

Hoofdstuk I.

UITZETTING van VASTE STOFFEN EN VLOEISTOFFEN

bij VERWARMING.

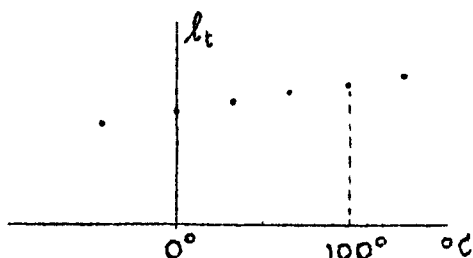
In de "eerste ronde" hebben we de uitzetting van vaste stoffen en vloeistoffen reeds uitvoerig behandeld. We beperken de beschouwing nu tot een korte samenvatting van het reeds behandelde, en geven verder enige aanvullingen.

Deel A. VASTE STOFFEN.

§ 1. Lineaire uitzetting.

punt 1) De proef van Musschenbroek.

a) De lengte van een staaf als functie van de temperatuur.



We nemen een staaf van een of andere (vaste) stof, en brengen deze achtereenvolgens op verschillende temperaturen.

Bij elke van deze temperaturen METEN we de LENGTE VAN DE STAAF.

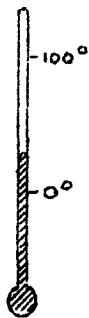
De gevonden lengte-waarden l_t tekenen we aan in een coördinatenstelsel waar in l_t de ORDINAAT en de temperatuur de ABSCIS is.

Elke l_t -meting van de staaf levert ons dus "een puntje" op in de grafiek.

DE VRAAG IS NU om de rechte of kromme lijn te construeren waar deze puntjes op liggen, en van deze curve de analytische vergelijking te bepalen.

OP DEZE WIJZE BEPALEN WE DUS EMPIRISCH DE LENGTE VAN DE STAAF ALS FUNCTIE VAN DE TEMPERATUUR.

We METEN DE TEMPERATUUR met een KWIKTHERMOMETER volgens de temperatuur-SCHAAL van CELSIUS in z.g. "graden-CELSIUS".



De BASIS-TEMPERATUREN van deze schaal zijn 0°C en 100°C . Deze basistemperaturen worden als volgt GEDEFINIEERD: 0°C is de temperatuur van SMELTEND IJS onder een druk van 76 cm. kwik;

100°C is de temperatuur waarbij de MAXIMUM SPANNING van WATERDAMP 76 cm. kwik is.

Het "merkteken 0° " op de thermometer geeft dus de stand van het kwikniveau in de capillaire buis aan als de thermometer GEHEEL in normaal smeltend ijs gedompeld is; het "merkteken 100° " geeft de stand van het kwikniveau

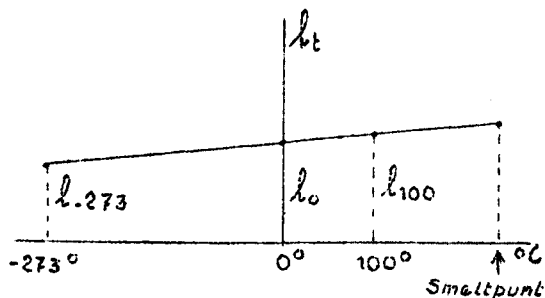
in de capillaire buis aan als de thermometer GEHEEL, dus met reservoir EN steel, is opgehangen in DE DAMP van normaal kokend water.

De afstand tussen de merktekens 0° en 100° op de thermometer is in honderd GELIJKE delen verdeeld. Deze schaalverdeling is boven 100° en onder 0° voortgezet.

We zeggen, dat de temperatuur b.v. 40°C . is als de kwikdraad tot het merkteken 40 reikt; we zeggen, dat de temperatuur èèn graad Celsius stijgt, als de kwikdraad èèn schaaldeel langer wordt, onverschillig waar dit schaaldeel ligt op de thermometer.

RESULTAAT VAN DE PROEF.

DE EMPIRISCHE GRAFIEK IS - binnen de VOOR ONS GELDENE NAUWKEURIGHEIDS - GRENZEN - EEN RECHTE LIJN met een (zeer kleine) POSITIEVE richtings - coëfficiënt.



Binnen de voor ons geldende nauwkeurigheidsgrenzen mogen we aannemen, dat de grafiek een rechte lijn BLIJFT voor het hele temperatuur-interval waarvoor de stof vast is; dus van -273°C . tot aan het smeltpunt (bij de heersende druk).

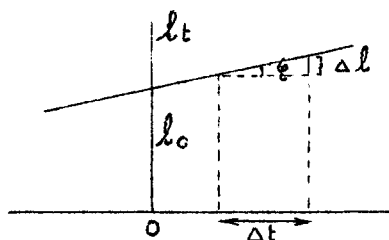
N.B. De grafiek gaat NIET door het punt -273°C . op de temperatuuras.

CONCLUSIE: I DE LENGTE VAN DE STAAF IS EEN LINEAIRE FUNCTIE VAN DE TEMPERAATUUR.

II De staaf wordt bij iedere graad verwarming met EENZELFDE STUK langer, onverschillig waar deze graad ligt op de thermometer.

Dit stuk duiden we aan door Δl PER GRAAD.

III



De lengtevermeerdering Δl die deze staaf krijgt bij verwarming over Δt graden is r.e. met Δt .

Dus:

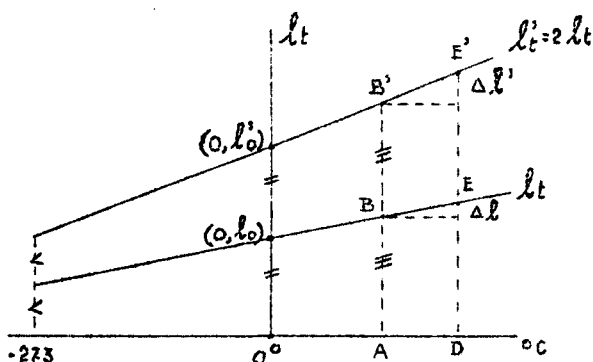
$$\Delta l = (\Delta l_{\text{PER GRAAD}}) \cdot \Delta t$$

Opmerking: Uit de figuur volgt:

$$\Delta l_{\text{PER GRAAD}} = \frac{\Delta l}{\Delta t} = \text{tg } \phi = \text{richtingscoëff. van de rechte lijn.}$$

b) Waar hangt $\Delta l_{\text{PER GRAAD}}$ van af?

a) We herhalen bovenstaande proef met een andere staaf VAN DEZELFDE STOF, die bij 0°C . b.y. twee maal zo lang is als de staaf van de vorige proef, dus $l'_0 = 2l_0$.



De empirische grafiek is natuurlijk weer een rechte lijn. Deze gaat nu echter door het punt $(0, l'_0)$ en is zo gericht, dat voor iedere waarde van t :

$$l'_t = 2l_t$$

Merk op, dat de lijn l'_t NIET EVENWIJDIG loopt aan l_t .

Voor de verwarming van $A \rightarrow D$ volgt nu:

$$\begin{aligned} DE' &= 2 DE \\ AB' &= 2 AB \\ \hline \Delta l' &= 2 \Delta l \end{aligned}$$

Algemeen: Is $l'_0 = n \cdot l_0$, dan geldt voor de verwarming over eenzelfde aantal graden, Δt :

$$\Delta l' = n \cdot \Delta l$$

Dus ook:

$$\frac{\Delta l'}{\Delta t} = n \cdot \frac{\Delta l}{\Delta t}$$

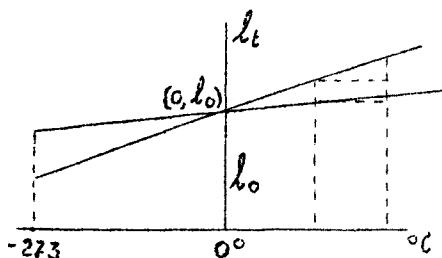
dus:

$$\Delta l'_{\text{PER GRAAD}} = n \cdot \Delta l_{\text{PER GRAAD}}$$

Wordt l_0 dus n x zo groot genomen, dan wordt de lengtevermeerdering per graad ook n x zo groot.

Conclusie: De lengtevermeerdering per graad is recht evenredig met de lengte die de staaf heeft bij 0°C .

- β) We herhalen de proef met staven VAN VERSCHILLENDE STOFFEN die bij 0° C. DEZELFDE LENGTE hebben.



De grafieken zijn rechte lijnen door $(0, l_0)$; voor iedere stof heeft de rechte een andere positieve richtingscoëfficiënt. Conclusie: $\Delta l_{\text{PER GRAAD}}$ is nog afhankelijk van een (positieve) FACTOR DIE ALLEEN DOOR DE SOORT VAN DE STOF BEPAALD WORDT.

RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK b:

- $\Delta l_{\text{PER GRAAD}}$ is: 1°) recht evenredig met l_0 .
2°) afhankelijk van een (positieve) factor, die alleen door de SOORT VAN DE STOF bepaald wordt.

Stellen we deze factor voor door de letter α , dan volgt:

$$\Delta l_{\text{PER GRAAD}} = l_0 \cdot \alpha$$

α noemt men de LINEAIRE UITZETTINGS-COEFFICIENT VAN DE STOF.

- c) EINDCONCLUSIE uit de proef van Musschenbroek.

- 1°) De lengte van een staaf is een LINEAIRE FUNCTIE van de temperatuur.
2°) $\Delta l_{\text{PER GRAAD}} = l_0 \cdot \alpha$ ($\text{tg } \phi = l_0 \cdot \alpha$)
3°) Bij verwarming over Δt graden is:
$$\Delta l = l_0 \cdot \alpha \cdot \Delta t$$

- punt 2) Nadere beschouwing van de lineaire uitzettingscoëfficiënt van een stof.

- a) De lineaire uitzettingscoëff. van een stof (α) is een GROOTHEID MET EEN DIMENSIE.

Immers:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta t} \rightarrow [\alpha] = \left[\frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta t} \right] = \frac{\text{lengte}}{\text{lengte} \cdot \text{graad}} = \frac{1}{\text{graad}} \left(= \frac{\text{verh.getal}}{\text{graad}} \right)$$

Opmerkelijk is, dat in de dimensie van α geen lengte voorkomt, alleen graad.

Voor de getallenwaarde van α doet het dus niets ter zake of de lengte van de staaf is uitgedrukt in cm, m, dm, enz.

Het doet voor de getallenwaarde van α WEL ter zake, of Δt is uitgedrukt in graden C, graden Fahrenheit enz.

- b) De definitie van α "in woorden".

In de eerste ronde hebben we α aldus gedefiniëerd:

De lineaire uitzettingscoëfficiënt van een stof is het getal dat aangeeft met hoeveel cm. een staaf van die stof, die bij 0° C een lengte heeft van één cm, langer wordt als men de staaf één graad Celsius verwarmt.

In verband met hetgeen we over de dimensie van α gezegd hebben, is het correcter om α als volgt te definiëren:

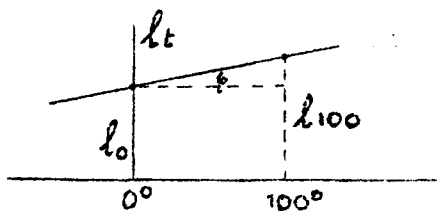
De lineaire uitzettingscoëfficiënt van een stof is de FACTOR die aangeeft MET WELK GEDEELTE VAN DE LENGTE BIJ 0° C. een staaf van die stof langer wordt PER GRAAD CELSIUS verwarming.

- c) Vraag: Wat wil zeggen $\alpha_{\text{ijzer}} = 0,000012$.

Antw.: Dat een ijzeren staaf per graad C. verwarming met het $\frac{12}{1000000}$ deel van zijn lengte bij 0° C. langer wordt.

Vraag: Bepaal α_{ijzer} proefondervindelijk.

Antw.: Volgens de proef van Musschenbroek.



Deel I: Bepaal van een ijzeren staaf l_0 en l_{100}

Deel II: Bepaal uit de grafiek $\text{tg } \phi$.

Deel III: $\text{tg } \phi = l_0 \cdot \alpha$

Vraag: Waarom juist l_0 en l_{100} , waarom b.v. niet l_{30} en l_{60} ?

Antw.: Omdat alle thermometers geijkt zijn voor 0° en 100° .

punt 3) FORMULES.

$$\text{I } \Delta l = l_0 \cdot \alpha \cdot \Delta t$$

$$\text{II } l_t = l_0(1 + \alpha t)$$

$$\text{III } l_{t_1} : l_{t_2} = (1 + \alpha t_1) : (1 + \alpha t_2)$$

In deze formules is t uitgedrukt volgens de temperatuurschaal van Celsius;

in welke eenheid l is uitgedrukt doet niets ter zake, mits in beide leden van een vergelijking dezelfde lengte-eenheid gebruikt wordt.

punt 4) De metaal - thermometer.

§ 2) De Kubieke uitzetting.

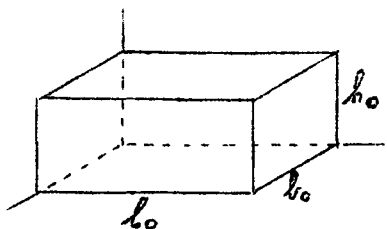
punt 1) De proef van 's Gravesande.

Conclusie: 1°) Een lichaam zet bij verwarming in alle richtingen uit.

2°) Een HOL lichaam zet NAAR BUITEN uit, alsof het massief was.

punt 2) De kubieke uitzettingscoëfficiënt van een vaste stof.

a)



Gegeven, een balk bij 0° C ; l_0 ; b_0 ; h_0 ;
Gevraagd: V_t .

Oplossing:

$$V_t = l_t \cdot b_t \cdot h_t$$

$$V_t = l_0 \cdot b_0 \cdot h_0 (1 + \alpha t)^3$$

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t)^3$$

$$V_t = V_0 + 3\alpha V_0 \cdot t + 3\alpha^2 V_0 t^2 + \alpha^3 V_0 t^3$$

De termen $3\alpha^2 V_0 t^2$ en $\alpha^3 V_0 t^3$ zijn voor de lichamen met de afmetingen waar wij al-tijd mee te maken zullen hebben, zo klein, dat ze aan iedere praktische meting ontsnappen; bij een natuurkundige meting is het, alsof deze termen er gewoonweg niet zijn.

De NATUURKUNDIGE waarde van V_t is dus:

$$V_t = V_0 + 3\alpha V_0 \cdot t$$

b) Bovenstaande afleiding is alleen geldig voor een massieve balk. Een WILLEKEURIG GEVORMD LICHAAM kan men zich opgebouwd denken uit (eventueel) infinitesimaal kleine balken.

V_0 van dit lichaam is dan de som van de volumina van deze balken bij 0° .

V_t van dit lichaam is dan de som van de volumina van deze balken bij t° .

Dus:

$$V_t = \sum (V_0^n + 3\alpha V_0^n t) = (\sum V_0^n) + 3\alpha (\sum V_0^n) \cdot t = V_0 + 3\alpha V_0 \cdot t$$

Conclusie: Voor een willekeurig gevormd hol of massief lichaam geldt eveneens:

$$V_t = V_0 + 3\alpha \cdot V_0 \cdot t$$

V is hierin het volume dat door het materiaal van het lichaam wordt ingenomen.

c) Uit bovenstaande formule volgt:

1°) Het volume van een lichaam is een LINEAIRE FUNCTIE van de temperatuur.

$$2^{\circ}) \Delta V_{\text{PER GRAAD}} = 3\alpha V_0$$

$$3^{\circ}) \Delta V = 3\alpha V_0 \cdot \Delta t$$

Het product 3α stelt men voor door èèn letter: γ
 γ noemt men de KUBIEKE UITZETTINGS COEFFICIENT van de gegeven stof.

Conclusie:

$$\begin{aligned} V_t &= V_0 + \gamma V_0 t = V_0 (1 + \gamma t) \\ \Delta V_{\text{PER GRAAD}} &= V_0 \cdot \gamma \\ \Delta V &= V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta t \\ \gamma &= 3\alpha \end{aligned}$$

$$d) \gamma = \frac{\Delta V}{V_0 \cdot \Delta t}$$

De dimensie van γ is dus $[\gamma] = \frac{\text{volume}}{\text{vol.} \times \text{graad}} = \frac{l}{\text{graad}} (= \frac{\text{verhoud.getal}}{\text{graad}})$

Overeenkomstig deze dimensie moet de DEFINITIE van γ luiden:
Onder de kubieke uitzettingscoëfficiënt van een stof verstaat men de FACTOR die aangeeft MET WELK GEDEELTE VAN HET VOLUME bij 0° C. het volume van een lichaam van deze stof groter wordt PER GRAAD CELSIUS verwarming.

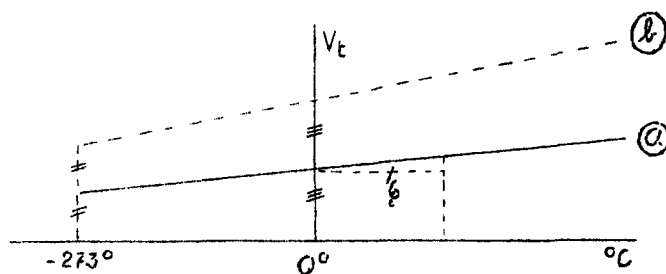
punt 3) FORMULES.

$$\text{I } \Delta V = V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta t$$

$$\text{II } V_t = V_0 (1 + \gamma t)$$

$$\text{III } V_{t_1} : V_{t_2} = (1 + \gamma t_1) : (1 + \gamma t_2)$$

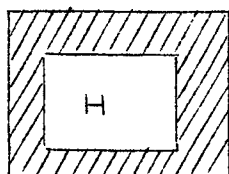
punt 4) GRAFIEK.



ad (a) richtingscoëfficiënt = $\text{tg } \phi = \frac{\Delta V}{\Delta t} = V_0 \cdot \gamma$

ad (b) lichaam van dezelfde stof waarvan $V_0^b = 2V_0^a$

punt 5) De HOLTE in een lichaam.



H is het volume van een holte in een lichaam; de kubieke uitzettingscoëfficiënt van het materiaal waaruit het lichaam bestaat is γ_{lich} .

Dan is:

$$H_t = H_0 (1 + \gamma_{\text{lich}} \cdot t)$$

De holte wordt dus groter, alsof de holte "gemaakt was" van de stof waaruit de wand van de holte bestaat.

punt 6)

punt 6) De soortelijke MASSA van een stof als functie van de temperatuur.

Definitie: Onder de soortelijke massa van een stof bij een gegeven temperatuur verstaat men de MASSA PER VOLUME-EENHEID bij die temperatuur.

Uit deze definitie volgt:

$$S_t = \frac{M}{V_t} = \frac{V_o \cdot S_o}{V_o(1 + \gamma t)} = \frac{S_o}{1 + \gamma t}$$

Dus:

$$S_t = \frac{S_o}{1 + \gamma t}$$

De soortelijke massa wordt in het stelsel van Giorgi uitgedrukt in: $\frac{\text{kg}^*}{\text{m}^3}$

Opmerking: $1 \frac{\text{kg}^*}{\text{m}^3} = 1 \frac{\text{gr}^*}{\text{dm}^3} = 1 \frac{\text{gr}^*}{\text{L}}$

punt 7) Sommen.

punt 8) Opmerking. In bovenstaande theorie van de kubieke uitzetting hebben we stilzwijgend verondersteld, dat de beschouwde stof IN IEDEERE RICHTING DEZELFDE LINEAIRE UITZETTINGS COEFFICIENT heeft.

Bij kristallen is dit b.v. niet altijd het geval. We gaan daar niet verder op in.

Deel B. VLOEISTOFFEN.

1. De uitzetting van vloeistoffen in het algemeen.

punt 1) Proef.

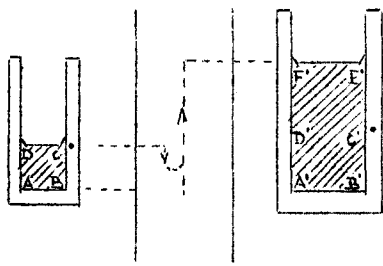


fig.I fig.II fig.III
vòòr de proef tijdens na de proef

In een glazen vat (fig I) gieten we bij kamertemperatuur een hoeveelheid van een of andere vloeistof.

Het merkteken (.) geeft de stand van het vloeistofoppervlak aan.

We gaan nu het glazen vat en de vloeistof verwarmen. Dit doen we door het vat in water van b.v. 80° te steken. We zien (fig.II) het vloeistofniveau aanvankelijk dalen, een laagste stand bereiken en daarna duidelijk waarneembaar stijgen.

De verklaring van de aanvankelijke niveau-daling is de volgende:

Wegens het grote contact-oppervlak met het warme water, wordt de glasmassa van de wand snel verwarmd en zet gelijktijdig uit. De aan de binnenkant van de wand rakende vloeistoflaag wordt dus ook snel verwarmd en zet ook uit. Daar een vloeistof echter een slechte warmtegeleider is duurt het nu nog even voordat het inwendige van de vloeistof overal de hogere temperatuur heeft aangenomen.

Aanvankelijk zal dus de "holte vergroting" van het glazen vat groter zijn dan de "partiële" uitzetting van de vloeistof, met het gevolg, dat het vloeistof-niveau aanvankelijk daalt.

Als er temperaturevenwicht is ingetreden (fig.III) staat het vloeistofniveau veel hoger dan het merkteken op de glaswand (.)

Uit deze proef trekken we DRIE conclusies:

Conclusie I Vloeistoffen zetten in het algemeen uit bij verwarming.

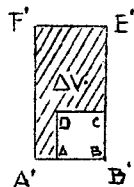
Conclusie II Vloeistoffen zetten in het algemeen VEEL MEER uit dan een gelijk beginvolume glas (of een andere vaste stof) bij dezelfde verwarming uitzet.

Immers: De "holte" ABCD wordt bij verwarming groter
ALSOF DEZE "GEMAAKT WAS" VAN HET MATERIAAL
WAARUIT DE WAND BESTAAT.

Zette de vloeistof dus evenveel uit als het materiaal van de wand, dan zou het vloeistofniveau aan het einde van de proef ter hoogte van C'D' gestaan hebben. Welnu: het staat dan beduidend veel hoger.

Dus zet een vloeistof in het algemeen veel meer uit dan glas, dus ook meer dan een andere ^{vaste} stof, want de uitzetting van glas is van dezelfde grootte-orde als die van de andere vaste stoffen.

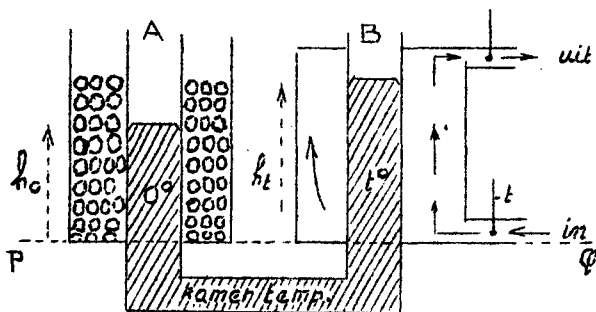
Conclusie III De WARE uitzetting van de gegeven hoeveelheid vloeistof bij de gegeven verwarming is $\Delta V = V_{A'B'E'F'} - V_{ABCD}$



Bij de bepaling van ΔV van een hoeveelheid vloeistof, mag men NIET ALLEEN AFGAAN OP DE STIJGING VAN HET VLOEISTOFNIVEAU IN HET VAT, MAAR MEN MOET DAN OOK REKENING HOUDEN MET DE KUBIEKE UITZETTING VAN HET VAT, m.a.w. men moet bij de uitzetting van een hoeveelheid vloeistof onderscheid maken tussen de WARE en de SCHIJNBARE uitzetting.

punt 2) De proef van Dulong (1785-1838) en Petit (1791-1820)

zie blz. 8.

punt 2) De proef van Dulong (1785 - 1838) en Petit (1791 - 1820)

A en B zijn twee communicerende vaten die met een en dezelfde vloeistof gevuld zijn.

A is voor het deel dat boven het horizontale vlak PQ uitsteekt omgeven door een mantel van SMELTEND IJS.

B is voor het gedeelte dat boven PQ uitsteekt omgeven door een mantel waardoor water van bekende temperatuur of stoom van 1 atm. stroomt. De temperatuur van het stromende water wordt gemeten met een kwikthermometer.

Ten gevolge van de temperatuursverschillen van de boven PQ uitsteken de vloeistofkolommen zullen de niveaus in de vaten A en B niet even hoog staan.

De hoogten van deze vloeistofkolommen zijn resp. h_o en h_t . Volgens de wet der communicerende vaten geldt nu:

$$h_o \cdot S_o = h_t \cdot S_t$$

De breedte van de vaten doet hierbij niets ter zake!

Daar $S = \frac{M}{V}$, kunnen we deze vergelijking omwerken:

$$\frac{h_o \cdot M}{V_o} = \frac{h_t \cdot M}{V_t}$$

$$\text{dus: } \frac{h_o}{V_o} = \frac{h_t}{V_t}$$

$$\text{of: } V_t = V_o \cdot \frac{h_t}{h_o}$$

Hierin is V_t het volume bij $t^\circ \text{C}$. van een hoeveelheid vloeistof die bij 0°C . het volume V_o heeft.

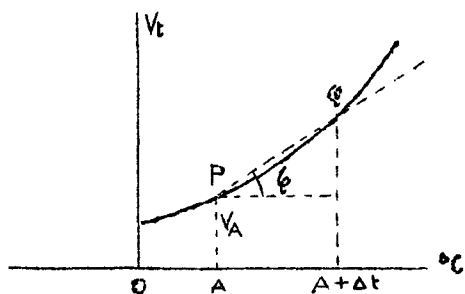
Bepalen we nu de waarden van $\frac{h_t}{h_o}$ voor zeer veel verschillende temperaturen, dan kunnen we met bovenstaande formule de EMPIRISCHE GRAFIEK construeren van V_t als functie van de temperatuur, gemeten in $^\circ \text{C}$.

HET BELANG VAN DE PROEF VAN DULONG EN PETIT BESTAAT HIERIN, DAT BIJ DEZE PROEF DE KUBIEKE UITZETTING VAN DE COMMUNICERENDE VATEN ZELF NIETS TER ZAKE DOET.

De aldus verkregen grafiek geeft dus het WARE volume van een hoeveelheid vloeistof als functie van de temperatuur.

punt 3) De EMPIRISCHE GRAFIEK van het WARE volume van een gegeven hoeveelheid vloeistof als functie van de temperatuur in $^\circ \text{C}$. is in het algemeen GEEN RECHTE LIJN.

Bij vloeistoffen die niet lineair uitzetten kan men dus niet spreken van DE kubieke uitzettingscoëfficiënt, wel van de GEMIDDELDE KUBIEKE UITZETTINGSCOEFFICIENT VOOR EEN BEPAALD TEMPERATUUR INTERVAL.



De gemiddelde kubieke uitzettingscoëfficiënt voor het temp.interval $A \rightarrow A + \Delta t$ wordt dan gedefinieerd door de formule:

$$\text{tg } \phi = V_A \cdot \gamma \text{ gemiddeld}$$

Dus:

$$\frac{V_{A+\Delta t} - V_A}{\Delta t} = V_A \cdot \gamma \text{ gemiddeld}$$

$$\text{Dus: } \boxed{V_{A+\Delta t} = V_A (1 + \gamma \text{ gemidd.} \cdot \Delta t)}$$

Voor dit temp.interval doet men dan alsof de grafiek van de ware uitzetting samenvalt met de rechte lijn PQ (-----)

Gevraagd: Bepaal γ gemiddeld voor het temp. interval $0^\circ \rightarrow 100^\circ$ door een proef.

Oplossing: Dan is $A = 0$, $\Delta t = 100$, $V_A = V_0$ en $V_{A + \Delta t} = V_{100}$

$$\text{Dus: } V_{100} = V_0 (1 + \gamma_{\text{gem.}} \cdot 100)$$

Volgens de proef van Dulong en Petit is:

$$V_{100} = V_0 \cdot \frac{h_{100}}{h_0}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{h_{100}}{h_0} = 1 + \gamma_{\text{gem.}} \cdot 100 \\ \text{hieruit volgt } \gamma_{\text{gemidd.}} \end{array} \right\}$$

punt 4) Voor vloeistoffen die bij 0° in vloeibare toestand verkeren en lineair uitzetten, wordt γ hetzelfde gedefinieerd als voor vaste stoffen.

Voor deze vloeistoffen gelden dus ook dezelfde formules als voor de kubieke uitzetting van vaste stoffen, maar nu natuurlijk voor het temperatuur-interval waarin de stof vloeibaar is.

Ook geldt dan:

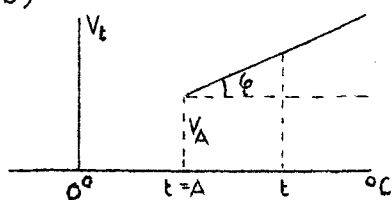
$$S_t = \frac{S_0}{1 + \gamma t}$$

punt 5) Opmerkingen.

a) BIJ DE SOMMEN DOEN WE ALSOF ALLE VLOEISTOFFEN LINEAIR UITZETTEN.

We spreken dan dus alleen van DE kubieke uitzettingscoëfficiënt.

b)



Voor een stof waarvan $t = A$ het smeltpunt is, en die in vloeibare fase lineair uitzet, wordt γ weer gedefinieerd door de formule:

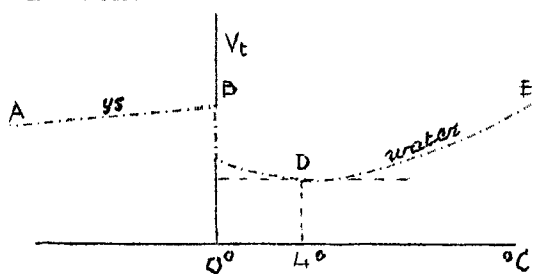
$$\text{tg } \phi = V_A \cdot \gamma$$

Voor het ware volume van de vloeistof geldt dan:

$$V_t = V_A \{1 + \gamma (t - A)\} \quad \text{waarbij } t > A$$

2. Bijzondere vloeistoffen.

a) WATER.



Zoals we al in de eerste ronde gezien hebben krimpt water van $0^\circ \rightarrow 4^\circ$ in, om daarna vanaf 4° weer uit te zetten tot aan het kookpunt.

Noch de inkrimping, noch de uitzetting is lineair, zelfs niet bij een voor ons geldende benadering!

Opgave: Teken in bovenstaande figuur gekleurd de grafiek voor dezelfde gewichtshoeveelheid H_2O voor een hogere druk dan 1 atm.

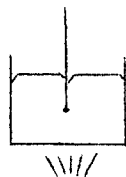
b) KWIK.

KWIK ZET VAN ALLE VLOEISTOFFEN HET MEEST LINEAIR UIT, ALS DE TEMPERA-
TUUR GEMETEN WORDT MET EEN KWIKTHERMOMETER.

Dit is trouwens ook te verwachten, want de temperatuurschaal op de kwikthermometer is, afgezien van de welhaast te verwaarlozen uitzetting van het glas, geheel aangepast aan de uitzetting van kwik.

We kunnen, als we de uitzetting van het glas verwaarlozen, zeggen, dat kwik PER DEFINITIE lineair uitzet als de temperatuur van het door verwarming uitzettende kwik met een KWIKTHERMOMETER gemeten wordt.

Immers: Stel dat een hoeveelheid kwik verwarmd wordt en dat we de temperatuur meten met een kwikthermometer WAARVAN WE EVEN AANNEMEN DAT HET GLAS NIET UITZET. Stel verder, dat de meting van de temperatuur begint als het kwikniveau in de capillaire

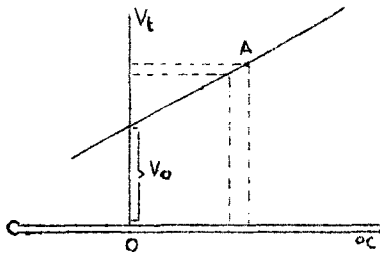


buis bij merkteken 0 staat. We zien de kwikdraad in de capillaire buis langer worden. We wachten tot deze èèn schaaldeel langer geworden is, dus tot het kwik

in de thermometer met een bepaald deel van zijn volume bij 0° is uitgezet, en zeggen dan, dat de temperatuur één graad is gestegen. Maar het kwik in de bak is in deze wachttijd met DAT ZELFDE DEEL van zijn volume bij 0° uitgezet.

We wachten dan weer tot de kwikdraad in de capillaire buis weer een schaaldeel langer geworden is, dus tot het kwik in de thermometer weer met datzelfde deel van zijn volume bij 0° is uitgezet, en zeggen dan, dat de temperatuur weer één graad gestegen is.

Maar het kwik in de bak is in de onderhavige wachttijd ook weer met DATZELFDE DEEL van zijn volume bij 0° uitgezet.
enz.



Zo vaak dus de kwikdraad in de capillaire buis één schaaldeel langer wordt, d.w.z. zo vaak dus het kwik in de thermometer met een zeker deel van zijn volume bij 0° uitgezet, zovaak zet het kwik in de bak met DAT ZELFDE DEEL van zijn volume bij 0° uit. Het punt A beschrijft dus in de grafiek een RECHTE LIJN.

Conclusie: De uitzetting van kwik is bij zeer grote benadering een lineaire functie van de temperatuur, als men onder de temperatuur het getal verstaat dat door een KWIK-THERMOMETER wordt aangewezen.

Opmerking: Hadden we de temperaturen gemeten met b.v. een WATER-thermometer, dan hadden we voor de empirische V_t -grafiek van een hoeveelheid WATER OOK een RECHTE LIJN gevonden. In dat geval zou de V_t -grafiek van een hoeveelheid KWIK een GEBOGEN LIJN zijn geweest.

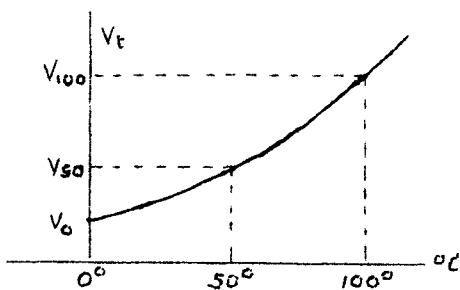
§ 3. Vloeistof-thermometers.

punt 1) Alle vloeistofthermometers zijn geijkt voor 0° C en 100° C. Bij deze temperaturen wijzen ALLE vloeistofthermometers dus HETZELFDE getal aan. De afstand tussen de merktekens 0° en 100° is bij alle vloeistofthermometers verdeeld in HONDERD GELIJKE DELEN.

Opmerking: Hierbij is stilzwijgend verondersteld, dat het kookpunt van de vloeistof waarmee de thermometer gevuld is, BOVEN 100° C. ligt. Alcohol b.v. kookt bij $78,3^{\circ}$ C: de alcoholthermometer kan dus geen hogere temperatuur aanwijzen dan $78,3^{\circ}$ C.

NB punt 2) Wijzen twee vloeistofthermometers met verschillende vloeistofvulling bij IEDERE zelfde temperatuur ook hetzelfde aantal graden aan?

Antwoord:



Nevenstaande figuur geeft de grafiek van het WARE volume van de hoeveelheid vloeistof X waarmee een willekeurige vloeistofthermometer gevuld is, als functie van de temperatuur DIE DOOR EEN KWIKTHERMOMETER wordt aangewezen.

Daar de lijn naar boven toe gekromd is, is de WARE volume-TOENAME van de vloeistof X van $0^{\circ} \rightarrow 50^{\circ}$ KLEINER dan de WARE volume-TOENAME van $50^{\circ} \rightarrow 100^{\circ}$.

Als de kwikthermometer dus 50° C. aanwijst, moet de thermometer met deze vloeistofvulling X dus per sè een

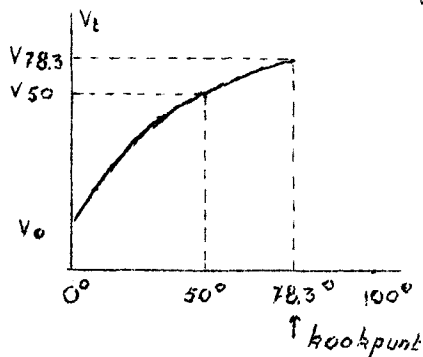
LAGERE temperatuur aanwijzen, want het vloeistofniveau kan dan nog niet het midden tussen het merkteken 0 en het merkteken 100° op deze thermometer bereiken hebben.

CS_2 b.v. heeft een V_t -grafiek van het getekende type. Als een kwikthermometer 50° C aanwijst, wijst de CS_2 -thermometer $49,5^{\circ}$ C. aan.

Alcohol heeft een V_t -grafiek van het nevenstaande (zie biz.11) type.

Als een kwikthermometer 50° C. aanwijst,

wijst een alcohol-thermometer 54° C. aan.



Conclusie: Vloeistofthermometers met verschillende vloeistofvulling wijzen ALLEEN bij 0° C en 100° C hetzelfde aantal graden Celsius aan.

§ 4. De "WARE" temperatuur.

punt 1) Het bovenstaande plaatst ons voor de vraag: Welke thermometer wijst nu de WARE temperatuur aan? De kwikthermometer? Maar zolang we niet zeker weten of de kwikthermometer de WARE temp. aanwijst, kunnen we niet zeker weten of kwik in werkelijkheid lineair uitzet (zie § 2), en zolang we niet zeker weten of kwik in werkelijkheid lineair uitzet als functie van de WARE temp., weten we niet of de kwikthermometer de WARE temp. aanwijst. Bij de andere thermometers blijven we in dezelfde kring rondraaien. Zouden we misschien de knoop kunnen doorhakken door eenvoudigweg te definiëren: Onder de ware temperatuur verstaan we het getal dat door een kwikthermometer wordt aangewezen? Bij die definitie van de temperatuur zou het echter niet zeker zijn of de graad Celsius wel een VOLSTREKT, let wel: VOLSTREKT, CONSTATE EENHEID IS VOOR HET METEN VAN TEMPERATUUR-VERSCHILLEN. Bedenk wel, dat bij een kwikthermometer niet alleen het kwik, maar ook het glas uitzet (dus ook de breedte van de capillaire buis en de schaaldelen die op het glas zijn aangebracht). Het is duidelijk, dat de officiële natuurkunde niet werkt met een temp.-begrip dat op zo'n losse schroeven staat.

punt 2) De vraag is dus: WAT VERSTAAT MEN IN DE OFFICIELE NATUURKUNDE ONDER DE TEMPERATUUR?

Antw.: In de eerste ronde hebben we al begrepen, dat de temperatuur een maatstaf is voor DE GEMIDDELTE BEWEGINGSENERGIE van de moleculen.

Steken we een kwikthermometer in een vloeistof waarvan de moleculen gemiddeld MEER bewegingsenergie hebben dan de moleculen van het kwik, dan neemt door energie overdracht de gemiddelde bewegingsenergie van de kwikmoleculen toe, het kwik zet dus uit, de kwikdraad wordt langer, en we zeggen, dat de temperatuur van de vloeistof HOGER is dan de temperatuur die de kwikthermometer AANVANKELIJK aanwees; hebben de vloeistofmoleculen gemiddeld MINDER bewegingsenergie dan de moleculen van het kwik, dan zal, t.g.v. de energie-overdracht van de thermometer aan de vloeistof, de kwikdraad korter worden, en we zeggen dan, dat de temp. van de vloeistof LAGER is dan de temp. die de thermometer aanvankelijk aanwees; hebben de vloeistofmoleculen gemiddeld DEZELFDE bewegingsenergie als de kwikmoleculen, dan verandert de lengte van de kwikdraad niet, en we zeggen dan, dat de temp. van de vloeistof DEZELFDE is als de temp. die de thermometer aanwijst.

Algemeen: Of de temperatuur van een lichaam A hoger, lager of gelijk is aan de temp. van een lichaam B wordt GEHEEL en ALLEEN bepaald door HET GEMIDDELD A.v.B. DER MOLECULEN VAN A en B.

Deze lichamen hebben DAN en slechts DAN dezelfde temperatuur als het gemiddelde A.v.B. van de moleculen van het ene lichaam gelijk is aan het gemiddelde A.v.B. van de moleculen van het andere lichaam, dus als:

$$\frac{1}{2} m_A \overline{V_A^2} = \frac{1}{2} m_B \overline{V_B^2}$$

Welnu: Dit inzicht is de basis van het wetenschappelijk temperatuur-begrip.

Het wetenschappelijk temperatuur begrip berust dus op TWEE GRONDBEGINSELEN:

- I dat de moleculen (algemeen, de corpuscula) waaruit het lichaam is opgebouwd in beweging zijn, en dus A.v.B. hebben.
- II Dat er bij contact tussen twee lichamen zò lang energie-overdracht plaats heeft tot het gemiddelde A.v.B. der moleculen van het ene lichaam gelijk geworden is aan het gemiddeld A.v.B. der moleculen van het andere lichaam.
Als dit evenwicht bereikt is, hebben deze lichamen dezelfde temperatuur gekregen.

De wetenschappelijke temperatuur van een lichaam hangt dus alleen af van het gemiddelde A.v.B. der moleculen.

Men definiëert: I Een lichaam heeft de temperatuur 0° C als het gemiddeld A.v.B. van zijn moleculen gelijk is aan het gemiddeld A.v.B. van de moleculen van normaal smeltend ijs.

II Een lichaam heeft de temperatuur 100° C. als het gemiddeld A.v.B. van zijn moleculen gelijk is aan het gemiddeld A.v.B. van de moleculen van de damp van normaal kokend water.

In deze definities doen de soort van de stof waaruit het lichaam bestaat en de aggregatietoestand van die stof niets ter zake.

Bij verwarming van 0° C tot 100° C neemt het gemiddeld A.v.B. der moleculen met een heel bepaald aantal Joule toe: het HONDERDSTE DEEL HIERVAN is de toename van het gemiddeld A.v.B. der moleculen PER GRAAD CELSIUS verwarming.

Definitie: wetenschappelijke Eenvgraad Celsius is het temperatuursinterval waarin het gemiddeld A.v.B. van de moleculen toeneemt met 100 deel van de toename van het gemiddeld A.v.B. der moleculen bij verwarming van 0° C tot 100° C.

Deze definitie van èen graad Celsius is geheel onafhankelijk van de soort van de stof, de aggregatie-toestand of de hoogte van de reeds bereikte temperatuur. De aldus gedefiniëerde graad Celsius is dus een VOLSTREKT CONSTATTE EENHEID VOOR HET METEN VAN TEMPERATUURVERSCHILLEN: Een verandering in de grootte van het gemiddeld A.v.B. der moleculen van een lichaam is dan PER SE recht evenredig met het aantal (wetenschappelijke) graden Celsius van de daarbij optredende verandering in temperatuur, en omgekeerd.

Staat het vast hoe groot $\frac{1}{2}mV^2 - \frac{1}{2}mV_0^2$ is, dan staat het ook vast hoeveel (wetenschappelijke) graden Celsius de WETENSCHAPPELIJKE temperatuur van het lichaam HOGER is dan 0° C.

Conclusie: Onder de ware, wetenschappelijke temperatuur van een lichaam verstaat men het aantal (wetenschappelijke) graden Celsius dat de temperatuur van het lichaam hoger is dan 0° C.

punt 3) De merktekens 0° C en 100° C op de vloeistofthermometers geven dus de WARE temperaturen 0° C resp. 100° C. aan.

Voor hoog wetenschappelijke metingen maakt men KWIKTHERMOMETERS waarbij de afstand tussen de merktokens 0° C en 100° C ook in HONDERD delen verdeeld is, maar dan zò, dat ieder schaaldeel EEN WETENSCHAPPELIJKE GRAAD CELSIUS vertegenwoordigt. De schaaldelen zijn dan niet allemaal meetkundig even groot.

HOE deze schaaldelen worden aangebracht zal in hoofdstuk II ter sprake komen.

Temperatuur in wetenschappelijke graden Cel.

Temperatuur volgens een kwikthermometer van Jena Glas 59 III met gelijke schaaldelen.

- 20	- 20,07
- 10	- 10,03
0	0
+ 20	+ 20,04
+ 50	+ 50,03
+ 80	+ 80,00
+ 90	+ 89,98
+ 100	+ 100
+ 200	+ 200,84
+ 300	+ 304,4

Nevenstaande tabel laat zien hoe groot de afwijking in temperatuur-aanwijzing is van een kwikthermometer (van een glassoort met een bijzonder kleine kubieke U.C.) in vergelijking met de WARE temperatuur.

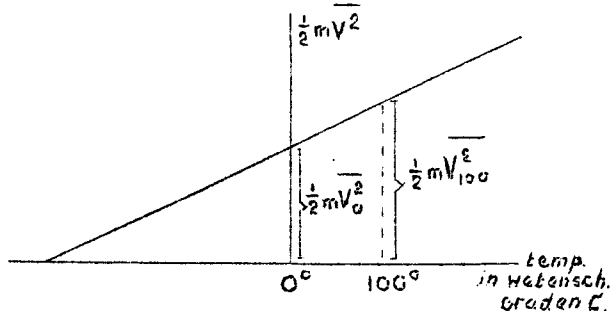
(GRIMSEHL)

Uit deze tabel trekken we de volgende conclusies:

- I De KWIKTHERMOMETER MET GELIJKE SCHAALDELEN wijst inderdaad NIET de WARE temperatuur aan. De miswijzing is echter zo gering, dat deze alleen bij wetenschappelijke metingen een rol speelt.
- II Een graad Celsius is op deze kwikthermometer inderdaad geen VOLSTREKT CONSTATE EENHEID voor het meten van temperatuurVERSCHILLEN: bij de ware temperatuurstijging van $-20^{\circ} \rightarrow -10^{\circ}$ geeft de kwikthermometer met gelijke schaaldelen een stijging aan van $10,04^{\circ} \text{ C}$; bij de ware temperatuurstijging van $80^{\circ} \rightarrow 90^{\circ}$ geeft de kwikthermometer met gelijke schaaldelen een stijging van $9,98^{\circ} \text{ C}$.
- III De V_t -grafiek van een hoeveelheid kwik is bij zeer grote benadering een lineaire functie van de WARE temperatuur in $^{\circ} \text{ C}$.

Opmerking. Bij de sommen doen we altijd alsof de kwikthermometer met gelijke schaaldelen de WARE temperatuur aanwijst.

punt 4) Het absolute nulpunt.



Bij 0° C hebben de moleculen van alle lichamen (ongeacht de stof waaruit ze bestaan, ongeacht de aggregatietoestand). HETZELFDE gemiddeld A.v.B.

Dit is ook het geval bij 100° C . Bij iedere wetenschappelijke graad C dat een lichaam in temp. stijgt of daalt neemt het gemiddeld A.v.B. van zijn moleculen met een VOLSTREKT

CONSTANT aantal Joule toe resp. af, ongeacht de soort van de stof, ongeacht de aggregatietoestand, ongeacht de begintemperatuur. Dit aantal is:

$$\frac{\frac{1}{2}mV_{100}^2 - \frac{1}{2}mV_0^2}{100} \text{ Joule.}$$

Hieruit volgt, dat $\frac{1}{2}mV_t^2$ een LINEAIRE FUNCTIE is van de WARE temp. in $^{\circ} \text{ C}$.

De grafiek van $\frac{1}{2}mV_t^2$ als functie van de WARE temperatuur is dus een RECHTE LIJN met positieve richtingscoëfficiënt.

Volgen we deze grafiek naar links, dan vinden we tenslotte een punt op de temperatuur-as waarvoor $\frac{1}{2}mV^2 = 0$, ongeacht de soort van de stof.

Bij deze temperatuur hebben de moleculen (algemeen: de elementaire deeltjes) van een lichaam (van welke stof dan ook) dus GEEN BEWEGINGS-ENERGIE meer; ze zijn bij die temperatuur dus in STARRE RUST.

Deze temperatuur noemt men het ABSOLUTE NULPUNT: lager dan deze temperatuur kan de temperatuur van een lichaam niet worden, want de moleculen kunnen onmogelijk minder bewegingsenergie hebben dan GEEN bewegingsenergie.

Hiermee hebben we twee dingen bewezen:

I DAT er een absoluut nulpunt MOET BESTAAN. Het bereiken van dit absolute nulpunt hangt af van de vraag of het ons zal gelukken om de moleculen van een stof ALLE bewegingsenergie te ontnemen.

II Dat dit absolute nulpunt voor ALLE STOFFEN in HETZELFDE PUNT van de temperatuur-as ligt.

Opmerking. Uit de eerste ronde weten we, dat de temperatuur van het absolute nulpunt -273° C. is. We willen dit in de tweede ronde "opnieuw vinden" (zie hoofdstuk II)

punt 5) De absolute temperatuur.

KELVIN is de eerste natuurkundige geweest die de temperatuur gedefiniëerd heeft met behulp van de energie: hij was dus de eerste die kon zeggen wat men moest verstaan onder de WARE temperatuur.

WILLIAM THOMSON, LORD KELVIN OF LARGS; 1824-1907, zoon van een wiskunde-hoogleraar; reeds op 22jarige leeftijd hoogleraar te Glasgow; was een der grootste natuurkundigen van zijn tijd; hij had een leidend aandeel bij het maken en leggen van de eerste grote onderzeese kabels en stelde de theorie van de kabeltelegrafie op. Voor dit werk werd hij in 1892 in de adelstand verheven; baron.

Kelvin nam het absolute nulpunt aan als NULPUNT OP DE TEMPERATUURSCHAAL. Als schaaldelen van de temperatuurschaal nam hij de WETENSCHAPPELIJKE graad Celsius.

↑
absolute nulpunt

----- A -----

temp. in wetensch. graden C.

De temperatuur in het punt A van deze temperatuurschaal is dus gelijk aan het aantal WETENSCHAPPELIJKE graden Celsius, dat het punt A van het absolute nulpunt verwijderd ligt.

De aldus gedefiniëerde temperatuur werd door Kelvin DE ABSOLUTE TEMPERATUUR genoemd.

Ter ere van Kelvin heeft men de WETENSCHAPPELIJKE graad Celsius de naam "GRAAD-KELVIN" gegeven, en het absolute nulpunt de naam 0° KELVIN.

Definitie: Een graad Kelvin (\equiv een WETENSCHAPPELIJKE graad Celsius) is het temperatuursinterval, waarin het gemiddeld A.v.B. der moleculen toeneemt met $\frac{1}{100}$ deel van de toename van het gemiddeld A.v.B. der moleculen bij verwarming van 0° C. tot 100° Celsius.

Definitie: Onder de ABSOLUTE TEMPERATUUR VAN een lichaam verstaat men het aantal graden Kelvin dat de temperatuur van dit lichaam op de temperatuurschaal van 0° K. verwijderd ligt.

De absolute temperatuur wordt in de tekst aangegeven met een HOOFDLETTER T.

Opmerking: De temperatuur-aanduiding " $^{\circ}$ K" geeft dus aan, dat de temperatuur gemeten is met de WETENSCHAPPELIJKE graad Celsius als eenheid van temperatuurverschil, en dat het absolute nulpunt het nulpunt van de temperatuurschaal is. De temperatuuraanduiding " $^{\circ}$ C" geeft aan, dat de temperatuur gemeten is met een vloeistofthermometer met MEETKUNDIG GELIJKE schaaldelen.

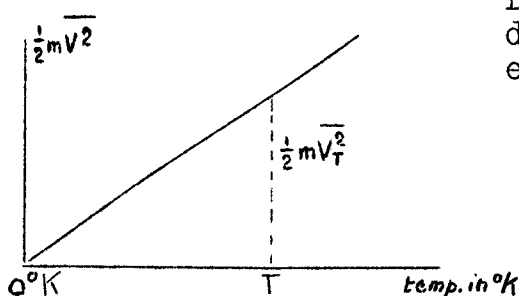
punt 6) De definitie-vergelijking van de absolute temperatuur.

Bij iedere graad Kelvin die de temperatuur van een lichaam stijgt, beginnende bij 0° K, neemt het gemiddeld A.v.B. van zijn moleculen dus met een VOLSTREKT CONSTANT AANTAL JOULE TOE. Hieruit trekken we de conclusie:

(zie blz. 15)

HET GEMIDDELD A.v.B. VAN DE MOLECULEN VAN EEN LICHAAM IS
 RECHT EVENREDIG
 MET ZIJN
 ABSOLUTE TEMPERATUUR.

Deze conclusie in grafiek:



De grafiek van $\frac{1}{2}m\overline{v^2}$ als functie van de absolute temperatuur in $^{\circ}\text{K}$ is dus een RECHTE LIJN DOOR 0°K .

Deze conclusie in formule:

$$\frac{1}{2}m\overline{v_T^2} = C T \text{ Joule.}$$

Hierin stelt C een constante voor die aangeeft met HOEVEEL Joule het gemiddeld A.v.B. der moleculen PER $^{\circ}\text{K}$ toeneemt; de dimensie van $C = \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{K}}$

In hoofdstuk II zullen we de waarde van C bepalen.

Deze uiterst belangrijke vergelijking zullen we de DEFINITIE VER GELIJKING VAN DE ABSOLUTE TEMPERATUUR noemen.

§ 5. Vervolg van de vloeistofthermometers.

De kwikthermometer heeft de volgende voordelen op de andere vloeistofthermometers:

- 1^o) Kwik zet van alle vloeistoffen het meest lineair uit, ook als de temperatuur gemeten wordt in graden Kelvin.
- 2^o) De soortelijke warmte van kwik is veel kleiner dan die van de andere voor een thermometer geschikte vloeistoffen. Daardoor heeft de kwikthermometer een relatief veel kleinere WARMTECAPACITEIT.
- 3^o) Kwik is een goede warmtegeleider. Daardoor heeft de kwikthermometer een relatief kleinere INSTELTIJD.
- 4^o) Kwik heeft in een glazen buis een BOLLE meniscus. Daarom mag de capillaire buis zeer nauw zijn, met het gevolg, dat de schaal delen in graden zeer groot worden.
(Zou een alcohol-thermometer een capillair buis hebben, dan zou de alcoholdraad bij temperatuur-DALING verbroken worden en in delen in de buis blijven hangen).

§ 6. Overzicht van de thermometers die wij tot nu toe gehad hebben.

I Vloeistofthermometers.

- a) Kwikthermometer ($-39^{\circ} \rightarrow +300^{\circ} \text{ C}$)
- b) Voor HOGE temperaturen: kwikthermometer met stikstofvulling (tot $+750^{\circ} \text{ C}$; explosiegevaar!)
- c) Voor LAGE temperaturen: alcohol thermom. ($-100^{\circ} \text{ C} \rightarrow +78,3^{\circ}\text{C}.$)
pentaan thermom. (tot $-200^{\circ} \text{ C}.$)

II Metaal thermometers (geschikt als thermograaf)

III Gasthermometers (zie eerste ronde en blz. 27.)

Hoofdstuk II

G A S S E N.Deel A: Behandeling op grond van de ERVARING.1. De gaswetten.

Er zijn vier gaswetten: de wet van Boyle, de volumewet van Gay-Lussac, de spanningswet van Gay Lussac en de wet van Boyle-Gay Lussac.

Robert Boyle; 1627-1691; geboren in Ierland uit een oude, zeer welgestelde familie; heeft geen enkel ambt bekleed en woonde lange tijd, ongehuwd, op zijn landgoed in Ierland, later in Londen; was een der oprichters van de Royal Society, welke sindsdien voor de ontwikkeling en popularisering der wetenschap in Engeland zeer belangrijk is geweest; was een onvermoeid experimentator (gaswet, elektrische en magnetische krachten, quantitative chemie) hij putte echter zijn onderwerpen niet uit; was een streng aanhanger van de anglicaanse kerk.

Joseph Louis Gay-Lussac; 1778-1850; zoon van een rechter; was eerst assistent en werd later hoogleraar te Parijs; ondernam twee ballonvaarten, eerst met BIOT (4000 m), daarna alleen (7000m).

In de eerste ronde hebben we de proeven behandeld waaruit deze wetten zijn afgeleid. We geven in deze paragraaf een overzicht van deze wetten en enige aanvullingen.

DE GAS-WETTEN HANDELEN OVER HET VERBAND TUSSEN DE SPANNING, HET VOLUME EN DE TEMPERATUUR VAN EEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID GAS: het eerste drietal wetten heeft betrekking op de proeven waarbij van een afgesloten hoeveelheid gas òf de temperatuur, òf de spanning, òf het volume constant gehouden wordt; de wet van Boyle-Gay Lussac heeft betrekking op de proeven waarbij WIJ TWEE van deze grootheden NAAR WILLEKEUR VERANDEREN.

I Proeven waarbij de TEMPERATUUR CONSTANT blijft.

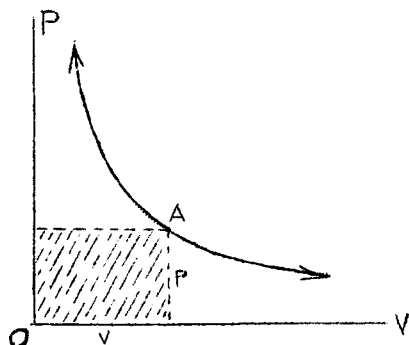
punt 1) De afgesloten hoeveelheid gas volgt dan de wet van Boyle. Deze wet luidt:

a) in woorden: Van een afgesloten hoeveelheid gas is bij gelijkblijvende temperatuur het product van spanning en volume vóór de proef gelijk aan het product van spanning en volume ná de proef.

b) in formule:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \text{ MITS de temperatuur constant blijft}$$

c) in grafiek:



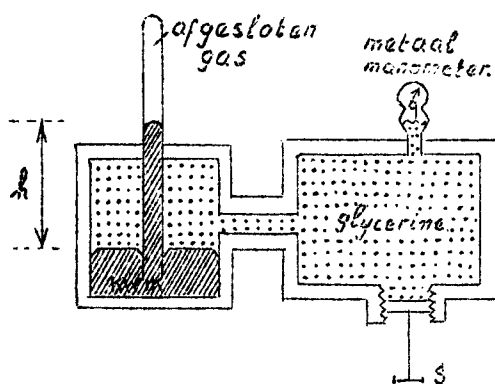
Het oppervlak van de gearceerde coördinatenrechthoek blijft bij verandering van V constant. Het vierde hoekpunt A van deze coördinaten-rechthoek beschrijft bij verandering van V (van oneindig naar nul) een ORTHOOGONALE HYPERBOOL: de bissectr. van $\angle O$ is as van symmetrie; de hyperbool raakt in "het oneindige" aan de coörd.-assen.

Deze hyperbool noemen we DE HYPERBOOL VAN BOYLE.

Opmerking: De hyperbool van Boyle is eigenlijk de ISOTHERM van de gegeven afgesloten hoeveelheid gas bij de gegeven temperatuur.

punt 2) Volgt een afgesloten hoeveelheid gas de wet van Boyle EXACT?

N.B.



Nevenstaande figuur geeft een schematische voorstelling van de z.g. "pomp" van Caillitet. De werking berust op de wet van Pascal: door S omhoog te draaien kan men de druk op het kwik willekeurig groot maken. Is de hoogte van de kwikkolom in de verticale buis h cm, dan is de spanning van het afgesloten gas:

$$P = (\text{de druk op het kwik in de bak}) - h \text{ cm. kwik.}$$

Het volume van het afgesloten gas kan men op de gecalibreerde buis aflezen.

Aldus kan men bij de heersende temperatuur het product $P \times V$ van de afgesloten hoeveelheid gas bepalen voor drukken die variëren van enige mm. kwik tot honderden atmosferen: MEN IS DUS IN STAAT OM DE WET VAN BOYLE OOK VOOR ZEER HOGE DRUKKEN TE CONTROLEREN.

Dit onderzoek naar de geldigheid van de wet van Boyle leert:

- 1^o) dat het product $P \times V$ heel beslist NIET CONSTANT is, als men met zo'n hoge drukken werkt, dat, tengevolge van de samenpersing, DE GEMIDDELDE AFSTAND DER MOLECULEN NIET MEER ZEER GROOT IS t.o.v. DE EIGEN AFMETINGEN DER MOLECULEN.

Met betrekking tot de waardeverandering van $P \times V$ leren deze proeven, dat het product $P \times V$ bij samenpersing onder constante temperatuur:

- a) t.g.v. de COHAESIE-KRACHTEN tussen de gasmoleculen wil AFNEMEN,
 b) en t.g.v. het EIGEN VOLUME DER GASMOLECULEN wil TOENEMEN.

De temperatuur waarbij het gas wordt samengeperst blijkt in zoverre een rol te spelen, dat bij hogere temperatuur de "cohaesie-invloed" minder effect krijgt.

Of $P \times V$ bij samenpersing bij een gegeven constante temperatuur zal afnemen of zal toenemen hangt dus af van de vraag, welke van de twee neigingen in de gegeven situatie de overhand heeft.

Van een gas met grote moleculen en kleine cohaesie (dus met een lage kritische temp.) neemt $P.V$ bij samenpersing alsmaar toe; perst men echter waterstof (zeer kleine cohaesie, maar uiterst kleine moleculen) bij 0° C. samen, dan neemt $P.V$ aanvankelijk AF, bereikt een minimum, en neemt daarna toe tot "oneindig".

- 2^o) dat, ALS DE GEMIDDELDE AFSTAND DER MOLECULEN GROOT IS t.o.v. DE EIGEN AFMETINGEN DER MOLECULEN, ALLEEN DE EERSTE DECIMALEN van waarde van het product $P.V$ constant blijven.
 3^o) dat er steeds meer decimalen van het product $P.V$ constant blijven naarmate de gemiddelde afstand tussen de gasmoleculen groter wordt, m.a.w. NAAR MATE HET GAS MEER VERDUND IS.

CONCLUSIE. DE WET VAN BOYLE IS NIET EXACT: de wet is BIJ BENADERING geldig voor een verdund gas; een afgesloten hoeveelheid gas volgt de wet van Boyle beter naarmate het gas MEER verdund is.

punt 3) De wet van Boyle klopt dus nauwkeuriger naarmate het gas meer verdund is.

Uit de controle proef volgt, dat dit wil zeggen: naarmate de cohaesie-krachten tussen de moleculen van het gas en de afmetingen van deze moleculen een kleinere rol spelen bij de tot stand koming van de druk van het gas.

CONCLUSIE: (zie blz. 18)

CONCLUSIE: DE WET VAN BOYLE ZOU EXACT ZIJN, ALS:

- 1°) DE MOLECULEN VAN HET GAS GEEN COHAESIE KRACHTEN OP ELKAAR UITOEFENDEN.
- 2°) DE MOLECULEN VAN HET GAS GEEN AFMETINGEN HADDEN,
m.a.w. ALS DE MOLECULEN MASSA-PUNTEN WAREN.

punt 4) Het begrip IDEEAAL GAS.

Een gas waarvan de moleculen geen cohaesie-krachten op elkaar uitoefenen, en waarvan de moleculen MASSA-PUNTEN zijn, kan in de werkelijkheid natuurlijk niet bestaan. De eerste voorwaarde - dat deze gasmoleculen geen cohaesie-krachten op elkaar uitoefenen - houdt in zich geen tegenspraak in. (Het heeft lang geduurd voordat men proefondervindelijk kon aantonen dat gasmoleculen WEL cohaesiekrachten op elkaar uitoefenen. Zie later)

Het is echter beslist onbestaanbaar, dat iets MASSA heeft en STOF IS en daarbij geen AFMETING heeft, dus een WISKUNDIG PUNT zou zijn!

Een gas met deze eigenschappen is dus een DENK-MAAKSEL, iets dat alleen in onze gedachten maar NIET IN DE WERKELIJKHEID kan bestaan.

Zo'n denkbeeldige gas zou, behalve de eigenschap dat het de wet van Boyle exact volgde, ook de eigenschap hebben, dat het ALLEEN MAAR IN GASVORMIGE TOESTAND KON BESTAAN. Daarom heeft men zo'n denkbeeldige gas de naam IDEEAAL GAS gegeven.

Definitie: Een ideaal gas is een DENKBEELDIG gas, waarvan:

- 1°) de moleculen GEEN COHAESIE-KRACHTEN op elkaar uitoefenen,
- 2°) de moleculen MASSA-PUNTEN zijn.

Conclusie: DE WET VAN BOYLE IS ALLEEN EXACT VOOR EEN IDEEAAL GAS.

punt 5) Vraag: Wat heb je daar aan? De natuurkunde houdt zich toch bezig met dingen DIE WERKELIJK BESTAAN: Welk nut heeft het dan te weten hoe een denkmaaksel zich zou gedragen?

Antw.: Inderdaad bestudeert de natuurkunde de gedragingen van de werkelijk bestaande levenloze stof, en wel die gedragingen waarbij de stof zelf niet verandert.

Maar deze gedragingen kunnen wel eens zo ingewikkeld zijn, dat de mens, die zich wiskundig onmogelijk met de natuur kan meten, het samenspel van de "hoofd"- en "neven"-oorzaken in het verschijnsel niet kan overzien, en niet bij machte is dit samenspel wiskundig te verwerken.

In zo'n geval gaat men de werkelijkheid "IDEALISEREN".

Op het laagste niveau van de wetenschap doet men dan alsof de "nevenoorzaken" er gewoonweg niet zijn. De wetten en formules die men dan voor het samenspel van de "hoofdoorzaken" afleidt, zijn dan dus slechts benaderingen, die geldig zijn zolang de invloed van de nevenoorzaken klein is. Deze "globale" wetten en formules volstaan dan als men alleen maar behoeft te weten "wat er ongeveer gebeurt".

Op het volgende niveau van de wetenschap betreft men ook de belangrijkste van de nevenoorzaken in de beschouwing, maar kent dan aan deze nevenoorzaken een wezenlijk eenvoudiger werking toe dan deze in werkelijk hebben. enz.

Welnu: Het begrip ideaal gas is een idealisering van een werkelijk gas, en wel een idealisering op het laagste niveau van de wetenschap: Het gedrag van een ideaal gas leert ons hoe een werkelijk gas zich ZOU GEDRAGEN als de cohaesiekrachten tussen de gasmoleculen en het eigen volume van die moleculen geen rol speelden.

punt 6) Opmerkingen.

punt 6) Opmerkingen.

- a) Bij de sommen zullen we doen ALSOF ALLE GASSEN IDEEAAL zijn. Als we dan b.v. over zuurstof spreken, bedoelen wij een ideaal gas waarvan ieder massapunt-molecuul de massa heeft van een zuurstof molecuul.
- b) In hoofdstuk III zullen we handelen over het z.g. VAN DER WAALS-GAS. Dit is een idealisering op het TWEEDE NIVEAU van de wetenschap: aan de moleculen wordt dan een EIGEN VOLUME toegedacht terwijl ook verondersteld wordt, dat tussen de gasmoleculen onderling COHAESIEKRACHTEN werkzaam zijn. Maar de moleculen worden dan gedacht als bolletjes en de werking van de cohaesie-krachten denkt men zich dan ook wezenlijk eenvoudiger dan de werkelijke cohaesie-werking.
We zullen in dat hoofdstuk ook zien WAAROM de cohaesiekrachten tussen de gasmoleculen en het eigen volume der moleculen invloed hebben op de druk van een gas, waarmee we dan tevens de verklaring gevonden hebben van de in punt 2, 1^o) vermelde, uit de ervaring afgeleide regels a en b.
Op het ogenblik gaat het ons alleen om de ervarings-FEITEN ALS ZODANIG, en niet om hun theoretische verklaring.
- c) Voor een helder begrip van de gastheorie is het van belang, dat we ons goed realiseren DAT en HOE het begrip IDEAAL GAS is afgeleid UIT PROEVEN MET WERKELIJKE GASSEN.

II Proeven waarbij de DRUK van een afgesloten hoeveelheid gas constant blijft.punt 1) De afgesloten hoeveelheid gas volgt dan de VOLUMEWET van Gay - Lussac.

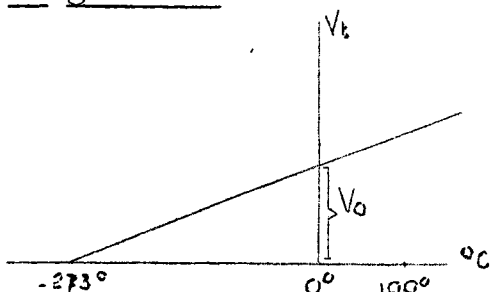
Deze wet luidt:

- a) in woorden: Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid gas onder CONSTANTE DRUK, dan neemt het volume PER GRAAD verwarming toe met $\frac{1}{273}$ deel van het volume dat deze afgesloten hoeveelheid gas heeft bij 0° C en de gegeven constante druk.

- b) in formule:

$$\Delta V_{\text{PER GRAAD}} = \frac{1}{273} \cdot V_0 \quad \text{Mits P CONSTANT IS}$$

- c) in grafiek:



De grafiek van het volume van een afgesloten hoeveelheid gas als functie van de temperatuur, is bij verwarming onder constante druk een RECHTE LIJN met richtingscoëfficiënt $\frac{1}{273} V_0$.

Deze rechte gaat door het punt V_0 op de volume-as en het punt -273° C. op de temperatuur-as. Het is van belang om uitdrukkelijk vast te stellen, dat deze V_t -rechte ALTIJD door het punt -273° C. van de temperatuur-as gaat.

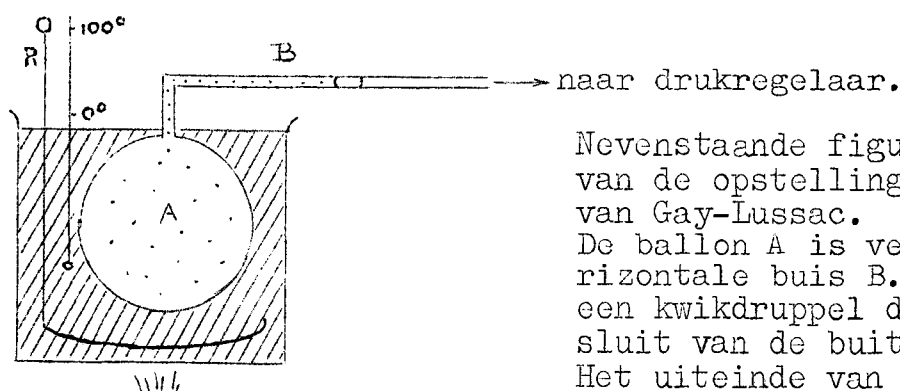
Opgave: Teken in dezelfde figuur de grafiek voor het geval, dat dezelfde afgesloten hoeveelheid gas verwarmd wordt onder een 2 x zo grote druk.
Ook, als een 3 x zo grote hoeveelheid van dit gas verwarmd wordt onder een druk, die de helft is van de eerste druk.

punt 2) FORMULES: I $\Delta V = \frac{1}{273} V_0 \Delta t$ MITS P CONSTANT IS.

II $V_t = V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right)$ " " " "

III $V_{t_1} : V_{t_2} = (273 + t_1) : (273 + t_2)$ " " " "

- punt 3) Om een inzichtelijk antwoord te kunnen geven op de vraag of en in hoeverre de volumewet van Gay-Lussac geldig is voor een WERKELIJK gas, is het nodig, dat we de eerste ronde aanvullen met een overzicht van de werkelijke resultaten van de wetenschappelijk nauwkeurige waarnemingen over de volumeverandering van een afgesloten hoeveelheid gas bij verwarming onder constante druk.



Nevenstaande figuur geeft een schema van de opstelling van deze proeven van Gay-Lussac.

De ballon A is verbonden met een horizontale buis B. In B bevindt zich een kwikdruppel die het gas in A afsluit van de buitenwereld.

Het uiteinde van de buis B is verbonden met een drukregelaar, die er voor zorgt dat de druk rechts van de

kwikdruppel tijdens de proef een constante waarde behoudt.

DE DRUK VAN HET AFGESLOTEN GAS IN A BLIJFT TIJDENS DE PROEF DUS OOK CONSTANT, en is dan gelijk aan de druk waarop de drukregelaar is ingesteld.

De ballon A is geplaatst in een beerglass, dat gevuld is met een vloeistof die bij 0° C vloeibaar is en bij 100° C nog niet kookt. (b.v. petroleum)

De vloeistof wordt verwarmd: met behulp van een roerder R zorgt men er voor, dat de vloeistof overal dezelfde temperatuur heeft. DE TEMPERATUUR VAN DE VLOEISTOF WORDT GEMETEN MET EEN KWIKTHERMOMETER MET GELIJKE SCHAALDELEN.

Tijdens deze verwarming verschuift de kwikdruppel in B zoveel naar rechts, dat de spanning van het afgesloten gas in A en B op ieder ogenblik gelijk blijft aan de druk waarop de drukregelaar is ingesteld.

Opmerking: De buis B moet omgeven zijn door een warmte isoleerende stof (of een dubbele vacuum-wand hebben) om zo te voorkomen, dat het verwarmde gas, dat van A naar B stroomt in B weer wordt afgekoeld.

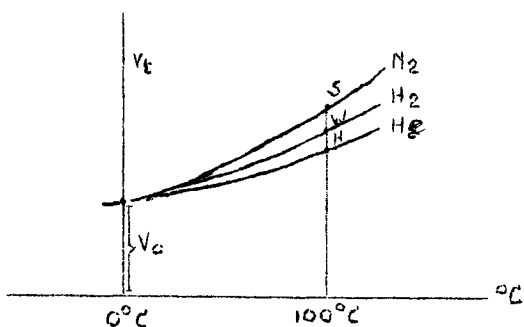
De buis B is gecalibreerd: de schaaldelen zijn zo aangebracht dat deze HET WARE VOLUME van het afgesloten gas aangeven.

Aldus is men in staat om van een afgesloten hoeveelheid gas het volume te bepalen ALS FUNCTIE VAN DE TEMPERATUUR DIE DOOR EEN KWIKTHERMOMETER MET GELIJKE SCHAALDELEN WORDT AANGEWZEN, bij verwarming onder constante druk.

- a) Proeven met NIET VERDUNDE (werkelijke) gassen.

Doet men deze proef als de drukregelaar is ingesteld op b.v. 1 atm, voor hoeveelheden helium, waterstof en stikstof, die bij 0° C. hetzelfde volume V_0 hebben, dan vindt men voor de V_t -grafieken

drie VERSCHILLENDE GEBOGEN lijnen: Bij 100° C is het volume van deze afgesloten hoeveelheid helium duidelijk kleiner dan V_{100} voor waterstof, terwijl dit volume van waterstof weer kleiner is dan V_{100} voor stikstof.



Hieruit volgt zonneklaar, dat NIET VERDUNDE gassen NIET IN DEZELFDE MATE uitzetten bij verwarming onder constante druk.

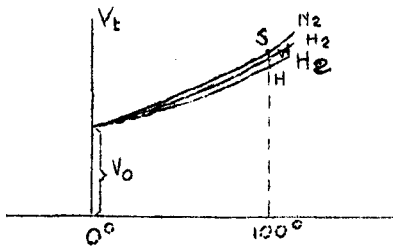
Het doet hierbij niets terzake, dat de kwikthermometer met gelijke

schaaldelen (behalve voor 0° C en 100° C) NIET DE WARE TEMPERATUUR aanwijst: Als de verdunde gassen volgens DEZELFDE FORMULE zouden uitzetten, dan moesten hun V_t -grafieken ook dan samenvallen. Ondanks dit, blijkt V_{100} voor ieder gas "grof geschat" gelijk te zijn aan:

$$V_0 + \frac{1}{273} \cdot V_0 \cdot 100.$$

b) Proeven met VERDUNDE gassen.

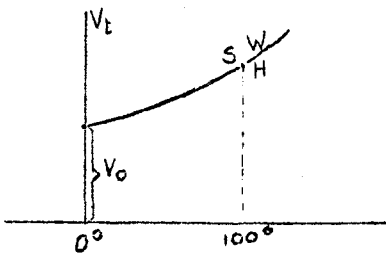
Doet men deze proef als de drukregelaar b.v. op 0,01 cm kwik is ingesteld, dan liggen deze grafieken dichter bij elkaar. De punten H, W en S zijn dan in belangrijke mate genaderd tot de waarde:



$$V_0 + \frac{1}{273} V_0 \cdot 100$$

c) Naarmate de drukregelaar op een kleinere druk is ingesteld, m.a.w. naarmate de gassen van de afgesloten hoeveelheden meer verdund zijn, des te dichter liggen de V_t -grafieken bij elkaar en des te meer naderen de punten H, W en S dichter bij de waarde

$$V_0 + \frac{1}{273} V_0 \cdot 100$$



Als de gassen van de afgesloten hoeveelheid "oneindig verdund" waren, zouden de V_t -grafieken exact samen vallen in een gebogen lijn, en zou V_{100} voor alle gassen exact gelijk zijn aan

$$V_0 + \frac{1}{273} V_0 \cdot 100$$

Conclusie I. Als het gas van de afgesloten hoeveelheid ZEER VERDUND is, geschiedt de uitzetting bij verwarming onder constante druk, BIJ GROTE BENADERING VOOR ALLE GASSEN VOLGENS DEZELFDE FUNCTIE VAN DE TEMPERATUUR.

II. Voor ALLE GASSEN is dan:

$$V_{100} = V_0 + \frac{1}{273} V_0 \cdot 100$$

N.B. Zetten de verdunde gassen dan niet

LINEAIR uit?

Antwoord. Als de temperatuur gemeten wordt met een kwikthermometer MET GELIJKE SCHAALDELEN blijkt niet!

We kunnen de afstand tussen de merktekens 0°C en 100°C op de kwikthermometer echter ook volgens EEN ANDER PRINCIPE in HONDERD delen verdelen, en wel als volgt:

0°C is de temperatuur van normaal smeltend ijs,

1°C is de temperatuur waarbij het volume van een hoeveelheid zeer

$$\text{verdund H}_2 \text{ gas} = V_0 + \frac{1}{273} V_0$$

$$2^\circ \text{C} \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " = V_0 + \frac{1}{273} V_0 \cdot 2$$

$$3^\circ \text{C} \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " = V_0 + \frac{1}{273} V_0 \cdot 3$$

enz.

$$99^\circ \text{C} \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " = V_0 + \frac{1}{273} V_0 \cdot 99$$

$$100^\circ \text{C} \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " \quad " = V_0 + \frac{1}{273} V_0 \cdot 100$$

en tevens de temp. van de damp van normaal kokend water.

Bij deze schaalverdeling zijn de schaaldelen meetkundig niet even groot: ieder schaaldeel vertegenwoordigt dan echter een temperatuurs interval waarin het volume van een hoeveelheid zeer verdund H₂ gas bij verwarming onder constante druk toeneemt met $\frac{1}{273} V_0$.

Opmerking: In de delen B en D van dit hoofdstuk zullen we wiskundig bewijzen, dat de aldus geijkte kwikthermometer de WARE temperatuur aanwijst, als het H₂ gas zo verdund is, dat het gelijk-gesteld kan worden met een ideaal gas.

Welnu: Wordt bij de volume-proef van Gay-Lussac de temperatuur gemeten met een aldus geijkte kwikthermometer, dan zet zeer verdund H₂ gas PER DEFINITIE lineair uit, volgens de formule:

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right)$$

Maar volgens Conclusie I moet dan iedere afgesloten hoeveelheid van een WILLEKEURIG, ZEER VERDUND gas bij verwarming onder constante druk bij zeer grote benadering uitzetten volgens DEZE ZELFDE formule, dus volgens:

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right)$$

In deze formule is t dus de WARE temperatuur in WETENSCHAPPELIJKE graden Celsius.

Opmerking: Deze formule geldt ook voor temperaturen beneden 0°C , MITS het afgesloten gas bij die temperaturen en de gegeven constante druk NOG ZEER VERDUND IS.

CONCLUSIE: EEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID VAN EEN WERKELIJK GAS VOLGT DE VOLUMEWET VAN GAY-LUSSAC BIJ BENADERING, MITS:

- 1°) HET GAS ZEER VERDUND IS, en
- 2°) DE TEMPERATUUR GEMETEN WORDT MET EEN THERMOMETER DIE DE WARE TEMPERATUUR AANWIJST.

Naarmate een gas MEER VERDUND is spelen het eigen volume van de moleculen en de cohaesie-krachten tussen de moleculen een kleinere rol. Bovenstaande beschouwing moet dus exact van toepassing zijn voor een IDEEAAL GAS.

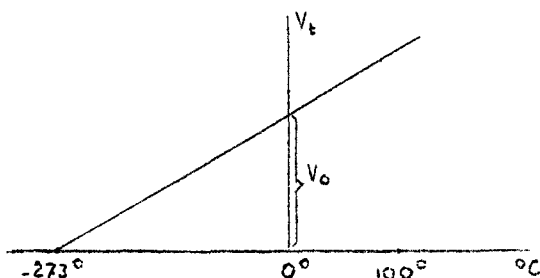
CONCLUSIE: DE VOLUME WET VAN GAY-LUSSAC IS EXACT, ALS:

- 1°) HET GAS EEN IDEEAAL GAS IS, en
- 2°) DE TEMPERATUUR GEMETEN WORDT MET DE WETENSCHAPPELIJKE GRAAD CELSIUS (dus de graad Kelvin) ALS EEN HEID VAN TEMPERATUURS-VERSCHIL.

punt 4) De ligging van het absolute nulpunt.

Op blz. 13 hebben we bewezen, DAT er een absoluut nulpunt IS, en dat dit absolute nulpunt VOOR IEDERE STOF IN HETZELFDE PUNT VAN VAN DE TEMPERATUUR-SCHAAL LIGT: Het absolute nulpunt is de temperatuur waarbij het gemiddeld A.v.B. der moleculen NUL is, en deze temperatuur wordt NIET bepaald door de bouw der moleculen of door het bestaan van cohaesie-krachten tussen de moleculen. Hieruit volgt, dat EEN IDEEAAL GAS HETZELFDE ABSOLUTE NULPUNT HEEFT ALS WELKE STOF DAN OOK, m.a.w. weten we de ligging van het absolute nulpunt voor een ideaal gas, dan weten we ook de ligging van HET absolute nulpunt.

Welnu: VAN IEDEER AFGESLOTEN HOEVEELHEID VAN EEN IDEEAAL GAS GAAT DE V_t -RECHTE DOOR HET PUNT -273°C OP DE TEMPERATUUR-AS, ONGEACHT DE GROOTTE VAN DE CONSTATE DRUK WAARONDER HET GAS WORDT VERWARMD.



DE TEMPERATUUR VAN EEN IDEEAAL GAS KAN DUS ONMOGELIJK LAGER WORDEN DAN -273°C , want een gas met een NEGATIEF VOLUME is niet denkbaar. -273°C IS DUS HET ABSOLUTE NULPUNT VOOR EEN IDEEAAL GAS, DUS TEVENS HET ABSOLUTE NULPUNT.

CONCLUSIE: HET ABSOLUTE NULPUNT LIGT IN HET PUNT -273°C OP DE TEMPERATUURSCHAAL, MITS DE WETENSCHAPPELIJKE GRAAD CELSIUS (dus de graad Kelvin) DE EENHEID VAN TEMPERATUURSVERSCHIL IS.

punt 5) De absolute temperatuur.

Zoals bekend, nam Kelvin het absolute nulpunt tot NULPUNT VAN DE TEMPERATUURSCHAAL.

Onder de ABSOLUTE temperatuur van een lichaam verstaat men het AANTAL GRADEN KELVIN (= aantal wetenschappelijke graden Celsius) dat de temperatuur van het lichaam op de temperatuurschaal van het absolute nulpunt verwijderd ligt.

Deze ABSOLUTE temperatuur wordt in de tekst aangegeven door de hoofdletter T.

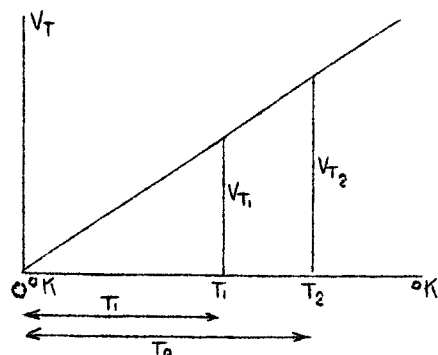
Dus:

$$T = 273 + t \quad ^{\circ}\text{K}.$$

Hierin is t het aantal (wetenschappelijke) graden Celsius, dat de temperatuur van het lichaam BOVEN 0°C ligt.

Opmerking: Bij de sommen doen we, alsof de kwikthermometer met gelijke schaaldelen de temperatuur in wetenschappelijke graden Celsius aangeeft, dus de WARE temperatuur in graden C.

punt 6) De volume wet van Gay-Lussac als de temperatuur wordt uitgedrukt in $^{\circ}\text{K}$.



Drukken we de temperatuur uit in $^{\circ}\text{K}$, dan gaat de formule:

$$V_{t_1} : V_{t_2} = (273+t_1) : (273+t_2)$$

over in:

$$V_{T_1} : V_{T_2} = T_1 : T_2$$

In woorden: Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas onder constanten druk, dan verhouden de volumina zich als de bijbehorende ABSOLUTE temperaturen.

te druk, dan verhouden de volumina zich als de bijbehorende ABSOLUTE temperaturen.

punt 7) Sommen.

III Proeven waarbij het VOLUME van een afgesloten hoeveelheid gas constant blijft.

punt 1) De afgesloten hoeveelheid gas volgt dan de SPANNINGSWET van Gay-Lussac.

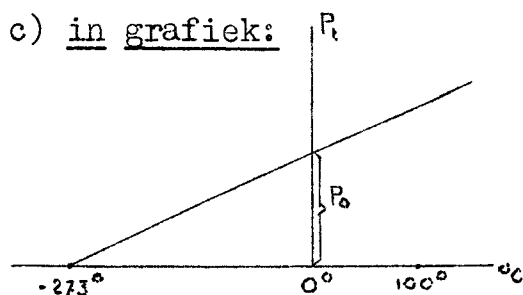
Deze wet luidt:

a) in woorden: Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid gas onder constant volume, dan neemt de spanning PER GRAAD verwarming toe met $\frac{1}{273}$ deel van de spanning die deze afgesloten hoeveelheid gas heeft bij 0°C . en het gegeven constante volume.

b) In formule:

$$\Delta P_{\text{PER GRAAD}} = \frac{1}{273} \cdot P_0 \quad \text{MITS } V \text{ CONSTANT IS.}$$

c) in grafiek:



De grafiek van de spanning van een afgesloten hoeveelheid gas als functie van de temperatuur is, bij verwarming onder constant volume, een RECHTE LIJN met richtingscoëfficiënt $\frac{1}{273} \cdot P_0$

Deze rechte begint in het punt -273°C . op de temperatuuras en gaat door

het punt P_0 op de spannings-as.

Volgens de spanningswet van Gay-Lussac gaat deze P_t -rechte van iedere afgesloten hoeveelheid van IEDER gas door het punt -273°C . op de temperatuur as.

Volgens deze wet kan de temperatuur van een gas dus onmogelijk lager zijn dan -273°C , want een gas met een negatieve druk is absurd.

We vinden dus opnieuw, dat -273°C het absolute nulpunt is.

Opgave: Teken in dezelfde figuur de grafiek voor het geval, dat dezelfde afgesloten hoeveelheid gas verwarmd wordt als het constante volume 2 x zo groot is.

Ook, als een 3 x zo grote gewichtshoeveelheid van dit gas verwarmd wordt terwijl het constante volume de helft is van het eerste volume.

punt 2) FORMULES:

$$\text{I } \Delta P = \frac{1}{273} \cdot P_0 \cdot \Delta t \quad \text{MITS } V \text{ CONSTANT IS.}$$

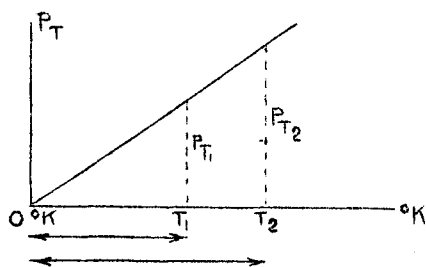
$$\text{II } P_t = P_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right) \quad \text{" " " "}$$

$$\text{III } P_{t_1} : P_{t_2} = (273 + t_1) : (273 + t_2)$$

In formule III zijn $(273 + t_1)$ en $(273 + t_2)$ de absolute temperaturen. We kunnen deze formule dus ook schrijven in de vorm:

IV

$$\boxed{P_1 : P_2 = T_1 : T_2} \quad \text{mits } V \text{ constant is.}$$

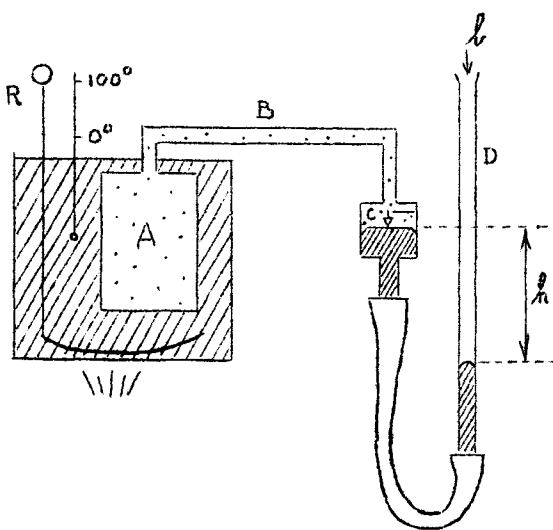


In woorden: Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid gas onder constant volume, dan verhouden de spanningen zich als de bijbehorende absolute temperaturen.

Opmerking: Formule IV volgt direct uit de P_T - grafiek.

punt 3) Aanvulling.

We vullen de eerste ronde weer aan met een beschouwing van de meetresultaten bij de spannings-proef van Gay-Lussac.



Nevenstaande figuur geeft een schema van de opstelling van de spannings-proef van Gay-Lussac.

De communicerende vaten C en D vormen samen een OPEN MANO - METER.

In de situatie van de figuur is de spanning van het gas in A, B en C gelijk aan:

$$P_{\text{gas}} = b - h.$$

Bij deze proef is het van wezenlijk belang, dat het gasvolume V_{A+B+C} constant blijft.

Dit bereikt men, door de verticale buis zò te plaatsen, dat het kwik in C precies

tot aan de scherpe punt reikt. Dit zullen we bedoelen, als we zeggen, dat het instrument goed is ingesteld.

Het reservoir A is geplaatst in een vloeistof waarvan het normale stolpunt onder 0°C , en het normale kookpunt boven 100°C . ligt (b.v. petroleum).

De vloeistof wordt verwarmd: met behulp van een roerder R zorgt men er voor, dat de vloeistof overal dezelfde temperatuur heeft.

N.B. DE TEMPERATUUR WORDT GEMETEN MET EEN KWIKTHERMOMETER DIE DE WARE TEMPERATUUR AANWIJST.

Bij de wetenschappelijke proeven neemt voor de buis B een CAPILLAIRE buis, en maakt men het gasvolume in C zo klein, dat de inhoud V_{B+C} TE VERWAARLOZEN KLEIN IS t.o.v. het volume van de ruimte A.

IN DAT GEVAL BLIJFT n.l. HET AANTAL GASMOLECULEN IN DE RUIMTE A TIJDENS DE VERWARMING VAN A (bij zeer grote benadering) CONSTANT.

Immers: Wordt A verwarmd, dan zal er zoveel gas van A naar B en van B naar C stromen, TOT DE SPANNING IN C GEELIJK GEWORDEN IS AAN DE NIEUWE SPANNING IN A. Hoe kleiner V_{B+C} is, des te minder gas zal er nodig zijn om de spanning in B en C tot de gewenste waarde te doen stijgen. Is nu V_{B+C} te verwaarlozen klein t.o.v. V_A , dan zal er dus bij verwarming van A slechts een te verwaarlozen klein gedeelte van de oorspronkelijke gasmassa in A vanuit A naar B stromen.

Conclusie: Is V_{B+C} te verwaarlozen klein t.o.v. V_A , dan mogen we aannemen, dat het aantal gasmoleculen in de ruimte A tijdens de verwarming van A CONSTANT blijft.

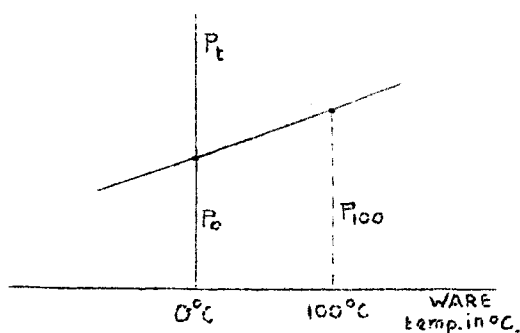
Ten gevolge van de verwarming van A, zal het volume van de "holte" veranderen vanwege de kubieke uitzetting van het glas. Maakt men het reservoir A van een glassoort met een uitzonderlijk kleine k.u.c. (kwarts) dan is deze volumeverandering van A ook te verwaarlozen klein t.o.v. het volume van "de holte A" bij 0°C . We mogen dus aannemen, dat het volume van het gas in A tijdens de verwarming CONSTANT blijft.

Conclusie: Is V_{B+C} te verwaarlozen klein t.o.v. V_A , en is het reservoir A gemaakt van een glassoort met een uitzonderlijk kleine k.u.c. dan blijft het aantal gasmoleculen in het reservoir A constant, en behoudt dit constante aantal gasmoleculen een constant gasvolume, m.a.w. Men mag het gas in A beschouwen als een AFGESLOTEN hoeveelheid gas met CONSTANT volume.

Bij deze opstelling van de proef is men dus in staat om de spanning van een afgesloten hoeveelheid van een gas bij verwarming onder constant volume te bepalen als functie van de WARE TEMPERA TUUR, en de empirische P_t -grafiek construeren.

a) Proeven met NIET VERDUNDE (werkelijke) gassen.

Vult men het reservoir A met een hoeveelheid van een gas (b.v. waterstof) zodat de spanning bij 0°C . b.v. 100 cm. kwik is (het gas is dan zeker niet verdund), dan vindt men bij ZEER GROTE BENADERING voor de P_t -grafiek EEN RECHTE LIJN. Binnen de voor ons geldende nauwkeurigheidsgrenzen is deze grafiek een volstrekt rechte lijn.



De spanning van het in A afgesloten gas is dus een LINEAIRE FUNCTIE van de ware temperatuur in $^\circ\text{C}$. PER (wetenschappelijke) GRAAD verwarming neemt deze spanning dus met een ZELFDE BEDRAG toe.

De richtingscoëfficiënt van deze rechte blijkt af te hangen van de soort van het gas en van het aantal moleculen van het gas dat zich in de ruimte A bevindt, dus van de gemiddelde afstand tussen deze gasmoleculen.

Het constante bedrag waarmee de spanning in A PER (wetenschappelijke) GRAAD verwarming toeneemt, is een zeker gedeelte van de spanning die er bij de gegeven gasvulling in A heerst bij 0°C , dus een zeker gedeelte van P_0 .

We kunnen dus zeggen:

$$\Delta P_{\text{PER GRAAD}} = \beta \cdot P_0$$

β is een factor die bepaald wordt door de soort van het gas en het aantal moleculen van dit gas per volume-eenheid.

β noemt men de spanningscoëfficiënt van de beschouwde afgesloten hoeveelheid gas met constant volume.

Definitie: Onder de spanningscoëfficiënt van een hoeveelheid gas in een gegeven ruimte met constant volume verstaat men de factor die aangeeft, met welk gedeelte van de spanning bij 0° C. de spanning in deze ruimte toeneemt PER (wetenschappelijke) GRAAD verwarming.

CONCLUSIE: Is β de spanningscoëfficiënt van de zich in ruimte A bevindende hoeveelheid gas, dan neemt de spanning in A toe volgens de formule:

$$P_t = P_o(1 + \beta t)$$

Hierin is P_o de spanning die deze hoeveelheid van dit gas bij 0° C. in A heeft, en t de WARE temperatuur in ° C.

Opmerking: $\beta P_o = \frac{P_{100} - P_o}{100}$

b) Proeven met VERDUNDE gassen.

Herhaalt men de spanningsproef van Gay-Lussac met VERDUNDE gassen, dan blijkt, dat DE SPANNINGS COEFFICIENT β VOOR IEDER GAS NADERT TOT $\frac{1}{273}$, ALS DE VERDUNNING VAN HET GAS NADERT TOT ONEINDIG.

De P_t -grafieken naderen bij toenemende verdunning tot EXACT RECHTE LIJNEN.

Binnen de voor ons geldende nauwkeurigheidsgrenzen kunnen we bij VERDUNDE GASSEN β ALTIJD GELIJKSTELLEN AAN $\frac{1}{273}$, ONGEACHT DE SOORT VAN HET GAS.

CONCLUSIE

I Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid van een ZEER VERDUND gas onder constant volume, dan neemt de spanning PER (wetenschappelijke) GRAAD, verwarming bij zeer grote benadering toe met $\frac{1}{273}$ deel van de spanning die deze afgesloten hoeveelheid gas heeft bij 0° C. en het gegeven constante vol.

II Een afgesloten hoeveelheid gas volgt de spanningswet van Gay-Lussac bij zeer grote benadering, MITS:

- 1°) het afgesloten gas ZEER VERDUND IS, en
- 2°) de temperatuur gemeten wordt met een thermometer die de WARE temperatuur aanwijst.

III Het afgesloten gas volgt de spanningswet van Gay-Lussac nauwkeuriger naarmate het gas MEER verdund is.

Naarmate het gas MEER verdund is, gaan de cohesie-krachten tussen de gasmoleculen en het eigen volume der moleculen een kleinere rol spelen bij de tot stand koming van de spanning van het gas, m.a.w. naarmate het gas meer verdund is gaat het zich meer gedragen als een IDEEAAL GAS.

CONCLUSIE: De spanningswet van Gay-Lussac is EXACT als:

- 1°) het gas een IDEEAAL GAS is, en
- 2°) de temperatuur gemeten wordt met de WETENSCHAPPELIJKE GRAAD CELSIUS (dus de graad Kelvin) tot eenheid van temperatuurverschil.

Opmerking: Bij de proeven met NIET VERDUNDE gassen hebben we gezien, dat de spanning van een afgesloten hoeveelheid van een NIET VERDUND gas bij verwarming onder constant volume PER (wetenschappelijke) GRAAD verwarming toe-

neemt met $\beta \cdot P_0$, zodat:

$$\Delta P = \beta \cdot P_0 \cdot \Delta t$$

$$\text{en } P_t = P_0(1 + \beta t)$$

Maar is dit dan niet de spanningswet van Gay-Lussac?

Antw.: Het CARDINALE PUNT van de spanningswet van G.L. is, dat β VOOR IEDER GAS BIJ IEDERE VERDUNNING gelijk zou zijn aan $\frac{1}{273}$.

In werkelijkheid is β afhankelijk van de soort van het gas en van de mate waarin dit gas verdund is.

$$\lim_{\text{verdunning} \rightarrow \infty} \beta = \frac{1}{273}$$

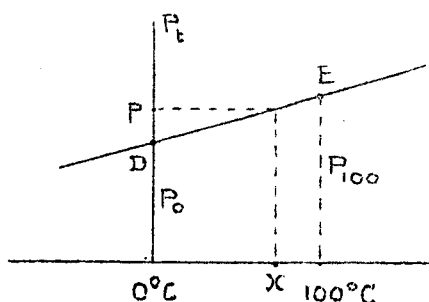
punt 4) De gasthermometer.

Het toestel dat bij de spanningsproef van Gay-Lussac gebruikt werd wordt in de natuurkunde laboratoria gebruikt om TEMPERATUREN TE METEN. Het draagt dan de naam GASTHERMOMETER.

Vraag: Gegeven, een gasthermometer waarvan het reservoir A gevuld is met een hoeveelheid NIET VERDUND waterstofgas.

Gevraagd: Bepaal met behulp van deze gasthermometer de temperatuur van een vloeistof.

Oplossing:



deel I van de proef:

Bepaal de P_t -rechte voor de gegeven gasvulling van A:

Door A in normaal smeltend ijs te steken en de gasthermometer dan goed in te stellen bepaalt men P_0 , en vindt dan punt D in de grafiek. Door A in de damp van normaal kokend water te houden en de gasthermometer weer goed in te stellen bepaalt men P_{100} en vindt het punt E in de grafiek.

De lijn DE is dan de P_t -rechte voor de gegeven gasvulling van A.

deel II van de proef. Men steekt daarna het reservoir A in de vloeistof waarvan men de temperatuur wil bepalen, en stelt de gasthermometer weer goed in.

Is de spanning van het gas in A dan gelijk aan P, dan kunnen we (zie fig.) op de temperatuurschaal de gevraagde temperatuur X door constructie vinden.

N.B. Omdat de spanning van het afgesloten gas in A bij zeer grote benadering een lineaire functie is van de WARE temperatuur in $^{\circ}\text{C}$, is X DUS OOK BIJ ZEER GROTE BENADERING DE WARE TEMPERATUUR VAN DE VLOEISTOF.

Vraag: Welke is de LAAGSTE temperatuur die men met een gasthermometer kan meten?

Antw.: Dit is de temperatuur waarbij het gas in A is overgegaan in PRECIES VERZADIGDE DAMP.

Wil men dus temperaturen meten in de buurt van het absolute nulpunt, dan moet men voor de gasvulling zeer verdund waterstofgas of zeer verdund helium gas nemen.

Vraag: Welk verschil maakt het, of men een gasthermometer vult met een NIET VERDUND of met een ZEER VERDUND gas?

Antw.: Naarmate het gas meer verdund is, is de P_t -grafiek bij GROTERE BENADERING een RECHTE LIJN. Het punt X op de temperatuurschaal geeft dan ook bij grotere benadering de WARE temperatuur aan.

Zou de gasthermometer met een ideaal gas gevuld zijn, dan

was de gevonden temperatuur EXACT gelijk aan de WARE temp.

N.B.

Vraag: Waarom is de gasthermometer de belangrijkste van alle thermometers?

Antw.: OMDAT DE GASTHERMOMETER ONS IN STAAT STELT BIJ ZEER GROTE BENADERING DE WARE TEMPERATUUR TE BEPALEN.

IV De wet van Boyle - Gay-Lussac.

punt 1) Nadat in de eerste ronde de wet van Boyle, de volume wet van Gay-Lussac en de spanningswet van Gay-Lussac waren afgeleid, hebben we in de eerste ronde het geval beschouwd, dat van een afgesloten hoeveelheid gas TWEE van de drie grootheden P, V en T NAAR WILLEKEUR veranderd worden, en ons de vraag gesteld hoe de derde grootheid dan op grond van de wetten van Boyle en Gay-Lussac moet veranderen.

We hebben toen bewezen, dat de derde grootheid dan zò verandert, dat:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

In woorden: Van een afgesloten hoeveelheid gas is het product van spanning en volume gedeeld door de absolute temperatuur VOOR een proef, gelijk aan het product van spanning en volume gedeeld door de absolute temperatuur NA de proef.

Dit resultaat staat bekend als de WET VAN BOYLE - GAY-LUSSAC.

punt 2) Het bewijs van de wet van Boyle-Gay-Lussac is een logische toepassing van de wet van Boyle en de wetten van Gay-Lussac op een gegeven afgesloten hoeveelheid gas.

Daar de wet van Boyle en de wetten van Gay-Lussac alleen EXACT zijn voor een IDEEAAL gas, volgt, dat de wet van Boyle - Gay-Lussac ook ALLEEN EXACT IS VOOR EEN IDEEAAL GAS.

Voor een afgesloten hoeveelheid van een WERKELIJK gas, geldt de wet van Boyle - Gay-Lussac BIJ BENADERING, MITS HET GAS VAN DE AFGESLOTEN HOEVEELHEID ZEER VERDUND IS.

Bij de sommen zullen we echter doen alsof de wet van Boyle - Gay-Lussac voor IEDERE afgesloten hoeveelheid gas geldig is.

punt 3) Met nadruk wijzen we er op, dat het bewijs van deze wet alleen geldig is voor een GEGEVEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID van een ideaal gas: In V_2 moet zich dus dezelfde gewichtshoeveelheid van hetzelfde gas bevinden als in V_1 .

punt 4) De wet van Boyle - Gay-Lussac OVERKOEPELT de andere gaswetten. Immers: als $T_1 = T_2 \rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightarrow$ Wet van Boyle.

als $P_1 = P_2 \rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \rightarrow$ Volume-wet van Gay-Lussac.

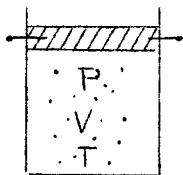
als $V_1 = V_2 \rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \rightarrow$ Spanningswet van Gay-Lussac.

punt 5) We kunnen de wet van Boyle - Gay-Lussac ook aldus formuleren:

VAN EEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID GAS IS HET PRODUCT VAN SPANNING EN VOLUME GEDEELD DOOR DE ABSOLUTE TEMPERATUUR CONSTANT.

Dus:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \text{CONSTANT.}$$



In deze formulering komt het verband tussen de grootheden P, V en T van het beschouwde afgesloten gas beter tot uitdrukking: Wat er ook met deze afgesloten hoeveelheid gas gebeurt, het quotient $P \cdot V$ zal altijd en onder alle omstandigheden DEZELFDE T WAARDE behouden.

De constante waarde van $\frac{P \cdot V}{T}$ van een afgesloten hoeveelheid gas geven we aan door het symbool R_{H} .
 R_{H} noemen we DE GASCONSTANTE VAN DE GEGEVEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID GAS.

CONCLUSIE:	Van een afgesloten hoeveelheid gas is:	
	$\frac{P \cdot V}{T} = R_{\text{H}}$	of
	$P \cdot V = R_{\text{H}} \cdot T$	

punt 6) R_{H} is een GROOTHEID met een DIMENSIE.

Immers: $[R_{\text{H}}] = \left[\frac{P \cdot V}{T} \right] = \frac{\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{m}^3}{\text{°K}} = \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{°K}} = \frac{\text{Joule}}{\text{°K}}$

Conclusie:	$[R_{\text{H}}] = \frac{\text{JOULE}}{\text{°K}}$
------------	---

We moeten dus zeggen:

$\frac{P \cdot V}{T} = R_{\text{H}} \frac{\text{JOULE}}{\text{°K}}$
en $P \cdot V = R_{\text{H}} \cdot T \text{ JOULE.}$

Opmerking: Op dit ogenblik komt ons de dimensie van R_{H} zeer vreemd voor: EEN ARBEID PER GRAAD!
 In hoofdstuk V zullen we echter zien, dat R_{H} inderdaad iets te maken heeft met een ARBEID PER GRAAD VERWARMING.

punt 7) Getallen voorbeelden.

- a) Gevraagd: Bereken de gasconstante van 5 L gas waarvan de spanning 80 cm. kwik is, en de temperatuur 27°C . $g_{\text{H}_2\text{O}} = 9,8 \frac{\text{m}}{\text{sec}^2}$; de soort. massa van kwik is $13,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Oplossing:

$$R_{\text{H}} = \frac{80 \times 136 \times 9,8 \times 0,005}{300} \frac{\text{Joule}}{\text{°K}}$$

- b) Gegeven: $R_{\text{H}} = 4 \frac{\text{Joule}}{\text{°K}}$; $P = 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$; $T = 320^{\circ} \text{K}$.

Gevraagd: V

Oplossing:

$$\frac{10^5 \cdot V}{320} = 4 \rightarrow V = 1280 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 = 12,8 \text{ L.}$$

punt 8) Sommen.

Deel B: De THEORETISCHE AFLEIDING van de GASWETTEN.

§ 1. De formule voor de druk van een IDEEAAL GAS.

In de mechanica hebben we, als toepassing van de impuls wet, de formule afgeleid voor de druk van een ideaal gas.

Deze formule luidt:

$$P = \frac{1}{3} L m \overline{v^2} \frac{N}{m^2}$$

Hierin is P de druk van het gas in $\frac{N}{m^2}$,

L het aantal gasmoleculen PER m^3 ,

m de massa van èèn gasmolecuul in kg*,

$\overline{v^2}$ het gemiddelde van de kwadraten van de snelheden der gasmoleculen in $\frac{m}{sec}$.

Opmerking. Bij de afleiding van deze formule werden de gasmoleculen voorgesteld als massa-PUNTEN. Verder werd bij deze afleiding stilzwijgend aangenomen, dat de gasmoleculen GEEN COHAESIE KRACHTEN op elkaar uitoefenen. M.a.w.: Bij de afleiding van de formule werd verondersteld, dat het gas een IDEEAAL GAS is.

§ 2. Het product P.V van een afgesloten hoeveelheid gas.

We beschouwen een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas met volume V m^3 .

Dan is: $P = \frac{1}{3} L m \overline{v^2} \frac{N}{m^2}$

dus: $P.V = \frac{1}{3} L.V.m \overline{v^2}$ Joule ($\frac{N}{m^2} \times m^3 = N.m = \text{Joule}$)

L.V is het totaal aantal gasmoleculen in deze ruimte = N_{\perp}

dus:

$$P.V = \frac{1}{3} N_{\perp} . m \overline{v^2} \text{ Joule.}$$

§ 3. Het verband tussen P.V van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas en de ABSOLUTE TEMPERATUUR van dit gas.

Zoals we in Hoofdstuk I gezien hebben, wordt de absolute temperatuur van een lichaam bepaald door het GEMIDDELD A.v.B. van de moleculen van dit lichaam, en wel volgens de vergelijking:

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = CT \text{ Joule.}$$

Hierin is C de constante factor die aangeeft met hoeveel Joule het gemiddeld A.v.B. der moleculen van een lichaam toeneemt PER GRAAD KELVIN verwarming.

C is dus een NATUUR-CONSTANTE. De waarde van C zullen we in deel D van dit hoofdstuk bepalen. Op dit ogenblik doet de getallenwaarde van C nog niets ter zake.

Deze vergelijking hebben we de definitie-vergelijking van de absolute temperatuur genoemd.

Welnu, substitueren we $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = CT$ in de vergelijking $P.V = \frac{1}{3} N_{\perp} . m \overline{v^2}$, dan volgt:

$$P.V = \frac{2}{3} N_{\perp} . (\frac{1}{2} m \overline{v^2}) = \frac{2}{3} N_{\perp} . CT \text{ Joule.}$$

Dus:

$$P.V = \frac{2}{3} N_{\perp} . C.T \text{ Joule.}$$

§ 4. Uit deze formule kunnen de gaswetten direct worden afgelezen.

I De wet van Boyle.

Blijft van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas de temperatuur constant, dan blijft het rechter lid van deze vergelijking constant.

Immers:

N_{\downarrow} blijft constant omdat het gas afgesloten is,
 C is een natuur constante
 T blijft constant omdat de temperatuur constant gehouden wordt.

Het linker lid van de vergelijking blijft dus ook constant.

Conclusie: Van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas is, bij gelijkblijvende temperatuur het product van spanning en volume constant.

In formule:

$$P \times V = \text{CONSTANT, mits } T \text{ constant blijft.}$$

Dit is de wet van Boyle.

II De volume-wet van Gay-Lussac.

Blijft van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas de spanning constant, dan schrijven we de formule $P \cdot V = \frac{2}{3} N_{\downarrow} \cdot C \cdot T$ in de vorm:

$$\frac{V}{T} = \frac{2}{3} N_{\downarrow} \cdot \frac{C}{P}$$

Omdat P constant blijft, blijft het rechter lid van deze vergelijking constant, dus ook het linker lid.

Dus:

$$\frac{V}{T} = \text{CONSTANT, mits } P \text{ constant blijft.}$$

We kunnen ook zeggen:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \longrightarrow V_1 : V_2 = T_1 : T_2$$

In woorden: Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas onder constante druk, dan verhouden de volumina zich als de bijbehorende absolute temperaturen.

Uit de laatste vergelijking volgt:

$$V_0 : V_T = 273 : T$$

$$\text{dus: } \Delta V : \Delta T = V_0 : 273$$

$$\text{dus: } \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{1}{273} \cdot V_0$$

$\frac{\Delta V}{\Delta T}$ is de volume vermeerdering PER GRAAD KELVIN verwarming.

Conclusie: Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas onder constante druk, dan neemt het volume PER GRAAD KELVIN verwarming toe met $\frac{1}{273}$ deel van het volume, dat deze afgesloten hoeveelheid gas heeft bij 0° C en de gegeven constante druk.

Dit is de volume-wet van Gay-Lussac.

We zien dus, dat de volume-wet van Gay-Lussac EXACT is, MITS

1°) het gas een IDEEAL gas is, en

2°) de graad KELVIN de eenheid van temperatuursverschil is.

III De spanningswet van Gay-Lussac.

(zie blz. 32)

III De spanningswet van Gay-Lussac.

Blijft van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas het volume constant, dan schrijven we de formule $P \cdot V = \frac{2}{3} N_H \cdot C \cdot T$ in de vorm:

$$\frac{P}{T} = \frac{2}{3} N_H \cdot \frac{C}{V}$$

Omdat het volume constant blijft, blijft het rechter lid constant, dus ook het linker lid.

Dus:

$$\frac{P}{T} = \text{CONSTANT, mits } V \text{ constant blijft.}$$

Dus Ook:

$$P_1 : P_2 = T_1 : T_2$$

In woorden: Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas onder constant volume, dan verhouden de spanningen zich als de bijbehorende absolute temperaturen.

Uit de laatste vergelijking volgt:

$$P_o : P_t = 273 : T$$

$$\text{dus: } \Delta P : \Delta T = P_o : 273$$

dus:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{1}{273} \cdot P_o$$

Conclusie: Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas onder constant volume, dan neemt de spanning PER GRAAD KELVIN verwarming toe met $\frac{1}{273}$ deel van de spanning die deze afgesloten hoeveelheid gas heeft bij 0° C. en het gegeven constante volume.

Dit is de spanningswet van Gay-Lussac.

N.B. Ieder ideaal gas heeft dus dezelfde spanningscoëfficiënt:

$$\beta_{\text{ideaal}} = \frac{1}{273}$$

De spanningswet van Gay-Lussac is dus EXACT, MITS:

1°) het gas een IDEEAL GAS is, en

2°) de graad KELVIN de eenheid van temperatuursverschil is.

N.B.

Opmerking. Nu we er zeker van zijn, dat de spanningswet van Gay-Lussac EXACT geldig is voor een ideaal gas, zijn we er ook zeker van, dat we met een GASTHERMOMETER de WARE TEMPERATUUR zouden bepalen, als deze gasthermometer gevuld was met een IDEEAL gas. We kunnen DIT IDEEAL benaderen, door de gasthermometer te vullen met een UITERST VERDUND GAS MET EEN ZEER LAGE KRITISCHE TEMPERATUUR (WATERSTOF OF HELIUM. Hoe lager de kritische temperatuur is, des te kleiner zijn de cohaesie krachten tussen de moleculen van het gas). Met een aldus gevulde gasthermometer meten we dus BIJ ZEER GROTE BENADERING DE WARE TEMPERATUUR! Dit is, zoals we reeds eerder gezegd hebben, de reden waarom de gasthermometer de MEEST WETENSCHAPPELIJKE thermometer is.

IV De wet van Boyle - Gay-Lussac.

punt 1) Uit: $P \cdot V = \frac{2}{3} N_{\downarrow} \cdot C T$ Joule

volgt:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{2}{3} N_{\downarrow} \cdot C \frac{\text{Joule}}{\text{OK.}}$$

Is het gas afgesloten, dan blijft N_{\downarrow} constant; dus blijft dan het rechter lid van de vergelijking constant, dus ook het linker lid.
Dus:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \text{CONSTANT.}$$

Conclusie: Van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas is het product van spanning en volume gedeeld door de absolute temperatuur CONSTANT.

Dit is de wet van Boyle - Gay-Lussac.

punt 2) Nadere beschouwing.

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{2}{3} N_{\downarrow} \cdot C \frac{\text{JOULE}}{\text{OK}}$$

De constante waarde van het quotient $\frac{P \cdot V}{T}$ hebben we (in deel A, IV) voorgesteld door R_{\downarrow} .

R_{\downarrow} hebben we de GASCONSTANTE VAN DE GEGEVEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID GAS genoemd.

Dus:

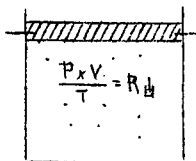
$$R_{\downarrow} = \frac{2}{3} N_{\downarrow} \cdot C \frac{\text{JOULE}}{\text{OK}}$$

De theoretische afleiding van de wet van Boyle - Gay-Lussac levert ons dus bovendien een formule op voor de gasconstante van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas.

Op deze formule voor R_{\downarrow} zullen we in een volgende paragraaf uitvoerig terugkomen.

CONCLUSIE:

Van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas is:



$$\frac{P \cdot V}{T} = R_{\downarrow} \frac{\text{JOULE}}{\text{OK}}$$

$$R_{\downarrow} = \frac{2}{3} N_{\downarrow} \cdot C \frac{\text{JOULE}}{\text{OK}}$$

Samenvatting van § 1, § 2, § 3 en § 4.

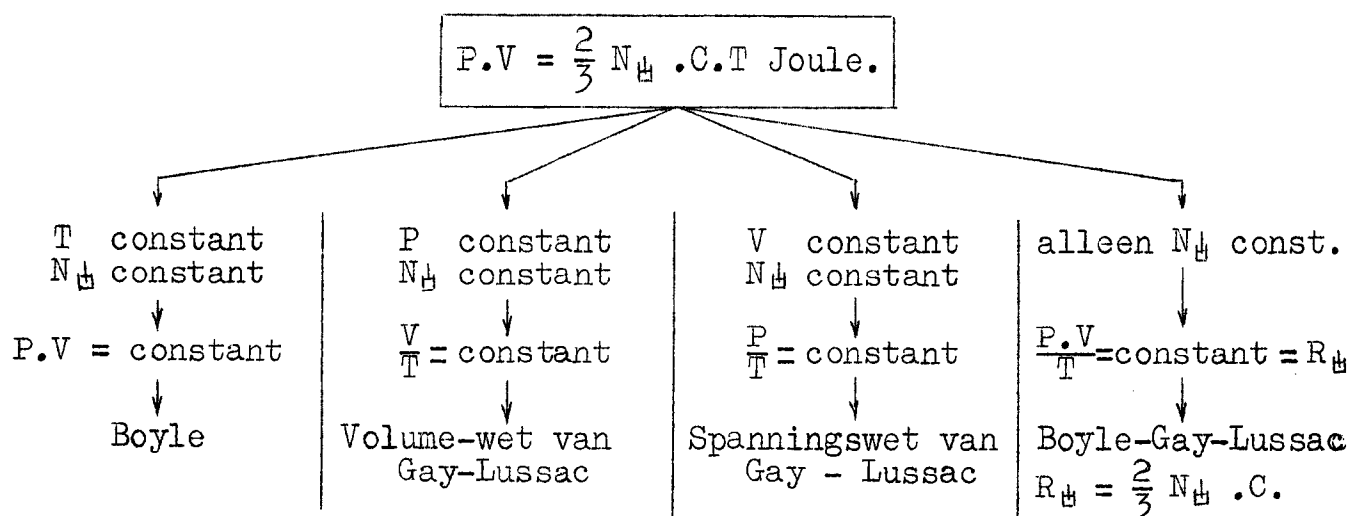
$$P = \frac{1}{3} L \overline{mv^2} \frac{N}{m^3}$$

Hieruit volgt: $P \cdot V = \frac{1}{3} N_{\downarrow} \overline{mv^2}$ Joule.

Hieruit volgt: $P \cdot V = \frac{2}{3} N_{\downarrow} (\frac{1}{2} \overline{mv^2})$ Joule.

Combineren we deze vergelijking met de definitie-vergelijking van de absolute temperatuur ($\frac{1}{2} \overline{mv^2} = C T$ Joule), dan volgt:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} N_{\downarrow} \cdot C \cdot T \text{ Joule}$$



Hiermede zijn de gaswetten theoretisch bewezen.

Met nadruk wijzen we er op, dat deze wetten gelden voor IDEALE GASSEN, MITS de absolute temperatuur gedefiniëerd wordt door de vergelijking:

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = C \cdot T \text{ Joule.}$$

Hierin is C een universele constante, die aangeeft met hoeveel Joule het gemiddeld A.v.B. der moleculen toeneemt PER GRAAD KELVIN (= wetenschappelijke graad Celsius) verwarming.

§ 5) De wet van DALTON. (John Dalton; 1766-1844; autodidact; grondlegger van de 19^e eeuwse atoom theorie; ontdekte bij zichzelf de groen-rood - kleurenblindheid: Daltonisme).

Deze wet luidt: Bevindt zich in een afgesloten ruimte een mengsel van gassen of dampen DIE GEEN SCHEIKUNDIGE WERKING OP ELKAAR uitoefenen, dan is de spanning van het mengsel gelijk aan de SOM VAN DE SPANNINGEN die elk bestanddeel van dit mengsel ZOU UITOEFENEN als het zich ALLEEN in de gegeven ruimte bevond.

Dus:

$$P_{\text{mengsel}} = P_{\text{alleen}}^{\text{I}} + P_{\text{alleen}}^{\text{II}} + \dots$$

BEWIJS voor IDEALE GASSEN.

deel 1) In § 3 hebben we bewezen: $P \cdot V = \frac{2}{3} N_{\text{h}} \cdot C \cdot T \text{ JOULE}$
 Hieruit volgt voor de spanning:

$$P = \frac{2}{3} N_{\text{h}} \cdot C \cdot \frac{T}{V} \frac{N}{m^2}$$

Bij bepaalde V en T wordt de spanning van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas dus ALLEEN BEPAALD door HET AANTAL GASMOLECULEN van deze afgesloten hoeveelheid.

Let wel: het AANTAL gasmoleculen! DE SOORT van het ideale gas DOET, zoals uit de formule blijkt, NIETS TER ZAKE.

Dus:

$$P = \frac{2}{3} (\text{AANTAL gasmoleculen}) C \cdot \frac{T}{V} \frac{N}{m^2}$$

deel 2) Stel, dat zich in een ruimte $V \text{ m}^3$ bij $T^{\circ} \text{ K}$ een MENGSEL van twee IDEALE gassen bevindt: N^{I} moleculen van gas I, N^{II} moleculen van gas II.

Het AANTAL gasmoleculen in de ruimte V is dan $N^{\text{I}} + N^{\text{II}}$.

Dit AANTAL gasmoleculen heeft dus in V de spanning:

$$P_{\text{mengsel}} = \frac{2}{3} (N^{\text{I}} + N^{\text{II}}) \cdot C \cdot \frac{T}{V} \frac{N}{m^2}$$

Deze vergelijking uitwerken:

$$P_{\text{mengsel}} = \frac{2}{3} N^I \cdot c \cdot \frac{T}{V} + \frac{2}{3} N^{II} \cdot c \cdot \frac{T}{V} \quad \frac{N}{m^2}$$

Nu is $\frac{2}{3} N^I \cdot c \cdot \frac{T}{V}$ de spanning die de moleculen van gas I in de ruimte V bij T° K zouden hebben als ze ALLEEN in deze ruimte waren = P^I ,

en $\frac{2}{3} N^{II} \cdot c \cdot \frac{T}{V}$ de spanning die de moleculen van gas II in de ruimte V bij T° K zouden hebben als ze ALLEEN in deze ruimte waren = P^{II} .

Dus:

$$P_{\text{mengsel}} = P^I + P^{II}$$

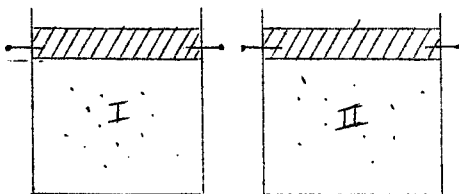
Conclusie: Bij de berekening van de spanning van een mengsel van ideale gassen moet men eerst de spanning berekenen die elk bestanddeel van het mengsel ZOU hebben ALS het ALLEEN in de gegeven ruimte was, en daarna de gevonden spanningen van de bestanddelen bij elkaar optellen.

Opmerking: Dit bewijs geldt alleen voor IDEALE GASSEN. Voor een mengsel van WERKELIJKE gassen of dampen geldt de wet van Dalton BIJ BENADERING, MITS DIE GASSEN OF DAMPEN ZEER VERDUND ZIJN, EN GEEN SCHEIKUNDIGE WERKING OP ELKAAR UITOEFENEN.

§ 6) De wet van Avogadro. Graaf Amadeo Avogadro di Quaregna di Ceretto 1776-1856; was eerst jurist, begon daarna pas natuurkunde te studeren; werd in 1820 hoogleraar in de theoretische natuurkunde te Turijn.

Deze wet luidt: Gelijke volumina van verschillende gassen met gelijke spanning en gelijke temperatuur bevatten evenveel moleculen.

Bewijs voor ideale gassen.



$$\text{Voor gas I is: } \frac{P_I V_I}{T_I} = \frac{2}{3} N_{\text{ch}}^I \cdot c \quad (1)$$

$$\text{Voor gas II is: } \frac{P_{II} V_{II}}{T_{II}} = \frac{2}{3} N_{\text{ch}}^{II} \cdot c \quad (2)$$

Nu wordt verondersteld dat:

$$P_I = P_{II}, \quad V_I = V_{II} \quad \text{en} \quad T_I = T_{II}$$

Dus zijn de linker leden van de vergelijkingen (1) en (2) aan elkaar gelijk, dus zijn de rechter leden ook gelijk.

Dus:

$$\frac{2}{3} N_{\text{ch}}^I \cdot c = \frac{2}{3} N_{\text{ch}}^{II} \cdot c$$

Dus:

$$N_{\text{ch}}^I = N_{\text{ch}}^{II}$$

Conclusie: Afgesloten hoeveelheden van twee verschillende ideale gassen met dezelfde P, V en T bevatten evenveel moleculen.

Opmerking: Bovenstaande bewijs steunt op de formule $P = \frac{1}{3} \overline{mv^2} \frac{N}{m^2}$, die alleen geldig is voor een IDEEAAL GAS. Bovenstaand bewijs is derhalve ook alleen geldig voor een Ideaal gas.

DE WET VAN AVOGADRO IS DUS EXACT VOOR EEN IDEEAAL GAS. Voor een WERKELIJK gas geldt de wet van Avogadro BIJ BENADERING, en wel bij grotere benadering naarmate de gassen MEER VERDUND zijn.

In de scheikunde doet men alsof de wet van Avogadro ook

exact is voor WERKELIJKE gassen en dampen. Het blijkt n.l. dat binnen de practisch bereikbare nauwkeurigheds grenzen van de metingen van spanningen, volumina en temperaturen de wet van Avogadro "altijd uitkomt".

§ 7) Het begrip grammolecuul; het getal van Avogadro.

punt 1) Een grammolecuul van EEN STOF is zoveel GRAM van die stof als het molecuulgewicht van die stof bedraagt.

Stelling: Een grammolecuul van IEDERE STOF bevat HETZELFDE AANTAL moleculen.

Bewijs. Is a het molecuul gewicht van een stof, dan weegt een grammol. van die stof dus a gram. Heeft èèn atoom waterstof de massa van m_H gram, dan weegt èèn molecuul van de beschouwde stof $a \times m_H$ gram. Het aantal moleculen in een grammol van die stof is dus:

$$\frac{a}{a \times m_H} = \frac{1}{m_H}$$

Deze uitkomst is onafhankelijk van de soort van de beschouwde stof.

Conclusie: Een grammolecuul van IEDERE stof bevat HETZELFDE aantal moleculen.
Dit aantal is: $\frac{1}{m_H}$

Hierin is m_H de massa van een waterstof-atoom in gr*.

punt 2) Het getal van Avogadro.

Het aantal moleculen in een grammolecuul noemt men HET GETAL VAN AVOGADRO.

We zullen dit getal van Avogadro voorstellen door N^* .

Dus:

$$N^* = \frac{1}{m_H}$$

Bij de behandeling van de MASSA-SPECTOGRAAF (zie electriciteitsleer) zullen we zien hoe men de massa van een waterstofatoom direct kan bepalen.

We zullen dan vinden, dat:
 $m_H = 1,66 \cdot 10^{-24}$ gr*.

Hieruit volgt, dat:

$$N^* = \frac{1}{1,66 \cdot 10^{-24}} = 6,02 \cdot 10^{23}$$

Conclusie: Een grammolecuul van IEDERE stof bevat $6,02 \cdot 10^{23}$ mol.

We zullen in de loop van de cursus nog andere methoden leren kennen om het getal van Avogadro te bepalen.

Opmerking: Met nadruk wijzen we er op, dat de beschouwing van deze paragraaf betrekking heeft op IEDERE stof, dus niet alleen op een ideaal gas.

§ 8) De gasconstante van een afgesloten hoeveelheid van een IDEEAAL GAS.

In § 4 hebben we bewezen, dat:

$$R_{\text{H}} = \frac{2}{3} N_{\text{H}} \cdot C \frac{\text{JOULE}}{\text{OK}}$$

Uit deze formule trekken we de volgende conclusies:

1°)

1°) De gasconstante van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas is recht evenredig met het AANTAL GASMOLECULEN van de afgesloten hoeveelheid.

$$2^{\circ}) \quad R_{\text{g}}^{\text{I}} : R_{\text{g}}^{\text{II}} = N_{\text{g}}^{\text{I}} : N_{\text{g}}^{\text{II}}$$

In woorden: De gasconstanten van twee afgesloten hoeveelheden van twee ideale gassen verhouden zich als DE AANTALLEN GASMOLECULEN van deze afgesloten hoeveelheden.

$$3^{\circ}) \quad N_{\text{g}}^{\text{I}} = N_{\text{g}}^{\text{II}} \rightarrow R_{\text{g}}^{\text{I}} = R_{\text{g}}^{\text{II}}$$

In woorden: Afgesloten hoeveelheden van ideale gassen met HETZELFDE AANTAL MOLECULEN hebben DEZELFDE GASCONSTANTE.

$$R_{\text{g}}^{\text{I}} = R_{\text{g}}^{\text{II}} \rightarrow N_{\text{g}}^{\text{I}} = N_{\text{g}}^{\text{II}}$$

In woorden: Afgesloten hoeveelheden van ideale gassen met DEZELFDE GASCONSTANTE bevatten EVENVEEL MOLECULEN.

(Dit is de wet van Avogadro in een andere formulering)

i.B. 4°) DE GASCONSTANTE VAN EEN GRAMMOLECUUL VAN EEN IDEEAAL GAS HEEFT VOOR IEDER IDEEAAL GAS DEZELFDE WAARDE.

Immers: Een grammelecuul van ieder gas bevat hetzelfde aantal moleculen (zie § 6).

De gasconstante van een grammelecuul zullen we aangeven door R^* .

In de hogere natuurkunde noemt men R^* kortweg "DE" gasconstante. Als men in de hogere natuurkunde dus spreekt over de gasconstante, bedoelt men altijd de universele gasconstante VAN EEN GRAMMOLECUUL die, zoals gebleken is, voor ieder ideaal gas dezelfde waarde heeft.

$$R^* = \frac{2}{3} N^* \cdot C \frac{\text{JOULE}}{\text{OK}}$$

Binnenkort zullen we in staat zijn, om R^* te berekenen. Is R^* bekend, dan volgt:

$$C = \frac{3}{2} \frac{R^*}{N^*} \frac{\text{JOULE}}{\text{OK}}$$

$\frac{R^*}{N^*}$ is een universele constante, die altijd, overal en onder alle omstandigheden dezelfde waarde heeft.

Men stelt $\frac{R^*}{N^*} = k$

k noemt men de constante van BOLTZMANN.

(Ludwig Boltzmann; 1844-1906, was een bijzonder energiek en impulsief mens; op 25-jarige leeftijd buitengewoon hoogleraar te Graz; in 1889 hoogleraar te München; stuitte op veel onbegrip van tijdgenoten; benam zich op 62-jarige leeftijd van het leven.)

dus: $C = \frac{3}{2} k \frac{\text{JOULE}}{\text{OK}}$

De definitie-vergelijking van de absolute temperatuur luidt dus:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T \text{ JOULE}$$

$$k = \frac{R^*}{N^*}$$

5°) Uit conclusie 2) volgt:

Dus:
$$R_{\text{H}} : R^* = N_{\text{H}} : N^*$$

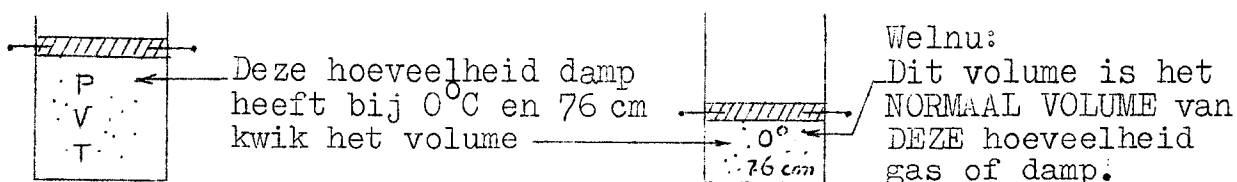
$$R_{\text{H}} = \frac{N_{\text{H}}}{N^*} \cdot R^* \frac{\text{JOULE}}{\text{°K}}$$

Deel C: De MASSA van een afgesloten hoeveelheid gas.

§ 1. Het begrip NORMAAL VOLUME van een afgesloten hoeveelheid damp of gas.

punt 1) Definitie: Onder het NORMAAL VOLUME van een afgesloten hoeveelheid damp of gas verstaat men het volume dat deze afgesloten hoeveelheid damp of gas inneemt als zijn temperatuur 0° C. en zijn spanning 76 cm. kwik is.

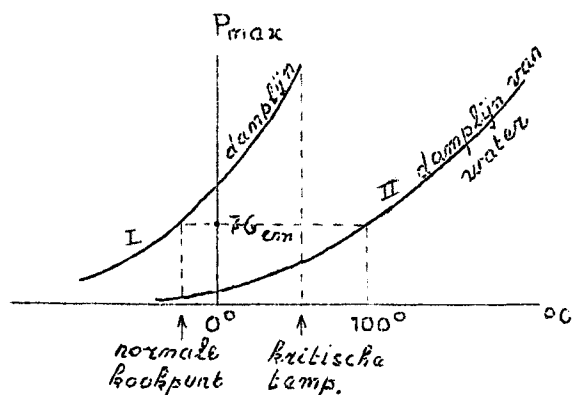
In beeld:



Opmerkingen.

a) Het begrip normaal volume heeft dus niet alleen betrekking op een IDEEAAL GAS, maar ook op een WERKELIJK gas of een (WERKELIJKE) damp.

b)



Uit de eerste ronde weten we, dat een damp een gas beneden zijn kritische temperatuur is.

Scheikundig bestaat er geen verschil tussen een damp en een gas van dezelfde stof.

Natuurkundig bestaat er dit verschil, dat een damp WEL, en een gas NIET door samendrukking vloeibaar te maken is.

In nevenstaande grafiek zijn twee damplijnen (I en II) getekend.

Van stof I ligt het normale kookpunt onder 0° C. en de kritische temp. boven 0° C.

Stof I verkeert dus bij 0° en 76 cm. in de toestand van ONVERZADIGDE damp.

Bij deze stof kan men dus inderdaad van een normaal volume spreken.

Van stof II (water) ligt het normale kookpunt en ook de kritische temperatuur BOVEN 0° C. Stof II verkeert bij 0° en 76 cm. in VLOEIBARE TOESTAND.

Bij stof II KAN MEN DUS NIET VAN EEN NORMAAL VOLUME SPREKEN.

Conclusie: Het begrip normaal volume heeft alleen betekenis voor stoffen waarvan het NORMALE KOOKPUNT $\leq 0^{\circ}$ C.

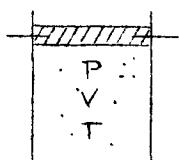
c) Toch zullen we bij de sommen wel eens "het normaal volume van waterdamp" nodig hebben, dat, zoals uit de grafiek blijkt, in werkelijkheid niet bestaat.

We bedoelen dan het THEORETISCHE VOLUME dat een gegeven hoeveelheid waterdamp bij 0° C en 76 cm ZOU INNEMEN, ALS WATERDAMP ZICH GEDROEG ALS EEN IDEEAAL GAS.

- d) In de natuurkunde noemt men $0^{\circ} \text{C} = 273^{\circ} \text{K}$ de NORMALE temperatuur (T_{normaal}), en $76 \text{ cm. kwik} = 76 \times 136 \times \text{g} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ de NORMALE druk (P_{normaal})

punt 2) BEREKENING van het normaal volume van een afgesloten hoeveelheid van een IDEAAL GAS.

Opgave: Een afgesloten hoeveelheid van een IDEAAL GAS heeft:



de spanning $P \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$

de temperatuur $T^{\circ} \text{K}$.

het volume $V \text{ m}^3$.

Gevraagd: Het NORMAAL VOLUME van deze hoeveelheid gas, dus het volume, dat deze afgesloten hoeveelheid gas inneemt, als we de temperatuur 0°C en de spanning 76 cm. kwik maken.

Oplossing: Bij deze verandering van de temperatuur en de spanning volgt de afgesloten hoeveelheid ideaal gas de wet van Boyle - Gay-Lussac:

$$\frac{P_{\text{geg}} \times V_{\text{geg}}}{T_{\text{geg}}} = \frac{P_{\text{normaal}} \times V_{\text{normaal}}}{T_{\text{normaal}}}$$

Dus:

$$V_{\text{normaal}} = \frac{P_{\text{geg}}}{P_{\text{normaal}}} \times \frac{T_{\text{normaal}}}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}}$$

Dus:

$$V_{\text{normaal}} = \frac{P_{\text{geg}}}{76 \times 136 \times \text{g}} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}} \text{ m}^3$$

NB Deze formule moet onvoorwaardelijk "van buiten gekend" worden!

Nadere beschouwing.

- a) Daar $\frac{P_{\text{geg}} \times V_{\text{geg}}}{T_{\text{geg}}} = R_{\text{g}}$, volgt:

$$V_{\text{NORMAAL}} = \frac{1}{76 \times 136 \times \text{g}} \times \frac{273}{1} \times R_{\text{g}} \text{ m}^3$$

Uit deze formule trekken we de volgende conclusies:

I Hebben twee afgesloten hoeveelheden van twee ideale gassen dezelfde gasconstante, dan hebben ze ook hetzelfde normaal volume en omgekeerd.

II EEN GRAMMOLECUUL VAN IEDER IDEAAL GAS HEEFT HETZELFDE NORMAAL VOLUME.

Het normaal volume van een grammelecuul is:

$$V_{\text{NORMAAL}}^* = \frac{273}{76 \times 136 \times \text{g}} \cdot R^* \text{ m}^3$$

- b) Werkt men NIET MET GIORGI EENHEDEN, dan luidt de formule voor het normaal volume van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas:

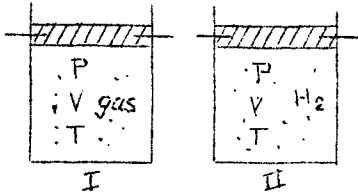
$$V_{\text{NORMAAL}} = \frac{P_{\text{geg}}}{P_{\text{normaal}}} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}} \text{ volume-eenheden}$$

P_{geg} en P_{NORMAAL} moeten in dezelfde eenheden worden uitgedrukt.
 Is P_{geg} uitgedrukt in cm. kwik $\rightarrow P_{\text{NORMAAL}} = 76 \text{ cm. kwik.}$
 Is P_{geg} uitgedrukt in $\frac{\text{grf}}{\text{cm}^2}$ $\rightarrow P_{\text{NORMAAL}} = 76 \times 13,6 \frac{\text{grf}}{\text{cm}^2}$

V_{NORMAAL} is in dezelfde volume eenheid uitgedrukt als V_{gegeven} .

§ 2. De RELATIEVE DICHTHEID van een gas t.o.v. WATERSTOF.

punt 1)



In cilinder I bevindt zich een afgesloten hoeveelheid van een of ander gas:

$$\begin{array}{ll} \text{Spanning} & P \frac{\text{P}}{\text{m}^2} \\ \text{Volume} & V \text{ m}^3 \\ \text{Temp.} & T^\circ \text{ K} \end{array}$$

In cilinder II bevindt zich een afgesloten hoeveelheid WATERSTOF, waarvan het volume eveneens $V \text{ m}^3$ en de temperatuur eveneens $T^\circ \text{ K}$ is.

In cilinder II bevindt zich ZOVEEL waterstof, dat de spanning in II eveneens $P \frac{\text{P}}{\text{m}^2}$ is.

De gas-hoeveelheden in I en II hebben dus hetzelfde volume, dezelfde spanning en dezelfde temperatuur. Ze zullen echter in het algemeen een verschillend GEWICHT, dus ook een VERSCHILLENDE MASSA hebben.

We VRAGEN NU NAAR DE VERHOUDING VAN DE MASSA VAN GAS I EN DE MASSA VAN HET WATERSTOFGAS II, dus naar

$$\frac{M \left(\begin{array}{c} P \\ V \\ T \end{array} \text{ gas} \right)}{M \left(\begin{array}{c} P \\ V \\ T \end{array} \text{ H}_2 \right)}$$

Deze VERHOUDING noemt men DE RELATIEVE DICHTHEID van dit gas t.o.v. WATERSTOF.

De relatieve dichtheid t.o.v. WATERSTOF wordt aangeduid door de letter d .

DEFINITIE. DE RELATIEVE DICHTHEID VAN EEN GAS t.o.v. WATERSTOF IS DE VERHOUDING VAN DE MASSA VAN EEN WILLEKEURIG VOLUME VAN DIT GAS EN DE MASSA VAN EEN GELIJK VOLUME WATERSTOF, BIJ DE ZELFDE SPANNING EN DEZELFDE TEMPERATUUR.

$$d = \frac{M \left(\begin{array}{c} P \\ V \\ T \end{array} \text{ gas} \right)}{M \left(\begin{array}{c} P \\ V \\ T \end{array} \text{ H}_2 \right)}$$

punt 2) STELLING. Nemen we aan, dat alle gassen (dus ook waterstof) IDEALE GASSEN zijn, dan is de waarde van de relatieve dichtheid van een gas t.o.v. waterstof ONAFHANKELIJK VAN DE GETALLENWAARDEN VAN P, V en T: De relatieve dichtheid t.o.v. WATERSTOF is dan DE HELFT VAN HET MOLECUUL-GEWICHT VAN HET BESCHOUWDE GAS.

Bewijs: Volgens de wet van Avogadro bevatten $M \left(\begin{array}{c} P \\ V \\ T \end{array} \text{ gas} \right)$ en $M \left(\begin{array}{c} P \\ V \\ T \end{array} \text{ H}_2 \right)$ evenveel moleculen.

Dus:

(zie blz. 41)

Dus:

$$\begin{aligned}
 d &= \frac{M\left(\frac{P}{V} \text{ gas}\right)}{M\left(\frac{P}{V} \text{ H}_2\right)} = \frac{\text{de massa van } N\frac{1}{2} \text{ moleculen van het gas}}{\text{de massa van } N\frac{1}{2} \text{ moleculen WATERSTOF}} = \\
 &= \frac{\text{de massa van } \text{EEN} \text{ molecuul van het gas}}{\text{de massa van } \text{EEN} \text{ molecuul WATERSTOF}} = \\
 &= \frac{\text{de massa van } \text{EEN} \text{ molecuul van het gas}}{2 \times \text{de massa van } \text{EEN} \text{ ATOOM WATERSTOF}} = \\
 &= \frac{\text{het molecuul "gewicht" van het gas}}{2} = \\
 &= \frac{m_{\text{gas}}}{2}
 \end{aligned}$$

Welnu: deze uitkomst is onafhankelijk van de getallen-waarden van P, V en T, mits deze grootheden voor het gas en de waterstof resp. dezelfde waarden hebben.

CONCLUSIE: Neemt men aan, dat alle gassen IDEALE GASSEN zijn, dan is

$$\frac{M\left(\frac{P}{V} \text{ gas}\right)}{M\left(\frac{P}{V} \text{ H}_2\right)} \text{ ONAFHANKELIJK van } P, V \text{ en } T, \text{ en gelijk aan } \frac{m_{\text{gas}}}{2}$$

Dus:

$$d = \frac{m_{\text{gas}}}{2}$$

punt 3) Voor een WERKELIJK gas en WERKELIJKE waterstof is d alleen BIJ BENADERING onafhankelijk van P, V en T, ALS DE GASSEN VERDUND ZIJN. BIJ DE SOMMEN ZULLEN WE ECHTER ALTIJD DOEN ALSOF ALLE GASSEN IDEALE GASSEN ZIJN. BIJ DE SOMMEN IS DUS ALTIJD:

$$\frac{M\left(\frac{P}{V} \text{ gas}\right)}{M\left(\frac{P}{V} \text{ H}_2\right)} = \frac{m_{\text{gas}}}{2}$$

punt 4) Vragen.

a) Wat wil zeggen: de relatieve dichtheid van zuurstof t.o.v. H₂ is 16?

Antwoord: Dit wil zeggen, dat een volume zuurstof 16 x zo zwaar is als een EVEN GROOT volume WATERSTOF, met DEZELFDE SPANNING en DEZELFDE TEMPERATUUR.

b) Gegeven: EEN m³ normale waterstof weegt 0,09 kgf.

Gevraagd: Hoeveel weegt èèn m³ normale zuurstof?

Antwoord: 16 x 0,09 kgf.

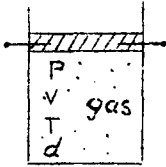
punt 5) Analoot aan de definitie van de relatieve dichtheid t.o.v. WATERSTOF, kan men ook de dichtheid van een gas definiëren t.o.v. LUCHT. De relatieve dichtheid t.o.v. lucht duiden we aan door:

Dan is:

$$d_{\text{t.o.v.lucht}} = \frac{M\left(\frac{P}{V} \text{ gas}\right)}{M\left(\frac{P}{V} \text{ lucht}\right)} \sqrt{d_{\text{t.o.v.lucht}}}$$

NB §3. DE MASSA FORMULE VOOR EEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID GAS.

punt 1) Opgave.



Gegeven: Van een afgesloten hoeveelheid gas is:

de spanning $P \frac{N}{m^2}$

het volume $V m^3$

de temperatuur $T^\circ K$

de dichtheid t.o.v. WATERSTOF d

EEN m^3 NORMALE WATERSTOF weegt 0,09 kgf

Gevr.: De MASSA van deze afgesloten hoeveelh. gas

Oplossing.

Bij deze oplossing zullen we veronderstellen, DAT ALLE GASSEN IDEALE GASSEN ZIJN.

We brengen de gegeven hoeveelheid gas op zijn normaal volume.

Volgens § 1 punt 2 is het normaal volume van een afgesloten hoeveelheid IDEEAAL GAS:

$$V_{\text{NORMAAL}} = \frac{P_{\text{geg}}}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}} m^3$$

Volgens § 2 heeft EEN NORMALE m^3 van dit gas de MASSA $d \times 0,09 \text{ kg}^*$

Welnu:

$$M \left(\begin{matrix} P \\ V \\ T \end{matrix} \text{ gas} \right) = \boxed{\text{DE MASSA PER NORMALE } m^3} \times \boxed{\text{HET AANTAL NORMALE } m^3}$$

Dus:

$$M \left(\begin{matrix} P \\ V \\ T \end{matrix} \text{ gas} \right) = \boxed{d \times 0,09} \times \boxed{\frac{P_{\text{geg}}}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}}} \text{ kg}^*$$

CONCLUSIE.

$$M \left(\begin{matrix} P \\ V \\ T \end{matrix} \text{ gas} \right) = d \times 0,09 \times \frac{P_{\text{geg}}}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}} \text{ kg}^*$$

Hierin is: M de massa van het afgesloten gas in kg^*

d de dichtheid t.o.v. WATERSTOF

P_{geg} de gegeven spanning in $\frac{N}{m^2}$

T_{geg} de gegeven temperatuur in $^\circ K$.

V_{geg} het gegeven volume in m^3

g de valversnelling in $\frac{m}{\text{sec}^2}$

Deze formule staat bekend onder de naam MASSA FORMULE.

Deze formule moet ONVOORWAARDELIJK "VAN BUITEN GEKEND" worden!

punt 2) NADERE BESCHOUWING VAN DE MASSA FORMULE.

a) In deze formule komen (afgezien van g) VIJF grootheden voor.
n.l.: M , d , P_{geg} , T_{geg} , en V_{geg} .

ALS VIER VAN DEZE GROOTHEDEN GEGEVEN ZIJN KAN MEN MET DE MASSA-FORMULE DE VIJFDE GROOTHEID BEREKENEN.

b) In veel opgaven is direct gegeven, hoeveel DE MASSA PER NORMALE m^3 is.

Voor die gevallen luidt de formule:

$$M \left(\begin{matrix} P \\ V \\ T \end{matrix} \text{ gas} \right) = (\text{DE MASSA/NORM. } m^3) \times \frac{P_{\text{geg}}}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}} \text{ kg}^*$$

c) EEN m^3 normaalé LUCHT weegt 1,3 kgf, en heeft dus de massa 1,3 kg^*
Is de dichtheid t.o.v. LUCHT gegeven, dan luidt de formule:

$$M\left(\frac{P}{V} \text{ gas}\right) = d_{\text{t.o.v. lucht}} \times 1,3 \times \frac{P_{\text{geg}}}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}} \text{ kg}^*$$

- d) In veel opgaven wordt direct gegeven met hoeveel $\frac{N}{m^2}$ de druk van 1 atmosfeer equivalent is. Voor dat geval luidt de massa formule:

$$M\left(\frac{P}{V} \text{ gas}\right) = d \times 0,09 \times \frac{P_{\text{geg}}}{P_{\text{NORMAAL}}} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}} \text{ kg}^*$$

e) $\frac{P_{\text{geg}} \times V_{\text{geg}}}{T_{\text{geg}}} = R_{\downarrow}$

Dus: $M\left(\frac{P}{V} \text{ gas}\right) = d \times 0,09 \times \frac{1}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{1} \times R_{\downarrow} \text{ kg}^*$

- f) Werkt men NIET MET GIORGI-EENHEDEN, dan luidt de massa formule:

$$M\left(\frac{P}{V} \text{ gas}\right) = \boxed{\text{DE MASSA PER NORM. VOLUME EENHEID.}} \times \frac{P_{\text{geg}}}{P_{\text{normaal}}} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}} \text{ massa-eenheden.}$$

Is dan de dichtheid t.o.v. WATERSTOF gegeven, dan dient men te bedenken, dat:

1 m³ normale waterstof de massa heeft van 0,09 kg*

dus $\frac{1}{1000}$ m³ = 1 L normale waterstof de massa heeft van 0,09 gr*

en $\frac{1}{1000}$ L = 1 cm³ normale waterstof de massa heeft van 0,09 m.gr*

Is bovendien de spanning gegeven in cm. kwik, dan luidt de massa formule:

$$M\left(\frac{P}{V} \text{ gas}\right) = d \times 0,09 \times \frac{P_{\text{geg}}}{76} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}}$$

Is nu V gegeven in m³ → M in kg*
 V " " L → M in gr*
 V " " cm³ → M in mgr*

- punt 3) De SOORTELIJKE MASSA van een IDEEAAL GAS als functie van P en T.
 NB

$$M\left(\frac{P}{V} \text{ gas}\right) = d \times 0,09 \times \frac{P_{\text{geg}}}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}} \text{ kg}^*$$

De soortelijke massa S(P,T) is de massa PER m³ bij de gegeven P en T. Uit de massa formule volgt dus:

$$S(P,T) = d \times 0,09 \times \frac{P_{\text{geg}}}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \frac{\text{kg}^*}{\text{m}^3}$$

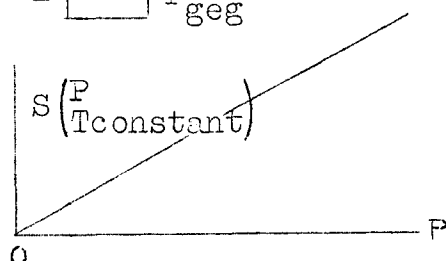
Uit deze formule trekken we de volgende conclusies:

I) $S(P,T) = \boxed{} \frac{P_{\text{geg}}}{T_{\text{geg}}} \frac{\text{kg}^*}{\text{m}^3}$

- a) De soortelijke massa van een ideaal gas is r.e. met de spanning.

$$S\left(\frac{P}{T_{\text{constant}}}\right) = \boxed{} P_{\text{geg}}$$

In grafiek.

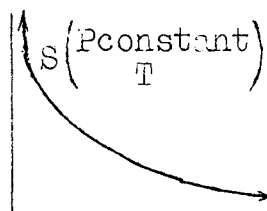


→ rechte lijn door 0.

b) De soortelijke massa van een ideaal gas is o.e. met de absolute temperatuur.

$$s \left(\begin{matrix} P \\ \text{constant} \\ T \end{matrix} \right) = \frac{\boxed{}}{T_{\text{geg}}}$$

In grafiek.



→ orthogonale hyperbool

$$\text{II) } s(P, 0^\circ \text{ C}) = d \times 0,09 \times \frac{P_{\text{geg}}}{76 \times 136 \text{ xg}} \frac{\text{kg}^*}{\text{m}^3}$$

$$\text{Dus: } s(P, T) = s(P, 0^\circ \text{ C}) \cdot \frac{273}{273 + t} = \frac{s(P, 0^\circ \text{ C})}{1 + \frac{1}{273} t}$$

Dus:

$$s(P, t) = \frac{s(P, 0^\circ \text{ C})}{1 + \frac{1}{273} t}$$

III) De NORMALE soortelijke massa van een ideaal gas.

Hieronder verstaat men de soortelijke massa bij 0° C en 76 cm kwik.

$$s(76 \text{ cm}, 0^\circ \text{ C}) = d \times 0,09 \frac{\text{kg}^*}{\text{m}^3}$$

Dit is ook logisch, want $d \times 0,09$ is de massa PER NORMALE m^3 .

In woorden: DE NORMALE SOORTELIJKE MASSA = DE MASSA PER NORMALE m^3 .


We kunnen de MASSA FORMULE dus ook schrijven in de vorm:

$$M \left(\begin{matrix} P \\ V \\ T \end{matrix} \text{ gas} \right) = \boxed{\text{NORMALE SOORTELIJKE MASSA}} \times \frac{P_{\text{geg}}}{76 \times 136 \text{ xg}} \times \frac{273}{T_{\text{geg}}} \times V_{\text{geg}} \text{ kg}^*$$

Dus:

$$M \left(\begin{matrix} P \\ V \\ T \end{matrix} \text{ gas} \right) = S_{\text{NORMAAL}} \times V_{\text{NORMAAL}}$$

§ 4) Sommen over de massa formule.

I  Geg: $7 \text{ m}^3 \text{ O}_2$, 237° C , 80 cm , $d = 16$, $g = 9,8 \text{ m/sec}^2$
 1 m^3 normale H_2 weegt $0,09 \text{ kg}$.
 Gevr: M.

II In een cilinder, $0,1 \text{ m}^3$, bevindt zich O_2 van 182° C , 6 atm .
 Men opent de kraan, totdat de druk 2 atm is geworden. De temp. daalt tot 91° C .
 1 m^3 normale O_2 weegt $1,44 \text{ kg}$.
 Gevr: Δm .

III Geg: $m = 0,144 \text{ kg O}_2$; normaal $S_g \text{ O}_2 = 1,44 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Gevr: ΔV bij verwarming onder constante druk van 2 atm . van $73^\circ \rightarrow 93^\circ$.

Opl.: $V_{0,2 \text{ atm}}$ volgt uit massa formule = $0,38 \text{ m}^3$

$$\Delta V = \frac{1}{273} \cdot 0,38 \times 20 \text{ m}^3.$$

IV In een ruimte $V \text{ m}^3$ bevindt zich een mengsel van O_2 en N_2 .
Spanning v.d. $\text{O}_2 = p \text{ cm}$; Spanning v.d. $\text{N}_2 = q \text{ cm}$.

Gevr: d_{mengsel} .

$$\text{Opl.: } M_{\text{O}_2} = 16 \times 0,09 \times \frac{P}{76} \times \frac{273}{T} \times V$$

$$M_{\text{N}_2} = 14 \times 0,09 \times \frac{q}{76} \times \frac{273}{T} \times V$$

$$M_{\text{mengsel}} = 0,09 \times \frac{1}{76} \times \frac{273}{T} \times V(16p + 14q)$$

$$M_{\text{N}_2} = 0,09 \times \frac{p+q}{76} \times \frac{273}{T} \times V$$

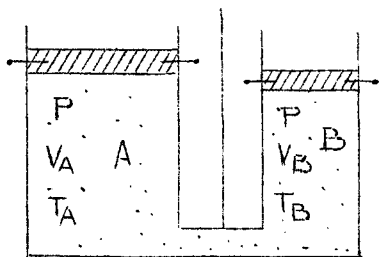
$$\text{dus: } d_{\text{mengsel}} = \frac{16p + 14q}{p + q}$$

V In een ruimte van 50 L brengt men bij 40° C 81 gram water .
 P_{max} bij $40^\circ = 35,5 \text{ cm}$.

Gevr: zal al het water verdampen?

Opl.: Bereken met de massa-formule M_{max} .

§ 5) De wet van Boyle - Gay-Lussac voor VERBONDEN VATEN.



Ruimte met
temp. T_A

Ruimte met
temp. T_B

A en B zijn twee verbonden vaten die met een en hetzelfde ideaal gas gevuld zijn.

Het gas kan ongehinderd van vat A naar vat B stromen en omgekeerd.

De vaten hebben een verschillend volume en een verschillende temperatuur.

IN DE EVENWICHTSTOESTAND (als er dus geen gasstroming meer optreedt) ZAL DE SPANNING IN A = DE SPANNING IN B.

PROBLEEM: Van beide vaten veranderen we nu het volume en de temperatuur $V_A \rightarrow V'_A$; $T_A \rightarrow T'_A$ en $V_B \rightarrow V'_B$; $T_B \rightarrow T'_B$

Gevraagd: Hoe groot is in beide vaten de spanning na de proef?

Oplossing: Er zal nu een gasstroming optreden van het ene vat naar het andere. Deze stroming zal zo lang doorgaan TOT DE SPANNING IN BEIDE VATEN EVEN GROOT GEWORDEN IS.

BIJ DEZE PROEF BLIJFT DE TOTALE MASSA VAN HET GAS IN A EN B CONSTANT.

vòòr

$$M_A = d \times 0,09 \times \frac{P}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T_A} \times V_A$$

$$M_B = d \times 0,09 \times \frac{P}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T_B} \times V_B$$

$$M_A + M_B = d \times 0,09 \times \frac{273}{76 \times 136 \times g} \times P \left[\frac{V_A}{T_A} + \frac{V_B}{T_B} \right]$$

nà

$$M'_A = d \times 0,09 \times \frac{P'}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T'_A} \times V'_A$$

$$M'_B = d \times 0,09 \times \frac{P'}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T'_B} \times V'_B$$

$$M'_A + M'_B = d \times 0,09 \times \frac{273}{76 \times 136 \times g} \times P' \left[\frac{V'_A}{T'_A} + \frac{V'_B}{T'_B} \right]$$

Nu is: $M_A + M_B = M'_A + M'_B$

Dus:

$$P \left\{ \frac{V_A}{T_A} + \frac{V_B}{T_B} \right\} = P' \left\{ \frac{V'_A}{T'_A} + \frac{V'_B}{T'_B} \right\}$$

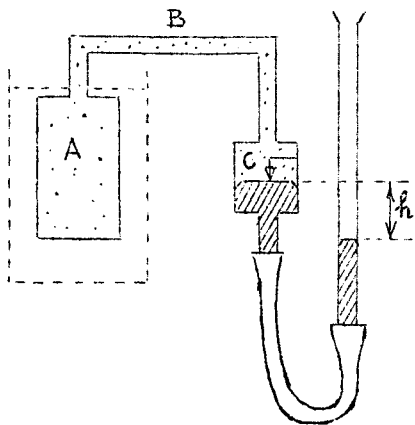
Deze formule staat bekend als de wet van Boyle - Gay-Lussac voor verbonden vaten.

Getallen-voorbeeld.

Geg.: $V_A = 100 \text{ L}$; $t_A = 27^\circ \text{ C}$; $V_B = 80 \text{ L}$; $t_B = 47^\circ \text{ C}$; $P_{\text{voor}} = 190 \text{ cm.kwik}$
 $V'_A = 30 \text{ L}$; $t'_A = -3^\circ \text{ C}$; $V'_B = 37,3 \text{ L}$; $t'_B = 100^\circ \text{ C}$.

Gevr: P_{na} .

§ 6) Toepassing van deze wet op de Gasthermometer.



In deel A §1) van dit hoofdstuk (zie blz. 25) hebben we betoogd, dat we het gas in A kunnen beschouwen als een afgesloten hoeveelheid gas met constant volume als:

- 1°) V_{B+C} te verwaarlozen klein is t.o.v. V_A
- 2°) het reservoir A gemaakt is van een vaste stof met een uiterst kleine kubieke u.c. (b.v. kwarts)

We willen deze beschouwing nu nader toe lichten aan de hand van de wet van Boyle Gay-Lussac voor verbonden vaten.

A, B en C vormen verbonden vaten.

VOÓR de proef.

A, B en C hebben de temperatuur van het lokaal waarin zich de gasthermometer bevindt: T_A
 $P_{\text{voor}} = b - h_{\text{voor}}$ (zie fig.)

NÁ de proef.

B en C hebben nog de temperatuur van het lokaal.
 A is b.v. in een vloeistof gedompeld waarvan men de temperatuur wil bepalen: T'_A
 Als de gasthermometer na de proef goed is ingesteld, is V_{B+C} even groot als vóór de proef.
 $P_{\text{na}} = b - h_{\text{na}}$ (zie fig.)

Volgens de wet van Boyle - Gay-Lussac voor verbonden vaten geldt dus:

$$P_{\text{voor}} \left\{ \frac{V_A}{T_A} + \frac{V_{B+C}}{T_A} \right\} = P_{\text{na}} \left\{ \frac{V'_A}{T'_A} + \frac{V_{B+C}}{T_A} \right\} \quad (1)$$

De nauwkeurigheid bij de bepaling van de barometerstand en de meting van h is altijd beperkt. Zijn deze metingen b.v. op vier decimalen nauwkeurig, dan heeft het geen zin te verlangen dat de termen tussen de accoladen nauwkeuriger bepaald zullen worden.

Gevolg: Is het reservoir gemaakt van een stof met een uiterst kleine k.u.c. dan mogen we V'_A gelijk stellen aan V_A .

Is $V_{B+C} \ll V_A$ dan mogen we de term $\frac{V_{B+C}}{T_A}$ verwaarlozen.

Vergelijking (1) gaat dan over in:

$$P_{\text{voor}} \left\{ \frac{V_A}{T_A} + 0 \right\} = P_{\text{na}} \left\{ \frac{V_A}{T'_A} + 0 \right\}$$

Dus:

Dus:

$$\frac{P_{\text{voor}}}{T_A} = \frac{P_{\text{na}}}{T'_A} \quad (2)$$

Dit is de formule van de spanningswet van Gay-Lussac.

Conclusie: Als B en C capillaire ruimten zijn en het reservoir A gemaakt is van een vaste stof met een uiterst kleine k.u.c., dan kan men het gas in het reservoir A beschouwen als een afgesloten hoeveelheid gas met constant volume.

Bij de temperatuursbepaling met behulp van de gasthermometer heeft men dan slechts de SPANNINGS WET VAN GAY-LUSSAC toe te passen op het gas in het reservoir A.

Opmerkingen.

- a) Bovenstaande beschouwing is exact voor een IDEEAAL GAS. De wet van Boyle - Gay-Lussac voor verbonden vaten geldt immers alleen voor een ideaal gas. Vult men de gasthermometer met ZEER VERDUND waterstof of heliungas, dan is formule (1) niet meer exact geldig. De afwijking van deze formule t.g.v. de niet-idealiteit van het zeer verdunde waterstof of helium gas is echter kleiner dan de fout die men maakt bij de bepaling van P_{voor} en P_{na} . Deze afwijking kan dus verwaarloosd worden. De temperatuur T'_A die men dan vindt door formule (2) toe te passen kan dus beschouwd worden als de grootste, praktisch bereikbare benadering van de absolute temperatuur van de vloeistof waarin het reservoir A is geplaatst.
- b) T'_A is de absolute temperatuur in $^{\circ}\text{K}$. Voor de zoveelste maal wijzen we er op, dat men met een gasthermometer bij zeer grote benadering DE WARE TEMPERATUUR kan bepalen.

§ 7) BEREKENING van de gasconstante van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas.

punt 1) FORMULES VOOR R_H

I De wet van Boyle - Gay-Lussac.

$$R_H = \frac{P \times V}{T} \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{K}} \quad (1)$$

Hierin is P de spanning van het afgesloten gas in $\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
 V het volume " " " " " " m^3
 T de temperatuur " " " " " " $^{\circ}\text{K}$.

Getallen-voorbeeld.

$$\left. \begin{array}{l} P = 100 \text{ cm. kwik} \\ V = 3 \text{ L.} \\ t = 27^{\circ} \text{ C.} \\ g = 9,812 \text{ m/sec}^2 \end{array} \right\} R_H = \frac{100 \times 136 \times 9,812 \times 0,003}{300} \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{K}}$$

II De wet van Boyle - Gay-Lussac toegepast op het afgesloten gas nadat dit op zijn NORMAAL volume gebracht is, en dus $P = 76 \text{ cm. kwik}$ en $T = 273 \text{ }^{\circ}\text{K}$.

$$R_H = \frac{76 \times 136 \times g}{273} \times V_{\text{NORMAAL}} \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{K}} \quad (2)$$

Hierin is g de valversnelling in m/sec^2 .

V_{NORMAAL} het normaal volume van de gegeven hoeveelheid gas in m^3 .

(Deze formules hebben we in § 1 blz. 39 reeds afgeleid).

Getallen-voorbeeld.

Een afgesloten hoeveelheid gas heeft een normaal volume van 5 L.
 $g = 9,812 \text{ m/sec}^2$.

Gevraagd: R_{H}

Oplossing: $R_{\text{H}} = \frac{76 \times 136 \times 9,812}{273} \times 0,005 \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$

III De massa formule gecombineerd met de wet van Boyle - Gay-Lussac.

$$M = d \times 0,09 \times \frac{P}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T} \times V \text{ kg}^*, \text{ en } \frac{P \times V}{T} = R_{\text{H}}$$

dus:

$$M = d \times 0,09 \times \frac{1}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{1} \times R_{\text{H}} \text{ kg}^*.$$

dus:

$$R_{\text{H}} = \frac{76 \times 136 \times g}{273} \times \frac{M}{d \times 0,09} \frac{\text{Joule}}{\text{OK}} \quad (3)$$

Hierin is g de valversnelling in m/sec^2 .

M de massa van het afgesloten gas in kg^* .

d de relatieve dichtheid van het gas t.o.v.

WATERSTOF.

$d = \frac{1}{2}$ (molecuul gewicht)

Getallen-voorbeeld.

$g = 9,812 \text{ m/sec}^2$.

$d = 16$

Gevraagd: De gasconstante van 64 gram zuurstof.

Oplossing.

$$R_{\text{H}} = \frac{76 \times 136 \times 9,812}{273} \times \frac{0,064}{16 \times 0,09} \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$$

Opmerkingen.

a) Formule (3) kan ook uit formule (2) worden afgeleid.

Immers: $d \times 0,09$ is de massa PER NORMALE m^3 .

$\frac{M}{d \times 0,09}$ is dus gelijk aan het NORMAAL VOLUME van het afgesloten gas.

b) Formule (3) veronderstelt een ruimere natuurkunde kennis dan formule (2) of (1).

Immers: Om de formules (1) en (2) in te zien, heeft men slechts op de hoogte te zijn van de wet van Boyle - Gay-Lussac. Om formule (3) te kunnen begrijpen moet men BOVENDIEN de WET VAN AVOGADRO kennen: zonder de wet van Avogadro heeft het begrip relatieve dichtheid geen inzichtelijke betekenis.

c) Zowel in formule (2) als in formule (3) komt de valversnelling voor.

Het ligt dus voor de hand om te besluiten, dat R_{H} afhankelijk is van de plaats op aarde. TOCH IS DEZE CONCLUSIE ONJUIST!

N.B.

STELLING. R_{H} van een gegeven afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas IS OP IEDERE PLAATS TER AARDE HETZELFDE AANTAL JOULE OK

Bewijs: Volgens formule (2) is:

$$R_{\text{H}} = \frac{76 \times 136 \times g}{273} \times V_{\text{NORMAAL}} \frac{\text{JOULE}}{\text{OK}}$$

V_{NORMAAL} is in deze formule het normaal volume van de gegeven afgesloten hoeveelheid ideaal gas op de plaats waar de valversnelling gelijk is aan $g \text{ m/sec}^2$:

V_{NORMAAL} is dus het volume, dat de gegeven afgesloten hoeveelheid ideaal gas heeft bij 0°C . en de spanning $76 \times 136 \times g \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$.

OP DE EVENAAR zou het normaal volume van deze afgesloten hoeveelheid ideaal gas het volume zijn bij 0°C . en de spanning $76 \times 136 \times g_E \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$

Volgens de wet van Boyle is:

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$

dus:

$$(76 \times 136 \times g) \times V_{\text{NORMAAL op plaats met valversnelling } g} = (76 \times 136 \times g_E) \times V_{\text{NORMAAL op EVENAAR}}$$

Volgens formule (2) is dus:

$$R_H = \frac{76 \times 136 \times g}{273} \times V_{\text{NORMAAL op plaats met valversnelling } g} = \frac{76 \times 136 \times g_E}{273} \times V_{\text{NORMAAL op EVENAAR}} \quad \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$$

De waarde van R_H is dus op iedere plaats ter aarde gelijk aan het aantal $\frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$ dat de gasconstante van de gegeven afgesloten hoeveelheid ideaal gas groot is op de evenaar.

Daar $\frac{M}{dx0,09} = V_{\text{NORMAAL}}$, is bovenstaand bewijs ook geldig voor formule (3)

CONCLUSIE: DE GASCONSTANTE VAN EEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID IDEEAAL GAS HEEFT, UITGEDRUKT IN $\frac{\text{JOULE}}{^\circ\text{K}}$, OP IEDERE PLAATS TER AARDE DEZEELFDE WAARDE.

R_H is dus een UNIVERSELE CONSTATANTE voor de gegeven afgesloten hoeveelheid ideaal gas.

De valversnelling g komt dus slechts SCHIJNBAAR in de formules (2) en (3) voor.

- d) We hebben dus drie formules om de gasconstante van een afgesloten hoeveelheid ideaal gas TE BEREKENEN.
In Deel B §4, blz. 33, hebben we nog een THEORETISCHE FORMULE voor R_H afgeleid, n.l.

$$R_H = \frac{2}{3} N_H \cdot C \quad \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$$

punt 2) Nadere beschouwing van formule (3)

$$R_H = \frac{76 \times 136 \times g}{273} \times \frac{M}{dx0,09} \quad \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$$

Uit deze formule trekken we de volgende conclusies:

I R_H is r.e. met de MASSA van het afgesloten gas.

II R_H is o.e. met de RELATIEVE DICHTHEID van het gas.

$$\text{III } R_H^I : R_H^{II} = \frac{M_I}{d_I} : \frac{M_{II}}{d_{II}}$$

In woorden: De gasconstanten van twee afgesloten hoeveelheden van twee ideale gassen verhouden zich als de massa's gedeeld door de relatieve dichtheden.

IV De gasconstanten van afgesloten hoeveelheden van eenzelfde ideaal gas verhouden zich als de massa's.

N.B. $V R_H : R^* = M : M^*$
dus:

$$R_H = \frac{M}{M^*} \cdot R^* \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}} \quad (4)$$

Hierin is M de massa van het gegeven afgesloten gas in kg^* .

M^* de massa van een GRAM-molecuul van dit gas in kg^* .

R^* de gasconstante van een GRAM MOLECUUL.

N.B. De formules (3) en (4) moeten onvoorwaardelijk "van buiten gekend" worden.

punt 3) De BEREKENING van de gasconstante van EEN GRAMMOLECUUL: R^*

Een gram molecuul van een gas is zoveel GRAM van dat gas ALS HET MOLECUUL-GEWICHT van dat gas bedraagt.

Zoals we in Deel C § 2, blz. 40, bewezen hebben is $d = \frac{1}{2}$ (molecuul gewicht)

CONCLUSIE: Een gram molecuul van een gas is dus $2d$ GRAM van dat gas.
EEN GRAMMOLECUUL VAN EEN GAS HEEFT DUS DE MASSA:
 $2 d \text{ gr}^* = 0,002 \times d \text{ kg}^*$.

Volgens formule (3) is de gasconstante van een gram molecuul van een ideaal gas gelijk aan:

$$R^* = \frac{76 \times 136 \times g}{273} \times \frac{0,002 \times d}{d \times 0,09} \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$$

Daar we d uit de teller en noemer kunnen wegdelen, volgt:

$$R^* = \frac{76 \times 136 \times g}{273} \times \frac{0,002}{0,09} \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$$

Het wegvallen van d bewijst nogmaals, dat de gasconstante van een gram molecuul voor IEDER ideaal gas HETZELFDE AANTAL $\frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$ bedraagt.

In deze formule moet voor g de valversnelling worden ingevuld voor DIE plaats op aarde waar de massa van een NORMALE m^3 WATER STOF (dus de massa van EEN m^3 waterstof van 0°C en spanning

$76 \times 136 \times g \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$) gelijk is aan $0,09 \text{ kg}^*$.

Hierbij moet men wel bedenken, dat het getal $0,09$ naar boven is afgerond.

DE WETENSCHAPPELIJKE WAARDE VAN DE GASCONSTANTE VAN EEN GRAMMOLECUUL VAN EEN IDEEAAL GAS IS:

$$R^* = 8,32 \frac{\text{JOULE}}{^\circ\text{K}}$$

Opmerkingen.

a) In opmerking C van punt 1), blz. 48, hebben we bewezen, dat R_H een universele constante is voor de gegeven afgesloten hoeveelheid ideaal gas. Deze redenering geldt eveneens voor R^* .

CONCLUSIE: DE GASCONSTANTE VAN EEN GRAMMOLECUUL VAN EEN IDEEAAL GAS IS EEN UNIVERSELE CONSTANTE, DIE DUS VOOR IEDER IDEEAAL GAS EN OP IEDERE PLAATS TER AARDE HETZELFDE AANTAL JOULE GROOT IS.
 $^\circ\text{K}$

b) De gasconstante VAN EEN GRAMMOLECUUL is $8,32 \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$

De gasconstante PER GRAMMOLECUUL is dus $8,32 \frac{\text{Joule}}{\text{GRAMMOL.}, \text{OK}}$

punt 4) Overzicht van de formules en eigenschappen van R_H .

<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 5px;">Definitie: $R_H = \frac{P \times V}{T} \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$</div> ①	
FORMULES.	
$P \cdot V = \frac{2}{3} N_H (\frac{1}{2} m \overline{V^2}) \text{ en } \frac{1}{2} m \overline{V^2} = cT$ <hr style="width: 80%; margin: 5px auto;"/> $R_H = \frac{2}{3} N_H \cdot c \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$	<p>Uit ① volgt:</p> <p>② $R_H = \frac{76 \times 136 \text{ g}}{273} \times V_{\text{NORMAAL}} \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$</p> <p>Uit massaformule (Avogadro) en ① volgt:</p> <p>③ $R_H = \frac{76 \times 136 \text{ g}}{273} \times \frac{M}{d \times 0,09} \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$</p>
<u>Eigenschappen.</u>	
<p>C is een universele constante, dus is R_H een universele constante voor een gegeven afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas.</p> $R_H^I : R_H^{II} = N_H^I : N_H^{II}$ <p>De gasconstante van een grammol. is voor ieder ideaal gas gelijk aan hetzelfde aantal $\frac{\text{Joule}}{\text{OK}} \rightarrow R^*$.</p> $R^* = \frac{2}{3} N^* c \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$ <p>Daar N^* en C universele constanten zijn, is R^* ook een universele constante.</p> $R_H = \frac{N_H}{N^*} \times R^* \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$	<p>$(76 \times 136 \text{ g}) \times V_{\text{NORM}}$ is een universele constante, dus R_H is een universele constante voor een gegeven afgesloten hoeveelheid gas.</p> $R_H^I : R_H^{II} = V_{\text{NORM}}^I : V_{\text{NORM}}^{II}$ $R_H^I : R_H^{II} = \frac{M^I}{d^I} : \frac{M^{II}}{d^{II}}$ $M^* = 0,002 \times d \text{ kg}^*$ $R^* = \frac{76 \times 136 \text{ g}}{273} \times \frac{0,002}{0,09} \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$ <p><u>Officieel:</u> $R^* = 8,32 \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$</p> <p>$R^*$ is een universele constante</p> <p>④ $R_H = \frac{M}{M^*} \cdot R^* \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$</p>

Vraag: Hoe groot is de gasconstante van 3 kg. zuurstof?

Antw.: $M = 3 \text{ kg}^*$

$M^* = 0,032 \text{ kg}^*$

$R^* = 8,32 \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$

$$R_{3 \text{ kg } O_2} = \frac{3}{0,032} \cdot 8,32 \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$$

punt 5) De definitie-vergelijking van de absolute temperatuur.

De definitie-vergelijking van de absolute temperatuur luidt:

$$\frac{1}{2} m \overline{V^2} = cT \text{ Joule.}$$

Hierin is c de universele constante die aangeeft met hoeveel Joule het gemiddeld A.v.B. der moleculen van een lichaam toeneemt PER GRAAD KELVIN verwarming.

Door deze definitie-vergelijking te combineren met de formule

$$P \cdot V = \frac{2}{3} N_H \cdot (\frac{1}{2} m \overline{V^2}) \text{ Joule vonden we:}$$

$$R_H = \frac{2}{3} N_H \cdot c \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$$

Toegepast voor een grammolecuul, luidt deze formule:

$$R^* = \frac{2}{3} N^* \cdot c \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$$

Dus:

$$C = \frac{3}{2} \frac{R^*}{N^*} \frac{\text{Joule}}{\text{°K}}$$

We weten nu, dat $R^* = 8,32 \frac{\text{Joule}}{\text{°K}}$
 en $N^* = 6,02 \times 10^{23}$

Dus:

$$C = \frac{3}{2} \frac{8,32}{6,02 \times 10^{23}} \frac{\text{Joule}}{\text{°K}}$$

Het quotiënt $\frac{R^*}{N^*}$ heeft men, zoals we in deel B § 8 (blz. 37) reeds zeiden, de constante van Boltzmann genoemd, aangeduid door de letter k.

Dus:

$$k = \frac{R^*}{N^*} = \frac{8,32}{6,02 \times 10^{23}} \frac{\text{Joule}}{\text{°K}}$$

CONCLUSIE:

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R^*}{N^*} \cdot T = \frac{3}{2} \cdot \frac{8,32}{6,02 \times 10^{23}} T \text{ Joule}$$

$$k = \frac{R^*}{N^*} = \frac{8,32}{6,02 \times 10^{23}} \frac{\text{Joule}}{\text{°K}}$$

Henric van Veldeke College
 Maastricht.

Deel D: KINETISCHE THEORIE VAN HET IDEALE GAS.

§ 1). Inleiding.

De kinetische theorie stelt zich ten doel om de gedragingen van de ideale gassen af te leiden uit de BEWEGINGSLEER ($\kappa\iota\nu\epsilon\omega$ = bewegen) In het bijzonder vraagt de kinetische gastheorie naar:

- 1°) de theoretische afleiding van de gaswetten, de wet van Avogadro en de wet van Dalton.
- 2°) het gemiddeld A.v.B. van de moleculen van een gas als functie van de abs. temperatuur.
- 3°) het totale A.v.B. van de gezamenlijke moleculen van een af gesloten hoeveelheid van een ideaal gas als functie van de absolute temperatuur.
- 4°) de "gemiddelde snelheid" van de moleculen van een ideaal gas als functie van de absolute temperatuur.

Alleen de in 3°) en 4°) gestelde vragen zijn voor ons nieuw. We zullen deze dan ook uitvoerig beantwoorden.

De kwesties in 1°) en 2°) zijn reeds in de delen B en C van het onderhavige hoofdstuk behandeld. Ter wille van de overzichtelijkheid geven we van deze behandeling een beknopte samenvatting.

§ 2). Overzicht van de afleiding van de gaswetten, de wet van Avogadro en de wet van Dalton uit de bewegingsleer, en het gemiddeld A.v.B. van de moleculen van een gas als functie van de absolute temperatuur.

De afleiding van de gaswetten enz. berust op TWEE GRONDSLAGEN:

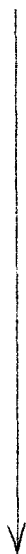
1°) DE IMPULSWET

Door de impuls wet toe te passen op de volkomen veerkrachtige botsing van de moleculen van een IDEAAL GAS tegen een VASTE WAND, vonden we de theoretische formule voor de druk van een ideaal gas:

$$P = \frac{1}{3} L \overline{mv^2} \frac{N}{m^2}$$



$$P \cdot V = \frac{1}{3} N_{\downarrow} \overline{mv^2} \text{ Joule.}$$



2°) HET BEGRIP TEMPERATUUR

Het wetenschappelijk temperatuur begrip is gebaseerd op de inzichten, dat:

- 1°) de corpuscula van alle lichamen in beweging zijn.
- 2°) er tussen twee met elkaar in contact staande lichamen geen warmteoverdracht plaats heeft

als:

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{v_1^2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{v_2^2}$$

m.a.w.: TWEE LICHAMEN HEBBEN DEZELFDE TEMPERATUUR ALS DE CORPUSCULA VAN DEZE LICHAMEN GEMIDDELD HETZELFDE A.v.B. HEBBEN.

Men DEFINIEERT:

- I Een lichaam heeft de temp. 0° C. als het gemiddeld A.v.B. der corpuscula van dit lichaam gelijk is aan het gemiddeld A.v.B. van de corpuscula van NORMAAL SMELTEND IJS.
- II Een lichaam heeft de temp. 100° C. als het gemiddeld A.v.B. der corpuscula van dit lichaam gelijk is aan het gemiddeld A.v.B. van de moleculen van de DAMP van NORMAAL KOKEND WATER.
- III EEN wetenschappelijke GRAAD CELSIUS (= 1° KELVIN) is het temperatuursinterval waarin het gemiddeld A.v.B. der corpuscula van de lichamen toeneemt met:

$$\frac{1}{100} \left\{ \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)_{100} - \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)_0 \right\} \text{Joule} = C \text{ J.}$$

C is dus een universele constante, d.w.z.

1^o) onafhankelijk van de soort of aggregatie-toestand van de stof.

2^o) onafhankelijk van de plaats op aarde.

IV De temperatuur waarbij het (gemiddeld) A.v.B. der corpuscula van de lichamen NUL is, is het ABSOLUTE NULPUNT.

Neemt men dit absolute nulpunt tot nulpunt van de temperatuurschaal, dan volgt, dat bij T^o K. het gemiddeld A.v.B. der corpuscula van de lichamen gelijk is aan:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} N_{\text{H}} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) \text{ Joule}$$

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = C T \text{ Joule.}$$

Deze vergelijking hebben we de definitie-vergelijking van de absolute temperatuur genoemd.

Door deze vergelijking te combineren, volgt:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} N_{\text{H}} \cdot C \cdot T \text{ Joule}$$

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{2}{3} N_{\text{H}} \cdot C \quad \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$$

Conclusies:

- Dit is de WET VAN BOYLE - GAY - LUSSAC. Deze wet overkoepelt de wet van Boyle, de volume wet van Gay-Lussac en de spanningswet van Gay-Lussac.
- Uit deze vergelijking volgt, dat als twee afgesloten hoeveelheden van twee ideale gasen dezelfde P, V en T hebben, ze ook dezelfde N_H hebben.
Dit is de WET VAN AVOGADRO.
- Uit $P \cdot V = \frac{2}{3} N_{\text{H}} \cdot C \cdot T$ Joule volgt, dat bij gegeven V en T, de spanning P² alleen bepaald wordt door het AANTAL gasmoleculen van de afgesloten hoeveelheid.
Voor een MENGSEL van twee ideale gasen volgt dus, dat:

$$P_{\text{mengsel}} = \frac{2}{3} \cdot N_{\text{mengsel}} \cdot \frac{C T}{V} = \frac{2}{3} (N_{\text{H}}^{\text{I}} + N_{\text{H}}^{\text{II}}) \frac{C T}{V} = \frac{2}{3} N_{\text{H}}^{\text{I}} \frac{C T}{V} + \frac{2}{3} N_{\text{H}}^{\text{II}} \frac{C T}{V} = P_{\text{I}} + P_{\text{II}}$$

Dit is de WET VAN DALTON.

- Uit $\frac{P \cdot V}{T} = \frac{2}{3} N_{\text{H}} \cdot C \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$ volgt, dat $R_{\text{H}} = \frac{2}{3} N_{\text{H}} \cdot C \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$

Daar een grammelecuul van iedere stof hetzelfde aantal moleculen bevat ($N^* = 6,02 \cdot 10^{23}$), en C een universele constante is, volgt, dat de gasconstante van een grammelecuul van ieder IDEEAAL GAS HETZELFDE aantal $\frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$ is.

$$R^* = \frac{2}{3} N^* C \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$$

Hieruit volgt:

$$C = \frac{3}{2} \frac{R^*}{N^*} \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$$

Op blz. 50 vonden we, dat $R^* = 8,32 \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$

Dus:

$$C = \frac{3}{2} \cdot \frac{8,32}{6,02 \cdot 10^{23}} \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$$

De definitie vergelijking van de absolute temperatuur luidt dus:

$$\frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{8,32}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot T \text{ Joule.}$$

Men stelt: $\frac{R^*}{N^*} = \frac{8,32}{6,02 \cdot 10^{23}} = k$, de constante van Boltzmann.

Dus:

$$\frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{3}{2} k \cdot T \text{ Joule.}$$

Vraag: De afleiding van de getallenwaarde van C berust dus op de formule $R_{\text{H}} = \frac{2}{3} N \cdot C \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$

Maar deze formule is alleen geldig voor IDEALE gassen, die in werkelijkheid NIET BESTAAN. Is het wel zeker, dat de aldus gevonden waarde voor C ook DE waarde van C is, die ingevuld moet worden in de voor ALLE WERKELIJK BESTAANDE STOFFEN geldende formule: $\frac{1}{2} \overline{mv^2} = CT \text{ Joule}$?

Antwoord:

$$C = \frac{1}{100} \left\{ \left(\frac{1}{2} \overline{mv^2} \right)_{100} - \left(\frac{1}{2} \overline{mv^2} \right)_0 \right\} \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$$

Welnu: $\left(\frac{1}{2} \overline{mv^2} \right)_{100}$ en $\left(\frac{1}{2} \overline{mv^2} \right)_0$ zijn volstrekt onafhankelijk van de soort van de stof of de aggregatie-toestand, dus ook onafhankelijk van de eigen afmetingen der moleculen en de krachten die de moleculen op elkaar uitoefenen: deze termen zullen dus voor het "limiet-geval" dat de moleculen massa-punten zijn en geen krachten op elkaar uitoefenen, respectievelijk dezelfde waarden hebben als voor de werkelijk bestaande stoffen.

Dus is de waarde die we voor C vinden voor ideale gassen dezelfde als de waarde die C heeft voor de werkelijk bestaande stoffen.

CONCLUSIE: Zowel voor een lichaam van een werkelijk bestaande stof, als voor een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas bestaat EEN EN HETZELFDE verband tussen het gemiddeld Avv.B. der corpuscula en de absolute temperatuur, n.l.:

$$\frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{3}{2} \cdot k T \text{ Joule}$$

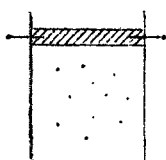
waarbij $k = \frac{R^*}{N^*} = \frac{8,32}{6,02 \cdot 10^{23}} \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$

Hiermee zijn de in § 1 punt 1^o) en 2^o) gestelde vragen beantwoord.

- Opgaven.
- Bereken het gemiddeld A.v.B. van de moleculen van waterstof, zuurstof en stikstof bij 0° C.
 - Bereken het gemiddeld A.v.B. van de moleculen van kwik bij 27° C.
 - Bereken het gemiddeld A.v.B. van de corpuscula in een stuk ijzer bij 47° C.
 - Bereken het gemiddeld A.v.B. van de colloïdale deeltjes in een colloïdale oplossing bij 0° C.

§ 3) De totale kinetische energie van de gezamenlijke moleculen van een afgesloten hoeveelheid van een ideaal gas.

punt 1) Opgave.



Gegeven: Een afgesloten hoeveelheid ideaal gas.

Gevraagd: Een formule voor de totale kinetische energie van de gezamenlijke moleculen.

Oplossing: Het gemiddeld A.v.B. van de moleculen
 $= \frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{3}{2} \frac{R^*}{N^*} \cdot T$ Joule.

Is N_{\downarrow} het aantal moleculen van de gegeven afgesloten hoeveelheid gas, dan is het totale A.v.B. van de gezamenlijke moleculen gelijk aan:

$$U_{\text{kin}} = N_{\downarrow} \cdot \frac{1}{2} \overline{mv^2} = N_{\downarrow} \cdot \frac{3}{2} \frac{R^*}{N^*} \cdot T = \frac{3}{2} \frac{N_{\downarrow}}{N^*} \cdot R^* \cdot T \text{ Joule.}$$

Nu is: $\frac{N_{\downarrow}}{N^*} \cdot R^* = R_{\downarrow}$ (zie blz. 51)

Dus:

$$U_{\text{kin}} = \frac{3}{2} R_{\downarrow} \cdot T \text{ Joule.}$$

Opmerkingen.

a) Uit deze vergelijking blijkt, dat R_{\downarrow} de dimensie $\frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$ moet hebben.

b) Wordt in een som de totale kinetische energie van de moleculen van M kg. van een (ideaal) gas gevraagd, dan moet men in bovenstaande vergelijking voor R_{\downarrow} invullen:

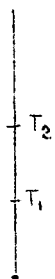
$$R_{\downarrow} = \frac{M}{M^*} \cdot R^* \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$$

Hierin is M^* de massa van een grammolecuul, **UITGEDRUKT** in kg^*
 Bovenstaande formule luidt dan:

$$U_{\text{kin}} = \frac{3}{2} \frac{M}{M^*} R^* \cdot T \text{ Joule.}$$

punt 2) Opgave: Met hoeveel Joule neemt de totale kinetische energie van de gezamenlijke moleculen van een afgesloten hoeveelheid ideaal gas toe bij verwarming van T_1 OK \rightarrow T_2 OK ?

Oplossing:



$$U_{\text{kin}} = \frac{3}{2} R_{\downarrow} \cdot T_2 \text{ Joule}$$

$$U_{\text{kin}} = \frac{3}{2} R_{\downarrow} \cdot T_1 \text{ Joule}$$

$$\Delta U_{\text{kin}} = \frac{3}{2} R_{\downarrow} \cdot \Delta T \text{ Joule}$$

$T_1 \rightarrow T_2$

N.B. In verband met een later te behandelen probleem is het van belang om uitdrukkelijk vast te stellen, dat het met betrekking tot de toename van de totale kinetische energie van de gasmoleculen niets ter zake doet, of de afgesloten hoeveelheid ideaal gas verwarmd wordt onder constante druk of onder constant volume.

Conclusie: Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid ideaal gas (op een of andere wijze), dan neemt de TOTALE kinetische energie van de gezamenlijke moleculen PER GRAAD (KELVIN) verwarming toe met:

$$\frac{3}{2} R_{\text{H}} \text{ Joule.}$$

§ 4) De "gemiddelde snelheid" van de moleculen van een ideaal gas als functie van de absolute temperatuur.

N.B.

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R^*}{N^*} \cdot T \text{ Joule.}$$

Dus:
$$\overline{v^2} = 3 \frac{R^*}{mN^*} \cdot T \left(\frac{\text{meter}}{\text{sec}} \right)^2 \text{ (controleer de dimensie!)}$$

Hierin is m de massa van èèn molecuul uitgedrukt in kg^* .

Dus $m \cdot N^*$ is de massa van èèn grammolecuul van dit gas, uitgedrukt in kg^* .

Dus:
$$mN^* = \frac{2d}{1000} \text{ kg}^*.$$

We vinden dus:

$$\overline{v^2} = \frac{3}{2} R^* \cdot 1000 \cdot \frac{T}{d} \left(\frac{\text{m}}{\text{sec}} \right)^2$$

Hadden alle moleculen van het gas DEZELFDE SNELHEID, dan was deze:

$$v = \sqrt{\frac{3}{2} R^* \cdot 1000 \cdot \frac{T}{d}} \text{ m/sec}$$

De aldus berekende snelheid zullen we de "GEMIDDELDE SNELHEID" van de gasmoleculen van dit gas bij deze temperatuur noemen.

Strikt genomen is deze benaming niet juist, want:

$$(\overline{v})^2 \neq \overline{v^2}$$

Het kwadraat van de door bovenstaande formule bepaalde snelheid is WEL gelijk aan $\overline{v^2}$.

De uitkomst van bovenstaande formule noemt men in de hogere natuurkunde DE MIDDELBARE SNELHEID van deze gasmoleculen bij deze absolute temperatuur.

(In de hogere natuurkunde berekent men de werkelijke gemiddelde snelheid. Het blijkt daar, dat $\overline{v} = \frac{1}{1,086} \cdot v_{\text{middelbaar}}$)

In de lagere natuurkunde wordt deze "middelbare snelheid" vereenzelvigd met de "gemiddelde snelheid".

Conclusie:

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3}{2} R^* \cdot 1000 \cdot \frac{T}{d}} \text{ m/sec.}$$

Reflexie: Deze formule leert dus, dat de gemiddelde snelheid van de gasmoleculen r.e. is met DE WORTEL UIT de absolute temperatuur, en o.e. met DE WORTEL UIT de relatieve dichtheid t.o.v. waterstof.

De gemiddelde snelheid van de gasmoleculen is, zoals uit de formule blijkt, ONAFHANKELIJK van de spanning, het volume of het aantal gasmoleculen per m³.

Getallen-voorbeelden.

$$\text{H}_2 \text{ bij } 0^\circ \text{ C.} \rightarrow \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot 8,32 \cdot 1000 \cdot \frac{273}{1} \rightarrow \bar{v}_{\text{H}_2} \text{ bij } 0^\circ = 1850 \text{ m/sec}$$

$$\text{O}_2 \text{ bij } 0^\circ \text{ C.} \rightarrow \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot 8,32 \cdot 1000 \cdot \frac{273}{16} \rightarrow \bar{v}_{\text{O}_2} \text{ bij } 0^\circ =$$

$$\frac{1}{4} \bar{v}_{\text{H}_2} \text{ bij } 0^\circ = 462 \text{ m/sec.}$$

N.B. Opmerking in verband met de sommen.

In bovenstaande formule voor \bar{v} komt ook de gasconstante van een grammelecuul voor. Nu is R^* echter in de meeste sommen niet gegeven, zodat bovenstaande formule maar zelden in de sommen kan toegepast worden.

Bij de sommen volge men de volgende gedachtengang:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} N_{\text{H}} \cdot m v^2 \quad \text{Joule}$$

$$N_{\text{H}} \cdot m = M_{\text{H}}$$

$$P \cdot V = \frac{1}{3} M_{\text{H}} \cdot \bar{v}^2 \quad \text{Joule.}$$

Naar gelang de gegevens, kan men deze formule op verschillende wijzen uitwerken.

$$\bar{v}^2 = 3 \times \frac{P \times V}{M_{\text{H}}} \quad \left(\frac{\text{meter}}{\text{sec}} \right)^2$$

$$P \times V = R_{\text{H}} \cdot T$$

$$R_{\text{H}} \cdot T = \frac{1}{3} M_{\text{H}} \cdot \bar{v}^2$$

$$\bar{v}^2 = \frac{3}{M_{\text{H}}} \cdot R_{\text{H}} \cdot T$$

$$R_{\text{H}} = \frac{76 \times 136 \times g}{273} \times dx0,09 \cdot \frac{M_{\text{H}}}{dx0,09}$$

$$\bar{v}^2 = \frac{3}{M_{\text{H}}} \times \frac{76 \times 136 \times g}{273} \times dx0,09 \cdot \frac{M_{\text{H}}}{dx0,09} \times T$$

$$\bar{v}^2 = 3 \times \frac{76 \times 136 \times g}{273} \times \frac{1}{dx0,09} \times T$$

$$\bar{v}^2 = 3 \times \frac{P_{\text{NORMAAL}}}{273} \times \frac{1}{dx0,09} \times T$$

$$R_{\text{H}} = \frac{M_{\text{H}}}{M^*} \cdot R^*$$

$$\bar{v}^2 = \frac{3}{M_{\text{H}}} \cdot \frac{M_{\text{H}}}{M^*} \cdot R^* \cdot T$$

$$\bar{v}^2 = 3 \cdot \frac{R^*}{M^*} \cdot T$$

$$M^* = \frac{2d}{1000} \quad \text{kg}^*$$

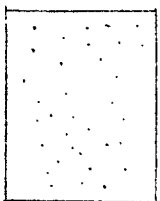
$$\bar{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot R^* \cdot 1000 \cdot \frac{T}{d} \quad \left(\frac{\text{met}}{\text{sec}} \right)^2$$

Het is natuurlijk niet de bedoeling, dat men deze drie formules "van buiten" gaat leren. Het is alleen nuttig om te weten dat ze bestaan en hoe men deze kan vinden.

Sommen: zie les.

§ 5. De snelheidsverdeling van de moleculen van een ideaal gas.

1) Probleem.



We beschouwen een afgesloten hoeveelheid van een gegeven ideaal gas (massa per molecuul m kg*) bij een gegeven temperatuur.

We geven eerst alle gasmoleculen DEZELFDE snelheid ($\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} K T$ Joule), en laten de moleculen dan

"luk - raak" door elkaar bewegen.

De moleculen zullen dan met elkaar in botsing komen. De botsingen zijn volkomen veerkrachtig, zodat de TOTALE kinetische energie van de gezamenlijke moleculen constant blijft.

Tengevolge van de botsingen zullen de moleculen reeds na zeer korte tijd onderling geheel verschillende snelheden gekregen hebben: er zullen dan moleculen zijn met zeer grote snelheid, en ook moleculen met zeer kleine snelheid. De snelle moleculen kunnen echter t.g.v. een ongelukkige botsing hun snelheid weer grotendeels verliezen, terwijl de langzame moleculen t.g.v. een gelukkige botsing snelheid winnen: geen enkel molecuul "weet" welke snelheid het een fractie van een seconde later zal hebben!

Op een willekeurig ogenblik t zal ieder molecuul dus een "door het toeval" bepaalde snelheid hebben. Zou men op dat ogenblik de snelheid van ieder afzonderlijk molecuul kunnen meten, dan zou men in een grafiek kunnen aantekenen hoeveel procent van het totale aantal moleculen de snelheid van b.v. rond 100 m/sec heeft, hoeveel procent de snelheid van rond 150 m/sec, enz.

Deze grafiek zou ons dan een beeld geven van de SNELHEID VERDELING van de moleculen op het ogenblik t .

De vraag is nu: Verandert deze snelheids-VERDELING van ogenblik tot ogenblik, of is deze snelheids-VERDELING CONSTANT, d.w.z. onafhankelijk van de tijd?

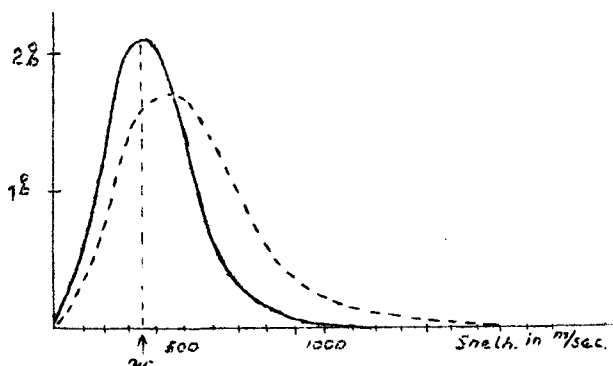
Dit duizelingwekkend probleem is in 1860 door MAXWELL opgelost.

James Clerk Maxwell; 1831 - 1879; stamde uit een oude Schotse familie; hoogleraar te Aberdeen (1856-'60), Londen (1860-'65) en Cambridge (1871-'79); bracht alle in zijn tijd bekende verschijnselen over electriciteit, magnetisme en licht onder èèn gezichtspunt; in de klassieke theorie is aan zijn beroemde vergelijkingen over het electromagnetische veld tot op heden niets essentieels toegevoegd; ook zijn werk over kinetische gastheorie is heden nog van groot belang.

Maxwell loste dit probleem op met behulp van de WAARSCHIJNLIJKHEIDS REKENING.

Hij kwam tot de volgende conclusies:

- 1°) DE SNELHEIDSVERDELING van de moleculen van een gegeven ideaal gas bij een gegeven temperatuur IS CONSTANT, dus onafhankelijk van de tijd.
- 2°) De snelheidsverdeling wordt alleen bepaald door de MASSA PER MOLECUUL (m) EN DOOR DE ABSOLUTE TEMPERATUUR.
- 3°) De GRAFIEK van de snelheidsverdeling is een VLOEIENDE lijn, met EEN maximum. De grootte en de ligging van dit maximum is alleen afhankelijk van m en T .



In nevenstaande figuur geeft de getrokken lijn (—) de grafiek van de snelheidsverdeling van STIKSTOF-moleculen bij 273° K.

De ORDINAAT van een punt van deze lijn geeft aan hoeveel procent van het totale aantal moleculen van de afgesloten hoeveelheid, de door de bijbehorende ABSCIS aangewezen snelheid heeft. (De snelheid is

hierbij naar ONDER afgerond op m/sec. Dus b.v. 382,31 m/sec, 382,50 m/sec, 382,95 m/sec. worden in de grafiek afgerond op 382 m/sec.)

De abscis van het maximum geeft, naar onder afgerond op m/sec, de snelheid aan DIE HET MEEEST VOORKOMT, dus de WAARSCHIJNLIJKSTE SNELHEID (w , zie \uparrow in fig.)

De grafiek is niet symmetrisch t.o.v. de ordinaat-as door w : het aantal moleculen met snelheid kleiner dan w is kleiner dan het aantal moleculen met snelheid groter dan w .

w is dus kleiner dan de GEMIDDELDE SNELHEID.

4°) Bij hogere temperatuur (.....geeft de grafiek voor N_2 bij $100^\circ C = 373^\circ K$.) is de waarschijnlijkste snelheid groter. Het aantal moleculen met de waarschijnlijkste snelheid, en ook het aantal langzamere moleculen neemt bij stijgende temperatuur af, terwijl het aantal snellere moleculen toeneemt.

NB 5°) BIJ DE SNELHEIDVERDELING VAN DE MOLECULEN MET MASSA m kg IS HET GEMIDDELD A.v.B. BIJ DE ABSOLUTE TEMPERATUUR $T^\circ K$ GELIJK AAN:

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T \text{ Joule.}$$

$$6^\circ) (\overline{v})^2 = \frac{8}{3\pi} \overline{v^2} \quad \text{en} \quad w^2 = \frac{2}{3} \overline{v^2}$$

Reflexie. Maxwell begint met alle moleculen DEZELFDE snelheid te geven n.l. de snelheid waarvoor $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T$. Daarna laat hij de moleculen "luk - raak" door elkaar bewegen. Ten gevolge van de onderlinge botsingen zal de totale kinetische energie wel constant blijven, maar ieder molecuul zal reeds na zeer korte tijd een "door het toeval" bepaalde snelheid gekregen hebben.

Maxwell beweest, dat, hoewel de snelheid van ieder afzonderlijk molecuul van ogenblik tot ogenblik verandert, DE SNELHEIDSVERDELING van de moleculen met gegeven molecuul-massa bij gegeven absolute temperatuur OP IEDER OGENBLIK DEZELFDE IS.

Uit de formule van de snelheidsverdeling leidt Maxwell af, dat HET GEMIDDELD A.v.B. van de moleculen ook OP IEDER OGENBLIK DEZELFDE WAARDE HEEFT. Deze waarde is gelijk aan het A.v.B. dat hij ieder molecuul in het begin gegeven had.

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T \text{ Joule.}$$

Met de afleiding van deze vergelijking UIT DE FORMULE VAN DE SNELHEIDSVERDELING heeft Maxwell voor ideale gassen het EXACTE BEWIJS GELEVERD van de definitie-vergelijking van de absolute temperatuur.

CONCLUSIE: I Bij de volstrekt wanordelijke beweging van de moleculen van een afgesloten hoeveelheid ideaal gas blijft de SNELHEIDSVERDELING CONSTANT.

II
$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T \text{ Joule.}$$

§ 6. Uitbreiding van de snelheidsverdelingswet van Maxwell.

Zoals in de vorige paragraaf is uiteengezet, heeft Maxwell met behulp van de waarschijnlijkheids-rekening een formule afgeleid voor de snelheidsverdeling van de moleculen van een gegeven

IDEAAL GAS bij een gegeven absolute temperatuur.

BOLTZMANN heeft deze waarschijnlijkheids-berekening van Maxwell uitgebreid voor DE WERKELIJKE GASSEN, VLOEISTOFFEN EN VASTE STOFFEN.

Bij deze stoffen zijn de bewegingsmogelijkheden wezenlijk ingewikkelder dan bij de ideale gassen. Zo hebben b.v. de moleculen van een meer-atomig gas niet alleen KINETISCHE ENERGIE, waardoor ze vooruit-gaande bewegingen (translaties) uitvoeren, MAAR OOK NOG ROTATIE ENERGIE, waardoor ze draaien om hun zwaartepunt. In de meer-atomige moleculen zullen de atomen bovendien nog t.o.v. elkaar trillen. Bij hogere temperaturen kunnen er veranderingen in de electronenconfiguratie van de atomen optreden, de atomen kunnen worden "aangeslagen" enz.

Boltzmann bewees, dat deze ingewikkelde bewegingsmogelijkheden GEEN INVLOED HEBBEN OP DE VERDELING VAN DE TRANSLATIE-SNELHEDEN, EN DAT DE VERDELINGSWET DIE DOOR MAXWELL IS AFGELEID VOOR IDEALE GASSEN, OOK GELDIG IS VOOR DE VERDELING VAN DE TRANSLATIE SNELHEDEN VAN DE CORPUSCULA VAN DE VASTE STOFFEN, VLOEISTOFFEN en GASSEN: de verdeling van de TRANSLATIE-snelheden van de corpuscula van vaste stoffen, vloeistoffen en gassen bij een gegeven temperatuur wordt door DEZEELFDE formule bepaald als die welke Maxwell had afgeleid voor een ideaal gas.

CONCLUSIE. VOOR DE CORPUSCULA VAN EEN VASTE STOF, EEN VLOEISTOF EN EEN WERKELIJK GAS GELDT DUS OOK, DAT:

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T \text{ Joule}$$

N.B. Hiermee is dus het exacte bewijs geleverd van de ALGEMENE GELDIGHEID van de definitie vergelijking van de absolute temperatuur.

Deze vergelijking zullen we voortaan de STATISTISCHE TEMPERATUURWET noemen.

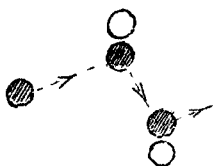
§ 7 DE GEMIDDELDE VRIJE WEGLENGTE.

punt 1) Het begrip.

We beschouwen een afgesloten hoeveelheid gas waarin zich L moleculen PER m^3 bevinden. Van deze moleculen veronderstellen we, dat het BOLLEPJES zijn met straal r meter.

Is de temperatuur $T^\circ K$, dan is de gemiddelde kinetische energie van de moleculen

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T \text{ Joule.}$$



De moleculen vliegen "luk-raak" door elkaar, overeenkomstig de snelheidsverdelingswet van Maxwell.

Ieder molecuul in het inwendige van de beschouwde gasmassa vliegt door tot het tegen een ander molecuul opbotst.

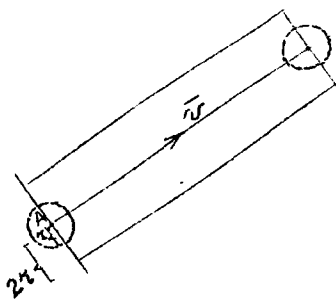
De weg die een molecuul aflegt tussen twee OP ELKAAR VOLGENDE botsingen met andere moleculen, noemt men DE VRIJE WEGLENGTE. Deze vrije weglengte is natuurlijk niet constant. Men kan dus niet spreken van DE vrije weglengte van alle moleculen, maar wel van DE GEMIDDELDE VRIJE WEGLENGTE.

Definitie: Onder de gemiddelde vrije weglengte verstaat men de weg die een molecuul gemiddeld aflegt tussen twee op elkaar volgende botsingen met andere moleculen.

We duiden de gemiddelde vrije weglengte aan met het symbool \bar{l} .

Punt 2)

Punt 2) Populaire afleiding van de formule voor de gemiddelde vrije weglengte.



Is de gemiddelde snelheid van de gegeven moleculen bij de gegeven temperatuur \bar{v} m/sec, dan legt het molecuul A PER SEC. gemiddeld een weg af van \bar{v} meter. (Deze weg is natuurlijk niet recht, maar de berekening levert dezelfde formule op als we deze zig-zag weg "recht trekken").

In het tijdsinterval van een secunde zal A dus in botsing komen met de moleculen die zich gemiddeld bevinden in de rechte cilinder met straal $2r$ meter en lengte \bar{v} meter.

De inhoud van deze cilinder is $\pi(2r)^2 \cdot \bar{v}$ meter³ }
Per m³ bevinden zich gemiddeld L moleculen. }

In de bedoelde cilinder bevinden zich dus gemiddeld $L \cdot \pi(2r)^2 \cdot \bar{v}$ moleculen.

Dit is dus tevens het gemiddeld aantal botsingen PER SEC. van A met de andere moleculen.

Duiden we het gemiddeld aantal botsingen per sec. aan met de letter S , dan is dus:

$$S = L \pi (2r)^2 \bar{v} \frac{\text{aantal botsingen}}{\text{sec.}}$$

Op de weg \bar{v} meter botst het molecuul A dus S keer tegen een ander molecuul.

De gemiddelde vrije weglengte is dus: $\bar{\ell} = \frac{\bar{v}}{S}$

Dus:

$$\bar{\ell} = \frac{\bar{v}}{L \pi (2r)^2 \bar{v}} = \frac{1}{L \cdot \pi (2r)^2}$$

Dus:

$$\bar{\ell} = \frac{1}{4 \pi L r^2} \text{ meter} \quad \textcircled{1}$$

De gemiddelde vrije weglengte hangt dus alleen maar af van het aantal moleculen per m³ (L) en straal van de bolvormige gasmoleculen.

$\bar{\ell}$ hangt dus niet af van de temperatuur; S wel!

N.B. In deze formule komen drie grootheden voor: $\bar{\ell}$, L en r . Als dus twee van deze grootheden bekend zijn, kan men de derde grootheid berekenen:

ZIJN $\bar{\ell}$ EN L BEKEND, DAN KAN MEN DE STRAAL VAN DE MOLECULEN BEREKENEN.

Dit is de reden, waarom de natuurkundigen zich zoveel moeite getroost hebben om de vrije weglengte te weten te komen.

Punt 3) MAXWELL en Clausius hebben aangetoond, dat de WARMTE-GELEIDING DOOR GASSEN afhankelijk is van de vrije weglengte van de gasmoleculen.

Rudolph Julius Emmanuel Clausius, 1822 - 1888, was het zesde van de achttien kinderen van een onderwijzer; hoogleraar, eerst te Zürich, daarna te Würzburg en tenslotte te Bonn; heeft essentiële bijdragen geleverd tot de kinetische gastheorie; bekend om zijn betrouwbaarheid en plichts betrachtting.

Maxwell en Clausius hebben een formule afgeleid die het verband aangeeft tussen de "warmte-geleidingscoëfficiënt" en de vrije weglengte.

Welnu, de warmtegeleidingscoëfficiënt is gemakkelijk proefondervindelijk te bepalen. Uit de door Maxwell en Clausius afgeleide formule kan men dan de gemiddelde vrije weglengte bepalen; uit formule $\textcircled{1}$ volgt dan de straal van de bolvormige moleculen.

ALDUS IS MEN IN DE KINETISCHE GASTHEORIE GEKOMEN TOT DE SCHATTING VAN DE GROOTTE VAN DE MOLECULEN VAN EEN WERKELIJK GAS.

Punt 4) Resultaten.

tabel.

Soort v.h. gas.	$\bar{\lambda}$ in meter bij een druk van 76 cm.	Aantal botsingen per sec. bij 0° C en 1 atm.	De middellijn (2r) van het molecuul in meter.
Helium	$1800 \cdot 10^{-10}$	6600 millioen	$1,9 \cdot 10^{-10}$
Waterstof	$1120 \cdot 10^{-10}$	15200 millioen	$2,3 \cdot 10^{-10}$
Stikstof	$600 \cdot 10^{-10}$	7600 millioen	$3,2 \cdot 10^{-10}$
Zuurstof	$650 \cdot 10^{-10}$	6500 millioen	$2,9 \cdot 10^{-10}$

Opmerkingen.

- a) Meestal drukt men $\bar{\lambda}$ en de middellijn van een bolvormig molecuul uit in ÅNGSTRÖM-eenheden, genoemd naar de Zweedse natuurkundige Anders Jonas ÅNGSTRÖM (1814 - 1874)

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ meter.}$$

In deze eenheid worden ook de golflengten van de lichtkleuren uitgedrukt.

De golflengte van zichtbaar licht ligt tussen 8000 en 4000 Å. Bij normale druk is de gemiddelde vrije weglengte van gasmoleculen dus kleiner dan de golflengte van zichtbaar licht; de middellijn van een molecuul is zeer veel kleiner dan de golflengte van zichtbaar licht.

Hiermee hangt samen, dat men de moleculen niet kan waarnemen met behulp van een optisch instrument.

- b) Er zijn nog meer methoden om $\bar{\lambda}$ te bepalen. We laten deze buiten beschouwing.

Henric van Veldeke College
Maastricht.

DE BOUW VAN DE STOF.§1. Over de deelbaarheid van de stof.

Punt 1) Sinds de oudheid heeft men zich bezig gehouden met de vraag of b.v. een stuk ijzer een CONTINUUM is of niet. In het eerste geval zou een stuk ijzer tot in het oneindige deelbaar zijn TERWIJL DE DELEN VOLLEDIG DE EIGENSCHAPPEN VAN IJZER BEHIELDEN. In het tweede geval zou er een GRENS AAN DE DEELBAARHEID VAN IJZER zijn, d.w.z. op een gegeven ogenblik zou men een deeltje krijgen DAT ZELF NOG VOLLEDIG DE EIGENSCHAPPEN VAN IJZER HEEFT, MAAR WAARVAN DE DELEN NIET MEER DE EIGENSCHAPPEN VAN IJZER HEBBEN.

Rond 500 voor Chr. kwamen de Griekse filosofen door louter wijsgerige beschouwingen over de deelbaarheid en de veranderingen van de stoffen, tot de opvatting, DAT ALLE MATERIE IS OPGEBOUWD UIT KLEINE-HARDE ONDEELBARE IN EEUWIGDURENDE BEWEGING ZIJNDE, LICHAAMPJES, die ze ATOMEN noemden.

(τὸ ἄτομον = het ondeelbare). Ze namen verschillende soorten atomen aan (atomen van vuur, van licht, van aarde enz.), maar dachten zich deze als verschillende "gestalten" van èèn en dezelfde OERSTOF.

De voornaamste verdedigers van deze atoomtheorie waren:

Leucippus (rond 500 v. Chr.), zijn leerling Demókritus (geb. 470 v. Chr.) en later Epikurus (geb. 341 v. Chr.).

Met de griekse wijsbegeerte geraakte ook de griekse atomistische opvatting van de stof in vergetelheid. Pas bij Galileo Galilei (1564-1642), Pierre Gassendi (1592-1655) en Robert Boyle (1627-1691) vindt men pogingen om de warmteverschijnselen en de scheikundige gedragingen van de stoffen weer atomistisch te verklaren.

In 1808 sprak John Dalton (1754-1826) de wet uit, dat DE GEWICHTSHOEVEELHEDEN van twee elementen, die een scheikundige verbinding met elkaar aangaan, ZICH VERHOUDEN ALS KLEINE GEHELE GETALLEN.

Hij verklaarde deze wet door aan te nemen, dat elk element uit onderling gelijke atomen is opgebouwd, en dat deze zich met de atomen van een ander element tot moleculen van een scheikundige verbinding verenigen.

Met deze verklaring legde Dalton de grondslag van de 19^o eeuwse atoom-theorie.

Bij de tegenwoordige stand van de wetenschap staat het ontwijfelbaar vast, DAT ER EEN GRENS IS AAN DE DEELBAARHEID VAN DE STOF: alle materie is opgebouwd uit deeltjes (corpuscula), die in het geheel van een lichaam een eigen bestaan hebben.

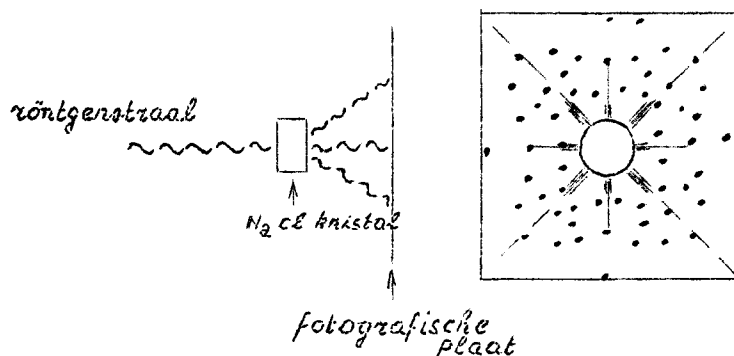
Door de werking van krachten tussen deze deeltjes verkrijgt de stof haar samenhang.

Argumenten: I De scheikunde in haar geheel geeft een voldoende grond om het bestaan van atomen, moleculen, ionen en electronen aan te nemen.

II In de natuurkunde wordt het bestaan van deze deeltjes rechtstreeks aangetoond.

a) Met behulp van röntgenstralen kan men foto's maken van de inwendige structuur van een kristal.

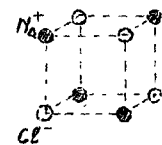
Zie Electriciteit II blz. 43: Proef van von Laue. (1912)



Uit de foto besluit men:

1°) dat het NaCl-kristal is opgebouwd uit deeltjes die zich op afstand van elkaar bevinden. Deze deeltjes zijn Na^+ - en Cl^- -ionen.

2°) dat deze ionen aldus geordend zijn:
De Na^+ en Cl^- -ionen bevinden zich dus in de hoekpunten van een ruimtelijk kubus-vormig rooster".



Uit de foto kan men de lengte van de ribben van deze kubussen berekenen. Deze is $2,83 \cdot 10^{-10}$ meter.

b) Met een VELDELECTRONEN-MICROSCOOP (uitgevonden door de Duitse natuurkundige E.W.Müller) kan men een ongeveer MILLIOEN maal vergroot schaduwbeeld van afzonderlijke moleculen op een soort televisie-scherm ontwerpen.

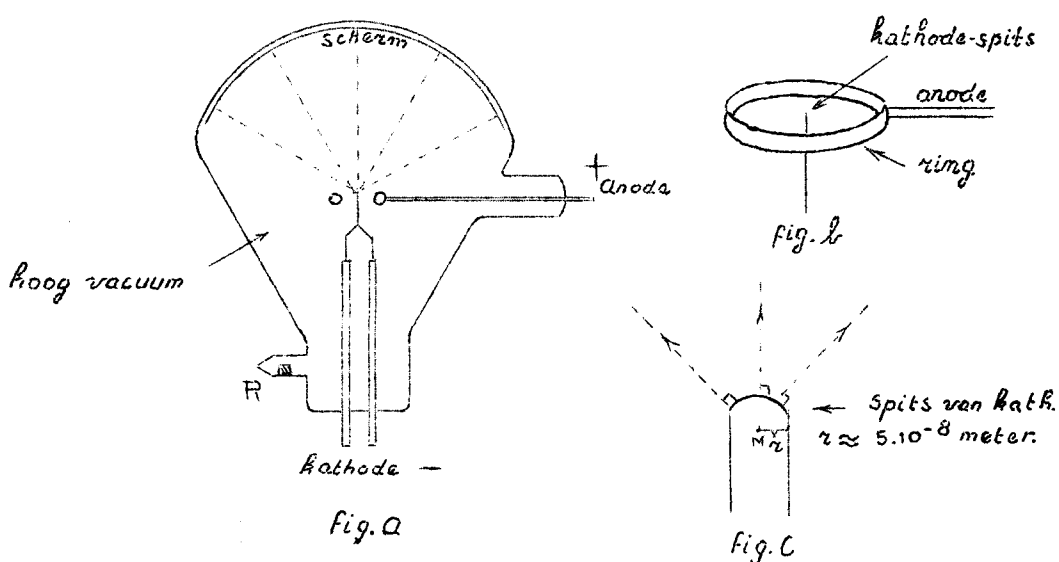


fig. a. geeft een schematische voorstelling van de veldelectronen-microscop:

Het is een soort kathode-straalbuis.

De buis is hoog vacuüm gepompt.

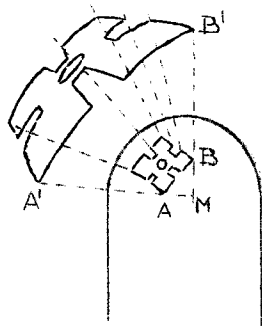
In het middelpunt van het bolvormige "televisie-scherm" bevindt zich de spits van een als kathode fungerend wolfraamdraadje. De spits (fig. c) is bolvormig met een straal van ongeveer $5 \cdot 10^{-8}$ meter. M is tevens het middelpunt van het bolvormige televisiescherm.

De anode is een ring met M tot middelpunt (fig. b)

Tussen de anode en kathode legt men een potentiaalverschil aan van enige 10000 Volt.

De elektrische veldsterkte aan de kathodespits is dan zo groot, dat electronen uit de wolf-

raamspits getrokken worden. Deze electronen vertrekken loodrecht van de bolvormige wolframspits en vliegen straalsgewijs naar het fluorescentie-scherm, dat oplicht op de plaatsen waar het door electronen getroffen wordt. (Het scherm heeft ook de anode-spanning). In de ruimte R (zie fig. a) bevindt zich de stof waarvan men de afzonderlijke moleculen zichtbaar wil maken. Bij demonstratie proeven neemt men daarvoor de organische kleurstof koperftalocyanine. De scheikundige formule van deze stof is bekend: volgens de scheikunde moet het molecuul van deze kleurstof de vorm van een "klaverblad-van-vier" hebben. Wordt de ruimte R verwarmd, dan verdampt een gedeelte van deze kleurstof. De vrij geworden moleculen vliegen door de buis; enige moleculen komen terecht op de wolframspits en blijven daaraan hechten. Op de plaatsen waar de kleurstofmoleculen zich op de spits bevinden



worden de electronen verhinderd om van de spits af te vliegen.

Nevenstaande figuur laat zien hoe er op het fluorescentie-scherm een schaduwbeeld van een kleurstofmolecuul gevormd wordt.

Dit schaduwbeeld is echter in werkelijkheid niet zo scherp als de figuur suggereert, want de van de wolframspits vertrekkende electronen worden door de elektrische werking van de

atomen van het kleurstofmolecuul een weinig verstrooid.

Aldus heeft men kunnen vaststellen, dat een koperftalocyanine-molecuul inderdaad de vorm van een klaverblad-van-vier heeft.

Uit de figuur volgt, dat:

$$AB : A'B' = MB : MB'$$

Zijn MB, MB' en A'B' bekend, dan kan men AB berekenen.

DE VELDELECTRONEN-MICROSCOOP STELT ONS DUS IN STAAT OM DE GROOTTE VAN EEN MOLECUUL TE METEN.

De diameter van een koperftalocyanine-molecuul blijkt ongeveer 10 Å te bedragen.

Op het fluorescentie-scherm ziet men tegelijkertijd een vijftig-tal schaduwbeelden van deze kleurstofmoleculen.

Verhit men de wolframspits (doormiddel van een aparte gloeistroom), dan kan men duidelijk de temperatuur-beweging van de kleurstofmoleculen waarnemen.

Conclusie: Met behulp van een electronenmicroscop kan men:

- 1^o) afzonderlijke moleculen waarnemen en een beeld krijgen van hun vorm
- 2^o) de grootte van de moleculen METEN
- 3^o) demonstreren, dat bij stijgende temperatuur het gemiddeld A.v.B. der moleculen toeneemt.

Eindconclusie uit punt 1:

DE CORPUSCULAIRE BOUW DER MATERIE IS EEN WETENSCHAP
PELIJK FEIT, WAAR GEEN ZINNIG MENS MEER AAN KAN TWIJ
FELEN.

punt 2) Overzicht van de bouwstenen der materie.I ELECTRONEN.

Een electron is de elementaire hoeveelheid negatieve electriciteit.

Een electron is niet reëel deelbaar: iedere hoeveelheid negatieve lading is een GEHEEL VEELVOUD van de lading van een electron.

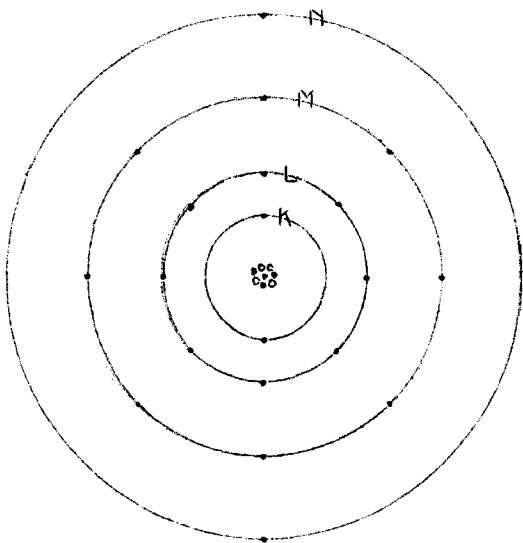
De lading van een electron is $-1,6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb = - e.

Een electron heeft een binding met de aether, dus ook traagheid, en dus ook een trage MASSA.

$$m_e = 9,1085 \cdot 10^{-31} \text{ kg}^*$$

Hoewel een electron een massa heeft, mag men zich een electron toch niet voorstellen als een materie-deeltje dat negatieve lading HEEFT, zoals een bloem een kleur heeft zonder die kleur te ZIJN: Een electron IS de elementaire hoeveelheid negatieve lading "IN PERSOON".

Over de vorm en de innerlijke structuur van een electron weet men NIETS. Men doet daarom het beste om zich een electron alleen maar voor te stellen ALS EEN CENTRUM VAN NEGATIEVE ELECTRI- SCHE KRACHT.

II ATOMEN.

Nevenstaande figuur geeft een schematische voorstelling van een Calcium-atoom.

In het centrum bevindt zich de KERN. De puntjes in de concentrische cirkels stellen ELECTRONEN voor.

Deze electronen draaien over deze cirkels om de kern heen. Het geheel is te vergelijken met een zonnestelsel: de kern speelt de rol van zon; de electronen draaien als satellieten om de kern.

De hoofdbestanddelen van een atoom zijn dus:

- A) DE KERN
- B) DE SATELLIET-ELECTRONEN.

ad A) De KERN van een atoom is een samenklitting van echte materie-deeltjes.

Alle kernen van alle atomen die in de natuur voorkomen zijn uit TWEE SOORTEN deeltjes samengesteld.

Deze deeltjes zijn: 1^o) PROTONEN. Dit zijn stofdeeltjes MET positieve lading \oplus

De grootte van deze lading is gelijk en tegengesteld aan de lading van een electron = + e.


De massa van een proton is 1837 x de massa van een electron.

2^o) NEUTRONEN. Dit zijn stofdeeltjes ZONDER LADING \ominus

De massa van een neutron = massa van een proton.

Voorbeelden.

H -kern, bestaat uit EÉN PROTON $\rightarrow \oplus$

H_e -kern, bestaat uit TWEE PROTONEN en TWEE NEUTRONEN \rightarrow 

Ca-kern, bestaat uit 20 PROTONEN en 20 NEUTRONEN

DE KERN VAN EEN ATOOM IS DUS ALTIJD POSITIEF GELADEN.

De grootte van de lading van de kern wordt bepaald door HET AANTAL PROTONEN IN DE KERN. Is dit aantal Z , dan is de lading van de kern dus:

$+ Z \cdot e$ Coulomb.

De lading van de kern is dus een GEHEEL AANTAL malen de lading van een waterstof-kern.

In het PERIODIEK-SYSTEEM zijn de atomen zô gerangschikt, dat

$Z =$ ATOOMNUMMER

Het atoomnummer geeft dus aan hoeveel protonen zich in de kern van het atoom bevinden.

ad B) DE SATELLIET-ELECTRONEN.

Men noemt een atoom NEUTRAAL als het AANTAL SATELLIET-ELECTRONEN GELIJK IS AAN HET AANTAL PROTONEN IN DE KERN. Het neutrale Ca - atoom heeft dus 20 satelliet-electronen.

De satelliet-electronen zijn gegroepeerd in SCHILLEN: K, L, M, N, O, P, Q.

In de n^o schil kunnen zich MAXIMAAL $2n^2$ electronen bevinden: dus in de K-schil max. 2; in de L-schil max. 8; in de M-schil max. 18; enz.

Heeft een atoom 10 of MINDER electronen, dan bevinden deze zich altijd in de K en L-schil, en wel zô dat de K-schil eerst "VOL" moet zijn voordat er zich electronen in de L-schil kunnen bevinden.

Heeft een atoom MEER dan 10 satelliet-electronen, dan zijn de K- en L-schillen altijd maximaal bezet; het resterende aantal electronen is dan verdeeld over de volgende schillen, waarbij het echter niet nodig is, dat b.v. de M-schil eerst vol moet zijn voordat er zich ook electronen in de N-schil kunnen bevinden.

In het voorbeeld van het Ca-atoom zien we, dat zich in de N-schil 2 electronen bevinden, hoewel de M-schil er slechts 8 bevat.

DE ELECTRONEN UIT DE BUITENSTE SCHIL BEPALEN IN HOOFDZAAK DE SCHEIKUNDIGE ACTIVITEIT VAN HET ATOOM.

Deze scheikundige activiteit wordt beheerst DOOR HET STREVEN NAAR DE z.g. EDELGASCONFIGURATIE. Dit is het streven van het neutrale atoom om in zijn BUITENSTE SCHIL 8 of 2 electronen te krijgen. Het streven naar 2 electronen in de buitenste schil doet zich alleen voor als het atoom IN DE NIEUWE TOESTAND slechts EÉN schil heeft.

Neemt een neutraal atoom extra electronen in zijn buitenste schil op, dan is de totale (negatieve) lading van de satelliet-electronen GROTER dan de (positieve) lading van de kern. Het geheel van de kern en de satelliet-electronen noemt men dan een NEGATIEF ION. Staat een neutraal atoom electronen uit zijn buitenste schil af, dan is de totale (negatieve) lading van de satelliet-electronen KLEINER dan de (positieve) lading van de kern. Het geheel noemt men dan een POSITIEF ION.

N.B. Als men in de natuurkunde of scheikunde over ATOMEN spreekt, bedoelt men stilzwijgend NEUTRALE atomen.

III MOLECULEN.

III MOLECULEN.

Het feit, dat ieder atoom er naar streeft om voor zichzelf de edelgasconfiguratie te verwerven, heeft tot gevolg, dat atomen van dezelfde of verschillende soort VERBINDINGEN met elkaar kunnen aangaan.

Zo'n verbinding van atomen noemt men een MOLECUUL.

Bij de ELEMENTEN bestaan de moleculen uit één of meer atomen van DEZELFDE soort. b.v. H, H₂, O₂ enz.

Bij de andere stoffen bestaan de moleculen uit atomen van VERSCHILLENDE soort b.v. C₆H₆, H₂O, NaCl enz.

Opmerkingen.

- a) De interne gang van zaken bij het tot stand komen van deze verbindingen behoort, althans bij het V.H.M.O., tot het terrein van de scheikunde.

Men onderscheidt daar verschillende BINDINGSTYPEN.

I HETEROPOLAIRE BINDINGEN. Dit zijn de IONEN-BINDINGEN
(b.v. NaCl)

II HOMOPOLAIRE BINDINGEN:

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------|
| 1 ^o) valentie-binding | (electronengemeenschap) |
| 2 ^o) metaal-binding | |
| 3 ^o) dipool-binding | } v.d.WAALS-binding. |
| 4 ^o) polarisatie-binding | |
| 5 ^o) London-binding | |

Voor tekst en uitleg verwijzen we naar de scheikunde.

- b) Met nadruk wijzen we er op dat een MOLECUUL ALTIJD ELECTRISCH NEUTRAAL is, d.w.z. dat de TOTALE lading van de kernen in ieder MOLECUUL gelijk en tegengesteld is aan de TOTALE lading van de satelliet-electronen.

- c) Uit het feit, dat een molecuul altijd elektrisch neutraal is, mag men echter niet besluiten, dat een molecuul geen electr. veld om zich heen kan hebben.

In dit verband onderscheidt men TWEE SOORTEN MOLECULEN:

- 1^o) Moleculen waarbij het "electrisch zwaartepunt" van de positieve kernladingen samenvalt met het (gemiddeld) "electrisch zwaartepunt" van de negatieve ladingen der satelliet electronen.

Voorbeeld: Het WATERSTOF-MOLECUUL. → H₂ → ⊕ · · ⊕ P

In een punt P op een afstand die KLEIN is t.o.v. de afmetingen van het waterstofmolecuul zullen de elektrische veldkrachten van de + ladingen der kernen NIET in evenwicht zijn met de elektrische veldkrachten van de -ladingen der electronen, zodat een geladen deeltje in P een resulterende elektrische kracht zal ondervinden van het waterstof-molecuul.

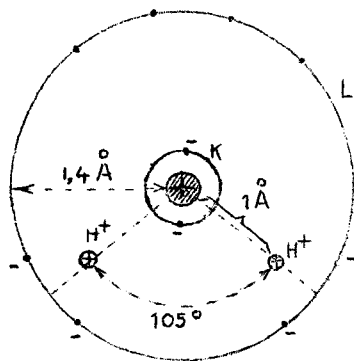
Deze resulterende elektrische kracht neemt echter zeer sterk AF als men de afstand van P tot het elektrisch zwaartepunt van het waterstofmolecuul vergroot: voor afstanden die GROOT zijn t.o.v. DE AFMETINGEN VAN HET H₂-MOLECUUL is de resulterende elektrische veldkracht (practisch) NUL.

- 2^o) Moleculen waarbij het "electrisch zwaartepunt" van de positieve kernladingen NIET samenvalt met het (gemiddeld) "electrisch zwaartepunt" van de negatieve ladingen der satelliet electronen.

Dit geval doet zich altijd voor bij de IONEN-BINDINGEN, maar kan zich ook voordoen bij de HOMOPOLAIRE-BINDINGEN.

Een voor ons belangrijk voorbeeld hiervan is het WATER-MOLECUUL.

zie blz. 70



Nevenstaande figuur geeft een schematische voorstelling van het H_2O -molecuul.

In de kern van het zuurstof-atoom bevinden zich 8 PROTONEN. De electronen-bezetting in een zuurstofatoom is dus (2,6).

In het H_2O -molecuul heeft de zuurstof-kern ook 2 satelliet-electronen in zijn K-schil, maar 8 satelliet-electronen in zijn L-schil:

De twee extra electronen zijn geleverd door de twee waterstof-atomen.

(Een H-atoom heeft slechts èèn satelliet-electron, dus ook maar èèn schil, de K-schil).

De beide waterstofkernen zijn binnengedrongen in de "electronen wolk" van het zuurstof-ion. De hogere natuurkunde bewijst, dat deze H-kernen zich op 1 Å (10^{-10} meter) afstand van de zuurstofkern bevinden, en dat de hoek tussen de OH-richtingen 105° is. De straal van de L-schil van het zuurstof-ion is 1,4 Å.

Iedere H-kern heeft twee satelliet-electronen IN GEMEENSCHAP met de zuurstof-kern.

Aldus is zowel voor het zuurstof-atoom als voor de beide waterstof-atomen de edelgasconfiguratie gerealiseerd.

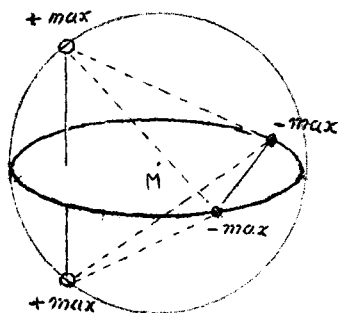
Waar het ons nu om gaat is, DAT IN HET H_2O -MOLECUUL HET "ELECTRISCH ZWAARTEPUNT" VAN DE POSITIEVE LADINGEN NIET SAMENVALT MET HET (gemiddeld) "ELECTRISCH ZWAARTEPUNT" VAN DE NEGATIEVE LADINGEN: Het "electrisch zwaartepunt" van de positieve ladingen ligt in de onderhelft van het molecuul (zie fig.), en dat van de negatieve ladingen in de bovenhelft van de figuur.

DIT HEEFT TOT GEVOLG, DAT HET H_2O -MOLECUUL ZICH AAN ZIJN BUITEN WERELD OPENBAART ALS EEN DEELTJE, DAT AAN EEN KANT (de H-kant) POSITIEF GELADEN EN AAN DE TEGENOVER GESTELDE KANT NEGATIEF GELADEN IS.

ZO'N DEELTJE NOEMT MEN IN DE NATUURKUNDE EEN DIPOOL.

Als we in de electriciteitsleer de theorie van de electricische velden bestudeerd hebben, zullen we gemakkelijk inzien, dat het electricische veld aan het positieve deel van het molecuul-oppervlak niet overal even sterk kan zijn, maar dat er op dit positieve oppervlakte-deel TWEE punten zijn, waarin de veldsterkte MAXIMAAL IS.

Eveneens zijn er op het negatieve oppervlakte-deel van het H_2O -molecuul twee punten waarin de "negatieve" veldsterkte MAXIMAAL is.



De hogere natuurkunde bewijst, dat deze vier punten van MAXIMALE VELDSTERKTE gelegen zijn in de vier hoekpunten van een REGELMATIG VIERVAK: De zuurstofkern bevindt zich in het middelpunt van de OMGESCHREVEN BOL van dit viervlak; de straal van deze bol is de straal van de L-schil van de zuurstofkern, dus $1,4 \cdot 10^{-10}$ m.

Komen meerdere H_2O -moleculen met elkaar in contact, dan is het te verwachten, dat ieder H_2O -molecuul er naar zal streven om in elk van deze vier punten van maximale veldsterkte een ander H_2O -molecuul te binden, en wel zò, dat +max. van het ene molecuul tegen een -max. van het andere molecuul komt, zodat dus het COORDINATIE GETAL 4 zal zijn.

We komen hier nog op terug.

punt 3) Bepaling van de afmetingen van de moleculen.

Er zijn meerdere methoden om de afmetingen van de moleculen van de verschillende stoffen te bepalen. Van deze methoden noemen we:

- I Door bepaling van de gemiddelde vrije weglengte (blz.61)
Deze methode behoort tot de "klassieke Natuurkunde".

Deze methode levert alleen een SCHATTING van de grootte van gasmoleculen op.

- II Door met een VELDELECTRONEN-microscoop een schaduwbeeld van de moleculen op een fluorescerend scherm te ontwerpen. (zie blz. 66)
- III Door spectraal-onderzoek. Bij de behandeling van het spectrum van waterstof-atomen zullen we de straal van een waterstofatoom berekenen uit de bijzonderheden van dat spectrum. (zie Electr. II blz. 57)
De spectraal analyse verschaft de moderne natuurkunde zeer gedetailleerde bijzonderheden over de structuur en de afmetingen van atomen en moleculen.

- IV Door de dikte van een "èèn-molecuul-dikke" olie-laag op water te bepalen.

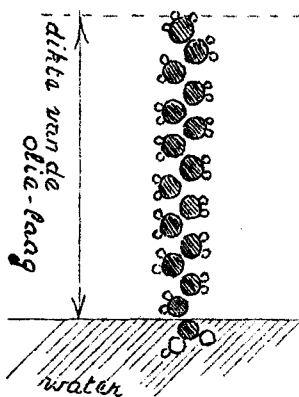
Bij deze, tot de klassieke natuurkunde behorende methode brengt men een kleine hoeveelheid van een plantaardige (of dierlijke) olie op een behoorlijk groot oppervlak van zuiver water.

b.v. PALMITINE ZUUR ($C_{15} - H_{31} - C \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$)

Daar de "kop" ($- C \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$), maar ook allèen

de kop, van het palmitine zuur-molecuul "hydrophil" (waterminnend) is, zal ieder palmitine-zuur-molecuul er naar streven om loodrecht op het wateroppervlak te gaan staan en zijn "kop" IN het water te ste-

ken. De op het wateroppervlak gebrachte olie vloeit daardoor uit tot een "olie-vlek" ter dikte van èèn molecuul min zijn kop, dus tot een laag die ruw geschat 15 C-atomen dik is.



De olie-vlek is dan echter optisch niet waarneembaar.

Men kan haar "afbakenen" door kleine stukjes KAMFER over het oppervlak te strooien: Op de olie-vlek blijven de kamferdeeltjes vrijwel bewegingloos liggen; buiten de olie-vlek waar de kamferdeeltjes dus direct in aanraking komen met het water, draaien de kamferdeeltjes rond.

Aldus wordt het mogelijk om het oppervlak van de olievlek te bepalen.

Is dit oppervlak $O \text{ m}^2$, en is het volume van de op het water gebrachte olie $V \text{ m}^3$, dan is de dikte van de olie laag:

$$d = \frac{V}{O} \text{ meter.}$$

Men vindt voor de dikte van de aldus verkregen laag palmitine-zuur op water 19 Å. Hieruit volgt, dat de middellijn van een koolstof-atoom ongeveer 1,3 Å moet zijn.

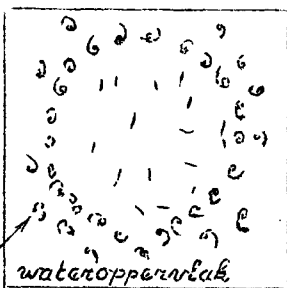
Doet men de proef met STEARINE-ZUUR ($C_{17} - H_{35} - C \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$), dan blijkt de laag 21,5 Å dik te zijn:

De dikte van de laag neemt dus met HETZELFDE bedrag toe als de LENGTE van de op het water gebrachte olie-moleculen. Dit klopt met de bewering, dat de olie-lagen "èèn-molecuul" dik zijn.

Deze methode om de grootte van moleculen te bepalen is door twee natuurkundigen gelijktijdig en onafhankelijk van elkaar uitgedacht, n.l. door de Engelsman Lord RAYLEIGH (1842-1919) en de Duitser W.C. RÖNTGEN (1845 - 1923).

EINDCONCLUSIE uit § 1.

zie blz. 72.



"dansende" kamferdeeltjes.

EINDCONCLUSIE uit § 1.

- I Het is volstrekt zeker, dat iedere stof een corpusculaire structuur heeft.
- II Deze corpuscula zijn: moleculen, atomen, ionen en electronen.
- III Er zijn meerdere methoden om de afmetingen van de moleculen, de atomen en de ionen te bepalen.

§ 2. Verschijselen die bewijzen, dat de corpuscula van vaste stoffen, vloeistoffen en gassen in voortdurende beweging zijn.

In de eerste ronde hebben we reeds doormiddel van diffusieproeven aangetoond, dat de moleculen van de stoffen in aanhoudende beweging zijn. We hebben toen ook vastgesteld, dat er een verband moet bestaan tussen de gemiddelde bewegingsenergie van de moleculen en de temperatuur, n.l. dat de temperatuur een maatstaf is voor het gemiddeld A.v.B. der moleculen, en dat twee lichamen dan en slechts dan dezelfde temperatuur hebben als de moleculen van het ene lichaam gemiddeld dezelfde bewegingsenergie hebben als de moleculen van het andere lichaam.

Op grond van deze vaststelling konden we in Hoofdstuk I van deze tweede ronde komen tot het WETENSCHAPPELIJK TEMPERATUUR BEGRIP (zie blz. 11)

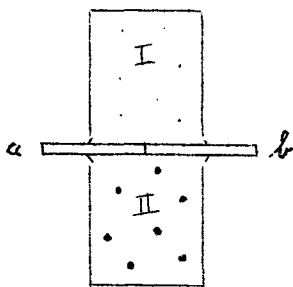
In de onderhavige paragraaf geven we een meer uitgebreide behandeling van de verschijnselen die bewijzen, dat de corpuscula van alle stoffen in voortdurende beweging zijn. Aan het einde van deze paragraaf zullen we zien, op welke gronden men er in de natuurkunde volstrekt zeker van is, dat twee lichamen dezelfde temperatuur hebben als $\frac{1}{2}mv_1^2 = \frac{1}{2}m_2v_2^2$.

De verschijnselen die bewijzen, dat de corpuscula van alle stoffen kinetische energie hebben, zijn:

- I De DIFFUSIE VERSCHIJNSELEN.
- II De OSMOSE.
- III De BROWNBEGEGING.

ad I: DIFFUSIE - VERSCHIJNSELEN.

A: DIFFUSIE VAN GASSEN.



Proef. Twee, met hun openingen tegenover elkaar geplaatste cylinderglazen I en II worden in verticale stand hermetisch van elkaar gescheiden door de plaatjes a en b.

Cylinder I is gevuld met een gas, spanning P cm, temp. t° C. Cylinder II is gevuld met een ander gas, dat:

- 1^o) een GROTER MOLECUUL GEWICHT heeft dan gas I, en
- 2^o) GEEN SCHEIKUNDIGE REACTIE aangaat met gas I.

Het gas in II heeft dezelfde spanning en dezelfde temperatuur als het gas in I.

We trekken nu de plaatjes a en b (QUASI-STATISCH (d.w.z. zo langzaam dat er geen stromingen worden veroorzaakt) van elkaar af. Er ontstaat dus een opening tussen de plaatjes a en b, waardoor de gassen I en II met elkaar in contact komen.

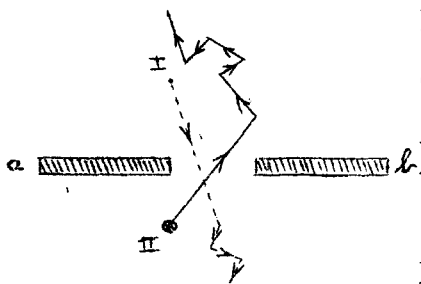
HET VERSCHIJNSEL WAAR HET ONS NU OM GAAT, IS, DAT DE GASSEN I EN II NIET VAN ELKAAR GESCEIDEN BLIJVEN, MAAR ZICH MENGEN: NA ENIGE MINUTEN BLIJKT, DAT EEN GEDEELTE VAN DE MOLECULEN VAN HET ZWARE GAS II (TEGEN DE ZWAARTEKRACHT IN) IS DOORGEDRONGEN IN DE BOVENSTE CYLINDER, EN ZICH DAAR VERMENGD HEEFT MET DE MOLECULEN VAN GAS I. EVENEENS BLIJKT DAN, DAT EEN GEDEELTE VAN DE MOLECULEN VAN HET LICHTER GAS I ZICH IN DE ONDERSTE CYLINDER VERMENGD HEEFT MET DE MOLECULEN VAN GAS II.

Het verschijnsel, dat twee gassen zich ZONDER WERKING VAN BUITENAF vermengen, noemt men DIFFUSIE.

Wat leert deze diffusie ons over de toestand van rust of beweging der moleculen van een gas?

Antwoord. Nemen we aan, dat de moleculen van een gas NIET bewegen, en dus in rust zijn, DAN IS ER GEEN OORZAAK AAN TE WIJZEN DIE TOT GEVOLG MOET HEBBEN, DAT MOLECULEN VAN HET ZWARE GAS II TEGEN DE ZWAARTEKRACHT IN NAAR DE BOVENSTE CYLINDER GAAN.

Nemen we echter aan, dat de moleculen van een gas WEL bewegen, en daarbij een gemiddelde vrije weglengte hebben, DAN WORDT HET NIET ALLEEN BEGRIJPELIJK, MAAR OOK NOODZAKELIJK, DAT DE GASSEN ZICH UIT EIGEN BEWEGING VERMENGEN.



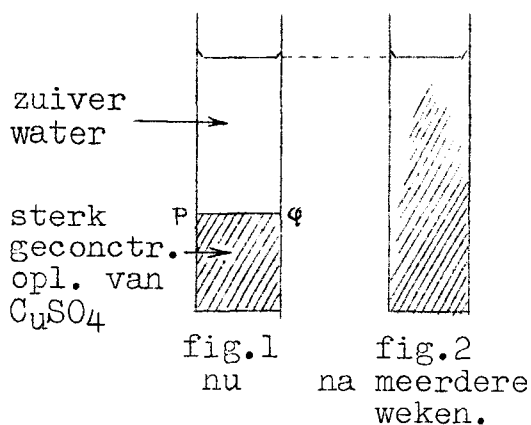
Immers: van de moleculen van gas II die op een gegeven ogenblik de opening tussen de plaatjes a en b bereiken, zal een (door het toeval) bepaald gedeelte NIET DOOR DE MOLECULEN VAN GAS I WORDEN TERUGGEKAATST. Voor die moleculen van gas II reikt de vrije weglengte voor het onderhavige tijdsinterval tot in de bovenste cylinder.

Deze moleculen gaan in de bovenste cylinder deelnemen aan de "geordende wanorde" van Maxwell. Dientengevolge zal een gedeelte van de moleculen van het zware gas II tenslotte in de bovenste lagen van gas I terecht komen.

CONCLUSIE. De moleculen van de gassen zijn in voortdurende beweging en hebben daarbij een gemiddelde vrije weglengte.

Opmerkingen.

- α) Met nadruk wijzen we erop, dat het wezenlijke van het boven beschreven diffusie-verschijnsel hierin bestaat, dat de gassen zich UIT EIGEN BEWEGING VERMENGEN. Dit "uit eigen beweging vermengen" is ook het wezenlijke van alle diffusie-verschijnselen die we nog zullen behandelen. (DIFFUNDERE = door elkaar laten vloeien).
- β) Het diffusie-verschijnsel bij gassen laat geen andere conclusie over de toestand van rust of beweging der moleculen toe, dan de conclusie, dat de moleculen van een gas voortdurend in beweging zijn. Het is duidelijk, dat hier met "beweging" een TRANSLATIE bedoeld wordt. Het diffusie-verschijnsel leert niets over een eventuele ROTATIE der moleculen. We kunnen de conclusie uit bovenstaande diffusie-proef dus ook aldus formuleren: De moleculen van een gas voeren translatiebewegingen uit en hebben dus A.v.B.
- γ) Het zware gas in de onderste cilinder diffundeert naar de bovenste cilinder, het lichte gas van de bovenste cilinder diffundeert naar de onderste. Bij deze diffusie moet de druk in ieder punt van de cilinders I en II constant blijven. Daar de druk van een mengsel (zie afleiding van de wet van Dalton) bij gegeven temperatuur alleen bepaald wordt door het AANTAL moleculen per m^3 (en niet door de soort der moleculen) volgt hieruit, dat de diffusiestroom naar boven even sterk moet zijn, als de diffusiestroom naar beneden.
- δ) De SNELHEID waarmee de gassen I en II diffunderen, hangt onmiddellijk samen met DE GROOTTE VAN DE GEMIDDELDE VRIJE WEGLENGTEN VAN DE GASSEN I EN II. In de hogere natuurkunde levert deze DIFFUSIE-SNELHEID een methode op om de gemiddelde vrije weglengte te bepalen. (zie opmerking blz. 63). De warmte geleiding noemt men in de hogere natuurkunde ook wel ENERGIE - DIFFUSIE.

B: DIFFUSIE VAN VLOEISTOFFEN.

Proef. We vullen een maatglas gedeeltelijk met een sterk geconcentreerde oplossing van kopersulfaat.

Op deze kopersulfaatoplossing gieten we zeer voorzichtig een kolom zuiver water.

Aanvankelijk zijn de vloeistoffen gescheiden door een scherp getekend gemeenschappelijk scheidingsvlak PQ (zie fig. 1)

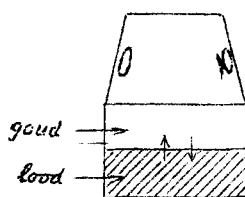
Het blijkt nu, dat de vloeistoffen NIET VAN ELKAAR GESCEIDEN BLIJVEN, maar zich UIT EIGEN BEWEGING LANGZAAM GAAN VERMENGEN:

Na ENIGE UREN zien we aan de naar boven uitvloeiende blauwe kleur, dat een deel van het kopersulfaat, ondanks het feit dat dit een veel grotere soortelijke massa heeft dan zuiver water, TEGEN DE ZWAARTEKRACHT IN naar boven is gegaan, en dat het vlak waarboven zich alleen zuiver water bevindt ongeveer èèn cm. gestegen is. Dit vlak stijgt langzaam omhoog.

Na ENIGE WEKEN is het kopersulfaat tot boven aan het wateroppervlak doorgedrongen (fig.2). Uit het feit, dat het wateroppervlak op dezelfde hoogte gebleven is en de kleur van de vloeistof onder in de cilinder niet meer zo donker is, volgt, dat het zuivere water ook naar beneden gediffundeerd is.

Uit deze proef trekken we TWEE conclusies:

- 1°) De moleculen (eventueel de ionen van een oplossing) voeren een translatie-beweging uit, en hebben dus A.v.B.
- 2°) De gemiddelde vrije weglengte van de moleculen of ionen in een vloeistof IS VEEL KLEINER dan de gemiddelde vrije weglengte in een gas met normale druk.

C: DIFFUSIE VAN VASTE STOFFEN.

Proef. Een blok goud ligt op een blok lood. Op de gouden blok staat een groot gewicht, zodat het goud in nauw contact is met het lood.

Na ENIGE JAREN kan chemisch worden aangetoond, dat een zeer kleine hoeveelheid lood TEGEN DE ZWAARTEKRACHT IN het goud is binnen gedrongen, en een zeer kleine hoeveelheid goud zich in het lood bevindt.

Uit deze proef volgt dus, dat ook bij vaste lichamen een uiterst klein gedeelte van de moleculen (eventueel atoomresten) een translatie-beweging uitvoeren, en dat daarbij de gemiddelde vrije weglengte zeer veel kleiner is dan bij vloeistoffen of gassen.

Moet men hieruit besluiten, dat de andere moleculen of atoomresten van de vaste stof in RUST zijn?

Zou men aannemen, dat de andere moleculen (of atoomresten) in rust zijn, dan wordt het onverklaarbaar:

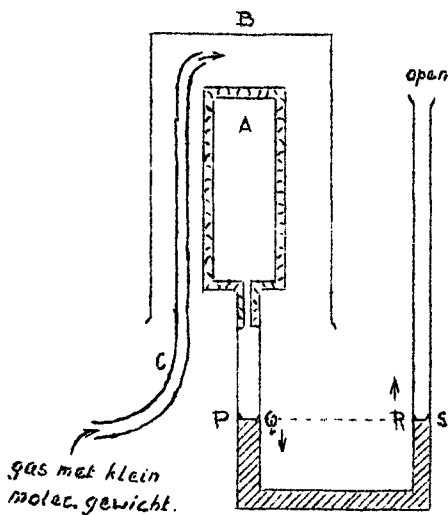
- 1°) waarom de "vaste" moleculen ondanks de botsingen van de "vrije" moleculen in rust BLIJVEN,
- 2°) hoe de "vrije" moleculen aan hun translatie komen.

De gang van zaken wordt echter volkomen begrijpelijk, als men aanneemt, dat de moleculen of atoomresten in de vaste stoffen een voortdurende TRILLENDE BEWEGING OM EEN VASTE EVENWICHTSSTAND uitvoeren. Toevallig kunnen dan twee naburige deeltjes met elkaar in botsing komen, en toevallig kan deze botsing voor een van deze deeltjes zo hard aankomen, dat dit uit zijn evenwichtsstand wordt losgeslagen en een kortstondige translatie-beweging gaat uitvoeren.

In de trillingsleer zullen we zien, dat trillende deeltjes ook A.v.B. hebben.

Conclusie: De moleculen (eventueel de atoom-resten) van een vaste stof voeren een TRILLENDE BEWEGING uit om een VASTE evenwichtsstand, en hebben daarbij Av.B.

D: DIFFUSIE VAN GASSEN DOOR EEN POREUSE WAND.



Proef. Van een thermoscoop is de ontvanger vervangen door een vat A WAARVAN DE WAND POREUS IS, b.v. ongeglazuurd porselein.

De poriën van de wand zijn zo breed, dat lucht-moleculen de wand gemakkelijk kunnen passeren, echter zo smal, DAT DE MOLECULEN ELKAAR IN DE PORIËN NIET KUNNEN PASSEREN.

De spanning van de lucht in A is dus gelijk aan de druk van de buitenlucht: De vloeistofniveaus PQ en RS staan dus even hoog.

Het poreuse vat A steekt in een met zijn opening naar beneden hangend bekerglas B.

C is een gasslang, die van onderen verbonden is met de kraan van de lichtgasleiding, en van boven uitmondt in de ruimte boven A.

a) We openen de gaskraan:

Het lichtgas stroomt in de ruimte boven A en vult de boven helft van het bekerglas B. Daar B van onderen open is, blijft de druk in het bekerglas B gelijk aan de druk van de buitenlucht.

We hebben dus niet de minste reden om te verwachten, dat er een verandering zou komen in de stand van de vloeistofniveaus PQ en RS.

TOCH NEMEN WE WAAR, DAT HET VLOEISTOFNIVEAU PQ DAALT, EN HET VLOEISTOFNIVEAU RS STIJGT.

De spanning in A is dus toegenomen. Dit dwingt ons tot de conclusie, dat de moleculen van lichtgas SNELLER DOOR DE PORIËN HET VAT A BINNEN DRINGEN DAN DE LUCHTMOLECULEN DOOR DE PORIËN HET VAT A VERLATEN.

b) Terwijl het niveau PQ dalende, en het niveau RS stijgende is, draaien we de gaskraan dicht en nemen B boven A weg. Het vat A wordt nu dus alleen door lucht omgeven.

Er bestaat nu alle reden om te verwachten, dat er zoveel moleculen van het mengsel van lucht en lichtgas door de poriën van de wand van A naar buiten zullen gaan tot de spanning in A weer gelijk geworden is aan de druk van de buitenlucht, en de vloeistofniveaus PQ en RS weer gelijk staan.

WE NEMEN ECHTER WAAR, DAT HET NIVEAU PQ ZOVEEL STIJGT, EN HET NIVEAU RS ZOVEEL DAALT, DAT HET NIVEAU PQ VEEL HOGER KOMT TE STAAN DAN HET NIVEAU RS.

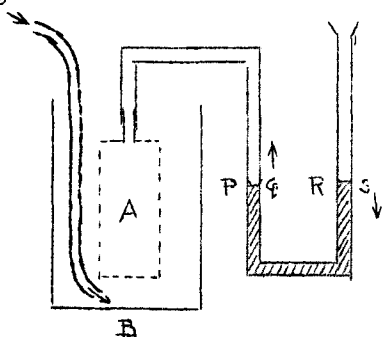
De spanning in vat A wordt dus kleiner dan de druk van de buitenlucht. Dit dwingt ons tot de conclusie, dat de moleculen van lichtgas SNELLER DOOR DE PORIËN VAN DE WAND NAAR BUITEN GAAN, DAN LUCHTMOLECULEN DOOR DE PORIËN HET VAT A BINNENDRINGEN.

c) Herhalen we de proef met waterstof-gas, dan constateren we hetzelfde, maar het effect is dan groter.

d) Hetzelfde constateren we, als we de proef herhalen met welk gas dan ook, mits dat gas een kleiner molecuul-gewicht heeft dan zuurstof en stikstof (lucht!)

e)

e)

koolstof-
dioxide.

Herhalen we de proef met de opstelling van nevenstaande figuur, en vullen we het bekglas B met een gas waarvan het molecuul-gewicht groter is dan dat van zuurstof en stikstof, dan zien we het niveau PQ stijgen en het niveau RS dalen.

CONCLUSIE. BIJ EENZELFDE TEMPERATUUR HEBBEN DE MOLECULEN VAN EEN LICHTGAS EEN GROTERE GEMIDDELTE SNELHEID DAN DE MOLECULEN VAN EEN ZWAAR-GAS.

Opmerking: Deze conclusie is in overeenstemming met de bewering, dat de moleculen van een gas bij dezelfde temperatuur hetzelfde *gemiddeld* v hebben, dus dat bij dezelfde temperatuur:

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2 = \frac{1}{2}m_2v_2^2$$

Bovenstaande proef is echter geen bewijs voor deze bewering!

Ad II: OSMOSE (\bar{o} smós = de stoot, het indringen)

Dit verschijnsel wordt ook wel MEMBRAAN-DIFFUSIE genoemd.

Proef. Een flesje A (zie fig. 1) is van boven afgesloten door een doorboorde stop. Door de opening van de stop steekt een dunne verticale buis B die van boven OPEN is.

Het flesje is tot en met de hals gevuld met een sterk geconcentreerde oplossing van kopersulfaat.

Van het flesje heeft men de glazen bodem verwijderd, en deze vervangen door een z.g. HALF DOORLAATBARE WAND (fig.2)

Deze wand is b.v. een stuk van een varkensblaas, dat zo geprepareerd is, dat de poriën te nauw geworden zijn voor de moleculen of ionen van kopersulfaat (zodat deze de wand dus NIET kunnen passeren), maar nog breed

genoeg zijn voor watermoleculen (zodat deze de wand dus WEL kunnen passeren).

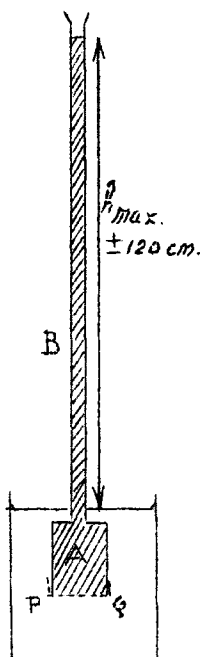
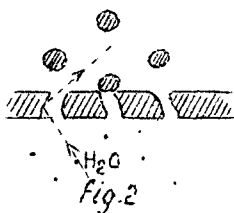
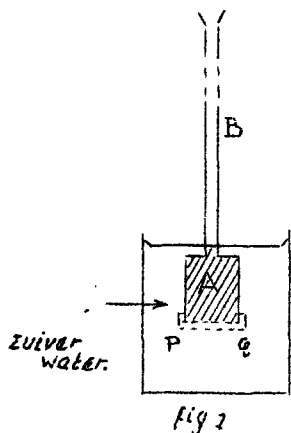
Het flesje A is in een vat met zuiver water geplaatst.

We zorgen ervoor, dat het waterniveau in het vat aanvankelijk gelijk staat met het vloeistof niveau in de hals van het flesje.

Waarneming:

Een uur nadat de proef is opgesteld zien we, dat het niveau van het kopersulfaat ongeveer één cm. in de verticale buis gestegen is. Een gedeelte van het zuivere water uit het buitenste vat is dus TEGEN DE WET DER COMMUNICERENDE VATTEN IN door de wand PQ het vat A binnengedrongen. Het niveau in de buis B blijft langzaam stijgen, tot dit na enige dagen een hoogte bereikt heeft van ongeveer 120 cm., en blijft daar na op deze hoogte staan.

Het feit, dat het zuivere water TEGEN DE WET DER



COMMUNICERENDE VATEN IN via de half-doorlaatbare wand PQ het vat A binnendringt, dwingt ons tot de conclusie, dat de moleculen van water EEN TRANSLATIE-BEWEGING UITVOEREN en dus A.v.B. hebben.

CONCLUSIE: DE MOLECULEN VAN EEN VLOEISTOF VOEREN EEN TRANSLATIE BEWEGING UIT, EN HEBBEN DUS A.v.B.

Nadere beschouwing.

- a) Het vloeistofniveau in de verticale buis B bereikt dus een bepaalde hoogte en blijft daarna op die hoogte staan. Blijkbaar is er dan een EVENWICHTSTOESTAND ingetreden: er gaan dan per seconde evenveel watermoleculen door de poriën naar boven als naar beneden.
- b) Het VERSCHIJSSEL osmose moet veroorzaakt worden door de moleculen of de ionen van de opgeloste stof: Het oplosmiddel (i.c. water) kan hiervoor niet verantwoordelijk zijn. Vult men immers het flesje A met zuiver water en herhaalt men dan de proef, dan stijgt het niveau in buis B NIET.
Voor een beschouwing over, en een verklaring van de werking die de opgeloste stof bij het verschijnsel osmose heeft, verwijzen wij naar de scheikunde.
- c) Vanaf het begin van de proef was de HYDROSTATISCHE DRUK tegen de BOVENKANT van de wand PQ GROTER dan de HYDROSTATISCHE DRUK tegen de onderkant van PQ.
Het hydrostatische druk-VERSCHIL wordt groter naarmate het vloeistof-niveau in de buis B stijgt: het hydrostatische drukverschil is dus MAXIMAAL als de evenwichtstoestand is ingetreden. HET IN DE EVENWICHTSTOESTAND BESTAANDE DRUKVERSCHIL noemt men de OSMOTISCHE DRUK van de zich boven de half-doorlaatbare wand bevindende oplossing.

Definitie: Onder de OSMOTISCHE DRUK VAN EEN OPLOSSING verstaat men het hydrostatische druk-VERSCHIL, dat IN DE EVENWICHTS-TOESTAND bestaat tussen de druk van de oplossing aan de ene kant en de druk van het zuivere oplosmiddel aan de andere kant van een half-doorlaatbare wand.

De osmotische druk wordt aangeduid met de letter π .

- d) De osmotische druk kan onmogelijk veroorzaakt worden door de moleculen van het oplosmiddel (i.c. water), omdat deze de half-doorlaatbare wand ongehinderd kunnen passeren (vult men het flesje A EN DE BUIS B met zuiver water, en steekt men dan A in zuiver water, dan ziet men het niveau in B snel dalen tot de niveaus in B en het buitenste vat gelijk staan. Het oplosmiddel is dus NIET in staat om een overdruk op de half-doorlaatbare wand te veroorzaken).
DE OSMOTISCHE DRUK MOET DUS VEROORZAAKT WORDEN DOOR DE MOLECULEN, eventueel de ionen, VAN DE OPGELOSTE STOF, EN DOOR DEZE DEELTJES ALLEEN.

NB. De moleculen of de ionen van de opgeloste stof veroorzaken dus:

- 1°) het verschijnsel van de membraandiffusie (osmose)
- 2°) de overdruk op de half-doorlaatbare wand (= osmotische druk).

Het oplosmiddel fungeert hierbij alleen ALS MIDDEL.

- e) De scheikundige VAN 't HOFF (Jacobus, Hendrik van 't Hoff, 1852 - 1911, geboren te Rotterdam, hoogleraar in de theoretische scheikunde, eerst in Amsterdam en van 1899 - 1911 in Berlijn) heeft bewezen, dat bij MOLECUUL-OPLOSSINGEN (dus oplossingen waarbij de opgeloste stof NIET geïoniseerd is) DE OSMOTISCHE DRUK GELIJK IS AAN DE GASDRUK, DIE DE OPGELOSTE STOF ZOU UITOEFENEN, WANNEER DEZE IN DE ZELFDE RUIMTE DIE NU DE OPLOSSING INNEEMT, ALS GAS AANWEZIG WAS.

Dit resultaat staat bekend als DE WET VAN VAN 't HOFF.

Bij benadering geldt dus de formule:

$$\pi \cdot V = R \cdot T \text{ Joule}$$

Hierin is π de osmotische druk in $\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$

V het volume van de oplossing ALS DE EVENWICHTS-TOESTAND IS INGETREDEN.

$$R = \frac{76 \times 136 \times g}{273} \times \frac{M}{d \times 0,09} \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{K}}$$

M de massa van de opgeloste stof in kg^*

d de helft van het molecuul-gewicht

T de temperatuur in $^{\circ}\text{K}$.

De wet van van 't Hoff doet de scheikunde dus een middel aan de hand om het MOLECUUL-GEWICHT te bepalen van de stoffen die in opgeloste toestand niet geïoniseerd zijn.

NB f) De wet van VAN 't HOFF is echter ook voor de natuurkunde van groot belang. Ze leert ons immers, dat de moleculen van de opgeloste stof IN DE OPLOSSING BEWEGEN ALSOF HET MOLECULEN VAN EEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID GAS ZIJN, WAARVAN DE TEMPERATUUR GELIJK IS AAN DE TEMPERATUUR VAN DE OPLOSSING. DE GEMIDDELDE KINETISCHE ENERGIE VAN DE MOLECULEN VAN DE OPGELOS-TE STOF MOET DUS GELIJK ZIJN AAN DE GEMIDDELDE KINETISCHE ENERGIE VAN DE MOLECULEN VAN EEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID GAS DAT DEZELFDE TEMPERATUUR HEEFT ALS DE OPLOSSING.

CONCLUSIE. BIJ DE BEWEGING IN HET OPLOSMIDDEL HEBBEN DE MOLECULEN VAN DE OPGELOS-TE STOF GEMIDDELD HETZELFDE A.v.B. ALS DE MOLECULEN VAN EEN GAS MET DEZELFDE TEMPERATUUR.

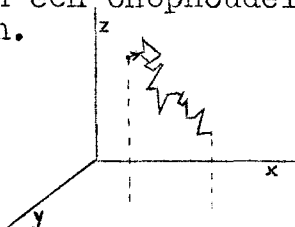
Vraag. Mag men hier niet uit besluiten, dat de moleculen van het oplosmiddel ook gemiddeld hetzelfde A.v.B. hebben als de moleculen van een gas met dezelfde temperatuur?

Antw. Deze vraag raakt de kern van het temperatuur-probleem. De moleculen van de opgeloste stof botsen voortdurend tegen de moleculen van het oplosmiddel. Bij deze volkomen veerkrachtige botsingen blijft het TOTALE A.v.B. van de botsende moleculen constant, maar heeft er ook uitwisseling van bewegingsenergie plaats. Onze intuïtie zegt ons, dat deze energie-uitwisseling zo zal zijn, dat tenslotte de moleculen van de opgeloste stof gemiddeld hetzelfde A.v.B. zullen hebben als de moleculen van het oplosmiddel. Hoe sterk deze intuïtie ook moge zijn, ze is geen EXACT BEWIJS, en daar gaat het ons juist om. Uit het verschijnsel OSMOSE kunnen we dus alleen maar besluiten, dat de moleculen van het oplosmiddel translatie energie hebben, en dat de gemiddelde kinetische energie van de moleculen van de opgeloste stof gelijk is aan de gemiddelde kinetische energie van de moleculen van een gas met dezelfde temperatuur als de oplossing.

NB. ad III: DE BROWNBEGING.

punt 1) Het verschijnsel.

In 1827 ontdekte de engelse botanicus BROWN, dat kleine microscopisch waarneembare in een vloeistof zwevende deeltjes (b.v. de vetbolletjes van melk; de stuifmeel-korrels in de sappen van planten, enz.) NIET IN RUST ZIJN, maar onder een microscoop bekeken een onophoudelijke SCHOKKENDE ZIGZAG BEWEGING blijken te hebben.



Deze schokkende zigzag-beweging is echter GEEN TRILLING: De baan van zo'n deeltje is een GEBROKEN LIJN, waarvan de rechte stukjes, wat hun ruimtelijke richting betreft, VOL-STREKT WILLEKEURIG aan elkaar sluiten.

De lengten van de rechte stukjes bedraagt hoogstens enige λ , maar zijn onderling geheel verschillend en zonder regelmaat.
De baan van zo'n deeltje wordt dus blijkbaar door TOEVALSFACTOREN bepaald.

Naarmate het DEELTJE KLEINER is, is de GEMIDDELDE LENGTE van de rechte stukjes GROTER, en wordt de gebroken lijn SNELLER beschreven: De schokkende zigzag-beweging is dus levendiger en "figuurrijker" naarmate het deeltje KLEINER is.

DEZE ONOPHOUELIJKE SCHOKKENDE ZIGZAGBEWEGING HEEFT MEN DE NAAM BROWNBEGEVING GEGEVEN.

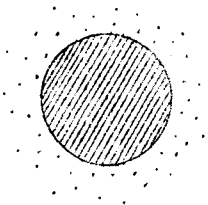
punt 2) Naarmate het DEELTJE GROTER IS, is de GEMIDDELDE LENGTE van de rechte stukjes KLEINER, en wordt de gebroken lijn ook LANGZAMER beschreven. Bij deeltjes die groter zijn dan een bolletje met straal 0,002 mm. merkt men practisch niets meer van een brownbeweging.

Het is voor de theorie van wezenlijk belang om uitdrukkelijk vast te stellen, dat het verschijnsel brownbeweging zich alleen voordoeet bij BEHOORLIJK KLEINE deeltjes.

punt 3) Brown zelf en ook de natuurkundigen van zijn tijd waren niet in staat de "zenuuwachtige" bewegingen van voldoende kleine in een vloeistof zwevende deeltjes te verklaren. Dit kon pas 50 jaar later gebeuren, toen Maxwell zijn snelheidsverdelingswet voor gasmoleculen had opgesteld en Boltzmann deze wet had uitgebreid voor vloeistoffen en vaste stoffen. (zie blz. 60 § 6). Volgens deze waarschijnlijkheidstheorie behoort bij iedere temperatuur een bepaalde snelheidsverdeling van de moleculen van een vloeistof; deze snelheidsverdeling is zò, dat HET GEMIDDELD A.v.B. van de vloeistofmoleculen bij de temperatuur T° K gelijk is aan $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T$ Joule.

punt 4) VERKLARING VAN DE BROWNBEGEVING.

NB.



In nevenstaande figuur stelt de gearceerde cirkel een vast, in een vloeistof zwevend deeltje voor.

We nemen even aan, dat dit vaste deeltje in rust is.

Vraag: Welke invloed zal dit deeltje ondervinden van de moleculen van de vloeistof?

Antw.: De moleculen uit de naaste omgeving van het vaste deeltje zullen vanwege hun

warmtebeweging aanhoudend en van alle kanten tegen het vaste deeltje opbotsen.

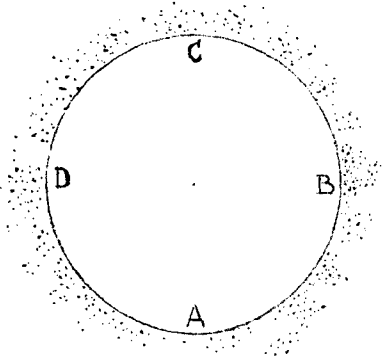
De moleculen die OP EENZELFDE OGENBLIK met hun botsing BEGINNEN, hebben volgens de snelheidsverdelingswet NIET DEZELFDE SNELHEID, en dus ook niet DEZELFDE IMPULS. Ze treffen het deeltje ook niet onder dezelfde hoek. Bovendien maakt de "geordende wanorde" het ONWAARSCHIJNLIJK, dat dit aantal moleculen gelijkmatig over het oppervlak van het deeltje verdeeld is.

Conclusie I. Het is dus mogelijk, dat de alzijdige impulsen die het vaste deeltje op het beschouwde ogenblik begint te ontvangen ELKAAR NIET OPHEFFEN, zodat er dus een RESULTERENDE IMPULS kan optreden.

Als er een resulterende impuls optreedt, is het voor het vaste deeltje alsof het op het beschouwde ogenblik een stoot gaat krijgen, waarvan de impuls gelijk is aan de resulterende impuls van al de moleculaire stoten van dat ogenblik.

Vraag: In bovenstaande conclusie wordt gezegd "het is mogelijk"; moet daar niet staan "het is hoogst waarschijnlijk"?

Antw.: Laten we eens aannemen, dat het vaste deeltje ontzettend groot is t.o.v. de afmetingen van de vloeistofmoleculen en de gemiddelde vrije weglengte van de vloeistofmoleculen. Stel verder, dat op een bepaald ogenblik de naar links ge-



richte impulsvector in het punt B zeer groot is. Door het grote oppervlak bestaat er nu echter ook een grote kans, dat op dit ogenblik de naar links gerichte impulsvector in een ander punt van ABC juist bijzonder klein is, m.a.w. DOOR HET GROTE OPPERVLAK IS DE KANS GROOT, DAT DE NAAR LINKS GERICHTE IMPULSVECTOREN GEEGALISEERD WORDEN.

Hetzelfde geldt voor de naar rechts gerichte impulsvectoren op ADC. DOOR DE GROTE EGALISATIE-KANS WORDT DE KANS KLEIN, DAT ER IN HORIZONTALE RICHTING OP EEN GEGEVEN OGENBLIK EEN RESULTERENDE IMPULSVECTOR ZAL ZIJN.

Om dezelfde reden is de kans nu klein, dat er op een gegeven ogenblik in een andere richting een resulterende impulsvector zal bestaan.

Conclusie II. Naarmate het vaste deeltje GROTER is, is de KANS op een momenteel resulterende impulsvector KLEINER.

Conclusie III. Naarmate het vaste deeltje KLEINER is, is de KANS op een momenteel resulterende impulsvector GROTER.

De waarschijnlijkheidsrekening bewijst, dat de deeltjes die "BOVEN een zekere maat zijn", een te verwaarlozen kleine kans hebben op een praktisch merkbare momenteel resulterende impulsvector t.g.v. de botsingen der vloeistof moleculen, terwijl de deeltjes die "ONDER deze maat zijn" hoogstwaarschijnlijk op ieder ogenblik van de vloeistofmoleculen een resulterende impuls zullen ontvangen, die gemiddeld groter zal zijn naarmate de deeltjes kleiner zijn.

Vraag: Laten we aannemen, dat het beschouwde vaste deeltje voldoende klein is, wat gebeurt er dan met dit aanvankelijk in rust gedacht deeltje, als het van de vloeistofmoleculen een resulterende impuls krijgt?

Antw.: Het vaste deeltje krijgt dan een snelheid waarvan de grootte volgt uit de impulswet:

$$J_{\text{vl.stof}} = M_{\text{deeltje}} \times v \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{sec}} \text{ molec.}$$

Conclusie IV. Het deeltje zal dus in de vloeistof gaan bewegen in de richting van $J_{\text{vl.stof}}$ molec.

Vraag: Zal het deeltje versneld, vertraagd of eenparig in de vloeistof bewegen?

Antw.: Om te kunnen bewegen moet het deeltje vloeistof verplaatsen. Daarbij treedt een WRIJVING op.

Conclusie V. Het deeltje zal VERTRAAGD gaan bewegen.

Vraag: Zal het deeltje lang in deze richting blijven bewegen?

Antw.: Een "infinitesimaal klein" tijdsinterval later ontvangt het deeltje van de vloeistofmoleculen weer een impuls, waarvan de grootte en richting (vanwege de "geordende wanorde") door het toeval bepaald worden.

Voor het beschouwde deeltje is het dan alsof het niet-centraal tegen een ander deeltje botst, en zijn snelheid zal dienovereenkomstig van grootte en richting veranderen, enz.

NB. Conclusie VI. HET DEELTJE ZAL EEN SCHOKKENDE ZIGZAGBEWEGING IN DE VLOEISTOF KRIJGEN, DUS EEN BROWN-BEWEGING.

Vraag: Naarmate het deeltje kleiner is, is de egalisatiekans kleiner, en dus zal $J_{\text{vl.stof}}$ GROTER zijn. Welk gevolg heeft dit voor de beweging van het deeltje?

Antw.: Van verschillende deeltjes met dezelfde massa, maar verschillende grootten, zal de brownbeweging heftiger zijn naarmate het deeltje kleiner is.

Conclusie VII. In het algemeen zal de brownbeweging heftiger zijn, naarmate de deeltjes kleiner zijn en een kleinere massa hebben.

Vraag: Heeft het vaste deeltje bij zijn BROWNBEGEWING in een vloeistof "zelf iets te willen"?

Antw.: Niets! Het deeltje is bij zijn brownbeweging willoos overgeleverd aan de WARMTE-BEGEWING van de vloeistof moleculen.

Conclusie VIII. Bij de brownbeweging nemen de in de vloeistof zwevende deeltjes OP HUN WIJZE deel aan DE WARMTE BEGEGING VAN DE VLOEISTOF-MOLECULEN.

Vraag: Welke invloed heeft de temperatuur van de vloeistof op de brown-beweging?

Antw.: Bij stijgende temperatuur verandert de snelheidsverdeling van de vloeistofmoleculen, en wel zò, dat het aantal moleculen waarvan de snelheid kleiner of gelijk is aan de z.g. "voorkeur-snelheid bij de heersende temperatuur" AFNEEMT, maar het aantal moleculen met grotere snelheid TOENEEMT: het aantal moleculen met ZEER grote snelheid neemt procentueel het sterkst toe (zie blz. 59)
Dit heeft tot gevolg, dat de resulterende impulsen die een vast deeltje van ogenblik tot ogenblik van de vloeistofmoleculen ontvangt, gemiddeld GROTER zullen zijn bij hogere temperatuur.

Conclusie IX. Bij stijgende temperatuur neemt de INTENSITEIT van de brownbeweging TOE.

EINDCONCLUSIE:

- 1) De waarschijnlijkheidstheorie van Maxwell-Boltzmann geeft een volledige verklaring van de brown beweging.
- 2) De OORZAAK van de brownbeweging is gelegen in het feit, dat VOLDOEND KLEINE deeltjes t.g.v. de z.g. "geordende-wanorde in de beweging van de vloeistofmoleculen", gedwongen worden om OP HUN WIJZE te gaan deelnemen AAN DE WARMTEBEGEWING VAN DE VLOEISTOFMOLECULEN.

Opmerking. Als b.v. op een examen de vraag gesteld wordt om de brownbeweging KORT EN ZAKELIJK te verklaren, kan men volstaan met bovenstaande eindconclusie te citeren.

punt 5) De brownbeweging als KWANTITATIEF bewijs voor de juistheid der statistische theorie.

De statistische theorie van Maxwell (1831-1879) en Boltzmann (1844-1906) werd door de natuurkundigen van hun tijd alleen maar aanvaard "als een theoretische gissing". En ook terecht! De officiële natuurkunde verlangt immers van een theorie, dat ze niet alleen een KWALITATIEVE-, maar ook (en vooral) EEN KWANTITATIEVE verklaring van verschijnselen geeft.

Welnu, de statistische theorie had tot dan toe nog geen formule opgeleverd die: 1^o) specifiek is voor die theorie, en

2^o) DOOR METINGEN CONTROLEERBAAR IS.

Om tot zo'n formule te komen heeft de statistische theorie moeten wachten op het genie EINSTEIN.

ALBERT EINSTEIN; 1878-1955; grootste wetenschappelijk genie van zijn tijd; geboren te Ulm, waar zijn vader een electrotechnisch bedrijf had; studeerde aan de Polytechnische School te Zürich,

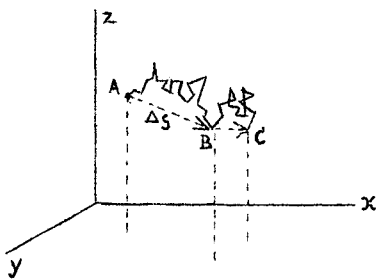
terwijl hij zijn brood verdiende met het geven van bijlessen. In 1901 trouwde hij en kreeg een rustig maar niet al te best betaald baantje als beoordeelaar van patenten aan het Zwitserse Patent Bureau te Bern.

In 1905 publiceerde hij (26 jaar!) in het duitse tijdschrift *ANNALEN DER PHYSIK* drie artikelen die in de wetenschappelijke wereld een ware opschudding veroorzaakten.

Het eerste artikel handelde over de *BROWNBEBEWEGING*, het tweede over het *FOTO-ELECTRISCH EFFECT*, en het derde artikel was de eerste verhandeling over de *RELATIVITEITSTHEORIE*.

In 1909 hoogleraar te Zürich, in 1914 te Berlijn; in 1921 nobelprijs; moest in 1934 naar Amerika uitwijken; vurig Zionist.

In 1905 leidde *EINSTEIN*, uitgaande van de statistische theorie van Maxwell-Boltzmann, een formule af die verband legt tussen de VERPLAATSINGSVECTOR IN EEN GEGEVEN TIJDSINTERVAL van een deeltje met brownbeweging en de duur van het tijdsinterval.



Stel, dat het deeltje in het tijdsinterval $t \rightarrow t + \Delta t$ via een zigzag-beweging van A in B terecht komt, dan is vector \overline{AB} de verplaatsingsvector in dit tijdsinterval. In het daarop volgend tijdsinterval van Δt sec gaat het deeltje via een zigzagbaan van B naar C. De verplaatsingsvector in dat tijdsinterval is dan \overline{BC} . enz.

Welnu, Einstein heeft $\overline{\Delta S^2}$ berekend als functie van Δt , een berekening waarin de statistische theorie van Maxwell-Boltzmann een wezenlijke rol speelt, speciaal de eis, dat

de corpuscula die aan eenzelfde warmtebeweging deelnemen gemiddeld hetzelfde A.v.B. hebben. Volgens deze eis moet het gemiddeld A.v.B. van de in brownbeweging zijnde deeltjes gelijk zijn aan het gemiddeld A.v.B. van de vloeistofmoleculen, overeenkomstig de formule:

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T \text{ Joule.}$$

Uit de door Einstein afgeleide formule volgt direct, hoe groot $\overline{\Delta X^2}$ is als functie van Δt .

NIET VOOR
EXAMEN.

$$\overline{\Delta X^2} = \frac{k \cdot T}{3\pi\eta r} \cdot \Delta t$$

Hierin is k de constante van Boltzmann = $\frac{R^*}{N^*}$

T de absolute temp. van de vloeistof

η de z.g. *WRIJVINGSCOEFFICIENT*.

r de straal van het bolvormig gedacht deeltje

Δt het aantal sec. van een tijdsinterval.

In 1907 heeft de franse natuurkundige *PERRIN* $\overline{\Delta X^2}$ bepaald van deeltjes van een *COLLOIDALE OPLOSSING* van *MASTIX* (een zekere hars soort) in alcohol waaraan water is toegevoegd.

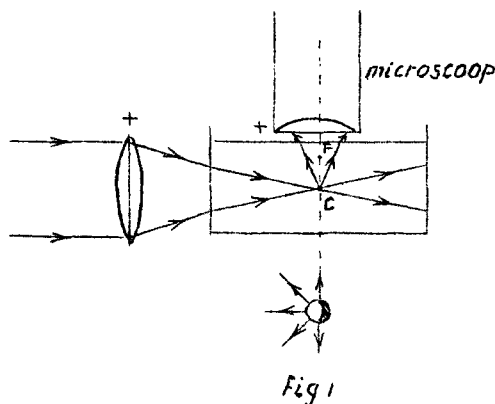


Fig 1

Nevenstaande figuur geeft een schematische voorstelling van de opstelling van de proef van Perrin.

Een colloidaal deeltje is te klein om zonder meer door een microscoop waargenomen te worden.

Men maakt zo'n colloidaal deeltje

zichtbaar doormiddel van een z.g.

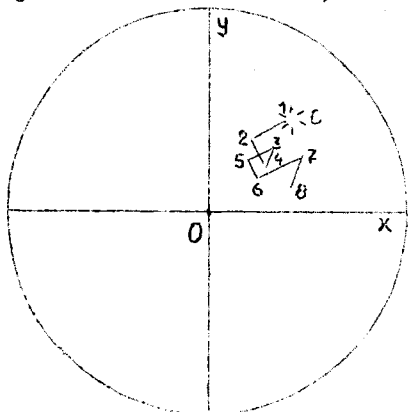
DONKERE VELDBELICHTING. (zie fig.)

Het colloidaal deeltje C in de convergerende lichtbundel kaatst het opvallende licht naar alle kanten terug, zoals de maan het licht van de zon terugkaatst.

Het microscoop vormt van het door C teruggekaatste licht een virtueel eindbeeld.

Het geheel van de microscoop + donkere veldbelichting noemt men een ULTRA MICROSCOOP.

(Let er op, dat C zich BUITEN de eerste brandpuntsafstand van het objectief bevindt!)



Gezichtsveld in microsc.

Het zich onmiddellijk achter het oculair bevindend oog ziet het colloïdale deeltje als een zwak lichtpuntje tegen een donkere achtergrond. Perrin observeerde een bepaald colloïdaal deeltje en tekende OM DE 30 SECONDEN op millimeterpapier de plaats aan, waar hij het beeld van het mastix-deeltje op dat ogenblik zag. (zie in de fig. de punten 1,2,3,4,5,6 enz. De rechte verbindingslijnen zijn de projecties van de verplaatsingsvectoren op het XOY vlak; de afstanden in de fig. zijn ongeveer 800 x zo groot als de werkelijke afstanden in de vloeistof).

Door de figuur nauwkeurig uit te meten, bepaalde Perrin $\overline{\Delta X^2}$ voor een zeer groot aantal waarnemingen.

Resultaat: Perrin vond, dat ΔX^2 precies zo van de temperatuur, de grootte van de deeltjes, enz. afhangt als de formule van Einstein aangeeft.

Nam hij de formule van Einstein aan, dan kon hij door de meetresultaten te substitueren HET GETAL VAN AVOGADRO BEREKENEN.

De aldus gevonden waarde van het getal van Avogadro stemt volledig overeen met de waarde die langs andere wegen gevonden is.

Daar de veelheid van de metingen een toevallige overeenstemming uitsluit, dwingt de proef van Perrin ons tot de conclusie, dat de formule van Einstein juist is. Maar de formule van Einstein is een wiskundige (en dus exact controleerbare) consequentie van de statistische theorie van Maxwell-Boltzmann.

Er is dus maar èèn conclusie mogelijk, n.l. DAT DE STATISTISCHE THEORIE VAN MAXWELL-BOLTZMANN WAAR IS, d.w.z. de werkelijkheid beschrijft zoals deze in de werkelijkheid IS.

Uit het feit, dat Perrin het getal van Avogadro vindt, benadrukt, dat $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$ inderdaad gelijk is aan $\frac{3}{2} kT$.

CONCLUSIE: DE BROWNBEGING LEVERT HET ONWEERLEGBAAR KWANTITATIEF BEWIJS VOOR DE WAARHEID VAN DE STATISTISCHE THEORIE VAN MAXWELL-BOLTZMANN.

VANAF DIT OGENBLIK STAAT HET DUS ONOMSTOTELIJK VAST DAT:

1°) DE CORPUSCULA VAN ALLE VASTE STOFFEN, VLOEISTOFFEN EN GASSEN IN VOORTDURENDE WARMTEBEWEGING ZIJN, EN A.V.B. HEBBEN OVEREENKOMSTIG DE VERDELINGSWET VAN MAXWELL-BOLTZMANN.

2°) TWEE IN MOLECULAIR CONTACT STAANDE LICHAMEN ZOLANG MOLECULAIRE BEWEGINGS-ENERGIE UITWISSELEN, TOT

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{v_1^2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{v_2^2}$$

IS DEZE TOESTAND BEREIKT, DAN HEBBEN DE LICHAMEN DEZELFDE TEMPERATUUR.

3°) $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$ Joule.

NB

NB

NB

Opmerking: Deze conclusie betekent een hoogtepunt in de natuurkunde.

Men realiseer zich goed, dat dit hoogtepunt kon bereikt worden dank zij de BROWNBEGEWING.

punt 6) Verdere aantekeningen over de brownbeweging.

- a) Bij grotere in brownbeweging zijnde deeltjes kan men ook ROTATIES VAN DE DEELTJES OM HUN ZWAARTEPUNT waarnemen. Voor deze rotaties heeft Einstein ook een formule opgesteld, die eveneens door Perrin is gecontroleerd. Onafhankelijk van de in punt 5) vermelde metingen, vond hij weer het getal van Avogadro.
- b) De brownbeweging is ook de oorzaak van het feit, dat de colloïdale deeltjes tenslotte niet op de bodem van het vat zinken. Er stelt zich wel een dynamisch evenwicht in, waarbij het aantal deeltjes per cm^3 geleidelijk van boven naar beneden toeneemt. Uit de verdelingswet van Maxwell-Boltzmann kan hieromtrent een formule worden afgeleid. Deze formule is ook door Perrin aan de ervaring getoetst en correct bevonden.
- c) De brownbeweging kan ook met een behoorlijke microscoop waargenomen worden aan rookdeeltjes in lucht.

SAMENVATTING VAN §2.

In deze paragraaf worden de verschijnselen behandeld die bewijzen, dat de corpuscula van alle stoffen in beweging zijn. Deze verschijnselen zijn:

I DIFFUSIE.

- | | | |
|--|---|---|
| A: van GASSEN
B: van VLOEISTOFFEN | } | Bewijzen, dat de <u>moleculen van gassen en vloeistoffen een TRANSLATIE</u> beweging hebben.
<u>De gem. vrije weglengte is bij normale gassen zeer veel groter dan bij vloeistoffen.</u> |
| C: van VASTE STOFFEN | } | Bewijst, dat de <u>moleculen van de vaste stoffen een TRILLING</u> uitvoeren om een vast punt. |
| D: DIFFUSIE VAN GASSEN DOOR POREUZE WAND | } | Bewijst, dat de <u>moleculen van een licht gas een grotere snelheid hebben dan de moleculen van een zwaar gas van de zelfde temperatuur.</u> |

II OSMOSE. (= membraandiffusie)

Bewijst, dat de corpuscula van een vloeistof een translatie-beweging uitvoeren, en dat de MOLECULEN van een opgeloste stof dezelfde warmtebeweging hebben als de moleculen van een gas met dezelfde temperatuur.

III BROWNBEGEWING.

Bewijst, dat voldoende kleine in een vloeistof zwevende deeltjes door de vloeistofmoleculen gedwongen worden om op hun wijze deel te nemen aan de warmtebeweging van de vloeistofmoleculen.

DE BROWNBEGEWING LEVERT HET KWANTITATIEVE BEWIJS VOOR DE WAARHEID VAN DE STATISTISCHE VERDELINGSWET VAN MAXWELL-BOLTZMANN.

DE BROWNBEGEWING MAAKT HET ZEKER DAT:

- 1°) TWEE LICHAMEN DAN EN SLECHTS DAN DEZELFDE TEMPERATUUR HEBBEN ALS:

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2 = \frac{1}{2}m_2v_2^2$$

$$2^{\circ}) \quad \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T \text{ Joule}$$

§3. De wederkerige krachtwerking tussen twee moleculaire deeltjes.

Hoofdstuk II, waar deze paragraaf een deel van is, handelt over de bouw der stoffen. In §1 van dit hoofdstuk hebben we gezien, dat alle stoffen een corpusculaire structuur hebben. In §2 hebben we de verschijnselen behandeld die bewijzen, dat de corpuscula van alle stoffen in een onophoudelijke warmtebeweging zijn: de brownbeweging leverde ons bovendien het onomstotelijke kwantitatieve bewijs van de stelling, dat twee lichamen dan en slechts dan dezelfde temperatuur hebben als de gemiddelde bewegingsenergie van de corpuscula van het ene lichaam gelijk is aan de gemiddelde bewegingsenergie van de corpuscula van het andere lichaam.

In de nu komende §3 richten we onze aandacht op de werking van de krachten tussen twee moleculaire deeltjes. Op dit ogenblik moeten we ons tevreden stellen met de mededeling DAT deze krachten bestaan. De vraag "WAT" dit voor krachten zijn, kunnen we pas in de electriciteitsleer beantwoorden.

Deze paragraaf heeft tot doel om het inzicht in de samenhang van een stof voor te bereiden. In §4 zal dan de structuur van de vaste stoffen, in §5 de structuur van de vloeistoffen en in §6 de structuur van de werkelijke gassen afzonderlijk behandeld worden.

punt 1) De wederkerige krachtwerking tussen twee neutrale moleculen die GEEN SCHEIKUNDIGE WERKING op elkaar uitoefenen.

$\frac{+}{M_1} \text{-----} \frac{-}{M_2}$

We beschouwen twee moleculen M_1 en M_2 van de soort waarbij het "electrisch zwaartepunt" van de totale positieve lading gemiddeld samenvalt met het "electrisch zwaartepunt" van de totale negatieve lading, en die geen scheikundige werking op elkaar uitoefenen. We denken ons deze moleculen eenzaam in de ruimte, op enige afstand van elkaar.

De electriciteitsleer bewijst, dat deze moleculen nu wederkerig electriche krachten op elkaar uitoefenen, waarvan de werklijnen samenvallen met de rechte lijn door de middelpunten van de bolvormig gedachte moleculen M_1 en M_2 : de kracht die M_1 in een gegeven situatie ondervindt van M_2 is altijd gelijk en tegengesteld aan de kracht die M_2 dan ondervindt van M_1 .

De grootte van de wederkerige krachten hangt af van:

- 1^o) de soort van de moleculen
- 2^o) de onderlinge afstand tussen (de middelpunten van) de moleculen.

Voor ons is het van belang te weten hoe deze wederkerige krachten afhangen van de onderlinge afstand tussen de moleculen M_1 en M_2 .

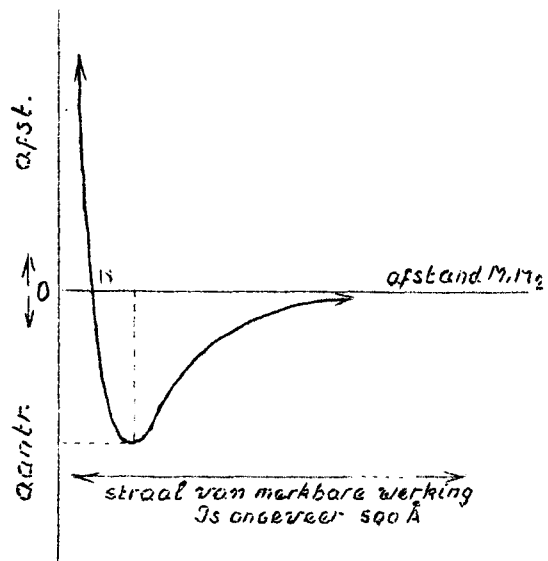
$\frac{+}{M_1} \quad \frac{-}{M_2}$

Stel, dat het molecuul M_1 in het punt O wordt vastgehouden, en het molecuul M_2 zich ergens op de getekende halflijn bevindt.

Het blijkt nu, dat er op de getekende halflijn een punt N is aan te wijzen met de volgende eigenschap:

- 1^o) Als $M_1 M_2 > ON$, dan TREKKEN de moleculen M_1 en M_2 elkaar AAN.
- 2^o) Als $M_1 M_2 < ON$, dan STOTEN de moleculen M_1 en M_2 elkaar AF.
- 3^o) Als $M_1 M_2 = ON$, dan OEFENEN de moleculen M_1 en M_2 GEEN KRACHTEN OP ELKAAR UIT.

De afstand ON zullen we de NEUTRALE AFSTAND noemen. Deze wordt bepaald door de soort van BEIDE moleculen. De grootte orde van deze afstand is enige Å.

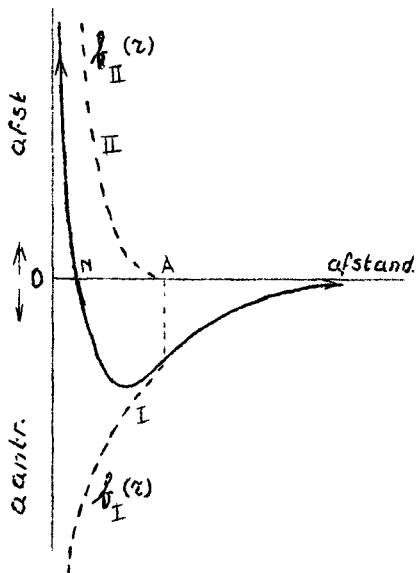


krachten nemen aanvankelijk dus sterk TOE bij afnemende r . De wederkerige aantrekkende krachten blijven echter niet toenemen bij kleiner wordende r : even vòòrdat r is afgenomen tot ON buigt de grafiek vrij abrupt om, de wederkerige aantrekkende krachten bereiken een maximale waarde en nemen daarna sterk af bij kleiner wordende r .

Als $r = ON$ oefenen de moleculen geen krachten op elkaar uit. Bij deze waarde van r gaan de wederkerige krachten van aantrekkend over op afstotend.

Wordt r kleiner dan ON , dan gaan de moleculen M_1 en M_2 elkaar zeer sterk afstoten: deze wederkerige afstotende krachten naderen theoretisch tot "oneindig" als r nadert tot nul.

Nadere beschouwing.



Bovenstaande grafiek is de "som" van twee grafieken: I en II (zie nevenstaande fig.)

ad I: Deze grafiek geeft de wederkerige AANTREKKENDE krachten tussen twee neutrale moleculen (die geen scheikundige werking op elkaar uitoefenen) als functie van de onderlinge afstand tussen de moleculen. $f_I(r)$ is r.e. met $\frac{1}{r^7}$

Deze wederkerige aantrekkende krachten noemt men ook wel VAN DER WAALS KRACHTEN.

Vraag: Hoe kunnen neutrale moleculen die geen scheikundige werking op elkaar uitoefenen, toch nog vanderWaals-krachten op elkaar uitoefenen?

Antwoord: Bij een neutraal molecuul is de totale negatieve lading van de satelliet-electronen gelijk aan de totale positieve lading van de kernen. Doordat deze ladingen zich echter niet in èènzelfde punt bevinden, zal een neutraal molecuul toch nog altijd een electrisch veld om zich heen hebben. Door dit electrische veld zal een neutraal molecuul een electrische werking hebben op een naburig ander neutraal molecuul, en omgekeerd zal het tweede molecuul een electrische werking hebben op het eerste molecuul.

In de electriciteitsleer zullen we zien, dat deze electrische werking bestaat in een "polarisatie", waardoor de neutrale moleculen dipolen worden. De aldus ontstane dipolen draaien zich dan zo, dat de moleculen ongelijknamige polen naar elkaar toekeren, met het gevolg, dat de moleculen elkaar gaan aantrekken.

ad II: Zijn de moleculen elkaar tot een zekere afstand genaderd, dan zal de electronenwolk van het ene molecuul raken aan de electronenwolk van het andere molecuul. Wordt de onderlinge

afstand tussen de moleculen dan nog kleiner dan zullen de electronen van de twee wolken elkaar wederkerig gaan afstoten. Deze wederkerige afstoting neemt veel sterker toe (b. v. recht evenredig met $\frac{1}{r^9}$) bij afnemende r dan $f_I(r)$

De resulterende wisselwerking van de twee moleculen is de algebraïsche som van $f_I(r)$ en $f_{II}(r)$.

Vraag: Volgens het bovenstaande zijn de wederkerige krachten die de neutrale moleculen M_1 en M_2 op elkaar uitoefenen alleen maar van elektrische aard. Volgens Newton moeten twee massadeeltjes elkaar echter aantrekken volgens de formule:

$$F_{1,2} = C \frac{m_1 m_2}{r^2} \text{ Newton. } (C = 67 \cdot 10^{-12})$$

Spelen deze Newtonse krachten dan geen rol?

Antw.: De Newtonse krachten zijn te verwaarlozen klein t.o.v. $f_I(r)$ en $f_{II}(r)$. Ze spelen dus praktisch geen rol.

punt 2) De wederkerige krachtwerking tussen DIPOOL-moleculen, die geen scheikundige werking op elkaar uitoefenen.

Ook hier $\frac{0 \text{ ga } N \text{ kom}}{\text{sta}}$, maar de wederkerige aantrekkende krachten $f_I(r)$ zijn veel sterker, en de straal van merkbare werking is groter.

punt 3) De wederkerige krachtwerking tussen IONEN met tegengestelde ladingen.

Ook nu weer $\frac{0 \text{ ga } N \text{ kom}}{\text{sta}}$, maar de wederkerige aantrekkende krachten $f_I(r)$ zijn weer sterker, en de straal van merkbare werking is ook weer groter: in dit geval is $f_I(r)$ recht evenredig met $\frac{1}{r^2}$.

punt 4) De wederkerige krachtwerking tussen SCHEIKUNDIG ACTIEVE atomen of moleculen.

Ook nu: $\frac{0 \text{ ga } N \text{ kom}}{\text{sta}}$, maar het streven naar de edelgasconfiguratie resp. het streven naar een nog grotere "tevredenheid", roept (zie scheikunde) zo'n sterke wederkerige aantrekkende krachten op, dat de in punt 1,2 en 3 genoemde vanderWaals krachten $f_I(r)$ hierbij TE VERWAARLOZEN zijn. Deze "SCHEIKUNDIGE AANTREKKING" noemt men de PRIMAIRE AANTREKKING; de in punt 1,2 en 3 genoemde vanderWaals aantrekkingskracht $f_I(r)$ de SECUNDAIRE AANTREKKING. De natuurkunde houdt zich alleen bezig met de SECUNDAIRE AANTREKKING.

punt 5) Toepassing van bovenstaande theorie.

Gegeven: $\frac{0 \text{ ga } N \text{ kom}}{M_1 \text{ sta}}$ Het molecuul M_1 wordt in 0 vastgehouden. We plaatsen het molecuul M_2 ergens op de getekende halflijn, laten het dan los en vragen ons af wat M_2 dan gaat doen. Tot goed begrip van de gang van zaken brengen we in herinnering, dat M_1 en M_2 zich eenzaam in de ruimte bevinden, zodat we hier niets te maken hebben met de zwaartekracht.

Geval I: We plaatsen het molecuul M_2 in N, en laten het dan los. Gevraagd: Wat gaat M_2 doen?

Antwoord: niets: M_2 blijft in het punt N staan.

Opmerking: Hoewel M_2 , nadat het in N wordt losgelaten, GEHEEL VRIJ is, raakt het toch niet in beweging. Hieruit volgt, dat M_2 in het punt N GEEN A.v.P. heeft.

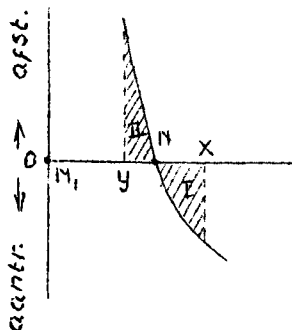
Conclusie: In het punt N is het A.v.P. van het molecuul

M₂ gelijk aan NUL.

Geval II: We plaatsen het molecuul M₂ op een afstand > ON van O, en laten M₂ dan los.

Gevraagd a) Wat gaat M₂ nu doen?

Antwoord. Stel, dat het molecuul in punt X wordt losgelaten. Op M₂ werkt nu de naar links gerichte aantrekkingskracht van M₁. Daar M₂ verder geheel vrij is, zal M₂ ten gevolge van deze aantrekking naar links gaan bewegen. Bij de beweging van X naar N verricht de op M₂ werkende (afnemende) aantrekkende kracht positieve arbeid.



Deze arbeid is in grootte gelijk aan het gearceerde oppervlak I.

Volgens de wet van Levende kracht en arbeid heeft M₂ bij het passeren van het punt N een A.v.B., dat in grootte gelijk is aan dit gearceerde oppervlak I (zie mechanica)

Tengevolge van dit A.v.B. passeert M₂ het punt N en schiet doornaar links. Nu gaat op M₂ een steeds sterker wordende AFSTOTENDE kracht werken. M₂ schiet zo ver door, tot zijn A.v.B. nul geworden is. De negatieve arbeid door de afstotende kracht is gelijk aan het gearceerde oppervlak II. M₂ schiet dus zover door tot Opp. I = Opp. II.

In de uiterste stand Y werkt op M₂ alleen de afstotende kracht van molecuul M₁. M₂ gaat nu dus versneld met afnemende versnelling naar rechts bewegen. Volgens de Wet van Levende kracht en arbeid passeert M₂ het punt N op deze terugweg met hetzelfde A.v.B. als op de heenweg. M₂ schiet dan door naar rechts tot het weer is aangekomen in punt X. Op dat ogenblik is zijn A.v.B. weer nul. Daarna herhaalt zich deze heen en weer gaande beweging tot in het oneindige.

Conclusie: Nadat het molecuul M₂ in X wordt losgelaten, gaat het een eeuwigdurende TRILLING uitvoeren.

Gevraagd b) Wat valt er te zeggen van de GEMIDDELDE AFSTAND M₁M₂ bij deze trilling?

Antwoord. Daar de afstotende kracht links van N sterker toeneemt dan de aantrekkende kracht rechts van N, zal:

$$YN < NX$$

Conclusie: Bij de trilling van molecuul M₂ is de gemiddelde afstand M₁M₂ GROTER dan de neutrale afstand ON.

Gevraagd c) Wat gebeurt er met de gemiddelde afstand M₁M₂, als we de trillingsenergie van het molecuul M₂ vergroten?

Antwoord. Als we de trillingsenergie van M₂ vergroten wil dit zeggen, dat M₂ het punt N met een groter A.v.B. passeert. De afstanden NY en NX worden dan groter, maar NX neemt dan MEER toe dan NY.

Conclusie: Als we de trillingsenergie van het molecuul M₂ vergroten, WORDT DE GEMIDDELDE AFSTAND M₁M₂ GROTER.

Opmerking: Deze conclusie geeft de reden aan waarom een vaste stof uitzet als de trillingsenergie van de moleculen vergroot wordt!

Nadere beschouwing.

Nadere beschouwing.

- α) We beschouwen nogmaals de trilling van het molecuul M_2 . Toen M_2 in punt X werd losgelaten ging dit molecuul naar N toe bewegen. In het punt X heeft M_2 dus een A.v.P. Dit A.v.P. is in grootte gelijk aan het gearceerde opp.I. Bij de beweging van X naar N wordt dit A.v.P. omgezet in A.v.B. In het punt N aangekomen is het A.v.P. gelijk aan nul en het A.v.B. gelijk aan het gearceerde opp.I. Bij de beweging van N naar Y wordt dit A.v.B. weer terug omgezet in A.v.P. In het punt Y is het A.v.B. gelijk aan nul, en het A.v.P. gelijk aan opp.II = opp.I. Bij de beweging van Y naar N wordt dit A.v.P. weer omgezet in A.v.B. enz.

Conclusie 1) De trilling van het molecuul M_2 wordt in stand gehouden door een periodieke omzetting van A.v.P. in A.v.B. en omgekeerd.

2) Bij deze trilling blijft de SOM van A.v.P. en A.v.B. van het molecuul M_2 CONSTANT. Deze som van A.v.P. en A.v.B. noemt men de TOTALE TRILLINGSENERGIE van het molecuul M_2 .

3) In het punt N heeft de totale trillingsenergie de vorm van A.v.B.; in de punten X en Y heeft de totale trillingsenergie de vorm van A.v.P.

- β) Laten we nu eens alleen letten op het A.v.B. van het molecuul M_2 . Dit A.v.B. is maximaal in het punt N (en is dan gelijk aan de totale trillingsenergie van het molecuul). Het A.v.B. van het molecuul is nul in de punten X en Y. We kunnen dus niet spreken van HET A.v.B. van het molecuul M_2 , maar wel van het GEMIDDELD A.v.B. van het trillende molecuul M_2 .

In de hogere natuurkunde wordt exact bewezen, dat dit gemiddeld A.v.B. van M_2 toeneemt, als de totale trillingsenergie van M_2 wordt vergroot.

- γ) Daar het molecuul M_2 zich gemiddeld rechts van het punt N bevindt, heeft het molecuul M_2 dus ook een gemiddeld A.v.P. Uit het antwoord op vraag c) volgt, dat dit gemiddeld A.v.P. groter wordt, als men de trillingsenergie van M_2 vergroot.

CONCLUSIE UIT β en γ:

VERGROOT MEN DE TOTALE TRILLINGSENERGIE VAN HET MOLECUUL M_2 , DAN WORDT:

EN HET GEMIDDELD A.v.B. VAN M_2 ,

EN HET GEMIDDELD A.v.P. VAN M_2

VERGROOT.

- Opmerking 1) Dit inzicht zal het ons later gemakkelijk maken te begrijpen, dat er bij verwarming van een lichaam EN warmte nodig is voor de vermeerdering van het gemiddeld A.v.B. der moleculen, EN warmte nodig is voor de vermeerdering van het gemiddeld A.v.P. der molec.
- 2) Volgens de statistische temperatuurwet wordt de temperatuur van een lichaam bepaald door het GEMIDDELD A.v.B. VAN ALLE moleculen van dat lichaam.

§ 4) VASTE STOFFEN.

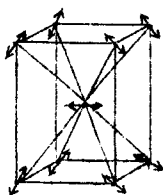
- punt 1) Bij een vaste stof hebben we te doen met een ruimtelijke uitbreiding van het in punt 5 van § 3 beschouwde geval van twee eenzame moleculen M_1 en M_2 .
- a) BIJ HET ABSOLUTE NULPUNT hebben de corpusculaire deeltjes van een stof geen A.v.B.: ze zijn dan in starre rust.

Bij het absolute nulpunt zijn de deeltjes ruimtelijk zo gerangschikt, dat ook het A.v.P. van ieder deeltje NUL is. Hoe deze ruimtelijke rangschikking dan is, hangt geheel af van de specifieke elektrische velden van de samenstellende deeltjes van de stof. Bij de meeste stoffen vormen de deeltjes dan congruente, zich steeds herhalende ruimtelijke figuren. Zo'n zich steeds herhalende ruimtelijke figuur noemt men een ELEMENTAIR KRISTAL. In dit geval zegt men, dat de stof de KRISTAL STRUCTUUR heeft. De vorm van de elementaire kristallen is karakteristiek voor de soort van de stof, zodat men de stof aan de vorm der kristallen kan herkennen.

Voor de verschillende typen van kristalvormen verwijzen we naar de scheikunde.

Bij de andere stoffen (b.v. bepaalde glassoorten) vormen de samenstellende corpusculaire deeltjes GEEN congruente, zich steeds herhalende ruimtelijke figuren. Zo'n stof noemt men AMORF.

- b) BIJ EEN TEMPERATUUR BOVEN HET ABSOLUTE NULPUNT hebben de samenstellende corpusculaire deeltjes een gemiddeld A.v.B. ($\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2} kT$ Joule). Is deze temperatuur lager dan het smeltpunt van de stof, dan voeren de samenstellende deeltjes trillingen uit, analoog aan het in § 3 punt 5 behandelde geval van twee eenzame moleculen.



De corpusculaire deeltjes hebben dan ook ieder een gemiddeld A.v.P. Ze blijven echter zo geordend, dat dit gemiddeld A.v.P. van de afzonderlijke deeltjes ZO KLEIN MOGELIJK IS. Daarom behouden de stoffen, die bij het absolute nulpunt een kristal structuur hebben, tot aan hun smeltpunt deze kristal structuur. Hetzelfde geldt voor de amorfe stoffen.

Bij verwarming van een vaste stof, neemt zowel het gemiddeld A.v.B. als het gemiddeld A.v.P. van de corpusculaire deeltjes toe, d.w.z. de stof stijgt in temperatuur EN ZET UIT.

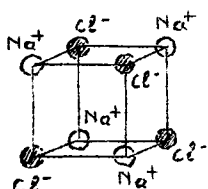
- c) Blijft men steeds meer energie aan de corpuscula van de stof toe voeren, dan wordt de trillingswijdte tenslotte zo groot, dat de deeltjes van een bepaalde elementaire figuur in de attractie-sfeer van de deeltjes van een verderop gelegen elementaire figuur komen, en niet meer naar hun "evenwichtsstand" terugkeren. De corpusculaire deeltjes verliezen dan strenge ordening, d.w.z. DE STOF SMELT.

Men kan bewijzen, dat tijdens het smelten de temperatuur constant MOET blijven.

- punt 2) De corpusculaire deeltjes in een kristal, die dus het z.g. ROOSTER van het kristal vormen, kunnen zowel moleculen, atomen als ionen zijn.

In dit verband onderscheiden we:

- I ELECTROLYTEN. Dit zijn de zuren, basen en zouten. In vloeibare (of opgeloste) toestand geleiden deze stoffen de elektrische stroom doormiddel van een IONEN-BEWEGING. (zie electriciteit)
In VASTE toestand hebben deze stoffen de kristal vorm.



DE KRISTALLEN VAN DEZE STOFFEN ZIJN OPGEBOUWD UIT IONEN.

Nevenstaande figuur geeft een schematische voorstelling van een elementair NaCl kristal.

De vorm en de afmetingen tussen de deeltjes in dit, en alle andere kristallen, worden bepaald doormiddel van röntgenstralen. (zie interferentie van röntgenstralen).

- II METALEN. Deze hebben in vaste vorm een kristalstructuur en zijn in vaste vorm goede electriciteitsgeleiders. In de metaalkristallen zijn de "roosterpunten" ATOOM KERNEN MET HUN SATELLIET ELECTRONEN. De atoomkernen bevinden zich op zo'n kleine afstanden van elkaar, dat de buitenste schillen elkaar "overlappen".

Daar de electronen uit de buitenste schil van een metaal-atoom vrij los aan de kern gebonden zijn, heeft dit in het metaal-kristal tot gevolg, dat de electronen UIT DE BUITENSTE SCHIL VAN HET METAAL-ATOOM ZICH ALS VRIJE ELECTRONEN IN DE RUIMTE TUSSEN DE ATOOMRESTEN BEWEGEN. Deze vrije electronen noemt men het ELECTRONEN-GAS.

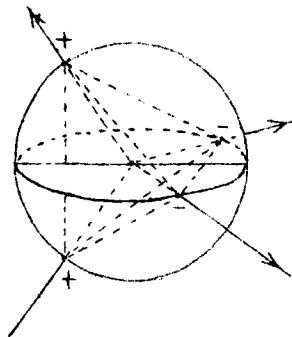
CONCLUSIE: EEN METAAL IS EEN ROOSTER VAN ATOOMRESTEN BIJ EEN GEHOUDEN DOOR HET ELECTRONENGAS.

Dank zij dit electronengas zijn de metalen goede electriciteits-geleiders.

III. BIJ ALLE ANDERE STOFFEN bestaan de kristallen uit een MOLECUL-ROOSTER.

Bij de stoffen waarvan de moleculen "van huis uit" DIPOLEN zijn, wordt de kristal-structuur in hoofdzaak bepaald door de electricische DIPOOLVELDEN: in het kristal zijn de dipolen zo gerangschikt, dat steeds twee ongelijknamige polen tegenover elkaar staan.

punt 3) IJS en WATER.



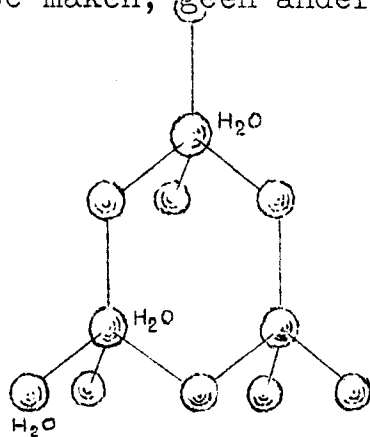
Een H_2O -molecuul is "van huis uit" een DIPOOL. Zoals we op blz. 70 hebben vermeld, heeft het electr. veld van het H_2O -molecuul twee positieve en twee negatieve maxima, die zich in de hoekpunten van een regelmatig viervlak bevinden.

De hoekpunten van dit viervlak liggen op een bol waarvan de straal ongeveer $1,4 \text{ \AA}$ is (de straal van het O^{2-} ion).

In een H_2O -kristal (= ijs) zullen de moleculen dus zo gerangschikt zijn, dat ieder H_2O -molecuul aan ieder van zijn electricische polen een partner met diens tegengestelde pool aan zich gebonden heeft. In het H_2O

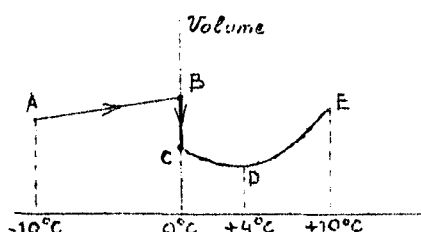
rooster wordt ieder H_2O molecuul dus omgeven door VIER andere H_2O moleculen, en wel zò, dat de middens van deze vier partners de hoekpunten vormen van een STRIKT REGELMATIG VIERVLAKE. (analoog aan de rangschikking van de koolstofatomen in diamant). De vier pylen in bovenstaande figuur wijzen naar de middelpunten van deze vier partners.

Het is van belang vast te stellen, dat de H_2O -moleculen, zolang deze niet voldoende bewegingsenergie hebben om zich van elkaar los te maken, geen andere rangschikking t.o.v. elkaar KUNNEN hebben.



Maar deze, door de electricische poolwerkingen afgedwongen rangschikking der H_2O -moleculen heeft tot gevolg, dat het H_2O -rooster van een ijs-kristal een OPEN structuur heeft, d.w.z. dat er in het kristal veel "lege ruimte" is. Als de H_2O -moleculen niet door de poolwerkingen gedwongen waren regelmatige viervlakken te vormen, zouden er veel meer H_2O -moleculen in èèn cm^3 kunnen. Berekening leert, dat de dichtheid van het ijs-kristal slechts ongeveer de helft is van de dichtheid van een "gesloten stapeling" van H_2O -moleculen.

We vragen nu naar de volume-verandering van een gegeven gewichtshoeveelheid ijs bij verwarming onder normale druk van b.v. $-10^\circ C$. tot $+10^\circ C$.



Nevenstaande figuur geeft de bekende grafiek van het volume van een gewichtshoeveelheid ijs als functie van de temperatuur, als het ijs onder normale druk verwarmd wordt van $-10^\circ C$ tot $+10^\circ C$.

We willen nu trachten deze grafiek te verklaren.

A→B: Bij temperaturen lager dan het smeltpunt gedraagt ijs zich "gewoon" als een vaste stof, en zet bij verwarming tot het smeltpunt uit.

Bij benadering is deze uitzetting lineair.

B→C: Bij het smeltpunt aangekomen (punt B!) hebben de moleculen zoveel trillingsenergie, dat ze op het punt staan om de, door de poolwerkingen afgedwongen structuur te verbreken. De warmte die dan aan het H₂O-kristal wordt toegevoerd, wordt door de moleculen gebruikt om de "poolbindingen" te verbreken. Dit verbreken van de poolbindingen betekent een toename van de elektrische potentiële energie van de moleculen: de H₂O moleculen zijn dan immers niet meer onderworpen aan de richtende werking van de elektrische polen. Dit heeft tot gevolg, dat de schadelijke ruimte die in het kristal bestond, nu grotendeels door "vrije" moleculen kan opgevuld worden. Het verbreken van de poolbindingen heeft echter nog een gevolg voor de ladingsverdeling in ieder molecuul afzonderlijk. Het model van het H₂O-molecuul dat we vroeger ontworpen hebben, veronderstelde, dat het molecuul in rust was. In de vaste toestand bleef dit model gehandhaafd tengevolge van de wederkerige influentie van de moleculen: Het ene molecuul houdt het andere in het gareel. Als nu een H₂O-molecuul bij het smeltpunt de vier poolbindingen met zijn partners verbroken heeft, heeft het vrij geworden molecuul te veel bewegingsenergie om het "starre" model te behouden: er komt een speling in de valentie richtingen.

Conclusie: Bij het smelten verbreken alle moleculen hun poolbindingen; in de moleculen zelf heeft dan in zoverre een verandering plaats, dat de valentierichtingen minder streng bepaald worden.

De moleculen van het gevormde smeltwater blijven echter dipolen. Dit heeft tot gevolg, dat zich opnieuw MOLECUUL-GROEPEN vormen, maar nu volgens het z.g. WATERPATROON. In zo'n groep is ieder molecuul weer aan vier partners gebonden, maar de ordening is minder regelmatig dan in het kristal en er is in zo'n groep ook minder schadelijke ruimte. Zo'n groep neemt dus een kleiner volume in dan het kristal zou innemen dat uit de moleculen van deze groep was samengesteld. Het volume van zo'n groep is echter groter dan het volume die deze moleculen in "vrije" toestand zouden innemen.

Deze molecuul-groepen bewegen als grote moleculen tussen de eventuele "vrije" H₂O-moleculen. Daar er nu (bij hetzelfde gemiddeld A.v.B. der corpuscula, 0° C!) minder schadelijke ruimte is, heeft het smeltwater bij C een kleiner volume dan het ijs bij B. Het volume van het smeltwater bij C is echter groter dan het volume dat dit water zou innemen, als er geen molecuul-groepen waren.

CONCLUSIE: IJS KRIMPT IN BIJ HET SMELTEN.

C→D→E: Het smeltwater bij C is dus een mengsel van H₂O-molecuul groepen en vrije H₂O-moleculen. Verwarmt men nu water van 0° C, dan stijgt de temperatuur. Bij deze temperatuurstijging neemt de gemiddelde afstand tussen de corpuscula (de groepen en de vrije moleculen) TOE. Maar naarmate de temperatuur hoger is, moeten de groepen kleiner van afmeting worden. Het ontbinden van een molecuul groep betekent echter een VOLUME-VERKLEINING. Bij de verwarming van water zal het volume dus:

1°) TOENEMEN, omdat de gemiddelde afstand tussen de corpuscula groter moet worden.

2°) AFNEMEN, omdat bij hogere temperatuur steeds meer molecuulgroepen ontbonden worden.

C→D: Bij verwarming van 0° tot 4° C overheerst de VOLUME-AFNAME t.g.v. het ontbinden van de groepen.

D→E: Bij verwarming boven 4° C. overheerst de VOLUME-TOENAME t.g. v. de vermeerdering van de kinetische energie van de corpuscula.

CONCLUSIE: Bij verwarming van 0° C. tot 4° C KRIMPT WATER IN;
bij verwarming boven 4° C. ZET WATER UIT.

§ 5. VLOEISTOFFEN.

Inleiding. De vloeistoffen komen in zoverre overeen met de vaste stoffen, dat er tussen de corpuscula van een vloeistof WEL SAMENHANG bestaat, maar verschillen van de vaste stoffen hierin, dat de corpuscula van een vloeistof niet gedwongen worden een vaste positie t.o.v. elkaar in te nemen, zodat een hoeveelheid vloeistof geen "eigen" VORM heeft.

Een hoeveelheid vloeistof heeft bij een bepaalde temperatuur en druk echter wel een heel bepaald VOLUME. Dit volume is bij benadering lineair afhankelijk van de temperatuur, maar dit volume verandert slechts nauwelijks merkbaar bij verandering van de druk op de vloeistof. Daarom zeggen we, dat vloeistoffen zo goed als onsamendrukbaar zijn.

Uit de eerste ronde is ons bekend, dat er aan het oppervlak van een vloeistof een z.g. "kracht-zone" bestaat, die er naar streeft om het oppervlak van een hoeveelheid vloeistof zo klein mogelijk te maken. Verder weten we, dat sommige vloeistoffen in een capillaire buis een HOLLE meniscus hebben en andere een BOLLE meniscus.

In deze paragraaf gaan we een nadere verklaring geven van bovengenoemde eigenschappen van de vloeistoffen. Om een logische opbouw te verkrijgen splitsen we deze paragraaf in delen:

Deel A: Het inwendige van de vloeistof. (Samenhang-geen eigen vorm).

Deel B: Het vloeistof oppervlak - grenslaag - oppervlakte spanning.

Deel C: Het volume van een hoeveelheid vloeistof.

Deel D: De meniscus.

Deel A: Het inwendige van een vloeistof.

punt 1) In § 2 van het onderhavige hoofdstuk hebben we aangetoond, dat de corpuscula van een vloeistof een TRANSLATIE beweging uitvoeren: bij een vloeistof hebben we dus te doen met deeltjes die "luk-raak" door elkaar bewegen.

De translatie snelheden van deze deeltjes zijn verdeeld volgens de statistische verdelingswet van Maxwell-Boltzmann. Bij een bepaalde temperatuur wordt de gemiddelde translatie-energie bepaald door de statistische temperatuurwet:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2} kT \text{ Joule.}$$

Opmerking. In de genoemde § 2 hebben we alleen bewezen, dat de corpuscula van een vloeistof een translatie-beweging hebben. Het is echter waarschijnlijk, dat deze deeltjes bij hun translatie bovendien draaien om hun zwaartepunt, m.a.w.

het is waarschijnlijk, dat de corpuscula van een vloeistof ook ROTATIE ENERGIE hebben.

Met nadruk wijzen we er echter op, dat de statistische theorie uitdrukkelijk leert, dat DE TEMPERATUUR ALLEEN bepaald wordt DOOR DE GEMIDDELDE TRANSLATIE ENERGIE VAN DE CORPUSCULA, DUS DOOR HET GEMIDDELD A.V.B. DER CORPUSCULA. De eventuele andere energievormen spelen geen rol bij de bepaling van de temperatuur van een lichaam.

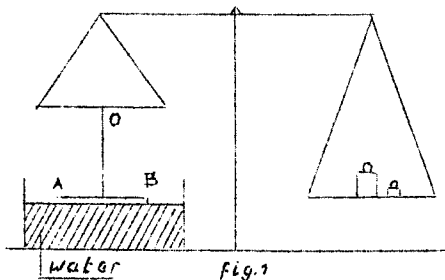
- punt 2) In het bovenstaande spraken we over de CORPUSCULA van een vloeistof. Wat zijn deze corpuscula voor deeltjes?

Antwoord. Bij de ELECTROLYTEN zijn de corpuscula IONEN; bij alle andere vloeistoffen zijn dit MOLECULEN. Deze moleculen kunnen nog DIPOLEN zijn. Het dipool-karakter van de moleculen heeft bij WATER tot gevolg, dat er in het vloeibare water molecuul-groepen voorkomen, die als grote moleculen op hun wijze deelnemen aan de warmtebeweging van de andere moleculen.

Conclusie: Met uitzondering van de electrolyten heeft men bij een vloeistof te doen met MOLECULEN, die volgens de "georden de wanorde van Maxwell" luk-raak door elkaar vliegen.

- punt 3) Of de moleculen in een vloeistof aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen.

Proef.



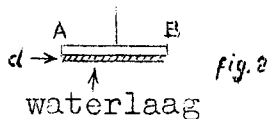
AB is een zuiver glazen plaatje. De onderkant van AB heeft een oppervlak van 20 cm^2 .

Het plaatje AB wordt doormiddel van een draad opgehangen in het punt O onder de korte schaal van een hydrostatische balans.

Op de lange schaal plaatsen we zoveel gewicht, dat de hefboom balans in evenwicht is.

Onder het plaatje AB plaatsen we een bekerglas, en gieten daarin zoveel zuiver water, dat het wateroppervlak precies raakt aan de onderkant van het plaatje AB. Het glasplaatje AB wordt dus aan de onderkant door het water bevochtigd; glas trekt water aan.

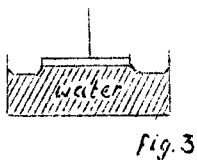
- a) Nemen we het bekerglas met water weg, dan zien we, dat het plaatje AB van de onderkant met een laagje water bedekt is gebleven. Dit is dus de hoeveelheid water, die door het glazen plaatje kan vastgehouden worden. De laag weegt minder dan een halve gram.



Dit laagje water is echter enige miljoenen watermoleculen dik.

- b) We plaatsen het bekerglas met water weer onder het plaatje AB, en krijgen dus weer de situatie van fig. 1. Nu vermeerderen we het gewicht op de lange schaal met twee gram.

We zouden nu verwachten, dat de balans naar rechts (zie fig.) zou doorslaan. Immers, het water, dat het plaatje AB van onderen bevochtigd, weegt veel minder dan twee gram, en dus ligt de verwachting voor de hand, dat de balans naar rechts doorslaat, met het gevolg, dat het plaatje AB op een afstand boven het wateroppervlak komt te hangen.



In werkelijkheid gaat het plaatje AB maar een heel klein stukje omhoog, terwijl het water in het bekerglas BLIJFT SAMENHANGEN met het water dat het plaatje AB van onderen bevochtigd. De situatie wordt dan zoals fig. 3 aangeeft.

Men zou even kunnen denken, dat dit komt doordat het glas van plaatje AB het water aantrekt.

Inderdaad trekt glas water aan, maar de onderkant van plaatje AB kan echter slechts de in a) gemeten hoeveelheid water vasthouden, en in de situatie van fig. 3 wordt veel meer water mee naar boven

getrokken.

We moeten hier dus uit besluiten, DAT ER EEN WEDERKERIGE AAN-TREKKENDE KRACHTWERKING PLAATS HEEFT TUSSEN DE MOLECULEN VAN DE WATERLAAG DIE DOOR HET GLAZEN PLATJE WORDT VASTGEHOUDEN EN DE ANDERE MOLECULEN VAN HET WATER IN HET BEKERGLAS.

- c) Om het glasplaatje AB los te krijgen van het wateroppervlak in het bekeerglas moeten we het gewicht op de lange schaal in totaal vermeerderen met ongeveer 10 gram!

Conclusie: 1) Er heeft een wederkerige aantrekkende krachtwerking plaats tussen de moleculen van de waterlaag die door het glasplaatje AB van onderen wordt vastgehouden en de andere moleculen van het water in het bekeerglas.

- 2) De watermoleculen in het inwendige van een hoeveelheid water oefenen wederkerig aantrekkende krachten op elkaar uit.

Benaming. De wederkerige aantrekkende krachten tussen de moleculen VAN EENZELFDE STOF noemt men COHAESIE-KRACHTEN (cohaesie = samenhang); de wederkerige aantrekkende krachten tussen moleculen VAN VERSCHILLENDE STOFFEN noemt men ADHAESIE-KRACHTEN (adhaesie = aanhang).

Bovenstaande proef bewijst dus, dat watermoleculen in het inwendige van een hoeveelheid water COHAESIE-KRACHTEN op elkaar uitoefenen.

- d) We kunnen deze proef herhalen met alle vloeistoffen DIE GLAS BEVOCHTIGEN, b.v. alcohol en aether. Wil men de proef doen met kwik, dan moet men voor AB een blank koperplaatje nemen, want koper wordt door kwik bevochtigd.

De EXTRA gewichten die men bij deze proeven op de lange schaal van de hydrostatische balans moet leggen om plaatjes van dezelfde grootte los te krijgen van de verschillende vloeistofoppervlakken, maken het mogelijk om de cohaesie-krachten tussen de moleculen van de ene vloeistof te vergelijken met de cohaesie-krachten tussen de moleculen van de andere vloeistof.

Uit deze proeven volgt o.a., dat de cohaesiekrachten tussen kwikmoleculen veel groter zijn dan de cohaesiekrachten tussen watermoleculen; dat de cohaesiekrachten tussen watermoleculen groter zijn dan die tussen alcoholmoleculen, en dat de cohaesiekrachten tussen alcoholmoleculen groter zijn dan de cohaesiekrachten tussen ethermoleculen.

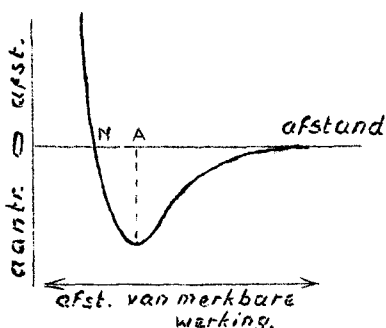
CONCLUSIE: DE MOLECULEN IN HET INWENDIGE VAN EEN VLOEISTOF OEFENEN COHAESIE-KRACHTEN OP ELKAAR UIT.

Wat zegt ons dit over de gemiddelde afstand tussen de naburige moleculen van een vloeistof?

Om deze vraag inzichtelijk te kunnen beantwoorden, moeten we eerst een voor ons nieuw natuurkundig begrip invoeren, n.l.

- punt 4) De attractiesfeer van een molecuul.

- a) In § 3 van dit hoofdstuk hebben we de grafiek behandeld van de wederkerige krachten tussen twee (eenzame, bolvormig gedachte) moleculen, als functie van hun onderlinge afstand.



Uit deze grafiek blijkt, dat twee moleculen elkaar **AFSTOTEN**, als hun onderlinge afstand kleiner is dan ON, en elkaar **AANTREKKEN** als hun onderlinge afstand groter is dan ON.

De wederkerige aantrekkende krachten nemen vanaf de onderlinge afstand ON aanvankelijk toe, bereiken op een zekere onderlinge afstand (OA) een maximale waarde, en nemen daarna zeer

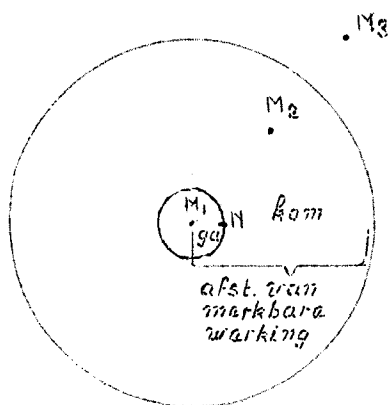
sterk af bij verder toenemende onderlinge afstand tussen de moleculen. Heeft deze onderlinge afstand een zekere (door de soort van de moleculen bepaalde) waarde bereikt, dan zijn de wederkerige aantrekkende krachten zo klein geworden, dat deze bij nog groter wordende onderlinge afstand tussen de moleculen GEEN NATUURKUNDIG MERKBARE uitwerking meer hebben.

Deze afstand noemt men de AFSTAND VAN MERKBARE WERKING.

Definitie. Onder de afstand van merkbare werking tussen twee moleculen verstaat men de onderlinge afstand WAAR BINNEN deze moleculen zich moeten bevinden, opdat hun wederkerige krachtwerking NATUURKUNDIG MERKBAAR zal zijn.

Opmerking. De afstand van merkbare werking van twee moleculen wordt door BEIDE moleculen bepaald. Waar het ons om gaat, is, dat deze afstand in ieder geval EINDIG is. Haar grootte orde bedraagt ongeveer 500 Å.

- b) Wordt een molecuul (dat als een klein bolletje kan opgevat worden) door meerdere moleculen omgeven (zoals dit b.v. het geval is bij een watermolecuul in het inwendige van een hoeveelheid water) dan kan men om dat molecuul een BOL slaan waarvan de straal gelijk is aan de (grootste) afstand van merkbare werking voor deze moleculen.



In nevenstaande figuur is deze denkbeeldige bol getekend voor het molecuul M_1 . Bevindt een ander molecuul M_2 van deze stof zich binnen deze bol, dan zullen de moleculen M_1 en M_2 wederkerig krachten op elkaar uitoefenen, die AANTREKKEND zijn zolang de afstand M_1M_2 groter is dan de neutrale afstand, en AFSTOTEND als de afstand M_1M_2 kleiner wordt dan deze neutrale afstand.

Bevindt een ander molecuul M_3 zich buiten deze bol, dan oefenen de moleculen M_1 en M_3 GEEN NATUURKUNDIG MERKBARE krachten op elkaar uit.

Welnu: deze bol noemt men de ATTRACTIESFEER van het molecuul M_1 in deze omgeving.

Definitie. Onder de ATTRACTIESFEER van een molecuul verstaat men de ruimte om dit molecuul waarbinnen er een natuurkundig merkbare krachtwerking plaats heeft tussen het beschouwde molecuul en andere moleculen uit de omgeving.

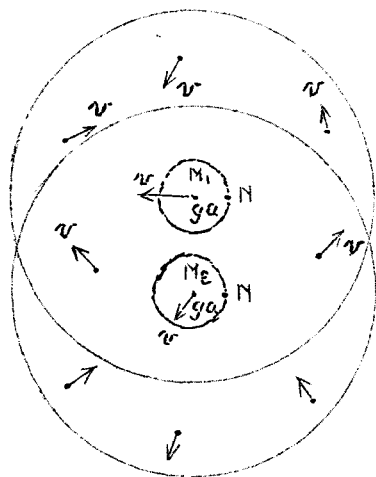
Opmerking. Zijn de moleculen b.v. langgerekt, dan is de attractiesfeer NIET BOL-vormig. Daar het ons echter alleen gaat om een ALGEMEEN natuurkundig inzicht, laten we deze bijzondere gevallen buiten beschouwing.

Conclusie. In alle door ons beschouwde gevallen heeft ieder molecuul een bolvormige attractie-sfeer, waarbinnen er een natuurkundig merkbare wederkerige krachtwerking plaats heeft tussen het beschouwde molecuul en andere moleculen uit de omgeving.

- punt 5) Conclusie over de gemiddelde afstand tussen de naburige moleculen in het inwendige van een vloeistof.

In punt 3) hebben we proefondervindelijk aangetoond, dat de naburige moleculen in het inwendige van de vloeistof wederkerig zodanige aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen, DAT ER SAMENHANG ONTSTAAT TUSSEN DE DELEN VAN EEN HOEVEELHEID VLOEISTOF. Daarom werden deze krachten COHAESIE krachten genoemd.

Daar een molecuul echter alleen binnen zijn attractiesfeer natuurkundig merkbare krachten op een ander molecuul kan uitoefenen, moeten we hieruit besluiten, DAT DE GEMIDDELTE AFSTAND TUSSEN DE NABURIGE MOLECULEN VAN EEN VLOEISTOF KLEINER IS DAN DE AFSTAND VAN MERKBARE WERKING VOOR DEZE MOLECULEN.



Nevenstaande figuur geeft een schematisch beeld van de situatie in het inwendige van een vloeistof: Binnen de attractiesfeer van het molecuul M_1 bevinden zich op ieder oogenblik tal van andere moleculen van deze vloeistof. (Dit zijn natuurlijk niet altijd dezelfde moleculen. Ook is dit aantal zeer veel groter als de figuur aangeeft).

Terwijl het molecuul M_1 beweegt, TREKT het de andere vloeistofmoleculen die zich momenteel in zijn attractiesfeer bevinden AAN, maar WORDT ook wederkerig door deze moleculen AANGE-TROKKEN.

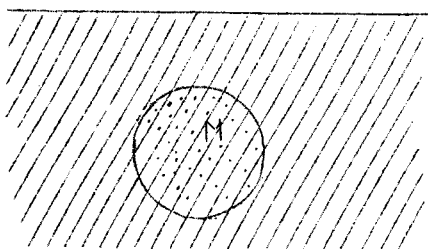
Ieder molecuul van de vloeistof heeft zijn attractiesfeer. Zo zal het molecuul M_2 alle moleculen in ZIJN attractiesfeer aantrekken, en wederkerig door deze moleculen aangetrokken worden, enz. We zien hier duidelijk uit hoe de samenhang tussen de delen van een hoeveelheid vloeistof tot stand komt.

Opmerking. Uit het feit, dat er samenhang bestaat tussen de moleculen van een vloeistof, volgt, dat wij positieve arbeid moeten verrichten om de moleculen van een vloeistof buiten elkaars attractiesfeer te krijgen. Dit inzicht zal het ons later gemakkelijk maken om te begrijpen, dat we bij het kookpunt van een vloeistof om TWEE redenen energie moeten toevoeren om te bewerken, dat zich dan in het inwendige van de vloeistof dampbellen vormen, n.l.:

- 1^o) omdat daarbij het A.V.P. VAN DE MOLECULEN TEN OPZICHTE VAN ELKAAR vergroot moet worden.
- 2^o) Omdat daarbij de omgeving opzij geduwd moet worden.

punt 6) Hebben de cohaesie-krachten tussen de vloeistofmoleculen invloed op de BEWEGING van de moleculen in het INWENDIGE van de vloeistof?

Antwoord.



De moleculen van een vloeistof voeren translatie-bewegingen uit, en bewegen daarbij luk-raak door elkaar overeenkomstig de "geordende wanorde" van Maxwell-Boltzmann. M is een willekeurig molecuul in het inwendige van de vloeistof. Op ieder oogenblik bevinden zich tal van andere moleculen in de attractiesfeer van M. GEMIDDELD genomen, wordt M binnen zijn attractiesfeer GELIJKMATIG door andere moleculen omringd, en wordt M_1 gemiddeld genomen, dus ook IN ALLE RICHTINGEN EVEN STERK AANGETROKKEN.

Gemiddeld genomen, leveren de cohaesie-krachten van de moleculen die zich op de achtereenvolgende oogenblikken in de attractiesfeer van M bevinden, dus GEEN RESULTERENDE KRACHT OP.

Dit geldt voor ieder molecuul waarvan de attractiesfeer zich geheel in het inwendige van de vloeistof bevindt.

Conclusie: De cohaesiekrachten tussen de vloeistofmoleculen oefenen GEEN invloed uit op de BEWEGING van de moleculen waarvan de attractiesfeer zich geheel in het inwendige van de vloeistof bevindt.

Opmerking. We hebben hier tevens de verklaring voor het feit, dat een vloeistof gemakkelijk van VORM verandert: de cohaesie-krachten dwingen de moleculen in het inwendige van de vloeistof immers niet om een bepaalde positie t.o.v. elkaar in te nemen, of om in een bepaalde richting te bewegen.

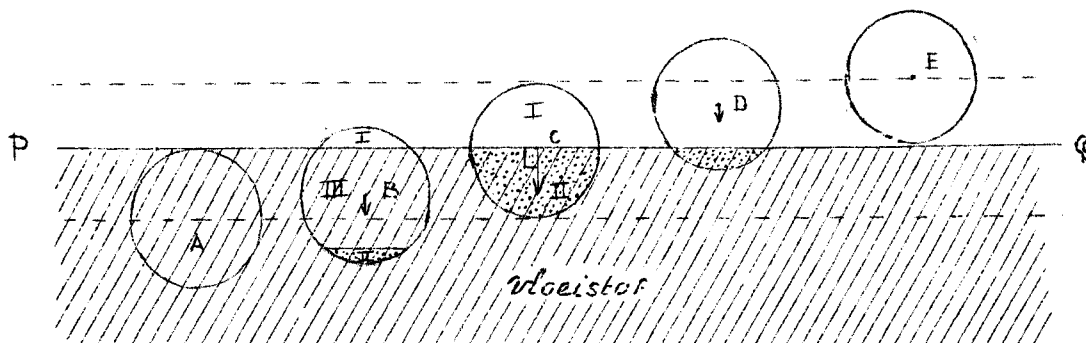
punt 7)

EINDCONCLUSIE UIT DEEL A.

- a) De moleculen van een vloeistof voeren translatie - bewegingen uit, waarbij de snelheden verdeeld zijn volgens de verdelingswet van Maxwell - Boltzmann.
- b) Bij deze translatie-bewegingen is de gemiddelde afstand tussen de naburige vloeistofmoleculen kleiner dan de afstand van merkbare werking voor deze moleculen, zodat er samenhang bestaat tussen de delen van een vloeistof.
- c) De cohaesiekrachten hebben echter geen invloed op de BEWEGING van de moleculen in het inwendige van de vloeistof, zodat deze cohaesie-krachten ook geen weerstand bieden tegen een VORMverandering van de hoeveelheid vloeistof. Ze bieden echter WEL weerstand tegen een VOLUMEvergroting van de hoeveelheid vloeistof.

Deel B. HET VLOEISTOF-OPPERVLAK - GRENSLAAG - OPPERVLAKTESPANNING.

- punt 1) In deel A hebben we gezien, dat een molecuul waarvan de attractie sfeer zich GEHEEL in het inwendige van de vloeistof bevindt, gemiddeld geen resulterende cohaesiekracht ondervindt die het molecuul in een bepaalde richting wil doen bewegen.
We vragen nu naar de gevolgen van de cohaesiekrachten tussen de vloeistofmoleculen voor de moleculen waarvan de attractiesfeer zich NIET GEHEEL in het inwendige van de vloeistof bevindt.



In bovenstaande figuur stelt PQ een vloeistofoppervlak voor. Boven PQ bevindt zich lucht en damp van deze vloeistof. De figuur stelt een "moment-opname" voor van de moleculen A, B, C, D en E. Hierin zijn D en E moleculen van de damp. De cirkels om de moleculen geven hun attractiesfeer aan.

De attractiesfeer van molecuul A is gelijkmatig met vloeistofmoleculen gevuld. De resultante van alle cohaesiekrachten is dus NUL.

De attractiesfeer van molecuul B is NIET gelijkmatig met moleculen van dezelfde stof gevuld. Van de attractiesfeer van B steekt het deel I boven het vloeistofoppervlak uit. We verdelen de attractiesfeer van B in de delen I, II en III, waarbij I \neq II (zie fig.) De resultante van de cohaesiekrachten die de moleculen in III op molecuul B uitoefenen is NUL. De resultante van de cohaesiekrachten die de moleculen in II op molecuul B uitoefenen STAAT LOODRECHT OP

HET VLOEISTOFOPPERVLAK en is NAAR HET INWENDIGE VAN DE VLOEISTOF TOE gericht.

De resultante van de cohaesiekrachten die de moleculen in I op molecuul B uitoefenen is $\perp PQ$ naar het uitwendige van de vloeistof toe gericht, maar deze resultante kan verwaarloosd worden t.o.v. de resultante van de cohaesiekrachten van II, MITS het aantal moleculen in I te verwaarlozen klein is t.o.v. het aantal moleculen in II. Aan deze voorwaarde is onder normale omstandigheden altijd voldaan. (We zullen in hoofdstuk VI het geval beschouwen waarin NIET aan deze voorwaarde voldaan is).

Conclusie. Het molecuul B ondervindt van de moleculen uit zijn attractiesfeer een resulterende cohaesiekracht, die LOODRECHT OP HET VLOEISTOF-OPPERVLAK NAAR HET INWENDIGE VAN DE VLOEISTOF TOE gericht is.

Deze resulterende cohaesiekracht is groter naarmate deel II van de attractiesfeer groter is.

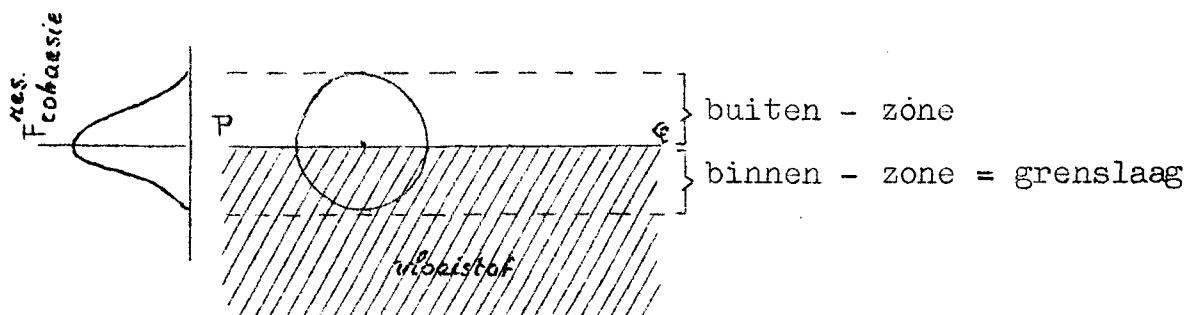
De attractiesfeer van molecuul C steekt voor de helft boven het vloeistofoppervlak uit. In dit geval is deel II van de attractiesfeer maximaal. De resultante van de cohaesiekrachten is dus ook maximaal.

Conclusie. Het molecuul C ondervindt van de moleculen uit zijn attractiesfeer een resulterende cohaesiekracht, die LOODRECHT OP HET VLOEISTOFOPPERVLAK NAAR HET INWENDIGE VAN DE VLOEISTOF TOE gericht is, en die groter is dan de resulterende cohaesiekracht op een ander vloeistofmolecuul in de buurt van het vloeistof-oppervlak.

De attractiesfeer van molecuul D komt nog voor een deel onder het vloeistof-oppervlak. Het molecuul D ondervindt dus van de vloeistof een cohaesiekracht die loodrecht op het vloeistof-oppervlak naar het inwendige van de vloeistof toe gericht is.

De attractiesfeer van molecuul E raakt aan het vloeistofoppervlak. Het molecuul E ondervindt dus geen cohaesiekracht meer van de vloeistof.

Conclusie uit punt 1)

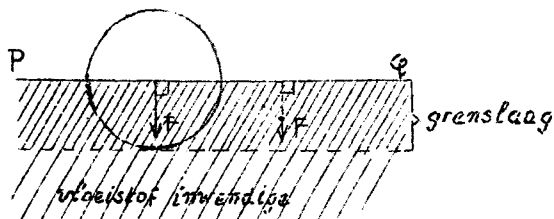


De cohaesie-krachten tussen de vloeistofmoleculen hebben tot gevolg, dat er aan weerskanten van het vloeistofoppervlak een krachtzone bestaat.

Op de dampmoleculen in de buiten-zone en op de vloeistofmoleculen in de binnen-zone werkt een resulterende cohaesie-kracht die loodrecht op het vloeistofoppervlak staat en naar het inwendige van de vloeistof gericht is. Deze resulterende cohaesiekracht is groter naarmate het betrokken molecuul zich dichter bij het oppervlak van de vloeistof bevindt.

punt 2) De GRENSLAAG VAN HET VLOEISTOFOPPERVLAK.

De binnen-zone (zie fig. blz. 99) noemt men de GRENSLAAG VAN HET VLOEISTOFOPPERVLAK. Met nadruk wijzen we er nogmaals op, dat een molecuul in de grenslaag een resulterende cohaesiekracht ondervindt, die:

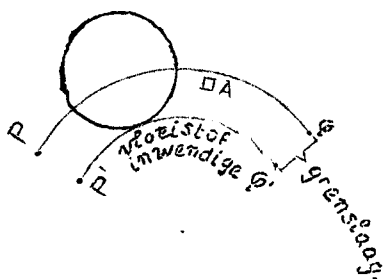


- 1°) ⊥ op het vloeistof-oppervlak en
- 2°) naar het inwendige van de vloeistof gericht is.

De dikte van de grenslaag is gelijk aan de straal van merkbare werking: de grenslaag kan onder geen enkele omstandigheid dikker of dunner worden!

punt 3) OPPERVLAKTE ENERGIE.

a)



In nevenstaande figuur stelt PQ een deel van een STATIONAIR vloeistofoppervlak voor.

We willen hiermee zeggen, dat de vorm van het oppervlak niet meer verandert. PQQ'P' is de bijbehorende grenslaag. Op de moleculen van deze grenslaag werken resulterende cohaesiekrachten die loodrecht op het oppervlak PQ staan en naar het inwendige van de hoeveelheid

vloeistof toe gericht zijn.

De moleculen in deze grenslaag zijn natuurlijk in beweging, en hun banen worden natuurlijk beïnvloed door de resulterende cohaesiekrachten. Daar het oppervlak stationair is ZAL HET AANTAL MOLECULEN DAT ZICH GEMIDDELD IN EEN WILLEKEURIG VOLUME ELEMENT (b.v. A, zie fig.) VAN DE GRENSLAAG BEVINDT ECHTER CONSTANT BLIJVEN.

De moleculen in het volume element A van de grenslaag hebben een bepaald A.v.P. ten opzichte van het vlak P'Q': wij zouden immers positieve arbeid moeten verrichten om deze moleculen vanaf het vlak P'Q' naar A toe te brengen.

Daar het aantal moleculen in A GEMIDDELD GENOMEN constant blijft, ZETELT IN HET VOLUME ELEMENT A DUS EEN CONSTATE HOEVEELHEID A.v.P. t.o.v. HET VLAK P'Q'.

Ditzelfde geldt voor IEDER volume element van de grenslaag: in ieder volume element van de grenslaag zetelt een bepaalde, voor dat element constante, hoeveelheid A.v.P. t.o.v. het vlak P'Q'. Door integreren kan men het TOTALE A.v.P. berekenen dat zetelt in de hele grenslaag van een gegeven vloeistof oppervlak.

CONCLUSIE. De grenslaag van een gegeven vloeistof oppervlak bevat een heel bepaalde hoeveelheid energie, die de vorm heeft van POTENTIELE ENERGIE.

- b) Vraag: De moleculen in het volume element A hebben t.g.v. de resulterende cohaesie-krachten een bepaald A.v.P. t.o.v. het vlak P'Q'. Hebben de moleculen in A nu dientengevolge een kleiner gemiddeld A.v.B. dan de moleculen van het vloeistof inwendige?

Antw.: Dit zou het geval zijn als de moleculen van de grenslaag vrij bewogen onder invloed van de resulterende cohaesiekrachten ALLEEN. Maar de moleculen van de grenslaag hebben ook nog een warmte-beweging.

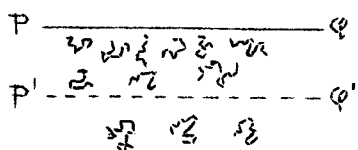
De moleculen van de grenslaag staan via het vlak P'Q' in onmiddellijk warmte contact met de moleculen van het vloeistof-inwendige.

Volgens de verdelingswet van Maxwell-Boltzmann zal er pas dan een evenwichtstoestand intreden als de moleculen in ieder volume element van de grenslaag gemiddeld hetzelfde A.v.B. hebben als de moleculen van het vloeistof-inwendige.

Zou dus om een of andere reden de temperatuur boven in de grenslaag lager zijn dan in het vloeistof-inwendige, dan zou er volgens de verdelingswet van Maxwell-Boltzmann zo lang warmte-energie vanuit het vloeistofinwendige naar de grenslaag stromen tot de temperatuur (en dus ook het gemiddeld A.v.B. der moleculen) in ieder volumelement van de grenslaag gelijk geworden is aan de temperatuur van het vloeistof-inwendige.

Conclusie. Als de evenwichtstoestand is ingetreden, is in ieder volume element van de grenslaag het gemiddeld A.v.B. der moleculen gelijk aan het gemiddeld A.v.B. van de moleculen in het inwendige van de vloeistof.

c) De moleculen in de grenslaag hebben dus DEZELFDE WARMTEBEWEGING



als de moleculen van het inwendige van de vloeistof: Ze hebben een gemiddeld A.v.B. en de naburige moleculen hebben t.o.v. ELKAAR een gemiddeld A.v.P. De in a) bedoelde potentiële energie die de moleculen van de grenslaag t.o.v. het vlak P'Q' hebben, is dus EXTRA potentiële energie: het is energie die de moleculen van de grenslaag WEL, maar de moleculen van het vloeistofinwendige NIET hebben.

Welnu: Deze EXTRA potentiële energie noemt men DE OPPERVLAKTE-ENERGIE van het gegeven vloeistof-oppervlak.

Definitie: Onder de OPPERVLAKTE ENERGIE van een gegeven vloeistofoppervlak verstaat men de energie die in de vorm van EXTRA potentiële energie zetelt in de grenslaag van het gegeven vloeistofoppervlak.

punt 4) Over de grootte van het vloeistofoppervlak in de stationaire toestand.

a) Het feit, dat de oppervlakte energie EXTRA POTENTIELE energie is, heeft een belangrijk gevolg voor de GROOTTE van een vloeistofoppervlak in de stationaire toestand. De natuur streeft er immers altijd naar om de potentiële energie tot een minimum te reduceren.

CONCLUSIE. De natuur streeft er naar om HET OPPERVLAK van een vloeistof zo klein mogelijk te maken.

b) Nadere beschouwing.

Zoals in punt 3c) als is aangeduid, hebben we in de grenslaag van een vloeistofoppervlak te doen met TWEE SOORTEN A.v.P. nl.:

1^o) het EXTRA A.v.P. dat de moleculen van de grenslaag (t.g.v. de resulterende cohaesie-krachten) hebben t.o.v. het inwendige van de vloeistof.

2^o) het gemiddelde A.v.P. dat de NABURIGE MOLECULEN in de grenslaag hebben TEN OPZICHTE VAN ELKAAR.

ad 1) De resulterende cohaesiekrachten zullen zoveel mogelijk moleculen uit de grenslaag naar het inwendige van de vloeistof brengen. Op deze wijze streeft de natuur er naar om de oppervlakte energie tot een minimum te beperken.

ad 2) Het gemiddeld A.v.P. dat de naburige moleculen t.o.v. elkaar hebben wordt bepaald door de temperatuur (en de druk op de vloeistof): Bij iedere temperatuur hebben de vloeistofmoleculen immers een heel bepaald gemiddeld A.v.B. en (bij een gegeven druk) ook een heel bepaald gemiddeld A.v.P. ten opzichte van hun naburen. De cohaesiekrachten tussen

de naburige vloeistofmoleculen maken het onmogelijk, dat het gemiddeld A.v.P. tussen de naburige moleculen een grotere waarde krijgt dan die welke past bij de gegeven temperatuur (en druk). Op deze wijze streeft de natuur er naar om het gemiddeld A.v.P. dat de naburige moleculen in de grenslaag t.o.v. elkaar hebben, zo klein mogelijk te houden.

We hebben in een grenslaag dus altijd te doen met deze TWEE strevingen.

Vraag. Uit de wiskunde weten we, dat, als twee lichamen hetzelfde VOLUME hebben, hun OPPERVIAKKEN nog geheel verschillend van grootte kunnen zijn.

Stel nu, dat van een gegeven volumehoeveelheid vloeistof het OPPERVIAK NIET DE KLEINSTE WAARDE HEEFT die dit (in de gegeven omstandigheden) kan hebben. Wat zal er dan gaan gebeuren?

Antw.: De resulterende, loodrecht op het oppervlak staande en naar het inwendige van de vloeistof toe gerichte cohaesie krachten op de moleculen van de grenslaag zullen er naar streven om zoveel mogelijk moleculen uit de grenslaag naar het inwendige van de vloeistof te trekken. (1) Maar het vertrek van moleculen uit de grenslaag zou het gemiddeld A.v.P. van de naburige moleculen in de grenslaag vergroten, zodat dan in de grenslaag het streven in actie komt om deze vergroting van het gemiddeld A.v.P. ongedaan te maken. (2)

Welnu: zolang het oppervlak nog niet minimaal is (voor de gegeven omstandigheden) kan aan de strevingen (1) en (2) TEGELIJKERTIJD voldaan worden ALS HET VLOEISTOFOPPERVIAK ZICH IN TANGENTIELE RICHTING SAMENTREKT. Dit zal dus gebeuren.

HET OPPERVIAK VAN DE VLOEISTOF ZAL DUS KLEINER WORDEN: de vloeistof zal daarbij MET BEHOUD VAN HAAR VOLUME van VORM veranderen; de vloeistof zal de vorm aannemen die past bij het kleinere volume.

Deze vormverandering, waarbij het VOLUME van de vloeistof CONSTANT blijft, maar het OPPERVIAK alsmaar KLEINER wordt, gaat door tot het oppervlak van de gegeven volume hoeveelheid vloeistof (onder de gegeven omstandigheden) niet meer kleiner KAN worden.

HEEFT HET OPPERVIAK DEZE MINIMUM WAARDE BEREIKT, DAN KAN AAN DE STREVINGEN (1) en (2) NIET MEER TEGELIJKERTIJD VOLDAAN WORDEN, OMDAT DEZE STREVINGEN ELKAAR DAN GAAN TEGENWERKEN. Bovendien zal het inwendige van de vloeistof er zich dan tegen gaan verzetten dat er nog moleculen uit de grenslaag naar het inwendige komen, want dat zou tot gevolg hebben dat het gemiddeld A.v.P. van de naburige moleculen in het inwendige kleiner werd dan de gegeven temperatuur (en druk) toelaat: de moleculen van het vloeistof inwendige stoten de moleculen die uit de grenslaag komen gewoon terug in de grenslaag, of gaan hun plaats in de grenslaag innemen.

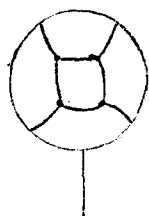
Vanaf dat ogenblik is de grenslaag dus stationair: in ieder volume element van de grenslaag blijft verder het aantal vloeistofmoleculen gemiddeld genomen constant; de resulterende cohaesiekrachten blijven dan nog wel werken, MAAR ZE VERRICHTEN DAN GEMIDDELD GENOMEN GEEN ARBEID MEER.

<p><u>CONCLUSIE:</u> DE NATUUR STREEFT ER NAAR OM HET OPPERVIAK VAN EEN VOLUME HOEVEELHEID VLOEISTOF ZO KLEIN MOGELIJK TE MAKEN.</p>

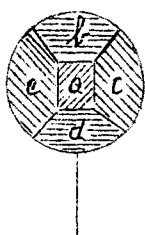
Opmerking: We kunnen ook zeggen, dat de natuur er naar streeft om een volume-hoeveelheid vloeistof DIE VORM te geven, waarin DE OPPERVLAKTE-ENERGIE MINIMAAL IS.

- c) Proeven die bewijzen, dat de natuur er INDERDAAD naar streeft om HET OPPERVLAK van een volume hoeveelheid vloeistof zo klein mogelijk te maken.

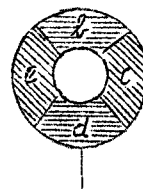
Proef I.



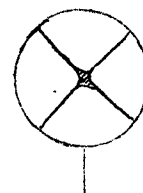
In een cirkelvormige koperdraad is met garen een net geknoopt. Het net hangt slap. Doop de cirkel even in zeepwater. In iedere maas van het net is dan een zeepVLIES gekomen.



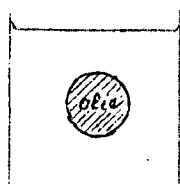
Prik a door →



Prik b, c, d en e door →



Proef II. De proef van PLATEAU.



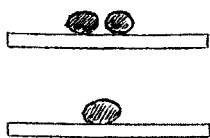
In een bekersglas brengt men een mengsel van water en alcohol waarvan de mengverhouding zò is, dat de soortelijke massa van het mengsel gelijk is aan de soortelijke massa van olie (bij de heersende temperatuur). Brengt men nu een hoeveelheid olie in dit mengsel, dan zal deze hoeveelheid olie in het mengsel ZWEVEN. Het

is dus, alsof de olie onttrokken is aan de werking van de zwaartekracht.

HET BLIJKT NU, DAT DE HOEVEELHEID OLIE DE BOLVORM AANNEEMT.

Wiskundig kan bewezen worden, dat het oppervlak van de hoeveelheid olie minimaal is als het oppervlak bolvormig is.

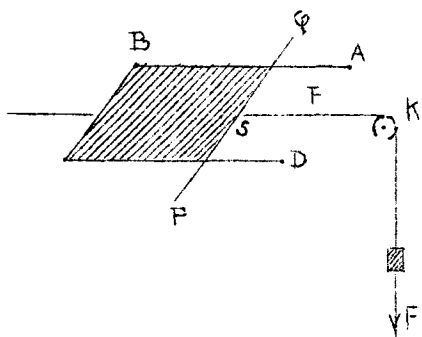
Proef III.



Op een glazen plaatje brengen we twee kwikdruppels. We schuiven de kwikdruppels naar elkaar toe tot de vloeistof oppervlakken contact met elkaar maken. Als dit contact bereikt is, trekken de twee druppels zich uit eigen beweging samen tot èèn druppel. Het volu-

me van deze nieuwe druppel is gelijk aan de som van de volumina van de gegeven druppels, maar het oppervlak van de nieuwe druppel is kleiner dan de som van de oppervlakken van de gegeven druppels.

Opmerking. De liggende kwikdruppels zijn niet bolvormig. Dit is toe te schrijven aan de werking van de zwaartekracht. Hun oppervlak is echter minimaal voor deze situatie.

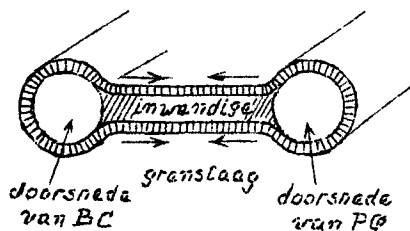
punt 5) De OPPERVLAKTE SPANNING.a) Proef.

ABCD is een U-vormige draad in horizontale stand. Op de benen AB en CD ligt // BC een zeer licht staafje PQ dat zonder wrijving over AB en CD kan bewegen.

Aan het midden S van PQ is een dunne zijden draad bevestigd die over een katrol K loopt (SK is horizontaal) Aan het andere uiteinde van de draad hangt een gewichtje van F Newton. Terwijl PQ wordt vastgehouden brengen we op het raam tussen BC en PQ een ZEEPVLIES aan (b.v. door ABCD, PQ even in zeepwater te dompelen).

Laten we nu PQ los, dan zien we:

- a) als F een heel bepaalde waarde F_0 heeft, blijft PQ in rust.
- b) is F KLEINER dan deze waarde F_0 , dan beweegt PQ naar links,
- c) is F GROTER dan deze waarde F_0 , dan beweegt PQ naar rechts, en wel zover tot het vlies kapot springt.

Verklaring.

Nevenstaande figuur stelt een loodrechte doorsnede // AB van het gespannen vlies voor.

Tengevolge van de ADHAESIE tussen de vloeistof en het metaal hecht de vloeistof zich aan het metaal. De zijden van het raam worden dus bedekt door een vloeistof-laagje. Daar door is het mogelijk, dat er in het raam een vloeistofvlies kan bestaan.

Welke krachten ondervindt het staafje PQ van het vloeistofvlies?

Antwoord: HET INWENDIGE van het vloeistofvlies hecht zich t.g.v. de adhaesie wel aan het staafje PQ vast, maar oefent verder op PQ geen kracht uit die PQ langs AB en CD doet bewegen.

Het inwendige van het vloeistofvlies heeft nu TWEE OPPERVLAKKEN en dus ook TWEE GRENSLAGEN. Zoals we in punt 4) uiteengezet hebben, streeft de natuur er naar om deze oppervlakken zo klein mogelijk te maken: de resulterende loodrecht op de vloeistofoppervlakken staande cohaesiekrachten zullen er naar streven om zoveel mogelijk moleculen uit de twee grenslagen naar het vloeistofinwendige te trekken (1); maar er kunnen alleen dan vloeistofmoleculen uit de grenslagen naar het inwendige van de vloeistof getrokken worden als het mogelijk is, dat de vloeistofoppervlakken zich in de tangentiële richtingen kunnen samentrekken. (2).

DE WERKING VAN DE RESULTERENDE COHAESIEKRACHTEN IN DE GRENSLAGEN HEEFT DUS TOT SECUNDAIR GEVOLG, DAT DE BEIDE MET PQ VERBONDEN GRENSLAGEN ZICH IN TANGENTIËLE RICHTING (dus \perp PQ) WILLEN SAMENTREKKEN: BEIDE GRENSLAGEN VAN HET GESPANNEN VLOEISTOFVLIES OEFENEN DUS OP PQ KRACHTEN UIT DIE LANGS DE VLOEISTOFOPPERVLAKKEN GERICHT ZIJN EN LOODRECHT OP PQ STAAN.

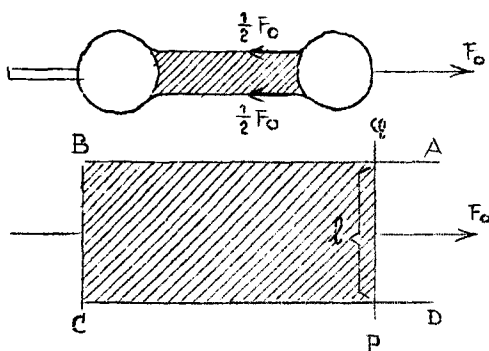
Om PQ op zijn plaats te houden moeten we dus op PQ een naar rechts (zie fig.) gerichte kracht F laten werken, DIE GELIJK IS AAN DE SOM VAN DE TWEE TANGENTIËLE KRIMP-KRACHTEN DIE DE TWEE GRENSLAGEN OP PQ UITOEFENEN.

F_0 heeft dus een heel bepaalde waarde (waarneming a)

Is $F < F_0$, dan beweegt PQ naar links (" b)

Is $F > F_0$, dan beweegt PQ naar rechts (" c)

Nadere beschouwing van het geval dat PQ in rust blijft.



F_0 is de kracht die het staafje PQ op zijn plaats houdt. Elk van de beide grenslagen oefent dus op PQ een kracht uit van $\frac{1}{2} F_0$ Newton, die langs het vloeistofoppervlak gericht is en loodrecht staat op PQ.

Elk van de beide grenslagen is over een lengte van l meter (zie fig.) met het staafje PQ verbonden. Elk van de beide grenslagen oefent dus per randstuk van l meter op PQ een kracht uit van $\frac{F_0}{2}$ Newton; PER METER van dit

randstuk wordt dus door elke grenslaag op PQ een kracht uitgeoefend van $\frac{F_0}{2l}$ Newton.

Deze PER GRENSLAAG PER METER van een randstuk berekende tangentiële krimpkracht noemt men de OPPERVLAKTE-SPANNING van deze vloeistof.

De oppervlakte spanning wordt aangeduid met de letter σ

Definitie. Onder de oppervlakte-spanning van een vloeistof verstaat men de grootte van de tangentiële krimpkracht in Newton, die door een grenslaag van deze vloeistof op een randstuk van 1 meter wordt uitgeoefend.

Vraag. Wat wil zeggen: $\sigma_{\text{alcohol}} = 0,022 \frac{\text{N}}{\text{m}}$?

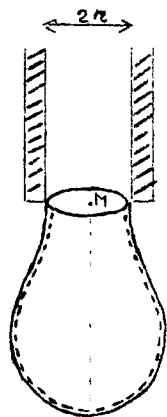
Antw.: Dit wil zeggen, dat een alcoholoppervlak per randstuk van 1 meter op deze rand een tangentiële krimpkracht uitoefent van 0,022 Newton.

Vraag. Hoe groot is F_0 voor een alcoholvlies waarbij $l = 1$ cm.

Antw.: $F_0 = 2 \times \frac{1}{100} \times 0,022$ Newton.

b) Bepaling van de oppervlakte-spanning met behulp van een DRUPPELPIPET.

N.B.



Een druppelpipet is een capillair buisje, dat onderaan vlak is afgeslepen. De capillaire buis is gevuld met de vloeistof waarvan men de oppervlaktenspanning wil bepalen.

Houdt men het buisje verticaal, dan druppelt de vloeistof uit het buisje.

We beschouwen de situatie vlak voordat een druppel zich van het buisje losmaakt en naar beneden valt.

Deze druppel wordt dan gedragen door oppervlakte spanning van de cirkel M, met straal r meter.

De druppel staat op het punt te vallen, als

$$2\pi r \cdot \sigma = m \cdot g$$

Hierin is m de massa van de druppel, en g de valversnelling.

We bepalen de massa m van de vallende druppel, door een geteld aantal (n) druppels in een schaalte, waarvan het gewicht bekend is, op te vangen, en het geheel te wegen. Dan is:

$$m = \frac{\text{gewicht van } n \text{ druppels}}{n}$$

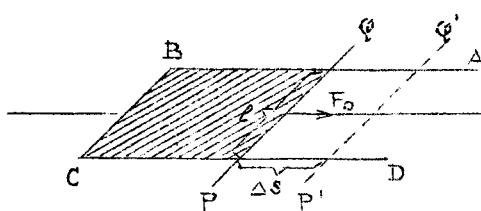
Zijn r en g bekend, dan kunnen we σ berekenen:

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi r} \quad \frac{\text{Newton}}{\text{meter}}$$

<u>Tabel.</u>	$\sigma_{\text{alcohol}} = 0,022 \frac{\text{N}}{\text{m}}$	$\sigma_{\text{kwik}} = 0,500 \frac{\text{N}}{\text{m}}$
	$\sigma_{\text{ether}} = 0,017 \frac{\text{N}}{\text{m}}$	$\sigma_{\text{water}} = 0,073 \frac{\text{N}}{\text{m}}$

Opmerkingen.

- α) Deze methode om σ te bepalen is nauwkeuriger dan de in a) besproken proef, omdat PQ en de katrol altijd enige wrijving hebben.
De in a) besproken proef is echter geschikt om tot het begrip oppervlaktespanning te komen.
- β) Een kleine hoeveelheid organische stof in water opgelost **VERLAAGT** in zeer hoge mate de oppervlaktespanning van water. In de medische wetenschap wordt de bepaling van de oppervlaktespanning toegepast bij het onderzoek van urine. De aanwezigheid van gal in de urine doet de oppervlaktespanning van urine sterk dalen. Een veel te kleine oppervlaktespanning van de urine wijst dus met zekerheid op een pathologisch proces (b.v. bij geelzucht). Kronig.
- γ) De oppervlaktespanning van een vloeistof is ook nog afhankelijk van de temperatuur van die vloeistof: bij stijgende temperatuur neemt σ AF.
Bij de kritische temperatuur is $\sigma = 0$. We gaan hier niet verder op in.

punt 6) Het verband tussen de oppervlaktespanning en de oppervlakte - energie.

We nemen nogmaals de opstelling van de in punt 5a) besproken proef.

Om het staafje PQ op zijn plaats te houden moeten we op PQ een naar rechts gerichte kracht F_0 Newton laten werken.

Hierbij is $F_0 = 2\ell\sigma$ Newton.

(Let wel: **TWEE** $\times \ell\sigma$. Er zijn immers **TWEE** grenslagen die aan PQ trekken!)

We doen nu het volgende: We nemen het staafje PQ vast en verschuiven dit over een stuk ΔS naar rechts, zodat het staafje in P'Q' komt. De vloeistof in het raam **KRIJGT DAARDOOR DUS EEN GROTER OPPERVLAK**. Daarna laten we het staafje PQ weer los, zodat dan de kracht F_0 weer alleen werkt.

Gevraagd a) Zal het staafje Pq ook nu op zijn plaats blijven?

Antwoord. De proef wijst uit, dat dezelfde kracht F_0 Newton het staafje op zijn nieuwe plaats houdt.

Conclusie: BIJ EEN VERGROTING VAN HET OPPERVLAK VAN EEN HOEVEELHEID VLOEISTOF, BLIJFT DE OPPERVLAKTESPANNING CONSTANT.

Gevraagd b) Hoe groot is de arbeid, die wij vanwege de op PQ werkende krimpkracht bij deze verplaatsing hebben verricht.

Antwoord. $W = F_0 \cdot \Delta S = 2 \cdot \ell \cdot \sigma \cdot \Delta S$ Joule.

Nu is $2 \cdot \ell \cdot \Delta S$ gelijk aan de **TOTALE** (boven en onder!) oppervlakte **VERMEERDERING** van de vloeistof = ΔO

Dus:

$$W = \sigma \cdot \Delta O \text{ Joule}$$

Gevraagd c) Waar is deze energie gebleven?

Antwoord. De vergroting van het oppervlak komt tot stand doordat moleculen van het vloeistof-inwendige naar het oppervlak getrokken worden. Bij deze vergroting van het oppervlak krijgt de gegeven hoeveelheid vloeistof dus een grotere grenslaag, DUS OOK MEER OPPERVLAKTE ENERGIE. Deze toename van de totale oppervlakteenergie moeten wij met onze arbeid bekostigen.

CONCLUSIE. DE ARBEID DIE WIJ BIJ DEZE VERPLAATSING VAN PQ VANWEGE DE KRIMPKRACHT MOETEN VERRICHTEN, VINDEN WE TERUG ALS VERMEERDERING VAN DE TOTALE OPPERVLAKTE ENERGIE ΔU_{opp} VAN DE GEGEVEN HOEVEELHEID VLOEISTOF.

Gevraagd d) Welke vergelijking kunnen we dus opstellen?

Antwoord.

$$W = \Delta U_{\text{opp.}}$$

$$\text{dus } \sigma \cdot \Delta O = \Delta U_{\text{opp.}}$$

$$\text{dus:}$$

$$\sigma = \frac{\Delta U_{\text{opp.}}}{\Delta O} \quad \frac{\text{Joule}}{\text{m}^2}$$

Gevraagd e) Waar is σ dus aan gelijk?

Antwoord: σ is dus gelijk aan de oppervlakte energie per m^2 .

N.B.

CONCLUSIE: DE OPPERVLAKTE-SPANNING VAN EEN VLOEISTOF IS GELIJK AAN DE OPPERVLAKTE-ENERGIE PER m^2 VAN HET VLOEISTOF-OPPERVLAK.

Gevraagd f) Kloppen de dimensies?

Antwoord. Volgens de vergelijking $\sigma = \frac{\Delta U_{\text{opp}}}{\Delta O}$, wordt σ uitgedrukt in $\frac{\text{Joule}}{\text{m}^2}$.

$$\text{Maar } 1 \frac{\text{Joule}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{Newton} \times \text{meter}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{Newton}}{\text{meter}}$$

In bovenstaande vergelijking heeft σ dus toch de dimensie van een kracht in Newton per randstuk van 1 meter.

Opgave: Gegeven: $\sigma_{\text{alcohol}} = 0,022 \frac{\text{N}}{\text{m}}$

Gevraagd: Hoeveel Joule arbeid moeten we verrichten om een alcohol-oppervlak met 3 cm^2 te vergroten?

Antwoord: $W = 0,022 \times 0,0003 \text{ Joule}$.

Opmerkingen.

- α) Uit het antwoord op vraag a) blijkt, dat bij vergroting van het oppervlak van een hoeveelheid vloeistof, de oppervlakte-spanning constant blijft. De nieuw gevormde grenslaag heeft dus dezelfde hoedanigheden als de oude grenslaag. Met nadruk wijzen we er dus op, dat bij de vergroting van een vloeistofoppervlak de grenslaag NIET dunner wordt of meer spanning krijgt: het is dus zeer fout om zich de grenslaag voor te stellen als een "elastisch vlies".

β) (alleen voor "fijnproevers")

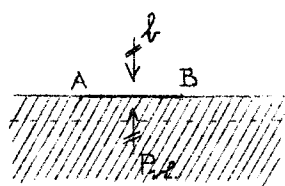
Als we bij bovenstaande proef PQ SNEL naar rechts trekken, zal het vlies in temperatuur dalen. Deze temperatuurdaling kan voorkomen worden door PQ zo langzaam naar rechts te bewegen,

dat de omgeving voldoende gelegenheid krijgt om zoveel warmte toe te voeren, dat de temperatuur van het vlies constant blijft.

Voorgaande bewijsvoering, dat $\sigma = \frac{\Delta U_{\text{opp}}}{\Delta O}$, is dus alleen exact als het staafje PQ QUASI-STATISCH naar rechts bewogen wordt.

Deel C: Het volume van een hoeveelheid vloeistof.

a) Oppervlakte druk (cohaesie-druk, binnendruk, attractiedruk).



AB is een vlakje van een vloeistofoppervlak. Dit vlakje ondervindt van de bovenkant de druk van de buitenlucht, en van de onderkant de druk van de vloeistofmoleculen.

Daar het vlakje AB in rust blijft, moeten deze drukken even groot zijn.

Hadden de moleculen van een vloeistof geen cohaesie, en was hun eigen volume te verwaarlozen, dan zou de druk van de vloeistof tegen de onderkant van AB gelijk zijn aan:

$$P = \frac{1}{3} L m \overline{v^2} \frac{N}{m^2}$$

Hierin is L het aantal vloeistofmoleculen per m^3 .

Rekent men deze druk uit voor de temperatuur 0°C , dan vindt men hiervoor waarden die liggen tussen 1000 en 10000 ATMOSFEER.

De in de grenslaag werkende resulterende cohaesie-krachten, die, zoals we gezien hebben, loodrecht op het vloeistofoppervlak staan en naar het inwendige van de vloeistof toe gericht zijn, moeten dus tot gevolg hebben, dat "de kinetische druk" van de vloeistofmoleculen tegen de onderkant van AB zo sterk afneemt, dat deze gereduceerd wordt tot de barometer-druk.

Het is dus, alsof de in de grenslaag werkende resulterende cohaesiekrachten een naar het inwendige van de vloeistof toe gerichte druk veroorzaken.

Deze druk noemt men oppervlaktedruk, cohaesiedruk, binnendruk of attractiedruk.

Dus:

$P_{\text{vloeistof tegen AB}} = \text{kinetische druk v.d. vloeistof} - \text{oppervlaktedruk}$
--

b) De hogere natuurkunde leert, dat:

$$\text{de kinetische druk van de vloeistof} = \frac{R^* \cdot T}{V - b} \frac{N}{m^2}$$

$$\text{en de oppervlakte-druk} = \frac{a}{V^2} \frac{N}{m^2}$$

Hierin is R^* de gasconstante voor een grammolecuul.

V het volume van een grammol. van de vloeistof,

b het totale eigen volume van de moleculen v.e. grammol.

a een constante voor een grammol. van de vloeistof.

Dus:

$P_{\text{vloeistof tegen AB}} = \frac{R^* \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \frac{N}{m^2}$

Deze vergelijking leert ons:

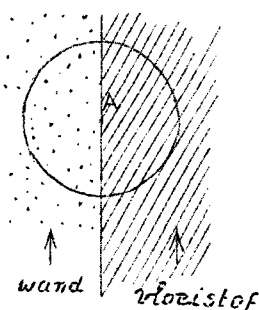
- 1°) Welke invloed de druk heeft op het volume PER GRAMMOLECUUL van een vloeistof,
- 2°) DAT EEN HOEVEELHEID VLOEISTOF BIJ VERWARMING ONDER CON-
STANTE DRUK MOET UITZETTEN.

Deel D. CAPILLAIRE WERKING - MENISCUS.

punt 1) Het gedrag van een vloeistof aan een wand.

a) ADHAESIE EN COHAESIE.

Tot nu toe hebben we alleen grenslaag verschijnselen be-
schouwd waarbij we alleen maar rekening behoeften te houden
met de cohaesiekrachten die de moleculen van een vloeistof op
elkaar uitoefenen.



We gaan nu het geval beschouwen, dat een
vloeistof in aanraking is met een wand. De
moleculen van de vloeistof en de moleculen
van de wand oefenen ook wederkerig aantrek-
kende krachten op elkaar uit.

Deze aantrekkende krachten tussen moleculen
van verschillende soort noemt men ADHAESIE
krachten.

In nevenstaande figuur stelt A een vloei-
stofmolecuul voor dat zich in het raakvlak
tussen een vloeistof en een wand bevindt.

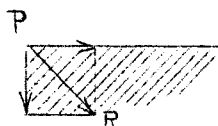
In het algemeen zal nu de RESULTERENDE AD-
HAESIE-KRACHT die het molecuul A ondervindt

van de moleculen van de wand NIET te verwaarlozen klein zijn
t.o.v. de RESULTERENDE COHAESIE KRACHT die molecuul A onder-
vindt van de moleculen van de vloeistof. In vele gevallen is
deze resulterende adhaesie kracht zelfs veel groter dan de re-
sulterende cohaesiekracht op A.

- b) Het gaat ons nu om de invloed die deze adhaesie heeft op de
VORM van een vloeistof-oppervlak in de buurt van een (verti-
cale) wand.

Zoals we in paragraaf 5 gezien hebben, streeft de natuur er
naar om het oppervlak van een vloeistof zo'n vorm te geven,
DAT DE OPPERVLAKTE ENERGIE MINIMAAL IS VOOR DE GEGEVEN SITUA-
TIE, EN HET OPPERVLAK DUS MINIMAAL IS VOOR DE GEGEVEN SITUATIE.

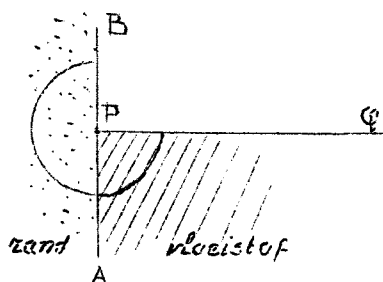
Welnu: Opdat een vloeistofoppervlak minimaal zal zijn IS NOOD
ZAKELIJK, DAT DE RESULTERENDE ATTRACTIE KRACHTEN DIE
WERKZAAM ZIJN OP DE MOLECULEN VAN DE GRENSLAAG OVERAL
LOODRECHT STAAN OP HET VLOEISTOF OPPERVLAK.



Immers, stonde de resulterende attractiekracht
R NIET loodrecht op het vloeistofoppervlak,
dan zou R een tangentiële component hebben,
met het gevolg, dat het oppervlak zich nog
in tangentiële richting kon samentrekken.

Conclusie: Als een vloeistofoppervlak stationair is, zal dit
oppervlak tot en met de rand zo'n vorm hebben, dat
de resulterende attractiekrachten in de grenslaag
tot en met de rand overal loodrecht staan op het
oppervlak.

- c) Mogelijke gevallen.

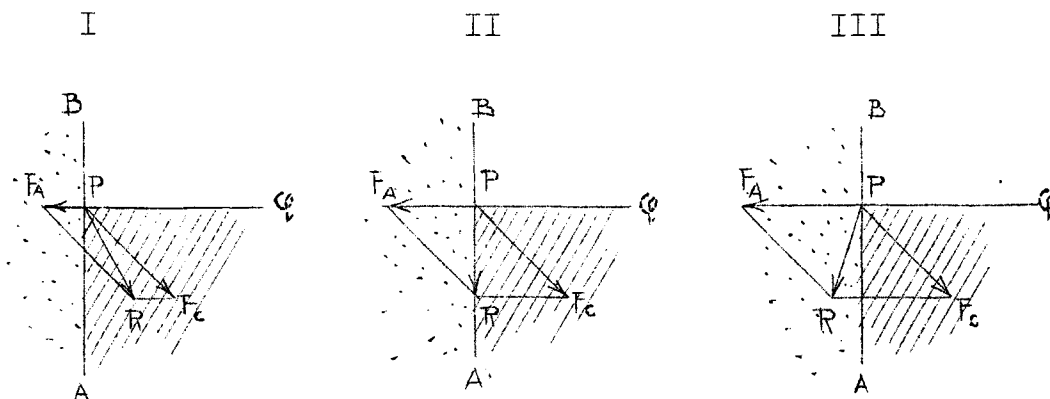


In nevenstaande figuur is AB een ver-
ticale wand en PQ een vloeistofopper-
vlak. We nemen even aan, dat het vloei-
stofoppervlak tot en met de rand hori-
zontaal is, en dus loodrecht staat op
AB.

In dit geval, ondervindt het randmole-
cuul P van de wand een adhaesiekracht
 F_A die horizontaal naar links gericht

is, en van de vloeistof een cohaesiekracht F_c die naar het inwendige van de vloeistof gericht is en een hoek van 45° maakt met PQ .

Er zijn nu DRIE mogelijkheden:



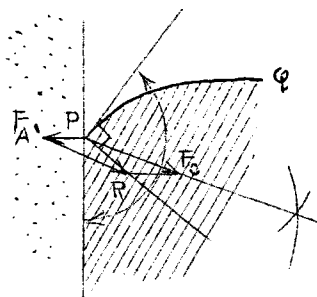
\vec{R} heeft een tangentiële component die van de wand AF gericht is.

$\vec{R} \perp$ vloeistofoppervlak.

\vec{R} heeft een tangentiële component die naar de wand TOE gericht is.

ad I Het randmolecuul P ondervindt dus een tangentiële kracht R_{tang} die van de wand AF gericht is, en zal dus langs het oppervlak naar rechts gaan bewegen. Ditzelfde geldt voor de vloeistofmoleculen in de omgeving van P.

Het oppervlak PQ is in de getekende stand dus NIET stationair: de vloeistof in de omgeving van P trekt zich van de wand terug, met het gevolg, dat het vloeistofoppervlak in de stationaire toestand een BOLLE meniscus zal hebben.



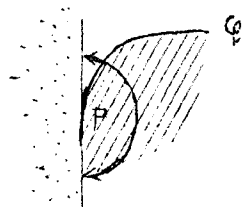
Het oppervlak PQ heeft in de stationaire toestand zo'n vorm, dat de dan op P werkende resulterende attractiekracht R loodrecht staat op het raakvlak in P aan het oppervlak. De hoek \angle noemt men de RANDHOEK. In het geval van een bolle meniscus is de randhoek dus STOMP. De werklijn van \vec{F}_c is de bissectrice van de randhoek.

Uit de figuur volgt dat $F_A < F_c$

Het oppervlak PQ heeft verder zo'n vorm, dat in ieder punt van de grenslaag de resulterende attractiekrachten op de moleculen in de grenslaag loodrecht staan op het oppervlak.

Vraag. In bovenstaand geval is de randhoek stomp, maar $< 180^\circ$. Is het ook mogelijk, dat de randhoek $= 180^\circ$?

Antw.: In dat geval, moet de resulterende adhaesiekracht op het randmolecuul P te verwaarlozen klein zijn t.o.v. F_c



In dat geval RAAKT het vloeistofoppervlak in het randpunt P aan de wand. Dit is bij benadering het geval bij kwik in een glazen vat. In dit geval zal de vloeistof de wand NIET bevochtigen.

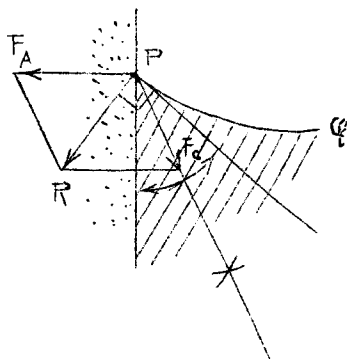
ad II Het randmolecuul P ondervindt nu GEEN kracht die langs het oppervlak gericht is, en zal dus ook niet langs het oppervlak bewegen: Het oppervlak PQ is nu in de getekende stand stationair.

De randhoek is nu dus RECHT.

Daar F_c een hoek van 45° maakt met het oppervlak, is nu

$$F_A = \frac{1}{2} F_c \sqrt{2}.$$

ad III Het randmolecuul P ondervindt nu een tangentiële kracht R_{tang} die naar de wand TOE gericht is. Hetzelfde geldt voor de vloeistofmoleculen in de omgeving van P. Het oppervlak PQ is in de getekende stand dus NIET stationair: de vloeistof in de omgeving van P wordt naar de rand toe gedreven, met het gevolg, dat het oppervlak in de stationaire toestand een HOLLE meniscus zal hebben.

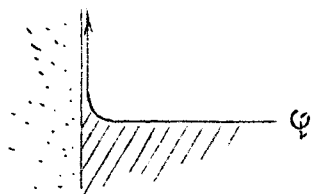


Het oppervlak PQ heeft in de stationaire toestand zo'n vorm, dat de dan op P werkende resulterende attractiekracht loodrecht staat op het raakvlak in P aan het vloeistofoppervlak. De randhoek is nu dus SCHERP. De werklijn van F_C is de bissectrice van deze randhoek. Uit de figuur volgt, dat nu $F_A > F_C$. Het oppervlak PQ heeft verder zo'n vorm, dat in ieder punt van de grenslaag de resulterende attractiekrachten op de moleculen in de grenslaag loodrecht staan op het oppervlak.

loodrecht staan op het oppervlak.

Vraag: In dit geval is de randhoek dus $< 90^\circ$.
Is het ook mogelijk, dat de randhoek $= 0^\circ$?

Antw.: In dit geval moet de cohaesiekracht op het randmolecuul P te verwaarlozen klein zijn t.o.v. de adhaesiekracht F_A .



In dat geval "kruipt" de vloeistof langs de wand omhoog, en zal de wand geheel met vloeistof bedekt worden. Dit gebeurt b.v. met petroleum in een glazen vat.

Eindconclusie uit de gevallen I, II en III

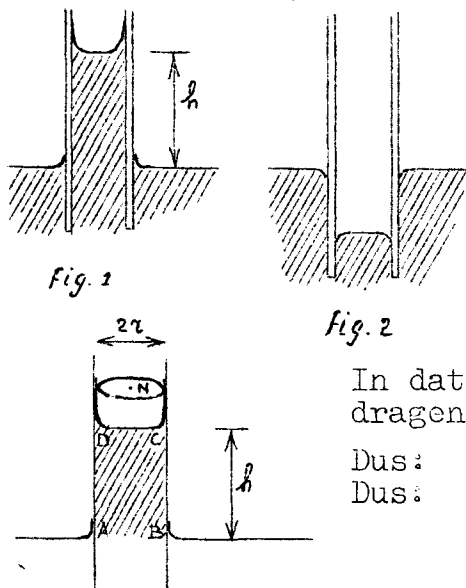
Geen adhaesie \rightarrow randhoek $180^\circ \rightarrow$ wand wordt NIET bevochtigd.

Geringe adhaesie \rightarrow randhoek STOMP

Sterkere adhaesie \rightarrow randhoek SCHERP

Zeer sterke adhaesie \rightarrow randhoek nul \rightarrow volledige bevochtiging.

punt 2) Stijging of daling van vloeistoffen in capillaire buisjes.



Steekt men een capillair buisje verticaal in een vloeistof, dan neemt men bij sterke adhaesie waar, dat de vloeistof tot een bepaalde hoogte in het capillaire buisje stijgt (fig.1); bij geringe adhaesie neemt men waar, dat het vloeistofoppervlak in het capillaire buisje een bepaald aantal cm. neergedrukt wordt.

We kunnen de capillaire stijging h in fig. 1 berekenen voor het geval dat de randhoek nul is.

In dat geval wordt de vloeistofkolom ABCD gedragen door oppervlaktespanning van σ

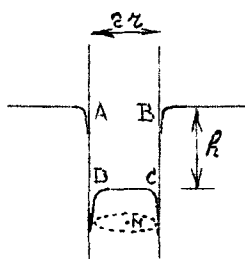
Dus: $2\pi r \cdot \sigma = \pi r^2 \cdot h \cdot S.g.$
Dus:

$$h = \frac{2\sigma}{r \cdot S.g} \text{ meter.}$$

Hierin is: σ de oppervlaktespanning in $\frac{N}{m}$
 r de straal van de cirkel in meter
 S de soortelijke massa in $\frac{kg^*}{m^3}$
 g de valversnelling in $\frac{m}{sec^2}$
 h de stijghoogte in meter.

We merken op, dat h omgekeerd evenredig is met r : Hoe smaller het buisje is, des te groter is de capillaire stijging.

Deze formule is ook geldig in het geval van fig. 2, mits de randhoek 180° is.



In dat geval is de oppervlakte kracht $2 \pi r \sigma$ immers gelijk aan het gewicht van de hoeveelheid vloeistof met volume ABCD.

Dus:

$$h = \frac{2\sigma}{r \cdot S \cdot g} \text{ meter.}$$

Hoe kleiner r is, des te groter is de capillaire neerdrukking. We zien hieruit, dat de capillaire krachten een vloeistof kunnen verhinderen in nauwe gaten en poriën te dringen.

Henric van Veldeke College
Maastricht.

§ 6. Werkelijke gassen.

punt 1) In hoofdstuk II hebben we al uitvoerig gehandeld over gassen. We hebben toen echter de gassen geïdealiseerd: we hebben toen aangenomen, dat de corpuscula van een gas PUNTVORMIG zijn, dus ZELF geen volume hebben, en GEEN COHAESIE KRACHTEN op elkaar uitoefenen.

We zullen in deze paragraaf de gassen beschouwen zoals ze in werkelijkheid zijn.

Uit de eerste ronde weten we, dat de gasfase slechts een aggregatie-toestand is van een stof. (In hoofdstuk VI komen we hier uitvoerig op terug).

De corpuscula van een gas hebben dus ook een eigen volume (zie tabel blz. 63), en ze hebben ook een attractiesfeer, zodat de corpuscula van een gas cohaesie-krachten op elkaar uitoefenen wanneer hun onderlinge afstand kleiner is dan de straal van merkbare werking.

Het wezenlijke van de gasfase bestaat echter hierin, dat de corpuscula van een gas gemiddeld zoveel A.v.B. hebben, DAT ZE ELKAAR NIET IN ELKAARS ATTRACTIE-SFEER KUNNEN HOUDEN. Om deze reden doorkruisen de corpuscula van een hoeveelheid gas de gehele ruimte die aan het gas geboden wordt.

Daarom is het ook mogelijk om een gas 'te verdunnen'.

CONCLUSIE. De corpuscula van een gas hebben zelf ook een volume; ze oefenen cohaesie-krachten op elkaar uit wanneer hun onderlinge afstand kleiner is dan de straal van merkbare werking.

TUSSEN DE CORPUSCULA VAN EEN GAS BESTAAT ECHTER GEEN SAMENHANG.

punt 2) Behoudens zeer byzondere omstandigheden bestaan de corpuscula van een gas uit MOLECULEN.

De bedoelde zeer byzondere omstandigheden zullen in de electriciteitsleer behandeld worden. Het zijn de omstandigheden dat een gas is opgesloten in een ontladingsbuis; of dat een gas, dat zich tussen de platen van een condensator met hoge voltage bevindt, bestraald wordt met b.v. röntgenstralen; of dat een gas zo sterk verhit wordt dat het licht gaat uitzenden (gloeiende gassen), enz. In deze gevallen krijgen we te doen met atomen en ionen.

Daar wij in de warmteleer de gassen alleen beschouwen onder omstandigheden dat er GEEN MOLECULAIRE REACTIES plaats hebben, vallen bovengenoemde bijzondere omstandigheden nu buiten onze beschouwing.

Conclusie: Voor zover wij de gassen in de warmteleer beschouwen, bestaan de corpuscula van de gassen uit MOLECULEN.

punt 3) De moleculen van een afgesloten hoeveelheid gas bewegen luk-raak door elkaar overeenkomstig de verdelingswet van Maxwell-Boltzmann.

Behalve TRANSLATIE-bewegingen voeren de moleculen ook ROTATIE-bewegingen uit om hun zwaartepunt. Bovendien zullen de atomen in de moleculen nog trillende bewegingen t.o.v. elkaar uitvoeren. enz.

Met nadruk wijzen we er nogmaals op, dat de statistische theorie van Maxwell-Boltzmann uitdrukkelijk leert, DAT DE TEMPERATUUR VAN HET GAS ALLEEN BEPAALD WORDT DOOR DE GEMIDDELDE TRANSLATIE-ENERGIE (dit is $\frac{1}{2} m\bar{v}^2$) VAN DE MOLECULEN VAN HET GAS, overeenkomstig de formule:

$$\frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \text{ Joule.}$$

punt 4) Over de gemiddelde afstand tussen de naburige moleculen van een gas bij 0° en 76 cm.

Een grammelecuul van een gas heeft bij 0° en 76 cm. een volume van $22,4 \text{ dm}^3 = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Een grammelecuul bevat $6,02 \cdot 10^{23}$ moleculen. Hieruit volgt, dat het aantal gasmoleculen in èèn m^3 bij 0° en 76 cm. gelijk is aan:

$$\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{22,4 \cdot 10^{-3}} = 2,7 \cdot 10^{25} \quad \text{Dit aantal noemt men het getal van LOSCHMIDT.}$$

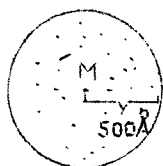
De straal van merkbare werking van een molecuul is ongeveer 500 Å.

Het volume van de attractie-sfeer van een molecuul is dus ongeveer

$$\frac{4}{3} \pi (500 \cdot 10^{-10})^3 \text{ m}^3 = 5,2 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3.$$

Het aantal gasmoleculen in een attractiesfeer van een molecuul is dus bij 0° en 76 cm. ongeveer gelijk aan:

$$5,2 \cdot 10^{-22} \cdot 2,7 \cdot 10^{25} = 1,4 \cdot 10^4$$

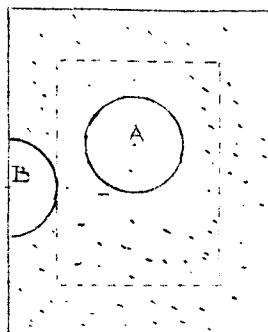


Bij 0° en 76 cm. bevinden zich in de attractie-sfeer van een gasmolecuul dus gemiddeld nog ongeveer 14000 andere moleculen. Dit aantal is natuurlijk veel kleiner dan het aantal moleculen dat zich in de vlocibare fase in de attractiesfeer van een molecuul bevindt.

Uit deze berekening blijkt echter, dat de gemiddelde afstand tussen de naburige gasmoleculen bij 0° en 76 cm. ook veel kleiner is dan de straal van merkbare werking. Bij een niet zeer verdund gas zullen de cohaesiekrachten tussen de gasmoleculen dus ook een rol spelen bij de gedragingen van het gas.

Conclusie. Bij 0° en 76 cm. is de gemiddelde afstand tussen de naburige moleculen van een gas veel kleiner dan de straal van merkbare werking. Hoewel er geen samenhang bestaat tussen de moleculen van een gas, zullen de cohaesiekrachten tussen de moleculen van een niet zeer verdund gas toch een rol spelen bij de gedragingen van een afgesloten hoeveelheid gas.

punt 5) Of een afgesloten hoeveelheid gas ook een oppervlaktedruk (cohaesiedruk) heeft?



Nevenstaande figuur stelt een afgesloten hoeveelheid van een niet zeer verdund gas voor.

Het molecuul A waarvan de attractiesfeer zich geheel in het inwendige van de gasmassa bevindt, wordt gemiddeld genomen gelijkmatig door andere gasmoleculen omringd.

Het molecuul A ondervindt dus van de andere moleculen die zich momenteel in zijn attractie-sfeer bevinden gemiddeld genomen geen resulterende cohaesiekracht.

Het molecuul B ondervindt van de andere gasmoleculen WEL een resulterende cohaesiekracht, die loodrecht staat op de wand van

het vat en naar het inwendige van de gasmassa gericht is.

DE AFGESLOTEN HOEVEELHEID GAS HEEFT DUS OOK EEN GRENSLAAG: de gasmoleculen die zich momenteel binnen deze grenslaag bevinden, ondervinden van de gasmoleculen een resulterende cohaesiekracht die loodrecht staat op de wand en naar het gas-inwendige toe gericht is.

De druk van het afgesloten gas tegen de wand van het vat is dus KLEINER dan de druk die deze hoeveelheid gas bij deze temperatuur zou gehad hebben als de moleculen van het gas geen cohesie krachten op elkaar uitoefenden.

Ten gevolge van de cohesiekrachten tussen de gasmoleculen is de druk van het gas tegen de wand dus kleiner dan de kinetische druk.

Analoog aan de formule bij de vloeistoffen (blz 108) kunnen we dus zeggen:

$$P_{\text{gas}} = \text{kinetische druk} - \text{oppervl.druk.}$$

punt 6) De vergelijking van VAN DER WAALS.

Johannes Diderik van der Waals; 1837-1923; was een zelf-made man; eerst onderwijzer, behaalde middelbare actes en werd op 26 jarige leeftijd leraar; promoveerde op 36-jarige leeftijd op een dissertatie getiteld "Over de continuïteit van de gas- en vloeistof toestand" en was met èèn slag beroemd; in 1876 hoogleraar te Amsterdam; twee jaar voor zijn emeritaat kreeg hij de nobel prijs; als docent had hij zijns gelijke niet.

Opgave I.

$V \text{ m}^3$
T°
$N \text{ mol.}$

Gegeven: In een cilinder, volume $V \text{ m}^3$ bevindt zich bij $T^\circ \text{ K}$ een afgesloten hoeveelheid van een IDEEAAL gas.

Gevraagd: Een formule voor de druk van het afgesloten gas, als functie van V en T .

Opl.:
$$P = \frac{R_{\text{H}} \cdot T}{V} \frac{N}{\text{m}^2}$$

Opgave II.

Gegeven: In een cilinder volume $V \text{ m}^3$ bevinden zich bij $T^\circ \text{ K}$, N moleculen van een gas waarvan DE MOLECULEN WEL VOLUME HEBBEN, maar waarvan de moleculen GEEN COHAESIE-KRACHTEN op elkaar uitoefenen.

Gevr.: Een formule voor de druk van het afgesloten gas, als functie van V en T .

Opl.: Ieder molecuul heeft dus een volume. Stel, dat de gegeven N moleculen SAMEN een volume hebben van $b \text{ m}^3$.
De gegeven N moleculen hebben dan in de cilinder met volume $V \text{ m}^3$ een bewegingsruimte van $(V - b) \text{ m}^3$.
De druk van het afgesloten gas is bij de gegeven temperatuur dus gelijk aan de druk die N moleculen van een IDEEAAL gas met hetzelfde molecuulgewicht bij deze temperatuur zouden hebben ALS HET VOLUME $(V - b) \text{ m}^3$ was.
Dus:

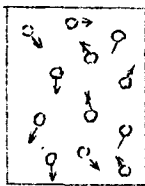
$$P_{\text{gegeven gas}} = \frac{R_{\text{H}} \cdot T}{V - b} \frac{N}{\text{m}^2}$$

Opgave III.

Gegeven: In een cilinder met volume $V \text{ m}^3$ bevinden zich bij $T^\circ \text{ K}$ N moleculen van een gas waarvan de moleculen volume hebben EN OOK COHAESIE KRACHTEN OP ELKAAR UITOEFENEN.

Gevraagd: Een formule voor de druk van het afgesloten gas.

Oplossing: De moleculen waarvan de attractiesfeer zich geheel in het inwendige van het gas bevindt, ondervinden gemiddeld genomen GEEN resulterende cohesiekracht. Van der Waals neemt nu aan, dat deze moleculen bewegen ALSOF ER GEEN COHESIE-KRACHTEN WAREN.



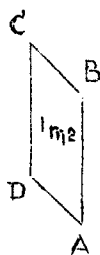
Was er geen grenslaag, dan zou het afgesloten gas dus de druk hebben:

$$P = \frac{R_H \cdot T}{V - b} \frac{N}{m^2} \quad (1)$$

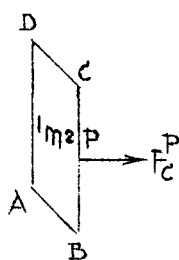
Het gas heeft echter wel een grenslaag, zodat de druk kleiner zal zijn als formule (1) aangeeft.

Van der Waals verwaarloost nu de dikte van de grenslaag.

In dat geval is het bedrag waarmee de druk van formule (1) moet verminderd worden, gelijk aan de resultante van de resulterende cohesiekrachten die op de moleculen werken die op ieder ogenblik met 1 m² van de wand in aanraking zijn.



Is P een molecuul dat op een bepaald ogenblik met de wand in aanraking is, dan ondervindt P een resulterende cohesiekracht F_c Newton.



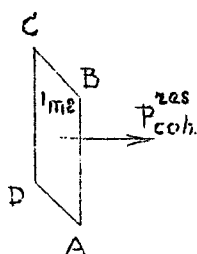
F_c is. 1^o) afhankelijk van de SOORT van het gas.

2^o) recht evenredig met HET AANTAL GASMOLECULEN PER M³, want zou dit aantal b.v. 2 x zo groot worden, dan zouden er 2 x zo veel even grote krachten op P werken, zodat de resultante ook 2 x zo groot zou zijn.

Conclusie:

$$F_c^P = \boxed{\text{factor}} \cdot \frac{N}{V} \text{ Newton.}$$

Het aantal moleculen, dat op ieder ogenblik met 1 m² van de wand in aanraking is, is ook recht evenredig met het aantal moleculen per m³. Want als dit aantal b.v. 2 x zo groot is, dan zullen er op ieder ogenblik 2 x zo veel moleculen tegen de wand botsen.



Dus: aantal mol. in ABCD = $\boxed{\text{getal}} \cdot \frac{N}{V}$

Nus is: $P_{coh}^{res} = \text{aantal mol. in ABCD} \times F_c^{per mol.}$

Dus: $P_{coh}^{res} = \boxed{\text{getal}} \cdot \frac{N}{V} \cdot \boxed{\text{factor}} \cdot \frac{N}{V}$

Dus $P_{coh}^{res} = \frac{\alpha N^2}{V^2} = \frac{a}{V^2} \frac{\text{Newton}}{m^2}$

De druk uit formule (1) moet dus verminderd worden met het bedrag $\frac{a}{V^2}$

Conclusie:

zie blz. 116.

Conclusie:

$$P = \frac{R_{\text{H}} \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \frac{N}{m^2}$$

N.B.

Hierin is b het volume van de moleculen, en a een factor die afhangt van de soort van het gas en van het aantal moleculen.

Dit is de beroemde BENADERINGSFORMULE van VAN DER WAALS.

Meestal schrijft men deze formule in de vorm:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = R_{\text{H}} \cdot T \quad \text{Joule.} \quad R_{\text{H}} = \frac{M}{M^*} \cdot R^* \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$$

In deze vorm geschreven blijkt de formule van Van der Waals een correctie te zijn van de wet van Boyle - Gay - Lussac.

Opmerkingen.

- a) In de tabellen vindt men de waarden van a en b voor èèn gram-molecuul van het gas. V is dan het volume in m^3 van een gram-molecuul van het afgesloten gas bij de spanning $P \frac{N}{\text{m}^2}$ en de temperatuur $T^\circ \text{K}$.

Voor lucht: $a = 0,135$; $b = 36,6 \cdot 10^{-6}$

waterstof: $a = 0,0246$; $b = 26,7 \cdot 10^{-6}$

- b) Hoewel de formule van Van der Waals een BENADERINGSFORMULE is, heeft ze de natuurkunde in belangrijke mate vooruit geholpen.

Zo kunnen b.v. de op blz. 17 vermelde, experimenteel gevonden afwijkingen van de wet van Boyle gemakkelijk uit de formule van Van der Waals worden afgelezen.

Immers:

$$P \cdot V = \frac{R_{\text{H}} \cdot T}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{V} \quad \text{Joule.}$$

Hieruit volgt: 1^o) Het product $P \cdot V$ is NIET constant, als men het volume van een afgesloten hoeveelheid gas verandert onder constante temperatuur.

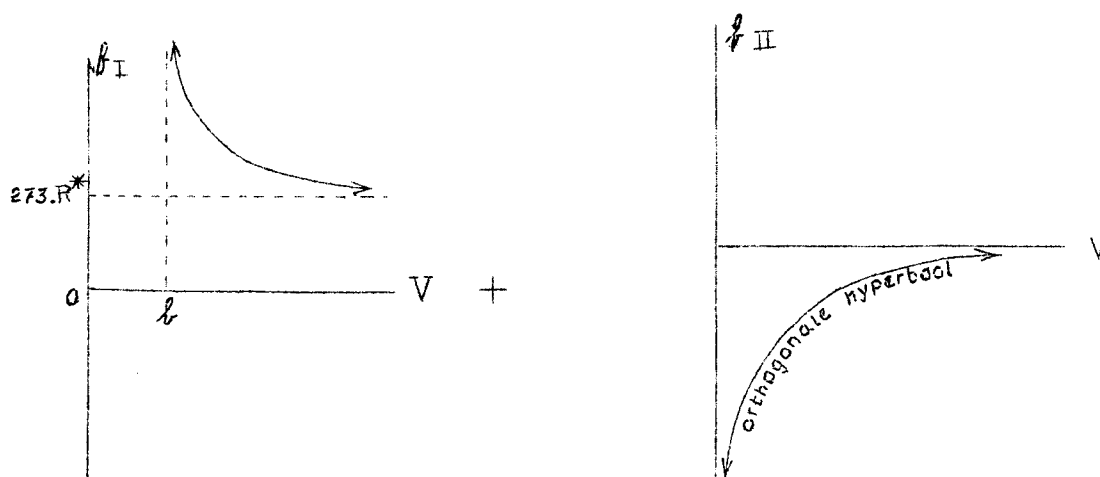
2^o) Het product $P \cdot V$ zal bij volume verkleining onder constante temperatuur:

- α) t.g.v. de cohaesiekrachten willen **AFNEMEN**
- β) t.g.v. het **EIGEN VOLUME** van de gasmoleculen willen **TOENEMEN**.

Gevraagd: De grafiek van $P \cdot V$ als functie van het volume V van een gram-molecuul van een gas bij 0°C .

Oplossing: Deze grafiek is de superpositie van twee functies n.l.:

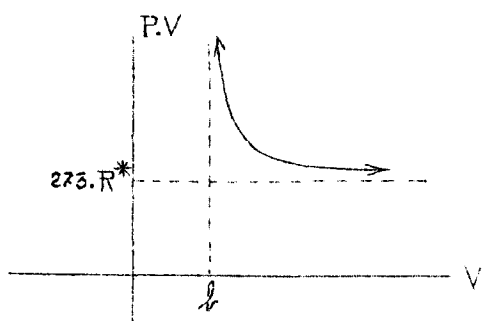
$$f_{\text{I}} = \frac{273R^*}{1 - \frac{b}{V}} \quad \text{en} \quad f_{\text{II}} = - \frac{a}{V}$$



Resulterende grafiek.

Bij gassen met grote moleculen en kleine cohaesie zal f_I domineren.

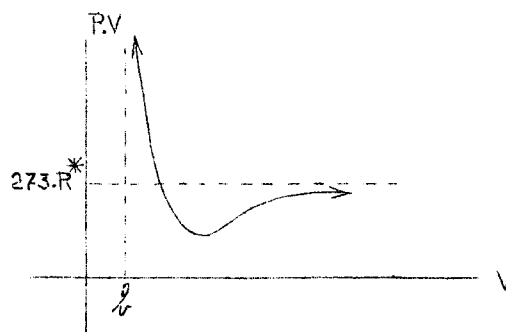
De resulterende grafiek wordt dan:



Let er op, dat P.V. voor ieder volume groter is dan $273.R^*$

Bij waterstof (kleine moleculen) overheerst aanvankelijk f_{II} .

De resulterende grafiek wordt dan:



Let er op, P.V. bij voldoende groot volume kleiner is dan $273.R^*$

Binnen de voor ons geldende nauwkeurigheidsgrenzen vallen deze theoretisch afgeleide grafieken samen met de experimenteel gevonden grafieken.

N.B. c) Daar de moleculen in het inwendige van een VLOEISTOF ook gemiddeld genomen geen resulterende cohaesiekracht ondervinden, IS DE FORMULE van VAN DER WAALS OOK ALS BENADERINGS-FORMULE GELDIG VOOR EEN VLOEISTOF.

P is dan de druk die van buitenaf op de vloeistof wordt uitgeoefend.

CONCLUSIE: DE FORMULE VAN VAN DER WAALS GEEFT (bij benadering) HET VERBAND AAN TUSSEN DE SPANNING, HET VOLUME EN DE ABSOLUTE TEMPERATUUR VAN:

1°) EEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID GAS

2°) EEN GEGEVEN GEWICHTSHOEVEELHEID VLOEISTOF.

Overzicht van Hoofdstuk III.

Dit hoofdstuk handelt over de bouw van de vaste stoffen, vloeistoffen en gassen.

Dit hoofdstuk is belangrijk voor het algemene inzicht in de natuurkunde.

We geven hier een overzicht van de onderdelen die uit dit hoofdstuk voor het eindexamen gekend moeten worden. De onderdelen die niet in dit overzicht vermeld worden zijn facultatief; ze werden bij de stofbehandeling opgenomen om de samenhang en de volledigheid te waarborgen.

Par.	Onderwerp.	Onderdelen.	Aantekening.
§ 1	Deelbaarheid van de stof.	punt 1) Argument I, II, III punt 2) _____ punt 3) Bepaling afmetingen van de moleculen. I vrije wegl. II _____ III _____ IV olie-laag	Voor 5 β alleen arg. I. zie electriciteitsleer. alleen de idee, geen form. zie electriciteitsleer. " " " BELANGRIJK.
§ 2	Corpuscula in beweging	I Diffusie-versch. II Osmose. III BROWNBEGING punten 1, 2, 3, 4, 5, 6.	Speciaal diff. door por. wand. (blz. 75) Tot aan nadere besch. <u>ZEER BELANGRIJK</u> : Het verschijnsel moet nauwkeurig verklaard kunnen worden. Het meest belangrijk is punt 5: de Br. bew. als KWANTITATIEF bewijs voor de juistheid van de statistische theorie; mogelijkheid om N^* te bepalen. (Geen formule).
§ 3	Wederkerige krachtwerking	punt 1) neutr. mol. zonder sch. werking punten 2, 3, 4. punt 5) Geval I Geval II ook de nadere beschouwing.	Tot nadere beschouwing. Alleen de idee $\frac{Rom}{sta} \frac{ga}{ga}$ Zeer belangrijk voor het alg. inzicht: gem. A.v.B. gem. A.v.P.
§ 4	Vaste stoffen.	punt 1) Kristal punt 2) elektrolyten; metalen; andere stoffen. punt 3) _____	Speciaal b) Bij verwarming neemt ZOWEL gem. a.v.B. als A.v.P. toe.

Par.	Onderwerp.	Onderdelen.	Aantekening.
§ 5	Vloeistoffen	<p><u>Deel A:</u> Het inwendige punten 1,2,3,4,5,6,7. <u>Deel B:</u> Vl. oppervlak. punten 1,2,3,4.</p> <p>punt 5) Opp.spanning. punt 6) $\sigma = \frac{\Delta U_{opp}}{\Delta O}$</p> <p><u>Deel C:</u> Volume <u>Deel D:</u> Capill. werking. punt 1) hol, bol. punt 2) Stijging.</p>	<p>Zeer belangrijk: De natuur streeft er naar om een hoeveelheid vloeistof die VORM te geven waarin de oppervlakteenergie minimaal is. ZEER BELANGRIJK.</p> <p>Alleen de idec. BELANGRIJK. Alleen de idee, geen formule.</p>
§ 6	Werkelijke gassen.	<p>punten 1,2,3,4,5. punt 6) Van der Waals</p>	<p>Alleen de formule kennen, BENADERINGSFORMULE!</p>

Hoofdstuk IV.

C A L O R I M E T R I E.

Het onderwerp calorimetrie hebben we, wat betreft de formules en de werkwijze bij het oplossen van de sommen, in de eerste ronde volledig behandeld. Dit onderwerp maakt altijd deel uit van de eind-examen-stof.

We geven nu nog enkele aanvullingen.

punt 1) De WETENSCHAPPELIJKE definitie van EEN CALORIE.

Het begrip HOE - VEEL - HEID WARMTE is in 1747 ingevoerd door Georg Wilhelm Richmann (1711 - 1755, lid van de Petersb.acad.)

De EENHEID VAN HOE - VEEL - HEID WARMTE heet EEN CALORIE. In de eerste ronde hebben we de calorie gedefinieerd als DE HOEVEELHEID WARMTE DIE NODIG IS OM èèn GRAM WATER èèn GRAAD IN TEMPERATUUR TE DOEN STIJGEN.

Volgens deze definitie doet het niets ter zake "waar deze graad ligt op de thermometer", m.a.w. volgens deze definitie is er voor de verwarming van èèn gram water van b.v. $7^{\circ} \rightarrow 8^{\circ} \text{ C.}$ evenveel warmte nodig als voor de verwarming van $63^{\circ} \rightarrow 64^{\circ} \text{ C.}$

Nauwkeurige metingen wijzen echter uit, dat dit NIET het geval is: de hoeveelheid warmte die nodig is om èèn gram water te verwarmen van $t^{\circ} \rightarrow (t+1)^{\circ} \text{ C.}$ blijkt wel degelijk af te hangen van de begintemperatuur t .

Bovenstaande definitie van een calorie is dus niet wetenschappelijk: er moet bij gezegd worden WAAR DIE GRAAD LIGT OP DE THERMOMETER. Men is, om redenen die hier verder buiten beschouwing blijven, overeen gekomen voor dit temperatuursinterval te nemen: $14,5^{\circ} \rightarrow 15,5^{\circ} \text{ C.}$

De WETENSCHAPPELIJKE definitie van EEN CALORIE luidt dus:

<p>EEN CALORIE IS DE HOE - VEEL - HEID WARMTE DIE NODIG IS OM EEN GRAMMASSA W A T E R TE VERWARMEN VAN $14,5^{\circ} \text{ C}$ TOT $15,5^{\circ} \text{ C.}$</p>

Opmerking. Bij de sommen doen we alsof het niets ter zake doet waar deze graad ligt op de thermometer. Om m GRAM water te verwarmen van $t_1 \rightarrow t_2$ zijn dus nodig:

$$Q = m \times (t_2 - t_1) \times 1 \text{ cal.}$$

punt 2) De SOORTELIJKE WARMTE van vaste stoffen en vloeistoffen.

Het begrip soortelijke warmte werd in 1762 ingevoerd door JOSEPH BLACK (1728 - 1799; hoogleraar in de Chemie, eerst te Glasgow en later te Edinburg.)

JOHAN KARL WILCKE (1732 - 1796; geb. te Weimar; secretaris van de Academie van Stokholm) deed in 1772 de eerste proef-ondervindelijke bepalingen van de soortelijke warmte.

Definitie. De soortelijke warmte van een stof is het aantal calorieën dat nodig is om EEN GRAM van die stof EEN GRAAD (Celsius) in temperatuur te doen stijgen.

De soortelijke warmte wordt aangeduid door de letter C.

De DIMENSIE van de soortelijke warmte is: $\frac{\text{cal}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}}$

Opmerkingen: a) Bovenstaande definitie suggereert, dat de soortelijke warmte van een stof bij iedere temperatuur dezelfde waarde heeft.

In werkelijkheid is de soortelijke warmte een functie van de temperatuur. Bij wetenschappelijk nauwkeurige berekeningen moet men dus met behulp van de INTEGRAL REKENING het aantal calorieën berekenen dat nodig is om m gram van een stof te verwarmen van $t_1 \rightarrow t_2$. Dan is dus:

$$Q = m \int_{t_1}^{t_2} C dt \text{ cal.}$$

b) Bij de sommen doen we alsof de soortelijke warmte van een stof bij iedere temperatuur dezelfde waarde heeft.

Om m gram van een stof met soortelijke w. C $\frac{\text{cal.}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}}$ te verwarmen van $t_1 \rightarrow t_2$ zijn dus nodig:

$$Q = m \times C \times (t_2 - t_1) \text{ cal.}$$

c) Tot nu toe hebben we alleen gesproken over de soortelijke warmte van vaste stoffen en vloeistoffen. In het volgende hoofdstuk zullen we het begrip soortelijke warmte ook op GASSEN toepassen.

punt 3) De WARMTE CAPACITEIT van een CALORIMETER. (zie eerste ronde)

punt 4) De WARMTE BALANS. (Zie eerste ronde)

punt 5) Vraag: Beschrijf een proef ter bepaling van de warmtecapaciteit van een calorimeter.

Vraag: Beschrijf een proef ter bepaling van de soortelijke warmte van een vaste stof of een vloeistof.

punt 6) Opgave. Gegeven: Twee bolletjes A en B van verschillend metaal hebben hetzelfde volume en dezelfde temperatuur (b.v. 30°).

Men brengt elk van deze bolletjes in een afzonderlijke calorimeter. De calorimeters hebben dezelfde warmte-capaciteit en zijn gevuld met eenzelfde gewichtshoeveelheid water en eenzelfde gewichtshoeveelheid ijs.

Gevraagd: Onder welke voorwaarde zal in beide calorimeters dezelfde gewichtshoeveelheid ijs smelten?

Opgave. Gegeven: Twee staafjes van verschillend metaal hebben bij 0°C dezelfde lengte.

Men voert aan elk staafje hetzelfde aantal calorieën toe.

Gevraagd: Onder welke voorwaarde krijgen de staafjes dezelfde lengtevermeerdering.

Hoofdstuk V.

W A R M T E en E N E R G I E.§ 1. Inleiding.

Volgens de calorimetrie is warmte datgene wat een lichaam krijgt als het in temperatuur stijgt en verliest als het in temperatuur daalt. Hiermee wordt echter NIET gezegd wat WARMTE IN WEZEN IS, maar alleen wat (in het algemeen) het GEVOLG is van het krijgen of het verliezen van warmte.

Op de vraag "wat is warmte IN WEZEN" heeft de kinetische theorie ons een duidelijk antwoord gegeven, n.l.:

WARMTE IS KINETISCHE ENERGIE VAN DE CORPUSCULA DER LICHAMEN.

Immers: De statistische temperatuurwet ($\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$ Joule) geeft het wiskundige verband aan tussen de gemiddelde kinetische energie van de corpuscula van een lichaam en zijn temperatuur. Heeft een lichaam N deeltjes die aan de warmtebeweging deelnemen, dan is de TOTALE KINETISCHE ENERGIE van het lichaam:

$$U_{\text{totaal}} = N \cdot \frac{3}{2} kT \text{ Joule.}$$

Het stijgen of dalen van de temperatuur wordt dus alleen en uitsluitend bepaald door het toe- of afnemen van de TOTALE kinetische energie van de corpuscula van het lichaam.

Conclusie: WAT IN DE CALORIMETRIE WARMTE WORDT GENOEMD IS IDENTIEK MET KINETISCHE ENERGIE VAN DE CORPUSCULA VAN EEN STOF.

Volgens de kinetische theorie IS WARMTE DUS EEN SOORT ENERGIE.

NB | Onder ENERGIE IN HET ALGEMEEN verstaat men in de natuurkunde HET VERMOGEN OM NATUURKUNDIGE ARBEID TE VERRICHTEN.

De term NATUURKUNDIGE ARBEID mag men hierbij niet beperken tot MECHANISCHE ARBEID. Deze term omvat ook b.v. de arbeid door elektrische krachten enz.

Dienovereenkomstig onderscheidt de natuurkunde meerdere SOORTEN van energie: mechanische energie, elektrische energie, magnetische energie enz.

In § 6 zullen we een overzicht geven van alle in de natuur voorkomende ENERGIE-SOORTEN.

In dit hoofdstuk stellen we de vraag aan de orde of er tussen warmte en de andere energiesoorten alleen maar het verband bestaat DAT HET ALLEMAAL SOORTEN ENERGIE ZIJN, of dat er ook een INNERLIJK VERBAND bestaat tussen warmte en de andere energiesoorten, zodat warmte kan OMGEZET worden in de andere energiesoorten en de andere energiesoorten kunnen OMGEZET worden in warmte.

Deze kwestie zal in § 2 behandeld worden. In § 3 zullen we een overzicht geven van de geschiedenis van het warmte begrip in de natuurkunde.

In § 4 zal vastgesteld worden dat een calorie onder alle omstandigheden gelijkwaardig is met eenzelfde, constant aantal Joule, zodat men terecht kan spreken van DE ARBEIDSWAARDE van een calorie. Deze arbeidswaarde zal in § 5 bepaald worden.

Verder zal dit hoofdstuk ons leiden tot een der hoofdwetten van de natuur, DE WET VAN BEHOUD VAN ENERGIE. We zullen zien hoe met behulp van deze wet meerdere zeer belangrijke natuurkundige kwesties opgelost worden.

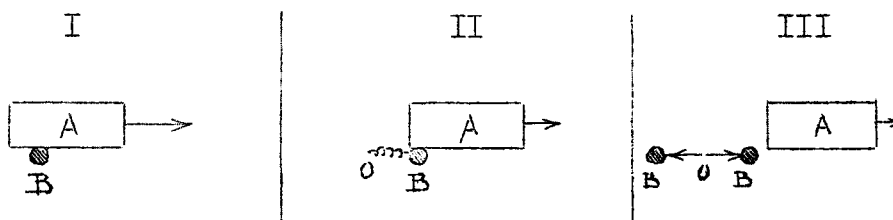
§ 2. zie blz. 4.

§ 2. Warmte kan OMGEZET worden in iedere andere energiesoort, en omgekeerd kan iedere andere energiesoort OMGEZET worden in warmte.

Deel A. MECHANISCHE ENERGIE kan OMGEZET worden in WARMTE.

Bewijs 1) BIJ WRIJVING.

In de oertijd maakte men reeds vuur door een stuk hard hout snel rond te draaien op een onderlaag van zacht hout. DAT er bij wrijving warmte MOET ontstaan, kunnen we gemakkelijk inzien.



- ad I A is het wrijvende lichaam. B is een molecuul van het gewreven lichaam.
- ad II Het molecuul B wordt door het wrijvende lichaam A meegetrokken. Daarbij blijft B quasi-elastisch verbonden met zijn nulstand. BIJ HET MEETREKKEN VAN MOLECUUL B VERRICHT HET WRIJVENDE LICHAAM A DUS POSITIEVE ARBEID OP DE VEERKRACHT. Deze positieve arbeid is gelijk aan de arbeid die op de veerkracht verricht wordt.
- ad III Na de verbreking van het contact met A gaat het molecuul B trillen om zijn evenwichtsstand: B heeft dus kinetische energie gewonnen.

Deze beschouwing "voor het molecuul B alleen" maakt begrijpelijk, dat bij wrijving zowel de moleculen van het gewreven als de moleculen van het wrijvende lichaam een vermeerdering van kinetische energie krijgen, zodat BEIDE lichamen in temperatuur moeten stijgen.

Het gaat ons nu om het volgende:

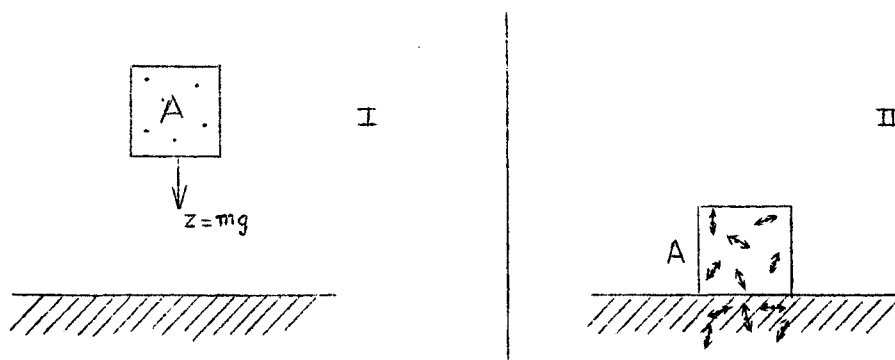
Bij deze beweging verliest A mechanisch A.v.B. Volgens de wet van levende kracht en arbeid is dit verlies aan A.v.B. gelijk aan de door A verrichte wrijvingsarbeid. Deze wrijvingsarbeid is gelijk aan de winst aan A.v.B. van de corpuscula van de wrijvende lichamen:

DE DOOR A VERLOREN MECHANISCHE ENERGIE BLIJFT DUS ALS HET WARE IN DE VORM VAN WARMTE VOORTBESTAAN IN DE WRIJVENDE LICHAMEN.

Men drukt dit uit door te zeggen, DAT MECHANISCHE ENERGIE NU IS O M G E Z E T IN WARMTE.

Conclusie: ALS TWEE LICHAMEN LANGS ELKAAR WRIJVEN, WORDT MECHANISCHE ENERGIE OMGEZET IN WARMTE.

Bewijs 2) BIJ DE ONVEEPKRACHTIGE BOTSING.



- ad I We laten een lichaam A in het vacuum op enige hoogte boven de grond los. Tengevolge van de zwaartekracht krijgt A nu een eenparig versnelde rechtlijnige valbeweging, waarbij het A.v.B. van het

lichaam A IN ZIJN GEHEEL toeneemt.
TIJDENS DEZE VALBEWEGING BLIJFT DE TEMPERATUUR VAN A ECHTER CONSTANT, want de "privè beweging" van de moleculen van A TEN OPZICHTE VAN ELKAAR verandert NIET door de beweging van A IN ZIJN GEHEEL.

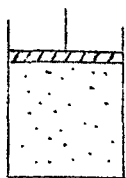
Anders gezegd: $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \rightarrow$ tijdens de val blijft $\frac{1}{2}mv^2$ constant \rightarrow tijdens de val blijft T constant.

(Daar de val in het vacuum plaats heeft hebben we nu niets te maken met de verwarming t.g.v. de wrijving met de lucht)

ad II Bij het stuiten tegen de bodem wordt het A.v.B., dat A IN ZIJN GEHEEL bij de val gewonnen heeft, OMGEZET IN PRIVÈ A.v.B. VAN DE MOLECULEN VAN HET LICHAAM A EN VAN DE MOLECULEN VAN DE BODEM. Het lichaam A en de bodem stijgen dus in temperatuur.

Conclusie: Bij de onveerkrachtige botsing wordt MECHANISCH A.v.B. OMGEZET IN WARMTE.

Bewijs 3) BIJ HET SAMENPERSEN VAN EEN HOEVEELHEID GAS.



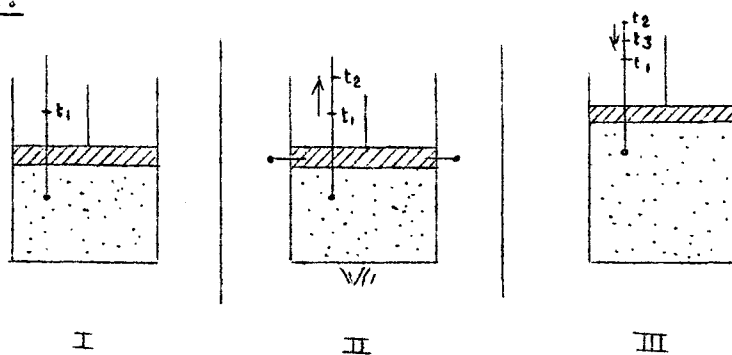
In een verticale cilinder met vrij beweegbare zuiger bevindt zich een gewichtshoeveelheid gas. De zuiger wordt zo snel naar beneden gedrukt, dat er in de tijdsduur van deze beweging geen warmte uitwisseling met de omgeving kan plaats hebben. De tegen de dalende zuiger opbotsende gasmoleculen krijgen van de dalende zuiger een EXTRA naar beneden gerichte IMPULS, met het gevolg, dat het gemiddeld A.v.B. van de gasmoleculen in de cilinder toeneemt en de temperatuur van het afgesloten gas dus stijgt.

Conclusie: Bij het samenpersen van een hoeveelheid gas wordt mechanische arbeid omgezet in warmte.

Deel B. WARMTE KAN OMGEZET WORDEN IN MECHANISCHE ENERGIE.

Bewijs 1) Bij de stoommachine wordt een gedeelte van de verbrandings warmte van de brandstof omgezet in mechanische zuigerarbeid (nuttig effect!)

Bewijs 2) Proef.



ad I In een verticale cilinder met vrij beweegbare zuiger bevindt zich een hoeveelheid gas. De temperatuur is t_1 °C. De zuiger is in rust. De spanning van het afgesloten gas is dus $p = b + \frac{G}{0 \times 13,6}$ cm.kwik. De moleculen van het gas botsen tegen de zuiger, maar deze kan de druk van het gas weerstaan en gedraagt zich dus als een star onbeweegbaar lichaam: De tegen de zuiger opbotsende moleculen van het afgesloten gas hebben na hun botsing met de zuiger dezelfde hoeveelheid beweging en hetzelfde A.v.B. als vòòr de botsing.

ad II We zetten nu de zuiger vast en verwarmen daarna het afgesloten gas van $t_1 \rightarrow t_2$ °C. Bij deze verwarming wordt de spanning van het afge-

sloten gas dus groter dan $b + \frac{G}{0 \times 13,6}$ cm. kwik. De gasmoleculen hebben nu een gro $0 \times 13,6$ ter gemiddeld A.v.B. De tegen de zuiger opbotsende moleculen hebben dus ook gemiddeld meer hoeveelheid beweging. Daar de zuiger vast staat telt deze voor een star onbeweegbaar lichaam: De tegen de zuiger opbotsende gasmoleculen hebben na de botsing dezelfde hoeveelheid beweging en dus ook hetzelfde A.v.B. als voor de botsing.

ad III Als de temperatuur t_2 °C geworden is houden we op met verwarmen en maken de zuiger weer los zodat deze weer vrij kan bewegen.

Daar de druk van het afgesloten gas aanvankelijk groter is dan $b + \frac{G}{0 \times 13,6}$ cm.kwik zal de zuiger naar boven gedreven worden.

De tegen de zuiger opbotsende moleculen van het afgesloten gas ervaren de zuiger aanvankelijk niet meer als een star onbeweegbaar lichaam, MAAR ALS EEN LICHAAM DAT MEEGEEFT. De tegen de zuiger opbotsende moleculen van het afgesloten gas zullen de zuiger dus in beweging brengen, naar boven duwen, EN DAARBIJ DUS POSITIEVE ARBEID VERRICHTEN.

Zolang de zuiger omhoog gaat verrichten de tegen de zuiger opbotsende moleculen van het afgesloten gas TIJDENS DEZE BOTSING POSITIEVE ARBEID OP DE ZUIGER: Deze moleculen zullen dus na hun botsing met de omhoog gaande zuiger MINDER hoeveelheid beweging en dus ook MINDER A.v.B. hebben dan voor deze botsing. DIT VERLIES AAN A.v.B. HEEFT TOT GEVOLG DAT DE TEMPERATUUR VAN HET AFGESLOTEN GAS DAALT.

Er is nog een tweede reden waarom het gemiddeld A. v.B. van de moleculen van het afgesloten gas afneemt tijdens het omhoog gaan van de zuiger. Het afgesloten gas krijgt dan n.l. een groter volume: de gemiddelde afstand tussen de naburige gasmoleculen wordt groter. Dit wil zeggen, dat het gemiddeld A.v.P. van de moleculen TEN OPZICHTE VAN ELKAAR groter wordt. De cohesiekrachten tussen de moleculen verrichten daarbij POSITIEVE arbeid. De vermeerdering van het gemiddeld A.v.P. van de gasmoleculen t.o.v. elkaar geschiedt dus ten koste van het gemiddeld A.v.B., en heeft dus een temperatuursdaling ten gevolge.

Conclusie: In de situatie III zal de eindtemperatuur van het afgesloten gas om TWEE redenen LAGER zijn dan t_2 °C, n.l.:

- 1°) omdat er WARMTE WORDT VERBRUIKT om de zuiger te doen stijgen,
- 2°) omdat er WARMTE WORDT VERBRUIKT voor de vermeerdering van het gemiddeld A.v.P. van de gasmoleculen t.o.v. elkaar.

DEZE PROEF LEERT DUS, DAT WARMTE KAN OMGEZET WORDEN
EN IN MECHANISCHE ARBEID
EN IN MECHANISCH A.v.P.

Opmerking. Willen we, dat in de situatie III de eindtemperatuur toch t_2 °C. zal zijn, DAN MOETEN WE DUS EXTRA WARMTE TOEVOEREN, en wel zoveel als omgezet werd in mechanische arbeid om de zuiger op te tillen en in A.v.P. van de gasmoleculen t.o.v. elkaar.

Hieruit volgt, DAT ER VOOR DE VERWARMING VAN EEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID GAS ONDER CONSTANTE DRUK MEER WARMTE NODIG IS DAN VOOR DEZELFDE VERWARMING VAN DE ZELFDE AFGESLOTEN HOEVEELHEID GAS ONDER CONSTANT BLIJVEND VOLUME. We komen hier nog op terug.

- Deel C. 1) Bij de behandeling van de warmte werking van de elektrische stroom zullen we zien, dat ELECTRISCHE ENERGIE kan omgezet worden in WARMTE. (Een elektrische stroom in een draad bestaat uit een beweging van de z.g. vrije electronen van het metaal waaruit de draad bestaat. Deze beweging wordt veroorzaakt door een electrisch veld in de draad. Bij deze beweging verricht het electrische veld positieve arbeid op de vrije electronen. Ten gevolge van de weerstandwerking van het metaal worden de electronen gedwongen hun WINST aan A.v.B. om te zetten in KINETISCHE ENERGIE van de corpuscula van het metaal, waardoor de temperatuur van de draad stijgt. Electrische energie is dus omgezet in kinetische energie, d.i. warmte.)
- 2) Bij de behandeling van de THERMOSTROMEN zullen we zien, dat WARMTE kan OMGEZET worden in ELECTRISCHE ENERGIE. (Brenge men twee metalen met elkaar in contact, dan ontstaat er aan het raakvlak een z.g. potentiaalsprong, omdat de vrije electronen "liever" in het ene metaal zijn dan in het andere. Wordt het contactpunt verwarmd dan krijgen de corpuscula meer bewegingsenergie waardoor er meer electronen naar hun "luilekkerland" kunnen overgaan, met het gevolg dat de potentiaalsprong groter wordt ten koste van de warmte energie. De vergroting van de potentiaalsprong betekent een winst aan electrische energie).

- Deel D. 1) Wordt een lichaam bestraald (b.v. door zonlicht) dan wordt dit lichaam warm. (De corpuscula van het lichaam absorberen dan de electro-magnetische stralingsenergie en winnen daarbij A.v.B. De energie van de electromagnetische straling blijft dan dus in het bestraalde lichaam voortbestaan in de vorm van warmte.)
STRALINGSENERGIE kan dus OMGEZET worden IN WARMTE.
- 2) Verwarmen we b.v. de bol van 's Gravesande, dan kunnen we met behulp van een radiometer aantonen, dat van de verwarmde bol een straling uitgaat. (De verklaring van deze straling wordt gegeven bij de TEMPERATUURSTRALING: Kinetische energie van geladen deeltjes wordt daarbij omgezet in electromagnetische stralings energie: De verloren kinetische energie blijft dan voortbestaan in de straling).
WARMTE kan dus OMGEZET worden in STRALINGSENERGIE.

Deel E. SAMENVATTING.

Warmte is in wezen KINETISCHE ENERGIE van de corpuscula der lichamen.

Onder ENERGIE IN HET ALGEMEEN verstaat men in de natuurkunde HET VERMOGEN (HET IN STAAT ZIJN) OM NATUURKUNDIGE ARBEID TE VERRICHTEN.

Of deze natuurkundige arbeid van mechanische-, electrische-, of van een andere aard is, doet hierbij niets ter zake.

In de delen A, B, C en D van de onderhavige paragraaf is PROEFONDERVINDELIJK aangetoond, dat er een INNERLIJK VERBAND bestaat tussen WARMTE en de andere energiesoorten, omdat warmte kan OMGEZET worden in elke andere energiesoort, en omgekeerd elke andere energiesoort kan OMGEZET worden in warmte.

De moleculaire beschouwingen over hetgeen er gebeurt bij deze energie-omzettingen, geven aan de term "OMGEZET WORDEN" een diepgaande betekenis: Deze term drukt n.l. uit DAT WANNEER ER BIJ EEN NATUURKUNDIG VERSCHIJNSEL WARMTE VERDWIJNT, DE E N E R G I E VAN DE VERDWENEN WARMTE BLIJFT VOORTBESTAAN IN DE VORM VAN DE TEVOORSCHIJN GEKOMEN ENERGIESOORT, EN DAT WANNEER ER EEN ANDERE ENERGIESOORT WORDT OMGEZET IN WARMTE, DE E N E R G I E VAN DE VERDWENEN ENERGIESOORT BLIJFT VOORTBESTAAN IN DE VORM VAN WARMTE.

Warmte en de andere energiesoorten staan dus niet naast elkaar als dingen die, behalve dat het soorten energie zijn, verder op geen enkele wijze iets met elkaar te maken hebben: Ze zijn INNERLIJK met elkaar verbonden doordat ENERGIE, dus HET VERMOGEN om natuurkundige arbeid te verrichten, verschillende "GESTALTEN" of "VERSCHIJNINGS-VORMEN" kan aannemen, dus zowel de "VORM" van warmte als de "VORM" van mechanische energie, elektrische energie enz. kan hebben.

Wanneer een lichaam dus door een of andere oorzaak in temperatuur stijgt, wil dat zeggen, DAT ENERGIE DE VORM VAN WARMTE heeft aangenomen.

EINDCONCLUSIE:

WARMTE IS EEN VORM VAN ENERGIE.

§ 3. Aantekening over de geschiedenis van het warmtebegrip.

Het inzicht dat warmte een vorm van energie is, begon pas in 1842 op te komen en werd in 1847 tot leerstuk van de officiële natuurkunde verheven.

De statistische temperatuurwet $\longrightarrow (\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2} kT \text{ Joule})$ dateert echter van 1868.

Historisch was het inzicht dat warmte een vorm van energie is er dus eerder dan de statistische theorie van Maxwell-Boltzmann.

(Maxwell werd geboren in 1831 en Boltzmann in 1844)

De door ons gevolgde procedure waarbij de afleiding van het verband tussen warmte en energie geheel steunt op de kinetische theorie, is dus NIET HISTORISCH, maar geeft wel een dieper inzicht.

In deze paragraaf geven we een overzicht van de historische ontwikkeling van het warmtebegrip. De feiten en data in dit overzicht werden overgenomen uit "Grimsehl" en "Kronig".

Tot aan het midden van de 19^o eeuw verkeerde de natuurkunde in het onzekere over de vraag: Wat IS warmte?

Algemeen werd aangenomen, dat warmte een GEWICHTSLOZE STOF was, die bij verwarming aan een lichaam werd toegevoerd en bij afkoeling aan een lichaam werd onttrokken. Bij contact tussen twee lichamen van verschillende temperatuur zou er dan zoveel van deze "warmte-stof" van het lichaam met de hoogste temperatuur naar het lichaam met de laagste temperatuur STROMEN, tot beide lichamen dezelfde temperatuur gekregen hadden.

Bij deze warmteoverdracht bleef de totale hoeveelheid "warmtestof" constant.

Deze theorie van de "warmtestof" komt ons vreemd voor, om niet te zeggen lachwekkend.

We moeten ons echter verplaatsen in de geest van die tijd: Men vond de "warmtestof" toen ook iets geheimzinnigs, maar niet geheimzinniger dan b.v. electriciteit en magnetisme. In ieder geval klopte de theorie van de "warmtestof" met DE WET VAN BEHOUD VAN STOF, en gaf ze een verklaring van de calorimetrie.

In die tijd kende men ^{ook} verschillende energiesoorten, zoals mechanische energie, elektrische energie, magnetische energie, stralingsenergie enz. Men zag deze energiesoorten echter als dingen die op geen enkele wijze iets met elkaar te maken hadden. De wet van behoud van energie werd alleen aangenomen voor mechanische bewegings-verschijnselen in een conservatief krachtveld.

Toch zijn er vòòr 1842 ook natuurkundigen geweest die verband legden tussen warmte en BEWEGING van moleculen. Van deze natuurkundigen

gen noemen we:

Boyle (1627 - 1691);

Huygens (1629 - 1695);

Newton (1642 - 1727);

Daniel Bernoulli (* 1700 te Groningen, † 1782 te Bazel; telg van een uit Antwerpen gevlucht hugenoten geslacht; beroemd mathematicus en physicus; heeft in 1738 de formule $P \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot v^2$ afgeleid; op grond hiervan zag hij verband tussen de "snelheid" van de gasmoleculen en de temperatuur);

Euler (* 1707 Bazel, † 1783 Petersburg; was de meest productieve wiskundige van alle tijden. Onder alle omstandigheden, in de zeer drukke huiselijke kring en zelfs toen hij, 17 jaar voor zijn dood geheel blind werd, schreef hij zijn artikelen met het grootste gemak. Zijn verzamelde werken zouden 80 boekdelen vullen).

De echte worsteling met het warmte-begrip begon in 1798 n.a.v. de proeven van Thomson.

Benjamin Thomson, Graaf Rumford; (* 1753 in Noord America, † 1814 te Parijs; vocht in de Noord Am. Vrijheidsoorlog aan de kant van de Engelsen; werd in 1780 engels staatssecretaris; stond vanaf 1782 aan het hoofd van een leger afdeling; Na de vrede trad hij in dienst van de Keurvorst van Beieren; daar werd hij tot luitenant-generaal en Graaf Rumford benoemd; maakte zich zeer verdienstelijk o.a. door het invoeren van de aardappelen en het aanleggen van engelse tuinen in München; in 1799 medeoprichter van het "Royal Institution" te Londen)

Thomson nam in 1798 bij zijn militaire werkzaamheden in een wapen depot waar, dat bij het boren van kanonlopen een grote hoeveelheid warmte werd ontwikkeld. Bij wijze van proef plaatste hij een voor een kanonloop bestemd massief stuk staal in een bak met water en zette toen de door twee paarden aangedreven boormachine in werking. Na $2\frac{1}{2}$ uur boren kookte het water. Zijn tijdgenoten verklaarden dit gebeuren door aan te nemen, dat de bij het boren ontstane spanen een kleinere soortelijke warmte hadden dan het massieve metaal, maar wel per cm^3 dezelfde hoeveelheid "warmte-stof" bevatten als het massieve metaal. Derhalve moest de temperatuur van de spanen hoger zijn dan de temperatuur van het massieve metaal en het water tenslotte aan de kook raken. Thomson bewees echter door een calorimeterproef, dat de spanen DEZELFDE soortelijke warmte hadden als het massieve metaal. Boven dien herhaalde hij de boorproef met een boor die zo stomp was, dat er geen spanen kwamen. Ook toen kookte het water na $2\frac{1}{2}$ uur boren. Thomson trok hieruit de juiste conclusie, dat de mechanische wrijvingsarbeid bij het boren de oorzaak was van de warmteontwikkeling. Hij wees er op, dat bij wrijving willekeurig grote warmte hoeveelheden konden verkregen worden, en hij legde er de nadruk op, dat dit onverenigbaar was met de theorie dat de warmte een stof zou zijn, omdat dit in tegenspraak was met de wet van behoud van stof. Hij meende hier geen andere conclusie te mogen trekken, dan dat WARMTE ZELF EEN SOORT BEWEGING WAS. Hij ging zelfs zover, te betogen, dat de bij het boren ontwikkelde warmte gelijk moest zijn aan de verbrandingswarmte van de hoeveelheid haver die de paarden nodig hadden om de boorarbeid te kunnen verrichten.

Een jaar later (1799) bracht de engelse scheikundige DAVY twee stukken ijs van -2°C . tot smelten door deze in een luchtledige, tegen warmtestralen afgeschermd ruimte tegen elkaar te laten wrijven. Deze proef bewees de onhoudbaarheid van de verklaring dat de wrijvingswarmte zou ontstaan doordat de "wrijvingsproducten" een kleinere soortelijke warmte zouden hebben dan de gewreven stof fen: de soortelijke warmte van water is n.l. groter dan die van ijs!

(Sir HUMPHREY DAVY; 1778 - 1829; hoogleraar in de chemie aan het "Royal Institution"; ontdekte de elementen Kalium en Natrium.)

Ondanks het feit, dat de logische conclusies uit de proeven van Thomson en Davy onverenigbaar waren met de stoffelijke opvatting van de warmte, bleef de officiële natuurkunde vasthouden aan de

theorie van de "warmtestof". Er was wel twijfel gerezen over de houdbaarheid van de oude theorie, maar noch Thomson, noch Davy, noch wie ook van hun tijdgenoten waren in staat om op heldere en overtuigende wijze te zeggen wat warmte dan wél was: men kwam niet verder dan de vage aanduiding, dat er verband moest bestaan tussen warmte en BEWEGING.

De Heilbronner arts ROBERT MAYER kwam in 1842 als eerste door een streng logische redenering tot de conclusie dat er een wezenlijk verband moet bestaan tussen warmte en ARBEID, n.l. DAT DE HOEVEELHEID WARMTE VAN EEN CALORIE GELIJKWAARDIG IS MET DE HOEVEELHEID ARBEID VAN EEN CONSTANT AANTAL JOULE: EEN CALORIE WARMTE BETEKENT DUS EEN "ARBEIDSVOORRAAD" VAN ZOVEEL JOULE, EN ZOVEEL JOULE ARBEID KUNNEN DE WARMTEHOEVEELHEID ONTWIKKELEN VAN EEN CALORIE. MAYER berekende THEORETISCH met HOEVEEL JOULE èen calorie gelijkwaardig is.

JULIUS ROBERT MAYER; *1814 Heilbronn, †1878 Heilbronn; was als zeer gezien practiserend arts gevestigd in zijn geboortestad; als zoon van een apotheker had hij echter al vroeg met natuurkunde en scheikunde kennis gemaakt. Op een reis als scheepsarts naar het toenmalige Nederlands-Oost-Indië verdiepte hij zijn kennis: van die tijd dateren zijn eerste denkbeelden over warmte en energie.

De geschiedenis van miskennis, die hem in de wetenschappelijke wereld ten deel viel, is bijzonder tragisch. Hoewel hij de eerste was, die de energiewet publiceerde (zie §5, punt 6) en leerde toepassen in de gehele natuur, werd zijn ontdekking aan anderen toegeschreven. Zijn gevoelige natuur werd hierdoor tot wanhoop toe geschokt en verbitterd. Gedurende 13 maanden werd hij in een inrichting, waar hij genezing zocht van een overspannenheid, het slachtoffer van proeven met een "dwangstoel". Pas na 1862 werd, door toedoen van TIJNDALL, zijn prestatie langzamerhand naar waarde geschat.

Er was in diezelfde tijd nog iemand anders die heuristisch, d.w.z. op zijn eentje en nergens op steunend dan op zijn EIGEN ervaring, tot de conclusie was gekomen dat warmte een vorm van ARBEIDS-vermogen is. Deze andere was de engelse bierbrouwer

James Prescott JOULE (1818 - 1889)

Joule was in 1840 "uit louter lust" begonnen met zijn experimentele bepaling van de warmtewerking van de stroom. De resultaten van dit onderzoek zullen we in de electriciteitsleer leren kennen als DE WET VAN JOULE ($Q = 0,24 i^2 r t \text{ cal}$). Deze proeven brachten Joule op de gedachte dat WARMTE en ARBEID iets met elkaar te maken moesten hebben. Hij heeft toen meerdere, wezenlijk verschillende proeven met verschillende stoffen gedaan, die allen betrekking hadden op het verband tussen MECHANISCHE ARBEID en WARMTE. Deze proeven voerden allemaal tot EENZELFDE conclusie n.l. DAT DE VERRICHTTE ARBEID EVENREDIG IS MET DE ONTWIKKELDE WARMTE EN DAT DE EVENREDIGHEIDSFACOR ALTIJD DEZELFDE WAARDE HEEFT.

Joule publiceerde deze proeven en hun uitkomsten (echter zonder enige theoretische toelichting) in 1843.

De gepubliceerde feiten vormden niet alleen het onweerlegbaar bewijs van de onbestaanbaarheid van de "warmtestof", maar brachten bovendien zonneklaar het verband aan het licht tussen warmte en MECHANISCHE arbeid.

Sindsdien heeft de officiële natuurkunde de theorie van de "warmtestof" laten vallen. Daar de proeven van Joule echter alleen verband legden tussen warmte en MECHANISCH ARBEIDS-VERMOGEN leerde de officiële natuurkunde aanvankelijk, DAT WARMTE EEN VORM IS VAN MECHANISCH ARBEIDSVERMOGEN.

In 1847 begreep men pas, dat alle energiesoorten slechts verschijningsvormen zijn van èenzelfde oorzaak van werkzaamheid: ENERGIE.

Men zag toen in, dat het te beperkt was om warmte te zien als een vorm van MECHANISCHE energie ALLEEN: warmte is even goed een vorm van elektrische energie, magnetische energie,

stralingsenergie, scheikundige energie of welke andere oorzaak van natuurkundige werkzaamheid dan ook.
In 1847 kwam de natuurkunde dus tot de grote
Conclusie:

WARMTE IS EEN VORM VAN ENERGIE.

§ 4. De WETMATIGHEID in de energie-omzetting van MECH. ENERGIE \rightleftharpoons WARMTE.

Bij alle tot heden toe bekende natuurverschijnselen waarbij mechanische energie wordt omgezet in warmte of waarbij warmte wordt omgezet in mechanische energie geldt de wetmatigheid dat:

EEN CALORIE GELIJKWAARDIG IS MET EENZELFDE AANTAL JOULE.

Notatie:

1 CALORIE = A JOULE

d.w.z. Als warmte wordt omgezet in mechanische energie, wordt de HOE-VEEL-HEID WARMTE ENERGIE van EEN CALORIE altijd OMGEZET in de HOEVEELHEID MECHANISCHE ENERGIE van A JOULE, en als omgekeerd mechanische energie wordt omgezet in warmte wordt de HOEVEELHEID MECHANISCHE ENERGIE van A JOULE altijd OMGEZET in de HOEVEELHEID WARMTE ENERGIE van EEN CALORIE.

De factor A noemt men DE ARBEIDSWAARDE VAN EEN CALORIE, of ook wel het MECHANISCH WARMTE EQUIVALENT VAN EEN CALORIE.

Definitie: DE ARBEIDSWAARDE VAN EEN CALORIE IS HET
AANTAL
JOULE
DAT GELIJKWAARDIG IS MET
EEN CALORIE

Ezelsbrugje: De A van Aantal Arbeidseenheden.

§ 5. De BEPALING van de arbeidswaarde van een calorie.

punt 1) Wij zullen in onze cursus natuurkunde drie methoden behandelen ter bepaling van de arbeidswaarde van een calorie.

Deze methoden, gerangschikt naar hun belangrijkheid, zijn:

- 1^o) De EXPERIMENTELE methode met behulp van de WARMTEWERKING VAN DE ELECTRISCHE STROOM (zie electriciteitsleer)
- 2^o) De THEORETISCHE methode van ROBERT MAYER (zie § 10)
- 3^o) De "SCHOOLMETHODE" met behulp van hagelkorrels in een kartonnen koker.

punt 2) De bepaling van de arbeidswaarde van een calorie met behulp van hagelkorrels in een kartonnen koker.

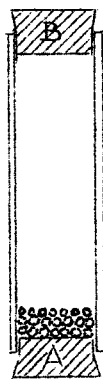


fig. 1

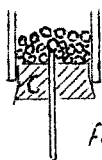


fig. 2

In een kartonnen koker, aan weerskanten afgesloten door kurken stoppen A en B brengen we m kg* lood in de vorm van hagelkorrels. (fig. 1)
We nemen een kartonnen koker en kurken-stoppen omdat karton en kurk slechte warmtegeleiders zijn.

We nemen lood, omdat lood een kleine soortelijke warmte heeft.

We nemen het lood in korrelvorm omdat we dan de temperatuur in het inwendige van het lood kunnen bepalen met behulp van een thermometer die in een doorboorde stop C gestoken is (fig. 2)

De stop C met thermometer wordt na een temperatuursmeting vervangen door een niet doorboorde stop (A of B) omdat er bij de proef gevaar bestaat dat de thermometer

verniëld wordt.

De proef.

Deel I. We meten de temperatuur van de hagelkorrels. Deze is b.v. 17,00 °C.

Bij deze meting gaan we uit van de situatie van fig. 1. We draaien dan de koker (voorzichtig) in een horizontale stand, zodat de korrels op het karton komen te liggen. Dan vervangen we stop A door stop C met thermometer. Daarna brengen we de koker weer voorzichtig in de verticale stand van fig. 2. Na de meting van de temperatuur brengen we de koker op dezelfde wijze terug in de situatie van fig. 1.

Het horizontaal en verticaal draaien van de koker moet "voorzichtig" gebeuren om geen temperatuursverhoging te veroorzaken.

Deel II.

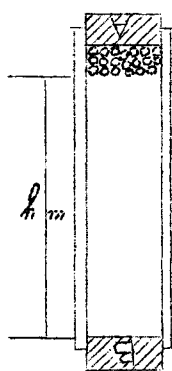


Fig. 3

De koker wordt nu omgedraaid, zo dat de hagelkorrels boven komen en dus gedurende een infinitesimaal klein tijdsinterval de situatie van fig. 3 ontstaat.

De hagelkorrels vallen daarna naar beneden en stuiten tegen de bodem B. Iedere korrel valt over een hoogte van h meter. Bij de proef is $h = 0,6$ meter.

Op het ogenblik dat de hagelkorrels onder in de koker aankomen is hun gezamenlijk A.v.B. gelijk aan:

$$m \cdot g \cdot 0,6 \text{ Joule.}$$

Bij het stuiten tegen de bodem wordt dit gezamenlijk A.v.B. OMGEZET in WARMTE.

Als de hagelkorrels op de bodem zijn aangekomen draaien we de koker onmiddellijk weer om. Dit herhalen we tot de koker in totaal 50 keer is omgedraaid.

Er is dan dus in totaal $50 \times m \times g \times 0,6$ Joule mechanische energie OMGEZET in warmte.

Deel III. We bepalen nu zo snel mogelijk de temperatuur van de hagelkorrels. Deze is 19,25 °C.

Deel IV. De energiebalans.

<u>Ontwikkelde cal.</u>	<u>Verdwenen mech. energie.</u>
$m \text{ kg}^* = 1000 \times m \text{ gr}^*$	$50 \times m \times g \times 0,6 \text{ Joule}$
$\Delta t = 2,25^\circ\text{C.}$	$g = 9,8 \frac{\text{m}}{\text{sec}^2}$
$C_{\text{lood}} = 0,031 \frac{\text{cal}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}}$	
Dus:	Dus:
$Q = 1000 \times m \times 2,25 \times 0,031 \text{ cal}$	$50 \times m \times 9,8 \times 0,6 \text{ Joule}$
Dus:	
$1000 \times m \times 2,25 \times 0,031 \text{ cal} \equiv 50 \times m \times 9,8 \times 0,6 \text{ Joule}$	

Na wegdelen van m volgt:

$$1 \text{ cal} \equiv 4,2^+ \text{ Joule.}$$

Conclusie: Volgens deze proef is de arbeidswaarde van èèn calorie gelijk aan: 4,2⁺ Joule.

Aanmerking. Bij het opstellen van de energiebalans is de temperatuurstijging van de kurken stoppen en de kartonnen koker verwaarloosd.

In werkelijkheid zijn er dus meer calorieën ontwikkeld dan op de balans voorkomen. De bij deze proef gevonden waarde van de arbeidswaarde van een calorie is dus TE GROOT.

Opmerking. zie blz. 13.

Opmerking. In bovenstaande berekening komt de valversnelling voor. De arbeidswaarde van een calorie is dus afhankelijk van de plaats op aarde. Dit hangt samen met het feit, dat de calorie en de soortelijke warmte van een stof afhangen van de plaats op aarde. Voor ons is deze afhankelijkheid te verwaarlozen.

Punt 3) Wetenschappelijk nauwkeurige proeven hebben uitgewezen, dat voor Delft

$$1 \text{ cal.} \approx 4,186(2) \text{ Joule.}$$

Wij stellen:

$$1 \text{ cal.} \approx 4,2 \text{ Joule}$$

Punt 4) Omrekenen.

a) $1 \text{ cal.} \approx 4,2 \text{ Joule}$, dus $1 \text{ Joule} \approx \frac{1}{4,2} \text{ cal.} = 0,24 \text{ cal.}$

Conclusie:

$$1 \text{ Joule} = 0,24 \text{ cal.}$$

b) $1 \text{ cal.} \approx 4,2 \text{ Joule} = 4,2 \text{ Newton} \times \text{meter} = 4,2 \times \frac{1}{9,812} \text{ Kgf} \times \text{meter} = 0,428 \text{ kgm.}$

Dus $1000 \text{ cal.} \approx 428 \text{ kgm.}$

Conclusie:

$$1 \text{ Kcal} \approx 428 \text{ kgm.}$$

Punt 5) Sommen.

Punt 6) Over HET BEHOUD VAN ENERGIE bij de omzetting Mech.ENERGIE \rightleftharpoons WARMTE

ENERGIE IS HET VERMOGEN OM NATUURKUNDIGE ARBEID TE VERRICHTEN. De HOE-VEEL-HEID ENERGIE wordt dus bepaald DOOR DE HOEVEELHEID NATUURKUNDIGE ARBEID DIE VERRICHT KAN WORDEN.

$$1 \text{ cal.} \approx A \text{ JOULE.}$$

Een calorie vertegenwoordigt dus de HOEVEELHEID ENERGIE van A Joule. Uit het feit, dat men kan spreken van DE arbeidswaarde van een calorie, ongeacht de aard van het natuurkundig proces en ongeacht de stoffen die bij dit proces gebruikt worden, volgt DAT BIJ ALLE NATUURKUNDIGE VERSCHIJNSELEN WAARBIJ MECHANISCHE ENERGIE WORDT OMGEZET IN WARMTE of WARMTE WORDT OMGEZET IN MECHANISCHE ENERGIE DE TOTALE HOEVEELHEID ENERGIE VOOR DE OMZETTING GELIJK MOET ZIJN AAN DE TOTALE HOEVEELHEID ENERGIE NÂ DE OMZETTING.

Conclusie:

BIJ DE OMZETTINGEN MECH.ENERGIE \rightleftharpoons WARMTE
BLIJFT DE
TOTALE HOEVEELHEID
ENERGIE
CONSTANT.

Deze conclusie staat bekend als DE WET VAN BEHOUD VAN ENERGIE VOOR WARMTE EN ARBEID.

Deze wet werd in 1842 het eerst uitgesproken door ROBERT MAYER.

§ 6. Overzicht van alle in de natuur voorkomende energiesoorten.

zie blz. 14.

§ 6. OVERZICHT van alle in de natuur voorkomende ENERGIE SOORTEN.

In de natuur komen de volgende ENERGIE SOORTEN voor:

I MECHANISCHE ENERGIE.

De mechanische energie wordt onderverdeeld in A.v.P. en A.v.B.; beiden worden uitgedrukt in JOULE.

II WARMTE ENERGIE.

Warmte energie is kinetische energie (A.v.B.) van de corpuscula der stoffen.

In de calorimetrie wordt een hoeveelheid warmte energie uitgedrukt in calorieën. 1 cal. = 4,2 Joule.

III ELECTRISCHE ENERGIE. (zie electriciteits leer);
wordt uitgedrukt in JOULE.

IV MAGNETISCHE ENERGIE. (zie electriciteits leer);
wordt uitgedrukt in JOULE.

V STRALINGS ENERGIE. (zie electriciteits leer);
wordt uitgedrukt in JOULE.

VI DE ENERGIE DIE ZETELT IN EEN ATOOM.

Deze wordt onderverdeeld in:

1°) De energie die zetelt in de electronenwolk.

2°) De energie die zetelt in de KERN.

In de atoomtheorie wordt de energie uitgedrukt in ELECTRON-VOLT. (Dit is het A.v.B. dat een electron wint als het een potentiaalverschil van EEN VOLT doorloopt.)

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ JOULE.}$$

VII SCHEIKUNDIGE ENERGIE; wordt uitgedrukt in cal. of JOULE.

Opmerking. Een HOEVEELHEID ENERGIE, ongeacht de SOORT, wordt dus direct of indirect uitgedrukt in JOULE, dus in de ARBEIDS-EENHEID met dimensie:

$$\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{sec}^2}$$

Dit is in overeenstemming met het BEGRIP ENERGIE: HET VERMOGEN OM NATUURKUNDIGE ARBEID TE VERRICHTEN.

ENERGIE DIE GEEN NATUURKUNDIG ARBEIDSVERMOGEN ZOU ZIJN, IS GEEN NATUURKUNDIGE ENERGIE.

§ 7. DE WET VAN BEHOUD VAN ENERGIE.

NB

De door JOULE in 1843 gepubliceerde proeven waren voor de duitse arts VON HELMHOLTZ de aanleiding om een grondige studie te maken over de ENERGIE-OMZETTINGEN. In 1847 verscheen zijn klassiek geworden verhandeling "ÜBER DIE ERHALTUNG DER KRAFT". In dit werk geeft VON HELMHOLTZ eerst een kritische beschouwing over de tot dan toe bekende proeven over energieomzettingen van alle mogelijke soort. Vervolgens toont hij aan, dat bij al deze energieomzettingen de TOTALE HOEVEELHEID ENERGIE VÖÖR DE OMZETTING GELIJK IS AAN DE TOTALE HOEVEELHEID ENERGIE NA DE OMZETTING.

Daar de veelheid en verscheidenheid van de beschouwde proeven de mogelijkheid van TOEVAL uitsloten, concludeerde VON HELMHOLTZ dat het constant blijven van de TOTALE HOEVEELHEID ENERGIE bij de door hem bestudeerde proeven het gevolg moest zijn van een ALGEMENE NATUURWET.

Deze algemene natuurwet, die bekend staat als DE WET VAN BEHOUD VAN ENERGIE, luidt:

N.B.

N.B.

N.B.

<p>BIJ IEDER NATUURKUNDIG VERSCHIJNSEL</p> <p>BLIJFT DE</p> <p>TOTALE HOEVEELHEID ENERGIE</p> <p>CONSTANT</p>

Deze wet is een HOOFDWET DER NATUUR.

HERMANN LUDWIG FERDINAND VON HELMHOLTZ (1821 - 1894) studeerde medicijnen en werd militair arts. In 1849 werd hij hoogleraar in de physiologie, in 1871 hoogleraar in de natuurkunde te Berlijn. Zijn oeuvre is bijzonder veelzijdig. Overal doorzag hij het grote verband der verschijnselen. Daarbij bezat hij een grote mathematische begaafdheid en was hij zeer belesen.

Hij werd bekend door het uitvinden van de OOGSPIEGEL. Hij schreef een aantal knappe samenvattende werken b.v. "Physiologische Optik" en "Lehre von den Tonempfindungen". Zijn boek "Über die Erhaltung der Kraft" was baanbrekend. Opmerkelijk is, dat in dit boek de persoon van Robert Mayer volkomen wordt genegeerd, hoewel Robert Mayer toch de eerste is geweest die gedacht heeft aan BEHOUD VAN ENERGIE, zij het dan, dat Robert Mayer alleen dacht aan warmte en mechanische arbeid.

Opmerkingen.

- a) De WET VAN BEHOUD VAN ENERGIE kan ook aldus geformuleerd worden:

DE NATUUR KAN GEEN ENERGIE UIT NIETS DOEN ONTSTAAN, EN OOK GEEN ENERGIE TOT NIETS DOEN GAAN.

De natuur kan alleen ENERGIE VAN DE ENE VORM DOEN OVERGAAN IN EEN ANDERE VORM: ZE KAN ECHTER GEEN VERANDERING BRENGEN IN DE TOTALE HOEVEELHEID ENERGIE.

Bij de in § 2 besproken voorbeelden van energie-omzettingen BLIJFT DUS DE HOEVEELHEID ENERGIE VAN DE VERDWENEN ENERGIE-SOORT VOORTBESTAAN IN DE VORM VAN DE TEVOORSCHIJN GEKOMEN ENERGIE-SOORT.

- b) Af en toe hoort men, dat iemand een machine zou uitgevonden hebben die MECHANISCHE ARBEID ZOU VERRICHTEN ZONDER DAT DEZE MACHINE DOOR EEN ANDERE ENERGIEBRON ZOU WORDEN GEVOED, DUS MECHANISCHE ENERGIE ZOU OPWEKKEN UIT NIETS. Dergelijke geruchten hebben hun bakermat in een natuurkundig-ziek brein: zo'n machine is VOLSTREKT ONBESTAANBAAR, OMDAT HET ONMOGELIJK IS DAT DE NATUUR ENERGIE UIT NIETS ZOU PRODUCEREN. Wetenschappelijk drukt men dit uit door te zeggen DAT EEN PERPETUUM MOBILE ONMOGELIJK IS.

Vraag. We hebben in Hoofdstuk III § 2 geleerd, dat de moleculen van de lichamen in altijd durende beweging zijn. Is dat dan geen perpetuum mobile?

Antw.: Inderdaad zijn de moleculen van een lichaam in eeuwigdurende beweging, MAAR BIJ DEZE BEWEGING WORDT GEEN KINETISCHE ENERGIE OMGEZET IN EEN ANDERE ENERGIEVORM DIE HET BESCHOUWDE LICHAAM VERLAAT.

Het begrip perpetuum mobile houdt in, dat er eeuwigdurend energie geproduc. wordt, terwijl er geen arbeidsvermogen wordt aangevuld.

De warmtebeweging van de corpuscula van een lichaam is dus geen perpetuum mobile.

§ 8. DE EERSTE HOOFDWET DER THERMODYNAMICA.

THERMODYNAMICA is het onderdeel van de natuurkunde dat zich bezig houdt met de natuurverschijnselen WAARBIJ WARMTE WORDT OMGEZET IN EEN ANDERE ENERGIE VORM.

De thermodynamica is dus een TOEPASSING VAN DE WET VAN BEHOUD VAN ENERGIE OP WARMTE-VERSCHIJNSELEN.

De eerste hoofdwet der thermodynamica handelt over de vraag IN WELKE VORMEN DE WARMTEENERGIE, DIE AAN EEN LICHAAM WORDT TOEGEVOERD, WORDT TERUGGEVONDEN.



Nevenstaande figuur geeft een schematisch beeld van de kwestie die in de eerste hoofdwet der thermodynamica aan de orde wordt gesteld:

Gegeven: Een of ander stoffelijk zijnde. Men kan zich hiervoor denken wat men wil: een vaste stof, een smeltende stof, een vloeistof, een kokende stof, een afgesloten hoeveelheid damp of gas enz.

Gevraagd: In welke vormen kan de toegevoerde warmte, afgezien van alle bijzondere gevallen, worden teruggevonden?

Antwoord. We moeten dan nagaan, wat er in het algemeen zal gebeuren als aan een lichaam warmte wordt toegevoerd.

- I) HET LICHAAM ZAL IN HET ALGEMEEN IN TEMPERATUUR STIJGEN, d.w.z. het gemiddeld A.v.B. van de corpuscula zal toenemen. De energie die gebruikt wordt voor de VERMEERDERING van het TOTALE A.v.B. der corpuscula van het lichaam zullen we aangeven door $\Delta U_{\text{kinetisch}}$. (Er zijn ook gevallen op te noemen waarbij de temperatuur ondanks de warmte toe- of afvoer constant blijft n.l. bij het smelten, stollen, koken en condenseren. In deze gevallen is $\Delta U_{\text{kin}} = 0$)
- II) HET LICHAAM ZAL IN HET ALGEMEEN UITZETTEN. Dit zal TWEE gevolgen hebben:
- a) Het GEMIDDELD A.v.P. van de naburige moleculen (eventueel atomen of atoomresten) TEN OPZICHTE VAN ELKAAR zal groter worden. (Voor een uiteenzetting over het A.v.P. van de naburige corpuscula van een lichaam TEN OPZICHTE VAN ELKAAR, verwijzen we naar het eerste deel van de Warmte leer, blz. 87 e.v.) De energie die nodig is voor de TOTALE vermeerdering van het A.v.P. van de naburige corpuscula t.o.v. elkaar zullen we aangeven door $\Delta U_{\text{POTENTIEEL}}$
- b) TIJDENS HET UITZETTEN moet het lichaam POSITIEVE ARBEID VERRICHTEN OP DE OMGEVING, want het moet de OMGEVING OPZIJ DUWEN. De energie die daarvoor nodig is zullen we aangeven door W_u . Ijs krimpt bij het smelten in. In dat geval is W_u NEGATIEF.
- Dus: Bij UITZETTING is W_u POSITIEF.
Bij INKRIMPING is W_u NEGATIEF.
Heeft de uitzetting of inkrimping plaats in het VACUUM, DAN IS $W_u = 0$
- III) Bij verwarming van een lichaam kan de opgenomen warmte ook voor een deel OMGEZET WORDEN IN ANDERE ENERGIEVORMEN U_{kin} , U_{pot} en W_u : een lichaam kan WARMTESTRALEN uitzenden; er kunnen veranderingen plaats hebben in de structuur der moleculen of atomen (zie b.v. de verandering in het H_2O molecuul bij het smelten, eerste deel blz. 91); bij gassen kunnen de moleculen grotere ROTATIE-energie krijgen; er kunnen scheikundige reacties plaats hebben; enz.
- De hoeveelheid warmte die IN HET WARMTE ONTVANGENDE LICHAAM wordt OMGEZET IN EEN ANDERE ENERGIE VORM DAN U_{kin} , U_{pot} en W_u zullen we aangeven door ΔU_* . ΔU_* is in de meeste van de door ons beschouwde verschijnselen zo klein, dat we deze term meestal kunnen verwaarlozen. We zullen deze term echter niet zonder meer weglaten, zoals dit bij het VHMO te doen gebruikelijk is.

CONCLUSIE. Is Q de aan een lichaam toegevoerde hoeveelheid warmte energie, dan is:

$$Q = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot.}} + W_u + \Delta U_*$$

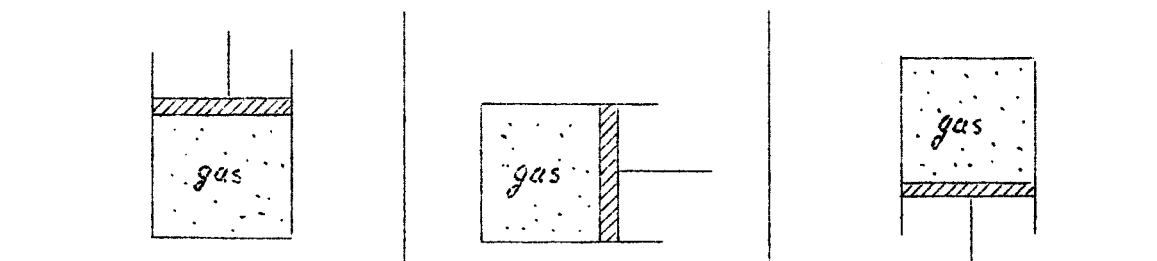
Deze vergelijking heet DE EERSTE HOOFDWET
DER THERMODYNAMICA.

Opmerking. Bij het invullen van deze vergelijking dient men er wel op te letten DAT ALLE TERMEN IN DEZELFDE ENERGIE EENHEID ZIJN UITGEDRUKT, dus ALLE TERMEN IN JOULE OF ALLE TERMEN IN CAL.

§ 9. Nadere beschouwing over W_u .

Deel I. De uitwendige arbeid bij verwarming van een afgesloten hoeveelheid gas onder constante druk.

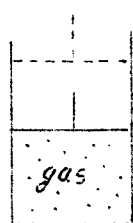
punt a) De druk van een afgesloten hoeveelheid gas in een cilinder met VRIJ BEWEEGBARE zuiger.



$$P_{\text{gas}} = b + \frac{G}{0x13,6} \text{ cmkw.} \quad P_{\text{gas}} = b \text{ cm.kwik} \quad P_{\text{gas}} = b - \frac{G}{0x13,6} \text{ cm.kw.}$$

$$1 \text{ cm.kwik} = 136 \times g \frac{\text{Newton}}{\text{m}^2}$$

punt b) De berekening van de door het afgesloten gas verrichte arbeid bij verwarming onder constante druk.



Gegeven: Een afgesloten hoeveelheid gas in een cilinder met vrij beweegbare zuiger.

$$P_{\text{gas}} = P \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$V_{\text{gas}} = V_1 \text{ m}^3$$

$$T_{\text{gas}} = T_1 \text{ } ^\circ\text{K.}$$

We verwarmen het gas van $T_1 \text{ } ^\circ\text{K} \rightarrow T_2 \text{ } ^\circ\text{K.}$

Gevraagd: 1^o) ΔV en Δh .

Antwoord: Is (zoals in de sommen altijd wordt verondersteld) het gas een IDEEAL gas, dan volgt het gas bij deze verwarming de volume-wet van Gay-Lussac: $V_1 : V_2 = T_1 : T_2$
Dus: $\Delta V : \Delta T = V_1 : T_1$

Dus:
$$\Delta V = \frac{V_1}{T_1} \cdot \Delta T \text{ m}^3$$

Is het gas GEEN ideaal gas, dan moet ΔV proef ondervindelijk bepaald worden.

In elk van deze gevallen is

$$h = \frac{\Delta V}{O} \text{ m}$$

Gevraagd: 2^o) Hoe groot is de TOTALE KRACHT die het afgesloten gas tegen de zuiger uitoefent?

Antwoord:

$$F_{\text{totaal}} = P \times O \text{ Newton.}$$

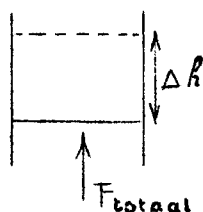
Gevraagd: 3^o) Maak duidelijk, dat het afgesloten gas inderdaad arbeid verricht tijdens de verplaatsing van de zuiger.

Antwoord: Tijdens de verplaatsing van de zuiger VERPLAATST DE KRACHT F_{totaal} HAAR AANGRIJPINGS-

PUNT Δh meter IN HAAR WERKRICHTING.

Gevraagd: 4^o) Hoe groot is deze arbeid?

Antwoord:



$$\begin{aligned} W_u &= F_{\text{totaal}} \times \Delta h \text{ Joule} \\ &= P \times 0 \times \Delta h \text{ Joule} \\ &= P \times \Delta V \text{ Joule} \end{aligned}$$

Dus:

$$W_u = P \times \Delta V \text{ Joule}$$

In woorden:

Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid gas onder constante druk, dan verricht het afgesloten gas een UITWENDIGE ARBEID waarvan het aantal JOULE gelijk is aan het product van de SPANNING in $\frac{N}{m^2}$ en de VOLUMEVERMEERDERING in m^3 .

Gevraagd: 5^o) Voor een IDEEAAL gas kan deze formule omgewerkt worden zo dat de temperatuur er in voorkomt. Geef deze omwerking.

Antwoord:

$$\begin{aligned} W_u &= P \cdot \Delta V = P(V_2 - V_1) = P \cdot V_2 - P \cdot V_1 \stackrel{\text{ideaal gas}}{=} R_{\text{u}} \cdot T_2 - R_{\text{u}} \cdot T_1 \\ &= R_{\text{u}} (T_2 - T_1) \text{ Joule.} \end{aligned}$$

Dus:

$$W_u = R_{\text{u}} \cdot \Delta T \text{ Joule}$$

In woorden:

Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid van een IDEEAAL gas onder constante druk, dan verricht het afgesloten gas een uitwendige arbeid waarvan het aantal JOULE gelijk is aan het product van de GASCONSTANTE (in $\frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$) VOOR DEZE AFGESLOTEN HOEVEELHEID GAS en de TEMPERATUURSTIJGING (in $^{\circ}\text{K}$.)

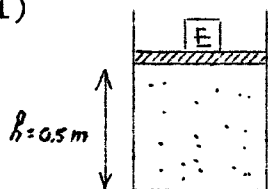
N.B. CONCLUSIE uit punt b)

Verwarmt men een afgesloten hoeveelheid ideaal gas onder constante druk, dan neemt het volume toe volgens de volume-wet van Gay-Lussac en verricht het afgesloten gas een UITWENDIGE ARBEID die gelijk is aan $W_u = P \Delta V = R_{\text{u}} \Delta T \text{ Joule}$

$$\text{Dus: } W_u = \begin{cases} P \cdot \Delta V \text{ Joule} \\ R_{\text{u}} \cdot \Delta T \text{ Joule} \leftarrow \text{alleen als het gas IDEEAAL is.} \end{cases}$$

Getallen voorbeelden.

1)



Geg.: Cilinder met vrij beweegbare zuiger.
Gew. zuiger 48 kgf; E = 20 kgf;
h = 0,5 m.; $\sigma = 0,02 \text{ m}^2$; b = 75 cm;
t = 27 $^{\circ}\text{C}$.

Gevr: W_u bij verwarming van 27 $^{\circ}$ \rightarrow 87 $^{\circ}$.

2) Men verwarmt 81 kg H_2 onder een constante druk van 2 atm. van 91 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 182 $^{\circ}\text{C}$.
1 m^3 normale H_2 weegt 0,09 kgf.

Gevraagd: a) W_u

b) Hoe groot zou W_u zijn geweest als de druk 4 atm. was.

punt c) Stelling: DE UITWENDIGE ARBEID die DOOR EEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID IDEEAAL GAS verricht wordt BIJ VERWARMING ONDER CONSTANTE DRUK IS ONAFHANKELIJK VAN DE GROOTTE VAN DIE DRUK.

Bewijs I (uit de formule van W_u)

$$W_u = R_{\text{u}} \cdot \Delta T \text{ Joule.}$$

$$\text{maar } R_{\text{u}} = \frac{M}{M^*} \cdot R^* \frac{\text{Joule}}{\text{OK}}$$

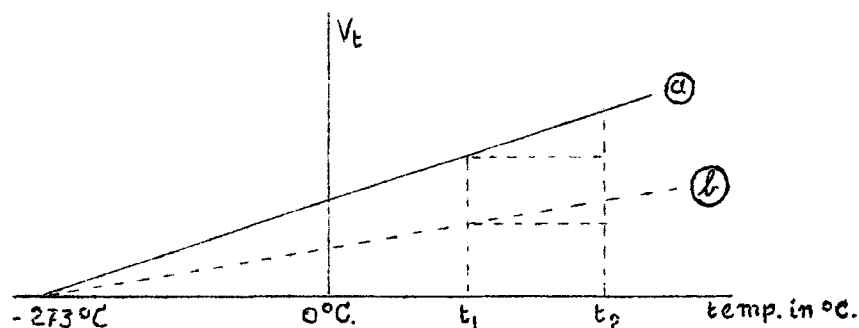
Dus:

$$W_u = \frac{M}{M^*} \cdot R^* \cdot \Delta T \text{ Joule.}$$

Welnu: het rechter lid van deze vergelijking is onafhankelijk van de druk.

Dus is W_u onafhankelijk van de druk.

Bewijs II (met behulp van de grafiek van de volumeverandering.)



- (a) is de grafiek van V_t bij verwarming van de gegeven afgesloten hoeveelheid gas onder de constante druk $P \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
 (b) is de grafiek van V_t bij verwarming van dezelfde afgesloten hoeveelheid gas onder de constante druk $P' = 2P \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$

Bij verwarming van $t_1 \rightarrow t_2$ is:

$$V'_{t_2} = \frac{1}{2} V_{t_2}$$

$$V'_{t_1} = \frac{1}{2} V_{t_1}$$

$$\Delta V' = \frac{1}{2} \Delta V$$

Dus: $P' \Delta V' = 2P \cdot \frac{1}{2} \Delta V = P \cdot \Delta V \text{ Joule.}$

Conclusie: Bij verwarming van een afgesloten hoeveelheid ideaal gas onder constante druk is W_u ONAFHANKELIJK VAN DE GROOTTE van die druk.

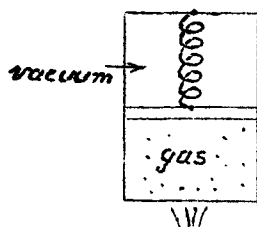
Opmerking. Met nadruk wijzen we er op, dat de formule $W_u = P \cdot \Delta V$ Joule ALLEEN GELDIG IS IN DE VERONDERSTELLING DAT HET GAS UITZET ONDER C O N S T A N T E D R U K.

Men kan het ook zo inrichten, dat een afgesloten hoeveelheid gas ten gevolge van een verwarming WEL uitzet, maar dat de DRUK daarbij NIET CONSTANT blijft.

Nevenstaande figuur geeft daarvan een voorbeeld: als de zuiger omhoog gaat wordt de schroefveer ingedrukt en neemt de druk op het gas toe.

In alle gevallen waarbij het gas uitzet onder NIET CONSTANT BLIJVENDE DRUK moet men W_u uitrekenen door integreren.

Dan is:



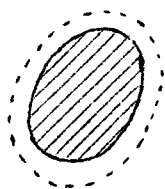
$$W_u = \int_{V_1}^{V_2} P dV \text{ Joule}$$

Men ziet gemakkelijk in, dat de formule $W_u = P \cdot \Delta V$ Joule eigenlijk een bijzonder geval is van deze integraal.

Immers, als P constant is volgt:

$$W_u = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = P \cdot \Delta V \text{ JOULE.}$$

Deel II. De uitwendige arbeid die door een VAST LICHAAM of een VLOEISTOF verricht wordt bij verwarming onder constante druk.



De hogere natuurkunde bewijst, dat de UITWENDIGE ARBEID W_u die door een VAST LICHAAM of een VLOEISTOF verricht wordt tijdens het uitzetten t.g.v. een verwarming gelijk is aan:

$$W_u = \int_{V_1}^{V_2} PdV \text{ Joule.}$$

Hierin is P de druk in $\frac{N}{m^2}$ die de OMGEVING op het vaste lichaam of de vloeistof uitoefent. BLIJFT DEZE DRUK TIJDENS DE UITZENDING CONSTANT, dan is ook nu:

$$W_u = P \Delta V \text{ Joule.}$$

Opmerking. Vaste stoffen en vloeistoffen zijn zo goed als ONSAMENDRUKBAAR. Maakt men b.v. de constante druk P twee maal zo groot, dan wordt het volume van het vaste lichaam of de vloeistof NIET MERKBAAR kleiner. Bij verwarming van een vast lichaam of een vloeistof is ΔV dus vrijwel ONAF HANKELIJK van P .

Conclusie: Bij verwarming van een VAST LICHAAM of een VLOEISTOF onder constante druk P , is W_u vrijwel RECHT EVENREDIG met P .

Deel III. Samenvatting.

In alle denkbare gevallen is $W_u = \int_{V_1}^{V_2} PdV \text{ JOULE.}$

Heeft de uitzetting plaats ONDER CONSTANTE DRUK, dan is

$$W_u = P \cdot \Delta V \text{ JOULE.}$$

Voor IDEALE GASSEN (N.B. ALLEEN IDEALE GASSEN) kan deze laatste formule omgewerkt worden. Bij verwarming van een afgesloten hoeveelheid ideaal gas onder constante druk is:

$$W_u = \begin{cases} \rightarrow P \Delta V \text{ JOULE} \\ \rightarrow R \cdot \frac{1}{2} \cdot \Delta T \text{ JOULE} \end{cases}$$

Deel IV. Hoeveel CALORIEEN zijn er nodig voor het verrichten van de uitwendige arbeid?

Antwoord: $1 \text{ cal.} \equiv A \text{ JOULE.}$

In het algemeen kunnen we dus zeggen:

$$W_u \text{ cal} = \frac{W_u \text{ JOULE}}{A}$$

Bij de uitzetting ONDER CONSTANTE DRUK is dus:

$$W_u \text{ cal} = \frac{P \cdot \Delta V}{A} \text{ cal.}$$

Wordt een afgesloten hoeveelheid GAS verwarmd onder CONSTANTE DRUK, dan is

$$W_u^{\text{cal}} = \begin{cases} \frac{P \cdot \Delta V}{A} \text{ cal} \\ \frac{R \cdot \Delta T}{A} \text{ cal. (als het gas} \\ \text{ideaal is.)} \end{cases}$$

Deel V. De ALGEMENE VORM van de eerste hoofdwet der thermodynamica voor een verwarming ONDER CONSTANTE DRUK.

$$Q = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$$

Blijft de DRUK CONSTANT, dan is:

$$W_u^{\text{JOULE}} = P \cdot \Delta V \text{ JOULE}$$

$$W_u^{\text{cal}} = \frac{P \cdot \Delta V}{A} \text{ CAL.}$$

De algemene vorm voor een verwarming onder constante druk.	
Alle termen in JOULE	Alle termen in CALORIEËN.
$Q^J = \Delta U_{\text{kin}}^J + \Delta U_{\text{pot}}^J + P \cdot \Delta V + \Delta U_*^J$	$Q^{\text{cal}} = \Delta U_{\text{kin}}^{\text{cal}} + \Delta U_{\text{pot}}^{\text{cal}} + \frac{P \cdot \Delta V}{A} + \Delta U_*^{\text{cal}}$

§ 10. Toepassing van de eerste hoofdwet der thermodynamica op de verwarming van een afgesloten hoeveelheid gas onder constante druk of onder constant volume.
N.B.

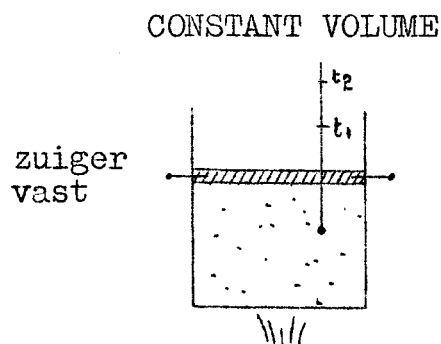
Deel A van § 10.

C_p en C_v van een gas.

Punt 1) Theorie vraag. Stel, we verwarmen m gram van een gas (b.v. O_2) eerst onder constant volume en daarna onder constante druk van $t_1^\circ \rightarrow t_2^\circ C$.

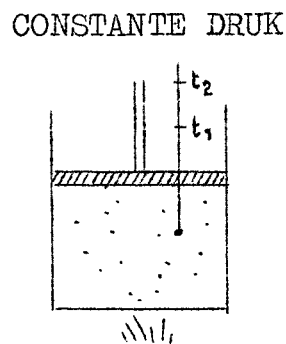
Gevraagd: Maak met behulp van de eerste hoofdwet der thermodynamica uit, of we voor beide verwarmingen hetzelfde aantal calorieën nodig hebben.

Antwoord:



We voeren zoveel calorieën toe tot de temperatuur van het afgesloten gas gestegen is van $t_1^\circ C \rightarrow t_2^\circ C$.

Het aantal calorieën dat daarbij DOOR HET AFGESLOTEN GAS wordt opgenomen zullen we aangeven door Q_v .



We voeren zoveel calorieën toe tot de temperatuur van het afgesloten gas gestegen is van $t_1^\circ C \rightarrow t_2^\circ C$.

Het aantal calorieën dat daarbij DOOR HET AFGESLOTEN GAS wordt opgenomen zullen we aangeven door Q_p .

(De index V duidt aan, dat het volume bij deze verwarming constant blijft.)

Waarvoor worden deze calorieën gebruikt?

$$Q_V = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$$

We onderzoeken de termen van het rechter lid:

$$\Delta U_{\text{kin}} = N_{\downarrow} \cdot \frac{3}{2} \frac{k \cdot \Delta T}{A} \text{ cal.}$$

Dit volgt direct uit de statistische temp. wet:

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \text{ Joule}$$

$\Delta U_{\text{pot}} = 0$, want de gemiddelde afstand tussen de naburige moleculen blijft constant.

$W_u = 0$, want het volume blijft bij deze verwarming constant; het afgesloten gas verricht dus geen uitwendige arbeid.

$\Delta U_* = +$ Van deze term weten we niet veel af. We kunnen echter zeker één reden opnoemen waarom deze term positief zal zijn: bij verwarming zal de gem. ROTATIE-energie van de twee-atomige zuurstofmoleculen om hun zwaartepunt toenemen.

Conclusie.

$$Q_V = N_{\downarrow} \cdot \frac{3}{2} \frac{k \Delta T}{A} + \Delta U_* \text{ cal.}$$

Daar in beide gevallen dezelfde gewichtshoeveelheid van hetzelfde gas eenzelfde aantal graden verwarmd wordt, zijn de termen $N_{\downarrow} \cdot \frac{3}{2} \frac{k \Delta T}{A}$ en ΔU_* in deze vergelijkingen respectievelijk aan elkaar gelijk.

In de vergelijking voor Q_P is dus $N_{\downarrow} \cdot \frac{3}{2} \frac{k \Delta T}{A} + \Delta U_* = Q_V$

Dus:

$$Q_P = Q_V + \Delta U_{\text{pot}} + \frac{P \Delta V}{A} \text{ cal.} \quad (1)$$

Daar de termen ΔU_{pot} en $\frac{P \Delta V}{A}$ beiden POSITIEF zijn, volgt uit deze vergelijking dat:

$$Q_P > Q_V \quad (2)$$

(De index P duidt aan, dat de druk bij deze verwarming constant blijft.)

Waarvoor worden deze calorieën gebruikt?

$$Q_P = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$$

We onderzoeken de termen van het rechter lid:

$$\Delta U_{\text{kin}} = N_{\downarrow} \cdot \frac{3}{2} \frac{k \Delta T}{A} \text{ cal.}$$

De temperatuur wordt immers alleen bepaald door: $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$.

$\Delta U_{\text{pot}} = +$. Het volume van het afgesloten gas wordt groter, dus wordt het gemiddeld A.v.P. van de naburige moleculen t.o.v. elkaar groter.

$W_u = \frac{P \cdot \Delta V}{A} \text{ cal.}$ Bij deze verwarming neemt het volume bij benadering toe volgens de volume-wet van Gay-Lussac. Het afgesloten gas verricht bij deze volume toename dus POSITIEVE uitwendige arbeid. (zie § 9, punt b)

$\Delta U_* = +$ De hogere natuurkunde bewijst, dat de waarde van deze term voor een bepaalde gewichts-hoeveelheid van een bepaald gas ALLEEN AFHANGT VAN ΔT .

De waarde van deze ΔU_* is dus gelijk aan de waarde van ΔU_* in de linker kolom.

Conclusie.

$$Q_P = N_{\downarrow} \cdot \frac{3}{2} \frac{k \Delta T}{A} + \Delta U_{\text{pot}} + \frac{P \Delta V}{A} + \Delta U_* \text{ cal.}$$

CONCLUSIE. Met betrekking tot het aantal benodigde calorieën maakt het verschil of men m gram van een gas ΔT graden verwarmt
 ONDER CONSTANTE DRUK OF ONDER CONSTANT VOLUME:
 NB. ||| VOOR DE VERWARMING ONDER CONSTANTE DRUK
 ||| ZIJN
 ||| M E E R C A L O R I E E N N O D I G
 ||| D A N
 ||| VOOR DE VERWARMING ONDER CONST. VOLUME.

Het surplus aan calorieën bij de verwarming onder constante druk wordt OMGEZET in A.v.P. van de naburige moleculen t.o.v. elkaar EN in uitwendige arbeid.

Punt 2) De twee soortelijke warmten van een gas.

Daar $Q_P > Q_V$, moet men voor EEN GAS TWEE SOORTELIJKE WARMTEN definiëren, n.l.:

- I) De soortelijke warmte voor een verwarming ONDER CONSTANTE DRUK.
 Deze soortelijke warmte wordt aangeduid door C_P .
- II) De soortelijke warmte voor een verwarming ONDER CONSTANT VOLUME.
 Deze soortelijke warmte wordt aangeduid door C_V .

Ad I) De definitie van C_P .
 Onder C_P van een gas verstaat men het aantal calorieën dat nodig is om EEN GRAM van dit gas ONDER CONSTANTE DRUK EEN GRAAD (CELSIUS) in temperatuur te doen stijgen.

De dimensie van C_P is $\frac{\text{Cal.}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}}$.

Ad II) De definitie van C_V .
 Onder C_V van een gas verstaat men het aantal calorieën dat nodig is om EEN GRAM van dit gas ONDER CONSTANT VOLUME EEN GRAAD (CELSIUS) in temperatuur te doen stijgen.

De dimensie van C_V is $\frac{\text{cal.}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}}$.

Vraag a) Wat wil zeggen: C_P van helium = $1,25 \frac{\text{Cal.}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}}$.

Antwoord: Dat er 1,25 cal. nodig is om EEN GRAM helium ONDER CONSTANTE DRUK EEN graad in temp. te doen stijgen.

Vraag b) Wat wil zeggen: C_V van helium = $0,75 \frac{\text{Cal.}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}}$.

Antwoord: Dat er 0,75 cal. nodig is om EEN GRAM helium ONDER CONSTANT VOLUME EEN graad in temp. te doen stijgen.

Vraag c) Hoeveel cal. zijn er nodig om 2 kg* helium ONDER CONSTANTE DRUK te verwarmen van $5^\circ \rightarrow 105^\circ\text{C}$.

Antwoord: $Q_P = 2000 \times 1,25 \times 100 \text{ cal.} = 250000 \text{ cal.}$

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{gr}^* \end{array} \times \begin{array}{c} \downarrow \\ \frac{\text{cal}}{\text{gr}^* \text{ } ^\circ\text{C}} \end{array} \times \begin{array}{c} \downarrow \\ ^\circ\text{C} \end{array} = \text{cal.}$$

Vraag d) Hoeveel cal. zijn er nodig om 2 kg* helium ONDER CONSTANT VOLUME te verwarmen van $5^\circ \rightarrow 105^\circ\text{C}$.

Antwoord: $Q_V = 2000 \times 0,75 \times 100 \text{ cal.} = 150000 \text{ cal.}$

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{gr}^* \end{array} \times \begin{array}{c} \downarrow \\ \frac{\text{cal}}{\text{gr}^* \text{ } ^\circ\text{C}} \end{array} \times \begin{array}{c} \downarrow \\ ^\circ\text{C} \end{array} = \text{cal.}$$

Vraag e) Geef de verantwoording van het verschil $Q_P - Q_V = 100000 \text{ cal.}$ in de antwoorden c) en d).

Antwoord: blz. 24

Antwoord: Het surplus van 100000 cal. bij de verwarming onder CONSTATE DRUK is nodig

1^o) voor de vermeerdering van het A.v.P. van de helium moleculen t.o.v. elkaar, en

2^o) voor het verrichten van de uitwendige arbeid.

$$\text{Dus: } 250000 = 150000 + \Delta U_{\text{pot}} + \frac{P\Delta V}{A} \text{ cal.}$$

N.B. Vraag f) Gegeven: m in gr*, C_P , C_V en ΔT .

Gevraagd: Q_P en Q_V

Antwoord:

$$Q_P = m \times C_P \times \Delta T \text{ cal.}$$

$$Q_V = m \times C_V \times \Delta T \text{ cal.}$$

③

N.B. Vraag g) Welk verband bestaat er tussen C_P en C_V van een gas?

Antwoord: Volgens formule (1) blz. 22 is:

$$Q_P = Q_V + \Delta U_{\text{pot}} + \frac{P \cdot \Delta V}{A} \text{ cal.}$$

Dus:

$$m \cdot C_P \cdot \Delta T = m \cdot C_V \cdot \Delta T + \Delta U_{\text{pot}} + \frac{P\Delta V}{A} \text{ cal.}$$

④

Punt 3) Opmerkingen.

a) Volgens de in punt 2 gegeven definities Van C_P en C_V doet het niets ter zake "waar die graad ligt op de thermometer". Boven dien zou C_P onafhankelijk zijn van de GROOTTE van de constante druk en zou C_V onafhankelijk zijn van de GROOTTE van het constante volume per gram van het gas.

In werkelijkheid doet het WEL iets ter zake "waar deze graad ligt op de thermometer"; hangt C_P WEL af van de GROOTTE van de constante druk en is C_V WEL afhankelijk van de GROOTTE van het constante volume per gram gas.

In de hogere natuurkunde worden C_P en C_V gedefinieerd als:

$$C_P = \frac{1}{m} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_P}{\Delta T} \text{ en } C_V = \frac{1}{m} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_V}{\Delta T}, \text{ waarbij } Q_P \text{ en } Q_V \text{ de in punt}$$

1 blz. 21 gevonden functies zijn.

WIJ ZULLEN ECHTER DOEN ALSOF C_P en C_V VOOR IEDER GAS SPECIEFIEKE WAARDEN HEBBEN DIE ONAFHANKELIJK ZIJN VAN EEN TEMPERA-TUURSINTERVAL, EN ONAFHANKELIJK ZIJN VAN DE GROOTTE VAN DE CONSTATE DRUK, RESP. DE GROOTTE VAN HET CONSTATE VOLUME PER GRAM GAS.

b) In de opmerking van § 9 punt c) (blz. 18) hebben we gezien, dat men een afgesloten hoeveelheid gas ook zo kan verwarmen, dat noch de spanning noch het volume constant blijft. Bij zo'n verwarming heeft het gas EEN ANDERE SOORTELIJKE WARMTE DAN C_P OF C_V . De soortelijke warmte die het gas dan heeft wordt in de hogere natuurkunde gedefinieerd als:

$$C = \frac{1}{m} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} \frac{\text{cal}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}}$$

waarbij:

$$Q = N_H \cdot \frac{3}{2} \frac{k\Delta T}{A} + \Delta U_{\text{pot}} + \frac{\int PdV}{A} + \Delta U_* \text{ cal.}$$

We gaan hier niet verder op in.

c) Moet men bij een VASTE STOF of een VLOEISTOF ook niet meerdere soortelijke warmten onderscheiden naar gelang de omstandigheden waaronder een vaste stof of een vloeistof verwarmd wordt?

In de hogere natuurkunde gebeurt dit ook. Op blz. 2 hebben we

reeds opgemerkt dat de soortelijke warmte van een vaste stof of een vloeistof een functie is van de temperatuur. Het is ons nu duidelijk dat " C_p " voor een vaste stof of een vloeistof ook zal afhangen van de GROOTTE van de constante druk. Voor het V.H.M.O. blijven deze kwesties huiten beschouwing.

DEEL B van § 10.

De bepaling van DE ARBEIDSWAARDE VAN EEN CALORIE volgens ROBERT MAYER.

Punt 1) In de tijd van Robert Mayer was men van mening dat helium, water stof, zuurstof en stikstof IDEALE GASSEN waren. Men wist wel dat b.v. waterDAMP door samenpersing vloeibaar gemaakt kon worden en schreef dit condenseren ook toe aan cohaesiekrachten tussen de watermoleculen, MAAR DIT CONDENSEREN WAS TOT DAN TOE ONDANKS DE HEVIGSTE SAMENPERSINGEN NIET GECONSTATEERD BIJ DE BOVEN GENOEMDE GASSEN. Men dacht dus dat de moleculen van deze z.g. PERMANENTE GASSEN GEEN COHAESIEKRACHTEN op elkaar zouden uitoefenen. De moleculen zelf vatte men op als harde gladde volkomen veerkrachtige bolletjes waarvan het volume kon verwaarloosd worden. Conclusie: Voor Robert Mayer en zijn tijdgenoten waren de z.g. permanente gassen IDEALE GASSEN.

De redenering van Robert Mayer ter bepaling van de arbeidswaarde van een calorie komt, gemoderniseerd, hier op neer, DAT WE DE EERSTE HOOFDWET DER THERMODYNAMICA TOEPASSEN OP DE VERWARMING VAN EEN AFGESLOTEN HOEVEELHEID VAN EEN IDEEAAL GAS ONDER CONSTANT VOLUME EN ONDER CONSTANTE DRUK.

Punt 2) De formule van Robert Mayer.

We herhalen de in Deel A punt 1) (blz. 21) gegeven redenering VOOR EEN IDEEAAL GAS.

<u>CONSTANT VOLUME</u>	<u>CONSTANTE DRUK</u>
$Q_V = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$	$Q_P = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$
$\Delta U_{\text{kin}} = N_{\text{h}} \cdot \frac{3}{2} \frac{k\Delta T}{A} \text{ cal.}$	$\Delta U_{\text{kin}} = N_{\text{h}} \cdot \frac{3}{2} \frac{k\Delta T}{A} \text{ cal.}$
$\Delta U_{\text{pot}} = 0$	$\Delta U_{\text{pot}} = 0; \text{ daar de moleculen geen cohaesiekrachten op elkaar uitoefenen hebben ze dus ook geen A.v.P. t.o.v. elkaar.}$
$W_u = 0$	$W_u = \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \frac{P \cdot \Delta V}{A} \text{ cal} \\ \rightarrow \frac{R_{\text{h}} \cdot \Delta T}{A} \text{ cal} \end{array} \right.$
$\Delta U_* = 0, \text{ want de moleculen zijn massaPUNTEN; ze hebben dus geen rotatie-energie en ook geen andere energievorm.}$	$\Delta U_* = 0, \text{ idem als in linker kolom.}$
<p><u>Conclusie:</u></p> $Q_V = N_{\text{h}} \cdot \frac{3}{2} \frac{k \cdot \Delta T}{A} \text{ cal.}$	<p><u>Conclusie:</u></p> $Q_P = N_{\text{h}} \cdot \frac{3}{2} \frac{k \cdot \Delta T}{A} + \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \frac{P \cdot \Delta V}{A} \\ \rightarrow \frac{R_{\text{h}} \cdot \Delta T}{A} \end{array} \right. \text{ cal.}$

Daar in beide gevallen dezelfde gewichtshoeveelheid van hetzelfde ideale gas hetzelfde aantal graden verwarmd wordt, heeft de

term $N_H \cdot \frac{3}{2} \frac{k\Delta T}{A}$ in beide vergelijkingen dezelfde waarde. Door deze term te elimineren vinden we:

$$Q_P = Q_V + \left\{ \begin{array}{l} \frac{P\Delta V}{A} \\ \frac{R_H \cdot \Delta T}{A} \end{array} \right. \text{ cal.}$$

Het surplus aan calorieën ($Q_P - Q_V$) bij verwarming onder constante druk wordt bij een IDEAAL gas alleen maar OMGEZET IN UITWEN-DIGE ARBEID.

Substitueren we in de laatste vergelijking:

$$Q_P = m \cdot C_P \cdot \Delta T \text{ cal.}$$

$$\text{en } Q_V = m \cdot C_V \cdot \Delta T \text{ cal.,}$$

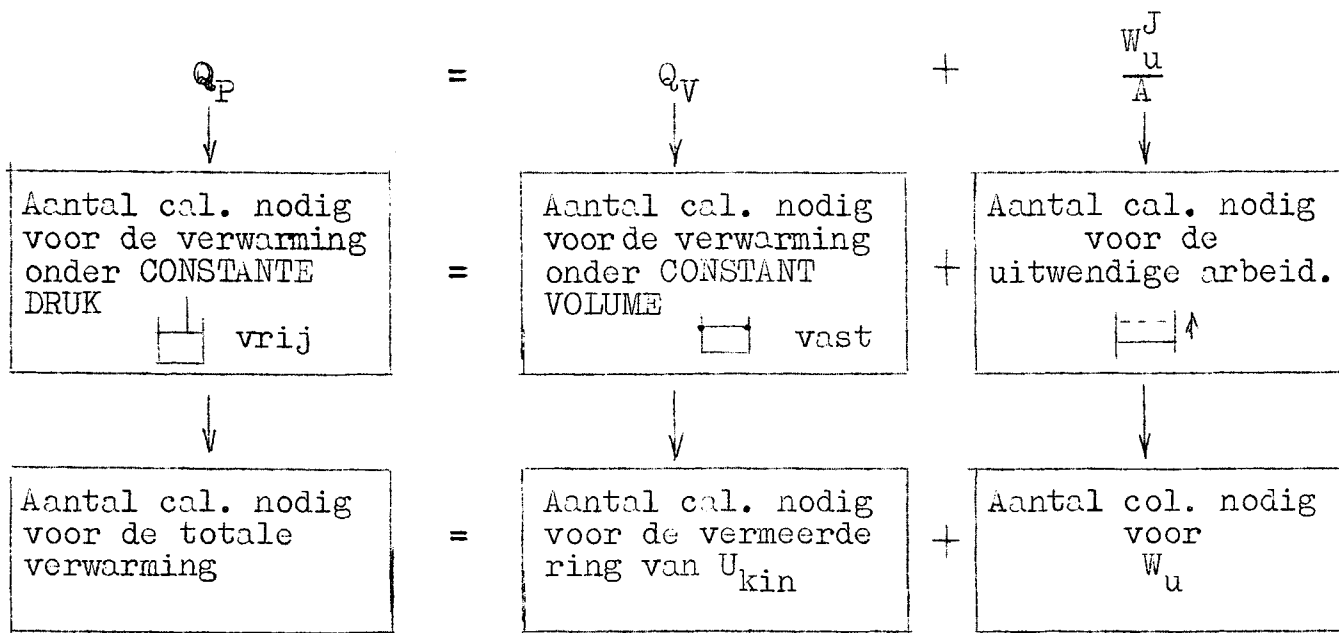
dan volgt:

N.B. $m \cdot C_P \cdot \Delta T = m \cdot C_V \cdot \Delta T + \left\{ \begin{array}{l} \frac{P \cdot \Delta V}{A} \\ \frac{R_H \cdot \Delta T}{A} \end{array} \right. \text{ cal.}$

Deze vergelijking staat bekend als de formule van Robert Mayer.
 A is de arbeidswaarde van een calorie: $1 \text{ cal.} \equiv A \text{ JOULE.}$

Reflexie.

- a) De formule van Robert Mayer geldt ALLEEN VOOR EEN IDEAAL GAS.
- b) De formule van Robert Mayer bestaat uit DRIE HOOFDTERMEN:



N.B. VOOR DE SOMMEN: ALS TWEE VAN DEZE HOOFDTERMEN GEGEVEN ZIJN KAN MEN DE DERDE HOOFDTERM BEREKENEN.

Punt 3) De berekening van A uit de formule van Robert Mayer.

$$m \cdot C_P \cdot \Delta T = m \cdot C_V \cdot \Delta T + \frac{R_H \cdot \Delta T}{A}$$

$$R_H = \frac{m}{m^*} \cdot R^* \quad \leftarrow m \text{ in gr.}^*$$

$$\text{Dus: } m \cdot C_P \cdot \Delta T = m \cdot C_V \cdot \Delta T + \frac{m}{m^*} \cdot \frac{R^* \cdot \Delta T}{A}$$

Delen door $m \cdot \Delta T$:

$$C_P = C_V + \frac{R^*}{m^* \cdot A}$$

Dus:

$$C_P - C_V = \frac{R^*}{m^* \cdot A}$$

Dus:

$$A = \frac{R^*}{m^*(C_P - C_V)}$$

Hierin is
 m^* = massa van 1 grammol.
 in gr.*
 R^* de gasconstante voor
 een grammol. in $\frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}}$.
 C_P en C_V de soortelijke
 warmten in $\frac{\text{cal.}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}}$.

Berekening voor zuurstof.

$$\left. \begin{aligned} R^* &= 8,32 \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{K}} \\ C_P &= 0,218 \frac{\text{cal.}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}} \\ C_V &= 0,156 \frac{\text{cal.}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}} \\ m^* &= 32 \text{ gram.} \end{aligned} \right\} A = \frac{8,32}{32(0,218 - 0,156)} = 4,17$$

Voor stikstof $\rightarrow A = 4,17$
 waterstof $\rightarrow A = 4,26$
 helium $\rightarrow A = 4,16$

De formule van Robert Mayer levert dus niet voor alle stoffen dezelfde waarde van A op. Maar de arbeidswaarde van een calorie kan onmogelijk afhankelijk zijn van de soort van de stoffen. Het falen van de formule van Mayer wordt veroorzaakt door het feit dat in deze formule ΔU verwaarloosd wordt.

De berekening van Robert Mayer heeft alleen nog historische waarde. Toch liggen de aldus gevonden waarden van A verrassend dicht bij de modernste uitkomst voor Delft:

$$1 \text{ cal.} = 4,186(2) \text{ Joule.}$$

DEEL C van § 10.

Theoretische berekening van C_P en C_V van een IDEEAL GAS.

punt 1) De berekening van C_V .

In deel A punt 1) (blz. 21) vonden we, dat:

$$Q_V = N_{\text{d}} \cdot \frac{3}{2} \frac{k\Delta T}{A} + \Delta U_* \text{ cal.}$$

Voor een IDEEAL GAS is $\Delta U_* = 0$

$$\text{dus: } Q_V = N_{\text{d}} \cdot \frac{3}{2} \frac{k \cdot \Delta T}{A} \text{ cal.}$$

We kunnen het rechter lid van deze vergelijking uitwerken door voor k (d.i. de constante van Boltzmann) in te vullen

$k = \frac{R^*}{N^*}$ en dan $\frac{N_{\text{d}}}{N^*}$ gelijk te stellen aan $\frac{m}{m^*}$, waarbij m de massa van het afgesloten ideale gas is in gr* en m^* de massa van èèn grammelecuul van dit gas is in gr*.

$$\text{Dan volgt: } Q_V = \frac{3}{2} \frac{m}{m^*} \cdot \frac{R^* \cdot \Delta T}{A} \text{ cal.}$$

Dus:

$$Q_V = m \left(\frac{3}{2} \frac{R^*}{m^* A} \right) \Delta T \text{ cal.}$$

maar ook is:

$$Q_V = m \cdot C_V \cdot \Delta T \text{ cal.}$$

$$C_V = \frac{3}{2} \frac{R^*}{m^* A} \frac{\text{cal.}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}}$$

Deze formule voor C_V is exact voor een IDEEAL GAS.

Voor de èèn-atomige WERKELIJKE GASSEN stemt de met deze formule berekende waarde van C_V goed overeen met de werkelijke waarde.

$$\text{b.v. voor helium: } C_V = \frac{3}{2} \cdot \frac{8,32}{4 \times 4,2} = 0,75 \frac{\text{cal.}}{\text{gram} \times ^\circ\text{C}}$$

In de hogere natuurkunde heeft men ook het begrip TWEE- of MEER-ATOMIG IDEEAL GAS. Dit komt hier op neer, dat men aan de molecu-

len van het ideale gas ook een ROTATIE ENERGIE toekent. In de hogere natuurkunde leidt men dan ook een formule voor C_V af voor een mèèr-atomig ideaal gas. In deze afleiding speelt ΔU_* een rol. De met deze formule berekende waarden van C_V voor mèèr-atomige werkelijke gassen stemmen ook weer goed overeen met de werkelijke waarden van C_P .

We gaan hier niet verder op in.

Punt 2) De berekening van C_P .

In deel A punt 1 (blz. 21) vonden we eveneens, dat:

$$Q_P = N_H \cdot \frac{3}{2} \frac{k\Delta T}{A} + \Delta U_{\text{pot}} + \frac{P\Delta V}{A} + \Delta U_* \text{ cal.}$$

Voor een èèn-atomig IDEEAAL GAS gaat deze formule over in:

$$Q_P = \frac{3}{2} \frac{m}{m^*} \cdot \frac{R^* \cdot \Delta T}{A} + \frac{P\Delta V}{A} \text{ cal.}$$

Nus is:
$$\frac{P\Delta V}{A} = \frac{R_H \cdot \Delta T}{A} = \frac{m}{m^*} \cdot \frac{R^* \cdot \Delta T}{A}$$

Dus:
$$Q_P = \frac{3}{2} \frac{m}{m^*} \cdot \frac{R^* \cdot \Delta T}{A} + \frac{m}{m^*} \cdot \frac{R^* \cdot \Delta T}{A} = \frac{5}{2} \frac{m}{m^*} \cdot \frac{R^* \cdot \Delta T}{A} \text{ cal.}$$

Dus:
$$Q_P = m \left(\frac{5}{2} \frac{R^*}{m^* \cdot A} \right) \Delta T \text{ cal.}$$

Maar
$$Q_P = m \cdot C_P \cdot \Delta T \text{ cal.}$$

$$C_P = \frac{5}{2} \frac{R^*}{m^* \cdot A} \frac{\text{cal.}}{\text{gram} \times \text{OC.}}$$

Deze formule van C_P is exact voor een èèn-atomig IDEEAAL GAS. Voor de èèn-atomige werkelijke gassen stemt de volgens deze formule berekende waarde van C_P vrij goed overeen met de werkelijke waarde.

b.v. voor helium:
$$C_P = \frac{5}{2} \cdot \frac{8,32}{4 \times 4,2} = 1,24 \frac{\text{cal.}}{\text{gram} \times \text{OC}}$$

De hogere natuurkunde leidt ook een formule af voor C_P van TWEE OF MEER ATOMIGE IDEALE GASSEN. In deze afleiding speelt de ROTATIE ENERGIE der moleculen een rol. (ΔU_* !) De met deze formule berekende waarden van C_P voor twee- of meer atomige werkelijke gassen stemmen redelijk goed overeen met de werkelijke waarden van C_P .

Opmerking. Voor een èèn-atomig ideaal gas is:

$$C_P = \frac{5}{2} \frac{R^*}{m^* A} \frac{\text{cal.}}{\text{gram} \times \text{OC.}}$$

en
$$C_V = \frac{3}{2} \frac{R^*}{m^* A} \quad \text{"} \quad \text{"}$$

We zien hieruit, dat VOOR EEN IDEEAAL GAS C_P en C_V WERKELIJK CONSTANTEN ZIJN, ONAFHANKELIJK VAN DE TEMPERATUUR en ONAFHANKELIJK VAN DE DRUK resp. HET VOLUME PER GRAM GAS.

Punt 3) De verhouding $\frac{C_P}{C_V}$.

Voor ieder EÈN-ATOMIG IDEEAAL GAS is
$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} = 1,67$$

Dit klopt vrijwel exact met de waarden van $\frac{C_P}{C_V}$, voor werkelijke een-atomige gassen.

Voor ieder TWEE-ATOMIG IDEEAAL GAS blijkt
$$\frac{C_P}{C_V} = 1,4$$

Verder blijkt, dat $\frac{C_P}{C_V}$ steeds meer tot 1 nadert, naarmate het gasmolecuul uit meer atomen bestaat.

CONCLUSIE. $\frac{C_P}{C_V}$ heeft voor alle gelijkatomige ideale gassen dezelfde waarde.

De waarde van $\frac{C_P}{C_V}$ nadert steeds dichter tot 1 naarmate de gasmoleculen uit meer atomen bestaan.

Opmerking: Deze conclusie is van groot belang voor de SCHEIKUNDE om uit te maken uit hoeveel atomen het molecuul van een bepaald gas is opgebouwd.
We zullen in de GELUIDSLEER meerdere methoden leren kennen om $\frac{C_P}{C_V}$ van een gas te bepalen.

N.B.

§ 11. OEFENEN DE MOLECULEN VAN EEN GAS COHAESIEKRACHTEN OP ELKAAR UIT?

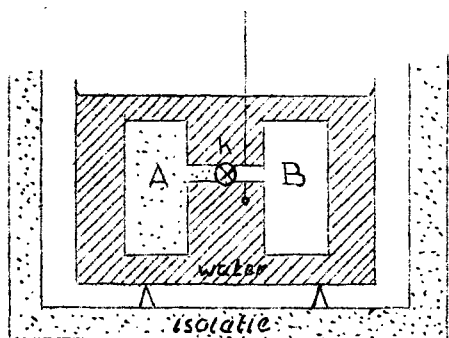
Punt 1) Inleiding. De berekeningen van Robert Mayer die, zoals reeds vermeld is, aanvankelijk aan een ander werden toegeschreven, stelden op nadrukkelijke wijze de vraag aan de orde OF DE MOLECULEN VAN EEN GAS COHAESIEKRACHTEN OP ELKAAR UITOEFENEN. Gegeven het feit, dat men in die tijd niets afwist over de bouw der atomen, kon deze vraag alleen doormiddel van een experiment beantwoord worden. Trouwens, de natuurkunde neemt dan en slechts dan een theoretisch inzicht voor waar aan ALS DIT DOOR PROEVEN BEVESTIGD WORDT.

In 1807 had Gay-Lussac aan de natuurkundigen voorgesteld om te onderzoeken of de temperatuur van een gas verandert indien men dit zonder warmteuitwisseling met de omgeving laat expanderen. Gay-Lussac die DE UITZETTING VAN EEN GAS t.g.v. VERWARMING had onderzocht, wilde alleen maar weten of omgekeerd EEN UITZETTING ZONDER VERWARMING, EEN AFKOELING TEN GEVOLGE ZOU HEBBEN.

JAMES PRESCOTT JOULE zag in de idee, om een gas te laten expanderen zonder van buiten af warmte toe of af te voeren, de mogelijkheid om uit te maken of de moleculen van een gas cohaesiekrachten op elkaar uitoefenen. In 1843 heeft hij deze gedachte gerealiseerd in een beroemde, naar hem genoemde proef.

Punt 2) DE PROEF VAN JOULE.

N.B. a) De opstelling van de proef.



In een met water gevulde calorimeter bevonden zich twee vaten A en B.

In de verbindingsbuis tussen deze vaten bevond zich een kraan K die aan het begin van de proef gesloten was, d.w.z. de vaten A en B van elkaar afsloot.

Het vat A (ongeveer 2,5 liter) was gevuld met lucht van 22 atmosfeer; het vat B was VACUUM gepompt. De temperatuur werd aangegeven door een in het water geplaatste kwikthermometer.

Joule had alle voorzorgen genomen om de wand van de calorimeter zo goed mogelijk ondoorlaatbaar te maken voor warmtetransport. DAARDOOR KON HIJ HET GEHEEL VAN DE BINNENWAND VAN DE CALORIMETER + HET WATER + DE VATEN A EN B + DE LUCHT IN A + DE THERMOMETER BESCHOUWEN ALS EEN LICHAAM, ALS EEN SYSTEEM, WAARAAN VAN BUITEN AF GEEN WARMTE WERD TOEGEVOERD OF ONTTROKKEN: EEN EVENTUELE VERANDERING VAN DE TEMPERATUUR VAN DIT SYSTEEM MOEST DUS VEROORZAAKT WORDEN DOOR EEN ENERGIE-OMZETTING IN HET INWENDIGE VAN DIT SYSTEEM.

b) De handeling bij de proef.

Joule las eerst de begintemperatuur van het water af. Daarna opende hij de kraan K, met het gevolg dat de samengeperste lucht in A zich gedeeltelijk in de vacuum ruimte B stortte. Nadat er weer temperatuur-evenwicht was ontstaan las hij opnieuw de temperatuur af.

c) Theoretische beschouwing.

c) Theoretische beschouwing.

Joule paste de eerste hoofdwet der thermodynamica toe OP DE BEGIN- EN EINDTOESTAND van het voor warmtecontact met de buitenwereld geïsoleerde SYSTEEM van de binnenwand van de calorimeter + inhoud.

$$Q = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$$

Hij redeneerde nu als volgt:

$Q = 0$; want er wordt tijdens de proef VAN BUITEN AF geen warmte aan het systeem toegevoerd of onttrokken.

$\Delta U_{\text{kin}} = ?$; van deze term kan men VAN TE VOREN (a priori) niets zeggen.

$\Delta U_{\text{pot}} = ?$; idem.
Het is overzichtelijker om deze term te splitsen in

$$\Delta U_{\text{pot}}^{\text{geheel}} = \Delta U_{\text{pot}}^{\text{lucht}} + \Delta U_{\text{pot}}^{\text{rest}}$$

$W_u = 0$; Men kan bij deze proef slechts een KLEINE temperatuursverandering verwachten. Welnu, bij een kleine temperatuursverandering zou HET VOLUME VAN HET GEHEEL slechts zo weinig veranderen, dat W_u kan verwaarloosd worden.

Door de expansie van het in A samengeperste gas verandert noch het volume van vat A, noch het volume van vat B. De expansie heeft dus niets te maken met W_u : Het is een proces in het inwendige van het systeem waar de buitenwereld geen rol in speelt.

B is alleen vacuum om de expansie zo groot mogelijk te maken; B BEHOEFT NIET VACUUM TE ZIJN.

$\Delta U_* = 0$; "Zal wel nul zijn, of te verwaarlozen klein"

Na invulling volgt:

$$0 = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}}^{\text{lucht}} + \Delta U_{\text{pot}}^{\text{rest}}$$

Hierbij moet nog opgemerkt worden DAT ΔU_{kin} en $\Delta U_{\text{pot}}^{\text{rest}}$ ALTIJD HETZELFDE TEKEN HEBBEN. Immers: zou de eindtemperatuur b.v.

hoger zijn dan de begintemperatuur (dus $\Delta U_{\text{kin}} +$), dan zijn de vaste en vloeibare delen van het systeem bij de proef dus iets UITGEZET, dus moet dan ook $\Delta U_{\text{pot}}^{\text{rest}}$ + zijn.

Zou ΔU_{kin} - zijn, dan moet ook $\Delta U_{\text{pot}}^{\text{rest}}$ - zijn.

Conclusie: Voor deze proef luidt de eerste hoofdwet der thermodynamica:

$$0 = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}}^{\text{lucht}} + \Delta U_{\text{pot}}^{\text{rest}}$$

waarbij ΔU_{kin} en $\Delta U_{\text{pot}}^{\text{rest}}$ altijd HETZELFDE TEKEN HEBBEN.

Welnu; als de moleculen van de in A afgesloten lucht elkaar AANTREKKEN (dus \longleftrightarrow), dan moet de totale potentiële energie van de luchtmoleculen t.o.v. elkaar NA de proef GROTER ZIJN dan VOOR de proef, dus moet dan

$$\Delta U_{\text{pot}}^{\text{lucht}} = +$$

Volgens de hoofdwet moet dan;

$$\Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}}^{\text{rest}} = -$$

Maar ΔU_{kin} en $\Delta U_{\text{pot}}^{\text{res}}$ HEBBEN HET ZELFDE TEKEN, DUS MOET DAN:

$$\Delta U_{\text{kin}} = -$$

d.w.z. DE EINDTEMPERATUUR VAN HET SYSTEEM MOET DAN L A G E R ZIJN DAN DE BEGINTEMPERATUUR.

CONCLUSIE. ALS DE MOLECULEN VAN DE IN VAT A SAMENGEPERSTE LUCHT
ELKAAR AANTREKKEN
MOET
DE EINDTEMPERATUUR VAN HET SYSTEEM LAGER ZIJN
DAN DE BEGIN TEMPERATUUR.

d) Het resultaat van de proef.

JOULE CONSTATEERDE, DAT DE EINDTEMPERATUUR GELIJK WAS AAN DE BEGINTEMPERATUUR.

De oorzaak van het feit, dat Joule geen effect waarnam ligt echter IN DE ONTOEREIKENDHEID VAN ZIJN MEET-NAUWKEURIGHEID: Herhaalt men de proef van Joule met de modernste, uiterst verfijnde meetinstrumenten, DAN NEEMT MEN EEN KLEINE TEMPERA-TUURS-D A L I N G WAAR.

Deze temperatuursdaling is groter naarmate de lucht (of een ander gas) in vat A een grotere BEGINSpanning heeft.

EINDCONCLUSIE UIT DE PROEF VAN JOULE.

De moleculen van een gas oefenen COHAESIE-KRACHTEN op elkaar uit.

Is de afstand tussen twee moleculen groot t.o.v. de afmetingen der moleculen, dan zijn deze cohaesiekrachten te verwaarlozen;

is deze afstand klein t.o.v. de afmetingen der moleculen dan zijn deze cohaesiekrachten NIET TE verwaarlozen.

Opmerkingen.

- α) Deze conclusie stemt volledig overeen met het inzicht dat we ons op theoretische gronden (zie eerste deel, hoofdstuk III, §3) van de krachtwerking tussen moleculen verworven hebben.
- β) In vrijwel alle leerboeken voor het VHMO past men bij de proef van Joule de eerste hoofdwet der thermodynamica ALLEEN TOE OP HET EXPANSIE PROCES van de in vat A samengeperste lucht. Deze expansie geschiedt n.l. zo snel, dat IN HET TIJDSINTERVAL VAN DE EXPANSIE GEEN WARMTE-UITWISSELING KAN PLAATS HEBBEN TUSSEN DE EXPANDERENDE LUCHT EN HAAR ONMIDDELLIJKE OMGEVING. Tijdens de expansie van de in vat A samengeperste lucht is dus voor de expanderende lucht: $Q = 0$
Men verzwijgt dan echter, dat bij dit expanderen een NEVEN-VERSCHIJNSEL optreedt, dat het zeer moeilijk maakt om de werkelijke gang van zaken uiteen te zetten: De eerste portie van de uit vat A naar vat B stromende lucht stort zich inderdaad in een vacuum, maar deze portie wordt door een volgende portie in vat B SAMENGEPERST. Deze pers-arbeid wordt weer omgezet in warmte. Dit alles heeft tot gevolg (en dit heeft Joule ook geconstateerd), dat de temperatuur in vat A DAALT, maar in vat B stijgt.
De redenering waarbij de eerste hoofdwet alleen wordt toegepast op de expansie van de lucht in A levert dus grote moeilijkheden op. (De temp.daling in vat A zou ook wel het gevolg

kunnen zijn van de door het gas in A verrichte uitwendige arbeid op het in B aangekomen gas).

Het water in de calorimeter zal door vat A worden afgekoeld en door vat B worden verwarmd. Het gaat er nu om, of daardoor de UITEINDELIJKE TEMPERATUUR in de calorimeter lager zal zijn dan de BEGIN TEMPERATUUR.

Deze gang van zaken is verdisconteerd in de toepassing van de eerste hoofdwet der thermodynamica OP HET HELE SYSTEEM. Dit is de reden waarom wij zijn afgeweken van de gebruikelijke behandeling van de proef van Joule.

- g) Joule heeft de idee om door expansie van een samengeperst gas (zonder dat aan dit gas warmte wordt toegevoerd of onttrokken) een temperatuursdaling te verkrijgen, later (1852) in een andere proef verwerkelijkt.

Bij die proef werkte hij samen met SIR WILLIAM THOMSON (de latere LORD KELVIN).

We komen hierop terug bij de behandeling van het z.g. Joule-Thomson effect.

§ 12. ADIABATISCHE en ISOTHERMISCHE processen.

punt 1) Wat is een ADIABATISCH proces?

a - diá - batos (gr) = ondoorgankelijk.

In zijn grondbetekenis zegt de term "adiabatisch" iets over de WAND van de ruimte waarbinnen een natuurkundig proces verloopt, n.l. DAT DEZE WAND GEEN WARMTE DOORLAAT.

Definitie: Een proces het ADIABATISCH als het proces verloopt ZONDER dat er VAN BUITEN AF WARMTE WORDT TOEGEVOERD OF ONTTROKKEN.

N.B. Vraag: Welke bijzonderheid geldt er in verband met de eerste hoofdwet der thermodynamica voor een adiabatisch proces?

Antw.: EEN PROCES IS DAN EN SLECHTS DAN ADIABATISCH, ALS

$$Q = 0$$

Voor een adiabatisch proces geldt dus:

$$0 = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$$

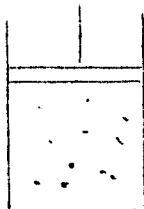
Voorbeelden van adiabatische processen.

- a) De proef van Joule. (zie §11). Het natuurkundig gebeuren binnen het GEHEEL was een adiabatisch proces, MAAR OOK DE EXPANSIE VAN DE IN VAT A SAMEN GEPERSTE LUCHT ALLEEN WAS EEN ADIABATISCH PROCES. (zie opmerking)

Het bestaan van de cohaesiekrachten tussen de moleculen van een gas wordt dus bewezen door het gas ADIABATISCH te laten expanderen.

- b) Het snel samenpersen van een hoeveelheid gas.

Opgave.



Gegeven: In een cilinder met beweegbare zuiger bevindt zich een hoeveelheid van een IDEEAAL gas.

Men perst het gas zo snel samen, dat er in het tijdsinterval van deze samenpersing geen warmteuitwisseling met de omgeving kan plaats hebben.

Gevraagd.

Gevraagd: Bewijs door toepassing van de eerste hoofdwet der thermodynamica, dat de temperatuur van het afgesloten gas zal STIJGEN.

Antwoord: $Q = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$

We onderzoeken de termen:

$Q = 0$; het proces is immers adiabatisch.

$\Delta U_{\text{kin}} = ?$

$\Delta U_{\text{pot}} = 0$; ideaal gas.

$W_u = -$; er wordt van buitenaf arbeid OP het gas verricht.

$\Delta U_* = 0$; ideaal gas.

Dus: $0 = \Delta U_{\text{kin}} + 0 + (-) + 0$

Dus moet:

$\Delta U_{\text{kin}} = +$

Concl.: De EIND-temperatuur van het afgesloten gas is
H O G E R
dan de BEGIN-temperatuur.

Punt 2) Wat is een ISOTHERMISCH proces?

Definitie. Een proces heet ISOTHERMISCH als het proces verloopt

Z O N D E R

dat daarbij DE TEMPERATUUR verandert.

Vraag: Welke bijzonderheid geldt er voor een isothermisch proces in verband met de eerste hoofdwet der thermodynamica.

Antw.: EEN PROCES IS DAN EN SLECHTS DAN ISOTHERMISCH, ALS

$$\Delta U_{\text{kin}} = 0$$

Voor een isothermisch proces geldt dus:

$$Q = 0 + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$$

Voorbeelden van isothermische processen.

Smelten, stollen, koken, condenseren.

We komen hierop terug in het volgende hoofdstuk.

zie blz. 34.

HOOFDSTUK VIVERANDERING VAN AGGREGATIE TOESTAND.

Inleiding. Een AGGREGATIE-TOESTAND is een toestand van SAMENHANG der corpuscula van een stof. Men onderscheidt drie aggregatietoestanden: de vaste toestand, de vloeibare toestand en de damp of gasvormige toestand.

In dit hoofdstuk beschouwen we natuurkundige processen waarbij een stof van de ene aggregatietoestand OVERGAAT in een andere aggregatietoestand.

In de eerste ronde hebben we deze processen reeds behandeld, maar alleen in zoverre deze toen voor ons begrijpelijk waren. De desbetreffende beschouwingen in de eerste ronde behoeven dus enige aanvulling, speciaal wat betreft de verantwoording der energie.

Het onderhavige hoofdstuk zal als volgt worden ingedeeld:

Deel A: Smelten en stollen.

Deel B: Oplossen en uitkristalliseren.

Deel C: Verdampen en condenseren.

Dit deel wordt onderverdeeld in:

C_I : Verdampen aan het oppervlak.

C_{II} : Dampen.

C_{III} : Verdampen IN de vloeistof.

C_{IV} : Hygrometrie.

Deel D: P - T diagram.

Deel E: Vloeibaar maken van gassen.

Vooraf Deel E is als examenstof van groot belang.

DEEL A van Hoofdstuk VI

SMELTEN en STOLLEN.

- § 1. In de eerste ronde werd behandeld: verschijnsel; smeltpunt; definities van het smeltpunt; stolpunt; onderkoeling; volumeverandering bij het smelten; invloed van de druk op het smeltpunt; smelttingswarmte; smelttingswarmte is LATENTE WARMTE; smelttingswarmte = stollingswarmte; bepaling van de smelttingswarmte; de smelttingswarmte wordt uitgedrukt in $\frac{\text{cal}}{\text{gram}}$.

Toevoegingen a) Smelten en stollen zijn ISOTHERMISCHE PROCESSEN, waarbij dus

$$\Delta U_{\text{KINETISCH}} = 0$$

- b) De eerste hoofdwet der thermodynamica luidt dus voor het smelten en stollen:

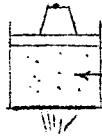
$$Q = 0 + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$$

Bij het SMELTEN is $Q +$; want als er bij het smeltpunt geen warmte wordt toegevoerd houdt het smeltproces onmiddellijk op.

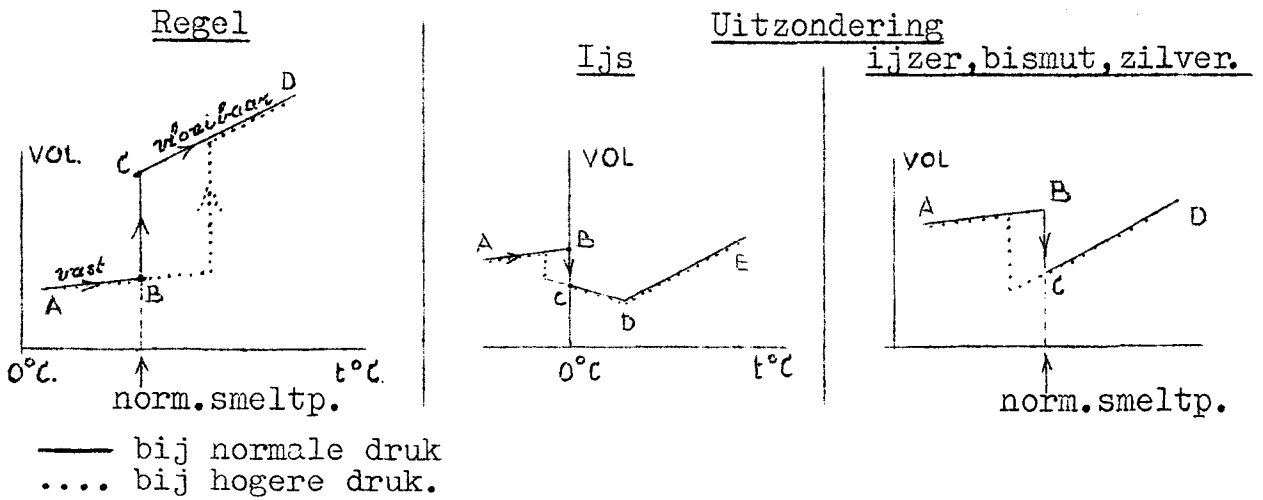
Bij het STOLLEN is $Q -$; want als er bij het stolpunt geen warmte wordt afgevoerd houdt het stolproces onmiddellijk op.

§ 2. Toepassing van de eerste hoofdwet der thermodynamica op het SMELTEN.

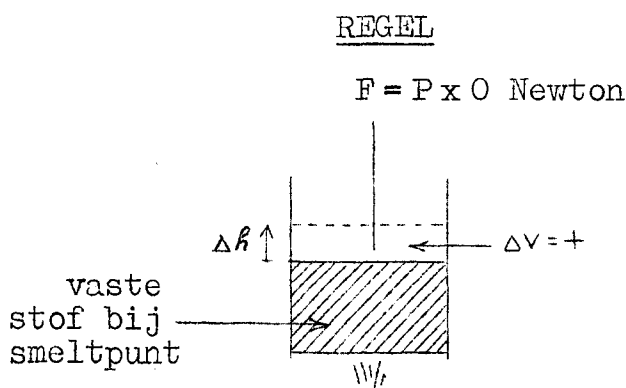
Punt 1) De volumeverandering bij het smelten.



vaste stof gaat over in vloeibare fase.



Punt 2) De UITWENDIGE ARBEID die DOOR DE SMELTENDE STOF wordt verricht.

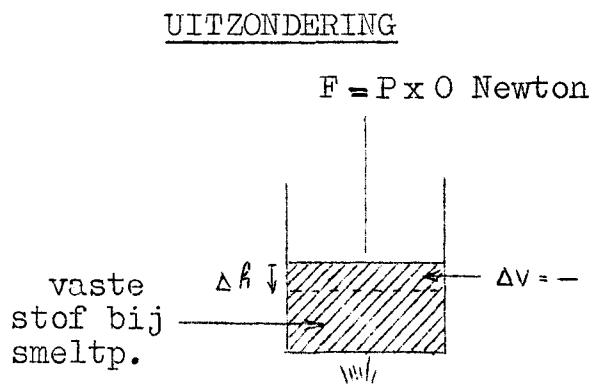


De smeltende stof duwt de omgeving opzij.

Dus: $W_u = +$

$$W_u^J = P \times (V_{vlst.} - V_{vast}) \frac{N}{m^2} \times m^3$$

$$= P \times (V_{vlst.} - V_{vast}) \text{ Joule}$$



De omgeving verricht positieve arbeid OP de smeltende stof. De smeltende stof zelf verricht dus NEGATIEVE uitwendige arbeid.

$W_u = -$

$$W_u^J = - P \times (V_{vast} - V_{vlst.})$$

$$= P \times (V_{vlst.} - V_{vast}) \text{ Joule}$$

Conclusie:

$W_u^J = P \times (V_{vloeistof} - V_{vast}) \text{ Joule}$
tijdens het smelten

In de regel is deze arbeid +
bij de uitzonderingen is deze arbeid -

vast \leftarrow \rightarrow vloeib.

Opmerkingen. a) Uit de grafieken (zie punt 1) blijkt, dat de uitwendige arbeid die door de smeltende stof verricht wordt, AFHANKELIJK IS VAN DE GROOTTE VAN DE UITWENDIGE DRUK (vergelijk de grafieken — en)

b) In het algemeen is:

$$W_u^J = P \times (V_{\text{EINDE}} - V_{\text{BEGIN}}) \text{ Joule.}$$

Deze formule is van toepassing in de sommen waarin gevraagd wordt naar \bar{W}_u bij verwarming van $A \rightarrow D$ of $A \rightarrow E$ (zie grafieken)

punt 3) Het aantal CALORIEËN dat nodig is voor de uitw.arbeid bij het smelten.

$$W_u^{\text{cal}} = P \times \frac{(V_{\text{vloeist.}} - V_{\text{rust}})}{A} \text{ cal.}$$

Hierbij is 1 cal. \equiv A Joule.

Punt 4) De eerste hoofdwet der thermodynamica voor het smelten.

$$Q = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$$

Hierin is:

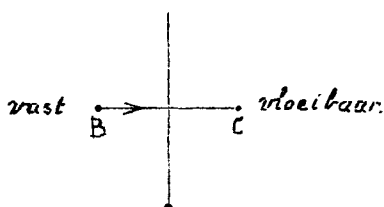
$$Q = m \text{ (gr*)} \times \text{(smeltingswarmte in } \frac{\text{cal}}{\text{gr*}})$$

$$\Delta U_{\text{kin}} = 0; \text{ isothermisch proces.}$$

$$\Delta U_{\text{pot}} = ?; \text{ hebben we geen formule voor.}$$

$$W_u^{\text{cal}} = \frac{P(V_{\text{vloeist.}} - V_{\text{vast}})}{A} \text{ cal.}$$

$$\Delta U_* = ?; \text{ hebben we geen formule voor.}$$



Dus:

$$m.(\text{smelt.warmte}) = 0 + \underbrace{(\Delta U_{\text{pot}} + \Delta U_*)}_{\text{bij de sommen is dit de TO-TALE vermeerdering van de inwendige energie.}} + \frac{P(\text{vloeist.} - V_{\text{rust}})}{A}$$

Punt 5) Sommen.

DEEL B van Hoofdstuk VI

OPLOSSEN EN UITKRISTALLISEREN.

§ 1. Het oplossen van een VASTE STOF in een vloeistof.

Punt 1) Het verschijnsel.

We brengen in zuiver water een enkel kristal KMnO_4 (een zout). We zien, dat het kristal verdwijnt en de vloeistof helder paars gekleurd wordt. Zelfs met de sterkste ultra-microscop kan men nu in de paars gekleurde vloeistof geen VAST permanganaat meer aantonen: HET WATER HEEFT DE VASTE SAMENHANG TUSSEN DE CORPUSCULA VAN HET PERMANGANAAT VERBROKEN d.w.z. het permanganaat is in water OPGELOST.

Het zelfde gebeurt als men een kleine hoeveelheid keukenzout (NaCl) of soda (Na_2CO_3) in water werpt. Een voorbeeld van een in water oplosbaar vast zuur is IJSAZIJN (CH_3COOH , smeltpunt 12°C); een voorbeeld van een vaste base is natronloog (NaOH); een voorbeeld van een vaste organische stof is suiker.

Punt 2) Benamingen.

- I) Het OPLOSMIDDEL. Dit is de vloeistof waarin de vaste stof wordt opgelost.
Deze vloeistof behoeft geen water te zijn; ze kan ook zijn alcohol, aether enz.
Scheikundig gesproken is water zelfs een slecht oplosmiddel.
- II) De OPGELOSTE STOF.
- III) De OPLOSSING. Dit is de HELDERE vloeistof die ontstaat als de vaste stof in het oplosmiddel is opgelost.

- Punt 3) Voor een exacte verklaring van het oplossen verwijzen we naar de scheikunde: Van de meeste oplosmiddelen zijn de moleculen DIPOLEN. Deze dringen in het ionen of molecuul rooster van de vaste stof en verzwakken door hun dipoolwerking het elektrische veld binnen het rooster, met het gevolg dat dit "roosterveld" te zwak wordt om de ionen of moleculen van het rooster in vaste samenhang te houden.
Er zijn echter ook oplosmiddelen waarvan de moleculen GEEN dipolen zijn.

Het WEZENLIJKE van het verschijnsel OPLOSSEN VAN EEN VASTE STOF IN EEN VLOEISTOF is, dat DOOR DE WERKING VAN HET OPLOSMIDDEL DE IONEN of DE MOLECULEN VAN DE VASTE STOF van elkaar LOS GEMAAKT worden, zodat deze ionen of moleculen zich ALS VRIJE DEELTJES tussen de moleculen van het oplosmiddel gaan bewegen.

Opmerkingen: a) Het kan ook zijn, dat het oplosmiddel de vaste stof niet verdeelt in moleculen of ionen, maar in molecuul-COMPLEXEN die zich als zodanig tussen de moleculen van de vloeistof gaan bewegen. Men spreekt dan van een COLLOÏDALE OPLOSSING. De term "oplossing" wordt dan in een ruimere zin genomen dan de strikte zin van "molecuul-oplossing". De vaste deeltjes van een colloïdale-oplossing kan men met behulp van een ultra-microscop waarnemen (zie Brown.bew.)
Hoewel er in principe geen verschil bestaat tussen een echte oplossing en een colloïdale oplossing, zijn de eigenschappen van echte oplossingen NIET geldig voor een colloïdale oplossing.

- b) In een echte oplossing bewegen de moleculen of ionen van de opgeloste stof tussen de moleculen van het oplosmiddel; ze nemen deel aan de warrige beweging overeenkomstig de verdelingswet van Maxwell-Boltzmann.

De gemiddelde kinetische energie van de corpuscula van de oplossing wordt gegeven door de statistische temperatuurwet: $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$ Joule.

ER IS ECHTER EEN "MAAR": De moleculen resp. ionen van de opgeloste vaste stof zijn "tegen hun zin" los van elkaar! Bij de heersende temperatuur hebben de moleculen resp. ionen van de opgeloste vaste stof "van hun eigen" niet genoeg energie om de vaste samenhang te verbreken, zoals dit bij het smelten gebeurt. Populair uitgedrukt, hebben de moleculen van het oplosmiddel dus een grote zorg, n.l. HOE HOUDEN WE ZE UIT ELKAAR.

- Punt 4) Vraag: a) Beredeneer, dat bij het oplossen van een vaste stof in een vloeistof de temperatuur moet dalen.
b) Bewijs dit door een proef.

antw.: zie blz. 38.

Antw.: ad a) De moleculen van het oplosmiddel trekken de moleculen resp. ionen van de vaste stof van elkaar los. HET OPLOSMIDDEL VERRICHT DAARBIJ DUS DE "SMELTARBEID" OP DE MOLECULEN resp. IONEN VAN DE VASTE STOF. Conclusie: Voor het oplossen van een vaste stof in een vloeistof is energie nodig.

Welnu: Heeft het oplossen plaats ZONDER WARMTE UITWISSELING MET DE BUITENWERELD en heeft er bij het oplossen geen exotherme scheikundige reactie plaats tussen de moleculen van het oplosmiddel en de losgekomen moleculen resp. ionen van de vaste stof, dan kan de energie van de "SMELTARBEID" alleen te danken zijn aan een afname van de totale kinetische energie.

$$\text{Immers: } Q = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$$

$$\begin{array}{cccc} \downarrow & & \downarrow & \downarrow \\ 0 & + & 0 & 0 \end{array}$$

Dus moet $\Delta U_{\text{kin}} = -$

Conclusie: In het algemeen zal bij het oplossen van een vaste stof in een vloeistof DE TEMPERATUUR DALEN.

ad b) We kunnen deze conclusie proefondervindelijk bevestigen door een proef met de dubbele THERMOSCOOP.

Punt 5) Wil men bij het oplossen de temperatuur van het oplosmiddel constant houden, dan zal men dus (in het algemeen) WARMTE MOETEN TOEVOEREN. De daarvoor benodigde HOEVEELHEID warmte, noemt men de OPLOSSINGS WARMTE van deze hoeveelheid van deze vaste stof.

Punt 6) Van het feit, dat voor het oplossen warmte nodig is, maakt men in de praktijk gebruik voor het bereiken van temperaturen beneden 0° C. b.v. 1 deel amoniumnitraat in 1 deel water $\rightarrow -8^\circ \text{C}$.

Punt 7) Wat verstaat men onder de CONCENTRATIE van een oplossing?

N.B. antwoord. Hiervan zijn twee definities in omloop.

I	II
Onder de concentratie van een oplossing verstaat men	Onder de concentratie van een oplossing verstaat men
HET AANTAL	HET AANTAL
GRAM	GRAM-MOLECULEN
VAN DE VASTE STOF DAT OPGELOST IS	VAN DE VASTE STOF DAT OPGELOST IS
PER	PER
1000 GRAM OPLOSMIDDEL	1000 GRAM OPLOSMIDDEL

We zullen ons houden aan de eerste definitie.

Voorbeelden. a) In 5000 gram alcohol zijn 20 gram van een zout opgelost.

Gevraagd: De concentratie.

Oplossing: 4.

b) Gevraagd: Hoeveel gram suiker moet men in 8000 gram van een vloeistof oplossen om een concentratie 10 te krijgen?

Oplossing: Per 1000 gram vloeistof 10 gram suiker. Dus 80 gram.

Punt 8) Kan men bij een gegeven temperatuur de concentratie van een oplossing zo groot maken als men wil?

N.B.

antwoord. De ervaring leert, dat de concentratie van een oplossing bij een gegeven temperatuur EEN MAXIMUM HEEFT.

N.B. Bij een GEGEVEN TEMPERATUUR KAN MEN DUS SLECHTS EEN HEEL BEPAALD AANTAL GRAMMEN VAN EEN GEGEVEN VASTE STOF OPLOSSEN PER 1000 GRAM VAN EEN GEGEVEN

OPLOSMIDDEL.

Heeft de concentratie de maximale waarde bereikt, dan lost de verder toegevoegde vaste stof niet meer op. DE OPLOSSING HEET DAN VERZADIGD.

Een VERZADIGDE oplossing waarbij geen overtollige vaste stof in aanraking met de oplossing is, zullen we PRECIES VERZADIGD noemen.

Punt 9) Wat verstaat men onder DE OPLOSBAARHEID BIJ EEN GEGEVEN TEMPERATUUR van een gegeven vaste stof in een gegeven oplosmiddel?
N.B.

Antwoord. Onder DE OPLOSBAARHEID BIJ EEN GEGEVEN TEMPERATUUR van een gegeven vaste stof in een gegeven oplosmiddel, verstaat men

DE MAXIMALE CONCENTRATIE
van DEZE oplossing BIJ DE GEGEVEN TEMPERATUUR.

Punt 10) NIET VERWARREN:

De CONCENTRATIE van een oplossing.

Dit is
 het aantal gram vaste stof
 dat in
 DEZE oplossing
 per 1000 gram oplosmiddel
 I S
 opgelost.

De OPLOSBAARHEID BIJ EEN GEGEVEN TEMPERATUUR.

Dit is
 het aantal gram vaste stof dat
 BIJ DEZE TEMPERATUUR
 MAXIMAAL
 per 1000 gram van dit oplosm.
 K A N
 opgelost worden.

Punt 11) Hoe verandert de oplosbaarheid bij stijgende temperatuur?

a) Proef. In een reageerbuisje brengen we een verzadigde oplossing van $KClO_3$ in water. We voegen nog een hoeveelheid van dit zout aan de oplossing toe. Dit zout lost dus niet meer op en zinkt op de bodem van het buisje. Verwarmen we nu het reageerbuisje, dan blijkt dit later toegevoegde zout ook in oplossing te gaan.

Conclusie: De oplosbaarheid van $KClO_3$ in water neemt toe bij stijgende temperatuur.

b) IN DE REGEL NEEMT DE OPLOSBAARHEID VAN EEN VASTE STOF IN EEN VLOEISTOF TOE BIJ STIJGENDE TEMPERATUUR.

c) Er zijn echter ook uitzonderingen: b.v. van GLAUBER ZOUT (Na_2SO_4) neemt de oplosbaarheid in water bij stijgende temp. toe tot de temperatuur gestegen is tot $32^{\circ}C$; boven $32^{\circ}C$ neemt de oplosbaarheid bij stijgende temperatuur af.

Punt 12) Wat gebeurt er dus in de regel als men een PRECIES VERZADIGDE OPLOSSING VERWARMT?

Antwoord. DAN WORDT DE OPLOSSING IN DE REGEL ONVERZADIGD.

Punt 13) Wat gebeurt er als men een precies VERZADIGDE OPLOSSING AFKOELT?

N.B.

a) Proef. In een reageerbuisje gieten we een hoeveelheid zuiver water en brengen in dit water een hoeveelheid $KClO_3$, en wel zoveel, dat er zich na flink schudden nog een behoorlijke hoeveelheid onopgelost $KClO_3$ op de bodem van het buisje bevindt. Vervolgens verwarmen we het buisje tot alle $KClO_3$ is opgelost. Daarna koelen we het buisje weer af. Bij deze afkoeling zien we schitterende kristalblaadjes ontstaan:

EEN GEDEELTE VAN HET OPGELOSTE KALIUMCHLORAAT KRISTAL-
LISEERT WEER UIT, en wel zoveel DAT DE OVERBLIJVENDE
OPLOSSING VERZADIGD BLIJFT.

Conclusie. Koelt men een precies verzadigde oplossing
van $KClO_3$ in water af, dan kristalliseert zoveel van
dit zout uit, dat de overblijvende oplossing verza-
digd blijft.

- b) IN DE REGEL KRISTALLISEERT EEN GEDEELTE VAN DE OPGELOSTE
VASTE STOF WEER UIT WANNEER MEN EEN PRECIES VERZADIGDE
OPLOSSING AFKOELT. Er kristalliseert dan zoveel uit DAT
DE OVERBLIJVENDE OPLOSSING VERZADIGD BLIJFT.

Opmerking. De term "uitkristalliseren" is ontleend
aan het feit, dat de vaste stof praktisch altijd IN
KRISTAL-VORM uit de oplossing te voorschijn komt.

De vorm van deze kristallen is karakteristiek voor
de desbetreffende stof.

Bij SNELLE afkoeling zijn de gevormde kristallen
KLEIN; bij LANGZAME AFKOELING zijn de gevormde kris-
tallen GROOT.

'Punt 14) OVERVERZADIGDE OPLOSSINGEN.

Op de in punt 13b) gegeven regel zijn ook uitzonderingen: Bij
sommige stoffen HEEFT ER GEEN UITKRISTALLISATIE PLAATS (en
blijft de oplossing ook volkomen helder) ALS MEN EEN PRECIES
VERZADIGDE OPLOSSING VAN DEZE STOFFEN AFKOELT.

Proef a) We maken een verzadigde oplossing van glauberzout
(Na_2SO_4 , Natrium Sulfaat) in water van $32^\circ C$. Er zijn
dan ruim 500 gram Na_2SO_4 opgelost PER 1000 gram water.
We gieten de heldere oplossing in een droog en zuiver
reageerbuisje, om er aldus zeker van te zijn dat er
geen vaste deeltjes glauberzout met de oplossing in
aanraking kunnen komen.

Daarna koelen we de oplossing af tot een temperatuur
die lager is dan de kamertemperatuur, b.v. $10^\circ C$. Het
blijkt dan, DAT DE OPLOSSING BIJ DEZE AFKOELING HELDER
BLIJFT EN DAT ER GEEN UITKRISTALLISATIE VAN GLAUBER-
ZOUT PLAATS HEEFT.

Na deze afkoeling bevat de oplossing dus nog steeds
ruim 500 gram zout PER 1000 gram water. Maar als men
bij 10° glauberzout in water oplost kan men MAXIMAAL
slechts 90 gram zout PER 1000 gram water oplossen!
DE AFGEKOELDE, BIJ 32° PRECIES VERZADIGDE OPLOSSING,
BEVAT DUS BIJ $10^\circ C$ M E E R gram GLAUBERZOUT PER 1000
GRAM WATER DAN MET DE OPLOSBAARHEID BIJ $10^\circ C$ OVEREEN-
KOMT.

Men zegt nu DAT DE AFGEKOELDE, bij 32° precies verza-
digde OPLOSSING BIJ $10^\circ C$ OVERVERZADIGD IS.

- b) Definitie. Een oplossing het OVER-VERZADIGD, als
DE CONCENTRATIE
GROTER IS
DAN DE OPLOSBAARHEID BIJ DE HEERSENDE
TEMPERATUUR.

- c) Werpt men nu in de oververzadigde oplossing van glau-
berzout van 10° een kristalletje VAN GLAUBERZOUT (dus
een kristalletje van de OPGELOSTE STOF) dan gebeuren
er TWEE dingen:

1 $^\circ$) Het in de oplossing geworpen kristalletje
van glauberzout BEGINT TE "GROEIEN": dit
kristalletje is DE KERN waaraan het over-
tollig opgeloste glauberzout zich in

KRISTALVORM begint vast te hechten. Het uitkristalliseren van het overtollige glauberzout heeft alleen daar plaats waar kristalvormig glauberzout in aanraking is met de oververzadigde oplossing.

- 2°) Tijdens dit uitkristalliseren STIJGT DE TEMPERATUUR VAN HET GEHEEL. Deze temperatuurstijging is te danken aan het feit DAT BIJ HET UITKRISTALLISEREN DE OPLOSSINGSWARMTE WEER VRIJ komt.

CONCLUSIE UIT DE PROEF.

- I Een oplossing kan OVER-verzadigd zijn.
 II Bij het uitkristalliseren komt de OPLOSSINGSWARMTE weer vrij.

Punt 15) Opmerkingen.

- a) Dat een precies verzadigde oplossing van glauberzout bij afkoeling over-verzadigd wordt, is een scheikundige kwestie. De formule van glauberzout IN KRISTALVORM is n.l. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$, d.w.z. dat IN een KRISTAL van glauberzout ieder Na_2SO_4 molecuul wordt omgeven door tien H_2O moleculen. Welnu, de H_2O moleculen "voelen er niet veel voor" om met de Na_2SO_4 moleculen een VASTE samenhang aan te gaan.
- b) De oplossingswarmte van "WATERVRIJ" Na_2SO_4 is (vanwege het scheikundige proces, waarbij vrije H_2O -moleculen bij de kristalvorming van glauberzout gedwongen worden met Na_2SO_4 -moleculen een VASTE samenhang aan te gaan) NIET gelijk aan de kristalliseringswarmte van "WATERHOUDENDE" glauberzoutkristallen: Als er nu m gram waterhoudende glauberzoutkristallen uitkristalliseren komt er wel evenveel warmte vrij ALS NODIG IS OM m GRAM WATERHOUDENDE GLAUBERZOUTKRISTALLEN OP TE LOSSEN. Bovenstaande conclusie II is dus niet helemaal correct. Er had moeten staan: Bij het uitkristalliseren van m gram vaste stof komt de warmte vrij die nodig is om m gram van die stof IN DE VORM WAARIN DEZE UITKRISTALLISEERT op te lossen. Aldus geformuleerd, is deze conclusie een onmiddellijke consequentie van DE WET VAN BEHOUD VAN ENERGIE, en is dan ook altijd geldig.
- c) Het verschijnsel OVERVERZADIGING vertoont overeenkomst met het in de eerste ronde behandelde verschijnsel van de ONDERKOELING.

Punt 16) De OPLOSBAARHEIDSLIJN.

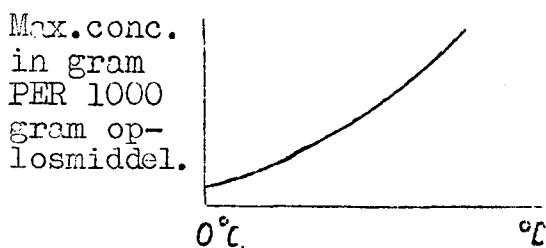
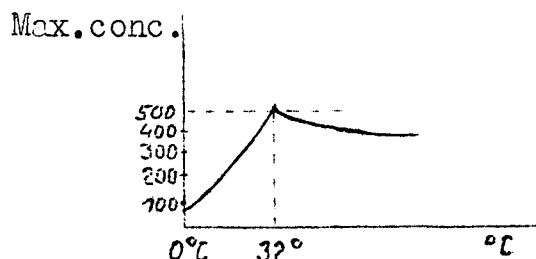
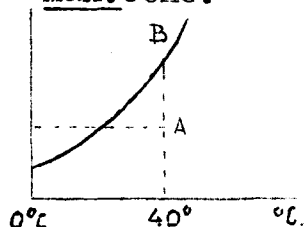
- a) Wat verstaat men onder de oplosbaarheidslijn van een gegeven vaste stof in een gegeven oplosmiddel?

antwoord.

Definitie. De OPLOSBAARHEIDSLIJN van een gegeven vaste stof in een gegeven oplosmiddel is de grafiek die in beeld brengt hoe de OPLOSBAARHEID van deze vaste stof in dit oplosmiddel afhangt VAN DE TEMPERATUUR.

- b) Welke vorm heeft de oplosbaarheid in de regel.
Geef ook een uitzonderingsgeval.

antwoord.

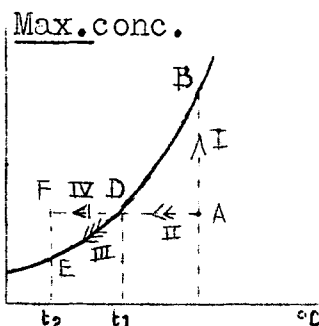
Antwoord.RegelUitzondering
(b.v. glauberzout)c) Max. Conc.

Wat valt er te zeggen van de oplossing die (zie nevenstaande figuur) bij 40° de concentratie A heeft?

antwoord. De concentratie is dan kleiner dan de MAXIMALE CONCENTRATIE BIJ 40°C.
De oplossing is dus ONVERZADIGD.

N.B. d) Hoe kan men deze oplossing met concentratie A VERZADIGD MAKEN?

antwoord. Dit kan op meerdere manieren:



I Bij constant blijvende temperatuur

- α) door toevoeging van vaste stof
β) door het OPLOSMIDDEL TE LATEN VERDAMPEN. } A→B

II Door afkoeling bij constant blijvende concentratie } A→D

ad II) Bij de temperatuur t_1 is de oplossing precies verzadigd. Koelen we de oplossing nu nog verder af tot de temperatuur t_2 , dan zal IN DE REGEL zoveel vaste stof gaan uitkristalliseren DAT DE OVERBLIJVENDE OPLOSSING VERZADIGD BLIJFT. In de grafiek gaan we dan langs de oplossingslijn van D→E (III) IN EEN UITZONDERINGS GEVAL blijft kristallisatie achterwege: de oplossing wordt dus OVERVERZADIGD. In de grafiek gaan we dan langs de horizontale lijn IV van D→F. (Let wel: Bij F is de concentratie gelijk aan de concentratie bij A)

Werpt men nu bij F een KRISTALLETJE VAN DEZELFDE VASTE STOF in de oplossing EN HOUDEN WE DE TEMPERATUUR CONSTANT (t_2) dan kristalliseert de overtollig opgeloste stof uit. We gaan dan in de grafiek van F→E.

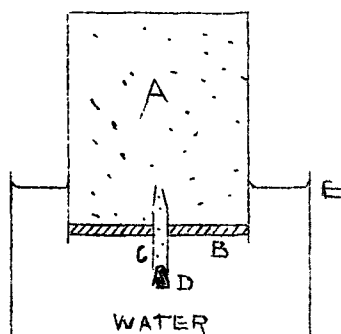
Punt 17) Wat bedoelt men als men zegt, dat een stof onoplosbaar is in water?

Antwoord. Alle stoffen hebben enige oplosbaarheid in water. Maar voor vele stoffen is de oplosbaarheid in water zo gering, dat men deze praktisch kan verwaarlozen. Men zegt dan, dat deze stoffen NIET oplosbaar zijn in water. Meestal zijn ze dan wel oplosbaar in een ander oplosmiddel dan water.
b.v. I_2 lost niet noemenswaard op in water, maar lost zeer goed op in alcohol.

§ 2 van deel B: De oplosbaarheid van EEN GAS in een vloeistof.

Punt 1) Vraag: Bewijs door een proef, dat een gas kan OPLOSSEN in water.

Antwoord. zie blz. 43

Antwoord.

Nevenstaande figuur geeft een schematische voorstelling van de opstelling van de proef:

A is een cilinderglas afgesloten door een stop B.

De stop B is doorboord met een nauw buisje C waarvan het spits toelopende, zich binnen A bevindende uiteinde open is en het andere uiteinde is afgesloten door een stopje D.

Het cilinderglas A is omgekeerd in water geplaatst.

A is gevuld met AMMONIAK GAS. (geen lucht). We verwijderen nu het stopje D onder water. Hierdoor komt het ammoniak gas in aanraking met het wateroppervlak.

We zien, dat het water eerst langzaam de cilinder binnendringt, maar na korte tijd ontstaat een krachtige waterstraal die als een fontein omhoog spuit. Als het vat E voldoende water bevat, wordt A geheel met water gevuld.

Verklaring. Het ammoniakgas lost op in het binnendringende water. Daardoor neemt de druk in A zeer sterk af, met het gevolg dat de buitenlucht het water door het buisje C omhoog perst.

Dat het ammoniakgas inderdaad in het water is opgelost, blijkt uit het volgende: Als A met water gevuld is nemen we het cilinderglas uit het vat E en plaatsen dit rechtopstaand op een driepoot. Nadat we stop B hebben weggenomen verwarmen we het cilinderglas boven een bunsenbrander. We merken dan dat de reuk van ammoniak zich door het gehele lokaal verspreidt.

Conclusie: GASSEN KUNNEN OPLOSSEN IN EEN VLOEISTOF.

Punt 2) Waar hangt de oplosbaarheid van een gas in een gegeven vloeistof van af?

Antwoord. De oplosbaarheid van een gegeven gas in een gegeven vloeistof is afhankelijk van TWEE dingen:

I) DE TEMPERATUUR.

BIJ STIJGENDE TEMPERATUUR NEEMT DE OP-
LOSBAARHEID
VAN EEN GAS
IN EEN VLOEISTOF
AF.

Daardoor kwam het, dat het ammoniakgas bij de controleproef van punt 1) weer vrij kwam uit het water toen dit werd verwarmd. Deze controle proef bewijst dus twee dingen:

- Dát dit gas inderdaad was opgelost in het water.
- Dat bij verwarming de oplosbaarheid AFNAM.

Verder is ons reeds uit de in de eerste ronde behandelde verschijnselen die aan het verdampen IN een vloeistof VOORAFGAAN, bekend, dat er op de bodem van een met leidingwater gevuld bekerglas GASBELLETJES gevormd worden als het bekerglas wordt verwarmd.

Deze belletjes zijn gevuld met LUCHT en KOOLSTOFDIOXYDE (koolzuur), die in het water waren opgelost. Vissen kunnen slechts dan in water leven als in het water LUCHT is opgelost; voor het leven van planten in water moet in het water bovendien KOOLSTOFDIOXYDE zijn opgelost.

II) DE DRUK van het gegeven gas BOVEN de vloeistof.

WET VAN HENRY (N.E.HENRY; 1769-1832; engelsman)
DE OPLOSBAARHEID VAN EEN GEGEVEN GAS IN EEN VLOEISTOF IS

RECHT-EVENREDIG
MET DE DRUK
DIE HET GEGEVEN GAS
B O V E N
DE VLOEISTOF HEEFT.

In water of in wijn kan men meer koolzuur oplossen naarmate men dit gas BOVEN deze vloeistoffen een grotere druk geeft. Hierop berust het opbruisen van spuitwater en champagne: opent men een flesje spuitwater of een fles champagne dan stijgt het onder hoge druk opgeloste koolzuur in belletjes bruisend omhoog.

§ 3 van deel B: ADSORPTIE.

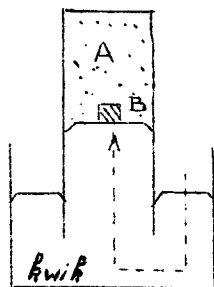
Punt 1) Ook VASTE stoffen, vooral als deze POREUS zijn, kunnen GASSEN opnemen. Zo kan PALLADIUM (Pd , atoomnummer 46) een hoeveelheid WATERSTOF opnemen waarvan het normaal volume 800 x zo groot is als het eigen volume van de palladium. CAOUTCHOUC (rubber) kan een hoeveelheid KOOLZUUR opnemen waarvan het normaal volume ongeveer gelijk is aan het eigen volume van de caoutchouc. In de meeste gevallen kan men hierbij echter niet van ECHT OPLOSSEN spreken: MEESTAL HECHTEN DE GASMOLECULEN ZICH ALLEEN MAAR VAST AAN DE OPPERVLAKTE MOLECULEN VAN DE VASTE STOF.

Deze vasthechting kan echter zeer sterk zijn. Om b.v. een glasstaaf volkomen droog te maken moet men deze verwarmen tot $500^{\circ}C$: glas trekt de waterdamp uit de omgeving aan en wordt zodoende bedekt met een zeer dun waterlaagje, dat dan met zeer grote kracht aan het glas blijft "plakken".

Dit verschijnsel noemt men ADSORPTIE van een gas.
ad - sorbère = aanzuigen.

Punt 2) Vraag. Bewijs door een proef, dat een gas door een vaste stof kan geadsorbeerd worden.

Antw.:



In een ruimte van Torricelli (A) bevindt zich een hoeveelheid ammoniakgas (Dit gas lost niet op in kwik)

We laten nu een stukje vers UITGEGLOEID HOUTSKOOL (B) in het kwik van de verticale buis om hoog stijgen. Dit stukje houtskool gaat op het kwik drijven. (Kwik bevochtigt houtskool niet. We merken nog op dat houtskool poreus is). Zodra het stukje houtskool op het kwik oppervlak drijft, ZIEN WE HET KWIKNIVEAU IN DE VERTICALE BUIS LANGZAAM STIJGEN. Als het stuk

je houtskool niet te klein is, stijgt het kwik tot de barometerstand.

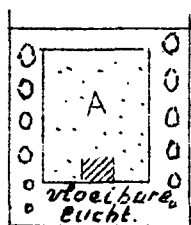
(EEN cm^3 goed uitgedroogd houtskool kan de hoeveelheid ammoniakgas adsorberen waarvan het normaalvolume $90 cm^3$ is).

Nemen we nu na de proef het stukje houtskool uit de buis en verwarmen we dit, dan verspreidt zich onmiddellijk de reuk van ammoniakgas.

Conclusie.

- I Een gas kan door een (poreuze) vaste stof GEADSORBEERD WORDEN.
- II Het adsorptie-vermogen NEEMT AF bij STIJGENDE temperatuur, en dus TOE bij DALENDE temperatuur.

Toepassingen. a) Bij gasmaskers maakt men gebruik van het grote adsorptie-vermogen van kool voor giftige gassen.



- b) Koelt men poreuze kool (kool van kokosnootschillen) in een afgesloten, met gas gevulde ruimte A (zie fig.) af tot de temperatuur van vloeibare lucht (ongeveer -190°C .), dan adsorbeert de kool vrijwel alle zich in A bevindende gas moleculen, en er ontstaat zodoende een vacuum dat nauwelijks met de beste luchtpomp bereikt kan worden.

Punt 3) Bij ADSORPTIE van een gas door een vaste stof KOMT IN HET ALGEMEEN EEN GROTE HOEVEELHEID WARMTE VRIJ.

b.v. fijn verdeelde, door uitgloeijing lucht vrij gemaakte kool kan, als deze na afkoeling weer aan de lucht wordt blootgesteld, door het adsorberen van lucht zo heet worden dat ze begint te branden.

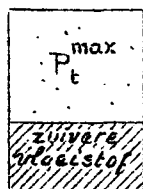
Dat er bij adsorptie warmte moet vrijkomen (als er bij de adsorptie tenminste geen endotherme scheikundige reactie plaats heeft) volgt ook uit de eerste hoofdwet der thermodynamica.

$$Q = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U^*$$

$\begin{matrix} \uparrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 0 & & - & - & 0 \\ & \text{dus} & & & \\ & + & & & \end{matrix}$

§ 4 van deel B: DE MAXIMUM SPANNING VAN EEN DAMP BOVEN EEN ZUIVERE VLOEISTOF EN BOVEN EEN OPLOSSING VAN EEN VASTE STOF.

Punt 1) Inleiding. In de eerste ronde hebben we vaker het geval beschouwd, dat zich in een afgesloten ruimte een zuivere vloeistof met haar damp in evenwicht bevond.



We hebben toen begrepen, dat de damp dan PERSE verzadigd moet zijn, d.w.z. haar maximaal aantal moleculen per cm^3 voor de heersende temperatuur bereikt moet hebben.

Immers: De vloeistof heeft "van binnen uit" de neiging om in damp over te gaan. Zolang er vloeistof is, zullen er dus vloeistofmoleculen

zijn die door de oppervlaktelaag van de vloeistof dringen en al dus de vloeistof verlaten. Het kenmerkende van een damp is echter, dat zich bij iedere temperatuur slechts een heel bepaald aantal moleculen in èèn cm^3 kunnen bevinden.


Is dit maximale aantal bereikt, dan zullen de vloeistofmoleculen die verder uit de vloeistof verdampen "pech" hebben en in de vloeistof worden teruggestoten. Correcter gezegd: er zullen dan evenveel moleculen in de vloeistof worden teruggestoten als er uit verdampen. De vloeistof is dan in evenwicht met haar damp: De damp is verzadigd; haar spanning is de maximum spanning van de damp bij de heersende temperatuur, P_t^{max} .

We stellen nu de vraag aan de orde, OF DE SPANNING VAN DE DAMP BIJ DEZE TEMPERatuur DEZE ZELFDE WAARDE P_t^{max} ZAL BEREIKEN ALS ER IN DE VLOEISTOF EEN VASTE STOF IS OPGELOST.

Punt 2) De maximum-spanning van de damp van het oplosmiddel boven de oplossing.

Herhalen we de (in de eerste ronde behandelde) proef over de verdamping van een zuivere vloeistof in het vacuum VOOR EEN OPLOSSING VAN EEN VASTE STOF IN WATER, ALCOHOL of ETHER, DAN BLIJKEN DE RESP. WAARDEN v.d. MAX. SPANNING VAN WATERDAMP, ALCOHOLDAMP EN ETHERDAMP KLEINER TE ZIJN DAN DE RESP. WAARDEN BOVEN HET ZUIVERE OPLOSMIDDEL.

(scheikundig onderzoek van de damp boven de oplossing wijst uit, dat de opgeloste vaste stof NIET MEE VERDAMPT).

<u>CONCLUSIE.</u>	
	DE MAXIMUM SPANNING VAN EEN DAMP BOVEN EEN OPLOSSING
	IS KLEINER DAN
	DE MAXIMUM SPANNING VAN DE DAMP BOVEN HET ZUIVERE OPLOSMIDDEL BIJ DE HEERSENDE TEMPERATUUR.

Punt 3) Verklaring.

Tussen de moleculen of ionen van de opgeloste vaste stof en de moleculen van het oplosmiddel bestaat een WEDERKERIGE AANTREKING. De moleculen of ionen van de opgeloste vaste stof trekken de moleculen van het oplosmiddel dus aan. Dit heeft TWEE gevolgen:

- 1^o) de verdamping aan het oppervlak wordt tegengewerkt.
- 2^o) het terugvliegen van de dampmoleculen in de vloeistof wordt bevorderd.

De aanwezigheid in de grenslaag van de moleculen of ionen van de opgeloste vaste stof maakt het aldus onmogelijk DAT IN DE RUIMTE BOVEN DE OPLOSSING HET AANTAL DAMPMOLECULEN PER CM³ GELIJK WORDT AAN HET AANTAL DAT ZICH IN DE EVENWICHTSTOESTAND PER CM³ BIJ DE HEERSENDE TEMPERATUUR BOVEN HET ZUIVERE OPLOSMIDDEL ZOU BEVINDEN. Er ontstaat wel een evenwicht tussen de damp en de oplossing. In deze evenwichtstoestand heeft de spanning van de damp boven de oplossing dus wel een zekere maximale waarde bereikt, MAAR DEZE MAXIMALE WAARDE IS KLEINER DAN DE EIGENLIJKE MAXIMUMSPANNING VAN DEZE DAMP BIJ DEZE TEMPERATUUR.

Conclusie: Als een damp zich BOVEN EEN OPLOSSING bevindt, heeft ze EEN KLEINERE MAXIMUMSPANNING dan wanneer deze damp zich bij dezelfde temperatuur boven het ZUIVERE oplosmiddel bevindt.

Punt 4) In de hogere natuurkunde wordt bewezen, dat de daling van de maximumspanning in de eerste benadering gelijk is aan:

$$\Delta P_t = \frac{n}{N} \cdot P_t^{\max}$$

Hierin is ΔP_t de VERMINDERING van de maximum spanning bij de heersende temp. t° .

n het aantal moleculen (of ionen) van de opgeloste vaste stof per cm^3 .

N het aantal moleculen van het oplosmiddel per cm^3

P_t^{\max} de maximum spanning van de damp van het zuivere oplosmiddel bij de heersende temperatuur $t^{\circ}\text{C}$.

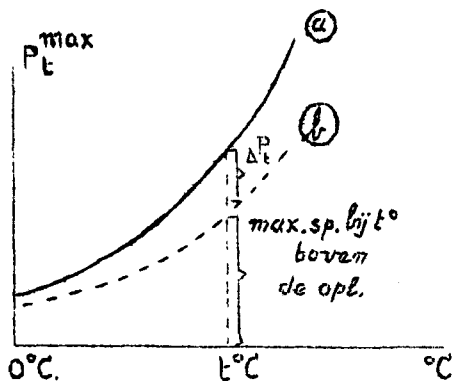
Deze formule heeft niet voor het eindexamen gekend te worden. Merkwaardig is, dat voor een gegeven oplosmiddel bij een gegeven temperatuur de vermindering van de maximum-spanning (in eerste benadering) alleen maar afhangt van het AANTAL deeltjes van de opgeloste stof per cm^3 en NIET van de SOORT van deze deeltjes.

ISOTONISCHE OPLOSSINGEN IN EENZELFDE OPLOSMIDDEL HEBBEN DEZELFDE DAMPSPANNING.

Punt 5) zie blz. 47

Punt 5) Gegeven: De damplijn van de damp boven het ZUIVERE oplosmiddel.
Gevraagd: De damplijn van een oplossing.

Antwoord:



Stel, dat (a) de damplijn is van de damp boven het zuivere oplosmiddel.
 Volgens bovenstaande formule is

$$\Delta P_t = \frac{n}{N} \cdot P_t^{\max}$$

Stel, dat $\frac{n}{N} = \frac{1}{3}$, dan is

$$\left. \begin{array}{l} \text{de max.sp. bij } t^{\circ} \\ \text{van de damp boven} \\ \text{de oplossing} \end{array} \right\} = \frac{2}{3} P_t^{\max}$$

De kromme (b) is dus de damplijn van de damp boven deze oplossing.

Vraag: Teken zelf in deze figuur de damplijn voor het geval dat concentratie van de oplossing twee maal zo groot is.

Vraag: Welke verandering ondergaat de kromme (b) dus bij toenemende concentratie?

Vraag: In het zuivere oplosmiddel brengt men een hoeveelheid vaste stof tot oplossing.

Teken in dezelfde figuur de kromme (b) voor het geval, dat deze vaste stof NIET gefoniseerd wordt en voor het geval dat deze WEL gefoniseerd wordt.

§ 5 van deel B. KOOKPUNTSVERHOOGING VAN EEN OPLOSSING VAN EEN VASTE STOF.

Punt 1) Het kookpunt van een oplossing van een vaste stof.

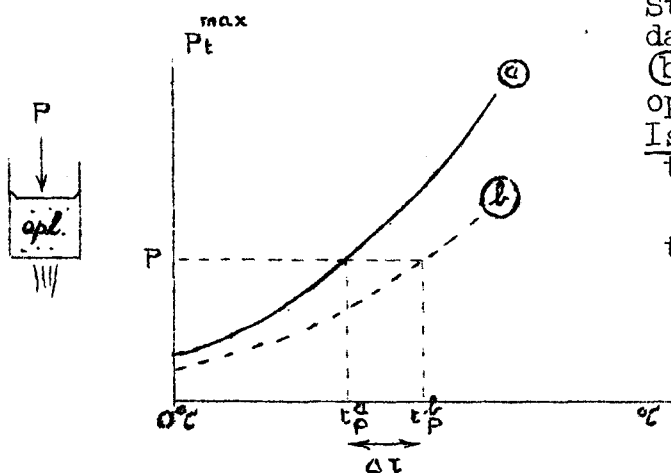


Verwarmen we een oplossing van een vaste stof boven een bunsenbrander, dan beginnen zich bij een gegeven temperatuur op de bodem van het vat dampbellen te vormen die opstijgen en aanvankelijk bij dit opstijgen worden ingedrukt.

De volgende dampbellen kunnen hoger stijgen; tenslotte bereiken de dampbellen het oppervlak en kookt de oplossing.

Definitie: Het kookpunt van een oplossing van een vaste stof is de temperatuur waarbij de maximum spanning van de damp van deze oplossing gelijk is aan de druk die op de oplossing staat.

Punt 2) De constructie van het kookpunt van een oplossing.



Stel, dat (a) de damplijn is van de damp van het zuivere oplosmiddel en (b) de damplijn van de damp van de oplossing.

Is P de druk op de oplossing, dan is t_P^b HET KOOKPUNT VAN DE OPLOSSING BIJ DEZE DRUK.

t_P^a is het kookpunt van het zuivere oplosmiddel bij deze druk.

Punt 3) DE KOOKPUNTSVERHOOGING.

Uit bovenstaande grafiek blijkt, dat het kookpunt van de oplossing HOGER ligt dan het kookpunt van het zuivere oplosmiddel bij dezelfde druk.

Definitie.

$$\Delta t = t_P^b - t_P^a$$

noemt men de KOOKPUNTSVERHOOGING van
DEZE OPLOSSING
bij DEZE druk.

Is $P = 76$ cm. kwik, dan noemt men Δt kortweg DE kookpuntsverhoging van deze oplossing.

N.B. Vraag. Waar hangt de kookpuntsverhoging van af?

Antw.: Van de ligging van de kromme (b) t.o.v. de kromme (a)
MAAR DE LIGGING VAN DE KROMME (b) t.o.v. DE KROMME (a)
WORDT ALLEEN BEPAALD DOOR HET AANTAL DEELTJES VAN DE
VASTE STOF PER CM^3 . VAN HET OPLOSMIDDEL; NIET DOOR DE
SOORT VAN DEZE DEELTJES.

CONCLUSIE.

DE KOOKPUNTSVERHOOGING WORDT ALLEEN BEPAALD DOOR
HET AANTAL
DEELTJES VAN DE VASTE STOF
PER CM^3
VAN HET OPLOSMIDDEL.

Opmerkingen: $\alpha)$ Aequimoleculaire oplossingen met hetzelfde oplosmiddel hebben DEZELFDE KOOKPUNTSVERHOOGING.
Uit deze eigenschap heeft de scheikunde een methode afgeleid om HET MOLECULAIR GEWICHT van een vaste stof te bepalen.

$\beta)$ Zolang de concentratie klein is ($n \ll N$, zie formule) mag men aannemen, dat de krommen (a) en (b) evenwijdig lopen.
De kookpuntsverhoging is dan r.e. met de concentratie.

§ 6 van deel B. DE VRIESPUNTSDALING BIJ EEN OPLOSSING VAN EEN VASTE STOF.

Punt 1) Proef: Koelt men een oplossing van NaCl in water af onder een druk van 1 atmosfeer, DAN BLIJKT DAT HET WATER (dus het oplosmiddel) BIJ $0^\circ C$ (dus bij het normale stolpunt) NOG NIET OP HET PUNT STAAT OM VAST TE WORDEN.
Dit is ook het geval als men b.v. suiker (wordt niet gefioneerd) in water oplost.

Conclusie: De ionen of moleculen van de opgeloste vaste stof beletten het oplosmiddel (i.c. water) om bij het stolpunt van het zuivere oplosmiddel (i.c. $0^\circ C$.) te stollen.

Punt 2) Verklaring.

De ionen of moleculen van de opgeloste vaste stof oefenen ook adhaesie-krachten uit op de moleculen van het oplosmiddel en verhinderen aldus de moleculen van het oplosmiddel om bij het stolpunt van het zuivere oplosmiddel in de toestand van vaste samenhang over te gaan.

Populair gezegd, is het, alsof de ionen of moleculen van de opgeloste vaste stof nu revanche nemen op het oplosmiddel: het vergaat het oplosmiddel nu zoals het de vaste stof bij het oplossen is vergaan!

Punt 3) Vraag. Wat gebeurt er als we de oplossing van NaCl in water verder afkoelen dan 0°C?

Antw.:

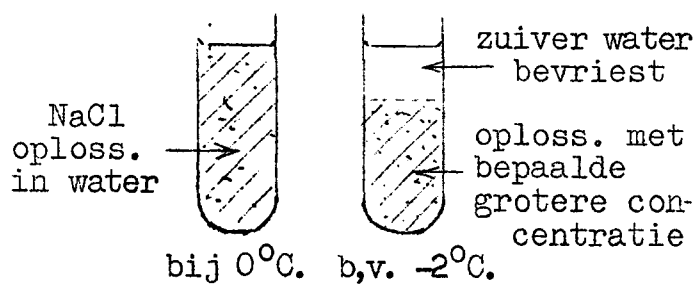


fig. I fig. II

bij fig. I: We hebben een oplossing van NaCl in water van 0°C, met een zeer kleine concentratie.

bij fig. II: We koelen deze oplossing af tot b.v. -2°C. Het water is bij die temperatuur minder goed in staat om de zoutionen op een "grote" onderlinge afstand te houden: de zout-ionen trekken zich in een door de temperatuur bepaalde mate samen, waar

door de concentratie van de oplossing stijgt. Daar de oplossing met grotere concentratie ook een groter soortelijk gewicht heeft, zakt deze naar beneden. Als de concentratie voldoende klein is heeft dit tot gevolg, DAT ER BOVEN IN HET OPLOSMIDDEL EEN LAAG ZUIVER ZOUTVRIJ WATER KOMT, DAT BIJ -2°C. BEVRIEST. Het aldus ontstane ZUIVERE IJS is bij -2°C. IN EVENWICHT met de resterende zoutoplossing. De hoeveelheid van dit zuivere ijs hangt af van de Concentratie aan het begin van de proef. Het blijkt n.l. dat er zich bij -2°C. zoveel zuiver ijs gevormd heeft DAT DE OVER-BLIJVENDE ZOUTOPLOSSING EEN CONCENTRATIE HEEFT DIE SPECIFIEK IS VOOR DEZE TEMPERATUUR -2°C. De oplossing is dan echter nog onverzadigd. Verlagen we de temperatuur verder b.v. tot -3°C, dan herhaalt zich dit proces.

Opmerking. Met nadruk wijzen we op het volgende: Is de concentratie van de NaCl-oplossing in water bij 0° gelijk aan de concentratie die de oplossing b.v. bij -10° C moet hebben om dan met ijs van -10° C in evenwicht te zijn, dan zal deze oplossing bij afkoeling onder 0° C. pas bij -10° C. OP HET PUNT STAAN om ijs te gaan afscheiden.

Punt 4) Vraag: Wat verstaat men onder het vriespunt van een zoutoplossing in water?

N.B.

Antw.:

Definitie. Onder het vriespunt van een zoutoplossing in water met een gegeven concentratie, verstaat men de temperatuur waarbij

ZUIVER IJS
IN EVENWICHT IS
MET DE ZOUTOPLOSSING VAN DE GEGEVEN CONCENTRATIE.

Punt 5) Het vriespunt van een oplossing van een vaste stof in water ligt dus altijd LAGER dan het vriespunt van zuiver water bij de heersende druk.

Het verschil tussen deze vriespunten noemt men DE VRIESPUNTSVERLAGING.

Voor de vriespuntsverlaging gelden de volgende eigenschappen:

- 1°) Bij geringe concentratie is de vriespuntsverlaging recht evenredig met de concentratie.
- 2°) Aequimoleculaire oplossingen in water hebben dezelfde vriespuntsdaling.

Opmerking. Deze eigenschappen zijn niet alleen geldig als het oplosmiddel water is, maar gelden voor ieder oplosmiddel.

Punt 6) Koudmakend mengsel.

Wanneer men gelijke delen van fijngemaakt ijs van 0° C. en keukenzout met elkaar mengt daalt de temperatuur van het geheel tot -20° C. Deze sterke temperatuursdaling wordt veroorzaakt door het feit, dat ijs van 0° en keukenzout niet met elkaar in evenwicht zijn: het keukenzout DWINGT het ijs te smelten en lost op in het smeltwater. Pas bij -20° is er evenwicht tussen het ijs en de verzadigde NaCl oplossing in water. De verdwenen warmte wordt teruggevonden als smeltingswarmte van ijs en oplossingswarmte van keukenzout.

DEEL C van HOOFDSTUK VI
VERDAMPEN EN CONDENSEREN

Deel C I: VERDAMPING AAN HET OPPERVLAK.

Zie eerste ronde: het verschijnsel; de verklaring; hoe men de SNELHEID van de verdamping a.h. oppervlak kan bevorderen; de verdamping a.h. oppervlak gaat altijd door, ook als de damp boven de vloeistof verzadigd is. Er vliegen dan per sec. even veel moleculen in de vloeistof terug als er uit komen; bij de verdamping a.h. oppervlak van de vloeistof DAALT DE TEMPERA- TUUR VAN DE VLOEISTOF. Wil men dat de temperatuur toch constant blijft dan moet men warmte aan de vloeistof toevoeren.

Deel C II: DAMPEN.

1. Het kenmerkende van een damp.

Zie eerste ronde: De proeven over de verdamping van een (zuivere) vloeistof in een vacuum ruimte; De spanning van een damp kan bij een gegeven temperatuur niet groter worden dan een heel bepaalde waarde. Deze grootste waarde heet DE MAXIMUM-SPANNING VAN DEZE DAMP BIJ DEZE TEMPERA- TUUR, p_t^{\max} . Hieruit volgt, DAT HET AANTAL MOLECULEN VAN EEN GEGEVEN DAMP, DAT BIJ EEN GEGEVEN TEMPERA- TUUR IN EEN M^3 KAN, EEN MAXIMUM HEEFT, N_t^{\max} , m.a.w. BIJ EEN GEGEVEN TEMPE- RATUUR KUNNEN MAAR EEN HEEL BEPAALD AANTAL MOLECULEN VAN EEN DAMP IN EEN M^3 . Is dit maximale aantal nog niet bereikt dan is de damp ONVERZADIGD en is $P < p_t^{\max}$, is dit maximale aantal wel bereikt dan is de damp VERZADIGD, en is $P = p_t^{\max}$; De bepaling van p_t^{\max} met behulp van een DAMPBAROMETER; De DAMPLIJN; p_t^{\max} neemt bij stij- gende temperatuur om TWEE redenen toe n.l.

1^o) bij stijgende temperatuur krijgen de dampmoleculen gemiddeld meer A.v.B., dus ook meer impuls.

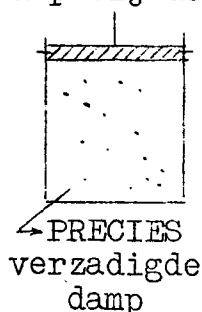
2^o) Wil een damp bij hogere temperatuur verzadigd zijn, dan moeten er zich MEER dampmoleculen PER m^3 bevinden. p_t^{\max} NEEMT BIJ STIJGENDE TEMPERA- TUUR DUS MEER TOE DAN DE SPANNINGSWET VAN GAY- LUSSAC AANGEeft.

§ 2. Aanvulling: OVERVERZADIGDE DAMPEN.

Punt 1) Brengt men in een vacuum ruimte een hoeveelheid vloeistof, dan zal er zoveel van die vloeistof verdampen tot de spanning van de gevormde damp gelijk geworden is aan de maximum spanning van de gegeven damp bij de gegeven temperatuur, p_t^{\max} . Heeft de spanning van de damp deze maximale waarde bereikt, dan treedt er een evenwichtstoestand in: In de dampruimte bevinden zich dan PER m^3 het maximale aantal moleculen van deze damp voor de gegeven temperatuur, N_t^{\max} .

Punt 2) We beschouwen nu het geval, dat zich in een cilinder met verstel- bare zuiger een hoeveelheid PRECIES VERZADIGDE DAMP bevindt. Het volume van de afgesloten gewichtshoeveelheid damp is dus ge-

lijk aan het z.g. MINIMUM VOLUME van deze gewichtshoeveelheid damp bij deze temperatuur.



We bewegen nu de zuiger naar beneden, maar zorgen er voor, dat de temperatuur van de damp constant blijft.

Wij verwachten nu natuurlijk niet anders, dan dat er bij deze volumeverkleining een gedeelte van de damp zal condenseren, en wel zoveel, dat de overblijvende damp verzadigd blijft.

IS DE DAMP CHEMISCH ZUIVER, DAN BLIJFT DEZE CONDENSATIE ECHTER (althans aanvankelijk) ACHTERWEGE: De spanning van de damp kan aldus beduidend hoger worden dan de eigenlijke maximum spanning van deze damp bij de heersende temperatuur. In deze toestand bevinden er zich dus MEER dampmoleculen PER m^3 , dan N_t^{max} aangeeft.

Men zegt nu, DAT DE DAMP IN DEZE TOESTAND OVERVERZADIGD IS.

De exacte verklaring van het oververzadigd worden van een damp, behoort tot de hogere natuurkunde. Deze verklaring komt hier op neer: Als twee dampmoleculen bij botsing niet meer van elkaar loskomen en dus om elkaar heen blijven draaien, oefenen de dampmoleculen uit de omgeving nog aantrekkende, en dus lostrekkende krachten uit op het molecuelpaar. De hogere natuurkunde bewijst nu, dat zolang de middellijn van een eventueel gevormd "moleculengroepje" kleiner is dan de straal van merkbare werking, de lostrekkende werking van de moleculen uit de omgeving sterker is dan de samenhang van het "moleculengroepje".

De moleculen van zo'n groepje worden dan dus onmiddellijk weer van elkaar losgetrokken. Welnu: Zolang het aantal dampmoleculen per m^3 kleiner blijft dan een bepaald bedrag hebben de dampmoleculen GEEN KANS om "groepjes" te vormen waarvan de middellijn GROTER is dan de straal van merkbare werking, en zolang zal de damp, ondanks het feit dat haar volume kleiner is dan het minimum volume voor de heersende temperatuur, NIET KUNNEN CONDENSEREN.

CONCLUSIE. Een damp kan OVER - VERZADIGD zijn, d.w.z. MEER moleculen PER m^3 . bevatten dan N_t^{max} aangeeft.

- Punt 3) Laat men een OVERVERZADIGDE damp aan zichzelf over, dan blijft deze eeuwig oververzadigd. Toch is deze toestand van oververzadiging geen ECHTE stabiele toestand: Brengt men b.v. in de oververzadigde damp een druppel van deze stof in vloeibare toestand, dan zal het achterwege gebleven condensatieproces onmiddellijk beginnen aan het oppervlak van deze druppel: Er gaat dan aan het oppervlak van de druppel zoveel damp in vloeistof over tot de spanning van de overblijvende damp is afgenomen tot p_t^{max} , dus tot de "gewone" maximumspanning bij de heersende temperatuur. Het achterwege gebleven condensatie-proces wordt ook aan de gang gebracht als men stofdeeltjes (stöb) in de oververzadigde damp brengt. Deze stofdeeltjes doen dan dienst als CONDENSATIE-KERNEN: Ieder stofdeeltje trekt dan dampmoleculen uit zijn omgeving aan en houdt deze moleculen vanwege de grote adhaesie vast. Aldus wordt elk stofdeeltje de kern van een vloeistofdruppel. Zijn de moleculen van de oververzadigde damp DIPOLEN (b.v. bij waterdamp) dan kan men het condensatieproces op gang brengen door IONEN in de oververzadigde damp te brengen. Deze ionen fungeren dan weer als condensatie-KERNEN. Hierop berust de werking van de WILSON-camera, die we nodig zullen hebben bij het onderzoek van radioactieve verschijnselen en kern-reacties (zie electr.leer).

CONCLUSIE. Wordt het volume van een damp (een weinig) kleiner dan het minimum-volume voor de heersende temperatuur, dan kan de damp alleen dan condenseren als er
CONDENSATIE KERNEN
aanwezig zijn.

Opmerkingen.

- a) Gasmoleculen kunnen NIET fungeren als condensatie kernen.
Het is dus zeer wel mogelijk, dat zich in een afgesloten ruimte een mengsel van lucht en OVERVERZADIGDE DAMP bevindt.
- b) Uit het bovenstaande blijkt (en we wijzen daar met grote nadruk op), dat men een OVER-verzadigde damp NOOIT kan verkrijgen DOOR EEN VLOEISTOF TE LATEN VERDAMPEN: Zolang zich vloeistof en damp NAAST elkaar bevinden, kan de spanning van de damp onmogelijk groter worden dan P_t^{\max} , omdat de vloeistof dan "condensatiekern" is.

N.B. Men verkrijgt een OVERVERZADIGDE DAMP door van een afgesloten hoeveelheid CHEMISCH ZUIVERE onverzadigde- of precies verzadigde damp:

- 1^o) òf het volume te verkleinen
- 2^o) òf de temperatuur te verlagen.

In beide gevallen is het volume aan het einde van de proef kleiner dan het minimum volume voor de temperatuur aan het einde van de proef.

- Punt 4) Brengt men in een OVER-verzadigde damp condensatiekernen, dan vormen zich dus vloeistofdruppels. Bij de vorming van deze vloeistofdruppels KOMT WARMTE VRIJ.

Bewijs:

$$Q = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$$

↓
0

↓
dus +

↓
-

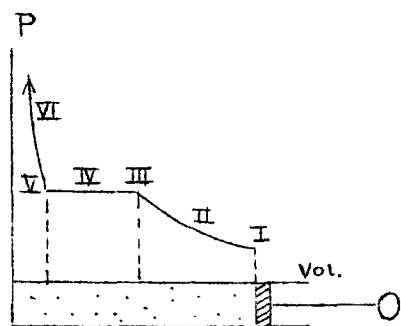
↓
0

↓
0

3. ISOTHERMEN.

- Punt 1) Samenvatting van hetgeen hierover in de eerste ronde behandeld is.

a)



Een isotherm is een grafische voorstelling die het verband in beeld brengt tussen de spanning en het volume van een bepaalde gewichtshoeveelheid stof bij een bepaalde temperatuur.

Nevenstaande figuur geeft de isotherm van een gewichtshoeveelheid stof die in de situatie I in de toestand van onverzadigde damp verkeert. Bij samenpersing onder constante temperatuur (er moet bij deze samenpersing dus warmte worden AFGEVOERD) neemt

de spanning van de onverzadigde damp toe volgens de wet van Boyle. (II)

Bij III is de damp precies verzadigd: De spanning van de damp is dan P_t^{\max} ; het volume van de damp is dan het minimum volume van deze gewichtshoeveelheid van deze damp bij deze temperatuur.

Voor het minimum volume geldt dus:

$$P_I \times V_I = P_t^{\max} \times V_t^{\min}$$

Wordt het volume verder verkleind, dan gaat een gedeelte van de damp condenseren, zò dat de overblijvende damp verzadigd blijft.

IV is het gebied der coëxisterende fasen.

Bij V is alle damp juist in vloeistof overgegaan.

Daar de vloeistof zo goed als onsamendrukbaar is, neemt de spanning zeer sterk toe bij verdere samenpersing. (VI)
De lijn I II III IV V VI is de isotherm van deze gewichtshoeveelheid van deze stof bij deze temperatuur.

Vraag. Gegeven de onverzadigde damp in situatie I. Stel dat de zuiger nu op de damp een druk uitoefent die gelijk is aan P_t^{\max} .

Gevraagd: Tot welk volume wordt de damp dan samengeperst?

Antwoord: Tot $V = V_t^{\min}$, dus tot III.

Gevraagd: Hoe kan men nu, zonder de druk van de zuiger te vergroten, bereiken, dat het volume gelijk wordt aan V ?

Antwoord: Door de condensatiewarmte te onttrekken.

NB → Berekening van het minimum volume met de MASSAFORMULE.

Is de maximum spanning van de damp bij de heersende temperatuur gelijk aan P_t^{\max} cm.kwik, dan is:

$$M = d \times 0,09 \times \frac{P_t^{\max}}{76} \times \frac{273}{T} \times V_t^{\min} \text{ kg*}$$

Dus:

$$V_t^{\min} = \frac{76}{273} \times \frac{T}{P_t^{\max}} \times \frac{M}{d \times 0,09} \text{ m}^3 \rightarrow \text{niet van buiten leren!}$$

Vraag: Hoe hangt V_t^{\min} af van DE MASSA?

Antwoord: Voor een bepaalde damp bij een gegeven temperatuur is het minimum volume RECHT EVENREDIG met de massa van de damp.

Opgave: Teken in dezelfde figuur de isotherm van een twee maal zo grote gewichtshoeveelheid van deze damp bij deze temperatuur.

Vraag: Hoe hangt V_t^{\min} af van DE TEMPERATUUR?

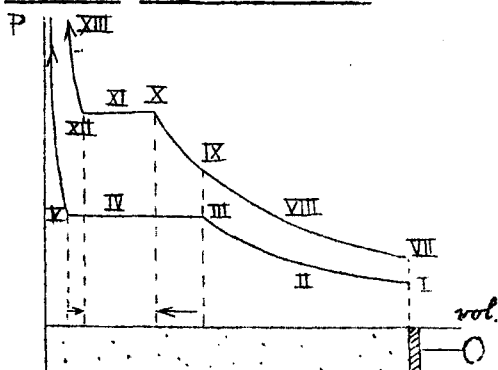
Antwoord: Als de temperatuur verandert, verandert ook P_t^{\max} . Daar P_t^{\max} bij stijgende temperatuur MEER toeneemt dan de spanningswet van Gay-Lussac aangeeft, zal het quotient

$$\frac{T}{P_t^{\max}}$$

bij stijgende temperatuur AFNEMEN.

Daar we geen formule hebben voor P_t^{\max} , kunnen we dus alleen maar concluderen, DAT HET MINIMUM VOLUME VAN EEN GEGEVEN GEWICHTSHOEVEELHEID VAN EEN GEGEVEN DAMP ZAL AFNEMEN BIJ STIJGENDE TEMPERATUUR.

b) De isothermen van een afgesloten hoeveelheid damp bij VERSCHILLENDE temperaturen.



We brengen de damp weer terug in de situatie I. In de cilinder bevindt zich dus weer onverzadigde damp waarvan de temperatuur gelijk is aan T_I . We verhogen nu de temperatuur enige graden zodat de spanning van de onverzadigde damp gelijk wordt aan VII.

$$P_I : P_{VII} = T_I : T_{VII}$$

We gaan nu het volume van de damp weer isothermisch verkleinen, d.w.z. we zorgen er voor, dat de temperatuur

van de damp gelijk blijft aan T_{VII} .

Zolang de damp bij de nieuwe temperatuur T_{VII} onverzadigd is neemt de spanning bij deze volumeverkleining toe volgens de wet van Boyle. Het stuk VIII is dus weer een stuk van een hyperbool. In IX is het volume van de damp gelijk aan V_{III} . DE DAMP IS NU ECHTER PERSÉ ONVERZADIGD, want bij hogere temperatuur kunnen er meer dampmoleculen in een m^3 .

$$\left. \begin{array}{l} \text{Nu geldt: } P_{IX} \times V_{III} = P_{VII} \times V_I \\ P_{III} \times V_{III} = P_I \times V_I \end{array} \right\} P_{IX} : P_{III} = P_{VII} : P_I (=T_{VII} : T_I)$$

Uit deze evenredigheid volgt, dat de hyperbolen VIII en II NIET EVENWIJDIG lopen. Want: $(P_{IX} - P_{III}) : (P_{VII} - P_I) = P_{IX} : P_{VII}$.

Omdat $P_{IX} > P_{VII}$ moet dus $P_{IX} - P_{III} > P_{VII} - P_I$

Conclusie: De hyperbolen VIII en II lopen NIET evenwijdig: naar mate het dampvolume kleiner wordt, wordt de verticale afstand tussen deze krommen GROTER.

Let hierop bij het tekenen van hyperbool VIII.

In IX is de damp dus nog ONVERZADIGD.

Om de damp bij deze hogere temperatuur verzadigd te maken moeten we het volume kleiner maken dan V_{III} . Dit klopt met hetgeen we in punt a) hebben afgeleid over V_{min}^t : HOE HOGER DE TEMPERATUUR IS, DES TE KLEINER IS HET MINIMUM^t VOLUME.

Stel, dat de damp nu bij X precies verzadigd is. Dan is V_X dus het minimum volume bij de temperatuur T_{VII} en $P_X = P_{VII}^{max}$.

Hieruit blijkt nogmaals, dat P_t^{max} bij stijgende temperatuur MEER toeneemt dan de spanningswet van Gay-Lussac aan geeft. (Passen we immers op P_{III} de spanningswet van Gay-Lussac toe, dan vinden we P_{IX} !)

Bij verdere verkleining van het volume gaat weer een gedeelte van de damp condenseren, zó, dat de overblijvende damp verzadigd blijft: XI is nu het gebied der coëxisterende fasen.

Bij XII is precies alle damp gecondenseerd. V_{XII} is dus het volume van de gegeven gewichtshoeveelheid vloeistof^{XII} bij de temperatuur T_{VII} en de uitwendige druk P_X^{max} . Daar de vloeistoffen bij verwar^{VII}ming uitzetten (behalve^X water tussen 0° en $4^\circ C.$) en deze uitzetting vrijwel onafhankelijk is van de uitwendige druk zal in het algemeen:

$$V_{XII} > V_V$$

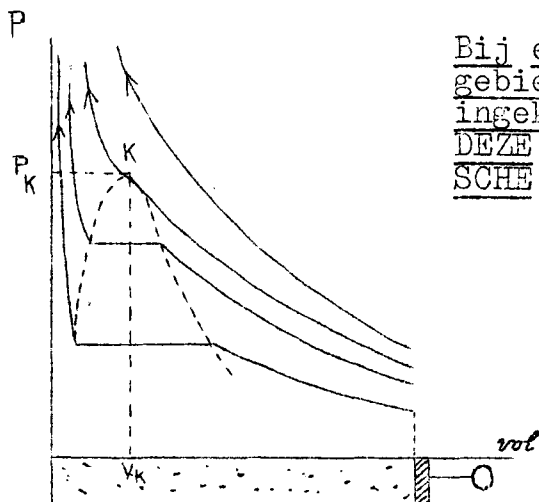
Conclusie: BIJ DE ISOTHERM VAN HOGERE TEMPERATUUR IS
 HET GEBIED DER COËXISTERENDE FASEN
 AAN BEIDE KANTEN
 INGEKORT.
 → ←

De sterke stijging van XIII geeft weer aan, dat een vloeistof ook bij hogere temperatuur zo goed als onsamendrukbaar is.

VII → XIII is de isotherm van deze gewichtshoeveelheid stof bij de hogere temperatuur T_{VII} .

c) De KRITISCHE TEMPERATUUR.

Herhaalt men de proef bij steeds hogere temperatuur, dan komen de bij die temperaturen behorende isothermen steeds hoger te liggen, en hun gebied der coëxisterende fasen zal steeds meer (aanbeide kanten) zijn ingekort.



Bij een gegeven temperatuur zal het gebied der coëxisterende fasen zijn ingekort tot EEN PUNT, K. DEZE TEMPERATUUR NOEMT MEN DE KRITISCHE TEMPERATUUR VAN DEZE DAMP.

De spanning P_K noemt men de KRITISCHE DRUK VAN DEZE DAMP. Het volume V_K noemt men het KRITISCH VOLUME VAN DE GEGEVEN GEWICHTSHOEVEELHEID VAN DEZE DAMP.

De isotherm bij de kritische temperatuur noemt men de KRITISCHE ISOTHERM VAN DE GEGEVEN GEWICHTSHOEVEELHEID VAN DEZE DAMP.

De kromme lijn ---- noemt men de GRENSLIJN.

Herhaalt men de proef voor een temperatuur DIE HOGER IS DAN DE KRITISCHE TEMPERATUUR, dan heeft de bij die temperatuur behorende isotherm GEEN GEBIED DER COEXISTERENDE FASEN

meer, d.w.z. dat de damp ondanks de hevigste samenpersing NIET MEER VERZADIGD KAN WORDEN, DUS OOK NIET MEER KAN CONDENSEREN.

DEFINITIE.

DE KRITISCHE TEMPERATUUR VAN EEN DAMP IS DE TEMPERATUUR WAAR BENEDEN MEN MOET ZIJN OM DEZE DAMP DOOR SAMENPERSING VLOEIBAAR TE KUNNEN MAKEN.

Iedere stof die in dampvorm kan voorkomen heeft een kritische temperatuur.

TABEL.

Stof.	Kritische temper.	Kritische druk.
Aethyleen	+9,5 °C.	50,65 Atm.
Kooldyoxyde	30,9 °C.	73 "
Ammoniak	133 °C.	112 "
Ether	194 °C.	35,5 "
Alcohol	243 °C.	63 "
Water	374,2 °C.	217,7 "

Is de temperatuur HOGER dan de kritische temperatuur, DAN NOEMT MEN DE DAMP EEN GAS. We komen hier nog op terug.

Bovenstaande figuur noemt men het ISOTHERMEN DIAGRAM van deze gewichtshoeveelheid van deze stof.

Punt 2) Aanvulling.

- a) In het bovenstaande isothermendiagram wordt verondersteld dat de onverzadigde damp tot en met het minimumvolume de wet van Boyle volgt. Dit is NIET in overeenstemming met de werkelijkheid.

De veronderstelling, dat de onverzadigde damp tot en met het minimum-volume de wet van Boyle volgt,

houdt zelfs een TEGENSPRAAK in: Als men de wet van Boyle toepast, veronderstelt men, dat de moleculen van de onverzadigde damp geen cohaesiekrachten op elkaar uitoefenen; maar als de moleculen van de onverzadigde damp geen cohaesiekrachten op elkaar uitoefenen KAN DE DAMP ONMOGELIJK VERZADIGD WORDEN.

Bovenstaande behandeling van de isothermen heeft dus een GRAFISCHE CORRECTIE.

- b) De ervaring heeft geleerd, dat men de werkelijkheid zeer veel beter benadert, als men aanneemt DAT GASSEN, DAMPEN EN VLOEISTOFFEN ZICH GEDRAGEN VOLGENS DE WET VAN VAN DER WAALS (zie eerste deel van de warmteleer, blz. 116)

Deze wet luidt:

$$(P + \frac{a}{V^2}) (V - b) = R_{\downarrow} \cdot T$$

Hierin is

P de spanning van de beschouwde afgesloten hoeveelheid damp of gas in $\frac{N}{m^2}$, of de druk die van buiten af op deze hoeveelheid stof in vloeibare toestand wordt uitgeoefend.

a een factor die afhangt van de SOORT van de stof EN van het aantal moleculen van de afgesloten hoeveelheid van die stof in gasvormige, dampvormige of vloeibare toestand.

V het volume van de beschouwde afgesloten hoeveelheid stof b het gezamenlijke "privè" volume van de moleculen van de beschouwde hoeveelheid stof.

$$R_{\downarrow} = \frac{M}{M^*} \cdot R^* \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{K}}$$

T de heersende temperatuur in $^{\circ}\text{K}$.

Opmerking. Men kan de waarden van a en b voor een gegeven afgesloten hoeveelheid stof bepalen door voor twee verschillende waarden van V en T de bijbehorende waarden van P te meten.

Dan volgt:

$$\left. \begin{aligned} (P_1 + \frac{a}{V_1^2}) (V_1 - b) &= R_{\downarrow} \cdot T_1 \\ (P_2 + \frac{a}{V_2^2}) (V_2 - b) &= R_{\downarrow} \cdot T_2 \end{aligned} \right\} \rightarrow a \text{ en } b$$

- c) Het verband tussen P en V van een afgesloten hoeveelheid van eenzelfde stof in gasvormige-, dampvormige- of vloeibare-toestand.

Llossen we uit de vergelijking van VAN DER WAALS P op, dan volgt:

$$P = \frac{R_{\downarrow} \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \cdot \frac{N}{m^2}$$

Brengen we de termen van het rechter lid van deze vergelijking onder èèn noemer, dan zien we, DAT P EEN DERDE GRAADSFUNCTIE IS VAN V.

- NB d) De isothermen volgens VAN DER WAALS.

zie blz. 57

NB d) De isothermen volgens VAN DER WAALS.

We onderscheiden DRIE GEVALLEN:

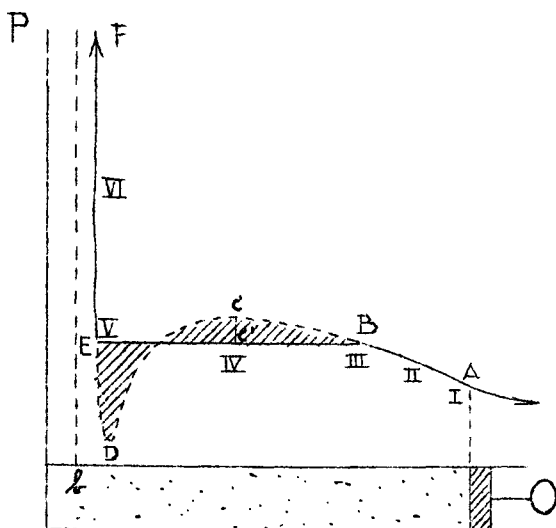
Geval I. De temperatuur is LAGER dan de kritische temperatuur.

In nevenstaande figuur stelt de DERDE GRAADS KROMME ABCDEF de grafiek voor van

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

voor een temperatuur die lager is dan de kritische temperatuur. (De figuur is overgenomen uit Kronig.)

In situatie I is de damp onverzadigd. Bij samenpersing bij de gegeven constante temperatuur neemt de spanning toe volgens de lijn II.



α) Zijn er in de damp CONDENSATIE KERNEN aanwezig, dan is de damp bij III precies verzadigd. Het punt III is heel nauwkeurig bepaald: de hogere natuurkunde bewijst n.l. dat men het gebied der coëxisterende fasen (IV) KAN CONSTRUEREN door HET LIJNSTUK BE ZO

EVENWIJDIG AAN DE VOLUME AS TE TREKKEN, DAT DE GEARCEERDE OPPERVLAKKEN AAN ELKAAR GELIJK ZIJN.

P_{III} is dus de maximumspanning van deze damp bij de gegeven temperatuur.

V_{III} is dus het minimum volume van deze gewichtshoeveelheid van deze damp bij deze temperatuur.

V_V is het volume van deze gewichtshoeveelheid van deze stof in vloeibare toestand bij deze temperatuur onder de druk p_t^{\max} .

De lijn I II III IV V VI is dus volgens VAN DER WAALS de isotherm van de gegeven afgesloten hoeveelheid stof bij de gegeven temperatuur.

N.B. DEZE ISOTHERM HEEFT TWEE ASYMPTOTEN n.l. de lijnen

$$V = b \\ \text{en } P = 0$$

β) Zijn er geen CONDENSATIE KERNEN aanwezig, dan kan het volume van de damp tot V_c verkleind worden ZONDER DAT ER CONDENSATIE OPTREEDT.

Van B → C is de damp dus OVER-VERZADIGD.

Bij C staat de damp echter op het punt te condenseren. Bij een infinitesimale verkleining van het volume zal er zoveel damp condenseren, dat de spanning van de overblijvende damp gelijk wordt aan P_{III} , dus aan p_t^{\max} . De situatie wordt dan in de grafiek aangegeven door het punt C'. Bij verdere verkleining van het volume verschuift het punt dat in de grafiek de situatie kenmerkt, langs de rechte C'E.

De kromme lijn CDE heeft voor ons verder geen betekenis meer.

Opmerkingen. 1) Uit het bovenstaande volgt, dat met behulp van de wet van VAN DER WAALS van een afgesloten hoeveelheid damp, waarvan de constanten a en b en $R \downarrow$ bekend zijn, ZUIVER THEORETISCH de volgende grootheden kan BEREKENEN:

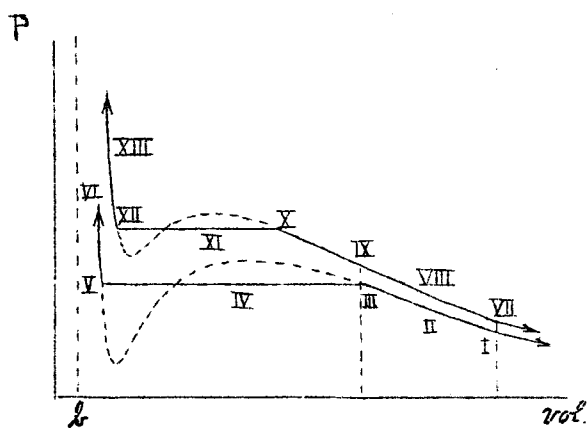
1^o) De maximum spanning bij een gegeven temperatuur. (Deze max. spanning hangt natuurlijk NIET af van de gewichtshoeveelheid damp.)

2°) Het minimum volume bij de gegeven temperatuur.

3°) Het vloeistof volume bij de gegeven temperatuur en de uitwendige druk P_t^{\max} .

Het merkwaardige van deze uitkomsten is, dat ze binnen de grenzen der meetnauwkeurigheid zeer goed kloppen met de experimenteel gevonden waarden.

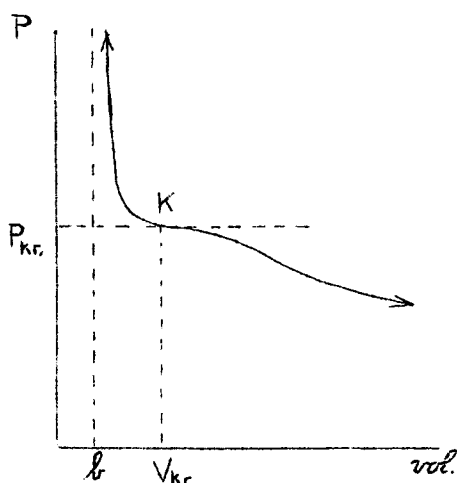
Opmerking 2)



Nevenstaande figuur geeft twee isothermen van eenzelfde afgesloten hoeveelheid stof bij twee temperaturen die beide lager zijn dan de kritische temperatuur van deze stof. We zien hieruit, dat bij de isotherm van hogere temperatuur het gebied der coëxisterende fasen aan beide kanten is ingekort. (zie punt lb, blz. 53) De theoretische maxima en minima van de derdegraads-kromme zijn bij hogere temperatuur minder "uitgesproken".

Geval II. De temperatuur is GELIJK aan de kritische temperatuur.

Tekent men, uitgaande van geval I, de VAN DER WAALS-krommen bij steeds hoger genomen temperaturen, dan naderen de uiteinden van de gebieden der coëxisterende fasen (B en E) en de theoretische maxima en minima (C en D) tot èèn punt.



In nevenstaande figuur is de VAN DER WAALS-kromme voor de gegeven afgesloten hoeveelheid stof getekend voor de temperatuur waarbij de punten B, C, D en E samenvallen in èèn punt K: de kromme heeft in het punt K dus een horizontaal BUIGPUNT. DEZE TEMPERAATUUR IS DE KRITISCHE TEMPERAATUUR VAN DEZE STOF.

K noemt men het KRITISCHE PUNT.

P_{kr} is de KRITISCHE DRUK. Dit is dus de grootste spanning die deze stof in dampvormige toestand kan hebben.

V_{kr} is het KRITISCH VOLUME van deze gewichtshoeveelheid van deze stof.

Opmerking: De analytische meetkunde leert, dat de functie

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

een buigpunt heeft bij DIE waarde van T waarvoor

$$\frac{dP}{dV} = 0 \quad (2) \quad \text{èn} \quad \frac{d^2P}{dV^2} = 0 \quad (3)$$

Lost men uit deze drie vergelijkingen P, V en T op, dan volgt:

$$P_{kr} = \frac{a}{27b^2}; \quad V_{kr} = 3b; \quad T_{kr} = \frac{8a}{27b \cdot R}$$

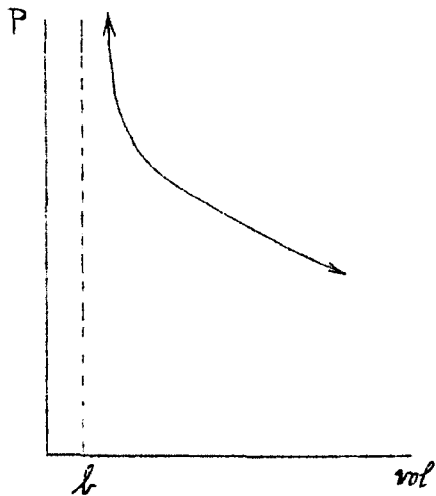
Zijn a, b en R bekend, dan kan men dus de kritische grootheden THEORETISCH berekenen.

De uitkomsten kloppen verrassend goed met de werkelijkheid.

Zo voorspelde VAN DER WAALS, dat de kritische temperatuur van waterstof moest liggen bij -240°C .

De werkelijke kr. temp. van waterstof is $-239,91^\circ \text{C}$.

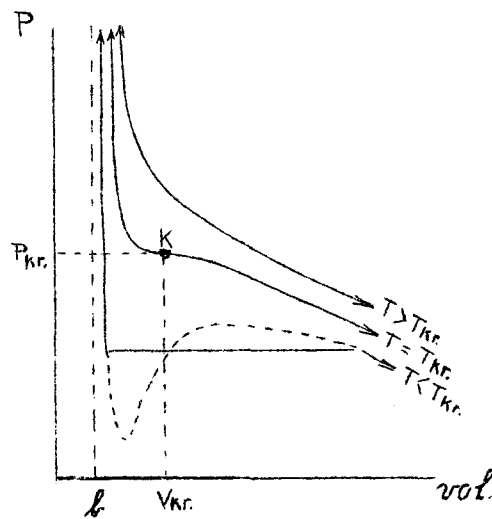
Geval III. De temperatuur is HOGER dan de kritische temperatuur.



Boven de kritische temperatuur vinden we bij iedere waarde van P slechts èèn reële waarde van V . Naarmate de temperatuur hoger is, gaat de kromme steeds beter lijken op een orthogonale hyperbool met de lijnen $P = 0$ en $V = b$ tot asymptoten:

Als T groot is, is $\frac{a}{V^2}$ te verwaarlozen t.o.v. $\frac{RT}{V-b}$; dus dan is $P \approx \frac{RT}{V-b}$

CONCLUSIE. Volgens VAN DER WAALS ziet het isothermen-diagram van een gegeven hoeveelheid van een gegeven stof er aldus uit:



BOVEN de kritische temperatuur is het NIET mogelijk om een damp door samenpersing vloeibaar te maken.

Punt 3) ANDREWS (Th. Andrews, 1813 - 1885) heeft in 1869 het isothermen-diagram van een afgesloten hoeveelheid koolzuur PROEFONDERVINDELIJK bepaald.

Binnen de grenzen der meetnauwkeurigheid klopte dit experimenteel gevonden isothermendiaagram volledig met het isothermendiaagram dat volgens de formule van VAN DER WAALS geconstrueerd is voor dezelfde gewichtshoeveelheid koolzuur.

CONCLUSIE. De wet van VAN DER WAALS geeft bij zeer grote benadering het verband aan tussen P , V en T van een afgesloten hoeveelheid van een stof, ZOWEL VOOR DE VLOEIBARE FASE, VOOR DE DAMPVORMIGE FASE, ALS VOOR DE FASE BOVEN DE KRITISCHE TEMPERATUUR.

§ 4. Gas en damp.

Er zijn stoffen die wij in het dagelijkse leven ALLEEN ALS GASSEN kennen, b.v. de z.g. permanente gassen: helium, waterstof, zuurstof en stikstof.

Deze gassen blijken zich ook (bij zeer grote benadering) te gedragen volgens de wet van VAN DER WAALS: Ze hebben ook een kritische

temperatuur, waaronder ze zich gedragen als de in § 3 beschreven dampen. Het isothermdiagram van een afgesloten hoeveelheid van zo'n gas voor temperaturen boven, bij, en onder de kritische temperatuur ziet er hetzelfde uit als in de conclusie van § 3 werd aangegeven.

CONCLUSIE. EEN GAS IS EEN DAMP BOVEN ZIJN KRITISCHE TEMP.

- Opmerking. a) Scheikundig bestaat er GEEN verschil tussen een stof in de damptoestand en diezelfde stof in de gasvormige toestand.
- b) Uit de wet van VAN DER WAALS kunnen de kritische temperatuur en de kritische druk van de z.g. permanente gassen bij zeer grote benadering berekend worden.

TABEL.

Stof	Kr. Temp.	Kr. Druk.
Helium	- 267,84 °C	2,26 atm.
Waterstof	- 239,91 °C	12,80 "
Stikstof	- 147,13 °C	33,4 "
Zuurstof	- 118,82 °C	49,71 "

§ 5. De relatieve dichtheid van een damp t.o.v. waterstof.

Punt 1) Vraag. Wat verstaat men onder de relatieve dichtheid van een damp t.o.v. waterstof?

Antw. Hetzelfde als de relatieve dichtheid van een gas t.o.v. waterstof (zie eerste deel, blz. 40)

Definitie: De relatieve dichtheid van een damp t.o.v. waterstof is de
VERHOUDING
van de MASSA van een willekeurig volume van deze damp en de MASSA van een GELIJK VOLUME waterstof met DEZELFDE SPANNING en DEZELFDE TEMPERA-
TUUR.

$$d = \frac{M \left(\begin{matrix} P \\ V \\ T \end{matrix} \text{ damp} \right)}{M \left(\begin{matrix} P \\ V \\ T \end{matrix} \text{ waterstof} \right)}$$

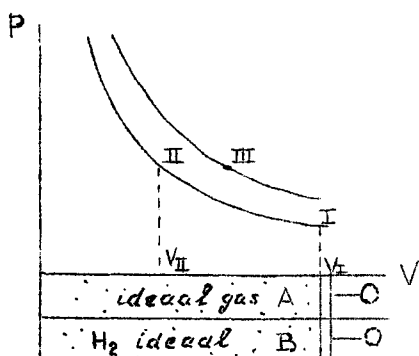
Punt 2) Hoe bepaalt men de relatieve dichtheid van een damp t.o.v. waterstof?

Antw. Van een afgesloten hoeveelheid damp bepaalt men de massa, de spanning en de temperatuur. Uit de massaformule volgt dan de dampdichtheid.
Voor een uitvoerige behandeling van deze proef verwijzen we naar de scheikunde.

Punt 3) Nadere beschouwing.

a) In het eerste deel van de warmteleer blz. 40 hebben we bewezen dat als alle gassen (dus ook waterstof) IDEALE GASSEN waren, de waarde van de relatieve dichtheid d van een gas ONAFHANKELIJK zou zijn van de waarden van P , V en T .

We kunnen deze stelling nu toelichten aan de hand van de isothermen. (zie blz. 61)



In cilinder A bevindt zich bij T °K. een gegeven gewichtshoeveelheid van een gegeven ideaal gas; M_{gas}^I kg*, V_I m³, P_I $\frac{N}{m^2}$.

In cilinder B bevindt zich eveneens bij T °K zoveel waterstof (ideaal!) dat bij hetzelfde volume V_I m³ de spanning ook P_I $\frac{N}{m^2}$ is. Stel dat de massa van deze $\frac{M_{\text{gas}}^I}{M_{\text{H}_2}^I}$ hoeveelheid H_2 gelijk is aan $M_{\text{H}_2}^I$ kg*.

Dan is dus:

$$d_I = \frac{M_{\text{gas}}^I}{M_{\text{H}_2}^I} \quad (1)$$

We persen nu het gas in A isothermisch samen tot het volume V_{II} m³ geworden is. De spanning van het gas in A is dan toegenomen volgens de wet van Boyle, en dus gelijk geworden aan P_{II} (zie fig). We persen nu ook de $M_{\text{H}_2}^I$ kg* waterstof in B isothermisch samen tot het volume eveneens V_{II} m³ geworden is. Veronderstellen we dat waterstof een ideaal gas is, dan is de spanning van deze $M_{\text{H}_2}^I$ kg* waterstof na deze samenpersing ook gelijk aan P_{II} (In de grafiek volgen het gas in A en de waterstof in B DEZELFDE HYPERBOOL). In de situatie II hebben de M_{gas}^I kg* gas in A en de $M_{\text{H}_2}^I$ kg* waterstof in B dus dezelfde P, V en T .

Dan is dus

$$d_{II} = \frac{M_{\text{gas}}^I}{M_{\text{H}_2}^I} \quad (2)$$

Daar de teller en de noemer in (1) en (2) resp. dezelfde waarden hebben is

$$d_I = d_{II}$$

Verhogen we in de cilinders A en B de temperatuur tot eenzelfde bedrag en herhalen we de samenpersing voor beide vaten, dan wordt de situatie aan het einde van de proef voor de M_{gas}^I kg* gas en de $M_{\text{H}_2}^I$ kg* waterstof in het isothermendiagram weer door EENZELFDE PUNT aangegeven (b.v. III)

Dus:

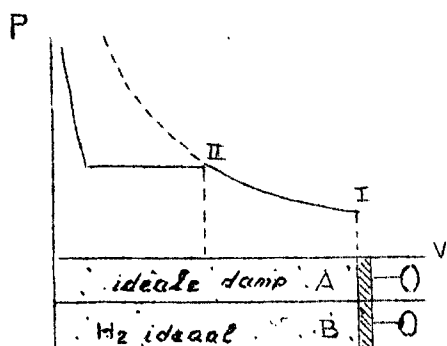
$$d_I = d_{II} = d_{III}$$

Conclusie: Veronderstellen we dat alle gassen (dus ook waterstof) ideaal zijn, dan is de relatieve dichtheid van een gas t.o.v. waterstof ONAFHANKELIJK van de waarden van P, V en T .

N.B b) Is deze conclusie ook geldig voor een damp?

We onderscheiden twee gevallen.

Geval I. De damp is "ideaal" d.w.z. zolang de damp ONVERZADIGD is volgt deze alle gaswetten exact.



Uit een redenering analoog aan die van punt a) volgt, dat

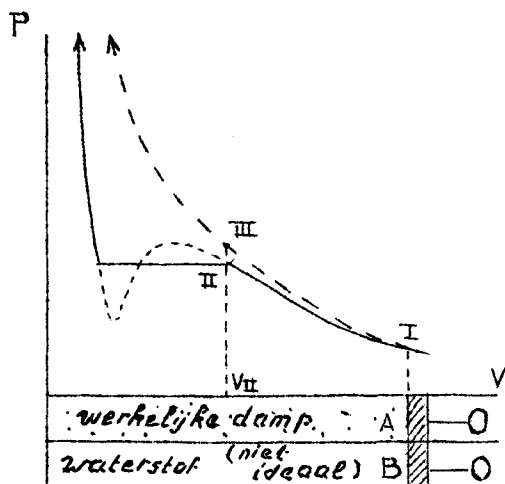
$$d_I = d_{II}$$

Zolang de M_{damp}^I kg* "ideale" damp onverzadigd is heeft deze hetzelfde isothermendiagram als de $M_{\text{H}_2}^I$ kg* waterstof.

Conclusie: Veronderstellen we, dat alle dampen "ideaal" zijn en dat waterstofgas ook ideaal is, dan is de relatieve dichtheid van een damp t.o.v. waterstof ONAFHANKELIJK van P, V en T, ongeacht het feit of de damp onverzadigd verzadigd of oververzadigd is.

Bij de sommen zullen we steeds veronderstellen dat de dampen en gassen ideaal zijn.

Geval II. We beschouwen een WERKELIJKE DAMP.



In cilinder A bevindt zich M_{damp}^I kg* damp die in situatie I onverzadigd is.

In cilinder B bevindt zich $M_{\text{H}_2}^I$ kg* waterstof. In situatie I hebben P, V en T in de cilinders A en B resp. dezelfde waarden.

Dus

$$d_I = \frac{M_{\text{damp}}^I}{M_{\text{H}_2}^I}$$

We persen de damp in A isothermisch samen tot het volume gelijk geworden is aan het minimum volume bij de gegeven temperatuur, V_{II} . De spanning van de damp is bij deze samenpersing (bij grote benadering) toegenomen volgens de wet

van VAN DER WAALS: Aan het einde van deze samenpersing is deze gelijk geworden aan P_{II} .

We persen nu ook de $M_{\text{H}_2}^I$ kg* waterstof isothermisch samen tot het volume V_{III} geworden is. De spanning van deze hoeveelheid waterstof is nu ook (bij grote benadering) toegenomen volgens de wet van VAN DER WAALS. Daar de gegeven temperatuur ver boven de kritische temperatuur van waterstof ligt, heeft de isotherm voor waterstof bijna de vorm van een orthogonale hyperbool. In ieder geval wijkt de isotherm voor deze gewichtshoeveelheid waterstof bij de gegeven temperatuur af van de isotherm van de damp in cilinder A.

Als het volume van de $M_{\text{H}_2}^I$ kg* waterstof bij de gegeven temperatuur gelijk geworden is aan V_{III} IS DE SPANNING GELIJK GEWORDEN AAN P_{III} . (zie fig.)

OM NU TE BEREIKEN DAT DE SPANNING IN CILINDER B GELIJK WORDT AAN P_{II} MOETEN WE EEN HOEVEELHEID WATERSTOF UIT CILINDER B LATEN ONTSNAPPEN.

De massa waterstofgas die bij de gegeven temperatuur en het volume V_{II} de spanning P_{II} heeft IS DUS KLEINER DAN $M_{\text{H}_2}^I$.

Is deze massa $M_{\text{H}_2}^{II}$, dan is dus $M_{\text{H}_2}^{II} < M_{\text{H}_2}^I$

Nu is $d_{II} = \frac{M_{\text{damp}}^I}{M_{\text{H}_2}^{II}}$

$d_I = \frac{M_{\text{damp}}^I}{M_{\text{H}_2}^I}$

dus

$$d_{II} > d_I$$

Maar $M_{\text{H}_2}^{II} < M_{\text{H}_2}^I$

N.B.	<u>CONCLUSIE.</u> De relatieve dichtheid t.o.v. waterstof van een VERZADIGDE DAMP
	bij een gegeven temperatuur is
N.B.	GROTER DAN
	de relatieve dichtheid t.o.v. waterstof van de ONVERZADIGDE DAMP
N.B.	bij dezelfde temperatuur.

- Opmerkingen: α) Bovendien blijkt uit het bovenstaande, dat men in de buurt van het verzadigingspunt al niet meer kan spreken van DE relatieve dampdichtheid t.o.v. H_2 : de relatieve dampdichtheid wordt groter naarmate de damp het verzadigingspunt nadert.
- β) Herhaalt men de proef bij een hogere temperatuur, dan blijkt het verschil tussen PII en PIII groter te worden.

CONCLUSIE. De relatieve dichtheid van een VERZADIGDE DAMP t.o.v. waterstof NEEMT TOE bij stijgende temperatuur.

§ 6) Mengsels van Dampen.

Zie eerste ronde: De wet van Dalton.

§ 7) Het beginsel van Watt.

Zie eerste ronde.

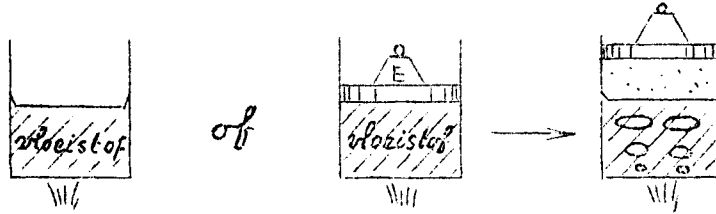
JAMES WATT; * 1736 Greenoch, + 1819 Birmingham; begon zijn loopbaan op 19-jarige leeftijd als instrumentmakersleerling te Londen. Reeds na EEN jaar van zeer hard werken werd hij wiskundig instrumentmaker aan de universiteit te Glasgow. Daar kreeg hij een stoompomp in reparatie: hij vond, na een studie van de eigenschappen van stoom gemaakt te hebben, DE CONDENSOR uit en bracht zoveel verbeteringen aan, dat het nuttig effect van de machine 4 x zo groot werd. In 1775 nam hij de fabricage van stoommachines ter hand, welke spoedig een commercieel succes werd.

Ook op andere gebieden staan vele uitvindingen op zijn naam.
(Kronig)

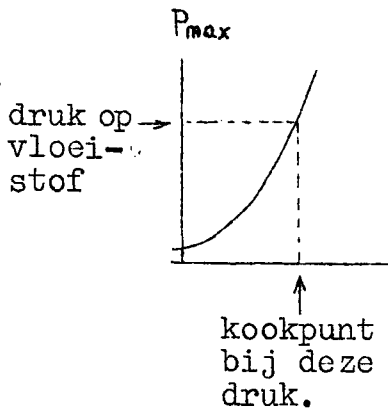
Deel C_{III}: Het verdampen IN de vloeistof.

§ 1. Verschijselen bij verwarming van een vloeistof in een OPEN vat of in een cilinder met VRIJ BEWEEGBARE ZUIGER.

Dus:



Zie eerste ronde: Stroming in de vloeistof; construeer in de grafiek van de damplijn de bodemtemperatuur als zich op de bodem dampbellen vormen; waarom de dampbellen opstijgen; de eerste op de bodem gevormde dampbellen zullen tijdens het opstijgen kleiner worden en geheel condenseren, omdat de temperatuur in een hogere laag LAGER IS dan de temperatuur waarbij P_{max} van de damp gelijk is aan $b+$ (de druk van de vloeistof); het gevolg van deze condensatie; construeer de oppervlakte temperatuur als de dampbellen het oppervlak bereiken; wijs het verschil in temperatuur aan tussen de temp. op de bodem en het oppervlak als de dampbellen het oppervlak bereiken; de dampbellen die nu op de bodem gevormd worden, worden bij het opstijgen WEL AFGEKOELD, maar kunnen NIET meer condenseren, omdat de temp. in een willekeurig punt van de vloeistof nu GELIJK IS AAN de temp. waarbij P_{max} van de damp GELIJK IS aan $b+$ (de druk van de vloeistof in dat punt); Is de temp. in het midden van de vloeistofkolom gelijk aan het gemiddelde van de temp. aan het oppervlak en de bodem?



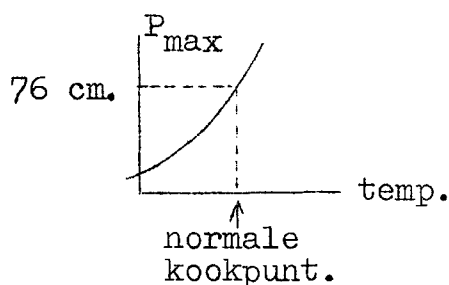
Een vloeistof kookt als zich in ieder punt van de vloeistof WAAR WARMTE WORDT TOEGEVOERD dampbellen vormen die het oppervlak bereiken; waarom de dampbellen die in een kokende vloeistof opstijgen tijdens dit opstijgen GROTER worden;

Definities van het kookpunt bij een gegeven druk:

- 1^o) Het kookpunt van een vloeistof bij een gegeven druk is de temperatuur waarbij de max. spanning van de damp van deze vloeistof gelijk is aan de druk die op de vloeistof staat.
- 2^o) Het kookpunt van een vloeistof bij een gegeven druk is de hoogste oppervlakte temperatuur die deze vloeistof onder de gegeven druk kan hebben.

§ 2. De invloed van de druk op het kookpunt.

Punt 1) Zie eerste ronde: Drukverhoging doet het kookpunt stijgen.

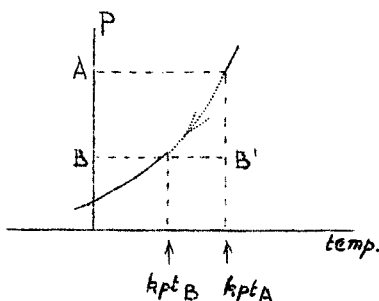
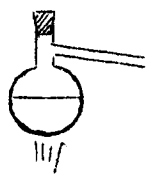


Onder het normale kookpunt van vloeistof verstaat men de temperatuur waarbij de max. spanning van de damp van deze vloeistof gelijk is aan 76 cm. kwik.

Punt 2) Koud koken.

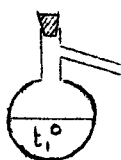
- a) Verlaagt men de druk boven een normaal kokende vloeistof, dan zal de temp. van de vloeistof, ONDANKS DE HITTE VAN DE VLAM, DALEN.

Proef en verklaring: zie eerste ronde.

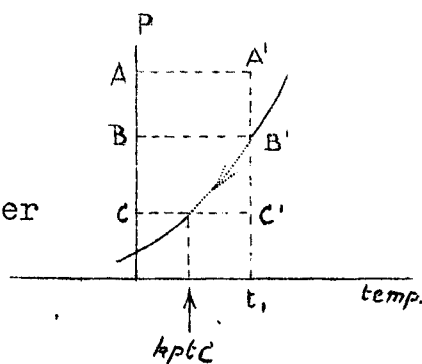


Bij de temp. $t_{kpt A}$ en de druk B kan de $k_{pt A}$ stof alleen bestaan IN DE TOESTAND VAN ONVERZADIGDE DAMP, B¹ → "hysterische" verdamping → kost warmte → temp. daalt tot $t_{kpt B}$ → als de vlam blijft branden kookt de vloeistof "gewoon" verder met de opp.temp. $t_{kpt B}$.

b)



geen brander



In A¹ verkeert de stof in VLOEIBARE TOESTAND. Verlaagt men de druk van A → B → C, dan wordt bij de drukverlaging van A → B de SNEELHEID van de verdamping aan het oppervlak van de vloeistof bevorderd, waardoor de temperatuur daalt als de omgeving niet snel genoeg warmte toevoert; Bij de drukverlaging van B → C zullen zich bovendien IN DE BOVENLAGEN VAN

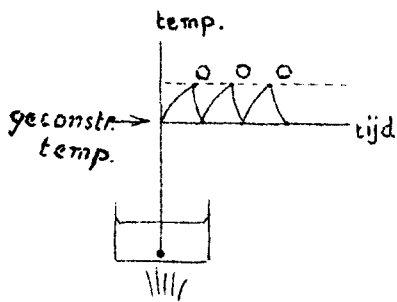
DE VLOEISTOF DAMPBELLEN VORMEN die het oppervlak bereiken → kost warmte → ONDANKS DE EVENTUELE WARMTE-TOEVOER UIT DE OMGEVING moet de oppervlakte-temperatuur van de vloeistof DALEN TOT $t_{kpt C}$, omdat bij de temperatuur t_1 en de druk C de stof alleen kan bestaan in de toestand van onverzadigde damp.

CONCLUSIE: Door de druk boven een vloeistof behoorlijk te verlagen kan men de vloeistof DWINGEN zich KOUD TE KOKEN.

Hierop zullen we terugkomen bij "Het bereiken van zeer lage temperaturen".

§ 3. Onregelmatigheden bij het koken.

- a) KOOKVERTRAGING. In de eerste ronde hebben we gezien, hoe men in de grafiek van de damplijn de temperatuur kan construeren waarbij zich op de bodem van een met vloeistof gevuld vat dampbellen beginnen te vormen als het vat van onderen verwarmd wordt.
- Is echter aan de volgende voorwaarden voldaan, dat
- 1^o) de vloeistof chemisch zuiver is. (Geen stof deeltjes bevat),
 - 2^o) de vloeistof lucht vrij is,
 - 3^o) de binnenwand van het vat glad gepolijst is,
- DAN ZULLEN ZICH BIJ DE "GECONSTRUEERDE" TEMPERATUUR OP DE BODEM NOG GEEN DAMPBELLEN VORMEN: De bodemtemperatuur kan dan vrij wat boven de "geconstrueerde" temperatuur oplopen tot dat eindelijk onder hevig stoten de eerste dampbellen op de bodem gevormd worden.



Nevenstaande figuur geeft een grafisch beeld van wat er bij kookvertraging gebeurt: De bodemtemp. loopt op tot meerdere graden boven het eigenlijke kookpunt op de bodem. Dan heeft er in het bodemwater een "explosie" plaats, waarbij een dampbel gevormd wordt. Dit vormen van een dampbel kost energie; tijdens de explosie daalt de temp. van het bodemwater tot het kookpunt op de bodem.

De verklaring van dit verschijnsel is analoog aan de verklaring van het feit dat een damp oververzadigd kan worden: Opdat zich bij het echte kookpunt in een vloeistof werkelijk dampbellen kunnen vormen, moeten er DAMPKERNEN aanwezig zijn.

We gaan hier niet verder op in.

b) KOOKPUNTSVERHOGING BIJ OPLOSSINGEN. (zie blz. 47 e.v.)

§ 4. De verdampingswarmte van een vloeistof bij een bepaalde temperatuur.

Punt 1) Zie eerste ronde: definitie van de verdampingswarmte bij een bepaalde temperatuur; voor de verdamping aan het oppervlak is per gram vloeistof evenveel warmte nodig als voor de verdamping IN de vloeistof; de verdampingswarmte = condensatiewarmte; dimensie $\frac{\text{cal}}{\text{gram}}$; bepaling van de verdampingswarmte bij een bepaalde temperatuur; warmtebalans.

Punt 2) We spreken uitdrukkelijk van de verdampingswarmte BIJ EEN BEPAALDE TEMPERATUUR. De ervaring leert n.l. DAT DE VERDAMPINGSWARMTE VAN EEN VLOEISTOF A F N E E M T BIJ STIJGENDE TEMPERATUUR. Bijvoorbeeld voor water is de verdampingswarmte bij:

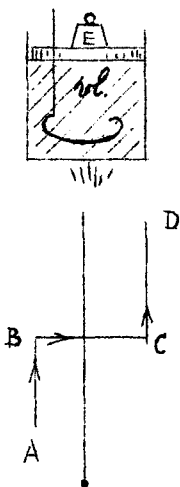
60°C	gelijk aan	562,9	$\frac{\text{cal}}{\text{gram}}$
100°C	"	"	539,1 "
200°C	"	"	467,5 "

We komen hier nog op terug.

§5. Toepassing van de eerste hoofdwet der thermodynamica op het koken.

1) De volumeverandering tijdens het koken; W_u .

Geg.: In een verticale cilinder bevindt zich onder een vrij beweegbare zuiger een hoeveelheid vloeistof. De zuiger rust op de vloeistof.



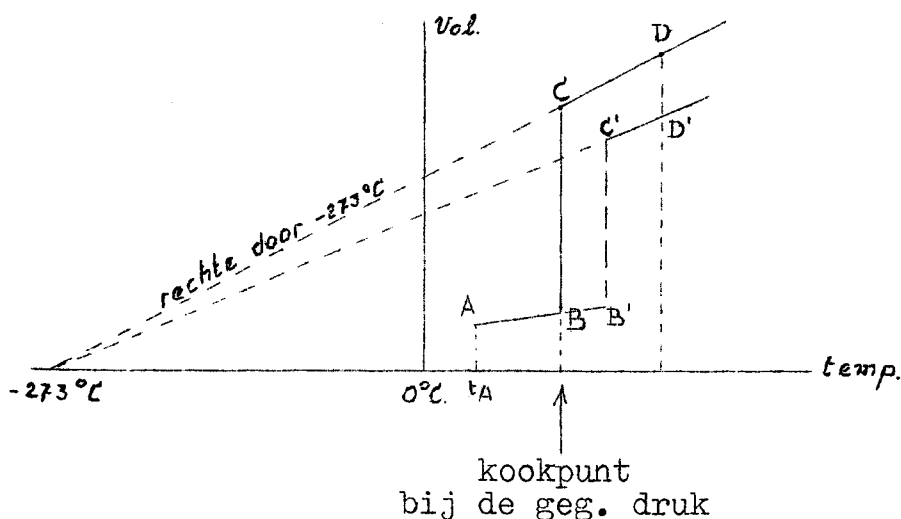
De vloeistof wordt verwarmd: doormiddel van een ROERDER zorgen we er voor DAT DE TEMPERATUUR IN IEDER PUNT VAN DE VLOEISTOF GELIJK IS AAN DE TEMPERATUUR VAN HET VLOEISTOF-OPPERVLAK. De dampbellen zullen dus nu het eerst AAN HET VLOEISTOFOPPERVLAK gevormd worden.

Is t_A de begintemperatuur (zie fig.), dan zal de temperatuur van de vloeistof stijgen tot het kookpunt t_B bij de heersende druk; daarna zal de temperatuur constant blijven tot alle vloeistof is overgegaan in precies verzadigde damp van het kookpunt, C; bij verdere verwarming zal de damp ONVERZADIGD worden en zal de temperatuur stijgen tot b.v. t_D .

Gevraagd a) Teken een grafische voorstelling die in beeld brengt hoe het VOLUME van de gegeven gewichtshoeveelheid (vloeistof) verandert bij verwarming van $t_A \rightarrow t_D$

onder de gegeven druk.

Oplossing.



De gebroken lijn ABCD is de gevraagde grafiek: Bij C is alle vloeistof overgegaan in precies verzadigde damp. Bij verdere verwarming wordt de damp dus onverzadigd. In de grafiek hebben we verondersteld dat de onverzadigde damp zich gedraagt als een ideaal gas, en dus in deze situatie de volume wet van Gay-Lussac volgt.

Gevraagd b) Wijs in deze grafiek de volume-vermeerdering ΔV aan die deze hoeveelheid van deze stof krijgt tijdens het koken.

Antwoord: $\Delta V = V_C - V_B$; dus het lijnstuk BC.

Gevraagd c) Hoe berekent men ΔV ?

Antwoord:

$$V_B = V_{\text{vlst. bij kpt.}} = \frac{M}{\rho_{\text{kpt.}}} \quad \text{m}^3.$$

$$V_C = V_{\text{precies verzadigde damp bij kookpunt}} =$$

$$= \frac{M}{\rho_t^{\text{max}}} \quad \text{m}^3$$

$$d \times 0,09 \times \frac{76 \times 136 \times g}{T} \times \frac{273}{T}$$

Hierin is P_t^{max} de max. sp. van de damp bij $t_{\text{kookpt.}}$ in $\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$.

Bij de voor ons geldende nauwkeurigheidsgrenzen mogen we aannemen dat de massaformule ook geldig is voor een verzadigde damp. Anders moet de soortelijke massa van de verzadigde damp bij dit kookpunt gegeven zijn.

We vinden dan ΔV uit:

$$\Delta V = V_C - V_B \quad \text{m}^3.$$

Gevraagd d) Hoe groot is de uitwendige arbeid W_u die tijdens de overgang van B \rightarrow C verricht wordt?

Antwoord:

$$W_u^I = P_t^{\text{max}} \times \Delta V \quad \text{Joule.}$$

Let wel, P_t^{max} is hier uitgedrukt in $\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$; is P_t^{max} uitgedrukt in cm. kwik, dan is:

$$W_u^I = P_t^{\text{max}} \times 136 \times g \times \Delta V \quad \text{Joule.}$$

Gevraagd e) Hoeveel calorieën zijn er nodig voor het verrichten van deze uitwendige arbeid?

Antwoord:

$$W_u^{\text{cal}} = \frac{W_u}{A} \text{ cal.}$$

Gevraagd f) Teken in dezelfde figuur de grafiek voor het geval dat de verwarming van $t_A \rightarrow t_D$ plaats heeft ONDER EEN HOGERE DRUK.

Antwoord: De gebroken lijn AB'C'D'

N.B. Het minimum volume V_C' bij het nieuwe, hogere kookpunt is KLEINER dan V_C , want bij hogere temperatuur moeten er MEER dampmoleculen PER CM^3 zijn, wil de damp verzadigd zijn.

Uit de grafiek volgt dus dat $\Delta V' < \Delta V$.

Opmerking. Zou de verwarming hebben plaats gehad ONDER DE KRITISCHE DRUK, zodat dus $t_{\text{kpt}} = \text{kritische temp.}$, dan zou

$$\Delta V' = 0$$

NB Gevraagd g) Wat valt er te zeggen over W_u' vergeleken met W_u ?

Antwoord: $W_u' = P_{t'}^{\text{max}} \cdot \Delta V'$ Joule

$$t < t', \text{ dan } \begin{cases} P_t^{\text{max}} < P_{t'}^{\text{max}} \\ \Delta V > \Delta V' \end{cases}$$

Zonder verdere gegevens kunnen we dus niet uitmaken of W_u' groter zal zijn dan W_u , gelijk zal zijn aan W_u of kleiner zal zijn dan W_u .

Als de kooktemperatuur echter nadert tot de kritische temperatuur dan zal:

P^{max} naderen tot de kritische druk
en ΔV naderen tot nul.

Dus:

$$\lim_{\text{kooktemp.} \rightarrow \text{kr. temp.}} P^{\text{max}} \cdot \Delta V = 0$$

N.B.

Conclusie: De uitwendige arbeid die TIJDENS het koken verricht wordt NEEMT AF bij stijgend kookpunt; is het kookpunt gelijk aan de kritische temperatuur, dan is $W_u = 0$

Opmerking. Dit is EEN van de redenen waarom de verdampingswarmte AFNEEMT bij stijging van het kookpunt.

Punt 2) Toepassing van de eerste hoofdwet der thermodynamica op de overgang van B \rightarrow C (zie grafiek)

$$Q = \Delta V_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + \frac{W_u}{A} + \Delta U_*$$

We onderzoeken de termen:

$$\begin{aligned} Q &= m.(\text{verdampingswarmte bij dit kookpunt}) \\ \Delta U_{\text{kin}} &= 0 ; \text{ koken is immers } \text{een ISOTHERMISCH proces.} \\ \Delta U_{\text{pot}} &= ? ; \text{ hier hebben we geen formule voor.} \end{aligned}$$

$$\frac{W_u}{A} = \frac{P_t^{\max} \cdot (V_C - V_B)}{A}$$

$\Delta U_* = ?$; ook hier hebben we geen formule voor.

Conclusie:

$$m \times (\text{verd. warmte}) = 0 + (\Delta U_{\text{pot}} + \Delta U_*) + \frac{P_t^{\max} \cdot (V_C - V_B)}{A}$$

$\leftarrow \hspace{1.5cm} \downarrow \hspace{1.5cm} \rightarrow$
 Dit noemt men in de sommen de TO-TALE vermeerdering van de inwendige energie.

Punt 3) Getallenvoorbeeld.

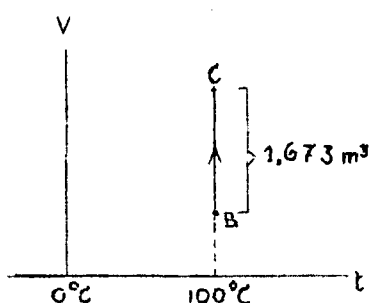
Gegeven: Bij het verkoken van 1 kg* water bij 100° is: $\Delta V = 1,673 \text{ m}^3$
 verd. warmte = $539 \frac{\text{cal}}{\text{gram}}$

Gevraagd: $\Delta U_{\text{pot}} + \Delta U_*$

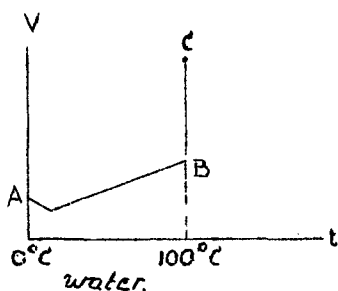
Oplossing:

$$539000 = \Delta U_{\text{pot}} + \Delta U_* + \frac{76 \times 136 \times \text{g} \times 1,673}{A}$$

$$\therefore \Delta U_{\text{pot}} + \Delta U_* \approx 49900 \text{ cal.}$$



Punt 4) Opgave:



Gevr.: W_u bij verwarming van 0° → 100°.

Opl. $W_u = 76 \times 136 \times \text{g} \times (V_C - V_A) \text{ Joule}$

Punt 5) Sommen.

Deel C_{IV}. HYGROMETRIE

§ 1. De ABSOLUTE vochtigheid in een ruimte.

Definitie. Onder de absolute vochtigheid in een ruimte verstaat men

HET AANTAL KG* WATERDAMP

dat zich

PER M³

van die ruimte bevindt.

De dimensie van de absolute vochtigheid is dus $\frac{\text{kg}^*}{\text{m}^3}$

Bij de voor ons geldende nauwkeurigheidsgrenzen, kan de absolute vochtigheid berekend worden met de MASSA FORMULE.

$$M = d \times 0,09 \times \frac{P \times 136 \times g}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T} \times 1 \text{ kg}^*$$

Hierin is M de massa waterdamp PER m³, uitgedrukt in kg*.

d de relatieve dichtheid van de damp t.o.v. H₂.

P de spanning van de waterdamp in cm. kwik.

T de temp. in de beschouwde ruimte, in °K.

De absolute vochtigheid heeft bij een gegeven T een MAXIMUM waarde die bereikt wordt als de damp in de beschouwde ruimte VERZADIGD is:

$$M_{\max} = d_{\text{verz}} \times 0,09 \times \frac{P_{\max} \times 136 \times g}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T} \times 1 \text{ kg}^*.$$

§ 2. De RELATIEVE vochtigheid in een ruimte.

Bepaalt men het quotient van het aantal kg* waterdamp dat zich IN FEITE PER m³. van een ruimte bevindt en het aantal kg* dat zich bij de heersende temperatuur MAXIMAAL PER m³ KAN bevinden, dan vindt men:

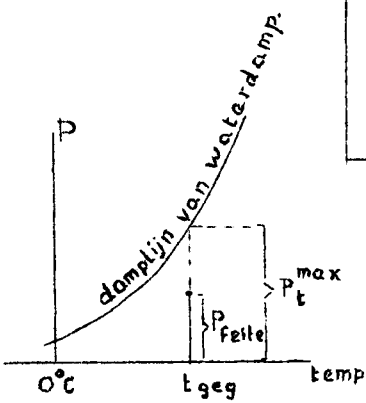
$$\frac{M_{\text{feite}}}{M_{\max}} = \frac{d \times P_{\text{feite}}}{d_{\text{verz}} \times P_{\max}}$$

Neemt men bij wijze van benadering aan dat $d_{\text{onverz.damp}} \approx d_{\text{verz.d.}}$ dan volgt:

$$\frac{M_{\text{feite}}}{M_{\max}} \approx \frac{P_{\text{feite}}}{P_{\max}}$$

Welnu: het rechter lid van deze "vergelijking" DEFINIEERT men als de RELATIEVE VOCHTIGHEID in een gegeven ruimte.

Definitie.



De relatieve vochtigh. = $\frac{P_{\text{waterdamp feite}}}{P_{\text{max}}}$
in een ruimte

Hierin is:

$P_{\text{waterdamp feite}}$ de spanning die de waterdamp in feite in de geg. ruimte heeft.

P_{max} de max. spanning van waterdamp bij de heersende temperatuur.

Getallen voorbeelden.

$$\left. \begin{array}{l} 1) \text{ Gegeven: } P_{\text{feite}}^{\text{w.d.}} = 0,5 \text{ cm.} \\ \quad \quad \quad t = 18^\circ \text{ C.} \\ \quad \quad \quad P_{180}^{\max} = 1,5 \text{ cm.kw.} \end{array} \right\} \text{rel.vocht.} = \frac{0,5}{1,5} = \frac{1}{3} = 33,3\%$$

2) Vraag: Wat wil zeggen, de relatieve vochtigh. is 40%.

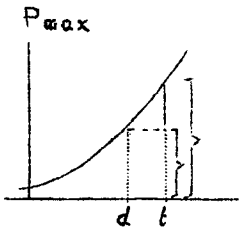
Antw.: Dit wil zeggen dat de spanning die de waterdamp in de beschouwde ruimte heeft, 40% is van de maximum spanning van waterdamp bij de heersende temp.

- 3) Gegeven: de relatieve vochtigheid is 60% } $P_{\text{feite}} = \frac{60}{100} \cdot 1,5 = 0,9 \text{ cm. kw.}$
 $t = 18^\circ\text{C.}$
 $P_{18}^{\text{max}} = 1,5 \text{ cm. kwik.}$

De waterdamp in deze ruimte heeft dus een spanning van 0,9 cm.kw.

§ 3. De proefondervindelijke bepaling van de relatieve vochtigheid in het lokaal.

$$\text{relat. vochth.} = \frac{P_{\text{waterdamp}}}{P_{\text{feite}}} = \frac{P_{\text{feite}}}{P_{\text{max}} \text{ bij de heersende temp.}}$$



Om dit quotiënt te bepalen moeten we dus drie dingen weten:

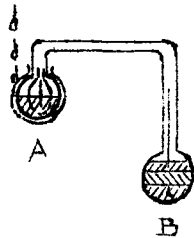
- I de temperatuur in het lokaal → aflezen op thermometer.
- II $P_{\text{waterdamp}} / P_{\text{feite}}$
- III P_t^{max} → opzoeken in een tabel.

Bepaling $P_{\text{waterdamp}} / P_{\text{feite}}$.

Daartoe bepalen we het z.g. dauwpunt.

Definitie: Het dauwpunt is de temperatuur waarbij de spanning, die de waterdamp in feite heeft, de maximum spanning is.

Bepaling van het dauwpunt volgens de proef van Alluard.



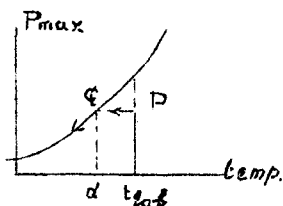
- a) Het instrument: zie figuur; A en B zijn twee verbonden vaten; luchtvrij; A en B zijn gevuld met ether; B is van buiten blinkend verguld.

- b) Wat er gebeurt.

Men druppelt op A ether; deze verdampst; kost warmte; temperatuur van A daalt: $P_{\text{max}}^{\text{ether}} \text{ in A} < P_{\text{max}}^{\text{ether}} \text{ in B}$;
 Volgens Watt verdampst in B ether → temperatuur van B daalt → DE OMGEVING VAN B WORDT AFGEKOELD.

- c) Het natuurkundig gebeuren in de omgeving van B.

De waterdamp in de omgeving van B wordt dus afgekoeld; wil dus in spanning afnemen; maar uit de ruimte stroomt waterdamp naar de omgeving van B ZODAT DE SPANNING VAN DE WATERDAMP ROND B, ONDANKS DE AFKOELING CONSTANT BLIJFT = $P_{\text{waterdamp}} / P_{\text{in feite}}$ in het lokaal.



Voor de onmiddellijke omgeving van B gaan we dus, tijdens deze afkoeling, in de grafiek van $P \rightarrow Q$.

Bij een zekere temp. d is $P_{\text{waterd.}} = P_d^{\text{max}} / P_{\text{feite}}$.

Bij deze temperatuur is de omgeving van B dus gevuld met precies verzadigde waterdamp waarvan de spanning is $P_d^{\text{max}} = P_{\text{waterdamp}} / P_{\text{in feite}}$ in lokaal.

Deze temperatuur d heet het dauwpunt, want bij verdere afkoeling condenseert een gedeelte van de waterdamp uit de omgeving op het blinkende oppervlak van B → BIJ HET DAUWPUNT BEGINT HET BLINKENDE OPPERVLAK VAN B TE BESLAAN.

Bepaalt men dus de temperatuur, waarbij het oppervlak van B begint te beslaan, dan weet men het dauwpunt.

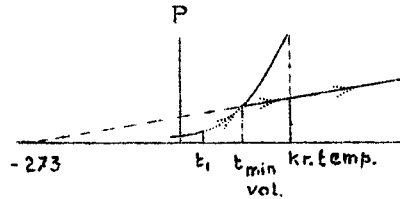
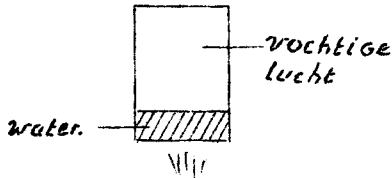
In een tabel zoekt men op hoe groot P^{\max} van waterdamp is bij het dauwpunt, en hoe groot P^{\max} van waterdamp is bij de temperatuur in het lokaal.

Wij vinden: dauwpunt = ; P_d^{\max} = }
 temp. in lokaal = ; $P_{t \text{ lok.}}^{\max}$ = } →
 → rel.vochtigheid = %

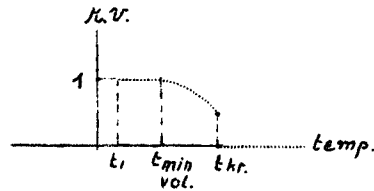
4. Grafieken.

Opgave 1)

Gevr. 1) Hoe verandert $P^{\text{waterd.}}$ bij stijgende temperatuur?



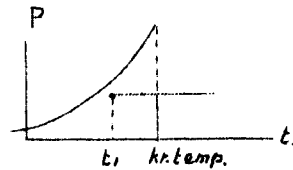
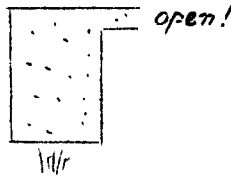
Gevr. 2) Hoe verandert de relatieve vochtigheid bij deze temperatuusstijging?



Gevr. 3) Hoe verandert de ABSOLUTE vochtigheid bij deze verwarming?

Opgave 2)

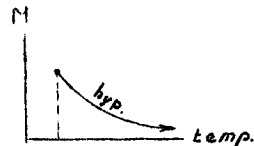
Gevr. 1) Hoe verandert $P^{\text{waterd.}}$ bij deze verwarming?



Gevr. 2) Hoe verandert de relatieve vochtigheid?
 Welke zijn de uiterste waarden?

Gevr. 3) Hoe verandert bij deze verwarming de ABSOLUTE vochtigheid?

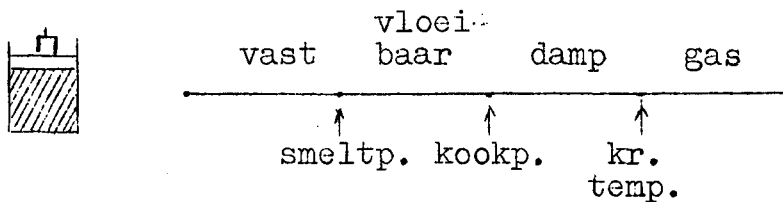
$$M = d \times 0,09 \times \frac{P}{76} \times \frac{273}{T} \times 1 = \frac{C}{T}$$



Deel D: Het P - T diagram.

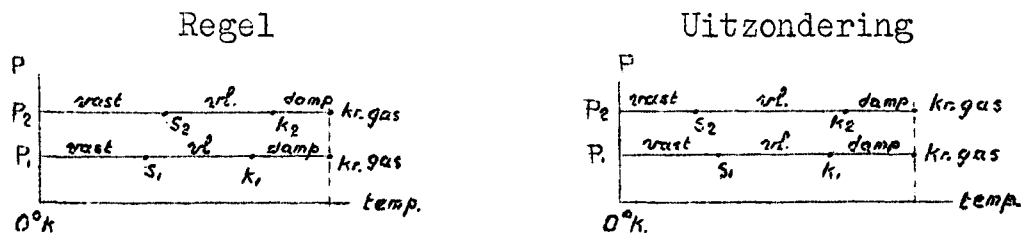
Punt 1) Als we een enkelvoudige stof bij een bepaalde druk beschouwen, kunnen we voor deze stof drie merkwaardige punten op de thermometer aantekenen:

- 1^o Smeltpunt
- 2^o kookpunt
- 3^o kritische temperatuur.



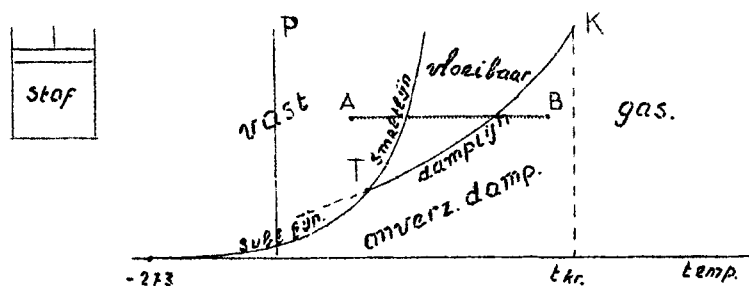
Zijn deze punten vastgelegd, dan kunnen we onmiddellijk zeggen in welke fase deze stof zal verkeren bij deze druk en een willekeurige temperatuur.

Bij een andere druk hebben smeltpunt en kookpunt een andere waarde; de kritische temperatuur is ONAFHANKELIJK VAN DE DRUK.



Aldus kan men een diagram tekenen, dat in beeld brengt waar deze merkwaardige punten liggen bij verschillende drukken. Zo'n diagram heet een P - T diagram.

Punt 2) P - T diagram voor een denkbeeldige zich in alle opzichten "normaal" gedragende vloeistof.



NB: Smeltlijn → op de smeltlijn verkeert de stof òf in vaste fase òf in vloeib. fase òf in vast + vloeib.

Damp-lijn → op de damplijn verkeert de stof òf in vloeib. fase òf in verzadigde damp fase, òf in vloeibare + verzadigde damp fase.

Subl.lijn — op de sublimatie lijn verkeert de stof òf in vaste fase, òf in onverz. damp fase, òf in vaste + onverzadigde dampfase.

T — tripel punt.

Vraag: a) Welke proef correspondeert met de beweging A → B; $\left. \begin{array}{l} \text{grafiek} \\ \text{t} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{v} \\ \text{t} \end{array}$

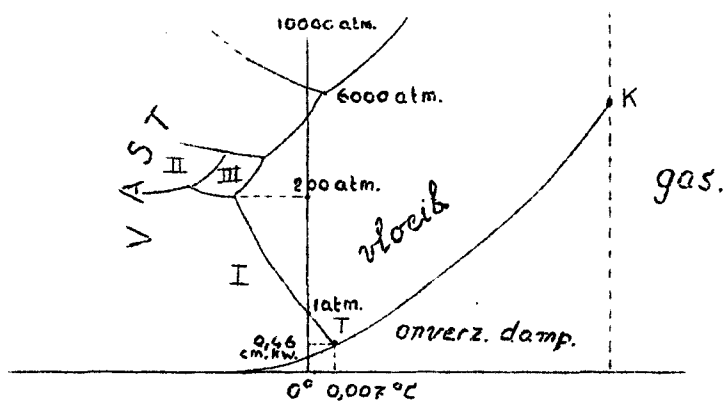
b) Welke proef correspondeert met een verticale beweging.

- c) Als een stof, waarvan het normale smeltpunt 325° is, bij een druk van 1 atm. in vloeibare toestand verkeert, wat weet je dan van de temperatuur van die stof?
- d) Als men aan een vaste stof bij voortdurende warmte toevoert, zal deze stof dan onder alle omstandigheden ten slotte gaan smelten?

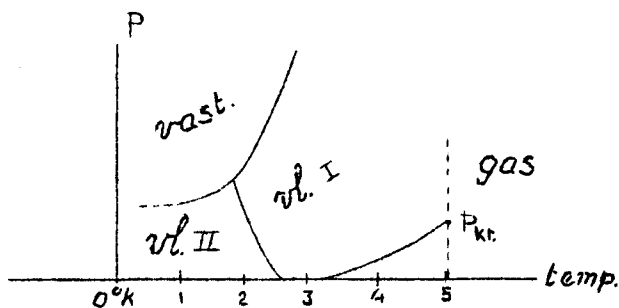
Punt 3) De werkelijke P - T diagrammen van de verschillende stoffen kunnen zeer ingewikkeld zijn.

Voorbeeld a) P - T diagram van H_2O .

(Kronig blz. 674)



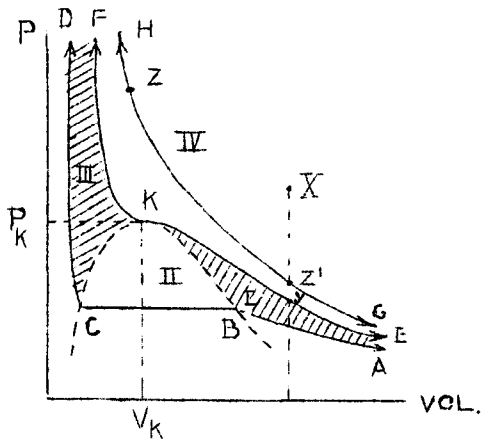
Voorbeeld b) P - T diagram van Helium.



NB. ALLE VRAGEN, DIE BETREKKING HEBBEN OP DE FASE WAARIN EEN STOF VERKEERT, MOETEN BEANTWOORD WORDEN AAN DE HAND VAN HET P - T DIAGRAM.

N.B.

Deel E: HET VLOEIBAAR MAKEN VAN GASSEN.

§ 1. Bewegingen in het isothermendiagram.Punt 1) Nogmaals het isothermendiagram van een afgesloten hoeveelheid stof.

Punten van beschouwing:

- a) Nevenstaande figuur geeft het isothermendiagram van een BE-PAALDE gewichtshoeveelheid van een BEPAAALDE STOF.
Voor b.v. een 2 x zo grote gewichtshoeveelheid van deze stof moet de figuur IN HORIZONTALE RICHTING met 2 vermenigvuldigd worden; in VERTICALE richting verandert de figuur dan NIET, want p_{max} is voor iedere temperatuur ONAFHANKELIJK van de HOEVEELHEID stof.
- b) De lijn ABCD is een isotherm voor een temperatuur die LAGER is dan de kritische temperatuur. Op de kromme AB verkeert de gegeven gewichtshoeveelheid stof in de toestand van ONVERZADIGDE DAMP; in B is de damp PRECIES verzadigd; tussen B en C coëxisteren de toestanden van verzadigde damp en vloeistof; in C verkeert de gegeven gewichtshoeveelheid stof geheel in de vloeibare toestand onder een druk die gelijk is aan p_{max} ; op CD verkeert de stof geheel in vloeibare toestand onder een hogere druk dan p_{max} .
- c) Is de temperatuur GELIJK aan de kritische temperatuur, dan heeft de isotherm een buigpunt in K. Deze isotherm heet de kritische isotherm; K is het kritische punt; p_k de kritische druk; v_k het kritische volume; De lijn ----- is de grenslijn.
- d) Is de temperatuur HOGER dan de kritische temperatuur, dan heeft de isotherm een "hyperboolachtige" vorm (GH). De stof verkeert dan in GASVORMIGE FASE.
Op EK verkeert de stof nog in de dampfase; op KF in de vloeistoffase.
- e) De grenslijn en de kritische isotherm verdelen het isothermendiagram in VIER GEBIEDEN:
- I → onverzadigde damp
 - II → vloeistof + verzadigde damp
 - III → vloeistof
 - IV → gas.
- NB. f) Vraag: Stel, X is een willekeurig punt in dit isothermendiagram.
Gevr.: Welke grootheden worden dan door dit punt X bepaald?
Antw.: 1°) Het volume van de gegeven hoeveelheid stof.
2°) De spanning van de gegeven hoeveelheid stof.
3°) DE TEMPERATUUR VAN DE STOF.
Immers door het punt X gaat EEN en slechts EEN isotherm, en bij iedere isotherm behoort EEN en slechts EEN temperatuur.
Is de kritische temperatuur gegeven, dan kunnen we T_x BIJ BENADERING berekenen met behulp van de SPANNINGSWET VAN GAY - LUSSAC:
$$p_x : p_y = T_x : T_{k_r}$$
- g) Vraag: In welk van de drie punten X, Y en Z heeft de temperatuur de hoogste waarde?
Antw.: In punt X, want punt X ligt op een hogere isotherm.
($T_z = T_{z'} < T_x$)

N.B. h) Vraag: Wat betekent verwarmen in het isothermendiagram?

Antw.: NAAR EEN HOGER GELEGEN ISOTHERM GAAN!

Punt 2) HORIZONTALE BEWEGINGEN IN HET ISOTHERMEN DIAGRAM.

a) Vraag: Wat moet men met gegeven afgesloten hoeveelheid stof doen opdat het punt dat in het isothermendiagram de situatie kenmerkt, in HORIZONTALE richting (dus //aan de V-as) zal verschuiven?

Antw.: Verwarmen of afkoelen ONDER CONSTANTE DRUK.

b) Opgave:

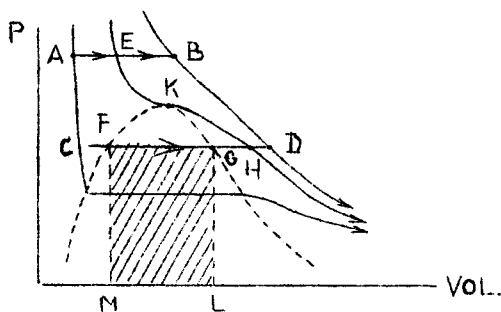
In nevenstaand isothermendiagram beschouwen we de horizontale bewegingen:

$A \rightarrow E \rightarrow B$
en $C \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow H \rightarrow D$

Hierbij is dus: $T_A = T_C$

$T_E = T_H = \text{kr. temp.}$

$T_B = T_D$



Gevr.: Teken voor elk van deze bewegingen de grafiek die in beeld brengt hoe het VOLUME van de gegeven hoeveelheid stof bij deze verwarmingen verandert als functie van de TEMPERATUUR, aannemende, dat de gegeven stof zich in iedere fase IDEEAAL gedraagt.

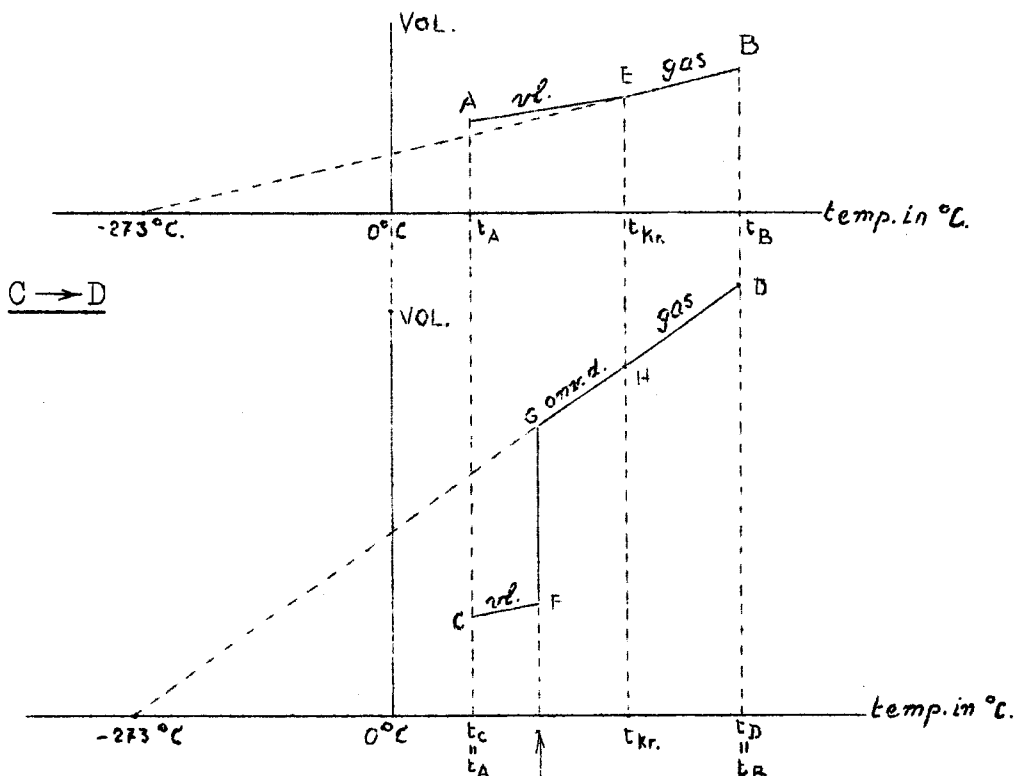
Antw.:

$A \rightarrow B$



Bij deze beweging heeft de verwarming van $t_A \rightarrow t_B$ plaats onder de constante druk P_A .

Van $A \rightarrow E$ is de stof vloeibaar } Bij het
 $E \rightarrow B$ gasvormig } passeren van E kookt de vloeistof niet.



Bij deze beweging heeft de verwarming van $t_A \rightarrow t_B$ plaats onder de constante druk P_C

Van $C \rightarrow F$ is de stof vloeibaar.

Van $F \rightarrow G$ BLIJFT DE TEMPERATUUR CONSTANT: In het isothermendiagram is FG immers het gebied der coëxisterende fasen van de isotherm door FG.

TIJDENS DE BEWEGING VAN F→G KOOKT DE VLOEISTOF (We veronderstellen in de V - t grafiek, dat de temperatuur in ieder punt van het vat gelijk is aan de oppervlakte temperatuur van de vloeistof. Roerder!)

G → H onverzadigde damp } Bij het passeren van H
H → D gasvormige fase } gebeurt niets bijzonders.

Vraag: Zie isothermendiagram. Waar is het oppervlak van de gearceerde rechthoek FGLM aan gelijk?

Antw.: Opp. FGLM = $P_C \times (V_G - V_F) = P_C \times \Delta V$

||| DIT OPPERVLAK STELT DUS DE UITWENDIGE ARBEID W_u VOOR, DIE TIJDENS HET KOKEN VAN DE VLOEISTOF WORDT VERRICHT.

N.B. Vraag: Wat leert het isothermendiagram over de uitwendige arbeid die tijdens het koken verricht wordt, als het kookpunt nadert tot de kritische temperatuur?

Antw.: Dan nadert het gearceerde oppervlak tot het oppervlak van een lijn, dus tot NUL.

Conclusie. $\lim_{t_{\text{kookpt}} \rightarrow t_{\text{kr}}} W_{u, \text{tijdens koken}} = 0$

In woorden: Als het kookpunt nadert tot de kritische temp., dan nadert de uitwendige arbeid, die TIJDENS HET KOKEN wordt verricht, tot NUL.

Punt 3) VERTICALE BEWEGINGEN IN HET ISOTHERMENDIAGRAM.

a) Vraag: Wat moet men met de gegeven afgesloten hoeveelheid stof doen opdat het punt, dat in het isothermendiagram de situatie kenmerkt, in verticale richting (dus // aan de P-as) zal verschuiven?

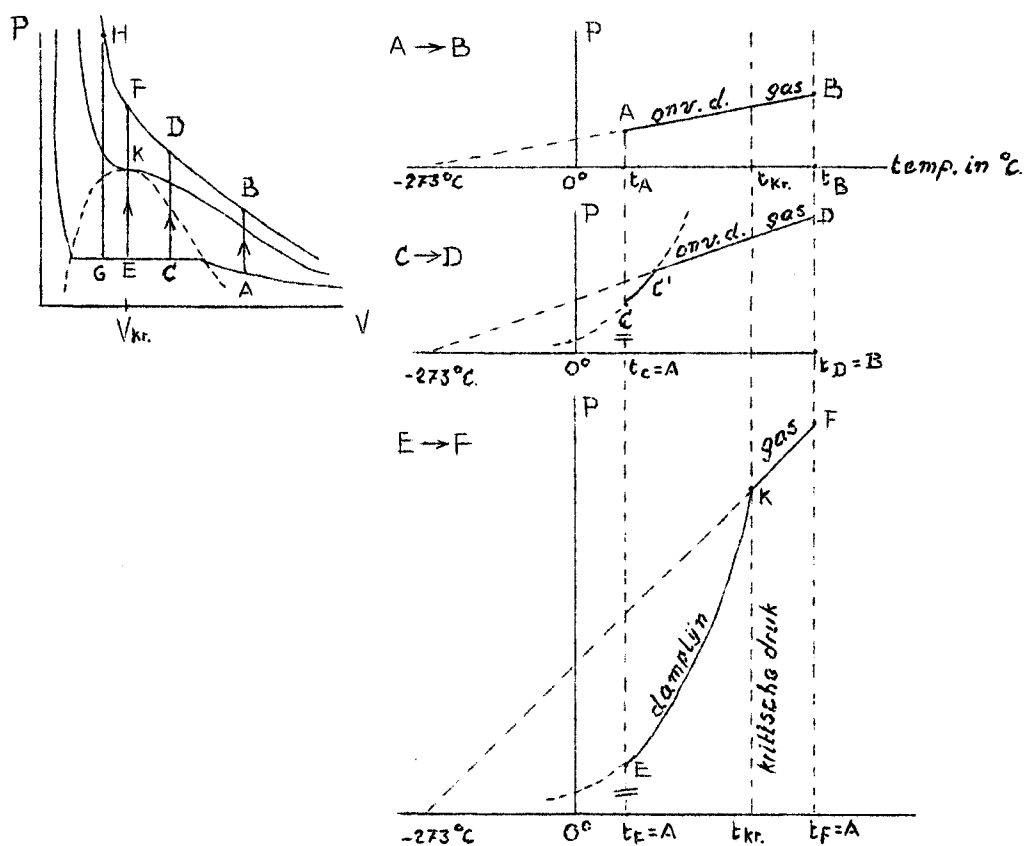
Antw.: Verwarmen of afkoelen ONDER CONSTANT VOLUME.

b) Opgave: In onderstaand isothermendiagram beschouwen we de verticale bewegingen: A→B; C→D; E→K→F.

Gevr.: Teken bij elk van deze bewegingen de grafiek die in beeld brengt hoe de SPANNING bij deze verwarmingen verandert als functie van de TEMPERA TUUR, aannemende dat de gegeven stof zich in iedere fase IDEAAL gedraagt.

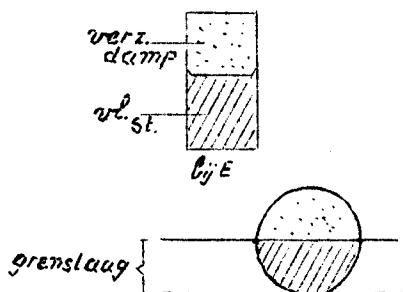
Oplossing.

zie blz. 78.

Oplossing.Aantekening bij de beweging E → K → F.

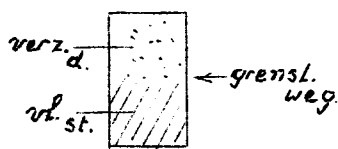
We weten, dat de dampdichtheid van een verzadigde damp toeneemt bij stijgende temperatuur. De soortelijke massa van de VERZADIGDE damp neemt dus zeer sterk toe als de temperatuur nadert tot de kritische temperatuur. BIJ DE KRITISCHE TEMPERatuur IS DE SOORTELIJKE MASSA VAN DE VERZADIGDE DAMP VRIJWEL GELIJK AAN DE SOORTELIJKE MASSA VAN DE VLOEISTOF BIJ DE KRITISCHE TEMPERatuur. Dit heeft een gevolg voor de MENISCUS van de vloeistof.

Immers: Bij E bevindt zich in de ruimte met constant volume (V_{kr}) vloeistof en verzadigde damp met de temp. $t_E = t_A$. Daar de soortelijke massa van de damp dan nog zeer veel kleiner is dan die van de vloeistof, heeft de vloeistof een grenslaag, zodat de vloeistof dan scherp van de damp gescheiden is.



Bij de beweging van E → K neemt de soortelijke massa van de verzadigde damp boven de vloeistof sterk toe; het aantal dampmoleculen per m^3 neemt dan dus sterk toe.

In de buurt van K is het aantal dampmoleculen per m^3 boven de vloeistof zo groot DAT EEN OPPERVLAKTE MOLECUUL PRACTISCH GEEN RESULTERENDE, NAAR HET INWENDIGE VAN DE VLOEISTOF TOE GERICHTE COHAESIE KRACHT MEER ONDERVINDT, met het gevolg DAT DE VLOEISTOF IN DE BUURT VAN K GEEN GRENslaag MEER KAN HEBBEN.



(zie eerste deel van de warmteleer, blz. 99)

Conclusie: Bij het naderen van het punt K in het isothermen-diagram VERDwijnt DE MENISCUS VAN DE VLOEISTOF.

Bij de beweging E→K→F kan men dus niet ZIEN op welk ogenblik de kritische temperatuur gepasseerd wordt en de stof in de gasfase overgaat.

Vraag: Wat gebeurt er met de stof bij de beweging van G→H? (zelf beantwoorden).

Punt 4) DE BEWEGING LANGS EEN ISOTHERM; volume-verandering onder constante temperatuur.

a) Bij een beweging langs een isotherm BOVEN de kritische temperatuur blijft de stof steeds in de toestand waarin er GEEN SAMENHANG TUSSEN DE MOLECULEN BESTAAT: men noemt de stof dan EEN GAS. Bij een beweging langs een isotherm ONDER de kritische temperatuur kan de stof overgaan van de toestand waarin er GEEN SAMENHANG tussen de moleculen bestaat naar de vloeibare fase, dus van de DAMPFASE naar vloeibare fase.

b) Vraag. In een cilinder met verstelbare zuiger bevindt zich een gewichtshoeveelheid van een gas.

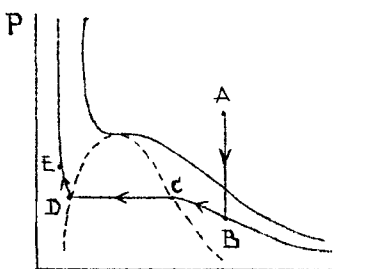
Gevraagd: Wat moet men doen om deze hoeveelheid gas geheel vloeibaar te maken?

Antwoord:

Men moet:

1°) De temp. verlagen tot beneden de kritische temperatuur van dit gas (A→B)

2°) Daarna de damp isothermisch samenpersen onder een druk die groter is dan de max. spanning bij de heersende temperatuur. (B→C→D→E)



Opmerking. Bij dit proces van vloeibaarmaking zal men er naar streven om het gas tot een zo laag mogelijke temperatuur af te koelen. De maximum spanning van een damp neemt immers sterk af bij dalende temperatuur, zodat men bij een lage temperatuur slechts een betrekkelijk lage druk behoeft uit te oefenen om de damp tot vloeistof samen te persen.

§ 2. Methoden voor het bereiken van lage temperaturen en hun toepassing om gassen met lage kritische temperaturen vloeibaar te maken.
N.B.

Methode I. Koudmakende mengsels.

a) Koudmakende mengsels die berusten op de SMELTINGSWARMTE.

b.v. ijs en zout; hiermee bereikt men de temperatuur -21°C .

b) Koudmakende mengsels die berusten op de OPLOSSINGSWARMTE.

b.v. salmoniak (NH_4Cl) in water $\rightarrow -8^{\circ}\text{C}$.

De laagste temperatuur die men met oplossen kan bereiken is -46°C .

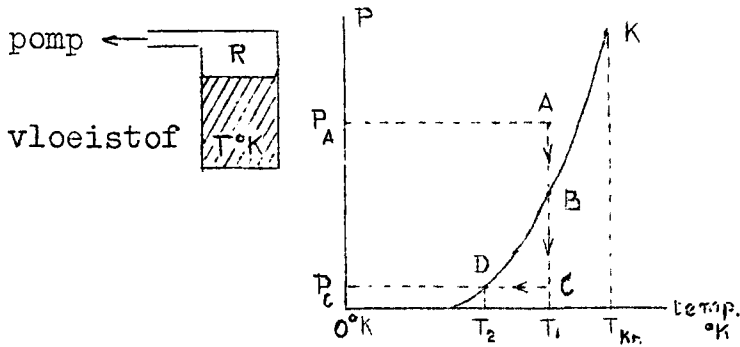
Deze temperatuur is laag genoeg om b.v. CO_2 (kritische temp. $+31^{\circ}$) gemakkelijk vloeibaar te maken.

Methode II. Adiabatische verdamping van een vloeistof.

Punt 1) Het verschijnsel. (zie ook blz. 65)

Een distilleerkolf R is gedeeltelijk gevuld met een vloeistof, temp. $T_1^{\circ}\text{K}$. (zie fig. op blz. 80).

De druk op de vloeistof is P_A . We verbinden de kolf met een luchtpomp die er voor zorgt



dat de druk boven de vloeistof in de kolf constant gelijk blijft aan P_c . Volgens het $P - T$ diagram kan deze stof bij $T_1^{\circ}K$. en de druk P_c alleen bestaan in de toestand van onverzadigde damp. Er zullen zich dus vooral in de bovenste lagen van de vloeistof dampbellen vormen die het oppervlak bereiken. De vorming van deze dampbellen kost energie die de vloeistof aan zich zelf onttrekt, waardoor de

temperatuur van de resterende vloeistof dus daalt. Er zullen zich zolang dampbellen IN de vloeistof vormen tot de temperatuur aan het vloeistofoppervlak gedaald is tot de temperatuur waarbij de max. spanning van de damp gelijk is aan P_c , dus tot de temperatuur T_2 (zie fig.)

Met betrekking tot deze temperatuursdaling doet het niets ter zake of de omgeving al dan niet warmte toevoert: zou de omgeving warmte toevoeren, dan zou de vorming van deze dampbellen alleen intensiever plaats hebben, d.w.z. er zou per sec. MEER vloeistof in damp overgaan, maar de oppervlakte-temperatuur van de resterende vloeistof zou toch dalen tot T_2 .

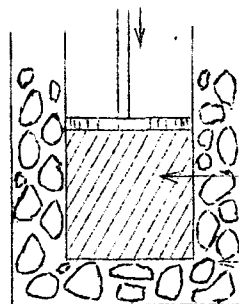
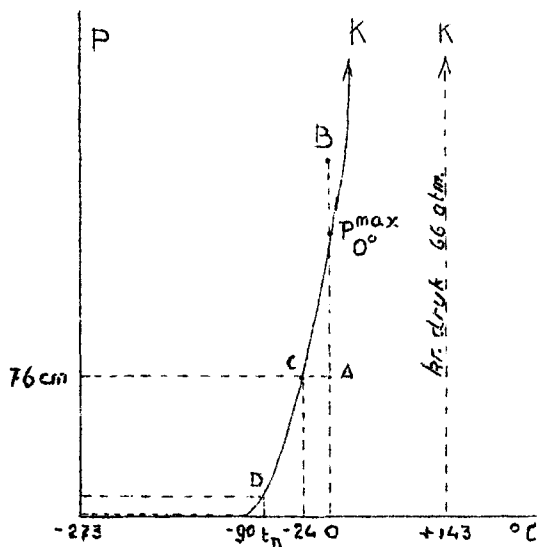
De eventuele warmtetoevoer uit de omgeving is dus een bijkomstigheid die het wezenlijke van dit natuurverschijnsel niet raakt.

HET WEZENLIJKE VAN DIT VERSCHIJNSEL IS, DAT EEN VLOEISTOF DOOR DRUKVERLAGING GEDWONGEN WORDT ZICH KOUD TE KOKEN. In wezen is dit dus een ADIABATISCH proces. Men noemt dit proces daarom: ADIABATISCHE VERDAMPING IN EEN VLOEISTOF.

Punt 2) Door deze methode der adiabatische verdamping toe te passen op geschikte vloeistoffen, kan men temperaturen bereiken die VER onder $0^{\circ}C$. liggen.

Voorbeeld. Methylchloride (CH_3Cl ; monochloormethaan)

kritische temp. $+143^{\circ}C$ (= $416^{\circ}K$)
kritische druk 66 atm.
normale kookpunt $-24^{\circ}C$. (= $249^{\circ}K$),
d.w.z. bij $-24^{\circ}C$. is de max. spanning van methylchloride-damp gelijk aan 76 cm. kwik.



vloeibare methylchloride van $0^{\circ}C$.
 smeltend ijs.

We doen nu de volgende proef: Een cilinder met beweegbare zuiger wordt gevuld met een voldoende grote hoeveelheid methylchloride en daarna in smeltend ijs geplaatst. (zie fig.). Bij $0^{\circ}C$. zijn we $143^{\circ}C$. onder de kritische temperatuur van methylchloride: bij een druk van 1 atm. zou de methylchloride zich nu in de toestand van onverzadigde damp bevinden (punt A in $P - T$ diagram). Door nu op deze damp eendruk uit te oefenen die groter is dan P_{00}^{max} (zie fig.), dwingen we de damp om geheel tot vloeistof te condenseren. Bij dit condenseren komt warmte vrij. Deze warmte wordt opgenomen door de "ijsmantel", met het gevolg dat er een hoeveelheid

ijs smelt.

De temperatuur van het systeem blijft dus 0°C .

Is P_B de druk die we op de methylchloride uitoefenen, dan wordt de situatie aan het einde van de samenpersing in het P - T diagram aangegeven door het punt B.

- a) Oefenen we nu op de zuiger zo'n grote NAAR BOVEN gerichte kracht uit, DAT DE DRUK OP DE VLOEIBARE methylchloride (constant) gelijk wordt aan 1 ATM., DAN BEGINT DE VLOEIBARE METHYLCHLORIDE ADIABATISCH TE VERDAMPEN, WAARBIJ DE TEMPERAATUUR VAN DE RESTERENDE VLOEISTOF DAALT TOTDAT DE OPPERVLAKTE TEMP. GELIJK GEWORDEN IS AAN -24°C . In ieder ander punt van de vloeibare methylchloride zal de temperatuur zo'n waarde aannemen, dat de vloeistof overal op het punt staat dampbellen te vormen.

Het smeltwater in de "ijsmantel" zal dus bevriezen; daarna zal de temperatuur van het ijs dalen tot de temperatuur van de cilinder. De warmte die daarbij door de methylchloride wordt opgenomen verhoogt alleen maar de INTENSITEIT van de adiabatische verdamping.

Aan het einde van deze adiabatische verdamping bevindt zich in de cilinder vloeibare methylchloride met opp.temp. -24°C . en verzadigde methylchloridedamp van -24°C .

Voert de omgeving nu geen warmte meer toe, dan gebeurt er verder niets meer; voert de omgeving wel warmte toe, dan kookt de vloeistof "gewoon" verder, maar de oppervlaktetemperatuur verandert dan NIET meer.

- b) Oefenen we nu op de zuiger zo'n grote NAAR BOVEN gerichte kracht uit, dat de druk op de vloeibare methylchloride gelijk wordt aan P_D , dan zal de vloeistof adiabatisch verdampen tot de oppervlakte temperatuur gedaald is tot t_D . De laagste temperatuur die men door adiabatische verdamping van vloeibare methylchloride kan bereiken is ongeveer -90°C . (= 183°K): de maximum spanning van methylchloride damp is dan bijna nul.

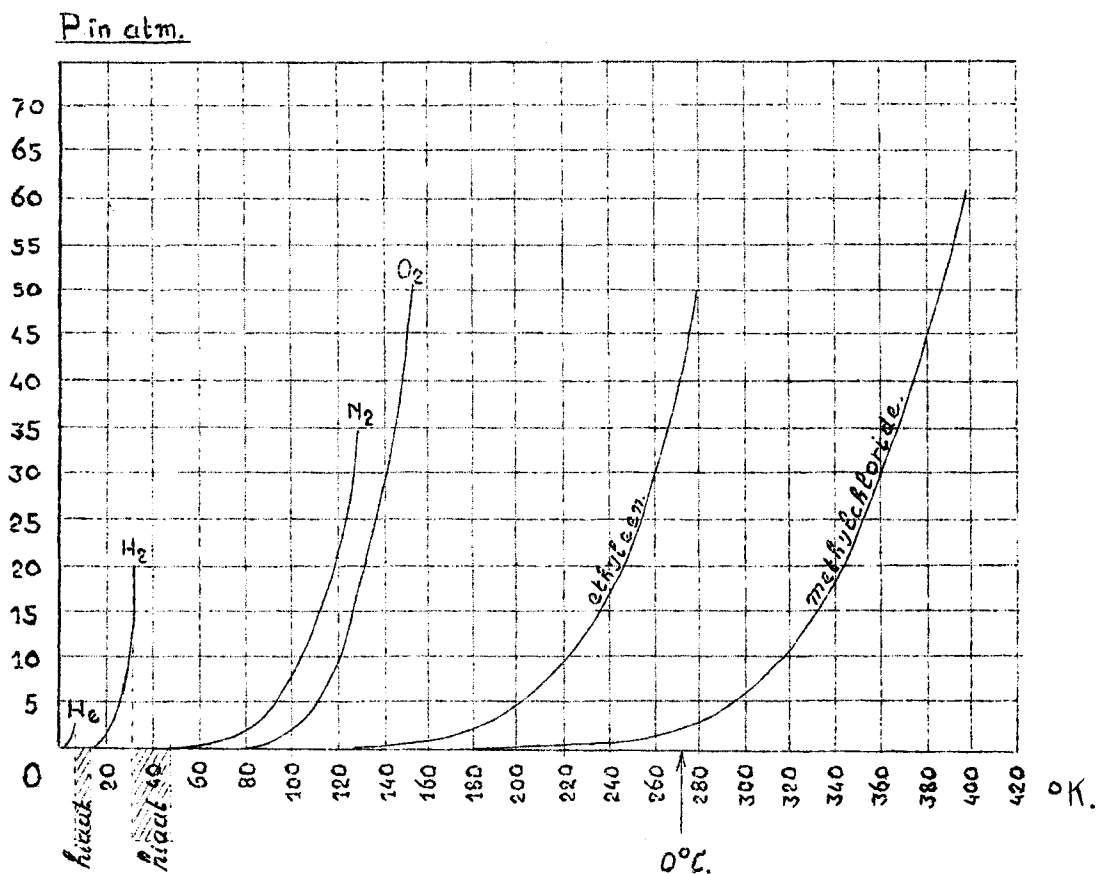
Punt 3) Het is duidelijk, dat we door adiabatische verdamping van een vloeistof een lagere temperatuur kunnen bereiken naarmate:

1^o) de kritische temperatuur van de gebruikte stof lager is,

en 2^o) de damplijn tot een lagere temperatuur reikt.

In de figuur op de volgende blz. (82) zijn de damplijnen getekend van de z.g. permanente gassen (helium, waterstof, stikstof en zuurstof), van ethyleen en van methylchloride.

TABEL		
Stof.	Kritische temp. (afgerond)	Laagste temp. die men door diab. verdamp. kan bereiken (afgerond)
methylchloride	$416^{\circ}\text{K} = +143^{\circ}\text{C}$.	$183^{\circ}\text{K} = -90^{\circ}\text{C}$
ethyleen	$283^{\circ}\text{K} = +10^{\circ}\text{C}$.	$128^{\circ}\text{K} = -145^{\circ}\text{C}$
zuurstof	$154^{\circ}\text{K} = -119^{\circ}\text{C}$.	$56^{\circ}\text{K} = -217^{\circ}\text{C}$
stikstof	$128^{\circ}\text{K} = -145^{\circ}\text{C}$.	$49^{\circ}\text{K} = -224^{\circ}\text{C}$
waterstof	$32^{\circ}\text{K} = -241^{\circ}\text{C}$.	$13^{\circ}\text{K} = -260^{\circ}\text{C}$
helium	$5^{\circ}\text{K} = -268^{\circ}\text{C}$.	$1^{\circ}\text{K} = -272^{\circ}\text{C}$



- Punt 4) Uit de figuur en de tabel volgt, dat we door adiabatische verdamping in vloeibare methylchloride ONDER de kritische temperatuur van ETHYLEEN kunnen komen; door adiabatische verdamping in vloeibare ethyleen ONDER de kritische temperatuur van ZUURSTOF; door adiabatische verdamping in vloeibare zuurstof ONDER de kritische temperatuur van STIKSTOF.

N.B.

DOOR ADIABATISCHE VERDAMPING IN VLOEIBARE STIKSTOF KUNNEN
WE ECHTER
N I E T O N D E R
DE KRITISCHE TEMPERATUUR VAN
W A T E R S T O F
KOMEN,
EN DOOR ADIABATISCHE VERDAMPING IN VLOEIBARE WATERSTOF
KUNNEN
N I E T O N D E R
DE KRITISCHE TEMPERATUUR VAN
H E L I U M.

De laagste temperatuur die door adiabatische verdamping in vloeibare stikstof kan bereikt worden LIGT IMMERS ONGEVEER 17° K BOVEN de kritische temperatuur van waterstof. (Zie hiaat in de fig.); de laagste temperatuur die door adiabatische verdamping in vloeibare waterstof kan bereikt worden ligt ongeveer 8° K BOVEN de kritische temperatuur van helium. (Zie hiaat in de figuur).

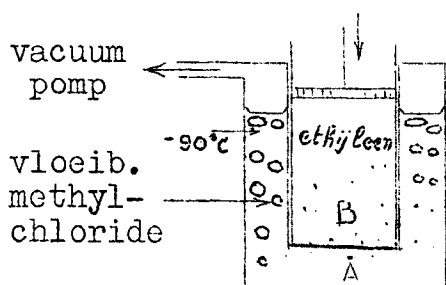
ER BESTAAN GEEN STOFFEN WAARVAN DE DAMPLIJNEN DEZE HIATEN OVERBRUGGEN.

CONCLUSIE. Men kan door adiabatische verdamping
NIET ONDER
de kritische temperaturen van
WATERSTOF EN HELIUM
komen.

Punt 5) In punt 2) hebben we gezien dat men methylchloride (kr. temp. $+143^{\circ}\text{C}$.) bij 0°C . vloeibaar kan maken door een met methylchloride damp gevuld PERSVAT in smeltend ijs te plaatsen en dan op de damp een (betrekkelijk lage) druk van ruim 2 atm. uit te oefenen. Verlaagt men de druk boven de vloeibare methylchloride van 0°C . tot 1 atmosfeer, dan heeft er in de vloeistof zolang adiabatiscche verdamping plaats tot de oppervlakte-temperatuur van de resterende vloeibare methylchloride gedaald is tot -24°C . Voert de omgeving dan nog warmte toe, dan kookt de vloeibare methylchloride "GEWOON" verder met de constante oppervlakte-temperatuur van -24°C . In een OPEN KOOKVAT kookt vloeibare methylchloride dus met de constante oppervlakte temperatuur van -24°C . Wordt het KOOKVAT aangesloten op een vacuumpomp, dan daalt de temperatuur door adiabatiscche verdamping tot -90°C .

Vraag: Kunnen we hiervan gebruik maken om ethyleendamp (kritische temp. $+10^{\circ}\text{C}$) onder betrekkelijk lage druk vloeibaar te maken?

Antw.: Door de volgende proef.



A is een KOOKVAT, gevuld met vloeibare methylchloride. A is aangesloten op een vacuumpomp. De vloeibare methylchloride kookt dus bij een oppervlakte temperatuur van -90°C .

In het kookvat A is een PERSVAT B geplaatst dat gevuld is met ethyleen. De temp. in B is ook -90°C ., dus ongeveer 100°C . onder de kritische temperatuur van ethyleen. Is de druk op de ethyleen in B 1 atm., dan zal

de ethyleen in B in de toestand van onverzadigde damp verkeren. (Het normale kookpunt van ethyleen is -102°C). Door op de ethyleen in B een druk van ongeveer 3 atm. (zie grafiek punt 3) uit te oefenen wordt de ethyleen in B geheel vloeibaar. Bij dit condenseren komt warmte vrij. Deze warmte wordt opgenomen door de vloeibare methylchloride in het kookvat, en dan gebruikt om dampbellen te vormen.

DE SAMENPERSING TOT VLOEISTOF VAN DE DAMP IN B GESCHIEDT DUS ISOTHERMISCH.

Resultaat. We hebben in B vloeibare ethyleen gekregen van -90°C .

Vraag. Kunnen we met behulp van de aldus verkregen vloeibare ethyleen van -90°C . ZUURSTOF (kr.temp. -119°C .) vloeibaar maken?

Antw.: Door in bovenstaande proef het PERSVAT B met zuurstof en het KOOKVAT A met de verkregen vloeibare ethyleen te vullen, en daarna het kookvat A aan te sluiten op een vacuumpomp:

Door adiabatiscche verdamping in de vloeibare ethyleen daalt de temperatuur van de resterende vloeistof tot haar oppervlakte-temperatuur -145°C . geworden is, dus 26° on- der de kritische temperatuur van zuurstof.

Door nu op de zuurstof-damp in B een druk van ongeveer 15 atm. (zie grafiek punt 3) uit te oefenen wordt de zuurstof in B geheel vloeibaar. Bij dit condenseren blijft de temp. in B -145°C .: de vrijkomende condensatiewarmte wordt opgenomen door de vloeibare ethyleen en dan gebruikt om dampbellen te vormen.

Resultaat. We hebben in B vloeibare zuurstof gekregen van -145°C .

De aldus verkregen vloeibare zuurstof van -145°C . kunnen we nu weer gebruiken om STIKSTOF (kr.temp. -145°C .) vloeibaar te maken. Als resultaat krijgen we dan vloeibare stikstof van -217°C . Door in plaats van stikstof LUCHT te nemen, kunnen we dus ook lucht vloeibaar maken.

Vraag: Kunnen we de verkregen vloeibare stikstof van -217°C . gebruiken om WATERSTOF (kr.temp. -241°C .) vloeibaar te maken?

Antw.: NEE! Want...

...door adiabatiscche verdamping in vloeibare stikstof kan men NIET komen ONDER de kritische temperatuur van waterstof!

Helium komt in dit verband zelfs niet eens ter sprake!

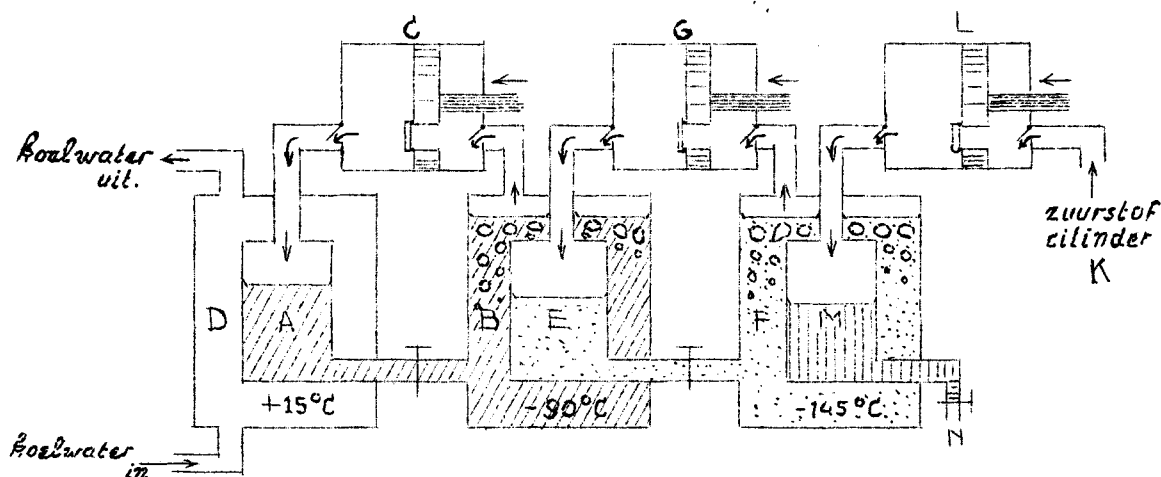
CONCLUSIE. Door bovenstaande proef IN SERIE te doen voor methylchloride, ethyleen, zuurstof en stikstof, zò dat het eindresultaat voor een voorgaande proef het begin is van de volgende proef, kan men zuurstof en stikstof vloeibaar maken.

Het is echter onmogelijk om met deze proef waterstof of helium vloeibaar te maken.

Punt 6) DE CASCADE METHODE.

N.B. De in punt 5) vermelde proeven-serie vormt het principe van de z.g. CASCADE METHODE volgens welke men in de praktijk de gassen zuurstof en stikstof (en dus ook lucht) vloeibaar maakt.

Onderstaande figuur geeft een schematische voorstelling van de gang van zaken.



Om zuurstof vloeibaar te maken heeft men DRIE KRINGLOPEN nodig:

1° KRINGLOOP: Het PERSVAT A, het KOOKVAT B en de POMP C vormen een gesloten kring waarin zich alleen maar methylchloride bevindt.

In het persvat A (eigenlijk een spiraalbuis) wordt methylchloride vloeibaar gemaakt. Om A bevindt zich een mantel D waar water van b.v. 15° doorstroomt (onder in, boven uit)

De vloeibare methylchloride wordt overgebracht naar het kookvat B. Daarna gaat de zuiger van pomp C naar links; de damp boven de vloeibare methylchloride in B wordt daardoor zo sterk weggezogen (let op de kleppen!) dat de temperatuur van de vloeibare methylchloride in B, door adiabatiscche verdamping daalt tot - 90°C.

(Wat gebeurt er als de zuiger van pomp C daarna naar rechts gaat?)

2° KRINGLOOP: Het PERSVAT E, het KOOKVAT F en de POMP G vormen de tweede gesloten kring, waarin zich nu alleen ethyleen bevindt.

In het persvat E verkrijgt men vloeibare ethyleen van - 90°C.

De aldus verkregen vloeibare ethyleen van -90°C. wordt overgebracht naar het kookvat F. Door de krachtige werking van de zuigpomp G daalt de druk boven de vloeibare ethyleen in F zo sterk, dat de temperatuur van de vloeibare ethyleen, door adiabatiscche verdamping daalt tot - 145° C.

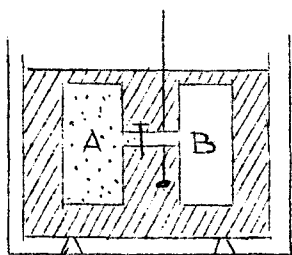
3° KRINGLOOP. De ZUURSTOFCILINDER H, de POMP L en het PERSVAT M vormen een NIET gesloten kring, waarin zich alleen zuurstof bevindt.
De pomp L zuigt zuurstof aan uit de cilinder H. Aan de linker kant van de zuiger bevindt zich zuurstof die door de vorige zuigerslag is aangezogen. Deze zuurstof wordt in het persvat M afgekoeld tot -145°C . en gelijktijdig samengeperst met een zuigerdruk van meer dan 15 atmosfeer, waardoor zoveel zuurstof in M vloeibaar wordt, dat de spanning van de zuurstof-damp boven de vloeistof gelijk wordt aan de max. spanning van zuurstofdamp bij -145°C . Deze vloeibare zuurstof kan bij N worden afgetapt.

Opmerkingen.

- Let men op de temperaturen in de vaten D, B en F dan is het duidelijk waarom men deze methode de CASCADE METHODE noemt: de temperatuur in het volgende vat is "een trap" lager dan in het vorige.
- Wil men volgens de CASCADE METHODE stikstof of lucht vloeibaar maken, dan heeft men VIER kringlopen nodig: de eerste met methylchloride vulling, de tweede met ethyleen vulling, de derde met zuurstofvulling en de vierde met stikstof of lucht vulling.
- Met nadruk wijzen we er op, dat men waterstof en helium NIET vloeibaar kan maken met de cascade methode: DE CASCADE METHODE BERUST OP DE MOGELIJKHEID DAT MEN DOOR ADIABATISCHE VERDAMPING IN EEN VLOEIBAAR GEMAAKT GAS, ONDER DE KRITISCHE TEMPERATUUR VAN EEN VOLGEND GAS KOMT. Welnu: deze mogelijkheid bestaat voor ALLE gassen, BEHALVE voor waterstof en helium. (zie pt.4)
- De derde methode voor het bereiken van lage temperaturen zal ons leren hoe men de gassen waterstof en helium vloeibaar maakt. Volgens die methode kan men dus ALLE gassen vloeibaar maken. De cascade methode is dus NIET de ENIGE methode volgens welke men in de praktijk zuurstof en stikstof vloeibaar maakt.

N.B. METHODE III voor het bereiken van lage temperaturen: HET SMOORPROCES.

Punt 1) Het JOULE - THOMSON effect.

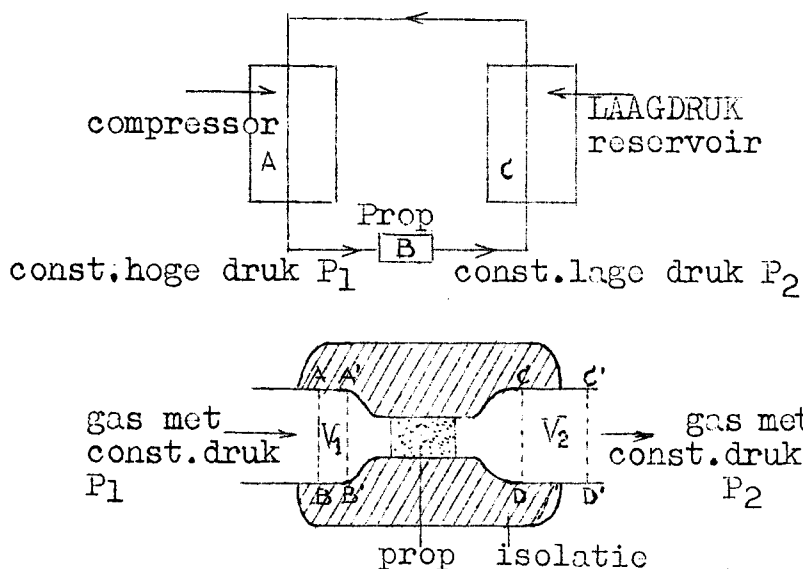


- Inleiding. In §11 (blz. 29 e.v.) hebben we de beroemde calorimeterproef behandeld die Joule in 1843 deed om aan te tonen dat de moleculen van een (permanent) gas ook cohaesiekrachten op elkaar uitoefenen. Zoals we gezien hebben mislukte deze proef t.g.v. de ontoereikendheid van de meetmethode die door Joule werd toegepast: Joule had verwacht, dat bij de adiabatische expansie van het in vat A (zie fig.) samengeperste gas de vermeerdering van het A.v.P. van de gasmoleculen t.o.v. elkaar ZOVEEL KINETISCHE ENERGIE ZOU OPEISEN, DAT HIJ MET EEN KWIKTHERMOMETER EEN TEMPERATUURSDALING IN DE CALORIMETER ZOU KUNNEN CONSTATEREN. Hierbij maakte Joule een QUANTITATIEVE FOUT: ΔU is bij deze proef slechts zo klein, dat men slechts met de modernste uiterst gevoelige meetinstrumenten een temperatuursdaling kan aantonen.

- De idee om DOOR ADIABATISCHE EXPANSIE VAN EEN SAMENGEPERST GAS EEN TEMPERATUURSDALING TE VERKRIJGEN, heeft Joule in 1852 verwekelijkt in een andere proef waarbij hij samenwerkte met SIR WILLIAM THOMSON (de latere LORD KELVIN). Deze proef staat bekend als de SMOORPROEF van JOULE en THOMSON; de daarbij optredende temperatuursdaling noemt men het

JOULE - THOMSON EFFECT (ook wel JOULE - KELVIN EFFECT).

We zullen deze proef behandelen in de moderne uitvoering.

c) De opstelling van de proef.

Nevenstaande figuur geeft een schematisch beeld van de opstelling bij de smoorproef van Joule en Thomson. Het gas voert een gesloten kringloop ABCA enz. uit: B is een poreuse PROP van b.v. asbest en katoen. A is een compressor die er voor zorgt dat het gas links van B een CONSTANT HOGE druk $P_1 \frac{N}{m^2}$ heeft.

C is een LAAG-DRUK reservoir, dat er voor zorgt dat het gas rechts van de prop de CONSTANT LAGEDruk $P_2 \frac{N}{m^2}$ heeft.

De compressor zuigt het gas uit C weer aan en perst dit weer samen tot de druk $P_1 \frac{N}{m^2}$.

Het gas stroomt dus met een CONSTANT DRUK VERVAL door de prop B en ondergaat dus na het passeren

van de prop een expansie. Om deze expansie adiabatisch te doen plaats hebben is de prop omwikkeld door een stof die geen warmte doorlaat.

d) Theoretische beschouwing over het gebeuren bij het passeren van de prop.

We beschouwen de gasmassa ABCD op een bepaald ogenblik. Even later is de gasmassa opgeschoven tot A'B'C'D'.

Bij deze verschuiving ondergaat een gedeelte van deze gasmassa een EXPANSIE, MAAR DOVLEDIG, WORDT ER BIJ DEZE VERSCHUIVING NAAR RECHTS OP DEZE GASMASSE VERRICHT, EN VERRICHT DEZE GASMASSE ZELF POSITIEVE ARBEID.

Immers: Het gas Links van AB duwt de gasmassa ABCD voor zich uit; de gasmassa ABCD duwt het gas RECHTS van CD voor zich uit.

De POSITIEVE ARBEID door de gasmassa ABCD verricht = $P_2 \cdot V_2$ Joule (zie fig.)

De arbeid OP de gasmassa verricht = $P_1 \cdot V_1$ Joule; de arbeid DOOR DE GASMASSE ZELF verricht is daarbij dus $-P_1 \cdot V_1$ Joule.

N.B. Bij deze verschuiving verricht de gasmassa ABCD dus in TOTAAL een UITWENDIGE ARBEID, die gelijk is aan:

$$W_u = P_2 V_2 - P_1 V_1 \text{ Joule.}$$

Conclusie: BIJ DE NAAR RECHTS GERICHTE VERSCHUIVING DOOR DE PROP ZAL EEN GEDEELTE VAN DE GASMASSE ABCD EXPANDEREN, EN VERRICHT DE GASMASSE ABCD ZELF EEN UITWENDIGE ARBEID DIE GELIJK IS AAN

$$W_u = P_2 V_2 - P_1 V_1 \text{ JOULE.}$$

Opmerkingen:

Opmerking. a) Tussen de eerste en de tweede proef van Joule bestaat dus een

WEZENLIJK VERSCHIL:

Bij de eerste proef expandeert het gas, maar wordt GEEN UITWENDIGE ARBEID verricht; bij de tweede proef expandeert het gas en VERRICHT TEGELIJKERTIJD UITWENDIGE ARBEID.

HET WEZENLIJKE VAN DE "SMOOR-PROEF" IS DUS, DAT HET GAS

EXPANDEERT en

TEGELIJKERTIJD

UITWENDIGE ARBEID VERRICHT.

b) We zouden ons kunnen afvragen of het gas bij het passeren van de prop geen energie verliest t.g.v. de wrijving met het materiaal van de prop. We moeten echter bedenken, dat er dank zij de isolatie, geen warmte-uitwisseling kan plaats hebben tussen de prop en de buitenwereld. Zou dus de prop t.g.v. de wrijving met de eerste gasportie verwarmd worden, dan moet de prop deze warmte toch weer afstaan aan de volgende gasportie. Aldus ontstaat er een evenwichtstoestand waarin de prop evenveel warmte aan het passerende gas afstaat als de prop t.g.v. de wrijving opneemt. In het komende veronderstellen we stilzwijgend, dat dit evenwicht zich heeft ingesteld. De wrijving tussen het gas en het materiaal van de prop kan dus verder buiten beschouwing blijven.

N.B. c) We vragen: VERANDERT DE TEMPERATUUR BIJ DIT SMOOR-PROCES?

Antwoord: We onderscheiden drie gevallen:

A) HET GAS IS EEN IDEEAAL GAS.

Stelling: Het smoorproces veroorzaakt GEEN temperatuursdaling als het gas een IDEEAAL gas is.

Bewijs. (zie "Lorentz")

STEL, dat wij er voor MOESTEN ZORGEN dat de TEMPERATUUR bij het smoren van een ideaal gas CONSTANT blijft (dus dat de temperatuur rechts van de prop gelijk blijft aan de temperatuur links van de prop), ZOUDE W E DAN WARMTE MOETEN TOEVOEREN OF AFVOEREN?

Om deze vraag te beantwoorden passen we de eerste hoofdwet der thermodynamica toe op de gasmassa ABCD voor de beweging van ABCD \rightarrow A'B'C'D'. (zie fig. onderdeel c)

$$Q = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$$

We onderzoeken de termen:

$Q = ?$: het gaat er juist om of deze term +, - of 0 is.

$\Delta U_{\text{kin}} = 0$: We zorgen er immers voor dat de temperatuur constant blijft, dus blijft dan ook U_{kin} constant.

$\Delta U_{\text{pot}} = 0$: De moleculen van een ideaal gas oefenen geen krachten op elkaar uit; ze hebben dus geen A.v.P. ten opzichte van elkaar.

$W_u = +P_2 V_2 - P_1 V_1$: Hierin is V_1 het volume van ABB'A' en V_2 het volume van CDD'C'.

Welnu: De massa van het gas in $ABB'A'$ = de massa van het gas in $CDD'C'$.

$$\text{Immers: } M_{ABCD} = M_{A'B'C'D'}$$

$$M_{A'B'CD} = M_{A'B'CD}$$

$$M_{ABB'A'} = M_{DCC'D'}$$

In V_1 en V_2 bevinden zich dus gelijke massahoeveelheden van hetzelfde ideale gas BIJ DEZELFDE TEMPERATUUR.

Dus:

$$d \times 0,09 \times \frac{P_1}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T} \times V_1 =$$

$$d \times 0,09 \times \frac{P_2}{76 \times 136 \times g} \times \frac{273}{T} \times V_2$$

Dus:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$

$$\text{Maar } W_u = P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1$$

Conclusie:

$$W_u = 0$$

$\Delta U_* = 0$: We houden immers de temperatuur constant (zie ook blz. 22)

We vinden dus:

$$Q = 0 + 0 + 0 + 0$$

dus:

$$Q = 0$$

||| WE BEHOEVEN DUS GEEN WARMTE TOE OF AF TE VOEREN OM TE ZORGEN DAT DE TEMPERATUUR BIJ HET SMOREN VAN EEN IDEEAAL GAS CONSTANT BLIJFT.

d.w.z.: We behoeven NIETS te doen!

m.a.w.: De temperatuur blijft bij het smoren van een ideaal gas VANZELF constant!

Conclusie: Bij gebruik van een IDEEAAL GAS veroorzaakt het SMOORPROCES GEEN TEMPERATUURS-VERANDERING .

B) HET GAS IS EEN "VAN DER WAALS GAS".

We zorgen er weer voor, dat de temperatuur RECHTS van de prop gelijk blijft aan de temperatuur LINKS van de prop. Dus $T_1 = T_2 = T$

$$\text{We berekenen } W_u = + P_2 V_2 - P_1 V_1$$

Volgens VAN DER WAALS is:

$$P = \frac{R_d \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Dus:

$$\begin{aligned} \text{Dus: } P_2 V_2 &= \frac{R_2 T \cdot V_2}{V_2 - b_2} - \frac{a_2}{V_2} & M_1 = M_2 \text{ dus } R_1 = R_2 = R \\ P_1 V_1 &= \frac{R_1 T \cdot V_1}{V_1 - b_1} - \frac{a_1}{V_1} & a_1 = a_2 = a \\ & & b_1 = b_2 = b \end{aligned}$$

$$\text{Dus: } +P_2 V_2 - P_1 V_1 = RT \left(\frac{V_2}{V_2 - b} - \frac{V_1}{V_1 - b} \right) - \frac{a}{V_2} + \frac{a}{V_1}$$

Dus:

$$W_u = P_2 V_2 - P_1 V_1 = - R \cdot T \cdot b \frac{V_2 - V_1}{(V_2 - b)(V_1 - b)} + a \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2} \quad \textcircled{1}$$

Is T voldoende HOOG, dan is het rechter lid van deze vergelijking $\textcircled{1}$ GROOT NEGATIEF, dus W_u is dan sterk -

Passen we dan de eerste hoofdwet der thermodynamica toe op de beweging van ABCD \rightarrow A'B'C'D', dan volgt.

$$Q = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pct}} + W_u + \Delta U_*$$

$$\begin{array}{cccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 0 & & & 0 \\ \text{zorgen} & \text{zwak+} & \text{sterk} & \text{(temp.const.)} \\ \text{we voor} & & \text{neg.} & \end{array}$$

resultaat: Q is NEGATIEF, d.w.z. wij zullen aan het geëxpandeerde gas warmte moeten ONTTREKKEN als we de temperatuur rechts van de prop gelijk willen houden aan de temperatuur links van de prop. Zouden wij dit niet doen, dan zou het gas rechts van de prop een hogere temperatuur hebben als links van de prop.

CONCLUSIE: BIJ EEN VOLDOEND HOGE BEGIN-TEMPERATUUR VEROORZAAKT HET SMOORPROCES EEN TEMPERATUURS S T I J G I N G.

Is T voldoende LAAG, dan is het rechter lid van de vergelijking $\textcircled{1}$ POSITIEF, dus W_u is dan POSITIEF.

Passen we dan de eerste hoofdwet der thermodynamica toe op de beweging van ABCD \rightarrow A'B'C'D', dan volgt:

$$Q = \Delta U_{\text{kin}} + \Delta U_{\text{pot}} + W_u + \Delta U_*$$

$$\begin{array}{cccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 0 & + & + & 0 \\ \text{zorgen} & & & \text{(temp.const.)} \\ \text{we voor} & & & \end{array}$$

Resultaat: Q is POSITIEF, d.w.z. wij zullen aan het geëxpandeerde gas warmte moeten TOEVOEREN als we de temperatuur rechts van de prop gelijk willen houden aan de temperatuur links van de prop. Zouden we dit niet doen, dan zou het gas na de expansie dus een LAGERE temperatuur hebben als het gas vòòr de expansie.

CONCLUSIE: BIJ EEN VOLDOEND LAGE BEGIN-TEMPERATUUR VEROORZAAKT HET SMOORPROCES EEN TEMPERATUURS D A L I N G.

EINDCONCLUSIE voor een VAN DER WAALS GAS.

EINDCONCLUSIE voor een VAN DER WAALS GAS.

OF HET SMOORPROCES EEN TEMPERATUURSSTIJGING OF EEN TEMPERATUURS DALING ZAL VEROORZAKEN HANGT AF VAN DE TEMPERATUUR DIE HET GAS VOOR DE PROP HEEFT:

Bij een HOGE begintemperatuur veroorzaakt het smoorproces een temperatuurs - STIJGING;
 N.B. bij een LAGE begintemperatuur veroorzaakt het smoorproces een temperatuurs - DALING.

ER MOET DUS OOK EEN TEMPERATUUR ZIJN WAARVOOR HET SMOORPROCES GEEN TEMPERATUURSVERANDERING VEROORZAAKT.

Deze temperatuur noemt men de INVERSIE-TEMPERATUUR van het gas.

	Smoorproces veroorzaakt een temperatuurs-STIJGING. Inversie temp. Smoorproces veroorzaakt een temperatuurs-DALING.	<u>DEFINITIE:</u> De INVERSIE-TEMPERATUUR VAN EEN GAS is de temperatuur WAAR ONDER men moet zijn om bij HET SMOORPROCES een TEMPERATUURS-D A L I N G te verkrijgen.
--	--	--

C) HET GAS IS EEN WERKELIJK GAS.

Ieder reëel gas blijkt inderdaad een inversie-temperatuur te hebben, die specifiek is voor de soort van het gas.

N.B. DE INVERSIE TEMPERATUUR VAN HELIUM IS - 223°C.
 DE INVERSIE TEMPERATUUR VAN WATERSTOF IS - 80°C.
 VOOR ALLE ANDERE GASSEN LIGGEN DE INVERSIE TEMPERATUREN
 BOVEN
 0°C

Punt 2)

(zie blz. 91.)

Punt 2) Het bereiken van lage temperaturen DOOR GEBRUIK TE MAKEN VAN HET JOULE - THOMSONEFFECT: DE METHODE VAN LINDE.

- a) Inleiding. Het Joule-Thomson-effect is het verschijnsel DAT EEN GAS IN TEMPERATUUR DAALT als dit een SMOORPROCES ondergaat bij een BEGIN-temperatuur die LAGER is dan de INVERSIE TEMPERATUUR VAN D I T GAS. Joule en Thomson hadden EMPIRISCH gevonden, dat de bij een smoorproces optredende temperatuursdaling gegeven wordt door de formule:

$$\Delta T = \mu \cdot \Delta P \cdot \left(\frac{273}{T}\right)^2$$

Hierin is ΔT de temperatuursdaling

μ een constante, afhankelijk van de SOORT van het gas

ΔP het DRUKVERVAL bij het smoorproces

T de temperatuur VÓOR de prop.

(Deze formule behoeft niet gekend te worden op het examen)

Uit deze formule volgt dat ΔT :

- 1°) recht evenredig is met het drukverval, en
- 2°) omgekeerd evenredig is met het T^2 .

Vooraf dit laatste punt is erg belangrijk: Hoe LAGER DE, onder de inversie temperatuur liggende BEGINTEMPERATUUR IS, DES TE GROTER IS HET JOULE-THOMSON EFFECT.

Voor LUCHT is $\mu = 0,275$. Wordt dus lucht van 16°C . gesmoord met een drukverval van 65 atm. \rightarrow 22 atm., dan daalt de temperatuur dus:

$$\Delta T = 0,275 (65 - 22) \left(\frac{273}{289}\right)^2 = 11^\circ\text{C}.$$

Wordt lucht van 0°C . met ditzelfde drukverval gesmoord, dan daalt de temperatuur ruim 12° .

Wordt lucht van 10°C . gesmoord met een drukverval van 220 atm. \rightarrow 20 atm., dan daalt de temperatuur 50°C .

Uit deze getallen-voorbeelden blijkt, dat het smoorproces, in tegenstelling met de calorimeterproef van Joule, voor lucht een duidelijk waarneembaar effect oplevert.

Het Joule-Thomson effect werd pas in 1895 (dus 52 jaar na de ontdekking) voor het eerst in de koeltechniek benut voor het bereiken van zeer lage temperaturen; de duitser CARL PAUL GOTTFRIED VON LINDE (1842 - 1934, hoogleraar te München) was er toen n.l. in geslaagd een "smoor-machine" te construeren waarmee LUCHT vloeibaar gemaakt kan worden.

DE WIJZE WAAROP door deze machine lucht vloeibaar gemaakt wordt, noemt men kortweg: DE METHODE VAN LINDE.

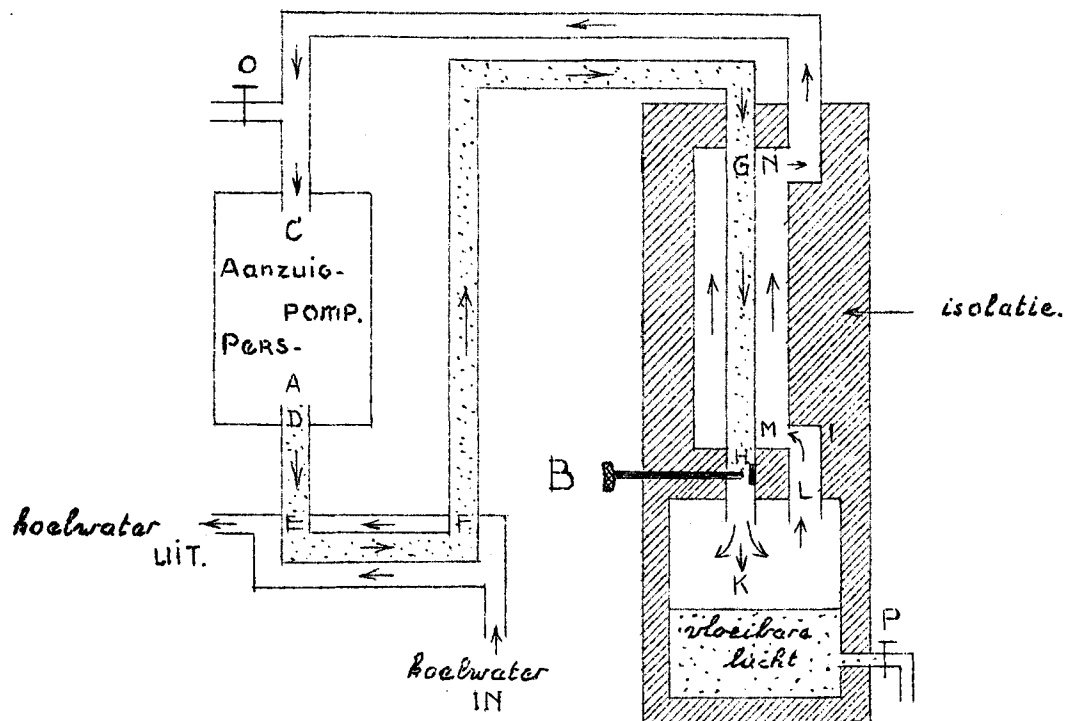
De figuur op bladz. 92 geeft een schematische, sterk vereenvoudigde voorstelling van de VLOEIBARE LUCHTMACHINE van LINDE.

Men herkent hierin gemakkelijk de op blz. 86 aangegeven kringloop ABCA enz.:

De SMOORKRAAN B vertegenwoordigt de prop,

de PERSPOMP A is de compressor,

de AANZUIGPOMP C vertegenwoordigt het LAAGDRUK-RESERVOIR.

b) Het PRINCIPE van DE METHODE VAN LINDE.De werking van de machine.1° SMOORPROCES.α) DE POMPEN C EN A WORDEN IN WERKING GESTELD.

Op het ogenblik dat de machine in werking wordt gesteld IS DE SMOORKRAAN B DICHT.

De pomp C zuigt via de kraan O CHEMISCH ZUIVERE LUCHT (dus lucht die ook bevrijd is van waterdamp en koolzuur) in haar cilinder tot een spanning van 20 atmosfeer. Daarna wordt deze lucht in de cilinder van de perspomp A gebracht en wordt de cilinder van de aanzuigpomp C van een nieuwe luchtvoorraad voorzien.

De zuiger van pomp A perst de lucht in de cilinder van A samen tot 220 atmosfeer. Door deze samenpersing wordt de lucht in de cilinder van A aanzienlijk verwarmd. Deze samengeperste, verwarmde lucht wordt daarna automatisch toegelaten tot de buis DEFGH die deze lucht naar de smoorkraan B leidt.

OP DE WEG VAN E → F WORDT DEZE LUCHT ECHTER EERST A F G E-K O E L D door leidingwater dat volgens het TEGENSTROOMPRINCIPE door een mantel om de (spiraalvormige) buis EF stroomt. Deze afkoeling heeft tot gevolg dat de samengeperste lucht de (spiraalvormige) buis GH binnenkomt met een temperatuur van b.v. 10° C.

De cilinders van de pompen C en A hebben zo'n capaciteit, dat de perspomp A de buis DEFGH kan vullen met lucht van 220 atm. en dan zelf nog enige luchtvoorraad heeft.

Aan het einde van de 1° fase is de spiraalvormige buis GH dus gevuld met lucht van 10°C. met een spanning van 220 atm., en heeft de cilinder van A nog voldoende luchtvoorraad om de spanning bij H nog enige tijd op 220 atm. te houden.

β) DE SMOORKRAAN B WORDT GEOPEND.

Met het openen van de smoorkraan B begint HET EERSTE SMOORPROCES.

De doorlaatopening van de smoorkraan B en de werking van de aanzuigpomp C worden zo geregeld, DAT DE SPANNING VAN DE LUCHT IN HET RESERVOIR CONSTANT GELIJK IS AAN 20 ATM.

Bij dit eerste smoorproces veroorzaakt het Joule-Thomson effect een temperatuursdaling die MINSTENS gelijk is aan:

$$\Delta T = 0,275 \times 200 \times \left(\frac{273}{283}\right)^2 = 50^\circ\text{C}.$$

De gesmoorde lucht waarvan de temperatuur dus HOOGSTENS gelijk is aan -40°C . wordt nu teruggezogen naar de cilinder van pomp C.

DE "POINTE" VAN DE METHODE VAN LINDE BESTAAT NU HIERIN, DAT HET TEGENSTROOM PRINCIPE WORDT TOEGEPAST OP DE LUCHT DIE IN DE BUIS GH DE SMOORKRAAN NADERT, EN DE LUCHT DIE, NA EEN SMOORPROCES TE HEBBEN ONDERGAAN, OP DE TERUGWEG IS NAAR DE AANZUIGPOMP C.

Linde laat n.l. de gesmoorde lucht op haar terugweg naar C van M tot N (zie fig.) door een MANTELBUIS stromen die de (spiraalvormige) toevoerbuis GH zo omgeeft, dat beide buizen dezelfde as hebben.

De gesmoorde lucht stroomt dus in de mantel MN de lucht tegemoet die in GH op weg is naar de smoorkraan. Dit heeft tot gevolg dat de gesmoorde lucht op haar weg van M \rightarrow N gaandeweg WORDT VERWARMD, en dat de lucht die in FG op weg is naar de smoorkraan gaandeweg WORDT AFGEKOELD.

DOOR NU DE (SPIRAALVORMIGE) BUIS GH EEN (nauwkeurig berekende) LENGTE VAN MEER DAN 100 METER TE GEVEN, BEREIKT LINDE DAT:

- 1°) DE TEMPERATUUR VAN DE GESMOORDE LUCHT BIJ N STEEDS GELIJK IS AAN DE TEMPERATUUR VAN DE LUCHT DIE BIJ G DE BUIS GH BINNENKOMT, DUS GELIJK IS AAN $+10^\circ\text{C}$.
- 2°) DE TEMPERATUUR VAN DE BIJ H AANGEKOMEN LUCHT STEEDS GELIJK IS AAN DE TEMPERATUUR DIE DE GESMOORDE LUCHT OP D A T O G E N B L I K HEEFT BIJ M.

Het eerste smoorproces duurt zolang tot de zuiger van de pers pomp A de gehele luchtvoorraad die zich in de cilinder van A bevond in de buis DEFGH geperst heeft. OP DAT OGENBLIK WORDT DE BUIS DEFGH BIJ D AFGESLOTEN, EN GAAT DE SMOORKRAAN B DICHT. De pomp C houdt de spanning in het reservoir K op 20 atm.

De situatie aan het einde van het eerste smoorproces is dus als volgt:

De buis GH is gevuld met lucht waarvan de spanning gelijk is aan 220 atm., en waarvan de temperatuur bij G gelijk is aan $+10^\circ\text{C}$. en bij H HOOGSTENS gelijk is aan -40°C .; in KLMN is de spanning 20 atm. terwijl de temperatuur in KLM hoogstens gelijk is aan -40°C . en bij N gelijk is aan $+10^\circ\text{C}$.

2° SMOORPROCES.

a) DE CILINDER VAN DE PERSPOMP A WORDT OPNIEUW GEVULD.

Voor zoverre de cilinder van de aanzuigpomp C nog niet voldoende lucht bevat wordt de ontbrekende lucht via de kraan O van buitenaf aangezogen. Daarna wordt de luchtvoorraad van de cilinder van C in een snel tempo overgebracht naar de cilinder van de perspomp A, die deze hoeveelheid lucht eveneens in een hoog tempo samen -perst tot 220 atm.

- β) Vervolgens wordt de cilinder van de perspomp A weer in verbinding gesteld met de buis DEFGH, EN GAAT DE SMOORKRAAN B WEER OPEN, terwijl de aanzuigpomp C er weer voor gaat zorgen dat de spanning in het reservoir K 20 atm. blijft. Zodra de smoorkraan B weer open gaat BEGINT HET TWEEDE SMOORPROCES. DE BEGIN-TEMPERATUUR VAN DIT TWEEDE SMOORPROCES IS NU ECHTER HOOGSTENS -40°C .

HET JOULE-THOMSON EFFECT VEROORZAAKT NU EEN TEMPERATUURSDA-
LING DIE M I N S T E N S GELIJK IS AAN:

$$\Delta T = 0,275 \times 200 \times \left(\frac{273}{233}\right)^2 \approx 75^\circ \text{ C.}$$

AAN HET EINDE VAN HET TWEEDE SMOORPROCES (dus als de smoor-
kraan B voor de tweede keer tijdelijk dicht gaat) HEEFT DE
GESMOORDE LUCHT IN HET RESERVOIR K DUS H O O G S T E N S DE
TEMPERATUUR VAN -115°C . EN DE SPANNING VAN 20 ATM.

De mantelbuis MN is dan gevuld met lucht waarvan de spanning
20 atm. is, en waarvan de temperatuur bij N gelijk is aan
 $+10^\circ\text{C}$. en bij H hoogstens gelijk is aan -115°C .

3° SMOORPROCES.

Aan het einde van het tweede smoorproces bevindt zich in het
reservoir K dus lucht waarvan de spanning 20 atm. is en de
temperatuur hoogstens -115°C . (= 158°K .)

Nu is lucht een mengsel van zuurstof en stikstof: zoeken we
in de grafiek op blz. 82 de temperaturen op waarbij de maxi-
mum spanningen van de dampen van zuurstof en stikstof gelijk
zijn aan 20 atm., dan vinden we voor zuurstof ongeveer 130°K .
en voor stikstof ongeveer 119°K .

Zolang de temperatuur in het reservoir K nog hoger is dan
 119°K . kan er dus in K nog geen lucht vloeibaar worden.

AAN HET BEGIN VAN HET D E R D E SMOORPROCES IS DE TEMPERATUUR
VAN DE LUCHT BIJ H HOOGSTENS -115°C (= 158°K), EN IS HET
DRUKVERVAL BIJ DIT SMOORPROCES WEER VAN 220 ATM. \rightarrow 20 ATM.

Het Joule-Thomson effect ZOU DAN volgens de empirische for-
mule een temperatuursverlaging moeten veroorzaken van 165°K .

Dit is natuurlijk niet mogelijk. De temperatuur in het reser-
voir K zal in ieder geval veel lager worden DAN DE TEMPERATU-
REN WAARBIJ DE MAXIMUMSPANNINGEN VAN DE DAMPEN VAN ZUURSTOF
EN STIKSTOF GELIJK ZIJN AAN 20 ATM.

Toch moet de spanning in het reservoir K 20 atm.
blijven.

Immers: De pomp C zorgt er voor, dat de lucht in
de mantelbuis bij N, waar de temp. $+10^\circ\text{C}$. is, de
spanning van 20 atm. behoudt. In KLMN moet dus
overal een spanning heersen van 20 atm.

GEVOLG: TIJDENS HET ONDERGAAN VAN HET DERDE SMOORPROCES,
WORDT DE LUCHT VLOEIBAAR.

Bij dit vloeibaar worden van de lucht gaat de empirische for-
mule voor het Joule-Thomson effect niet meer op: DE TEMPERA-
TUUR IN HET RESERVOIR K DAALT TOT DE KOOKTEMPERATUUR VAN VLOEI-
BARE LUCHT BIJ EEN DRUK VAN 20 ATM. (dus tot ongeveer -154°C
= 119°K .)

De gevormde vloeibare lucht valt op de bodem van het reser-
voir K.

WAT ER VERDER GEBEURT.

De lucht in de mantelbuis krijgt nu bij M de CONSTATTE tempe-
ratuur van ongeveer 119°K . De lucht in de binnenbuis GH krijgt
nu bij H dus ook de constante temperatuur van ongeveer 119°K .
ALS DE AANZUIGPOMP C (die nu steeds veel verse lucht via de
kraan O van buitenaf moet aanzuigen) EN DE PERSPOMP A NU VOL-
DOENDE SNEL WERKEN, ZO DAT DE DRUK BIJ H VOLDOENDE GROOT
BLIJFT, ZAL DE LUCHT AL BIJ H VLOEIBAAR WORDEN, EN DUS ALS
VLOELSTOF DOOR DE OPENING VAN DE SMOORKRAAN LOPEN: DE MACHINE
VAN LINDE LEVERT DAN VERDER C O N T I N U VLOEIBARE LUCHT.

Deze vloeibare lucht kan bij de kraan P worden afgetapt.
Een grote vloeibare luchtmaschine van Linde levert per uur on-
geveer 50 L. vloeibare lucht.

Opmerkingen.

- α) Het vernuftige van de methode van Linde bestaat in de werking van het TEGENSTROOMAPPARAAT GH - MN. Dit noemt men ook wel de REGENERATOR-SPIRAAL.

De werking van dit tegenstroomapparaat heeft drie gevolgen:

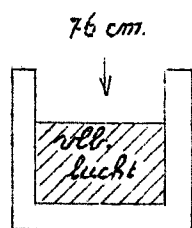
- N.B. || 1°) DE EINDTEMPERATUUR VAN HET VOORGAANDE SMOORPROCES IS GELIJK AAN DE BEGINTEMPERATUUR VAN HET VOLGENDE SMOORPROCES, zodat de temperatuur in het reservoir K tragsgewijs omlaag gaat.
- 2°) De lucht die de mantelbuis bij N verlaat heeft steeds de temperatuur $+10^{\circ}$ C, zodat er geen gevaar bestaat DAT DE CIRCULERENDE LUCHT REEDS IN DE COMPRESSOR A VLOEIBAAR WORDT.
- 3°) Men kan de spanning in het reservoir K constant gelijk houden aan 20 atm., zodat de lucht bij het zoveelste smoorproces vloeibaar MOET worden.

- β) De regeneratorspiraal en ook het reservoir K zijn warmte-isolerend van de buitenwereld afgesloten (zie fig.). Enig warmte transport zal er echter altijd zijn. Wij lieten in het bovenstaande dit warmtetransport buiten beschouwing. Ook deden we alsof de wanden van de buizen GH - MN en van het reservoir K geen warmtecapaciteit hadden. Het is dus niet zeker, dat in werkelijkheid de lucht reeds bij het DERDE smoorproces vloeibaar wordt. Het ging ons alleen om het PRINCIPE van de METHODE VAN LINDE.
- γ) Linde werkte met een drukverval van 65 atm. \rightarrow 22 atm. Later is gebleken, dat het drukverval van 220 atm. \rightarrow 20 atm. effectiever was. Het "waarom" laten we verder buiten beschouwing.

Punt 3) Aantekening over VLOEIBARE LUCHT.

Vloeibare lucht is een MENGSEL van VLOEIBARE ZUURSTOF en VLOEIBARE STIKSTOF.

norm. kpt. zuurstof \rightarrow	-183 $^{\circ}$ C.	Het normale kookpunt van ZUIVERE vloeibare zuurstof is -183° C; het normale kookpunt van ZUIVERE vloeibare stikstof is $-195,7^{\circ}$ C. Zuivere vloeibare stikstof heeft dus een LAGER normaal kookpunt dan zuivere vloeibare zuurstof.
norm. kpt. stikstof \rightarrow	-195,7 $^{\circ}$ C.	
	-273 $^{\circ}$ C.	



NB. Vraag: Wat valt er te zeggen over het gedrag en de temperatuur van vloeibare lucht in een OPEN vat bij een barometerstand van 76 cm?

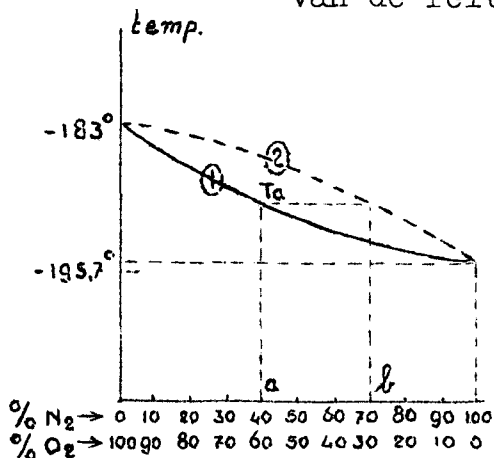
Antwoord. Daar de omgeving een veel hogere temperatuur heeft dan de vloeibare lucht, zal de omgeving voortdurend warmte aan de vloeibare lucht toevoeren.

De omgeving zal de vloeibare lucht in het open vat daardoor DUS DWINGEN OM OP IEDER OGENBLIK DE HOOGSTE TEMPE-

RATUUR AAN TE NEMEN DIE DEZE VLOEIBARE LUCHT IN DE MOMENTELE SITUATIE KAN HEBBEN, d.i. de temperatuur waarbij de vloeibare lucht overal op het punt staat dampbellen te vormen, zodat de warmte die dan verder door de omgeving wordt toegevoerd gebruikt zal worden voor het vormen van dampbellen die het oppervlak bereiken: DE VLOEIBARE LUCHT IN HET OPEN VAT ZAL DUS KOKEN, en de oppervlakte-temperatuur ZAL GELIJK ZIJN AAN HET KOOKPUNT VAN HET GE-GEVEN MENGSEL VAN VLOEIBARE ZUURSTOF EN VLOEIBARE STIKSTOF bij de druk van 76 cm.

Opmerking:

Opmerking: We moeten wel bedenken, dat we nu te doen hebben met het koken van een MENGSEL van twee vluchtige vloeistoffen. De kookverschijnselen zijn dan ingewikkelder dan die bij een zuivere vloeistof. Daarom beperken we de beschouwing tot het vermelden van de feiten.



Welke waarde dit kookpunt heeft, blijkt af te hangen van de MENGVERHOUDING van de vloeibare zuurstof en de vloeibare stikstof in het mengsel vloeibare lucht.

In nevenstaande grafiek (die ontleed is aan de hogere natuurkunde) geeft de curve ① aan, HOE dit kookpunt afhangt van de mengverhouding bij een druk van 76 cm:

Voor 100% stikstof is dit kookpunt $-195,7^{\circ}\text{C}$;
 voor 100% zuurstof is dit kookpunt -183°C ;
 voor de mengverhouding a (zie fig.) is dit kookpunt T_a .

Stel nu, dat zich in het open vat vloeibare lucht bevindt van de mengverhouding a, dan zal deze vloeibare lucht dus de temperatuur T_a hebben. De warmte die verder door de omgeving wordt toegevoerd wordt gebruikt voor het vormen van dampbellen. Deze dampbellen zijn echter gevuld EN met STIKSTOFDAMP EN ZUURSTOFDAMP, en wel zò, dat:

- 1^o) het dampmengsel in de dampbel IN EVENWICHT IS MET HET GEGEVEN MENGSEL VAN VLOEIBARE ZUURSTOF EN VLOEIBARE STIKSTOF (zie ook blz. 46: de max. sp. van de damp boven een oplossing).
- 2^o) de spanning van het dampmengsel in een dampbel aan het vloeistofoppervlak gelijk is aan 76 cm.

In de bijgaande figuur geeft de curve ② de mengverhouding aan van de stikstof-DAMP en de zuurstof-DAMP IN DE GEVORMDE DAMPBELLEN: Hebben de vloeibare stikstof en de vloeibare zuurstof in het mengsel vloeibare lucht de mengverhouding a, DAN HEBBEN DE STIKSTOFDAMP EN DE ZUURSTOFDAMP IN DE GEVORMDE DAMPBELLEN DE MENGVERHOUDING b.

STELLING: Het kookpunt van de gegeven vloeibare lucht in het open vat blijft NIET CONSTANT, maar NADERT tot het kookpunt van zuivere vloeibare ZUURSTOF.

Bewijs. Daar het punt b (steeds) rechts van het punt a ligt, volgt uit de grafiek, DAT STIKSTOF IN DE DAMPBELLEN PROCENTUEEL (steeds) STERKER VERTEGENWOORDIGD IS DAN IN HET VLOEISTOFMENGSEL WAARIN DEZE DAMPBELLEN GEVORMD WERDEN. Maar dit heeft tot gevolg, dat door deze verdamping de MENGVERHOUDING IN DE RESTERENDE VLOEIBARE LUCHT gewijzigd wordt TEN NADELE VAN STIKSTOF: Het punt a verschuift dus naar LINKS, met het gevolg DAT HET KOOKPUNT VAN DE RESTERENDE VLOEIBARE LUCHT WORDT VERHOOGD. De omgeving zal door warmte-toevoer de resterende vloeibare lucht weer dwingen om de temperatuur van dit hogere kookpunt aan te nemen: de verder toegevoerde warmte wordt dan weer gebruikt voor het vormen van dampbellen WAARIN STIKSTOF PROCENTUEEL WEER STERKER VERTEGENWOORDIGD IS DAN IN HET VLOEISTOFMENGSEL WAARUIT DEZE DAMPBELLEN ZIJN ONTSTAAN, met het gevolg, dat de resterende vloeibare lucht weer een hoger kookpunt heeft gekregen, enz. ALDUS NADERT HET KOOKPUNT VAN DE VLOEIBARE LUCHT TOT HET KOOKPUNT VAN ZUIVERE VLOEIBARE ZUURSTOF.

De "limiet" wordt echter nooit bereikt; men verkrijgt tenslotte wel TECHNISCH zuivere vloeibare zuurstof.

CONCLUSIE. DE TEMPERATUUR VAN KOKENDE VLOEIBARE LUCHT BLIJFT NIET CONSTANT.

Het BEGIN-KOOKPUNT is HOGER dan het kookpunt van zuivere vloeibare STIKSTOF, maar LAGER dan het kookpunt van ZUIVERE vloeibare ZUURSTOF: Het wordt bepaald door de mengverhouding van de vloeibare stikstof en de vloeibare zuurstof.

AL KOKENDE WORDT DE VLOEIBARE LUCHT PROCENTUEEL STIKSTOF ARMER, EN NADERT HET KOOKPUNT VAN DE VLOEIBARE LUCHT TOT HET KOOKPUNT VAN ZUIVERE VLOEIBARE ZUURSTOF.

- Opmerkingen.
- a) Uit de grafiek blijkt, dat wanneer de vloeibare lucht b.v. de mengverhouding 10% N₂, 90% O₂ heeft gekregen, de gevormde dampbellen procentueel zeer veel zuurstof bevatten. Bovenstaande methode zou dus te veel "zuurstof-verlies" opleveren indien men deze zou aanwenden om uit vloeibare lucht technisch zuivere zuurstof te winnen. Voor een betere methode (de GEFRATIONEERDE-distillatie) verwijzen we naar de scheikunde.
 - b) De vloeibare lucht die met de vloeibare-lucht-machine van Linde verkregen wordt, heeft in een open vat een BEGIN-kookpunt van ongeveer -191 °C.
 - c) Door een vat met VERSE vloeibare lucht aan te sluiten op een vacuumpomp kan men bereiken dat deze vloeibare lucht kookt met een BEGIN-temperatuur van -217°C.

Punt 4) Het vloeibaar maken van WATERSTOF en HELIUM.

a) WATERSTOF.

α) De kritische temperatuur van waterstof is -241°C; de inversie temperatuur is -80°C.

Waterstof kan ook volgens de methode van Linde vloeibaar gemaakt worden M I T S men er voor zorgt, DAT HET WATERSTOFGAS DE REGENERATOR-SPIRAAL GH (zie fig. blz. 92) BINNEN KOMT MET EEN TEMPERATUUR DIE LAGER IS DAN DE INVERSIE-TEMPERATUUR VAN WATERSTOF.

Dit bereikt men door de spiraalvormige buis EF (zie fig. blz. 92) in een bad met onder verlaagde druk kokende vloeibare lucht te leggen. Het waterstofgas wordt dan afgekoeld tot ongeveer -200°C., en komt dus bij G de binnenbuis GH binnen met een temperatuur die ongeveer 120° lager is dan de inversie temperatuur van waterstof, maar nog ongeveer 41° hoger is dan de kritische temperatuur van waterstof.

Na enige smoorprocessen (Het Joule-Thomson effect veroorzaakt bij waterstof slechts een temperatuursdaling van enkele graden) zal er in het reservoir K vloeibare waterstof gevormd worden.

- β) Waterstof is voor het eerst in 1898 vloeibaar gemaakt door de engelse natuurkundige DEWAR. (James Dewar, 1842 - 1923, hoogleraar te Cambridge).
- γ) Het normale kookpunt van waterstof is -253 °C. Door vloeibare waterstof onder verlaagde druk te laten verdampen bereikt men een temperatuur van -260°C.

b) HELIUM.

α) Dit gas werd in 1895 ontdekt door RAMSAY. (

(SIR WILLIAM RAMSAY; 1852 - 1916; hoogleraar te Bristol; bewees het overgaan van radiumemanatie in helium; in 1904 Nobelprijs).

De kritische temperatuur van helium is $-268^{\circ}\text{C}.$; de inversie-temperatuur is ongeveer $-223^{\circ}\text{C}.$

In 1908 (dus 10 jaar nadat waterstof voor het eerst vloeibaar gemaakt werd) slaagde de nederlandse natuurkundige KAMERLINGH ONNES er in om helium vloeibaar te maken.

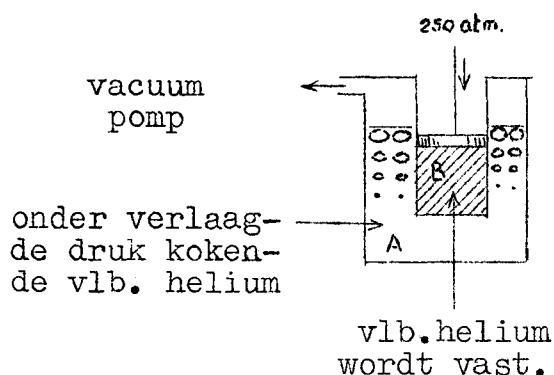
(HEIKE KAMERLINGH ONNES; * 1853 Groningen, † 1926 Leiden; hoogleraar te Leiden, waar hij de natuurkunde der lage temperaturen op een niveau bracht, zoals nergens ter wereld. Naar hem is het beroemde laboratorium te Leiden genoemd; ontving in 1913 de Nobelprijs).

- β) Helium kan ook vloeibaar gemaakt worden volgens de methode van Linde MITS men er voor zorgt dat het heliumgas de regenerator-spiraal GH binnenkomt met een temperatuur die LAGER IS DAN DE INVERSIE TEMPERATUUR VAN HELIUM.

Dit bereikt men door de spiraalvormige buis EF in een bad met onder verlaagde druk kokende VLOEIBARE WATERSTOF te leggen.

Het helium-gas wordt daardoor afgekoeld tot ongeveer -260°C , dus tot 37° onder de inversie-temperatuur, maar nog 8° boven de kritische temperatuur. Na enige smoorprocessen wordt in het reservoir K vloeibare helium gevormd.

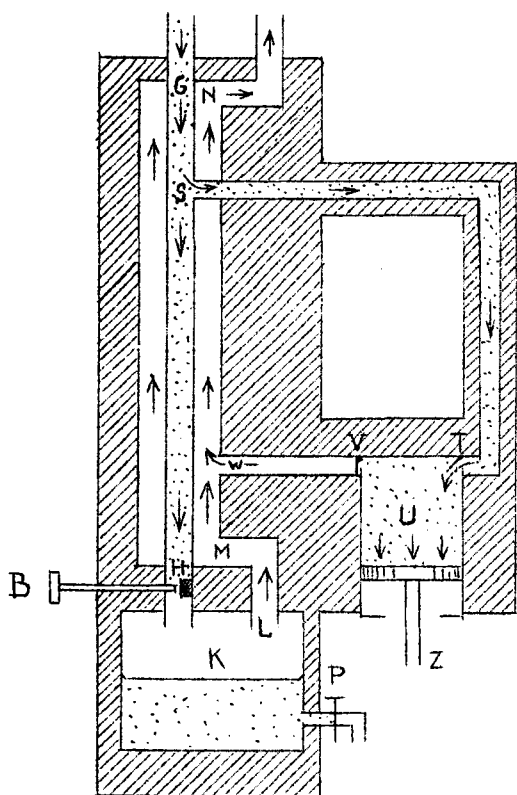
- γ) Het normale kookpunt van helium is -269°C . Door helium te laten verdampen onder een druk van $0,036\text{ mm. kwik}$, werd in 1932 een temperatuur bereikt van $0,71^{\circ}\text{K}$.
- δ) In 1926 slaagde prof. Keesom (de opvolger van Kamerlingh Onnes) er in helium in VASTE toestand te doen overgaan. Hierbij maakte Keesom gebruik van de eigenschap DAT DRUK-VERHOOGING HET SMELTPUNT (= stolpunt) DOET STIJGEN van stoffen die bij het smelten uitzetten.



In een vat A (zie fig.) met onder verlaagde druk kokende vloeibare helium bracht Keesom een vat B met vloeibare helium. De temperatuur van de vloeibare helium in B is en blijft dus gelijk aan de temperatuur van de onder verlaagde druk kokende helium in A. Op de vloeibare helium in B werd nu een zo grote druk uitgeoefend (250 atm.) DAT HET STOLPUNT VAN HELIUM BIJ DEZE DRUK HOGER KWAM TE LIGGEN DAN DE IN B HEERSENDE TEMPERATUUR. Bij deze druk bevond de vloeibare helium in B zich dus ONDER HET MOMENTELE STOLPUNT, en werd VAST.

Punt 4) Technische verbetering van de methode van Linde.

De figuur op blz. 99 geeft een schematische, sterk vereenvoudigde voorstelling van de verbetering die de moderne koeltechniek heeft aangebracht in de methode van Linde:



Een gedeelte van de samengepers- te lucht die bij G de binnen- buis GH van het tegenstroomap- paraat is binnengestroomd, gaat bij S een zij-buis binnen die deze lucht naar een ventiel T leidt. Wordt dit ventiel ge- opend dan stroomt deze lucht in een z.g. EXPANSIE CILINDER U. In deze cilinder ONDERGAAT DEZE LUCHT EEN ADIABATISCHE EXPANSIE TERWIJL ZE GELIJKTIJDIG Z U I- G E R- A R B E I D V E R R I C H T, met het gevolg, dat de tempera- tuur van deze lucht ZEER sterk daalt, b.v. tot $-133^{\circ}\text{C} = 140^{\circ}\text{K}$. Op het oogenblik dat de zuiger Z haar uiterste stand heeft be- reikt, gaat het ventiel T dicht en het ventiel V open. De zuiger perst daarna de sterk afge- koelde lucht uit U via het ven- tiel V in een buis die bij W in de BUITENbuis van het tegen- stroomapparaat uitmondt. Deze sterk afgekoelde lucht sluit zich bij W aan bij de lucht die van L afkomstig op weg is naar N.

Dit z.g. CLAUDE-procédé heeft tot voordeel, dat de lucht die in de binnenbuis van de regene-

ratorspiraal op weg is naar de smoorkraan, van G tot de hoogte van W zo sterk wordt voorgekoeld DAT ER GEEN KOELVLOEISTOF (zie blz. 92, EF) NODIG IS.

- Opmerkingen. a) De afstand GS (waardoor de temperatuur bepaald wordt waarmee de lucht bij T aankomt), de afme- tingen van de expansiecilinder en de grootte van de zuigerarbeid moeten nauwkeurig op elkaar wor- den afgestemd. Zou b.v. de expansie te groot zijn, dan zou daarbij de temperatuur van de expanderen- de lucht zoveel kunnen dalen DAT EEN GEDEELTE VAN DE LUCHT IN DE EXPANSIE-CILINDER VLOEIBAAR WORDT. Dit zou ten gevolge hebben, dat de wer- king van de machine stagneerde. Daarom richt men het zo in, dat de lucht bij de expansie wel sterk afkoelt, maar nog gasvormig blijft.
- b) De drijf- as van de zuiger Z is gekoppeld op de as van de compressor, en wel zó, dat de zuigerar- beid van het gas in de expansie-cilinder ten goe- de komt aan de werking van de compressor. Als de vloeibare luchtmaschine dus eenmaal op gang gekomen is, wordt de compressorarbeid ge- deeltelijk opgebracht door de zuigerarbeid van de lucht in de expansie-cilinder: het NUTTIG EF- FECT van de machine wordt daardoor VERGROOT.
- c) Het vloeibaar maken van lucht geschiedt tegenwoor- dig in alle grote laboratoria volgens dit Claude procédé. De volgens dit procédé werkende vloeibare lucht- machine van het STIKSTOFBINDINGSBEDRIJF te LUT- TERADE zet PER UUR 12000 m³ normale lucht om in vloeibare lucht.
- NB. d) Volgens dit Claude-procédé worden in de laatste jaren ook WATERSTOF en HELIUM vloeibaar gemaakt: deze gassen worden dan op hun weg van G naar de

smoorkraan, van G tot de hoogte van W afgekoeld tot ver onder hun inversie-temperaturen.

Punt 5) Ter oriëntatie.

In de onderhavige § 2 behandelen we DE METHODEN VOOR HET BEREIKEN VAN LAGE TEMPERATUREN en hun toepassingen om gassen met een lage kritische temperatuur vloeibaar te maken.

De tot nu toe behandelde methoden zijn:

METHODE I: Koudmakende mengsels (blz. 79)

- a) berustend op de smeltingswarmte.
- b) berustend op de oplossingswarmte.

METHODE II: ADIABATISCHE VERDAMPING IN EEN VLOEISTOF (blz. 79 e.v.)

Toepassing: DE CASCADE METHODE (blz. 84 e.v.)

Deze methode is voor het eerst toegepast in 1878 door de franse natuurkundige PICTET.

Het principe van de cascademethode bestaat hierin, DAT MEN DOOR ADIABATISCHE VERDAMPING IN EEN VLOEIBAAR GEMAAKT GAS O N D E R DE KRITISCHE TEMPERATUUR VAN EEN ANDER GAS KOMT.

MET UITZONDERING VAN WATERSTOF EN HELIUM kunnen ALLE GASSEN vloeibaar gemaakt worden volgens de cascade-methode.

METHODE III: DOOR GEBRUIK TE MAKEN VAN HET JOULE-THOMSON EFFECT: n.l. door een gas te SMOREN bij een begintemperatuur die LAGER is dan de INVERSIE-TEMPERATUUR van dit gas. (blz. 85 e.v.)

TECHNISCHE TOEPASSING: DE METHODE VAN LINDE (91 e.v.)

De "pointe" van deze methode bestaat in het z.g. TEGENSTROOM-APPARAAT (= REGENERATIE-SPIRAAL).

In 1895 slaagde Linde er in om volgens de door hem gevonden methode LUCHT vloeibaar te maken.

Ieder gas, waarvan de inversie-temperatuur BOVEN 0°C ligt, kan ZONDER MEER vloeibaar gemaakt worden volgens de methode van Linde.

Aan deze voorwaarde voldoen ALLE GASSEN BEHALVE WATERSTOF en HELIUM.

Waterstof en helium kunnen ook volgens de methode van Linde vloeibaar gemaakt worden

M I T S

deze gassen, VOORDAT ze de regeneratie-spiraal binnen komen, ZIJN VOORGEKOELD TOT EEN TEMPERATUUR DIE LAGER IS DAN DE RESP. INVERSIE-TEMPERATUREN VAN DEZE GASSEN; dit is voor waterstof -80°C . en voor helium -223°C .

Daarom gaat het vloeibaar maken van waterstof en helium veel moeilijker dan het vloeibaar maken van ieder ander gas.

WATERSTOF is in 1898 voor het eerst vloeibaar gemaakt door DEWAR, HELIUM in 1908 door KAMERLINGH ONNES.

Helium heeft dus het langst de naam van gas behouden.

Door adiabatische verdamping in vloeibare helium bereikte men in 1932 de temperatuur $0,71^{\circ}\text{K}$.

De moderne koeltechniek heeft de methode van Linde verbeterd: in de verbeterde vorm noemt men deze methode het Claude-procédé.

We vervolgen nu de theorie.

METHODE IV: ADIABATISCHE DEMAGNETISATIE.

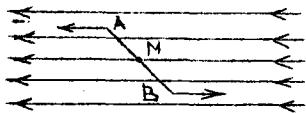
zie blz. 101.

METHODE IV: ADIABATISCHE DEMAGNETISATIE.

Deze methode kunnen we pas goed begrijpen nadat in de electriciteitsleer het magnetisme behandeld is.

Punt 1) PARAMAGNETISCHE stoffen in een magnetisch veld.

Van sommige stoffen zijn de ionen (of atomen of moleculen) als het ware kleine magneetstaafjes. Brengt men zo'n stof in een magnetisch veld dan hebben de elementaire magneetstaafjes de neiging om zich EVENWIJDIG (PARA \rightarrow Parallel) aan de richting van het magnetische veld in te stellen.



wijzen fig. 1

in de richting waarin dit magnetisch veld een NOORDPOOL wil doen bewegen; een zuidpool wordt dan in tegengestelde richting bewogen.

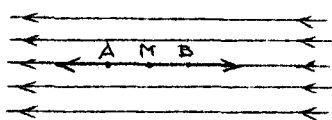


fig. 2

Stel, dat M een ion is dat zich in een magnetisch veld gedraagt als een magneetstaafje met A tot noordpool en B tot zuidpool.

De evenwijdige lijnen geven de richting van een magnetisch veld aan: de pijlen \leftarrow in de richting waarin dit magnetisch veld een NOORDPOOL wil doen bewegen; een zuidpool wordt dan in tegengestelde richting bewogen.

Was het ion M in fig. 1 nu VOLLEDIG vrij, dan zou het de in fig. 2 aangegeven stand gaan innemen.

Nu is een ion in een vaste stof NIET VOLLEDIG vrij in zijn draaiing:

- 1^o) Zijn stand wordt mede bepaald door de krachten van de omringende corpuscula,
- 2^o) De warmte-beweging ("geordende wanorde van Maxwell-Boltzmann) maakt het ion te "ongedurig" om STATISCH een bepaalde stand in te nemen.

Wanneer dus een vaste paramagnetische stof in een magnetisch veld wordt gebracht zal GEMIDDELD GENOMEN een bepaald aantal elementaire magneetjes zich zo draaien dat hun magnetische as evenwijdig loopt aan de richting van het magnetische veld.

Dit gemiddeld aantal is groter naarmate:

- 1^o) het magnetische veld sterker is
- 2^o) de temperatuur van de paramagnetische stof LAGER is.

Punt 2) WAAR HET ONS NU OM GAAT, is het volgende: In de stand van fig. 1 heeft het ion M een zeker A.v.P. t.o.v. het magnetische veld. Bij de overgang van de stand van fig. 1 naar de stand van fig. 2 verdwijnt dit A.v.P. DOORDAT HET MAGNETISCHE VELD ARBEID VERRICHT OP HET ION.

Deze energie wordt niet alleen omgezet in rotatie-energie van het ion, MAAR OOK IN KINETISCHE ENERGIE VAN HET ION, overeenkomstig de verdelingswet van Maxwell-Boltzmann.

CONCLUSIE: Komt een paramagnetische stof in een magnetisch veld, DAN WORDT MAGNETISCH A.v.P. OMGEZET IN KINETISCHE ENERGIE, DUS IN WARMTE. DE PARAMAGNETISCHE STOF WORDT DAN DUS VERWARMD.

Vraag: We brengen een paramagnetische stof in een magnetisch veld en wachten tot de temperatuur (door warmteuitwisseling met de omgeving) weer gedaald is tot de temperatuur van de omgeving. Wat zal er nu gebeuren ALS WE DE PARAMAGNETISCHE STOF WEER UIT HET MAGNETISCH VELD HALLEN?

Antw.: Dan zullen de "gedraaide" ionen (atomen of moleculen) door de krachten tussen de deeltjes van de stof onderling gedwongen worden weer (geheel of gedeeltelijk) HUN OORSPRONKELIJKE "NIET GEDRAAIDE" STAND AAN TE NEMEN. DE ENERGIE DIE VOOR DIT TERUGDRAAIEN NODIG IS MOET DE STOF AAN ZICHZELF ONTTREKKEN: DIT TERUGDRAAIEN GESCHIEDT DUS

TEN KOSTE VAN DE KINETISCHE ENERGIE VAN DE CORPUSCULA VAN DE STOF ZELF, m.a.w. DE TEMPERATUUR VAN DE STOF MOET DAN DALEN.

CONCLUSIE: VERWIJDEERT MEN EEN PARAMAGNETISCHE STOF UIT EEN MAGNETISCH VELD, DAN WORDT DIE STOF (GEHEEL OF GEDEELTELIJK) ONTMAGNETISEERD TERWIJL HAAR TEMPERATUUR D A A L T.

DIT IS HET PRINCIPE VAN DE ZEER SUCCESRIJKE METHODE TER BEREIKING VAN EXTREEM LAGE TEMPERATUREN.

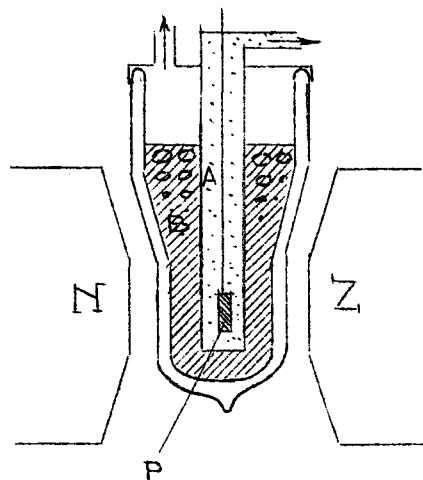
Deze methode is in 1926 uitgedacht door DEBYE.

(PETER DEBYE; * 1884 te MAASTRICHT; heeft er met zijn veelzijdige experimentele en theoretische oeuvre zeer veel toe bijgedragen, de kloof tussen natuur- en scheikunde te overbruggen; hij is de meester van het onderzoek van de structuur der moleculen met fysische methoden, waarvoor hem in 1936 de Nobelprijs werd verleend.

Hij heeft theoretische natuurkunde gestudeerd in Duitsland, en was achtereenvolgens hoogleraar in Zürich, Utrecht, Göttingen, Zürich, Leipzig. In 1935 werd hij directeur van het Kaiser Wilhelm Instituut te Berlijn; in 1939 ging hij naar America.

Debye is een sterk en evenwichtig mens; zijn vaderland heeft hem slechts twee jaar als hoogleraar kunnen binden. Kronig)

Punt 3) De technische uitvoering.



- a) Men brengt een paramagnetische vaste stof P (b.v. chromaluin) op zeer lage temperatuur door het in een met helium GAS gevulde ruimte A in warmtecontact te laten komen met onder verlaagde druk kokende vloeibare helium B. Men schakelt nu een zeer sterk magnetisch veld in. De paramagnetische stof P wordt daardoor VERWARMD. De vrijgekomen warmte wordt via het helium GAS in A doorgegeven aan de kokende vloeibare helium B. Bij deze lage temperatuur en dit zeer sterke magnetische veld zijn nu in de paramagnetische stof P vrijwel alle elementaire magneetjes evenwijdig aan de richting N-Z gericht: P is nu

ten naaste bij magnetisch VERZADIGD.

- b) Daarna pompt men het heliumgas uit A weg, zodat A een VACUUM RUIJTE wordt. Daardoor wordt dus het warmtecontact tussen de sterk gemagnetiseerde stof P en de kokende vloeibare helium B verbroken.
- c) Zodra A vacuum gepompt is schakelt men het magneetveld af. Een groot aantal van de elementaire magneetjes in P wordt nu door de onderlinge krachten tussen de moleculen van P gedwongen om weer hun "ongedraaide" stand aan te nemen. De hiervoor benodigde energie wordt onttrokken aan de kinetische energie van de corpuscula van P ZELF, met het gevolg, dat P zeer sterk in temperatuur daalt.

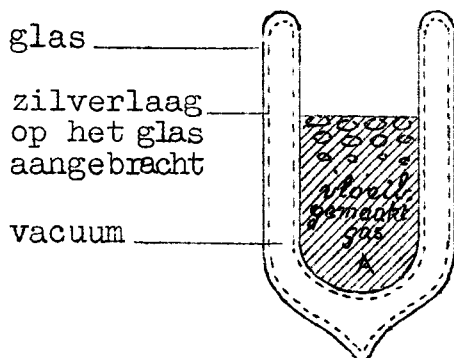
Uitgaande van $1,1^{\circ}\text{K}$. bereikte men zo te Leiden een temperatuur van $0,0015^{\circ}\text{K}$.

(figuur en tekst vrijwel geheel overgenomen uit Kronig).

§ 3. Vragen over vloeibaar gemaakte gassen.

1) Hoe bewaart men een vloeibaar gemaakt gas?

Antwoord: In een z.g. DEWAR - VAT. Dit is een dubbelwandig vat, meestal van glas (zie fig.) Tussen de twee wanden bevindt zich een VACUUMruimte; de BINNENWAND van het glas is met een ZILVERlaag bedekt.



Gas is een slechte warmtegeleider; de vacuumruimte laat geen warmte door; de zilverlaag kaatst de warmtestralen terug.

Door deze voorzorgen wordt de warmte-overdracht (door stroming, straling en geleiding) tussen de omgeving van het DEWAR VAT en het vloeibaar gemaakte gas A TOT EEN MINIMUM BEPERKT; er zal echter al

tijd enig warmtecontact tussen het vloeibaar gemaakte gas A en de buitenwereld blijven bestaan.

HET DEWAR VAT IS VAN BOVEN ALTIJD OPEN.

2) Verklaar, dat een vloeibaar gemaakt gas in een DEWAR VAT altijd KOOKT.

Antwoord: De omgeving heeft altijd een hogere temperatuur dan het vloeibaar gemaakte gas. Er is dus altijd een warmte-stroom van buiten naar binnen. Door deze warmte-stroom wordt het vloeibaar gemaakte gas A gedwongen om de HOOGSTE temperatuur aan te nemen die deze vloeistof bij de heersende barometerstand KAN hebben: dit is de temperatuur waarbij de vloeistof overal op het punt staat dampbellen te gaan vormen. Heeft de vloeistof deze hoogste temperatuur bereikt, dan wordt de verder toegevoerde warmte gebruikt om dampbellen te vormen die het oppervlak bereiken. Het vloeibaar gemaakte gas A zal dus KOKEN.

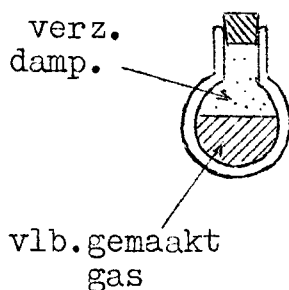
DE OPPELVAKTE TEMPERATUUR VAN HET VLOEIBAAR GEMAAKTE GAS A IS DUS ALTIJD GELIJK AAN HET KOOKPUNT BIJ DE HEERSENDE DRUK.

Opmerking: In een gewoon bekerglas zou het vloeibaar gemaakte gas ook koken, en de oppervlakte temperatuur zou dan dezelfde waarde hebben als in een vat van DEWAR.

IN EEN VAT VAN DEWAR VERKOOKT HET VLOEIBAAR GEMAAKTE GAS ALLEEN LANGZAMER, want er wordt in een kokende vloeistof PER SECONDE slechts zoveel damp gevormd ALS MET DE PER SEC. TOEGEVOERDE WARMTE KAN BEKOSTIGD WORDEN.

3) Waarom moet het DEWAR VAT OPEN zijn?

Antwoord: Stel, dat we het met een vloeibaar gemaakt gas gevuld DEWAR VAT van boven hermetisch afsloten, dan bevond zich dus in het vat een vloeistof met haar verzadigde damp.

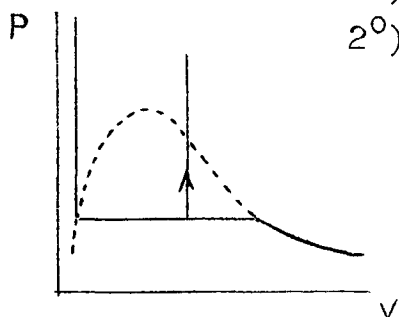


DIT ZOU GEEN VERDERE GEVOLGEN HEBBEN INDIEN DE WAND VAN HET DEWARVAT V O L S T R E K T GEEN WARMTE DOORLIET.

Maar de wand van het vat laat altijd enige warmte door.

We krijgen nu dus het geval, dat een vloeistof met haar verzadigde damp in een vat met constant volume wordt verwarmd, DUS HET GEVAL VAN EEN VERTICALE BEWEGING IN HET ISOTHERMEN DIAGRAM VAN DEZE GEWICHTSHOEVEELHEID STOF, UITGAANDE VAN EEN PUNT IN HET GEBIED DER COEXISTERENDE FASEN.

Gevolgen:



- 1°) het vloeibaar gemaakte gas verdampt TOCH
 2°) de spanning in het vat (die toeneemt volgens de damplijn van deze stof) wordt gaandeweg zo groot, dat het vat uit elkaar kan springen.

- 4) Maar wordt er dan bij een open DEWAR VAT van bovenaf niet zeer veel warmte toegevoerd?

Antwoord. De damp van het vloeibaar gemaakte gas verdrijft de lucht uit het vat.
 De naar buiten gerichte dampstroom verhindert de warmte-geleiding doormiddel van de damp boven de kokende vloeistof. Bovendien zijn dampen en gassen over het algemeen zeer slechte warmtegeleiders.

- 5) a) In een ruimte met kamertemperatuur bevindt zich een open vat gevuld met vloeibaar helium. De temperatuur van het helium blijkt constant te zijn ($-268,8^{\circ}\text{C}$.)
 Waarom stijgt de temperatuur niet?
 b) Waarom blijft de temperatuur van vloeibare LUCHT in een open vat - wederom geplaatst in een ruimte met kamertemperatuur = NIET constant?
 Welke constante temperatuur verkrijgt men ten slotte hiermee? (eindex. H.B.S. 1947)

Antwoord. ad a) Omdat de vloeibare helium KOOKT, en een onvermengde stof een scherp bepaald constant kookpunt heeft.

ad b) zie "aantekening over vloeibare lucht" blz. 95.
 Aanmerking: de tweede vraag van b suggereert, dat men tenslotte VOLSTREKT zuivere zuurstof overhoudt. Dit is in strijd met de ervaring: in het tijdsinterval dat ALLE stikstof verkookt is, is OOK de zuurstof op!

- 6) Hoe kan men met vloeibaar helium een lagere temperatuur krijgen dan $-268,8^{\circ}\text{C}$? (zie ook vraag 5. Eindex. 1947)

Antwoord: Door ADIABATISCHE verdamping IN vloeibaar helium.
 (zie blz. 79 e.v.)

- 7) Volgens welke van de volgende methoden kan men de laagste temperatuur bereiken: door adiabatische verdamping IN de vloeistof of door toepassing van het JOULE-THOMSON effect? (Eindex. H.B.S. 1949)

Antwoord: Door toepassing van het Joule-Thomson effect kan men helium vloeibaar maken. Deze vloeibare helium wordt opgevangen in een vat van Dewar. Door deze vloeibare helium te laten koken onder verlaagde druk (adiabatische verdamping IN de vloeistof) bereikt men een lagere temperatuur dan die van de door een smoorproces ontstane vloeibare helium.

CONCLUSIE: Door adiabatische verdamping IN een vloeibaar helium bereikt men UITEINDELIJK een lagere temperatuur dan die welke door toepassing van het Joule-Thomson effect KAN bereikt worden.

HOOFDSTUK VII

M A C H I N E S.

§ 1. De stoommachine.

In de eerste ronde hebben we de stoommachine voldoende uitvoerig behandeld. Met nadruk wijzen we nogmaals op de volgende dingen:

- 1°) Heeft de stoommachine een condensor, DAN VOERT HET WATER VAN DE KETEL EEN KRINGLOOP UIT.
- 2°) Door de werking van de condensor (beginsel van Watt) kan de verse stoom meer ZUIGERARBEID verrichten. Bovendien betekent het terugstromen van het condenswater uit de condensor naar de ketel een CALORIE-WINST voor de ketel.

N.B. 3°) ONDER HET NUTTIG EFFECT VAN DE STOOMMACHINE VERSTAAT MEN HET GEDEELTE VAN DE AAN DE KETEL TOEGEVOERDE ENERGIE DAT IN ZUIGERARBEID WORDT OMGEZET.

- 4°) Het nuttig effect van een stoommachine is ten hoogste 15%. Dit lage nuttige effect is toe te schrijven aan noodzakelijk optredende energie-verliezen:

- I doordat er warmtetransport door stroming, straling en geleiding plaats heeft.
- II doordat er warme rook door de schoorsteen verdwijnt,
- III door de wrijving tussen de bewegende onderdelen van de machine
- IV doordat het koelwater dat om de condensor stroomt de zeer grote condensatiewarmte van de waterdamp van de machine afvoert.

Men zou zich een IDEALE stoommachine kunnen denken waarbij de verliezen I, II en III niet optreden. Er zou dan echter nog een "natuurkundig wonder" moeten gebeuren om het verlies IV ongedaan te maken, want dan zou het verwarmde koelwater - als het langs de ketel werd geleid - de opgenomen warmte SPONTAAN moeten teruggeven aan de VEEL HETERE ketel. Welnu, het is onmogelijk dat een lichaam bij warmtecontact SPONTAAN warmte afstaat aan een lichaam met hogere temperatuur.

Deze onmogelijkheid noemt men DE TWEDE HOOFDWET DER WARMTE LEER.

CONCLUSIE. Het is onmogelijk om een stoommachine te construeren met een nuttig effect van 100%.

Opmerkingen.

- a) De tweede hoofdwet der thermodynamica speelt in de hogere natuurkunde een uiterst belangrijke rol. We vermelden hier nog, dat men met behulp van deze tweede hoofdwet kan bewijzen, dat het nuttig effect η van een IDEALE stoommachine gelijk is aan:

$$\eta = \frac{T_{\text{ketel}} - T_{\text{condensor}}}{T_{\text{ketel}}}$$

- b) Met nadruk wijzen we er op, dat de tweede hoofdwet der thermodynamica handelt over de onmogelijkheid van een SPONTANE warmteoverdracht van een kouder lichaam aan een warmer lichaam.

Bij de adiabatische verdamping IN een vloeistof b.v. wordt de vloeistof GEDWONGEN om warmte af te staan aan haar warmere omgeving.

2. Andere machines.

De stoomturbine.

De explosiemotor (Dieselmotor)

De straalmotor.

} zie eerste ronde.

3. Slotopmerking.

Alle machines hebben EENZELFDE DOEL, n.l.:

WARMTE OMZETTEN IN MECHANISCHE ARBEID.

Wij geven de machine WARMTE — de machine levert ons ARBEID.

HET NUTTIG EFFECT VAN EEN MACHINE IS HET GEDEELTE VAN DE AAN DE MACHINE TOEGEVOERDE WARMTE ENERGIE DAT IN MACHINE ARBEID WORDT OMGEZET.

Dus:

$$\eta = \frac{W}{Q}$$

Henric van Veldeke College
Maastricht.