

HERINNERINGEN UIT DEN VACANTIE-CURSUS TE AMSTERDAM.

DOOR

Dr. J. J. LE ROY.

Angedenken an das Gute
Hält uns immer frisch bei Muthe.

GOETHE.

Voorbij zijn de dagen van 19—21 April, toen eene groote schaar van deelnemers aan den »vacantie-cursus” in Natuur- en Scheikunde te Amsterdam vereenigd was, genietende van de gulle gastvrijheid, hun in de laboratoria voor Natuur- en Scheikunde aangeboden; — maar niet voorbij is de herinnering.

Wanneer ik het waag, van mijne herinneringen en indrukken het een en ander mede te deelen, dan is het omdat het gevoel van dankbaarheid de overhand heeft op het besef van wetenschappelijke zwakheid tegenover de mannen, die ons hebben voorgelicht. Wie zou zich niet klein gevoelen tegenover den wetenschappelijken reus, die als een andere Columbus den toegang tot eene nieuwe wereld van verhsijnselen heeft geopend.

Steuere, muthiger Segler! . . .

Mit dem Genius steht die Natur im ewigem Bunde;

Was der eine verspricht, leistet die andre gewiss.

Dit woord, door SCHILLER tot den ontdekker van de Nieuwe-Wereld gericht, is ook bewaarheid in het leven en streven van Prof. van DER WAALS.

In dit rijke leven, in de vruchtbare gedachtenwereld van dezen bevoorrechten geest was het ons vergund een blik te slaan, toen

de Hoogleeraar op Donderdagmorgen in zijn physisch laboratorium den vacantie-cursus opende met eene rede, diepzinzig en ernstig, wijding gevende aan onze bijeenkomst.

Het zou mij niet mogelijk zijn, deze rede met haar rijken inhoud: »de beteekenis der thermodynamica voor de studie der natuurwetenschappen» getrouw weér te geven; en zoo ik het kon, zou ik mij de vraag stellen, of zij wel paste in het kader van dit tijdschrift. Veel van het behandelde valt buiten den gezichtskring van den beschaafden lezer, die van natuurkunde niet eene bepaalde studie heeft gemaakt. Doch er zijn algemeene gezichtspunten, verstaanbaar voor hen, die in hun school-curriculum de natuurkunde niet verwaarloosd hebben en die geleerd hebben, de gebruikelijke elementaire leerboeken met vrucht te lezen. Deze lezers heb ik op het oog, wanneer ik in hetgeen gaat volgen mijne indrukken, naar eigen trant, zal trachten terug te geven.

Bij het hooren van den naam van VAN DER WAALS staat een natuurkundige al dadelijk diens zoogenoemde »toestandvergelijking» voor den geest, die ook als de Wet van VAN DER WAALS wordt aangeduid. Het is eene numerieke betrekking van gelijkheid tusschen bepaalde grootheden, die gezegd worden den »toestand» van een lichaam te bepalen.

In elk als een geheel beschouwd samenstel van stofdeelen, elk lichaam of stelsel van lichamen — men zegt ook wel een stoffelijk stelsel of systeem — kunnen veranderingen optreden van aggregatietoestand, van dichtheid, van temperatuur, altegader physische veranderingen; en bovendien door verbinding of splitsing chemische veranderingen, dat zijn veranderingen in de hoeveelheid der aanwezige homogene zelfstandigheden. Al deze veranderingen bepalen op elk oogenblik den *toestand* van het stelsel.

Bestaat het stelsel uit twee lichamen, waarvan het ééne eene hogere temperatuur heeft dan het andere, dan weet men, dat er een temperatuurevenwicht tot stand komt, eene temperatuursvereffening, doordien er warmte van het lichaam met de hogere naar dat met de lagere temperatuur overgaat. Nooit gaat warmte *van zelf* van een lichaam van lagere naar een van hogere temperatuur over, zóó dat het eerste eene nog lagere, het laatste eene nog hogere temperatuur zou krijgen. *Van zelf* wil hier zeggen: zonder dat in het stelsel bovendien eenige andere verandering optreedt. Er wordt dus in het stelsel

een eindtoestand, n.l. gelijkheid van temperatuur bereikt, en als deze is ingetreden, heet het stelsel in evenwicht.

De toestandsveranderingen zijn niet alleen in het besproken geval, maar ook in het algemeen gesproken, *niet omkeerbaar*. Wij kennen namelijk geen stelsel, waarin eene toestandsverandering even goed in de eene als in de tegengestelde richting zou kunnen verloop.

Laat men nu een stoffelijk stelsel van toestand veranderen, terwijl het aan zichzelf is overgelaten, dan is er toch iets, dat onder al die veranderingen constant blijft, eene grootheid namelijk, die numeriek niet mede verandert en die men de *totale energie* of het totale arbeidsvermogen van het stelsel noemt.

Denken wij eens aan den *vrijen val*. De steen, die zich naar de aarde beweegt en de aarde zelve vormen een stoffelijk stelsel. Wordt de steen op zekeren afstand van den bodem aan zichzelf overgelaten, dan verandert de onderlinge stand der deelen van het stelsel. De afstand tusschen steen en aarde vermindert en daarmee het arbeidsvermogen van plaats (potentiële Energie) van den steen; de snelheid van den laatste verandert en daarmee het arbeidsvermogen van beweging (kinetische Energie). Doch de som van beide, de totale mechanische Energie van het stelsel, is onveranderd gebleven.

Beweegt de steen zich niet vrij, maar te midden van eene weerstandbiedende middelstof als de lucht, dan is de som van de potentiële en de kinetische Energie niet constant; maar dit is 't noodzakelijk gevolg hiervan dat er eene physische toestandsverandering bij is gekomen, namelijk de verwarming zoowel van de lucht als van den steen.

Komt eindelijk de steen met den grond in aanraking, dan wordt zijne kinetische Energie, die hij even te voren bezat, tot nul teruggebracht; maar er wordt weder warmte ontwikkeld. Nu kan de ontwikkelde warmte in rekening gebracht worden als eene grootheid, die deel uitmaakt van de totale Energie van het stelsel en de onveranderlijkheid van de laatstgenoemde grootheid blijft gehandhaafd.

Zoo wordt dan warmte opgevat als een bijzondere vorm van Energie en zoo is derhalve de *mechanische* Energie van een stelsel, in hare beide vormen van potentiële en kinetische, slechts een gedeelte van zijne totale Energie.

Indien er van buitenaf, m. a. w. door uitwendige krachten, arbeid op een stoffelijk stelsel wordt verricht, dan vermeerderd de totale Energie van het stelsel met een bedrag, dat gelijk is aan den verrichten arbeid. Zoo ook indien er van buitenaf warmte aan wordt toegevoerd.

Bepaalt men zich tot een enkel lichaam, dat men uit deeltjes saamgesteld denkt, dan hangt de energie van dit lichaam o. a. af van de onderlinge werking zijner deeltjes. Laat men de energie, die het lichaam aan de werking van uitwendige krachten of aan zijne eventueele snelheid heeft te danken, buiten beschouwing en wil men alleen het oog vestigen op de energie, die het wegens de onderlinge werking of de mogelijke snelheid zijner *deeltjes* bezit, dan noemt men deze de *inwendige Energie* van het lichaam. Ook krachtens zijn thermischen toestand bezit een lichaam *inwendige* energie.

Uit het voorgaande blijkt, dat de natuurkunde niet alleen verband als zoodanig, maar ook vaste quantitatieve betrekkingen aanneemt tusschen verschijnselen, die tot het engere gebied der mechanica behooren en die, welke wij meer algemeen met den naam physische verschijnselen bestempelen.

Zoодоende kan de energie van een stelsel zoowel in warmte-maat als in mechanische maat worden uitgedrukt.

Het opsporen van quantitatieve betrekkingen tusschen mechanische processen enerzijds en thermische processen anderzijds maakt den inhoud uit van de *Thermodynamica* of mechanische warmtetheorie.

De thermodynamica is een uitvloeisel van de leer van het behoud van arbeidsvermogen, vooropstellende dat warmte een bijzondere vorm van energie is.

Twee aan de ervaring ontleende stellingen, de eerste en de tweede wet der thermodynamica, vormen den grondslag van de thermodynamische beschouwingen en ontwikkelingen.

De Eerste Wet, waaraan de namen van *MAYER* en van *JOULE* verbonden zijn, houdt in, dat warmte verkregen kan worden ten koste van mechanische energie, dat omgekeerd mechanische energie kan ontstaan door opoffering van warmte, en dat tusschen deze twee eene bepaalde quantitatieve betrekking bestaat.

De Tweede Wet, waaraan ik den naam van *CARNOT* (1796—1832) vastknoop, zegt, dat er alleen dan ten koste van warmte mechanische arbeid kan worden verkregen, als de warmte van een lichaam van hogere op een van lagere temperatuur overgaat; terwijl er eene numerieke betrekking bestaat tusschen den geleverden arbeid en het bedoelde temperatuurverval.

Zoo ongeveer was de eerste formuleering van de beide wetten, waarbij ik nog wil opmerken, dat *CARNOT* de warmte als een stoffelijk iets beschouwde, in geval van temperatuurverval overgaande van

het eene lichaam naar het andere, zooals water, in geval van drukverval, van het eene naar het andere réservoir overstroomt.

Ongeveer met het begin van de tweede helft der 19^{de} eeuw treden de namen van MAYER, JOULE en HELMHOLTZ op den voorgrond, het triumviraat, dat de zege heeft verzekerd aan de leer van het behoud van energie.

Wat men verstaat onder het mechanisch aequivalent van de warmte-éénheid, de mechanische grootheid, die in de plaats treedt van eene verdwijnende vast omschreven thermische grootheid en omgekeerd, wordt in elk elementair leerboek der natuurkunde uiteengezet. Ééne groote calorie en 427 kilogrammeters zijn als energie gelijkwaardige grootheden. Al zijn nu ook reeds door CARNOT pogingen gedaan om deze aequivalentie vast te stellen, zoo is de nauwkeurige numerieke betrekking toch eerst voldoende door JOULE bepaald. Wat MAYER als een »Gedankenexperiment» uitvoerde, steunende op door andere waarnemers gevonden constanten, dat deed JOULE — echter in omgekeerde richting — langs zuiver proefondervindelijken weg. HELMHOLTZ breidde het gebied verder uit en toonde aan, dat ook op het gebied van electriche en andere physische verschijnselen de wet van behoud geldig was.

De eerste wet der thermodynamica is alzoo eene uitbreiding van het denkbeeld van het behoud van mechanische energie en zij spreekt uit, dat *eene hoeveelheid warmte gelijkwaardig is met eene bepaalde hoeveelheid mechanisch arbeidsvermogen.*

Hoewel deze beschouwingwijze van de verschijnselen onafhankelijk is van de voorstelling, die men zich maakt van het wezen der warmte, zoo hebben toch de gemaakte voorstellingen grooten invloed gehad op de ontwikkeling der thermodynamica.

Het vraagstuk van het wezen der warmte was in het midden der eeuw een nieuw stadium ingetreden. De stoffelijke natuur der warmte, reeds bestreden door RUMFORD en DAVY, vond meer en meer bestrijders en gaandeweg gevoelden de natuurkundigen, ook HELMHOLTZ, meer dan door de oude opvatting zich bevredigd door het denkbeeld, dat de warmteverschijnselen de openbaring waren van het gedrag der moleculen, die gedacht werden als snelheid bezittende lichaampjes, waartusschen aantrekkende krachten werkten.

Het beginsel van CARNOT scheen met de onstoffelijke natuur der warmte niet verenigbaar; doch CLAUSIUS toonde aan, dat dit beginsel geenszins met de denkbeelden van MAYER in strijd is, als men maar

aanneemt, dat bij het verrichten van arbeid door warmte noodzakelijk eene zekere hoeveelheid warmte van een lichaam van hogere naar een van lagere temperatuur moet overgaan, terwijl tevens eene andere hoeveelheid warmte verdwijnt, die met den verrichten arbeid equivalent is.

CLAUSIUS nu formuleerde de Tweede Wet in dezer voege, dat warmte nooit »van zelf” van een lichaam van lagere naar een van hogere temperatuur overgaat, of wel, door toepassing van deze stelling op een omkeerbaar kringproces, in den vorm van de vergelijking:

$$\frac{W}{W^1} = \frac{T}{T^1},$$

waarin W voorstelt de hoeveelheid energie, die in den vorm van warmte onttrokken wordt aan eene warmtebron van de absolute temperatuur T , en W^1 de hoeveelheid energie, die wordt afgestaan aan eene warmtebron van de lagere absolute temperatuur T^1 .

Het kringproces van CARNOT, waaraan de vergelijking kan worden toegelicht, is weder een zuiver »Gedankenexperiment”, een grensgeval, dat door het werkelijk experiment slechts benaderd kan worden.

Een cylinder, gevuld met een zekere gewichtshoeveelheid gas, waarop de wet van BOYLE van toepassing is, is door een zuiger afgesloten, die zich zonder wrijvingsweerstand kan bewegen. De buitendrukking op den zuiger wordt een minimum beneden de door de gasmassa uitgeoefende binnendrukking gehouden, zoodat de zuiger zich verplaatst en het volumen van het gas toeneemt. De toestandsverandering, bestaande in vergrooting van het volumen, zou met eene tweede toestandsverandering, n.l. verlaging der temperatuur gepaard gaan, indien niet een met het gas verbonden onuitputtelijk warmte-réservoir voortdurend warmte aanvoerde en de temperatuur constant op beider aanvangstemperatuur T hield. De toestandsverandering van het gas geschiedt dus *isothermisch*, d. w. z. zonder verandering van temperatuur, en het neemt daarbij in den vorm van warmte, ten bedrage van W , eene hoeveelheid energie op. Daarna wordt de wand van den cylinder voor warmte ondoorgankelijk (*adiabatisch*) gemaakt en de uitzetting gaat voort onder daling van de temperatuur tot T^1 . In dit tweede stadium geschiedt de toestandsverandering derhalve *adiabatisch*; doch zoowel in dit tweede als in het eerste stadium wordt, wegens de verplaatsing van den weerstand overwinnenden zuiger, energie op de omgeving overgedragen. In het derde stadium laat men de binnendrukking een minimum *dalen onder* de buitendrukking en de zuiger

verplaatst zich terug onder verkleining van het gasvolumen, wat met temperatuursverhooging zou gepaard gaan, indien niet de cylinderwand weer doorgankelijk werd gemaakt en verbonden met een onbegrensd warmte-réservoir van dezelfde temperatuur T^1 . De toestandsverandering in het derde stadium geschiedt dus isothermisch en het gas ontvangt energie van de omgeving. In een vierde stadium laat men de volumenvermindering voortgaan, doch nu adiabatisch, zoodat de temperatuur weer stijgt, en men kiest het oogenblik van begin dezer adiabatische toestandsverandering zoodanig, dat als het oorspronkelijk volumen weer wordt ingenomen, de gedurende het laatste stadium ontwikkelde warmte ook de temperatuur weer heeft teruggebracht op de aanvangstemperatuur T . Er is dus eene reeks van toestandsveranderingen doorloopen, zoodanig dat de eindtoestand in elk opzicht weder gelijk is aan den begintoestand. Dit heet een kringproces. Gedurende het eerste en het tweede stadium werd energie aan de omgeving afgestaan, gedurende het derde en vierde stadium werd energie van de omgeving ontvangen. Eene graphische voorstelling doet onmiddellijk zien, dat de uitgaaf grooter is dan de ontvangst. Gedurende het eerste stadium, de isothermische uitzetting, werd energie in den vorm van warmte tot een bedrag van W van het warmte-réservoir met de temperatuur T ontvangen; gedurende het derde stadium, de isothermische inkrimping, werd energie in den vorm van warmte tot een bedrag van W^1 aan het warmte-réservoir met de temperatuur T^1 afgestaan. Tusschen de vier grootheden W , W^1 , T en T^1 vond CLAUSIUS de in bovenstaande vergelijking uitgedrukte betrekking. Terwijl $W > W^1$, is $W - W^1$ aequivalent met de hoeveelheid energie, die gedurende het kringproces aan de omgeving is afgestaan.

In het boven beschouwde kringproces werd begonnen met eene isothermische toestandsverandering, terwijl de buitendrukking een minimum kleiner was dan de binnendrukking. Men had, terwijl aan de laatstgenoemde voorwaarde voldaan was, ook met eene adiabatische toestandsverandering kunnen beginnen, opgevolgd door eene isothermische en zoo voort, totdat de aanvangstoestand weder bereikt was, maar nu in omgekeerde volgorde. Het gas zou dan eene hoeveelheid energie ten bedrage van $W - W^1$ van de omgeving ontvangen hebben, en daarvoor zou aan het warmte-réservoir van de temperatuur T een bedrag W aan energie zijn afgestaan en van dat met de temperatuur T^1 een bedrag W^1 zijn ontvangen.

Als men dus het drukverschil, waarvan in het voorgaande geval de zuigerbeweging afhankelijk was, tot nul laat naderen, nadert het kringproces tot een zuiver omkeerbaar proces. Gaat men tot de grens over, waarbij het drukverschil wegvalt, dat heeft men een stabielen evenwichtstoestand.

De omkeerbaarheid van het proces sluit volgens deze voorstelling in zich, dat het proces op elk willekeurig tijdstip kan gestaakt worden, zoodanig dat er evenveel kans is, dat het in de eene of in de tegengestelde richting verloopt. Hierdoor wordt het omkeerbare proces eene opeenvolging van stabiele evenwichtstoestanden; een proces, dat een zuiver »Gedankenexperiment» is, eene benadering van het grensgeval der niet-omkeerbare processen, die in de praktijk worden waargenomen. Zoolang alleen deze grensgevallen, de omkeerbare processen, in den kring der beschouwingen werden getrokken, waren de behandelde vraagstukken derhalve geen dynamische, maar beantwoordden zij aan die, welke in de mechanica als vraagstukken uit de statica behandeld worden.

In de mechanica is men historisch eveneens van statische problemen uitgegaan en tot de dynamische opgeklimmen om daarna omgekeerd van het algemeene tot het bijzondere af te dalen. Het is zooals de ziener GOETHE zegt:

Was ist das Allgemeine?

Der einzelne Fall.

Was ist das Besondere?

Millionen Fälle.

De thermodynamica vertoont denzelfden ontwikkelingsgang. Terwijl men echter in de mechanica de dynamische processen door vergelijkingen, door gelijkheden kan uitdrukken, is dit voor den veranderlijken toestand der thermodynamische processen nog niet mogelijk. Voor dit geval kan men alleen ongelijkheden opstellen, die in het geval van evenwicht in gelijkheden overgaan.

Naar aanleiding van zijne thermodynamische beschouwingen legde prof. VAN DER WAALS in zijne openingsrede den vinger op eene wonde plek, die in vele leerboeken der natuurkunde voorkomt.

De ontwikkeling van het begrip kinetische energie levert bij de elementaire behandeling der mechanica weinig bezwaar op; anders is het met de potentiële energie. Elk leeraar in de natuurkunde zal hiervan overtuigd zijn.

Het stelsel steen en aarde bezit eene zekere hoeveelheid potentiële energie; nadert de steen de aarde, dan neemt haar bedrag af. Tot zoover is de zaak in orde. Maar nu komt de horlogeveer ter sprake. Er wordt arbeid op de veer verricht, ten gevolge waarvan zij van vorm verandert. Daarna ontspant de veer zich en zij geeft de ontvangen energie terug. Hier is de wonde plek. Men vergeet, dat men te doen heeft met eene toestandsverandering, waarin ook de warmte eene rol speelt. Ook de temperatuur verandert gedurende de vormverandering der veer.

In ontspannen toestand bezit de veer eene zekere hoeveelheid *inwendige energie*. Wordt er arbeid op verricht en de veer gespannen, dan neemt de inwendige energie toe met een bedrag, dat equivalent is met den op haar verrichten arbeid. Heeft er nu tusschen de veer en de omgeving geen uitwisseling van warmte plaats, m. a. w. verlopen de toestandsveranderingen adiabatisch, dan zal de inwendige energie ook weer met een gelijkwaardig bedrag verminderen, als de in de veer werkende krachten een uitwendigen arbeid verrichten.

Laat men de veer hare toestandsveranderingen isothermisch doorloopen, bijv. in aanraking met een warmte-réservoir als de omringende lucht, en wordt nu door tusschenkomst van de veer een arbeid verricht, dan kan men zich denken, dat daarbij warmte uit de omgeving is opgenomen en dan is de vermindering der inwendige energie minder dan de verrichte arbeid bedraagt; datgene wat het lichaam dán verloren en in arbeid omgezet heeft, heet de *vrije energie* van het lichaam.

Door de vervorming van de veer en de herstelling van den natuurlijke vorm langzaam te doen plaats hebben, kan hare toestandsverandering isothermisch verlopen en in dit geval is de arbeid, door uitwendige krachten op de veer verricht gelijkwaardig met de aangroeiing van hare vrije energie. De vrije energie — onder dezen naam is deze thermodynamische grootheid door HELMHOLTZ ingevoerd — is dus in het beschouwde geval het gedeelte van de in het stelsel aanwezige energie, waarover wij voor het verrichten van uitwendigen arbeid kunnen beschikken. Zij staat in nauw verband met eene andere thermodynamische grootheid, de entropie, waarvan de beteekenis hier niet kan worden uiteengezet.

In het voorbeeld van den vrijen val, waar de vrije energie alleen afhangt van den bij verplaatsing door de zwaartekracht verrichten arbeid, is zij gelijk aan de potentiële energie.

De thermodynamica maakt geen onderstellingen omtrent den aard der lichamen. »Gewiss ist es ein Vorzug», zegt prof. VAN DER WAALS in »die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes», »dass die Gesetze der mechanischen Wärmetheorie, gerade weil sie auf keiner der Hypothesen über die Zusammensetzung der Körper beruhen, unumstössliche Wahrheiten enthalten. Sollte man sich jedoch dadurch von einer eingehenderen Untersuchung nach dem Wesen der Körper abhalten lassen können, aus Scheu den Kreis der unumstösslichen Wahrheiten verlassen zu müssen, so würde man sich muthwillig einen Weg zu neuen Wahrheiten verschliessen.»

De voorstelling, die prof. VAN DER WAALS zich van het wezen der lichamen gemaakt heeft, is de *moleculaire* en tevens de *kinetische*. Het lichaam wordt gedacht als bestaande uit in beweging verkeerende moleculen. Met behulp van deze voorstelling heeft hij zijne beroemde toestandsvergelijking ontwikkeld om daarna met haar behulp betrekkingen op te sporen tusschen verschillende thermodynamische grootheden in stoffelijke stelsels van zeer uiteenloopenden aard, betrekkingen voor welke opsporing de zuivere thermodynamica te kort was geschoten.

De bekende wet van BOYLE-GAYLUSSAC kan voorgesteld worden door de vergelijking $p \times v = R \times T$, waarin v het volumen van een zeker gaslichaam voorstelt, p de daardoor uitgeoefende drukking, T zijne absolute temperatuur en R eene constante. De vergelijking is eene eerste benadering van de wet van VAN DER WAALS, die heter aan de waargenomen betrekkingen, inclus de zoogenaamde afwijkingen van de wet van BOYLE, voldoet. Deze toestandsvergelijking kan voorgesteld worden in den vorm

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v-b) = R T.$$

In deze vergelijking is rekening gehouden met de aantrekkende werking, die de moleculen op elkander uitoefenen en waarmede de grootheid a (de aantrekkingsconstante) in verband staat. Bovendien is rekening gehouden met het volumen, dat de moleculen zelve bezitten, waarmede de grootheid b (het covolumen) in verband staat. Volgens berekeningen van prof. VAN DER WAALS, bevestigd door langs anderen weg verkregen uitkomsten van prof. LORENTZ, is het covolumen gelijk aan 4 maal het eigen volumen der moleculen.

De bovenstaande vergelijking is van groote beteekenis. Zij geeft niet alleen het numerieke verband aan tusschen de drie veranderlijke

grootheden, volumen, drukking en temperatuur van een gaslichaam, maar zij omvat ook de zoogenaamde kritische verschijnselen.

Wat men onder kritische temperatuur verstaat wordt tegenwoordig ook in elementaire leerboeken uiteengezet. Boven deze temperatuur is een lichaam alleen als gas bestaanbaar. Het kritische volumen is het volumen, waartoe het volumen van eene vloeistof nadert onder de drukking van haar verzadigden damp in de nabijheid van de kritische temperatuur.

Op de grens zelve valt het vloeistofvolumen samen met het gasvolumen. De drukking aan deze grens is de kritische drukking.

Herleiden wij nu de vergelijking tot de gedaante

$$p v^3 - (b p + R T) v^2 + a v - ab = 0,$$

dan hebben wij ten opzichte van v eene derdemachtsvergelijking, die of drie reële of één reële en twee imaginaire wortels heeft, waaruit m. a. w. volgt, dat v drie verschillende waarden kan hebben. De kleinste waarde voor v blijkt het vloeistofvolumen, de grootste het gasvolumen te zijn. Over het derde volumen spreken wij niet. De beide volumens vallen bij de kritische temperatuur T_k samen, evenzoo de wortels der vergelijking. De kritische grootheden worden in dit geval bepaald door de vergelijkingen

$$3 v_k p_k = b p_k + R T_k \quad (1), \quad 3 v_k^2 p_k = a \quad (2) \quad \text{en} \quad v_k^3 p_k = ab \quad (3).$$

$$\text{Uit (2) en (3) volgt } v_k = \sqrt[3]{\frac{a}{p_k}} \quad \text{en voorts } p_k = \frac{a}{27 v_k^2} \quad \text{en} \quad T_k = \frac{8 a}{27 R b}.$$

Waarnemingen van REGNAULT omtrent $C O_2$ verschafften prof. VAN DER WAALS de gegevens om voor dit gas a en b te berekenen. Zoo kon verder de kritische temperatuur berekend worden en werd voor $C O_2$ gevonden $T_k = 273 + 32,5 = 320,5$ C.

Door ANDREWS was langs experimenteelen weg gevonden $30^{\circ},9$ en later door DEWAR $31^{\circ},9$ C.

Men ziet dat door de toestandsvergelijking eene zeer omvangrijke groep van verschijnselen wordt verklaard, zoodra men met prof. VAN DER WAALS een verschijnsel *verklaard* noemt, »wanneer het bewijs is geleverd, dat het een uitvloeisel is van eene algemeen geldige physische wet.»

Zoo heeft de kinetische molecuulairtheorie, waarop in de laatste jaren misschien wel eens gesmaald is, als werkhypothese in de hand van een geniaal man, groote dingen gewrocht. Dat werken met aan

de mechanica ontleende analoga, dat zoeken naar eene mechanische voorstelling, een *mechanisme* van de inwendige energie der lichamen, mishaagde enkelen onder de natuurkundigen. Het moest voldoende zijn de wereld der verschijnselen tot eene abstractie te herleiden, voorgesteld door wiskundige symbolen, gecondenseerd in een stelsel van zoo en zooveel vergelijkingen. Wie anders deed was materialist en in 1895 meende niemand minder dan de beroemde OSTWALD het tijdstip gekomen, dat hij kon spreken van de »Ueberwindung des wissenschaftlichen Materialismus". Kan het bevreemden, dat prof. VAN DER WAALS aan het slot van zijne rede tegen de onderschatting van zijne operatie-basis, die hem zooveel overwinningen in den grooten kamp der gedachten had opgeleverd, in verzet kwam? Zeker, de energetische beschouwingen hebben óók bijgedragen tot de ontwikkeling der wetenschap; maar de Proteus Energie wringt zich in zooveel bochten en doet zich zoo veelvormig voor, dat hij dikwijls aan het onderzoek ontsnapt en geen MENELAÏS bij machte is om hem vast te houden en tot spreken te dwingen.

Materialismus! Het epitheton wetenschappelijk, als pleister op de wond, kan nauwelijks goedmaken, wat er voor velen bedenkelijks in den naam ligt. De geschiedenis echter zal over deze materialisten richten. Toen in 1822 FOURIER's klassiek werk »*Théorie analytique de la Chaleur*" in het licht verscheen, stond er het volgende in te lezen: »Quelle que soit l'étendue des théories mécaniques, elles ne s'appliquent point aux effets de la chaleur. Ils composent un ordre spécial de phénomènes qui ne peuvent s'expliquer par les principes du mouvement et de l'équilibre."

Stel naast deze uitspraak het werk van MAXWELL, CLAUDIUS, VAN DER WAALS. Maar desalniettemin schrijft OSTWALD in 1895, dat het in geen enkel fysisch proces, zooals een warmte-proces, »gelukt is den feitelijken toestand door een corresponderend mechanisch stelsel zoodanig voor te stellen, dat er geen rest overbleef". Levert dan de zuiver energetische beschouwing geen spoor van onverklaarde rest op, geen spoor van »Widerspruch"? Vooreerst »es irrt der Mensch, so lang er strebt!" De geschiedenis der wetenschap heeft heel wat menselijke dwalingen geboekt en ik vrees, dat ook een volbloed »Energetiker" onder deze natuurwet valt. Maar van den anderen kant is de geschiedenis rijk aan voorbeelden van gewaande dwalingen, die bij nader onderzoek bleken geen dwalingen te zijn. Menige »Widerspruch" of afwijking loste zich bij nader onderzoek op en de »uitzondering"

bevestigde den regel. »Le mot exception est antiscientifique” placht CLAUDE BERNARD te zeggen. Stond een feit of eene voorstelling eenmaal bij hem vast, dan was dat »un fait pour jamais acquis à la science” en hij liet zich door eene zoogenoemde »uitzondering” het spoor niet bijster maken.

Zoo heeft ook prof. VAN DER WAALS op zijn weg reeds meer dan eene uitzondering ontmoet, waarvan enkele reeds zijn opgelost in de harmonie van het geheel; terwijl andere nog wachten op den gelukkigen inval, die ze in het kader van de algemeene wet zal inlijven.

Durch Berg'und Thäler ist der Weg geleitet;
 Hier ist der Blick beschränkt, dort wieder frei,
 Und wenn der Pfad sacht in die Büsche gleitet,
 So denket nicht, dass es ein Irrthum sey;
 Wir wollen doch, wenn wir genug geklommen,
 Zur rechten Zeit dem Ziele näher kommen.

De energetiek bewijst groote diensten en is een goede gids gebleken in tal van vraagstukken; maar zij is eene mathematische abstractie. Zelfs een geest als MAXWELL, die in hooge mate het vermogen bezat door middel van wiskundige symbolen te denken, gevoelde zich daardoor niet bevredigd. De behoefte aan aanschouwelijkheid, aan zinnelijke voorstellingen was bij hem zoo groot, dat hij voortdurend naar modellen zocht, die zijne wiskundige abstracties moesten verzinnelijken. Zulk eene verzinnelijking is ook de atomistisch-mechanistische beschouwing, die daarbij herhaaldelijk gebleken is, niet minder dan de energetiek, een goede gids in den doolhof der verschijnselen te zijn.

Den tweeden dag van ons verblijf te Amsterdam behandelde prof. SISSINGH de theorie van een verschijnsel, dat den inhoud had uitmaakt van de dissertatie van dr. VAN DER LEE: »Invloed van den druk op de kritische mengtemperatuur”, welk verschijnsel daarna door den spreker proefondervindelijk gedemonstreerd werd.

Het ligt niet aan prof. SISSINGH, wiens heldere en fraaie uiteenzetting van het vraagstuk algemeen bewonderd werd, dat eene behandeling van het onderwerp in den trant van den spreker hier geen plaats vindt.

Het onderwerp is een uitvloeisel van de denkbeelden van prof. VAN DER WAALS, die zich ontwikkeld hebben uit eene voortgezette studie van de toestandsvergelijking.

Bekend is, dat eene zelfde stof, bijv. water, bij dezelfde temperatuur

en drukking in twee verschillende toestanden of »phasen» kan bestaan, namelijk als vloeistof en als gas (damp). Boven eene zekere temperatuur, de kritische, is bij elken druk slechts ééne phase bestaanbaar. Dit alles ligt, zooals boven is gebleken, in de toestandsvergelijking opgesloten. Hoe is nu de toestand bij mengsels van twee stoffen?

Ook voor dit geval heeft prof. VAN DER WAALS eene toestandsvergelijking afgeleid, die saamgestelder is dan de vorige; want de verhouding, waarin de beide stoffen gemengd zijn, is van invloed op de grootheden a en b . Voor deze grootheden moet dus eene vergelijking worden opgesteld, waarin zij voorkomen als afhankelijk (functie) van zekere grootheid x , die de verhouding voorstelt tusschen het aantal moleculen van de tweede der samenstellende bestanddeelen en het gezamenlijke aantal moleculen van beide.

»Bij de theorie voor een enkele stof was te vinden geweest: 1^o een betrekking tusschen druk, volume en temperatuur, en 2^o een regel omtrent de phasen, gelijktijdig bestaanbaar.

»Ditzelfde zal ook bij de theorie van twee stoffen het geval moeten zijn; maar daarbij krijgt het tweede gedeelte, het vinden van regels voor de coëxisterende phasen, een betrekkelijk grooten omvang» (v. D. WAALS, *Versl. K. A. v. W.* 3,6 p. 164). Het hierop volgende wiskundig onderzoek kan hier onmogelijk worden medegedeeld. Alleen dit zij nog vermeld, dat, aangezien het overgaan van stof van de eene phase in de andere gebonden is aan veranderingen in de vrije energie, het zoeken naar de voorwaarden van het moleculair evenwicht neerkomt op het bepalen van de voorwaarden, waaronder eene zekere grootheid, die de vrije energie insluit, een minimum wordt. Nu voert de wiskundige ontwikkeling tot de volgende uitkomst:

Neem 3 onderling loodrechte coördinaten-assen, waarop respectievelijk worden uitgezet de drie veranderlijken: Vrije energie, Volumen (V), mengverhouding (x) d. i. van een mengsel bestaande uit $1-x$ gram-moleculen van het eerste en x van het tweede bestanddeel. Wij noemen deze 3 assen de V -as, de x -as en, daar de vrije energie door het symbool Ψ wordt voorgesteld, de Ψ -as. De punten in de ruimte, welke coördinaten de bestaande betrekking tusschen V , x en Ψ uitdrukken, liggen op een vlak, dat den naam van Ψ -vlak draagt.

Het Ψ -vlak stelt de vrije energie voor, die bij eene bepaalde temperatuur wordt uitgedrukt in het moleculair volumen V van het mengsel en de mengverhouding x .

Het Ψ -vlak kan verschillende gedaanten hebben, waarvan de

modellen tot verduidelijking van de voordracht aanwezig waren. Aan een dezer modellen, nader door eene teekening toegelicht, demonstreerde prof. SISSINGH een tweetal plooiën op het oppervlak, de dwarsplooi, in de richting van de x-as en de lengteplooi, waarvan de richting evenwijdig aan de V-as is. De physische beteekenis van deze plooiën is deze. De punten van de dwarsplooi, die een zeker raakvlak gemeen hebben, geven de gelijktijdig bestaande damp- en vloeistofphasen aan; de punten van de lengteplooi, die een zeker raakvlak gemeen hebben, geven de vloeistofphasen aan, die met elkaar in moleculair evenwicht kunnen zijn.

De lengte-plooi heeft betrekking op het bestaan van vloeistoffen, die slechts gedeeltelijk in elkander oplossen. Zoo is het bijv. gesteld met aether en water. Vermengt men deze beide vloeistoffen, dan ontstaan er onder zekere omstandigheden twee goed gescheiden vloeistoffen, waarvan de eene water kan genoemd worden, waarin een weinig aether is opgelost en de andere aether, waarin water is opgelost. Er zijn dus twee vloeistofphasen aanwezig, die echter, bij verhooging van temperatuur, tot elkander naderen, om bij eene bepaalde temperatuur in ééne enkele vloeistofphase over te gaan. De temperatuur, waarbij de beide vloeistofmengsels eene zelfde samenstelling of mengverhouding krijgen, heet de *kritische meng-temperatuur*.

Beneden de kritische mengtemperatuur mengen de twee onvolkomen in elkaar oplosbare vloeistoffen zich bij elke bepaalde temperatuur slechts in ééne bepaalde mengverhouding; boven de kritische mengtemperatuur vermengen zij zich in alle verhoudingen.

Er zijn ook stoffen gevonden, die omgekeerd beneden zekere temperatuur in elke verhouding kunnen gemengd worden, terwijl zij daarboven in twee phasen gesplitst worden.

Volgens prof. VAN DER WAALS moest echter niet alleen de temperatuur, maar ook de drukking bij kritische verschijnselen der menging betrokken zijn.

Dr. VAN DER LEE deelt in zijn bovengenoemd proefschrift het door hem gedane onderzoek mede op een mengsel van phenol en water en vond overeenstemming tusschen zijne waarnemingen en de wiskundige ontwikkelingen gebouwd op de theorie van het Ψ -vlak van VAN DER WAALS.

Uit dit onderzoek is gebleken, dat de kritische mengtemperatuur bij vergrooting van de drukking verandert.

De proefondervindelijke demonstratie van het verschijnsel door prof.

SISSINGH was hoogst belangwekkend. Een paar bijzonderheden mogen volstaan om een denkbeeld te geven van het vernuft, dat zich in het overwinnen van verschillende experimenteele moeilijkheden ten toon spreidt.

Om het mengsel water-phenol op eene vaste temperatuur te houden werd gebruik gemaakt van de vastheid van het kookpunt van alcohol. Het mengsel bevond zich in een bad van kokenden alcohol. Om het voorts in zijne macht te hebben de temperatuur te veranderen, was de ruimte, waarin de alcohol kookte, met eene luchtpomp verbonden, zoodat de drukking, waaronder het koken plaats had, en dus ook de temperatuur, naar willekeur kon geregeld worden.

Eene andere vernuftige inrichting was de roertoestel volgens het stelsel VAN ELDIK. In het mengsel bevond zich een glazen capillair staafje, waarin eene gemagnetiseerde naald was gesmolten, vergelijkbaar met de staafjes in den maximum-minimum thermometer van SIX. Rondom de mengbuis kon eene draadklos op en neer getrokken worden, in welks solenoïde een stroom naar willekeur kon worden opgewekt en verbroken. Langs electromagnetischen weg kon dus het roerstaafje worden op en neer bewogen op elk oogenblik, dat het noodig werd geoordeeld.

De drukking, die tot ongeveer 80 atmosferen werd opgevoerd, werd geleverd door eene Cailletet-pomp.

In de nabijheid van de kritische mengtemperatuur, even er boven, ziet het mengsel er helder uit. Wordt dan de drukking vergroot en werken de omstandigheden niet tegen, dan vertoonen zich ten slotte de kritische verschijnselen, in den vorm van een wolkje of van eene witte troebeling. Loopt alles mede, dat ziet men daarna ook de splitsing van het mengsel in twee fasen optreden en er ontstaat een scheidingsvlak tusschen twee van nu af verschillende oplossingen.

Ik eindig hiermede mijne bespreking van die groep van onderwerpen, die in rechtstreeksch verband staan met het meer bijzondere studiegebied en in de eerste plaats met de beroemde toestandsvergelijking van prof. VAN DER WAALS. (Slot volgt).