{c}A \cdot m\left(u_0 - \frac{du}{dz} s\right) \quad (9.12)$$

Het netto-resultaat van deze uitwisseling van impulsies is het verschil van (9.11) en (9.12):

$$\frac{1}{3}n\bar{c}Am \frac{du}{dz} s \quad (9.13)$$

Volgens de bewegingswet van Newton is dit bedrag gelijk aan de kracht die de onderste laag ondervindt. We kunnen (9.13) dus gelijk stellen aan (9.10):

$$\eta A \frac{du}{dz} = \frac{1}{3}n\bar{c}Am \frac{du}{dz} s$$

Hieruit volgt:

$$\eta = \frac{1}{3}nm\bar{c} s$$

Hoe groot is nu  $s$ ? Antwoord:  $s = l =$  gemiddelde vrije weglengte! Dat volgt uit de berekeningen van § 79, (zie ook de laatste alinea daarvan). We vinden dus tenslotte:

$$\eta = \frac{1}{3}nm\bar{c}l \quad (9.14)$$

Hierin is  $nm = \rho =$  dichtheid van het gas, zodat ook:

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{c}l \quad (9.15)$$

De grootte van  $\eta$  van een gas kan men meten, evenals  $\rho$ , terwijl  $\bar{c}$  berekend kan worden. Uit (9.15) kan dus de gemiddelde vrije weglengte berekend worden.

Substitueren we in (9.14) voor  $l$  de waarde  $l = 1/\pi\sigma^2 n\sqrt{2}$  dan blijkt:

$$\eta = \frac{m\bar{c}}{3\sqrt{2} \cdot \pi\sigma^2} \quad (9.16)$$

Dit resultaat van de theorie is interessant om de grootte die er in ontbreekt:  $n$  = aantal moleculen per volume-eenheid. Dat betekent dat de viscositeit niet van de dichtheid van het gas afhangt en daarmee niet van de druk afhangt! Toen Maxwell in 1865 dit onwaarschijnlijk lijkende resultaat had gevonden, heeft hij zelf, en hebben vele andere fysici,  $\eta$  bij verschillende gasdrukken onderzocht. De experimenten hebben de theorie volledig bevestigd, althans voor niet-extreme drukken. Dat is voor de kinetische gastheorie een groots moment geweest in een tijdvak waarin vele fysici in de moleculaire beschouwing nog weinig meer zagen dan een werk-hypothese.

Een typische consequentie van het resultaat is bijvoorbeeld dat een slinger in een dicht gas evenveel weerstand ondervindt als in een verdund gas. (Bij grote snelheid is dit niet meer waar, omdat er dan turbulentie in het gas optreedt.)

Bij zeer lage drukken en bij zeer hoge drukken van een gas zijn (9.14) en (9.15) niet meer geldig. Bij zeer lage drukken wordt de vrije weglengte van dezelfde orde van grootte als de afmetingen van het experimenteervat (zie blz. 152). In dat geval zijn de onderlinge botsingen van de moleculen zeldzaam en zijn de botsingen tegen de wanden hoofdzaak. In de uitdrukking  $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{c} l$  kan  $l$  nu niet groter worden dan een bepaalde waarde  $l_0$ , en dus  $\eta$  niet groter dan  $\frac{1}{3} \rho \bar{c} l_0$ , zodat  $\eta$  dan evenredig wordt met  $\rho$ . Dat blijkt inderdaad het geval te zijn. Deze aangelegenheid is voor de hoogvacuümtechniek van belang.

Bij zeer hoge drukken wordt de gemiddelde vrije weglengte van dezelfde orde van grootte als de afmetingen van de moleculen. Het begrip vrije weglengte wordt dan illusoir, evenals het begrip moleculaire chaos. Dat is uiteraard ook bij vloeistoffen het geval.

**83. Viscositeit en temperatuur.** Volgens (9.16) hangt bij normale drukken de viscositeit af van de temperatuur. Daar  $\bar{c}$  evenredig is met  $\sqrt{T}$ , zou hetzelfde voor  $\eta$  het geval moeten zijn. De viscositeit van gassen moet dus met stijgende temperatuur toenemen. Ook dat is een verrassend resultaat van de theorie, omdat bij vloeistoffen de viscositeit juist sterk afneemt met stijgende temperatuur (ervaring met smeerolie, slaolie, glycerine, enz.). Bij vloeistoffen wordt de viscositeit eveneens verklaard uit overdracht van driftimpulsie. Maar de moleculen zijn zo dicht bijeen, dat de overdracht nu vrijwel uitsluitend door botsingen met de naaste burens plaats vindt. Bij temperatuurverhoging zet de vloeistof uit en daardoor nemen de afstanden tussen de moleculen toe. De wisselwerking tussen de moleculen neemt daardoor af, en daarmee de impulsie-overdracht per tijdseenheid.

De toeneming met van  $\eta$  met  $T$  bij gassen is ook weer door het experi-

ment bevestigd; evenwel met het verschil dat  $\eta$  sterker toeneemt dan met  $\sqrt{T}$ .

Dit is een interessante aangelegenheid. De theorie is gebaseerd op het molecuul-model van harde elastische bollen, waarvan de diameter  $\sigma$  in de uitdrukking voor  $\eta$  optreedt. Dit model is natuurlijk slechts een benadering van de werkelijkheid. Stel dat de snelheden van de bollen alle in dezelfde verhouding vergroot worden (toeneming van de temperatuur). In meetkundig opzicht verandert er dan niets aan het bewegingspatroon van de harde bollen. Maar als de moleculen in werkelijkheid lichamen zijn die omgeven zijn door afstotingsvelden die zich bij kleine onderlinge afstanden doen gelden, dan is dat niet meer het geval. Naarmate de snelheden van de moleculen groter zijn, zullen zij in dat geval dieper in elkaars krachtenvelden doordringen. Dat betekent dat de moleculen bij grote thermische snelheden een kleinere diameter schijnen te hebben dan bij kleine snelheden. Met andere woorden: de diameter  $\sigma$  van de moleculen in formule (9.16) is een functie van de temperatuur! Bij hoge temperatuur is  $\sigma$  klein, bij lage temperatuur is  $\sigma$  groot. (Het begrip „molecuul-diameter” is dus een betrekkelijk begrip. Men kan slechts spreken van een effectieve diameter. De grootte daarvan hangt af van de wijze waarop, en van de omstandigheden waaronder, de diameter gemeten wordt!) Daaruit volgt dat  $\eta$  met stijgende temperatuur sterker moet toenemen dan met  $\sqrt{T}$ .

Uit de afhankelijkheid van  $\eta$  van  $T$  kan men dus gegevens verkrijgen over de krachtenvelden die de moleculen omgeven. Bij dichtste nadering van de bollen, als de afstand tussen de middelpunten van de moleculen gelijk is aan  $\sigma$ , zal de gezamenlijke potentiële energie van de moleculen in elkaars krachtenvelden gemiddeld gelijk zijn aan de kinetische energie van de snelheidscomponenten langs de centraal vóór de botsing. We volstaan overigens met op deze aangelegenheid te wijzen.

**84. Inwendige wrijving en warmte-ontwikkeling.** Het optreden van inwendige wrijving in een gas gaat gepaard met temperatuurverhoging, dus met „warmte-ontwikkeling”. Dat stemt overeen met het feit dat, om stationair een gasstroom door een buis te onderhouden, arbeid op het gas verricht moet worden. Volgens de moleculaire theorie betekent temperatuurstijging: toeneming van de kinetische energie van de ongeordende beweging van de moleculen van het gas. Indirdaad kan men deze uit de moleculaire mechanica van de visceuse stroming afleiden.

Beschouw daartoe de moleculen die vanuit een vlak waar de driftsnelheid nul is, tengevolge van hun thermische beweging doordringen tot een vlak waar de driftsnelheid  $u_0$  is. De richting van de driftsnelheid zij de  $x$ -richting. Beschouw nu twee moleculen die in het eerstgenoemde vlak thermische snelheden hebben waarvan de componenten zijn respectievelijk  $u, v, w$  en  $-u, v, w$ . In het tweede vlak aangekomen moeten zij delen in de driftsnelheid  $u_0$ . Hun snelheidscomponenten moeten daartoe in twee delen gesplitst worden:

voor het ene molecuul:  $u - u_0, v, w$  en  $u_0, 0, 0$

voor het andere molecuul:  $-u - u_0, v, w$  en  $u_0, 0, 0$ .



Het eerste stel componenten van elk molecuul representeert de thermische beweging; het tweede stel de driftbeweging. Met het eerste stel componenten correspondeert de kinetische energie van beide moleculen tezamen:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}m[(u - u_0)^2 + v^2 + w^2] + \frac{1}{2}m[(-u - u_0)^2 + v^2 + w^2] = \\ & = 2[\frac{1}{2}m(u^2 + v^2 + w^2) + \frac{1}{2}mu_0^2]. \end{aligned}$$

De eerste term is gelijk aan de thermische energie van de moleculen bij het verlaten van het vlak waar de driftsnelheid nul was. De tweede term stelt dus de toeneming van de thermische energie voor die op kosten van de driftbeweging van het gas verkregen moet zijn (en die door de op het gas verrichte arbeid op peil gehouden moet worden). Hieruit volgt dat *het verschijnsel van de viscositeit in gassen neerkomt op de degradatie van energie van een geordende beweging (de driftbeweging) in energie van de ongeordende thermische beweging.*

**85. Algemene theorie van de transportverschijnselen.** We kunnen de moleculaire theorie van de viscositeit (transport van impulsie) uitbreiden tot een algemene theorie van transportverschijnselen, waarbij de moleculen, tengevolge van de thermische beweging een of andere grootheid  $G$  van de ene laag naar een andere laag overbrengen. In deze paragraaf zullen we de algemene transportvergelijking daarvoor opstellen, en daarbij tevens de vereenvoudigde beschouwing bij de afleiding van de viscositeit (§ 82) exacter maken. In de volgende paragraaf zullen we het resultaat toepassen op het verschijnsel van de warmtegeleiding.

We stellen dat aan elk molecuul een grootheid  $G$  gekoppeld is, die niet in het gehele gas éénzelfde waarde heeft, maar die in één richting varieert. We berekenen de hoeveelheid  $G$  die per eenheid van oppervlakte in één seconde getransporteerd wordt door een gegeven vlak. De grootheid  $G$  zij constant in vlakken evenwijdig aan het  $x, y$ -vlak, terwijl er in de  $z$ -richting een gradiënt van  $G = G(z)$  is:  $dG/dz$ .

Stel een vlak  $A$ , evenwijdig aan het  $x, y$ -vlak, bevindt zich op het niveau  $z = z_0$ . In dit vlak stellen we  $G = G_0$ . Een molecuul dat  $A$  passeert in een richting die de hoek  $\theta$  met de  $z$ -as maakt, heeft (gemiddeld) het laatst gebotst in een vlak  $A' // A$ , op het niveau

$$z' = z_0 - l \cos \theta$$

Het molecuul transporteert daarbij een hoeveelheid van de grootheid  $G$  die gelijk is aan:

$$G' = G_0 - l \cos \theta \cdot \frac{dG}{dz} \quad (9.17)$$

Het aantal moleculen per volume-eenheid is  $n$ . Hoeveel moleculen daarvan bewegen in een richting tussen  $\theta$  en  $\theta + d\theta$  met de  $z$ -as? Stel alle moleculen hebben even grote snelheden, gelijk aan de gemiddelde snelheid  $\bar{c}$ . Dan liggen in de snelheidsruimte alle snelheidspunten op een bol met straal  $= \bar{c}$ . Het aantal moleculen per volume-eenheid  $n_\theta$  waarvan de snel-

heid ligt tussen  $\theta$  en  $\theta + d\theta$  is dan gelijk aan het aantal snelheidspunten op een bolschil met straal  $= \bar{c} \sin \theta$ , en de breedte  $d\theta$  (zie bijv. fig. 67). De oppervlakte van deze bolschil is  $2\pi\bar{c} \sin \theta \cdot \bar{c}d\theta$ . Daaruit volgt:

$$n_{\theta} = \frac{n}{4\pi\bar{c}^2} \cdot 2\pi\bar{c} \sin \theta \cdot \bar{c}d\theta = \frac{n}{2} \sin \theta d\theta$$

Het aantal van deze moleculen dat een oppervlakte-eenheid van vlak A in één seconde in de richting  $\theta$  passeert, is het aantal moleculen met deze richting dat zich bevindt in een scheve cilinder, waarvan de hoogte is  $\bar{c} \cos \theta$  en oppervlakte grondvlak  $= 1$ . Dat aantal is:

$$n_{\theta} \cdot \bar{c} \cos \theta = \frac{n\bar{c}}{2} \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (9.18)$$

Elk van deze moleculen transporteert een bedrag  $G'$  volgens uitdrukking (9.17). Het transport van alle moleculen die de oppervlakte-eenheid van vlak A in één seconde passeren (dus in alle richtingen) bedraagt, in de richting van de negatieve  $z$ -as:

$$\begin{aligned} \Gamma &= - \int_0^{\pi} \frac{n\bar{c}}{2} \sin \theta \cos \theta d\theta \cdot \left( G_0 - l \cos \theta \frac{dG}{dz} \right) \\ \Gamma &= \frac{1}{3} n\bar{c}l \frac{dG}{dz} \end{aligned} \quad (9.19)$$

Dit is het totale transport van grootheid  $G$  per oppervlakte-eenheid en per tijdseenheid ten bate van de onder vlak  $z = z_0$  gelegen laag gas.

Passen we het resultaat toe op het verschijnsel van de inwendige wrijving, dan is  $G = mu =$  driftimpulsie van een molecuul;  $dG/dz = m du/dz$ ;  $\Gamma =$  verandering van de driftimpulsie van de laag onder  $z = z_0$  per seconde en per oppervlakte-eenheid van deze laag. Daaruit volgt:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \eta \frac{du}{dz} \\ \eta \frac{du}{dz} &= \frac{1}{3} n\bar{c}lm \frac{du}{dz} \\ \eta &= \frac{1}{3} nm\bar{c}l \end{aligned}$$

We vinden dus met deze strengere berekening dezelfde waarde als met het vereenvoudigde model. Echter is ook bovenstaande berekening nog niet exact. We hebben de snelheidsverdeling van de moleculen niet in rekening gebracht, en evenmin de zogenaamde persistentie van de snelheid van de moleculen bij de botsing. Dit laatste betreft een correctie op de te simpele voorstelling dat een molecuul het vlak passeert met een waarde van  $G$  (bijvoorbeeld de driftsnelheid) die uitsluitend bepaald wordt door de

gemiddelde driftsnelheid van de laag waar het molecuul het laatst gebotst heeft. Tenslotte hebben we ook geen rekening gehouden met de statistische verdeling van de vrije weglengten. Om deze correcties te kunnen realiseren is een veel grondiger onderzoek naar het moleculaire gebeuren noodzakelijk. Dat is reeds gebeurd door Maxwell, later verbeterd door Jeans en door Chapman.

**86. Warmtegeleiding.** Indien er tussen twee punten van een lichaam een verschil is in temperatuur, vindt er een overgang van „warmte” plaats van het punt met de hoogste temperatuur naar het punt van lagere temperatuur. Men spreekt dan van warmtegeleiding. Deze term is afkomstig uit de tijd toen men warmte nog als een stof beschouwde. In feite vindt er een transport plaats van kinetische energie van moleculen. De hoeveelheid energie, of, volgens het spraakgebruik, de hoeveelheid warmte die per seconde overgaat door een oppervlak  $A$ , loodrecht op de temperatuurgradiënt, blijkt evenredig te zijn met het temperatuurverval ter plaatse van  $A$ , evenredig met oppervlakte  $A$  en voorts af te hangen van de aard van de stof:

$$q = \lambda \frac{dT}{dz} A \quad (9.20)$$

De door de aard van de stof bepaalde constante  $\lambda$  wordt *coëfficiënt van warmtegeleiding* of *warmtegeleidendheid* genoemd. De wet geldt voor de stationnaire warmtegeleiding in vaste stoffen, vloeistoffen en gassen.

In gassen wordt de warmtegeleiding verklaard uit de uitwisseling van moleculen, met ongelijke kinetische energieën tussen verschillende lagen van het gas. Het proces van de warmtegeleiding is analoog aan de uitwisseling van moleculen met ongelijke driftimpulsies bij de viscositeit. De kinetische gastheorie kan voor de waarde van  $\lambda$  weer een uitdrukking leveren. De afleiding geschiedt analoog aan die van de betrekking voor  $\eta$ .

We kunnen ook direct gebruik maken van de algemene transportformule (9.19) waarin  $\Gamma = q/A = \lambda dT/dz$ . De temperatuur in het vlak  $z = z_0$  zij  $T_0$ ; de temperatuur op een hoogte  $s$  boven dit vlak is dan (bij lineair temperatuurverval):

$$T = T_0 + \frac{dT}{dz} s$$

Er passeren door vlak  $A$  nu moleculen „met verschillende temperaturen”, dat is: met verschillende kinetische energieën. De grootheid  $G$  is hier dus moleculaire energie. Stellen we de gemiddelde kinetische energie van één molecuul bij de temperatuur  $T$  gelijk  $\varepsilon$ , dan is  $\varepsilon$  een functie van  $z$ . We voeren nu in  $c_V =$  soortelijke warmte van het gas bij constant volume.

Dan is:

$$c_v = \frac{1}{m} \frac{d\varepsilon}{dT} \quad \text{en dus} \quad \varepsilon = mc_v T + \text{constante}$$

Bijgevolg:

$$\frac{dG}{dz} = \frac{d\varepsilon}{dz} = mc_v \frac{dT}{dz}$$

Daarmee gaat de transportformule voor de warmtegeleiding over in:

$$\Gamma = \lambda \frac{dT}{dz} = \frac{1}{3} n \bar{c} l m c_v \frac{dT}{dz}$$

$$\lambda = \frac{1}{3} n m \bar{c} l c_v. \quad (9.21)$$

Substitueren we hierin de uitdrukking voor  $l$ , dan volgt nog:

$$\lambda = \frac{m \bar{c}}{3\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2} c_v \quad (9.22)$$

Evenals de viscositeit is dus ook de warmtegeleidingscoëfficiënt onafhankelijk van de dichtheid van het gas, en daarmee onafhankelijk van de druk. Voor niet extreme drukken is dat weer door de experimenten bevestigd.

Natuurlijk gelden voor de afleiding van  $\lambda$  dezelfde beperkingen als voor  $\eta$ : bij zeer lage drukken en bij zeer hoge drukken kan (9.21) niet meer geldig zijn. Bij zeer lage drukken is  $\lambda$  evenredig met de druk, om dezelfde redenen als  $\eta$  dat is (toepassingen: thermosfles; dewarvat).

**Betrekking tussen  $\eta$  en  $\lambda$ .** Uit de formules (9.14) voor  $\eta$  en (9.21) voor  $\lambda$  volgt een interessante betrekking tussen deze twee grootheden:

$$\lambda = \eta c_v \quad (9.23)$$

De geldigheid hiervan kan experimenteel gecontroleerd worden. De overeenstemming met de theorie is niet fraai. Uit de metingen blijkt dat de verhouding  $\lambda/\eta c_v$  voor edelgasen ongeveer 2,4 is; voor twee-atomige gasen ongeveer 1,76; voor drie-atomige gasen ongeveer 1,4. De oorzaak voor deze discrepantie moet vooral gezocht worden in de weinig exacte theoretische afleiding van  $\lambda$ . Diepergaande theoretische onderzoeken, waar hier niet op ingegaan kan worden, hebben aangetoond dat er onderscheid gemaakt moet worden tussen het transport van de translatie-energie van de moleculen en de andere energieën van de moleculen (rotatie-energie, vibratie-energie). Daarnaast zijn er andere onzuiverheden in de gegeven elementaire beschouwingen. De druk in het gas moet overal even groot zijn, daar er geen massa-beweging van het gas is, terwijl de temperatuur een functie van de plaats is. Dan is noodzakelijk  $n$  = aantal moleculen per volume-eenheid niet overal even groot. Verder hebben we

er geen rekening mee gehouden dat  $\bar{c}$  met  $T$  verandert. De betrekking tussen  $\eta$  en  $\lambda$  moet daarom geschreven worden:

$$\lambda = f\eta c_V \quad (9.24)$$

waarin  $f$  een numerieke factor is, voortkomende uit correcties op de numerieke factoren in de formules voor  $\eta$  en  $\lambda$ . Door Maxwell, Enskog, Jeans, Chapman en Cowling zijn theoretische berekeningen gemaakt die met de genoemde factoren rekening houden. De daaruit volgende waarden van de factor  $f$  in (9.24) stemmen met de gemeten waarden bevredigend overeen.

Overigens kleeft aan elke experimentele meting van  $\lambda$  enige onzekerheid, omdat warmtegeleiding steeds gepaard gaat met convectiestromen en met straling. Daarom zijn bepalingen van de gemiddelde vrije weglengte uit de gemeten waarden van de viscositeit betrouwbaarder dan die uit de gemeten warmtegeleidingscoëfficiënt.

**87. Meting van de viscositeit.** De grootte van  $\eta$  kan experimenteel bepaald worden. Een bekende methode berust op de meting van de stroming van een gas door een buis. Laat men onder invloed van een drukverschil  $P_1 - P_2$  tussen de einden van een cirkelcilindrische buis een gas langzaam stromen, dan is het per seconde door een dwarse doorsnede stromende volume gas, het zogenaamde *volume-debiet*  $\dot{V}$ :

$$\dot{V} = \frac{\pi r^4 (P_1 - P_2)}{8\eta L} \quad (9.25)$$

Hierin is  $\eta$  de viscositeit van het gas;  $r$  = straal van de buis;  $L$  = lengte van de buis. Dit is de *wet van Poiseuille*.

*Afleiding.* Het blijkt dat een dunne laag gas, grenzend aan de binnenwand van de buis, in rust blijft. Deze laag blijft door de adhesiekrachten aan de wand kleven. Daardoor treedt er in de buis een snelheidsgradiënt in radiële richting op; de stromingssnelheid is langs de as van de buis het grootst. De gaslagen oefenen daardoor wrijvingskrachten op elkaar uit, volgens de fundamentele wet: wrijvingskracht =  $\eta A dv/dz$ , die hier de vorm heeft  $\eta A dv/dr$ .

We beschouwen een dunne cilinderschil van het stromende gas, coaxiaal met de buis, waarvan de binnenstraal is  $x$  en de buitenstraal  $x + dx$ . De oppervlakte van een dwarse doorsnede van deze schil is  $2\pi x \cdot dx$ . De drukken aan begin- en uiteinde van de buis zijn  $P_1$  en  $P_2$  ( $P_1 > P_2$ ). Op de cilinderschil werkt dus een voortstuwende kracht:

$$(P_1 - P_2) \cdot 2\pi x dx$$

Het laagje gas ondervindt, ten gevolge van de viscositeit, wrijvingskrachten aan binnen en buitenoppervlak, waarvan de ene vertragend en de andere versnellend werkt. De resulterende kracht is het verschil van deze twee, waarvoor men kan schrijven:

$$d\left(\eta \cdot 2\pi x L \frac{dv}{dx}\right)$$



De resulterende wrijvingskracht maakt in de stationaire stromingstoestand evenwicht met de voortstuwende kracht:

$$(P_1 - P_2) \cdot 2\pi x dx + d \left( \eta \cdot 2\pi x L \frac{dv}{dx} \right) = 0$$

We kunnen deze betrekking gemakkelijk integreren:

$$(P_1 - P_2)\pi x^2 + \eta \cdot 2\pi x L \frac{dv}{dx} = \text{Const.}$$

Voor  $x=0$  is  $dv/dx=0$  (in het midden van de buis heeft immers  $v$  een maximum). Daaruit volgt  $\text{Const.} = 0$ . De vergelijking kan nu vereenvoudigd worden tot:

$$\frac{dv}{dx} = - \frac{P_1 - P_2}{2\eta L} x$$

Geïntegreerd:

$$v = - \frac{P_1 - P_2}{4\eta L} x^2 + \text{Const.}$$

Voor  $x=r$  = straal van de buis, is  $v=0$ . Daaruit volgt  $\text{Const.} = \frac{P_1 - P_2}{4\eta L} r^2$

Voor de stromingssnelheid in een schil op afstand  $x$  van de as van de buis vinden we dus:

$$v = \frac{P_1 - P_2}{4\eta L} (r^2 - x^2)$$

(Het stroomsnelheidsprofiel in een dwarse doorsnede is dus parabolisch.) Het volume gas dat per seconde door de doorsnede van een cilinderschil stroomt bedraagt:

$$v \cdot 2\pi x dx = \frac{2\pi(P_1 - P_2)}{4\eta L} (r^2 - x^2)x dx$$

Het volume-debiet  $\dot{V}$ , dat is het volume gas dat per seconde door een dwarse doorsnede van de buis stroomt, is bijgevolg:

$$\dot{V} = \frac{2\pi(P_1 - P_2)}{4\eta L} \int_0^r (r^2 - x^2)x dx = \frac{\pi r^4 (P_1 - P_2)}{8\eta L}$$

Deze wet van Poiseuille (1840), aanvankelijk uit experimenten afgeleid, geldt voor de langzame stroming, zowel van een vloeistof als van een gas, door een buis. (Het uit de buis stromende volume vloeistof of gas is hier niet precies aan gelijk. Er moeten correcties worden aangebracht voor de „randeffecten" aan begin en einde van de buis. Bij lagere drukken treedt bovendien slip op van de gaslaag aan de binnenwand van de buis. Ook daarvoor moeten correcties worden aangebracht. Wij laten dit alles hier buiten behandeling.)

Voor een gas zal men liever de doorstromende massa berekenen. Daartoe moet  $V$  vermenigvuldigd worden met de dichtheid  $\rho$  van het gas. Voor deze dichtheid kiezen we de dichtheid bij de gemiddelde waarde  $P$  van de druk. Dan is  $\rho = M/V_m = PM/RT$ . Hieruit volgt:

$$\text{massa-debiet} = \frac{\pi r^4}{8\eta L} (P_1 - P_2) \frac{PM}{RT}$$

Uit de meting van het massa-debiet volgt  $\eta$ . In het cgs-eenhedenstelsel

wordt  $\eta$ , volgens definitie (9.10) uitgedrukt in dyne · seconde/cm<sup>2</sup>. De eenheid in dit stelsel wordt *poise* genoemd. In het mks-stelsel is  $\eta$  uitgedrukt in N · s/m<sup>2</sup> ( $1 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2 = 10^{-1} \text{ poise}$ ). In de tabel zijn voor enige gassen de gemeten waarden van  $\eta$  opgenomen. Ter vergelijking van de grootte-orde is ook de viscositeit van enige vloeistoffen vermeld.

VISCOSITEIT VAN GASSEN EN VLOEISTOFFEN  
bij kamertemperatuur

gas	$\eta$ (in poise)	vloeistof	$\eta$ (in poise)
Helium	$193 \times 10^{-6}$	Water	0,014
Argon	$221 \times 10^{-6}$	Glycerine	23,3
Waterstof	$86 \times 10^{-6}$	Kwik	0,016
Stikstof	$176 \times 10^{-6}$		
Zuurstof	$202 \times 10^{-6}$		
Koolzuur	$148 \times 10^{-6}$		

## HOOFDSTUK X

### DE BEPALING VAN DE CONSTANTE VAN AVOGADRO

DEMOCRITUS VAN ABDERA,  $\pm$  400 v. Chr.:

In werkelijkheid zijn er slechts atomen en de leegte.

ERNST MACH, 1901, in *Die Entwicklung der Mechanik* (Leipzig, 1901, 4. Auflage),  
Seite 521:

Die Atomtheorie hat in der Physik eine ähnliche Function, wie gewisse mathematische Hülfsvorstellungen, sie ist ein mathematisches Modell zur Darstellung der Thatsachen. Wenn man auch die Schwingungen durch Sinusformeln, die Abkühlungsvorgänge durch Exponentielle, die Fallräume durch Quadrate der Zeiten darstellt, so denkt doch niemand daran, dass die Schwingung an sich mit einer Winkel- oder Kreisfunction, der Fall an sich mit dem Quadrieren etwas zu schaffen hat.

J. H. VAN 'T HOFF, 1893, in een brief aan S. Arrhenius naar aanleiding van de heftige bestrijding van de moleculaire theorieën door de Duitse chemicus Wilhelm Ostwald:

Sie schreiben über die antikineticischen Äusserungen Ostwalds, und auch ich musz sagen, dasz bei dem ziemlich groszen Aufwand an mathematischer Entwicklung die kinetische Theorie kaum die jetzt verlangten 4% Kapitalzinsen liefert, und ich meine, dasz eben diese Theorie nach ihren Früchten gemessen werden musz; die Vorstellungen selbst, Atom, Molekül und deren Dimensionen, vielleicht Form, haben doch im Grunde etwas Miszliches, sowie Tetraeder mitsamt; aber solange etwas Gutes daraus zu haben ist, tröstet man sich und glaubt, es wird auch wohl etwas Gutes *darin* sein, aber hier gilt: Tugend musz sich zeigen . . .

J. PERRIN, 1909: Experimenteel bewijs voor de realiteit van de moleculen uit de brownbeweging; bepaling van de constante van Avogadro. Samengevat in: *Les Atomes* (Paris, 1911, première édition).

**88. De existentie van moleculen.** De gedachte dat de materie niet een continu geheel is, maar dat zij uit kleine partikels bestaat, gescheiden door lege ruimte, is reeds door enkele Griekse filosofen, omtrent 800 v. Chr. opgeworpen (Leucippus; Democritus). In de loop der eeuwen heeft het denkbeeld steeds aanhangers en bestrijders gekend, tot in de eerste jaren van de twintigste eeuw toe. In het begin van de vorige eeuw treden er naast de filosofen enige fysici op, die zich ex professo met de kwestie gaan bezighouden. De mechanica is dan zo ver ontwikkeld dat de mogelijkheid ontstaat de atomen en moleculen van theoretisch fysisch stand-

punt te hanteren. We hebben gezien dat natuurkundigen als Krönig, Maxwell, Clausius, Boltzmann en anderen in staat waren tal van verschijnselen op grond van de moleculaire hypothese te verklaren. De chemici benutten de hypothese om een beschrijving te geven van de gedaanteveranderingen van de stoffen. Het begrip element in zijn moderne betekenis, dat men zich eigenlijk niet los kan denken van de begrippen atoom en molecuul, ontstaat. De natuurwetenschappelijke ontwikkeling van de vorige eeuw geeft echter voor wat betreft de moleculaire hypothesen een wonderlijk schouwspel te zien. Terwijl door vele fysici en chemici de atomen en de moleculen volledig als realiteiten aanvaard worden, blijven anderen — en niet de geringsten — de hypothese als niet meer dan een bruikbare werk-hypothese beschouwen, die geen enkele werkelijkheidsbetekenis heeft. In het bijzonder de grote Duitse chemicus Wilhelm Ostwald heeft zich krachtig verzet tegen de opvatting dat de moleculen werkelijk bestaande entiteiten zouden zijn, ondanks de grote successen van de moleculaire theorie. Met de laatste bestrijders is Ostwald echter in 1909 gecapituleerd toen de Franse fysicus Jean Perrin aantoonde dat de zogenaamde brownbeweging van de deeltjes in een suspensie geheel uit de moleculaire theorie verklaard kon worden, niet alleen kwalitatief, maar ook kwantitatief.

In 1827 ontdekte Robert Brown dat zeer fijn verdeelde stuifmeelkorrels in een colloïdale oplossing in water bij observatie onder een microscoop een voortdurende onregelmatige beweging vertonen. Het fraaie verschijnsel dat ieder die het voor het eerst waarneemt in verrukking brengt, treedt op in elke suspensie. De deeltjes schijnen een eeuwigdurende beweging uit te voeren. Met een matige vergroting kan men het uitstekend waarnemen in een sterk verdunde oplossing van oost-indische inkt.

Door sommige fysici werd al spoedig de gedachte opgeworpen dat de beweging van de gesuspendeerde deeltjes een afspiegeling zou zijn van de onderstelde voortdurende chaotische beweging van de vloeistofmoleculen. Er is een heftige strijd over gevoerd door voor- en tegenstanders van deze opvatting. In 1905 slaagde Einstein er in theoretisch te berekenen welke verplaatsingen de kleine deeltjes zouden moeten ondergaan onder invloed van de zeer grote aantallen botsingen van de onzichtbare vloeistofmoleculen tegen het deeltje, rekening houdende met de weerstand die de deeltjes tegelijk ondervinden ten gevolge van de viscositeit van de vloeistof. In 1909 gelukte het Perrin de juistheid van Einstein's berekeningen aan te tonen en uit zijn metingen het getal van Avogadro af te leiden. Dat beschouwt men als de definitieve experimentele bevestiging van het bestaan van de moleculen en de principiële juistheid van de theorieën van Maxwell en anderen.

De experimenten van Perrin hebben dus een dubbele betekenis. In de eerste plaats zijn het bewijsstukken voor de realiteit van de moleculen. Anderzijds hebben zij een *directe* methode verschaft voor de bepaling van de constante van Avogadro.

Vóór Perrin hadden Loschmidt in 1865 en Sutherland in 1893 reeds het aantal moleculen per volume-eenheid, en ook de diameter van de moleculen, afgeleid uit de gegevens van de kinetische gastheorie. Deze indirecte bepalingen zullen we eerst bespreken.

**89. Bepaling van  $N_A$  en  $\sigma$  uit de transportverschijnselen.** Voor de viscositeit van een gas hebben we afgeleid:

$$\eta = \frac{1}{3}nm\bar{c}l = \frac{1}{3}nm\bar{c} \cdot \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n\pi\sigma^2} = \frac{m\bar{c}}{3\sqrt{2} \cdot \pi\sigma^2}$$

We voeren nu in  $N_A$  = aantal moleculen in één mol (getal van Avogadro) dat volgens de definitie van de mol uiteraard voor elk gas even groot is. Dan is  $N_A m = M$  = massa van één mol:

$$\eta = \frac{N_A m \bar{c}}{3\sqrt{2} \cdot N_A \pi \sigma^2} = \frac{M \bar{c}}{3\sqrt{2} \cdot N_A \pi \sigma^2}$$

Voor  $\bar{c}$  hebben we in § 40 gevonden:  $\bar{c} = \sqrt{8RT/\pi M}$ , zodat:

$$\eta = \frac{M}{3\sqrt{2} \cdot N_A \pi \sigma^2} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{MRT}{\pi^3}} \cdot \frac{1}{N_A \sigma^2} \quad (10.1)$$

Het product  $N_A \sigma^2$  kan dus langs experimentele weg voor elk gas gevonden worden uit de meting van de viscositeit  $\eta$ .

Een andere betrekking tussen  $N_A$  en  $\sigma$  wordt gevonden uit de waarde van de constante  $b$  in de vergelijking van Van der Waals. Voor deze constante gold immers, als de dichtheid van het gas niet groot is:

$$b = 4 \times \text{eigen volume van de moleculen in één mol} = \frac{2}{3} N_A \pi \sigma^3 \quad (10.2)$$

en  $b$  kan op verschillende manieren uit andere grootheden van een gas bepaald worden (zie hoofdstuk VIII). Uit (10.1) en (10.2) kunnen afgeleid worden  $N_A \sigma^2$  en  $N_A \sigma^3$  en daarmee zowel het getal van Avogadro als de diameter van de moleculen:

$$\sigma = \frac{9\eta b}{4} \sqrt{\frac{\pi}{MRT}} \quad N_A = \frac{32}{243\eta^3 b^2} \sqrt{\frac{(MRT)^3}{\pi^5}} \quad (10.3)$$

De waarden die hieruit voor  $\sigma$  en  $N_A$  volgen zijn natuurlijk niet exact. De uitdrukkingen voor  $\eta$  en voor  $b$  zijn daarvoor numeriek immers te weinig betrouwbaar, zoals we vroeger uiteengezet hebben. Men vindt, voor de moleculen van alle gassen, waarden voor  $\sigma$  die liggen tussen ongeveer



$1,5 \times 10^{-8}$  cm en  $10 \times 10^{-8}$  cm. Men mag dus concluderen: de diameter van een als harde bol beschouwd molecuul is van de orde van grootte van  $10^{-8}$  cm. Voor  $N_A$  vindt men op deze wijze de orde van  $10^{23}$  moleculen per mol. Gebruikt men inplaats van de wrijvingscoëfficiënt de warmtegeleidingscoëfficiënt, dan vindt men waarden van dezelfde orden van grootte.

Wij beschikken thans over betrouwbaarder waarden uit andere verschijnselen. Historisch zijn de bevindingen uit de transportverschijnselen en uit de vergelijking van Van der Waals echter uiterst belangrijk. Zij zijn niet bewijzend voor de realiteit van de moleculen. Maar wel: als men het bestaan van de moleculen aanvaardt, dan bevestigen deze berekeningen de onderstelling dat het aantal moleculen zeer groot is. Van deze onderstelling gaan immers alle berekeningen in de kinetische gastheorie uit.

De berekeningen uit de waarnemingsgegevens zijn het eerst gedaan door Loschmidt in 1865. Eigenlijk is door hem niet berekend wat wij thans het getal van Avogadro noemen, maar het aantal moleculen in één kubieke centimeter gas bij  $0^\circ\text{C}$  en 1 atm. Dit aantal noemen wij thans: *getal van Loschmidt*  $N_L$ . Daarvoor geldt:  $N_L = N_A/V_m$  als  $V_m =$  molair volume bij  $0^\circ\text{C}$  en 1 atm.

**90. Bepaling van  $N_A$  uit de dichtheidsverdeling in een suspensie.** De brownbeweging die in de inleiding van dit hoofdstuk genoemd is, demonstreert zich, behalve in de beweging van de kleine partikels van een suspensie in een horizontaal vlak, ook in de verticale verdeling van deze deeltjes onder invloed van de zwaartekracht. Van 't Hoff heeft aangetoond dat de moleculen in een echte oplossing, bijvoorbeeld in een suikerooplossing, indien deze niet geconcentreerd is, zich eender gedragen als de moleculen van een gas onder lage druk. Men kan de opgeloste moleculen dan beschouwen als de moleculen van een ideaal gas, en er de wet van Boyle en Gay-Lussac op toepassen. Op deze wijze heeft Van 't Hoff een theoretische verklaring voor de osmotische druk van oplossingen gegeven, die met de experimenten ook kwantitatief overeenstemt. Op grond daarvan heeft Perrin de onderstelling gemaakt dat ook de zeer kleine, maar niet moleculaire partikels in een colloïdale oplossing, bij niet te grote dichtheid, de ideale gaswet volgen. De deeltjes gedragen zich dan als zeer grote moleculen. Tengevolge daarvan zullen zij in een suspensie niet onder invloed van de zwaartekracht naar de bodem van het vat dalen, maar evenals de moleculen in een gaszuil verspreid zijn volgens een barometrische hoogteverdeling (§ 56 - 57). De aantallen deeltjes zullen dus verdeeld zijn volgens de verdelingswet van Boltzmann. De deeltjes worden als het ware gedragen door de botsingen die de vloeistofmoleculen er, tengevolge van hun thermische beweging, tegen uitvoeren. In § 57

hebben we voor het aantal deeltjes op de hoogte  $z$  boven een zeker niveau ( $z = 0$ ) gevonden:

$$n = n_0 e^{-mgz/kT} \quad (10.3)$$

Daar  $k = R/N_A$  is ook:

$$n = n_0 e^{-N_A mgz/RT} \quad (10.4)$$

Past men (10.3) en (10.4) toe op de partikels van een suspensie, dan is  $m$  de massa van één partikel. Wel moet dan nog gecorrigeerd worden voor de hydrostatische opwaartse kracht die de deeltjes in een vloeistof onder vinden; hun relatief gewicht is niet  $mg$ . Als we de partikels bolvormig onderstellen met straal  $= r$ , dan is hun effectieve massa in de vloeistof:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_{v1})$$

waarin  $\rho$  = soortelijke massa van de deeltjes en  $\rho_{v1}$  = dichtheid van de vloeistof. De exponent in (10.4) wordt dan:

$$-N_A \cdot \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_{v1}) gz/RT$$

Na substitutie hiervan volgt voor het getal van Avogadro:

$$N_A = \frac{3RT}{4\pi r^3(\rho - \rho_{v1})gz} \ln n_0/n \quad (10.5)$$

Perrin is in 1908 een uitgebreide reeks experimenten begonnen om op grond van (10.5) het getal  $N_A$  te meten. Hij heeft daartoe een suspensie van guttegom gebruikt, waarvan hij door gefractioneerd centrifugeren de deeltjes vrijwel even groot wist te verkrijgen. Hij heeft daarmee eerst betrekking (10.4) gecontroleerd en bevestigd gevonden. De hoogteverdeling bleef constant in de loop van de tijd, ook na vele weken wachten. Dat bevestigde de onderstelling dat de deeltjes van de suspensie zich inderdaad als een ideaal gas gedragen. In 1911 publiceerde hij zijn eerste metingen van  $N_A$ , het resultaat van de telling van 13000 deeltjes op vier verschillende niveaus in suspensies. Hij vond als gemiddelde waarde  $N_A = 68,3 \times 10^{22}$ . De wijze waarop hij de dichtheid van de deeltjes bepaald heeft en de afmetingen ervan laten we hier onbesproken. Men vindt deze experimenten, en ook die van de nog te bespreken brownbeweging, helder en boeiend uiteengezet in Perrin's zeer lezenswaardige: *Les Atomes* (Paris, eerste druk 1911, talrijke bijgewerkte herdrukken).

**91. De brownbeweging.** In 1905 heeft Einstein (in hetzelfde jaar waarin hij het eerste gedeelte van zijn relativiteitstheorie publiceerde) een theoretische beschouwing gegeven over de brownbeweging in een suspensie, uitgaande van de onderstelling (toen nog niet experimenteel bevestigd) dat deze beweging veroorzaakt wordt door de botsingen van de vloeistof-

moleculen tegen de gesuspenderde deeltjes. Uit deze theorie leidde hij af dat de deeltjes in de loop van een bepaald tijdvak een resulterende verplaatsing ondergaan waarvan de *middelbare* waarde uitgedrukt kan worden in enige macroscopisch meetbare grootheden en in het getal van Avogadro. Kan men die middelbare waarde meten, dan is het dus mogelijk daaruit het getal van Avogadro experimenteel te bepalen. Deze meting is voor het eerst weer door Perrin gedaan. We geven hier eerst de afleiding van de door Einstein gevonden betrekking in de vereenvoudigde behandeling die Langevin er voor gevonden heeft.

De deeltjes van de suspensie ontvangen voortdurend uit allerlei richtingen stoten van de vloeistofmoleculen. Zij voeren tengevolge daarvan grillige, ongeordende bewegingen uit, zo snel veranderend dat het onmogelijk is de zigzag-beweging van een deeltje onder een microscoop in details waar te nemen. Wel kan men proberen van een bepaald deeltje de plaats vast te stellen in een lange reeks waarnemingen, telkens na éénzelfde tijdinterval. De verplaatsing telkens na één tijdinterval heeft Einstein berekend.

De beweging van het deeltje wordt voortdurend vertraagd door de viscositeit van de vloeistof. We beschouwen nu de component van de snelheid van het deeltje in één willekeurig gekozen richting, die we de  $x$ -richting noemen. De weerstandskracht tengevolge van de viscositeit van de vloeistof bedraagt volgens de formule van Stokes  $6\pi\eta rv$ , als  $r$  de straal van het deeltje is,  $v$  de snelheid ervan en  $\eta$  de viscositeit van de vloeistof is. Voor de  $x$ -component van de beweging is  $v = dx/dt = \dot{x}$ ; de  $x$ -component van de weerstandskracht dus  $6\pi\eta r\dot{x}$ . De  $x$ -component van de resulterende kracht die de botsende vloeistofmoleculen op een bepaald tijdstip op het deeltje uitoefenen (en die dus een functie van de tijd is), stellen we voor door  $F_x$ . Dan is de bewegingsvergelijking van het deeltje:

$$F_x - 6\pi\eta r\dot{x} = m\ddot{x} \quad (10.6)$$

Hierin beschouwen we  $x$  als de coördinaat van het deeltje ten opzichte van de plaats die het deeltje op zeker tijdstip  $t_0$  heeft. De bedoeling is nu om de verplaatsing van het deeltje in een zekere tijd  $t$  uit te rekenen. Gemiddeld over de tijd zal de verplaatsing nul zijn, wegens het volledig ongeordend zijn van de botsingen. Maar de grootte  $x^2$  zal voortdurend toenemen met de tijd. Daarom berekenen we  $x^2$ , en vermenigvuldigen daartoe beide leden van (10.6) met  $x$ :

$$xF_x - 6\pi\eta rx\dot{x} = mx\ddot{x} \quad (10.7)$$

Hierin brengen we enige vereenvoudigende substituties aan:

$$\frac{d^2}{dt^2}(x^2) = \frac{d}{dt}(2x\dot{x}) = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}$$

waaruit volgt:

$$x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2) - \dot{x}^2$$

Verder is:

$$x\dot{x} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (x^2).$$

Daarmee gaat (10.7) over in:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2) - m\dot{x}^2 + 3\pi\eta r \frac{d}{dt} (x^2) = xF_x$$

We beschouwen nu de gemiddelde waarden van de termen over een eindig tijdsinterval. Dan is natuurlijk  $\overline{xF_x} = 0$ . Verder: als de deeltjes zich als een ideaal gas gedragen, is  $\frac{1}{2}m\dot{x}^2 = \frac{1}{2}kT$ , dus  $\overline{m\dot{x}^2} = kT$ . Tenslotte voeren we ter afkorting in  $z = d(x^2)/dt$ . We vinden nu:

$$\begin{aligned} \frac{m}{2} \dot{z} - kT + 3\pi\eta r z &= 0 \\ \dot{z} + \frac{6\pi\eta r}{m} z &= \frac{2kT}{m} \end{aligned}$$

Deze differentiaalvergelijking is van het type  $\dot{z} + Az = B$ , waarin  $A$  en  $B$  constanten zijn. De oplossing daarvan is  $z = B/A + Ce^{-At}$ , waarin  $C$  een integratieconstante is. (Voor de manier waarop deze oplossing verkregen wordt, verwijzen we naar wiskundige handboeken. De lezer kan de juistheid van de oplossing gemakkelijk verifiëren.) — We hebben dus als oplossing:

$$z = \frac{kT}{3\pi\eta r} + C e^{-6\pi\eta r t/m}$$

De tweede term in het rechterlid sterft snel uit met de tijd ( $r$  is van de orde  $10^{-4}$  cm;  $\eta$  van de orde  $10^{-2}$ . Voor  $t > 10^{-5}$  sec is de exponentiële term reeds verwaarloosbaar klein geworden.). We houden over:

$$z = \frac{d}{dt} (x^2) = \frac{kT}{3\pi\eta r}$$

Geïntegreerd: over de tijd van 0 tot  $\tau$ :

$$\overline{x^2} - \overline{x_0^2} = (kT/3\pi\eta r)\tau = [RT/(N_A \cdot 3\pi\eta r)]\tau$$

Stellen we nog voor  $t = 0$  ook  $x_0 = 0$ , en schrijven we, zoals gebruikelijk, voor  $\overline{x^2}$ , wegens de kleine waarde ervan  $\overline{\Delta x^2}$ , dan is tenslotte:

$$\overline{\Delta x^2} = [RT/(N_A \cdot 3\pi\eta r)]\tau \quad (10.8)$$

$\Delta x^2$  heeft hierin de volgende betekenis. Een deeltje wordt geobserveerd op de tijdstippen 0 en  $\tau$ . Het is dan verplaatst over een afstand  $\Delta s$ , waarvan

de projectie op de  $x$ -as  $\Delta x$  is. Deze waarneming wordt aan hetzelfde deeltje herhaald, telkens opnieuw met tijdsintervallen  $\tau$ . De gemeten waarden van  $\Delta x$  worden gekwadraterd en van deze kwadraten wordt het gemiddelde  $\overline{\Delta x^2}$  berekend.

De waargenomen verplaatsingen stellen beslist *niet de werkelijke baan* van het deeltje voor, en  $\Delta x/\tau$  is beslist niet de  $x$ -component van de snelheid van het deeltje. Zou men voor de waarnemingsintervallen  $\tau$  bijvoorbeeld één seconde kiezen, dan heeft het deeltje in die tijd reeds vele

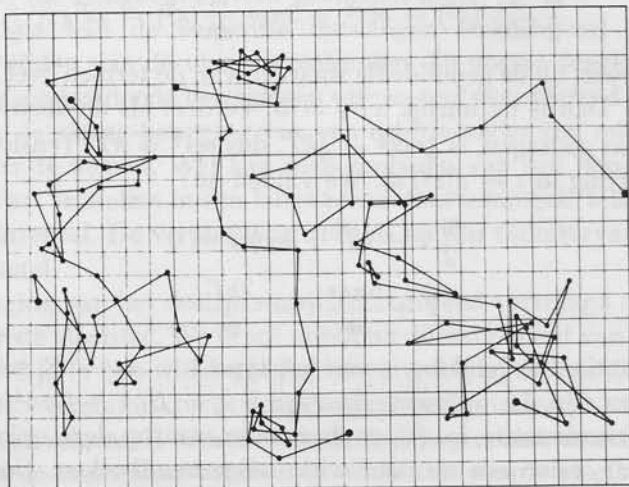


fig. 70

Registratie door Perrin van de verplaatsing van een mastix-deeltje (diameter  $1,06 \times 10^{-6}$  mm), telkens na 30 sec geobserveerd. De figuur geeft de projectie van de werkelijke verplaatsingen op een horizontaal vlak (= het vlak waarin de waarneming door het microscoop geschiedt). Eén schaaldeel =  $3,125 \times 10^{-3}$  mm.

miljoenen botsingen ondergaan, die onmogelijk stuk voor stuk geobserveerd zouden kunnen worden. Wat men registreert is het beginpunt en het eindpunt van de in  $\tau$  seconden afgelegde baan; deze twee punten verbindt men door een rechte lijn. De werkelijke baan is een wirwar van miljoenen zigzag-bewegingen. De waargenomen „vereenvoudigde baan” van een deeltje van een mastix-suspensie is in fig. 70 afgebeeld, ontleend aan Perrin's *Les Atomes*. De figuur geeft drie waarnemingsreeksen van éénzelfde deeltje. Tussen twee opvolgende punten van de gebroken lijnen ligt een tijdsinterval van 30 seconden. De figuur geeft de verplaatsingen  $\Delta s'$  van de deeltjes, afgelezen door een microscoop, zoals die geprojecteerd worden op een horizontaal vlak. Immers slechts deze projectie kan men met microscoop vaststellen. Uit elke  $\Delta s'$  kan men dan weer de projectie op een vaste  $x$ -richting bepalen; bijvoorbeeld op de horizontale of op de verticale as van de figuur. Dat levert de bedoelde  $\Delta x$ . Het geobserveerde deeltje



had een straal van  $0,53 \times 10^{-3}$  mm; in de figuur komt de lengte van 16 verdelingen overeen met een werkelijke afstand van  $50 \times 10^{-3}$  mm.

Uit een grote serie waarnemingen heeft Perrin volgens deze methode voor  $N_A$  de waarde  $6,88 \times 10^{23}$  gevonden.

We wijzen er nog op dat in betrekking (10.8) de massa van de deeltjes niet optreedt. Dat is door Perrin geverifieerd door de metingen met deeltjes van verschillende massa uit te voeren. Ook heeft hij aangetoond dat  $\overline{\Delta x^2}$  evenredig is met  $T/\eta$ , zoals de formule van Einstein verlangt (van een vloeistof neemt  $\eta$  sterk af met stijgende temperatuur!). De experimenten van Perrin, na hem door andere fysici herhaald, hebben daarmee het definitieve experimentele bewijs geleverd voor de reële existentie van de moleculen. Daar is tenslotte ook de laatste grote bestrijder van de moleculaire hypothese, Wilhelm Ostwald, voor gecapituleerd.

Het pionierswerk van Perrin heeft echter een iets te hoge waarde voor  $N_A$  opgeleverd. Westgren heeft bij een herhaling van de experimenten de waarde  $6,04 \times 10^{23}$  gevonden, die beter aansluit bij de thans geaccepteerde waarde.

**92. Andere uitingen van de brownbeweging.** De deeltjes van een suspensie voeren ten gevolge van de stoten van de vloeistofmoleculen niet alleen een zig-zag translatiebeweging uit, maar evenzeer een rotatie-beweging die voortdurend van richting verandert. Analoog aan de uitdrukking voor het kwadraat van de projectie van de gemiddelde verplaatsing gedurende een tijdvak  $\tau$ , kan men een uitdrukking voor het gemiddelde van het kwadraat van de draaiing om één bepaalde as (bijv. een verticale as) gedurende een tijdvak  $\tau$  afleiden:

$$\overline{\Delta \alpha^2} = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{4\pi m r^3} \tau$$

Ook deze betrekking heeft Perrin experimenteel kunnen controleren. Daartoe heeft hij guttegom-bolletjes gebruikt met zo grote diameter ( $15 \times 10^{-3}$  mm) dat hij, dank zij zeer kleine onregelmatigheden in de structuur, de verdraaiing ervan door het microscoop heeft kunnen vaststellen. Daaruit heeft hij voor  $N_A$  de waarde  $6,5 \times 10^{23}$  afgelezen.

De mogelijke nauwkeurigheid is in dit geval uiteraard niet groot. Maar het feit dat de gevonden waarde toch weer zeer goed overeenstemt met de uit de rechtlijnige verplaatsingen volgende waarden, werpt een fraai licht op het *theorem van de equipartitie van de kinetische energie!* De gesuspendeerde deeltjes gedragen zich als grote moleculen. Door Perrin's resultaat wordt bevestigd dat de gemiddelde kinetische energie die met de rotatie om één as correspondeert, even groot is als de gemiddelde kinetische energie die met de translatie in één bepaalde richting correspondeert.

Uiteraard treedt er ook een brownbeweging op aan deeltjes (bijvoorbeeld van tabaksrook) die in een gas zweven. Ook daaraan heeft men metingen verricht. Millikan en Fletcher (1911) hebben daar zelfs een bijzonder fraaie methode voor ontwikkeld. Door olie zeer fijn te verstuiwen in een ruimte die gasionen bevat, verkregen zij elektrisch geladen oliedruppeltjes. Met behulp van een elektrisch veld tussen twee condensatorplaten konden zij de druppeltjes zwevend houden,

en dus de zwaartekracht uitschakelen. Het is dan uiteraard beter mogelijk de brownbeweging van de druppeltjes — in het gas — te onderzoeken en te meten. Bovendien worden dan andere foutenbronnen, waar we hier niet nader op ingaan, vermeden. Op deze wijze hebben Millikan en Fletcher voor  $N_A$  een kleinere waarde dan Perrin gevonden, namelijk  $6,06 \times 10^{23}/\text{mol}$

Een interessante variant van de brownbeweging treft men nog aan in het gedrag van een *micro-torsiebalans*, die onder invloed van de botsingen van luchtmoleculen, schommelingen om de evenwichtsstand uitvoert. Kappler (1931) heeft deze onderzocht met een kwartsdraad van enige centimeters lang en enige tienduizendste delen van een millimeter dik, waar een spiegelstukje van  $1 \text{ mm}^2$  aan opgehangen was. Met behulp van een door het spiegelstukje gereflecteerde lichtstraal kon hij de tordering van de kwartsdraad vaststellen en kwantitatief bepalen. Ook daaruit is weer een waarde voor  $N_A$  afgeleid, opnieuw in overeenstemming met de langs andere wegen bepaalde waarden.

Het zal duidelijk zijn dat de altijd aanwezige brownbeweging een grens stelt aan de nauwkeurigheid waarmee metingen verricht kunnen worden, zo bijvoorbeeld aan de metingen met een galvanometer. Zij kan ook storingen in elektrische circuits veroorzaken (zgn. ruis). Aan deze interessante aspecten van de brownbeweging, die ook in de informatietheorie een rol spelen, moeten we hier voorbijgaan.

**93. Andere methoden ter bepaling van  $N_A$ .** Uit de theorie van de elektrolyse (wet van Faraday) volgt dat de lading van één gram-ion, dat is: de constante van Faraday  $F$ , gelijk is aan  $F = N_A \cdot e$ , waarin  $e$  het elementaire ladingsquantum is, dat is de lading van een elektron of een proton. Voor deze constante, die zeer nauwkeurig gemeten kan worden, heeft men gevonden:  $F = 2,893 \times 10^{14} \text{ e.s.e./mol}$  ( $\approx 96491 \text{ coulomb/mol}$ ). Anderzijds heeft Millikan met zijn bekende experimenten (1909–1913) met geladen oliedruppeltjes de grootte van het elementaire ladingsquantum met zeer grote nauwkeurigheid kunnen vaststellen. Hij heeft daarvoor gevonden  $e = 4,80286 \times 10^{-10} \text{ e.s.e.}$  ( $\approx 16,02 \times 10^{-20} \text{ C}$ ; waarde gecorrigeerd volgens Cohen en Dumond).

Uit deze metingen volgt weer het getal van Avogadro:  $N_A = F/e$ . Deze methode beschouwt men als een van de meest betrouwbare. Andere nauwkeurige bepalingen volgen nog uit de diffractie van röntgenstralen en ook uit de metingen van de constante van Planck. Deze bespreken we hier niet. — Daarnaast zijn er nog tal van andere verschijnselen waar  $N_A$  meer of minder nauwkeurig uit vastgesteld kan worden. In totaal kent men thans ruim tachtig verschillende verschijnselen waaruit deze fundamentele grootheid bepaald kan worden! De thans als meest betrouwbaar aanvaarde waarde is (voor de sedert 1961 gedefinieerde molaire massa, gebaseerd op  $^{12}\text{C} = 12$ ; zie blz. 73):

$$N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ per mol } [(6,02295 \pm 0,00016) \times 10^{23}/\text{mol}]$$

**Constante van Loschmidt.** Uit  $N_A$  volgt nu direct het getal van Loschmidt

$N_L$  = aantal moleculen in één kubieke centimeter van een gas bij 1 atm en  $0^\circ\text{C}$ . Het standaard molaire volume van een gas bij deze omstandigheden is immers  $V_m = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Daaruit volgt:

$$N_L = \frac{N_A}{V_m} = \frac{6,023 \times 10^{23}}{22414} = 2,687 \times 10^{19} \text{ per cm}^3.$$

**Constante van Boltzmann.** Deze constante, die, behalve in de kinetische gastheorie, in vele andere gebieden van de natuurkunde een belangrijke rol speelt, volgt thans direct uit de molaire gasconstante  $R$  (gedefinieerd in hoofdstuk II):

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31432 \times 10^7 \text{ erg/mol} \cdot ^\circ\text{K}}{6,02295 \times 10^{23}/\text{mol}} \\ = 1,3804 \times 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K} (= 1,3804 \times 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K})$$

**94. Het spel der moleculen.** Men kan uit de gevonden getallen allerlei andere aantallen moleculen afleiden.

De molaire massa van waterstof is 2,0156 (nieuwe schaal). Daaruit volgt voor het aantal moleculen in één gram waterstof:  $6,023 \times 10^{23} / 2,0156 = 2,987 \times 10^{23}/\text{gram}$ .

In een druppeltje water van  $1 \text{ mm}^3$  is het aantal moleculen  $N_A / (18,015 \times 10^3) = 3,34 \times 10^{19}$ . Stel dat deze druppel verdampt, zo, dat er in één seconde één miljoen moleculen uit het druppeltje verdwijnen. Dan duurt het  $3,34 \times 10^{13}$  seconden  $\approx 1$  miljoen jaren eer de hele druppel verdampt is! Zo kan men zich enigszins een voorstelling maken van het grote aantal moleculen. — Een voorbeeld ontleend aan Jeans' Kinetic Theory of Gases: een mens stoot bij elke uitademing ongeveer  $400 \text{ cm}^3$  lucht uit, dat is dus ongeveer  $400 \times N_L \approx 10^{22}$  moleculen. De gehele dampkring om de aarde bestaat uit ongeveer  $10^{44}$  moleculen. Eén molecuul verhoudt zich dus tot het aantal in één ademtucht, als het aantal in deze tot dat van de gehele aardatmosfeer. Stel nu dat de moleculen van de laatste adem die Julius Caesar uitblies, in de loop van de eeuwen over de gehele atmosfeer gelijkmatig verdeeld zijn. Dan nemen we bij elke inademing dus gemiddeld één molecuul daarvan in onze longen op. En verder, daar de menselijke long  $2000 \text{ cm}^3$  lucht bevat, is er een grote kans dat er bij iedere aardbewoner vijf moleculen van Caesars laatste ademtucht in verwijnen.

*Gemiddelde afstand tussen de moleculen van een gas.* Uit de waarde van  $N_L$  volgt voor deze gemiddelde afstand in een gas bij 1 atm en  $0^\circ\text{C}$ :

$$1/(2,687 \times 10^{19})^{-3} = 3,34 \times 10^{-7} \text{ cm}.$$

Op een hoogte van 100 km boven de aarde ( $P \approx 10^{-6}$  atm) is die afstand

$3 \times 10^{-5}$  cm. In de interstellaire ruimte is de afstand tussen de moleculen gemiddeld enige centimeters.

*Gemiddelde vrije weglengte van de gasmoleculen.* Zie § 80.

*Moleculaire massa.* Uiteraard is het nu ook eenvoudig om de massa van één molecuul uit te rekenen. De massa van een waterstofmolecuul volgt direct uit het aantal moleculen in één gram (zie boven):

$$m_{\text{H}_2} = 1/(2,987 \times 10^{23}) = 3,346 \times 10^{-24} \text{ gram}$$

en van een waterstofatoom:  $m_{\text{H}} = 1,673 \times 10^{-24}$  gram.

*Diameter van de moleculen.* Deze leiden we bij voorkeur af uit de gemeten waarden van de viscositeit  $\eta$ , waar in § 82 reeds op gewezen is. Zoals reeds eerder opgemerkt, is het begrip diameter van een molecuul een betrekkelijk begrip. De uit de viscositeit afgeleide waarden hebben betrekking op het model van de moleculen als simpele harde bollen. Enige voor dit model uit de gemeten viscositeit (bij 0°C) afgeleide waarden geeft de tabel.

DIAMETERS VAN GASMOLECULEN (in cm)

Eénatomig		Twee-atomig		Meer-atomig	
He	$2,18 \times 10^{-8}$	H <sub>2</sub>	$2,72 \times 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O	$4,66 \times 10^{-8}$
Ne	$2,60 \times 10^{-8}$	CO	$3,78 \times 10^{-8}$	NO <sub>2</sub>	$4,66 \times 10^{-8}$
Ar	$3,66 \times 10^{-8}$	N <sub>2</sub>	$3,78 \times 10^{-8}$	CO <sub>2</sub>	$4,66 \times 10^{-8}$
Kr	$4,16 \times 10^{-8}$	NO	$3,76 \times 10^{-8}$	CH <sub>4</sub>	$4,08 \times 10^{-8}$
Xe	$4,96 \times 10^{-8}$	O <sub>2</sub>	$3,62 \times 10^{-8}$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$7,50 \times 10^{-8}$
Hg	$6,26 \times 10^{-8}$	Cl <sub>2</sub>	$5,40 \times 10^{-8}$		

## OVERZICHT VAN IN DE WARMTELEER EN DE MOLECULAIRE THEORIE GEBRUIKTE EENHEDEN EN CONSTANTEN

### GEDEFINIEERDE EENHEDEN

$$1 \text{ dyne} = 10^{-5} \text{ N}$$

$$1 \text{ kgf} = 9,80665 \text{ N}$$

$$1 \text{ dyne/cm}^2 = 10^{-1} \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 10^6 \text{ dyne/cm}^2 = 10^5 \text{ N/m}^2 (\approx 750 \text{ mm Hg} \approx 0,987 \text{ atm})$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ N/m}^2 \text{ (normale of standaard-atmosfeer; zie blz. 10)}$$

$$1 \text{ at} = 1 \text{ kgf/cm}^2 = 98066,5 \text{ N/m}^2 \text{ (technische atmosfeer)}$$

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$1 \text{ cal}_{\text{IT}} = 4,1868 \text{ J (gedef.)}$$

$$1 \text{ joule} = 0,2388 \text{ cal}_{\text{IT}}$$

$$1 \text{ l} \cdot \text{atm} = 101,328 \text{ J} \text{ (} 1 \text{ l} = 1,000028 \text{ dm}^3 \text{)}$$

$$\text{viscositeit: eenheid in cgs-stelsel} = 1 \text{ poise (P)} = 1 \text{ dyne} \cdot \text{s/cm}^2 = 10^{-1} \text{ N} \cdot \text{s/m}^2$$

### CONSTANTEN

(molaire constanten volgens geünificeerde definitie; zie blz. 73)

Standaard molair volume van ideaal gas:

$$V_m = 22\,413,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Molaire gasconstante:

$$R = 8,31432 \text{ J/mol} \cdot \text{°K} = 1,98584 \text{ cal/mol} \cdot \text{°K}$$

Constante van Avogadro:

$$N_A = 6,02295 \times 10^{23}/\text{mol}$$

Constante van Boltzmann:

$$k = R/N_A = 1,38044 \times 10^{-16} \text{ erg/°K} = 1,38044 \times 10^{-23} \text{ J/°K}$$

Constante van Loschmidt = aantal moleculen in  $1 \text{ cm}^3$  ideaal gas bij  $0 \text{ °C}$  en  $1 \text{ atm}$ :

$$N_L = 2,687 \times 10^{19}/\text{cm}^3$$

massa waterstofatoom:

$$m_H = 1,67320 \times 10^{-24} \text{ gram}$$



## LITERATUUR

*Fenomenologische warmteleer*

- Roberts and Miller, *Heat and Thermodynamics* (London, 4th ed., 1951). — Een werk dat men zelden vergeefs zal raadplegen.
- Worthing and Halliday, *Heat* (London, 1948). — Speciaal voor experimentele aangelegenheden.
- Zemansky, *Heat and Thermodynamics* (New York, 4th. ed., 1957).
- Saha and Srivastava, *A Textbook of Heat* (Allahabad, 1931).
- Temperature, Vol. III, Part I, *Basic Concepts, Standards and Methods*; ed. by Brickwedde (New York, 1962).

*Kinetische gastheorie*

- Jeans, *Kinetic Theory of Gases* (Cambridge, 1940, vele herdrukken). — In dit fraaie werk wordt de kinetische gastheorie vanaf elementaire tot rigoureuze behandeling geleidelijk opgevoerd. Het is een meer fysisch georiënteerde bewerking van een ouder werk van Jeans: *Dynamical Theory of Gases* (4th ed., 1925).
- Loeb, *Kinetic Theory of Gases* (3rd ed., 1961, thans in Dover-publications).
- Kennard, *Kinetic Theory of Gases* (New York, 1938).
- Slater, *Introduction to Chemical Physics* (New York, 1939). — Grondige behandeling van tal van warmteverschijnselen, ook in de vaste stof, met volledig gebruik van de quantumtheorie.
- Chapman and Cowling, *The Theory of non-uniform Gases* (Cambridge, 1952). — Theorie van de transportverschijnselen op hoogste niveau.
- Cowling, *Molecules in Motion* (London, Hutchinsons University Library, 1950). — Semi-populair-wetenschappelijk, maar zeer instructief boekje.
- Perrin, *Les Atomes* (Paris, 1911; vele bijgewerkte herdrukken). — Voor de klassieke experimenten van Perrin.

De afleiding van de volume-correctie in de vergelijking van Van der Waals (§ 61, blz. 118–119) is gebaseerd op een kritisch artikel van Sauter, *Annalen der Physik*, 6 (1949), 59. Zie ook Sommerfeld, *Thermodynamik und Statistik* (1952), 185.

## REGISTER

- Absolute nulpunt 16, 62  
absolute temperatuurschaal 14-15, 60-  
adiabatisch proces 37, 47-48  
adiabatische wand 3  
Andrews 125  
arbeid 29-  
— afh. van weg 32  
— bij fase-overgang 35, 140  
— isotherm. proces 34, 35, 75  
— quasi-stat. proces 31  
atmosfeer, standaard- 10  
atomaire massa, geünif. 73  
atoom, aangeslagen 113  
atoomgewicht 73  
atoommassa, relatieve 73  
atoomwarmte 90-  
attractie van wand 123-  
attractiekrachten 119  
attractiesfeer 120  
Avogadro, wet van 72  
— constante van 73, h. X  
avogadroschaal 13-14, 61-62
- Ballon, opw. kracht 112  
barometrische hoogteform. 109-110  
bellenvat 131  
Boltzmann, constante 74, 102, 175  
— verdelingswet 111  
boltzmannverdeling 108, 110  
boltzmannfactor 111  
Born 152  
Boyle, wet van 18, 72  
Boyle en Gay-Lussac, wet van 22, 72, 74  
boyletemperatuur 115  
brownbeweging 166, 169-, 173-
- Calorie 23  
celsiusschaal 15  
Clément en Désormes 51-  
coëxistentiegebied 126, 135-  
cohesiedruk 117, 144-  
cohesiekrachten 91, 121  
compressibiliteit 26-27  
compressiemodulus 27  
covolume 119
- Dalton, wet van 72  
dampgebied 127  
diathermane wand 4  
dichtheid, kritieke 125, 127  
diffusie 146  
dopplerverschuiving 108  
driftimpulsie 154, 159  
driftsnelheid 154  
druk, gereduceerde 134  
— kritieke 125, 132-  
— meetbare 122  
— oorzaak 64-, 67-, 121  
— tripelpunts- 139  
Dulong en Petit, regel v. 59, 90-91
- Eerste hoofdwet 41-, 65  
effusie 78-  
effluxie 78-  
Einstein 166, 169  
equipartitiewet 71, 79, 83-85, 173  
evenwicht, dynamisch 143  
— thermisch 5, 6
- Fase 126-  
fase-overgang 126-, 137-
- Gas, ideaal → ideaal g.  
— reëel → reëel g.  
gasconstante, molaire 22  
gasgebied 127  
gaskinetische temp. 73  
gasmodel, moleculair 66-  
gasthermometer 12-, 62  
Gay-Lussac 16, 26, 43  
geluidssnelheid 54-, 77-78  
Giauque 11

- graad Celsius 10  
 — Kelvin 11  
 graad van vrijheid 84  
 Graham 80  
 grenslaag 120, 141-142
- Haltermodel 82, 85  
 hoofdwet, nulde 5  
 — eerste 41-
- Ideaal gas 14, 18, 21, 114  
 ideale gasschaal 14, 61-62  
 inwendige energie 37, 38, 40, 43, 64-  
 inwendige wrijving → viscositeit  
 isobaar 9  
 isochoor 9  
 isochorisch proces 136  
 isopiëst 9  
 isotherm 7, 114, 115, 125, 128-  
 — corresp. 7  
 — ideaal gas 18-
- Joule, mech. warmte-eq. 38, 39  
 — vrije expansie 43-, 48-49, 75
- Kamerlingh Onnes 25, 115, 135  
 kelvinschaal 14, 60-  
 kinetische en., gemidd. 74, 102  
 Knudsen 80  
 kooklijn 138  
 kooktemperatuur 127  
 kringloop 33  
 kritiek punt 126-  
 kritieke grootheden 125-, 132-  
 Krönig, berekening van 69  
 Kundt 56
- Langevin 170  
 Loschmidt, constante 168, 174
- Maxwell, regel van 130  
 — snelheidsverdeling 95-  
 — — exp. verificatie 107  
 — — en dampspanning 142  
 Mayer, Robert 46  
 mechanisch warmte-eq. 38-40  
 metastabiele toestand 131  
 Millikan 173-174  
 molecuul 63-  
 — diameter 118, 147, 157, 167, 176  
 — rotatie 81-  
 — vibratie 82-, 86  
 molecuuldichtheid 119  
 molecuulmassa, relatieve 73  
 moleculaire snelheid 76-
- Nulde hoofdwet 5  
 nulpunt, absolute 16, 62  
 nulpuntsenergie 16
- Onderkoelde damp 131  
 overeenstemmende toestanden 135  
 overgangswarmte 139-140  
 oververhitte damp 131  
 oververzadigde damp 131
- Perrin 166, 169, 172-173  
 poise 164  
 Poiseuille, wet van 162  
 Poisson, verg. van 48  
 potentiaalstoep 141-142  
 quasi-statistisch proces 30  
 quantumtheorie 88-
- Reëel gas 114, 124-, 132-  
 Rinkel, methode van 54  
 rotatie v. moleculen 81-  
 Rùchhardt, methode v. 52-  
 ruis 174
- Smeltlijn 138  
 snelheid, gemiddelde 68, 76, 106  
 — gem. kwadraat 68  
 — middelbare 76, 105-106  
 — waarschijnlijkste 104  
 snelheidsruimte 95-  
 snelheidsverdelingswet 95  
 soortelijke warmte 45-, 57-, 80-, 85-  
 — exp. bepaling 49-  
 — éénat. gas 57, 81, 89  
 — twee-at. gas 57, 81, 85, 90  
 — meer-at. gas 57, 90  
 — vaste stoffen 59, 90-91  
 — vloeistoffen 59  
 — en temp. 59, 86-  
 — en quantumtheorie 88-  
 spanningscoëff. 27  
 spectrumlijn, breedte 108  
 statistische verdeling 94  
 Stern, exp. van 107  
 stollen 137

- stoompunt 10  
 sublimatielijijn 138  
 sublimeren 137
- Temperatuur 1—  
 — definitie 7, 8  
 — gaskinetische 73—  
 — gereduceerde 134  
 — kritieke 125, 140  
 temperatuurschaal 8—  
 — empirische 15  
   → absolute schaal  
   → avogadroschaal  
   → celsiusschaal  
   → ideale gasschaal  
   → kelvinschaal  
 thermisch evenwicht 5, 6  
 thermische grootheid 25  
 thermometer 8  
 — kwik-in-glas 1—  
 — gastherm. 12—  
 — weerstandsth. 17  
 — thermo-element 17  
 toestandsgrootheid 4  
 toestandsvergelijking 24—  
 — ideaal gas 24—  
 — v.d. Waals 24, 114—, 122—  
 — gereduceerde 134  
 transportverschijnselen 146—  
 — algemene theorie 158—  
 tripellijn 138–139  
 tripelpunt 11, 138–139  
 — van water 11, 20  
 tripelpuntsdruk 139  
 tweefasensysteem 135—
- Uitzettingscoëff. 26
- Van der Waals  
 — constanten 122—, 167  
 — toestandsverg. 24, 114—, 122—  
 — — gereduceerde 134  
 vanderwaalsgas 127—, 132—  
 verdamping, 140—  
 verdampingswarmte 139, 143  
 verdelingswet → Maxwell  
 — → Boltzmann  
 — van energie 107  
 verdichting 124—  
 verzadigingsdruk 127, 143  
 vibratie moleculen 82—  
 viriaalcoëff. 19  
 viriaalvergelijking 19  
 viscositeit 146, 153—, 159, 161, 162  
 — en druk 156  
 — en temp. 156–157  
 vloeistofgebied 127  
 volume, gereduceerd 134  
 — kritiek 125  
 volumecorrectie 118–119, 133, 167  
 vrije weglengte 146—, 151  
 — verdeling 149–150  
 — exp. onderzoek 152  
 vrijheidsgraad 84
- Wand, adiabatische 3  
 — diathermane 4  
 warmte 41–42  
 — soortelijke → soortelijke w.  
 warmtecapaciteit 45—  
 — molaire 47  
 warmtegeleiding 146, 160—  
 weerstandsthermometer 17  
 wilsonvat 131
- IJspunt 10

