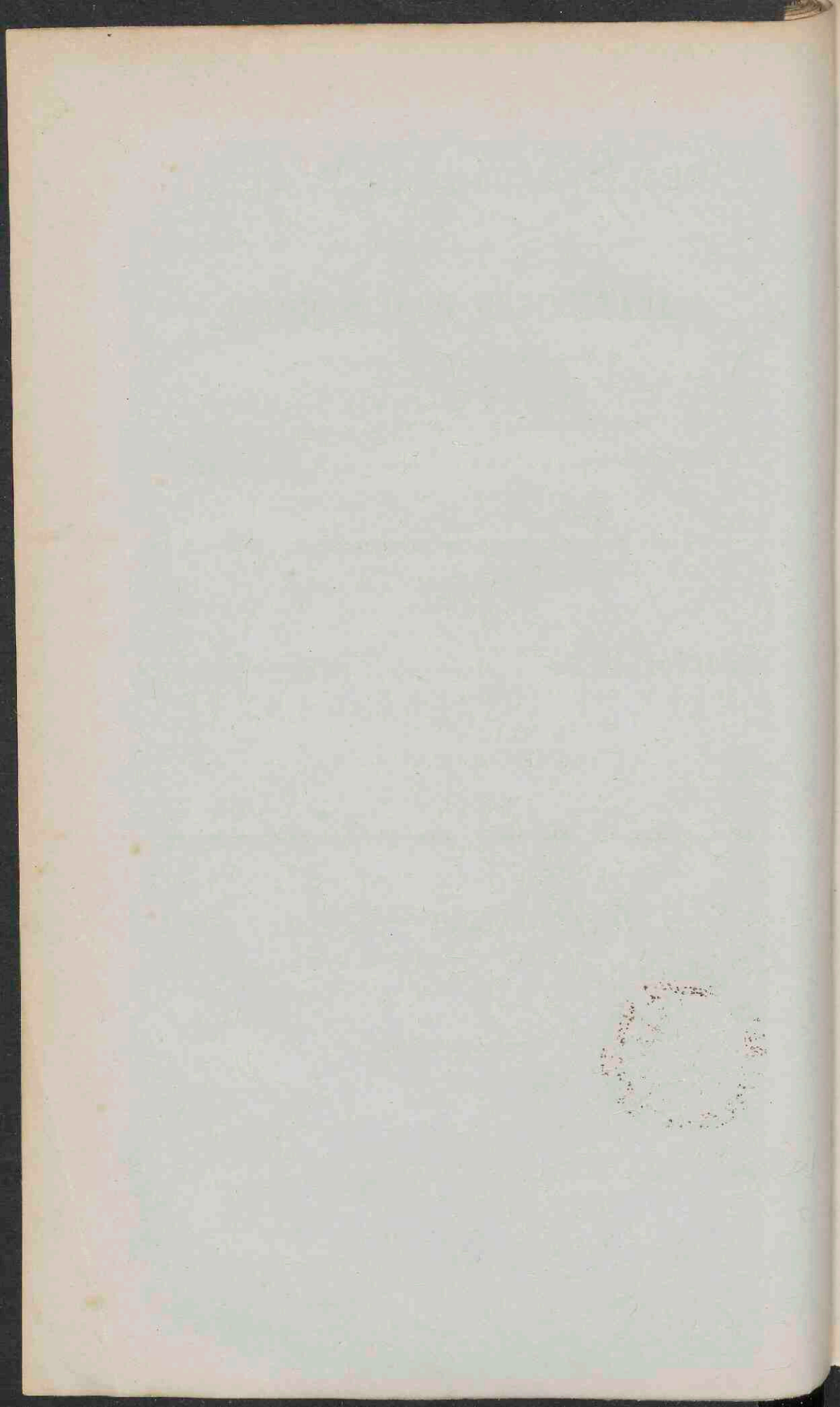




# Over specifieke warmte

<https://hdl.handle.net/1874/256221>

OVER SPECIFIEKE WARMTE.



# OVER SPECIFIEKE WARMTE.

## ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. J. I. DOEDES,

GEWOON HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAAT

EN

VOLGENS BESLUIT DER WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN

DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

TE VERDEDIGEN

op Dinsdag 13 Mei 1873, des namiddags ten 3 ure,

DOOR

Dirk Adriaan Kerkhoff,

*geboren te Werkendam.*



UTRECHT,

Stoom-Boekdrukkerij en Steendrukkerij „de Industrie.”

(K. A. MANSSEN.)

1873.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

ALBERT EINSTEIN

1905

PHYSICS

PH.D. THESIS

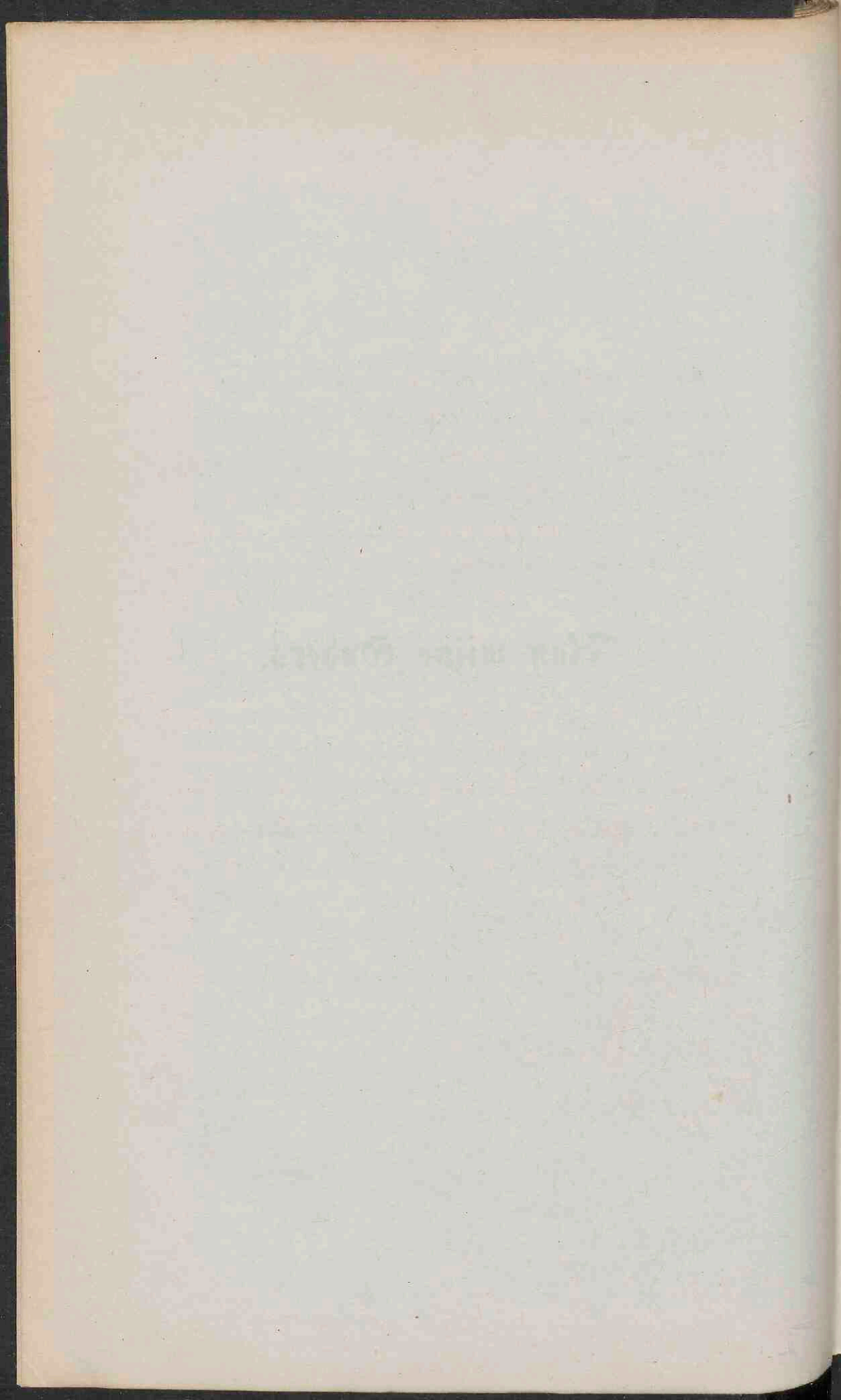
ON THE ELECTRODYNAMICS OF MOVING BODIES

BY ALBERT EINSTEIN

1905



Van mijne Ouders.



*Bij het eindigen van mijn academischen loopbaan is het mij een behoefte mijn proefschrift te doen voorafgaan door een kort woord van dank aan allen die tot mijne wetenschappelijke ontwikkeling hebben medegewerkt.*

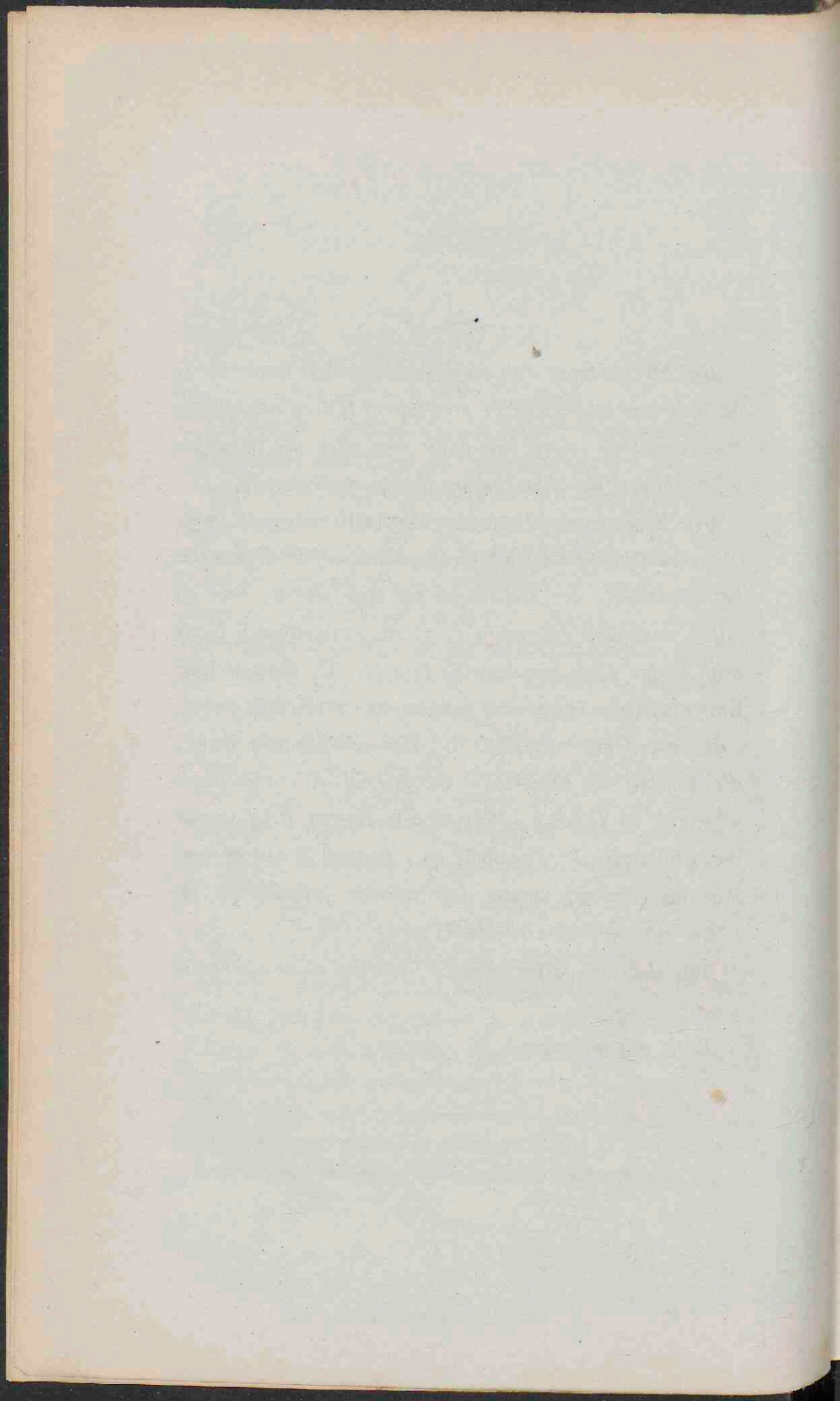
*Gij Hooggeleerde Promotor, BUIJS BALLOT, die mij, ten allen tijde, en bij het vervaardigen mijner dissertatie het allermeest, zoo welwillend ter zijde stondt, hebt op mijne dankbare erkenning de eerste aanspraken; U zij mijn innige dank hier openlijk betuigd. U, Hooggeleerde GRINWIS, wien ik om uw aangenaam en degelijk onderwijs zooveel ben verplicht, U, Hooggeleerde VAN REES, die ook mij zoo bereidwillig uw privaat onderwijs deedt genieten, en U allen, Hooggeleerde Heeren Professoren der Philosophische Faculteit, wier leiding ik niet te veel kan waardeeren, mogen deze weinige woorden U de toeken zijn der erkentelijkheid.*

*Ten stotte gij mijne vrienden, ontvangt mijne afscheidsgroet!*

*Blijft mij gedenken!*

---





## INLEIDING.

---

Warmtehoeveelheden hebben de leer van het behoud van het arbeidsvermogen van den hemel naar de aarde gebracht, zooals SOCRATES zeide. Die wet toch werd in de mechanica gehuldigd, maar nu vond men dat bij physische werkingen waar kracht verloren ging, snelheid scheen te ontbreken en daarentegen warmte of elektriciteit optrad, terwijl bij het ontstaan van warmte veelal merkbaar kracht was aangewend. Daarom zocht men die snelheid in de beweging der kleinste deeltjes, als die heetten warm te worden, eerst minder duidelijk toen duidelijker. Dan moest echter ook eene bepaalde hoeveelheid warmte voldoen aan een bepaalde hoeveelheid verloren beweging, en het werd meer en meer de moeite waard, om wat DULONG en PETIT aan het licht hadden gebracht juister te waardeeren. Daarbij kwam dat ook de scheikunde naar warmtebepalingen verlangde. BUYS BALLOT was vooral door de ontleding van  $H_2O$  door  $Fe$ , van  $Fe_2O_3$  door  $H$  en door de omstandigheid, dat op lagere temperatuur  $H_2$  geoxydeerd wordt en op hoogere weer het  $O$  verliest, tot de voorspelling en verklaring van de dissociatie gekomen, op grond van beweging der warmte en had naar aanleiding daarvan aangegeven, welke omstandigheden in acht moesten genomen worden, om de bij scheikundige werkingen ontwikkelde warmtehoeveel-

heden te waardeeren, sommige besluiten van HESS en ANDREWS weersprekende. Naderhand heeft BERTHELOT veel goeds in dit opzicht geleverd en werden dan ook de bepalingen van FAVRE en SILBERMAN, ANDREWS en in den laatsten tijd vooral van THOMSEN te voorschijn geroepen door de begeerte om de voorstellingen, aangaande de wijze waarop de warmte werkt, te toetsen.

Zoo zijn dan warmtemetingen van overwegend belang voor schei- en natuurkunde en moet elke geringe bijdrage welkom zijn, die de wijze van onderzoek of de gevolgtrekkingen daaruit toelicht.

Wij willen de methoden van onderzoek vermelden voor zoover die na de dissertatie van J. ZAALJER Az. Leiden 1867 verbeterd zijn, voorts kortelijk de heerschende algemeene opvatting in breede trekken aangeven, en eindelijk mededeelen in hoever wij door de waarnemingen en theorie tot juistere onderscheiding zijn gekomen van hetgeen in de kleinste deelen der lichamen bij verwarming voorvalt.

De verdeeling is :

- I. Methode ter bepaling der specifieke warmte.
  - a. In vasten en vloeibaren toestand.
  - b. In gasvormigen toestand.
- II. Algemeene omstandigheden, wier invloed op de spec. warmte vermoed of erkend was.
- III. Pogingen die gedaan zijn om de werking der warmte in verschillende soorten te onderscheiden en ieder daarvan te waardeeren.
- IV. Verhouding der beide spec. warmten bij constante drukking en bij constant volume.

## I.

### a. Methode ter bepaling der specifieke warmte van lichamen in vasten en vloeibaren toestand.

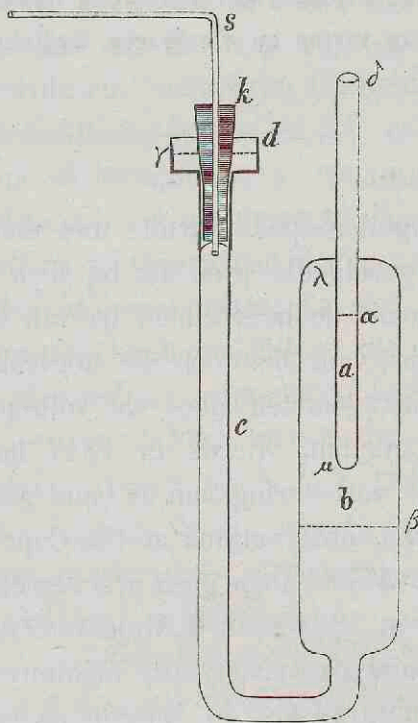
De bepaling der spec. warmte met den ijscalorimeter van BUNSEN geschiedt, even als bij dien van LAVOISIER en LAPLACE, uit de hoeveelheid ijs van  $0^{\circ}$ , welke overgaat in water van  $0^{\circ}$ ; doch die hoeveelheid gesmolten ijs wordt hier gemeten door de volume vermindering van ijs bij smelten. Reeds in 1847 heeft <sup>1)</sup> sir JOHN HERSCHEL die verbetering aan de hand gedaan in de »Results of Astron. observations at the Cape of Good Hope (Appendix p. 447)» doch geen proeven er mee genomen. Nog vroeger in 1834 heeft R. HERMANN <sup>2)</sup> die aangegeven in den 3<sup>en</sup> band der »Nouveaux mémoires de la Société imper. des naturalistes de Moscou en ook in dien zin een instrument vervaardigd en daarmee enkele proeven genomen, echter de voorkeur gevende aan de mengings-

1) Prof. ANDREWS. Pogg. Ann. bd. 142 pag 320.

2) KOPP. Liebigs Ann. Suppl 3, pag. 8 noot. C. BOHN. Pogg. Ann. bd. 142, pg. 618.

methode. Eindelijk meldt Dr. A. CRUM BROWN in de »Proceedings of de Royal Society of Edinburgh Session 1870—71, dat hij bezig is een instrument te vervaardigen, waarvan hij de teekening geeft, berustende op hetzelfde principe en met het doel daarmede de hoeveelheid warmte te meten, die bij chemische werkingen vrij wordt.

De ijscalorimeter van BUNSEN is op de volgende wijze samengesteld: <sup>1)</sup>



Een glazen buisje *a* is ingesmolten in een cilindervormig glazen vat *b*, dat doorloopt in een tweemaal omgebogen buis *c*, aan welker eind een ijzeren ring *d* bevestigd is. Het binnenste vat *a* wordt van  $\alpha$  tot  $\mu$ ,

1) Pogg. Ann. bd. 141.

het buitenste  $b$  van  $\lambda$  tot  $\beta$  met uitgekookt water gevuld; de rest van  $b$  en ook  $c$  met uitgekookt kwik tot het niveau  $\gamma$ . Het water in  $b$  wordt nu door afkoeling tot een ijscylander gemaakt, die vat  $a$  insluit en het gehele instrument in zuivere sneeuw geplaatst, totdat alles de temp.  $0^\circ$  heeft aangenomen. Dan wordt een kurk, waardoor een fijn verdeeld, rechthoekig omgebogen buisje  $s$  gaat, in het uiteinde van  $c$  gedrukt, zoodat de verdeelde buis zich met kwik vult. De te onderzoeken stof wordt nu in damp van kokend water verhit, snel in  $a$  gedompeld en dit met een kurk van de buitenlucht afgesloten. Uit het aantal schaaldeelen, dat de kwikdraad in  $s$  teruggaat, berckent men de spec. warmte.

Om de hoeveelheid warmte te kennen, die bepaald wordt door het 1 schaaldeel terugtrekken van den kwikdraad, heeft men de volgende redenering. Zij  $g$  het gewicht in grammen van den kwikdraad, die  $T$  gecorrigeerde schaaldeelen bij temp.  $t$  inneemt,  $s_q$  het spec. gewicht van kwik,  $a$  zijn uitzettings coefficient zoo is het volume van 1 schaaldeel

$$v = g \frac{(1 + at)}{s_q T} \text{ cub. c. m. . . . . (1)}$$

Zij verder  $s_e$  het spec. gew. van ijs,  $s_w$  dat van water, beide bij  $0^\circ$ ,  $p$  het gewicht gesmolten ijs overeenkomende met 1 schaaldeel dan is:

$$\frac{1}{s_e} - \frac{1}{s_w} = \frac{p}{v}$$

waaruit:

$$p = \frac{v \cdot s_w \cdot s_e}{s_w - s_e} \text{ gram . . . . . (2)}$$

Het met  $T$  schaaldceelen overeenkomende gewicht gesmolten ijs is dus:

$$c = p T . . . . . (3)$$

en de daartoe noodige warmte, als  $l$  de latende smelttingswarmte van ijs voorstelt

$$W = p l T . . . . . (4)$$

Daar de getallen, die door verschillende physici voor het spec. gew. van ijs bij  $0^\circ$  gevonden zijn zeer niteenloopen, tusschen een min. 0,905, en een max. 0,95, zoo heeft BUNSEN dit eerst zeer nauwkeurig bepaald, op volgende wijze: Van een U vormige buis werd de eene arm toegesmolten; het bovenste gedeelte van den gesmolten arm met uitgekookt water, het overige en de andere arm met uitgekookt kwik gevuld. Het water werd nu tot een ijscyliner gemaakt, en alles in sneeuw tot de temp.  $0^\circ$  gebracht. De open arm werd nu gesloten door een kurk, waardoor een dubbel omgebogen buisje waarvan het buitenste eind in een bakje met kwik reikte. Nu werd het ijs gesmolten tot water van  $0^\circ$  en het gewicht kwik  $G_q$  bepaald dat uit het bakje in de buis was overgegaan. Zij  $G_w$  het gew. water in de U vormige buis zoo heeft men:

$$\frac{G_q}{s_q} + \frac{G_w}{s_w} = \frac{G_w}{s_e}$$

waaruit:

$$s_e = \frac{G_w s_w}{G_w + \frac{s_w}{s_q} G_q}$$

Als gemiddelde waarde uit 3 proeven vond BUNSEN

$$s_e = 0,91674.$$

De latente smeltingswarmte werd door den calorimeter gegeven  $l = 80,025$ .

De zeer kleine fout, die ontstaan kan door het cenige schaaldeelen voortgaan van den kwikdraad door uitwendige oorzaken, (1 tot 3 deelen in het uur) elimineert men aldus: men noteert vóór de proef elke 30 min. den stand van den kwikdraad; zij nu de verplaatsing in  $m_0$  min.  $\tau_0$  schaaldeelen zoo is de verplaatsing per min.  $\frac{\tau_0}{m_0}$ . Zij verder  $M_0$  de tijd en  $Q_0$  de stand des draads op het oogenblik van het inwerpen der te onderzoeken stof in  $a$ ,  $M_1$  en  $Q_1$  dezelfde één uur later,  $\frac{\tau_1}{m_1}$  de verplaatsing per min. door uitw. oorzaken na de proef, dan is  $\frac{1}{2} \left( \frac{\tau_0}{m_0} + \frac{\tau_1}{m_1} \right)$  de gem. verplaatsing per min. door vreemden invloed, en dus  $\frac{1}{2} (M_1 - M_0)$   $\left( \frac{\tau_0}{m_0} + \frac{\tau_1}{m_1} \right)$  de gheele verplaatsing hierdoor. Het aantal schaaldeelen dat de kwikdraad door de aangebrachte warmte terug gaat is dus:

$$T = (Q_1 - Q_0) \pm \frac{1}{2} (M_1 - M_0) \left( \frac{\tau_0}{m_0} + \frac{\tau_1}{m_1} \right). \quad (5)$$

Vooraf bepaalt men nu het aantal schaaldeelen, overeenkomende met de hoeveelheid warmte, die 1 gram water afgeeft bij afkoeling van  $4^\circ$  tot  $0^\circ$ .

Stelt men dit aantal voor door  $W_w$ , dan vindt men de spec. warmte der onderzochte stof



$$S = \frac{T}{W_w G t} \dots \dots \dots (6)$$

hierin is  $G$  het gewicht in gr. der stof en  $t$  de kooktemperatuur van water bij den heerschenden barometerstand.

Moet de spec. warmte bepaald worden van vloeistoffen of van zulken, die door aanraking der lucht veranderen, dan kan men ze in een licht glashulsel doen; en is de stof, met of zonder glashulsel, spec. lichter dan water, zoo kan men ze bezwaren met een platinadraad;

orm. (6) verandert dan in

$$S = \frac{T}{t} - \frac{(W_g G_g + W_p G_p)}{W_w G} \dots \dots (7)$$

hierin zijn  $G_g$  en  $G_p$  de gewichten der gebruikte hoeveelheden glas en platina,  $W_g$  en  $W_p$  het aantal schaaldeelen overeenkomende met de hoeveelheid warmte, die 1 gram van die stoffen afgeeft bij afkoeling van  $1^\circ$  tot  $0^\circ$ . Deze worden even als  $W_w$  eens en voor goed bepaald.

Twee groote voordeelen van dezen calorimeter, die de gevoeligheid van dien van FAVRE en SILBERMAN met de zekerheid van dien van LAPLACE vereenigt en beider fouten vermijdt, springen dadelijk in 't oog:

1. Men kan de spec. warmte bepalen van stoffen, waarvan men slechts een zeer kleine hoeveelheid heeft 0,3 tot 4 gram. Een messing gewichtje, onder de tong verwarmd (tot  $37^\circ$ ), in de vloeistof in  $a$  gedompeld geeft reeds eene verplaatsing des kwikdraads van 5 schaaldeelen. Hierdoor heeft BUNSEN de spec. warmte kunnen bepalen van enkele stoffen, waarvoor die, wegens de moeielijkheid de noodige hoeveelheid chemisch zuiver te verkrijgen, nog niet bekend was.

2. Al de warmte die het verhitte lichaam afgeeft, wordt zonder verlies tot smelten van ijs gebruikt, en dus in rekening gebracht. De kleine hoeveelheid stof verwarmt het water in het benedenste gedeelte van  $\alpha$  nooit tot boven  $4^\circ$ , zoodat er altijd een laag water van  $0^\circ$ , die zeer slecht geleidt, boven staat en zoo de uitstraling naar buiten belet.

De latente smeltingswarmte wordt op de volgende wijze gevonden:

1 schaaldeel komt overeen met  $\frac{v s_e W_w}{s_w - s_e} = p$  gr. ge-

smolten ijs, en ook met  $\frac{1}{l W_w}$  gr.

zoodat:  $\frac{1}{l W_w} = p.$

waaruit:  $l = \frac{1}{W_w p}.$

De voornaamste zorg moet zijn dat het water en het kwik in den calorimeter volkomen luchtvrij zijn, terwijl daarenboven de omgevende sneeuw goed zuiver moet zijn, daar de minste onzuiverheid hiervan evenals het gebruik van zeer zuiver rivierijs, ijsvorming veroorzaakt.

De resultaten die BUNSEN verkreeg en het steeds kleiner vinden van de spec. warmte van stoffen, welke REGNAULT door de mengingsmethode nauwkeurig had bepaald, zullen later besproken worden.

Als toepassing van zijn ijscalorimeter heeft BUNSEN de spec. warmte bepaald van enkele zuivere elementen,

waarvan deze tot nu toe niet bepaald was; zoo vond hij voor:

Ruthenium . . . . .	0,0611
Calcium { . . . . .	0,1722
{ . . . . .	0,1686
Tin { allotropisch. . . . .	0,0545
{ gegoten. . . . .	0,0559
Indium { . . . . .	0,0574
{ . . . . .	0,0565

Intusschen was THOMSEN voortgegaan de mengingsmethode te verbeteren. Tot het bepalen der spec. warmte van vloeistoffen, voornamelijk van oplossingen, bediende hij zich van eene nieuwe methode<sup>1)</sup>. Deze bestaat daarin, dat de te onderzoeken vloeistof in een calorimeter van omstreeks 1000 cub. c. m. inhoud verhit wordt door de warmte, ontwikkeld bij het verbranden van een bepaald volume waterstof. De proef wordt zoo ingericht dat de temperatuur der vloeistof slechts 3° stijgt. Daar nu de verbranding plaats heeft bij constante drukking zoo is de stijging in temperatuur evenredig aan den tijd. Men kan dus hier door toepassing der Rumfordsche methode, de fout van uitstraling, wanneer de temperatuur der omgeving de gemiddelde is van die der vloeistof vóór en na de proef, geheel elimineren.

De inrichting van dezen verbrandings-calorimeter is zeer samengesteld; zoo heeft men een toestel tot ontwikkeling van waterstof, een tot reiniging hiervan; een drukregulator, een gazometer; dan den calorimeter; verder nog een toestel tot het leveren der zuurstof, en

1) Pogg. Ann. Bd. 142.

een magneto-elektrische machine tot het omroeren der vloeistof. De calorimeter heeft volgende constructie: twee concentrische cylinders van dun geel koper, waarvan de buitenste een diameter heeft 4 c. m. grooter dan de binnenste, vormen met een daarop passend deksel de buitenste omhulling; daarbinnen staat het calorimetriscb vat, omstreeks 1 liter inhoudende, vervaardigd van dun, zwaar verguld koperblik; hierin is de verbrandingskamer van verguld zilver, welke luchtdicht met het calorimetriscb vat verbonden van boven door een dun buisje met de buitenlucht correspondeert. Door andere openingen in het calorimetriscb vat gaan de thermometer en de draden van den mengingstoestel. De waterstof treedt met waterdamp verzadigd de verbrandingskamer binnen door een nauw glazen buisje met platina eind, de zuurstof iets lager door een glazen buisje. Na aflezen van den thermometer brengt men een halve minuut later de vlam in de kamer; nadat deze omstreeks  $4\frac{1}{2}$  min. gebrand heeft, wordt zij uitgedaan; een halve min. later leest men den thermometer weer af en de proef is geëindigd.

Hoe gecompliceerd de inrichting ook is, één persoon kan er gemakkelijk mede experimenteren. De nauwkeurigheid der proef hangt voornamelijk af van het zuivermeten van het verbruikte volume waterstof en de gelijkmatige toevoer hiervan in de verbrandingskamer. Deze beide voorwaarden heeft THOMSEN bijna volkomen vervuld door de ingenieuze inrichting van zijn gazometer. Deze bestaat uit twee glazen houders, die boven en beneden met elkaar communiceren door buizen, welke van verschillende kranen voorzien zijn om de stroomrichting te bepalen. Omstreeks het halve volume der

beide houders is met water gevuld. Vóór de proef wordt nu de eene houder met waterstof gevuld, en daardoor bijna al het water in den anderen gevoerd. Daarna wordt door middel der kranen het gas in den houder van den ontwikkelingsstoestel afgesloten en met den calorimeter in verbinding gebracht. Het steeds op nieuw ontwikkelende gas dringt nu onder constante drukking door een buis tot onder in den met water gevulden houder, stijgt daarin op en verdringt het water naar den met gas gevulden door een buis die zijn opening boven in dezen heeft. Daar nu het niveau-verschil der beide openingen constant is, zoo blijft ook de snelheid van uitvloeiing constant. Heeft het water een bepaald merkteeken bereikt, dan sluit men door kranen den gazometer af en het gas ontwijkt door den regulator. Bij gelijke temperatuur en barometerstand zou nu de verbranding altijd dezelfde hoeveelheid warmte ontwikkelen. Men bepaalt nu de warmte-ontwikkeling onder verschillende drukkingen en voor temperaturen niet veel van die der omgeving verschillende; de waarden hiervan berekend voor cenzelfde temperatuur en drukking blijven binnen de grenzen van 2 per mille; de bepaling geschiedt op de volgende wijze: men vult den calorimeter met 900 gram water en volvoert de proef; zijn nu  $a$  het calorisch aequivalent van den calorimeter,  $t_1$  en  $t_2$  de afgelezen temperaturen, dan is de ontwikkelde warmte

$$Q = (900 + a) (t_2 - t_1) \dots \dots (1)$$

Is nu gedurende de proef de barometerstand  $B$ , de temperatuur der waterstof  $T^\circ$ , de spanning van waterdamp

bij  $T^\circ$   $b$ , bij  $\theta^\circ$   $\beta$ , dan kan men de ontwikkelde warmte  $Q'$  bij  $\theta^\circ$  en 760 m. m. drukking vinden uit

$$Q' = \frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha \theta} \frac{760 - \beta}{B - b} Q \dots \dots (2)$$

$Q'$  wordt nu eens en voor goed bepaald.

De bij de proef ontwikkelde warmte is dus:

$$Q = \frac{1 + \alpha \theta}{1 + \alpha T} \frac{B - b}{760 - \beta} Q' \dots \dots (3)$$

Men kan nu voor verschillende waarden van  $B$  en  $T$  een tabel van  $Q$  maken.

Zij nu  $P$  het gewicht en  $C$  de spec. w. der te onderzoeken vloeistof, dan is

$$Q = (PC + a) (t_2 - t_1)$$

waaruit: 
$$C = \frac{1}{P} \left( \frac{Q}{t_2 - t_1} - a \right) \dots \dots (4)$$

Op hetzelfde principe n.l. het toevoeren aan een lichaam van een bekende hoeveelheid warmte berust de elektrische calorimeter van Jamin.<sup>1)</sup> De wet van JOULE doet de warmte kennen, die zich in een geleider ontwikkelt als er een elektrische stroom doorgaat. Men kan dus een metaaldraad als een warmtebron beschouwen; deze geeft eene hoeveelheid warmte af evenredig aan den tijd, den weerstand en aan 't quadraat van de intensiteit des strooms. Men brengt dus hier een bekende hoeveelheid warmte in het lichaam en kan dus uit de temperatuurverhooging en het gewicht de spec. warmte berekenen.

1) Comptes Rendus. Bd. 70.

JAMIN richt zijne proeven aldus in :

De calorimeter is een langwerpige cylinder van dun koper, waarom een met zijde omwonden draad van nieuw zilver, lang 8 meter en met een diameter van 0,2 m. m. gewonden is. Deze spiraal omvat den cylinder tot  $\frac{1}{3}$  van de hoogte en is door groote koperen draden met de batterij verbonden; de weerstand wordt bij elke temperatuur gemeten door een tangentenboussole.

De cylinder is met dons omgeven en besloten in een dun koperen gepolijst vat, waardoor de geleiding naar buiten zeer gering is, en alle warmte van de spiraal wordt afgegeven aan den calorimeter en de daarin bevatte vloeistof. Deze wordt omgeroerd door middel van een korfje van metaalgaas, bestaande uit twee concentrische buizen. Wil men de spec. warmte van vaste stoffen bepalen, dan plaatst men dezen in het korfje in water. Men doet nu een bekend gewicht vloeistof in den calorimeter, neemt gedurende 5 min. den thermometer waar; dan laat men den stroom 1, 2, 3, enz. min. doorgaan tot eene temperatuurverhooging van  $3^{\circ}$  à  $4^{\circ}$ , welke men afleest; daarna gaat men gedurende 5 min. de afkoeling na.

Heeft men nu met denzelfden stroom, gedurende denzelfden tijd, een gewicht P water en P' van een andere vloeistof resp  $\theta^{\circ}$  en  $\theta'^{\circ}$  in temperatuur verhoogd, zoo is als men de spec. warmte der vloeistof P' c noemt, die van water = 1 nemende:

$$(P + \pi) \theta = (P' c + \pi) \theta'$$

waaruit: 
$$c = \frac{P\theta + \pi(\theta - \theta')}{P' \theta'}$$

hierin is  $\pi$  de waterwaarde van den calorimeter. Daar de warmtetoevoer evenredig is aan den tijd, kan men de Rumfortsche methode toepassen tot correctie voor het afgeven van warmte. Men kan deze echter ook onnoodig maken door de temperatuur der omgeving gelijk aan die des calorimeters te maken. Daartoe plaatst men den calorimeter in een vat dat b. v. 20 maal zooveel vloeistof bevat als hij zelf, en verwarmd wordt door een spiraal 20maal zoo lang als die om den calorimeter. Laat men nu den stroom door beide spiralen te gelijk gaan, zoo is er (bijna) evenwicht van temperatuur.

Tot beproeving der methode bepaalde JAMIN de spec. warmte van ijzer en koper:

	JAMIN.	REGNAULT.	Vershil.
IJzer. . . . .	0,098	0,113	0,015
Koper . . . . .	0,093	0,095	0,002

Hierbij dient in aanmerking te worden genomen dat REGNAULT bij een hoogere temperatuur onderzocht.

Tot het meten der spec. warmte van water op verschillende temperaturen, bediende zich HIRN van een thermomètre-calorifère <sup>1)</sup>. Dit is een groote waterthermometer, welke zoover verhit wordt tot het water in den steel een bepaalde merkstreep bereikt heeft. Deze dompelt men dan in een bak water en laat hem afkoelen tot

1) Compt. Rend. Bd. 70.



het niveau een andere bepaalde merkstreep heeft bereikt. Uit de temperatuurverhoogingen nu, die het water in den bak bij elke indompeling, waarbij dus evenveel warmte wordt afgegeven, aanneemt, kan men de verandering der spec. warmte berekenen.

REGNAULT <sup>1)</sup> gebruikte tot hetzelfde doel een looden bol waarin een thermometer stak. Deze werd verhit, in water gedompeld en afgekoeld tot een bepaalde temperatuur. Dit wordt bij verschillende temperatuur van het water herhaald, en daarbij de spec. warmte van lood berekend. Uit de verschillende waarden, die men hiervoor verkrijgt, wordt de verandering der spec. warmte van water met zijn temperatuur afgeleid.

---

**b. Methoden ter bepaling der specifieke warmte van lichamen in gasvormigen toestand.**

---

In principe kunnen hiertoe dezelfde methoden worden aangewend, als voor den vloeibaren en vasten toestand. Dat deed men dan ook in het begin. CRAWFORD paste de mengingsmethode toe door een blikken cylinder met gas gevuld te verhitten en in een watercalorimeter te dompelen, om zoo uit de temperatuur verhooging van het water en de bekende spec. warmte van blik tot die van het gas te besluiten. LAVOISIER en LAPLACE lieten een constanten stroom verwarmd gas gaan door spiraalvormig opgerolde buizen in een ijscalorimeter, en bepaalden uit

---

<sup>1)</sup> Compt. Rend. Bd. 70.

de begin- en de eindtemperatuur van het gas en uit de hoeveelheid gesmolten ijs de spec. warmte der lucht, en vergeleken daarmede die der andere gassen, door achter-eenvolgens een ballon met gas gevuld in een vat met water van bepaalde temperatuur te plaatsen, en de tijden waar te nemen, waarin het gas een zeker aantal graden verwarmd werd. Zij stelden dan de spec. warmte der verschillende gassen evenredig aan de verwarmingstijden. Daar echter verschillende gassen verschillende geleidbaarheid <sup>1)</sup> voor de warmte bezitten, zoo vonden zij ook de spec. warmte der goede geleiders te klein in vergelijking van de minder goede. Behalve deze fout geven bovengenoemde methoden geen te vertrouwen uitkomsten, daar de hoeveelheid gas waarmede geëxperimenteerd wordt, te klein is, en dus de temperatuurverhooging of de hoeveelheid gesmolten ijs te gering, om naauwkeurig gemeten te worden, terwijl de fout hiervan dan nog geheel op de spec. warmte van het gas komt. De eersten die goede proeven namen over de spec. warmte der gassen waren DELAROCHE en BÉRARD <sup>2)</sup>, door de zwaarigheid van het kleine spec. gewicht te elimineren. Zij maakten gebruik van de mengingsmethode. In hoofdtrekken komt hunne wijze van handelen hierop neer: Een blaas, besloten in een glazen ballon, werd gevuld met gas;

1) Dat de warmte zich niet in een gas met dezelfde snelheid als die der molekulen voortplant is een bezwaar dat JOCHMANN Pogg. Ann. Bd. 108 tegen de mechanische warmte theorie heeft aangevoerd. CLAUSIUS heeft echter dit bezwaar uit den weg geruimd, Abhandlungen II. bl. 277 en komt langs mathematischen weg tot uitkomsten over de geleidbaarheid der gassen, die zeer goed overeenstemmen met die, welke MAGNUS Pogg. Ann. Bd. 112, experimenteel heeft gevonden.

2) Ann. de chimie par GUYTON DE MORVEAU etc. T LXXXV pg. 72.

dit onder constante drukking gevoerd door een buis omgeven met damp van kokend water, verder door spiraalvormig opgerolde buizen in den calorimeter naar een tweede blaas besloten in een soortgelijke ballon.

De voorraad gas overgevoerd zijnde wordt nu in omgekeerde richting bewogen door middel van daarvoor aangebrachte kranen; door herhaalde omkeering van den stroom doet dan de kleine hoeveelheid gas den dienst eener groote. De constante stroom wordt te weeg gebracht door het onder constante drukking uitvloeien van water uit een flesch van MARIOTTE, waardoor de lucht in den ballon om de blaas wordt samengedrukt. Het door den calorimeter gevoerde gas in de tweede blaas komende doet deze opzwellen, waardoor de lucht uit den tweeden ballon verdreven wordt naar een vat met water, waarvan het een deel door een kraan doet uitvloeien; uit de hoeveelheid uitgevloeid water kent men de doorgevoerde hoeveelheid gas. Tusschen de verwarmingsbuis en den calorimeter was een thermometer aangebracht. Als temperatuur van het in den calorimeter tredende gas namen DELAROCHE en BÉRARD de gemiddelde van den thermometer en van den damp.

DELAROCHE en BÉRARD bepaalden eerst de spec. warmte der verschillende gassen in verhouding tot die der lucht, daarna die der lucht, en dus ook die der overige gassen, in verhouding tot die van water.

Om tot het eerste te geraken, handelden zij op twee wijzen.

1°. Zij voerden zoolang verwarmd gas door den calorimeter, totdat deze een constante temperatuur had aangenomen, en dus evenveel warmte afgaf als ontving.

Noemt men nu:

$P$  het gewicht gas in de eenheid van tijd door den calorimeter gevoerd,

$c$  de spec. warmte daarvan,

$T$  de temperatuur van het gas bij intreden in den calorimeter,

$t$  » » » » » uittreden uit den »

(hiervoor werd de temperatuur des calorimeters genomen.)

Zij verder:

$w = a 2,7$  een constante uit de proef bepaald voor de hoeveelheid warmte door geleiding aan den calorimeter meegedeeld,  $\theta$  de temperatuur der omgeving.

Zoo is:

$$Pc (T - t) = a (t - 2,7 - \theta) \text{ voor lucht.}$$

$$P'c' (T' - t') = a (t' - 2,7 - \theta') \text{ voor een ander gas.}$$

dus 
$$\frac{c}{c'} = \frac{P'}{P} \frac{T' - t'}{T - t} \frac{t - 2,7 - \theta}{t' - 2,7 - \theta'}$$

Om nu de spec. warmte van gelijke volumina te hebben vervangt men  $\frac{P'}{P}$  door  $\frac{V'}{Vd}$ , waarin  $d$  de dichtheid van het gas aangeeft, die der lucht als eenheid aangenomen zijnde.

2<sup>e</sup>. Zij vergeleken de hoeveelheden gas, die doorgevoerd moesten worden om de temperatuur des calorimeters hetzelfde aantal graden te doen stijgen, en elimineerden den invloed der omgeving door de compensatiemethode van RUMFORD toe te passen: zoo verkregen zij de verhouding

$$\frac{c}{c'} = \frac{P'}{P} \frac{T' - t'}{T - t}$$

Voor het tweede deel van het probleem, de verhou-

ding der spec. warmte van lucht tot die van water, volgden DELAROCHE en BÉRARD drie methoden:

1<sup>e</sup>. In plaats van gas deden zij verwarmd water onder constante drukking door den calorimeter stroomen.

Zij stelden nu in formule

$$\frac{c}{c'} = \frac{P'}{P} \frac{T' - t'}{T - t} \frac{t - 2,7 - \theta}{t' - 2,7 - \theta}$$

waarin de geaccentueerden betrekking hebben op water,  $c' = 1$ .

2<sup>e</sup>. Deden zij zoolang gas door den calorimeter stroomen, totdat de temperatuur van dezen constant bleef. De hoeveelheid warmte, die nu aan de omgeving wordt afgegeven, berekenden zij uit de vermindering van temperatuur als de gasstroom ophield.

3<sup>e</sup>. Berekenen zij de spec. warmte der lucht uit de doorgevoerde gewichtshoeveelheid en de afkoeling van deze als de temperatuur des calorimeters 4<sup>o</sup> steeg.

Als gemiddelde uitkomst van deze drie methoden vonden DELAROCHE en BÉRARD voor de spec. warmte der lucht  $c = 0,2669$ .

Die der overige gassen verkrijgt men dan door dit getal te vermenigvuldigen met de boven gevonden verhoudingen, waarin dan de spec. warmte der lucht gelijk 1 te stellen is.

Hoe zorgvuldig DELAROCHE en BÉRARD hunne bepalingen ook deden, zoo waren er toch te veel omstandigheden, die de resultaten onzeker maakten. De temperatuur van het instroomend gas werd als een gemiddelde van twee temperaturen, de eindtemperatuur gelijk aan die des calorimeters genomen; de manier om het volume van het doorgevoerde gas te bepalen, en voornamelijk het vochtig

worden van het gas in de blazen, de stijfheid van de blazen zelve zijn bronnen van onnauwkeurigheid; de blazen toch zijn omringd van lucht die met water in aanraking is. Evenzoo worden andere gassen onzuiver door diffusie door den blaaswand.

Verscheidene physici hebben getracht deze bronnen van fouten te vermijden. HAYCRAFT <sup>1)</sup> gebruikte geen blazen maar gazometers, en deed daaruit, door middel van pompen, het gas door den calorimeter stroomen. Hij voerde een zelfde quantiteit van lucht en van een ander gas, beide in een gemeenschappelijken toestel verwarmd, gelijktijdig elk door één der twee gelijke calorimeters. In dit geval verhouden zich de spec. warmten als de temperatuurverhoogingen der calorimeters. HAYCRAFT verkreeg tot resultaat, dat de spec. warmte van alle gassen bij gelijk volume en gelijke drukking dezelfde is, en dus omgekeerd evenredig aan de dichtheid. Daartoe kwamen ook DELARIVE en MARCET <sup>2)</sup> door hunne proeven volgens de methode van CLEMENT en DESORMES. Later <sup>3)</sup> verkregen zij echter volgens een andere methode, voornamelijk voor koolzuur en olievormend gas, uitkomsten die na overeenstemmen met die van DELAROCHE en BERARD, waardoor hun vorig resultaat en dat van HAYCRAFT werd weerlegd.

Volgens eene geheel van de vorigen verschillende methode deden bijna gelijktijdig APJOHN en SUERMANN proeven over de spec. warmte der gassen. In hoofdzaak komt de methode van SUERMANN <sup>4)</sup> hierop neer.

1) Edinb. Phil. Transact. T. X. GILBERT Ann. Bd. 76.

2) Pogg. Ann. Bd. 10 en 16.

3) Ann. de chim. et de phys. T. 75.

4) Pogg. Ann. Bd. 41.

Door een soortgelijken gazometrischen toestel als dien van DELAROCHE en BÉRARD werd onder constante drukking een gasstroom voortgebracht. Voor een gazometer van 38 liter inhoud was ééne doorvoering voldoende; het gas opgevangen in een tweeden gazometer werd weer overgevoerd in den eersten voor een nieuwe proef. Na door geconcentreerd zwavelzuur en een lange buis met chloorcalcium goed gedroogd te zijn, werd het gas gevoerd in een omgebogen blikken buis van 22 c. m. lengte. In elken opstaanden arm van deze was een fijne Greiner'sche thermometer, zoo geplaatst dat zij niet op elkaar konden influcneren. De eerste bepaalde de temperatuur van het drooge gas; de bol van den tweeden was omgeven met batist, dat vochtig gemaakt was. Een manometer, tusschen de twee thermometers geplaatst, gaf de drukking des strooms aan. Bij de eerste proeven verkreeg SUERMANN de verdampings-koude veel kleiner dan de berekende uit de theorie van GAY-LUSSAC. De oorzaak hiervan bleek te zijn de straling van de omgeving des thermometers, (wanden van de blikken buis).

Daar deze invloed verminderde bij snellere doorvoering van gas, zoo heeft SUERMANN deze gebracht tot 50 liter in 40 minuten, het maximum dat hij bereiken kon.

De spec. warmte van het gas werd nu gevonden uit de formule

$$c = \frac{5 e' (650 - t')}{8 s (t - t') (p - e')}$$

waarin  $t$  en  $t'$  de waargenomen temperaturen,  $e'$  het spanningsmaximum van waterdamp bij  $t'^{\circ}$ ,  $p$  de barometerhoogte,  $s$  het spec. gewicht van het gas en  $650 - t'$  de latente warmte van waterdamp bij  $t'^{\circ}$ .

De getallen, welke SUERMAN vond voor de spec. warmte van atm. lucht, zuurstof, waterstof, stikstof, kooloxyde, stikstofoxydul en koolzuur, vergeleken met die, welke DELAROCHE en BÉRARD hiervoor hadden gevonden, bleken allen, uitgezonderd de beide laatsten, grooter te zijn. Van deze laatsten nu, die een spec. gewicht van ruim 1,5 hebben, werd dus bij dezelfde snelheid een grooter gewicht doorgevoerd, waardoor hier de straling der omgeving van den bevochtigden thermometer geelimineerd werd, wat bij de spec. lichter en vooral bij waterstof niet het geval was. Het temperatuur verschil ( $t - t'$ ) was hierdoor te klein en dus  $c$  te groot. Andere proeven met verminderde drukking, en daardoor vermeerderde snelheid van doorvoering, gaven geen betere resultaten, daar nieuwe bronnen van fouten zich dan opdoen. Deze methode levert dus te veel praktische bezwaren om op de uitkomsten te kunnen vertrouwen. REGNAULT <sup>1)</sup> volgde dan ook in principe de methode van DELAROCHE en BÉRARD, doch zoodanig praktisch gewijzigd, dat de fouten, die de uitkomsten van deze physici onzuiver maakten, uit den weg waren geruimd. Uit groote gashouders deed hij een constanten stroom gaan door een buis van groote lengte, spiraalvormig opgerold. Deze spiraal bevond zich in een oliebad van bepaalde temperatuur. Het daaruit tredende gas, dat nu volledig de temperatuur van het bad had aangenomen, kwam dan terstond in den watercalorimeter; deze was verdeeld in verschillende met elkaar corresponderende kamers, zoodat het gas onder intredende deze allen moest doorloopen, en bij het uittre-

1) Mémoires de l'Acad. T. 26.



den volkomen de temperatuur van het water had. Dezelfde methode volgde REGNAULT ook bij het bepalen der spec. warmte van dampen; in plaats van den gazo-meter was dan een kleine dampketel; de damp werd in het oliebad oververhit en zoo door den calorimeter gevoerd. Is nu echter de temperatuur van den calorimeter beneden het kookpunt zoo condenseert zich de damp, men moet dus de verdampingswarmte  $\lambda$  en de spec. warmte der vloeistof  $c'$  in rekening brengen; is nu  $m$  het gewicht en  $T$  temperatuur van den damp bij intreden in den calorimeter,  $\theta$  de kooktemperatuur,  $\tau$  de begin- en  $t$  de eindtemperatuur van den calorimeter, zoo vindt men de spec. warmte  $c$  van den damp uit

$$mc (T - \theta) + \lambda m + mc' (\theta - t) = M (t - \tau).$$

Door de vele hulpgrootheden is echter de zoo gevonden spec. warmte zeer onzeker, daar zich in de waarde hiervan al de waarnemingsfouten vereenigen. Beter is het twee waarnemingen te doen, waarvan bij de eene de temperatuur van den oververhitten damp zeer weinig, bij de andere zeer veel van de kooktemperatuur verschilt. De twee soortgelijke vergelijkingen dan van elkaar aftrek-kende, verkrijgt men het verschil bijna gelijk aan de warmte die de damp aan den calorimeter heeft afgege-ven, en men vindt  $c$  uit de formule

$$c = \frac{M \left( \frac{t' - \tau}{m'} - \frac{t - \tau}{m} \right) + c' (t' - t)}{T' - T}.$$

Op deze wijze heeft REGNAULT voor vele lichamen de spec. warmte in dampvormigen toestand bepaald.

JAMIN <sup>1)</sup> heeft zijn elektrischen calorimeter ook ingericht tot het bepalen van de spec. warmte van gassen en dampen. Een gasstroom komt door een glazen buis tot in een doorboorde kurk, waarin een thermometer is, die de temperatuur van het gas aangeeft. Dadelijk daarop komt het gas in een tweede glazen buis, waarin een spiraal of dradennet van metaal, waardoor de elektrische stroom gaat; het gas wordt hierdoor verwarmd, en de temperatuurverhooging bij het uittreden uit de buis door een tweeden thermometer aangegeven. Het verwarmde gas wordt nu om de proefbuis heen teruggeloid om de uitstraling te voorkomen. Zoodra de temperatuur constant geworden is neemt het gas al de warmte van de bron op.

Daar de toestel zeer klein en licht kan zijn, heeft hij weinig warmte noodig om de eindtemperatuur aan te nemen; men kan dus volgens deze methode met een kleinere hoeveelheid gas experimenteren, waardoor de moeielijkheid om een constanten stroom te verkrijgen verval, daar de gewone gazometers voldoende zijn. Daarbij is het temperatuurverschil ( $20^{\circ}$  —  $10^{\circ}$ ) hier minder groot dan bij de methode van DELAROCHE en BÉRARD ( $100^{\circ}$  —  $10^{\circ}$ ).

Dezelfde methode kan men ook bij dampen toepassen. De vloeistof wordt zoo regelmatig mogelijk gedistilleerd, en de damp door een eersten bundel draden oververhit; de temperatuurverhooging bij het passeeren van een tweeden bundel wordt als voren bepaald. De doorgevoerde damp wordt gecondenseerd en gewogen Om op

1) Compt. Rend. T. 70.

de onregelmatigheden bij het distilleren te letten moet men elke minuut waarnemen.

Een eerste bepaling gaf JAMIN de spec. warmte der lucht gelijk 0,243, dus iets grooter dan die door REGNAULT gevonden is.

## II.

Algemeene omstandigheden wier invloed op de specifieke  
warmte vermoed of erkend was.

---

Bij hunne onderzoeken over de spec. warmte van enkelvoudige lichamen in vasten toestand merkten DULONG en PETIT op, dat deze in nauw verband staat met het atoomgewicht, n. l. dat het product der spec. warmte en het atoomgewicht eene constante is<sup>1)</sup>. Deze betrekking bekend onder den naam van „wet van DULONG en PETIT” kan aldus worden uitgedrukt: de atomen der enkelvoudige lichamen hebben tot gelijke temperatuurverhooging dezelfde hoeveelheid warmte nodig. Is temperatuur een gevolg van zekere verzameling van trillingen van een stel golflengten, die bij hoogere temperatuur in een nieuw stel overgaan, waarbij behalve de oude golflengten, ook nog nieuwere van geringere lengte zijn gekomen, dan moet voor elk atoom evenveel arbeid gedaan worden en wij moeten aannemen, dat de zwaardere atomen geringere amplitude hebben dan de

---

1) Zie de tabellen in Wüllner-Lehrbuch der Experimentalphysik. Bd. III.

lichtere. Daarom stelde dan ook BUYS BALLOT, dat dissociatie eerder op lagere temperatuur zou voorkomen, indien de atomen, in eene molekule vereenigd, onderling meer in gewicht verschilden. De elementen borium, koolstof, zwavel, phosphorus en silicium stemmen met de wet van DULONG en PETIT niet overeen.

Het onderzoek naar de geldigheid van deze wet door verschillende physici, vooral REGNAULT, vindt men uitvoerig beschreven in bovengenoemd Academisch proefschrift van J. ZAAIJER. Hiernaar verwijzende, wil ik alleen nog aanhalen het slot van de verhandeling van WEBER<sup>1)</sup> over de verandering der spec. warmte van koolstof met de temperatuur. Het blijkt n. l., dat diamant (in welken allotropischen toestand koolstof de kleinste spec. warmte heeft) bij 525° aan de wet van DULONG en PETIT voldoet, indien de gevonden empirische formule nog tot die temperatuur geldig is.

WEBER zegt hierover: Man könnte das Ergebniss dieser Untersuchung für eine neue glänzende Bestätigung der Allgemeingültigkeit des DULONG-PETIT'sche Gesetzes halten; besser aber dürfte es seyn, das Gefundene als ein starkes Argument gegen die Gültigkeit dieses Gesetzes zu betrachten. Denn dieses Gesetz verliert jeden physikalischen und chemischen Werth, sobald seine Gültigkeit wesentlich von der Temperatur abhängt.

NEUMANN heeft deze wet uitgebreid tot de samengestelde lichamen; dat bij dezen zoo zij gelijk chemisch zijn samengesteld de spec. warmte ook omgekeerd evenredig is aan het atoomgewicht. Voor een reeks van 16

1) Pogg. Ann. Bd. 147.

groepen chemisch gelijk samengestelde stoffen, is deze wet onderzocht. Men zie hiervoor de tabellen in WÜLLNERS Lehrbuch der Experimentalphysik.

Voor metaallegeringen, waarvan de bestanddeelen zich verhouden als de atoomgewichten (of veelvouden daarvan) der metalen, waaruit zij zijn samengesteld, vond REGNAULT, dat op genoegzamen afstand van het smeltpunt de spec. warmte de gemiddelde is van die der bestanddeelen. Men vindt dus de spec. warmte  $c$  eener legering uit de formule

$$c = \frac{k_1 c_1 + k_2 c_2}{k_1 + k_2}$$

waarin  $k_1$  en  $k_2$  zich verhouden als de atoomgewichten (of veelvouden) der metalen; noemt men  $k_1 + k_2$ , het atoomgewicht der legering, zoo geeft de formule

$$(k_1 + k_2) c = k_1 c_1 + k_2 c_2,$$

dus, dat de atoomwarmten eener legering gelijk is aan de som van de atoomwarmten der bestanddeelen.

Een zelfde betrekking vond KOPP<sup>1)</sup> tusschen de atoomwarmte eener verbinding en die harer bestanddeelen, dat n. l. de atoomwarmte der elementen in chemische verbinding dezelfde blijft. Men moet hierbij afzien van de geldigheid der wet van DULONG en PETIT. KOPP meent, dat de reden van het niet algemeen gelden dezer wet deze is, dat de lichamen, die tot nu toe voor elementen zijn gehouden, samengesteld zijn en wel in verschillende mate. Even als de verbindingen zouden dan de elementen die dezelfde atoomwarmte hebben,

1) Liebig's Ann. 3e Suppl. Bd.

uit hetzelfde aantal elementaire atomen zijn samengesteld. Koolstof, en voornamelijk diamant, zou dus het minst samengestelde element zijn.

In den vloeibaren toestand zijn niet zulke eenvoudige betrekkingen gevonden tusschen spec. warmte en atoomgewicht. Ook bij mengsels van twee vloeistoffen laat zich niet, als bij metaallegeringen, de spec. warmte berekenen uit die der bestanddeelen.

Dit blijkt uit de proeven van BUSSY en BUIGNET<sup>1)</sup> en vooral uit die van SCHÜLLER<sup>2)</sup>. Deze laatste vergeleek de gevonden (ware) spec. warmte  $k$  met die, welke men verkrijgt uit de form.  $c = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2}{p_1 + p_2}$ , analoog aan die der legeringen, waarin  $p_1$  en  $p_2$  de gewichten der gemengde lichamen voorstellen.

Hij onderzocht mengsels van alcohol met water, zwavelkoolstof, chloroform en benzine en van de drie laatsten onderling, en vond, in overeenstemming met de proeven van DUPRÉ en PAGE, dat de spec. warmte van een mengsel alcohol en water altijd grooter is dan de uit bovengenoemde formule berekende, en zelfs voor bepaalde sterkte van het mengsel grooter dan die van water. De verhouding  $\frac{k}{c}$  is hier altijd grooter dan 1 en zeer verschillend naar gelang van de procentische samenstelling van het mengsel. Construeert men eene kromme waarvan de ordinaten deze verhoudingen voorstellen en de abscissen de procentische samenstelling aangeven, zoo stijgt

1) Compt. Rend. T. 64.

2) Pogg. Ann. Ergänzungs Bd. V.

deze snel, bereikt omstreeks bij 35% haar maximum, om van daar langzaam te dalen en evenwijdig aan de x as te loopen. Soortgelijken vorm heeft de kromme  $\frac{k}{c}$  bij mengsels van alcohol-zwavelkoolstof: maximum bij 30%.

Bij de overige door SCHÜLLER onderzochte mengsels chloroform-zwavelkoolstof, chloroform-benzine, zwavelkoolstof-benzine verschilt  $\frac{k}{c}$  zoo weinig van de eenheid, dat die verschillen aan de waarnemings-fouten kunnen worden toegeschreven en hier dus de stoffen in het mengsel hunne eigene spec. warmte behouden.

Ook van oplossingen heeft SCHÜLLER de spec. warmte bepaald; hij vond deze meestal kleiner dan de berekende, dus  $\frac{k}{c}$  meest kleiner dan 1 en afnemend bij stijgende concentratie, terwijl voor sommigen b. v. zwavelzure en salpeterzure natron bij kleine concentratie  $\frac{k}{c} < 1$ , bij grootere  $\frac{k}{c} > 1$  en dus toenemende bij stijgende concentratie.

De spec. warmte van het zout in de form. gebruikt is die van den vasten toestand. Berekent men de spec. warmte van het zout in zijn vloeibaren toestand, onder aanname dat water zijne spec. warmte in de oplossing behoudt, zoo vindt men deze soms negatief. DUPRÉ heeft het verband gezocht tusschen de warmte, die bij menging vrij wordt en de spec. warmte van het mengsel, om zoo de eene uit de andere te vinden.

In vereeniging met PAGE, mengsels van aethyl-alkohol en water onderzoekende, vond hij, dat het aantal calorien



ontwikkeld in een mengsel van 5 gram gedeeld door 3,411, gelijk is aan de ware spec. warmte verminderd met de theoretische spec. warmte. Voor mengsels van methyl-alkohol vond DUPRÉ<sup>1)</sup> de constante, waardoor gedeeld moet worden gelijk 7,9.

Het verband tusschen de spec. warmte van een mengsel en de mengings-warmte kan men door de volgende het eerst door KIRCHHOFF gegeven wetten uitdrukken.

1<sup>e</sup>. Het verschil tusschen het aantal calorien, ontwikkeld bij het mengen van bepaalde gewichten van twee stoffen, bij de temperaturen  $t$  en  $t'$  is gelijk aan het verschil van het aantal calorien noodig, om de temperatuur van het mengsel en van de beide bestanddeelen van  $t'$  tot  $t$  te verhoogen; dus

$$u - u' = \{z S - (x S' + y S'')\} (t - t')$$

waarin  $u$  en  $u'$  het aantal calorien aangeven ontwikkeld bij het mengen van  $x$  en  $y$ , en waarin  $S$ ,  $S'$  en  $S''$  respectievelijk voorstellen de spec. warmte van het mengsel  $z$  en van de bestanddeelen  $x$  en  $y$ .

2<sup>e</sup>. Wordt er meer warmte ontwikkeld bij hogere temperatuur, dan is de spec. warmte van het mengsel kleiner dan de berekende gemiddelde; en omgekeerd.

3<sup>e</sup>. De absorptie van een klein aantal calorien komt natuurlijk overeen met de ontwikkeling van een groot aantal; en omgekeerd.

DUPRÉ vond uit zijne proeven en die van anderen, dat de mengsels Aethyl-alkohol en water, Methyl-alkohol en water, Blauwzuur en water, Aethyl-alkohol en zwavel-

---

1) Pogg Ann. Bd. 148.

koolstof en de oplossingen Chloorkalium, Chloornatrium, Salpeter en Kalihydraat in water, allen met 2<sup>e</sup> overeenkomen en ook tusschen nauwe grenzen, uitgezonderd methyl-alkohol-zwavelkoolstof, met 1<sup>e</sup>.

De verklaring van het grooter of kleiner worden der spec. warmte zou kunnen gezocht worden in verandering van chemische constitutie, dissociatie en wedervereeniging bij temperatuurveranderingen. Een uitgebreide reeks van onderzoekingen over de spec. warmte van oplossingen heeft ook THOMSEN gedaan met zijn verbrandings-calorimeters. Zijne getallen wijken weinig van die van SCHÜLLER af, hetgeen zeker voor de nauwkeurigheid pleit, waarmee deze zijne proeven heeft uitgevoerd.

De spec. warmte van een lichaam is geen constante grootheid.

Zij verschilt voor een lichaam naar gelang van den aggregaattoestand, waarin dit zich bevindt; is altijd het grootst in den vloeibaren toestand, in dampvormigen steeds kleiner dan in den vasten. Dit grooter zijn in den vloeibaren toestand is zoo constant en schijnt zoodanig met de smeltingswarmte samen te hangen, dat PERSON <sup>1)</sup> voor een groot aantal lichamen (vetten, die geen bepaalde smeltingstemperatuur hebben en metalen uitgezonderd) dit uitdrukt door de formule

$$\lambda = (C - c) (r + T)$$

waarin  $\lambda$  de smeltingswarmte,  $C$  en  $c$  de spec. warmten in vloeibaren en vasten toestand en  $r$  de smeltingstemperatuur. Hij vindt  $T = 160$  en stelt hiernaar het absoluut nulpunt van temperatuur op  $- 160^{\circ}$ .

1) Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. 21 en 26.

Als de dichtheid toeneemt, vermindert de spec. warmte. Deze verandering, die echter zeer gering is, werd door REGNAULT <sup>1)</sup> aangetoond bij staal, paukenmetaal, glas en koper. Bij gassen is die verandering onmerkbaar. Grooter is de verandering der spec. warmte met de temperatuur. Bij stijgende temperatuur wordt de spec. warmte grooter; er is dus meer warmte noodig om de temperatuur van een lichaam te verhoogen van 99° tot 100° dan van 0° tot 1° en de waarde  $c = \frac{M(t - \theta)}{p(T - t)}$  verandert met T (temperatuur van het lichaam bij indompeling in den calorimeter). Men krijgt dus te doen met een gemiddelde en een ware spec. warmte. Zij  $Q_t$  de hoeveelheid warmte noodig om een lichaam (eenheid van gewicht) van 0° tot t° te verwarmen, k de spec. warmte bij 0° zoo kan men, daar de spec. warmte met de temperatuur toeneemt,  $Q_t$  voorstellen door

$$Q_t = kt + at^2 + bt^3$$

evenzoo  $Q_{t'} = kt' + at'^2 + bt'^3$

$$Q_{t'} - Q_t = k(t' - t) + a(t'^2 - t^2) + b(t'^3 - t^3)$$

waaruit  $\frac{Q_{t'} - Q_t}{t' - t} = k + a(t' + t) + b(t'^2 + t't + t^2)$ .

Deze vergelijking geeft dus de hoeveelheid warmte aan, noodig om de temperatuur van het lichaam 1° te verhoogen tusschen de grenzen t en t', gesteld dat tusschen die grenzen de spec. warmte constant is. De constanten k, a en b bepaalt men uit drie waarnemingen tusschen drie verschillende temperatuurgrenzen.

1) Ann. de chin. et de phys, Ser. III. T. 9.

Tusschen  $0^\circ$  en  $t^\circ$  is dus de gemiddelde spec. warmte

$$c_t = k + at + bt^2$$

en de ware spec. warmte  $\gamma_t$  wordt gevonden uit vergelijking

$$t c_t = \int_0^t \gamma_t dt$$

$$\gamma_t = k + 2at + 3bt^2.$$

Voor vele lichamen in vasten en vlocibaren toestand zijn de constanten  $k$ ,  $a$  en  $b$  door de proef bepaald. Bij metalen vond BÉDE steeds  $b = 0$ . De gevonden getallen zal ik hier niet opgeven, wederom hiervoor en voor de oorspronkelijke bronnen verwijzende naar genoemd academisch proefschrift van J. ZAAIJER en naar het Lehrbuch der Experim. physik van Dr. A. WÜLLNER. Alleen wensch ik nog te vermelden de onderzoekingen van den laatsten tijd over de verandering der spec. warmte van koolstof en water.

Met den ijscalorimeter van BUNSEN vond WEBER <sup>1)</sup> de gemiddelde spec. warmte van diamant tusschen  $0^\circ$  en  $200^\circ$  uit eene reeks van 33 waarnemingen, waarbij de diamant verhit werd tot 12 verschillende temperaturen, bijna regelmatig tusschen  $0^\circ$  en  $200^\circ$  verdeeld,

$$c = 0,0947 + 0,000497 t - 0,00000012 t^2$$

hieruit de ware

$$\gamma_t = 0,0947 + 0,000994 t - 0,00000036 t^2$$

De spec. warmte van diamant neemt dus snel met de

1) Pogg. Ann. Bd. 147.

temperatuur toe en is bij  $200^\circ = 0,2791$  dus driemaal zoo groot als bij  $0^\circ$ .

Twee bepalingen van graphiet, verwarmd tot  $34^\circ$  en  $100^\circ$ , gaven

$$c = 0,1167 + 0,0008 t$$

en 
$$\gamma_t = 0,1167 + 0,0016 t.$$

De vroegere bepalingen van REGNAULT gaven voor de gemiddelde spec. warmte van water

$$c = 1 + 0,00002 t + 0,0000003 t^2$$

de verandering is dus zoo gering, dat men bij de calorimetriscbe onderzoekingen zonder merkbare fout de spec. warmte van het water in den calorimeter  $= 1$  kon aannemen.

Met het oog op de anomalie, die het water bij  $4^\circ$  bezit, wat zijn uitzetting betreft, hebben PFAUNDLER en PLATTER <sup>1)</sup> de spec. warmte van water bij lage temperatuur onderzocht of ook hier in de nabijheid van  $4^\circ$  eene afwijking plaats vond. Een uitgebreide reeks proeven, volgens de mengingsmethode, gaven voor de ware spec. warmte tusschen  $0^\circ$  en  $14^\circ$

$$\gamma = 1 - 0,095524 t + 0,053564 t^2 - 0,007035 t^3 + 0,000271 t^4$$

hetgeen een minimum geeft bij  $1^\circ,25$   $\gamma = 0,9512117$ , een maximum bij  $6^\circ,75$   $\gamma = 1,1940268$ .

De openbaarmaking van deze, met zooveel zorg uitgevoerde, onderzoekingen en het daaruit te trekken besluit dat alle vroegere waarnemingen, waarbij de ge-

1) Pogg. Ann. Bd. 140.

middelste spec. warmte van water = 1 was gesteld, van onwaarde zouden zijn, verwekte groote sensatie. HIRN met zijn thermomètre-calorifère en JAMIN en AMAURY met den elektrischen calorimeter van JAMIN gingen de verandering der spec. warmte van water bepalen. HIRN <sup>1)</sup> geeft geen empirische formule, doch uit zijne proeven blijkt genoegzaam, dat er eene langzame stijging der spec. warmte met de temperatuur plaats heeft; echter eene snellere dan door bovenstaande formule van REGNAULT wordt aangegeven. JAMIN en AMAURY <sup>2)</sup> vonden tusschen 0° en 100°

$$c = 1 + 0,00110 t + 0,0000012 t^2,$$

en geene afwijking in de nabijheid van 4°.

Latere onderzoekingen van PFAUNDLER en PLATTER gaven resultaten die geheel van hunne vorigen afwijken en meer overeenkomst vertoonen met die van HIRN en van JAMIN en AMAURY. Zij vonden als oorzaak van de groote afwijkingen bij hunne eerste onderzoekingen, het verkeerd aflezen der temperatuur door kwikthermometers, daar de kwikdraad bij verandering van temperatuur achterblijft, en dus bij overgang van een warmer in een kouder had een te hooge temperatuur aangeeft voor dit laatste; in 't omgekeerd geval een te hooge.

Uit bovengemelde onderzoekingen blijkt nu voldoende, dat men tusschen ver uiteengelegen temperaturen de spec. warmte van water niet meer zonder merkbare fout gelijk 1 kan stellen. Hierin is dan ook dunkt mij de reden te zoeken, waarom BUNSEN met zijn ijscalorimeter

1) C. R. Bd. 70.

2) C. R. Bd. 70.

de spec. warmte bepalende van lichamen als zilver, zink, antimonium, zwavel en cadmium, waarvan deze door REGNAULT volgens de mengingsmethode zeer nauwkeurig gevonden was, deze steeds iets kleiner vindt. Door de hoeveelheid warmte, die een gewicht water  $G$  bij afkoeling van  $100^\circ$  tot  $0^\circ$  afgeeft, gelijk  $100 \times G$  calorien te nemen, verkrijgt BUNSEN zijne waarde  $W_w$  te groot. Deze waarde toch wordt gevonden uit formule

$$W_w = \frac{T}{t} - \frac{(W_g G_g + W_p G_p)}{G}$$

$G$  moet hier, daar de spec. warmte van water met de temperatuur toeneemt, in de formule vervangen worden door  $G(1 + a t + b t^2)$ , waardoor de waarde  $W_w$  kleiner wordt.

Brengt men deze kleinere waarde nu in de formule die de spec. warmte der onderzochte stof aangeeft,

$$S = \frac{T}{W_w G t} \text{ of } S = \frac{\frac{T}{t} - (W_g G_g + W_p G_p)}{W_w G}$$

zoo wordt deze  $S$  grooter.

Daar bij REGNAULT de temperatuur van het water in den calorimeter slechts van  $2^\circ$  tot  $20^\circ$  rijst, heeft hier het aannemen, dat de spec. warmte van water constant = 1 is, minder invloed.

Hier doet zich nu echter een nieuw bezwaar op, n. l. het meten van temperaturen door kwikthermometers. Dr. J. BOSSCHA JR. <sup>1)</sup> heeft uit de proeven van REGNAULT, over de schijnbare uitzetting van het kwik af-

1) Archives Neerlandaises. T. IV. pg. 167 et 197.

geleid, dat kwikthermometers een verschillende gang hebben naar gelang van de glassoort waaruit zij zijn gemaakt. Hij vond dat bij  $50^{\circ}$  sommige (van kristal)  $0,^{\circ}2$  te laag, anderen (van gewoon glas)  $0,^{\circ}3$  te hoog wijzen, en dat dus twee thermometers, volgens de gewone regels vervaardigd, met nauwkeurig gecalibreerde buizen en waarvan de punten  $0^{\circ}$  en  $100^{\circ}$  met de meeste zorg zijn bepaald, tusschen  $0^{\circ}$  en  $100^{\circ}$  een halven graad kunnen uiteenloopen.

Bij een thermometer van kristal hebben de schaal-deelen tusschen  $50^{\circ}$  en  $100^{\circ}$  een mindere waarde dan tusschen  $0^{\circ}$  en  $50^{\circ}$ ; bij een thermometer van glas omgekeerd. Dit kan een niet te verwaarloozen invloed hebben op de bepaling der spec. warmte. Hier toch wordt het temperatuurverschil van het afkoelende lichaam met een te kleine maat, de temperatuurverhooging van het water in den calorimeter met een te groote eenheid gemeten bij het gebruik van een kristallen kwikthermometers. Daar nu REGNAULT bij zijne onderzoekingen gewoonlijk van kristallen thermometers gebruik maakt, zoo zijn de door hem gevondene spec. warmten te klein.

Deze fout, die natuurlijk ook nog afhangt van het gewicht van het verhitte lichaam en van de hoeveelheid water in den calorimeter, maakt dus de gevondene waarden van BUNSEN nog meer te klein. Gemiddeld zijn de getallen van BUNSEN 1,0226 maal kleiner dan die van REGNAULT. Aannemende nu, dat er geen waarnemingsfouten in BUNSEN's getallen zijn, zoo moet de gemiddelde spec. warmte van water tusschen  $0^{\circ}$  en  $100^{\circ}$  grooter zijn dan 1,0226. De formule van JAMIN en AMAURY geeft hiervoor 1,059.



Bij enkelvoudige permanente gassen vond REGNAULT, dat de spec. warmte niet met de temperatuur verandert. Bij gassen, die aanmerkelijk van de wet van MARIOTTE-GAY-LUSSAC afwijken, vermeerderd de spec. warmte met stijgende temperatuur. Zoo vond REGNAULT, dat de gemiddelde spec. warmte van koolzuur

tusschen — 30° en + 10°	is	0,18427
» + 10° en + 100°	»	0,20246
» + 10° en + 200°	»	0,21691

Stelt men dus de gemiddelde spec. warmte tusschen 30° en  $t^{\circ}$  voor door

$$c_{30 \text{ tot } t} = a + b(30 + t) + c(30 + t)^2$$

dan vindt men	$a = 0,17838$
	$b = 0,0001459$
	$c = 0,000000036$

De ware spec. warmte bij  $t^{\circ}$  is dan

$$\gamma_t = a + 2b(30 + t) + 3c(30 + t)^2$$

waaruit bij	$0^{\circ} \gamma = 0,1870$
» »	$100^{\circ} \gamma = 0,2145$
» »	$200^{\circ} \gamma = 0,2396$

Ook bij stikstof-oxydule bleek eene vermeerdering der spec. warmte met de temperatuur plaats te hebben. De verzuinde verificatie van den kwikthermometer doet echter ook hier de resultaten onzeker zijn.

Verschillend kan ook de spec. warmte van een lichaam zijn in verschillende allotropische toestanden.

Bij Phosphorus in den gewonen en in den rooden toestand is de spec. warmte bijna dezelfde = 0,251, hoewel de soortelijke gewichten zijn 1,83 en 2,14.

Bij zwavel, die in den natuurlijken toestand in rhomben-octaëders voorkomt, gesmolten tot prismatische zwavel kristalliseert en langzamerhand weer tot octraëders overgaat, verandert met die overgangen ook de spec. warmte.

REGNAULT <sup>1)</sup> bepaalde de spec warmte van zwavel in gesmolten toestand . . . . . = 0,1844  
 twee maanden na het smelten . . . . . = 0,1803  
 twee jaar » » » . . . . . = 0,1764  
 in natuurlijk gekristalliseerden toestand. . = 0,1776

Ook de koolstof werd in verschillende toestanden onderzocht; de resultaten zijn in de volgende tabel gerangschikt.

	Houts- kool.	Gas- kool.	Natuurl. graphiet.	Hoogoven graphiet.	Diamant.	Temp. verschil.
REGNAULT . .	0,2415	0,2036	0,2019	0,1970	0,1469	8° tot 98°
DE LA RIVE en MARCET .	0,2009	—	—	—	0,1146	3° tot 14°
KOPP . . . . .	—	0,185	0,174	0,165	—	22° tot 52°
BETTENDORFF en WÜLLNER.	—	0,2006	0,1919	0,1921	0,1452	28° tot 70°

NB. In de getallen van BETTENDORFF en WÜLLNER is een correctie aangebracht voor het constant gelijk 1 aannemen van de spec. warmte van water.

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. III ser. T I.

Zij geven duidelijk aan, dat de spec. warmte van koolstof verschillend is in de verschillende allotropische toestanden. KOPP meende uit zijne getallen te moeten opmaken, dat de spec. warmte van koolstof in verschillende toestanden dezelfde n. l. die van diamant was. De grootere getallen door REGNAULT gevonden, wilde hij verklaard hebben door de warmte, die bij het nat worden vrij komt. De getallen van BETTENDORFF en WÜLLNER zijn echter met vermijding van deze fout bepaald. WEBER wijst er op, dat de verschillende waarnemers tusschen verschillende temperatuurgrenzen de spec. warmte bepaald hebben, zoodat het uiteenloopen der voor een zelfde stof gevonden spec. warmte hoogstwaarschijnlijk zijn oorzaak heeft in de vermeerdering van deze met de temperatuur, welke hij bij diamant zoo groot vond.

Evenals de stoffen in verschillenden allotropischen toestand verschillende spec. warmte hebben, zal men zulks ook vinden voor verschillende isomere verbindingen.

---

### III.

Pogingen die gedaan zijn om de werking der warmte in verschillende soorten te onderscheiden en ieder daarvan te waardeeren.

---

Wij hebben uit het experimenteel gedcelte gezien, dat de spec. warmte  $c$  van een lichaam, d. i. de hoeveelheid warmte noodig om de temperatuur van de eenheid van gewicht onder constante drukking der atmosphcer 1° te verhoogen, in 't algemeen eene functie der temperatuur is en met deze toeneemt. Alleen bij permanente gassen, die aan de wet van MARRIOTTE-GAY LUSSAC voldoen, is  $c$  eene constante. Zoo dus de hoeveelheid warmte, die eene temperatuurverhooging  $\Delta t$  teweegbrengt, door  $\Delta Q$  wordt voorgesteld, dan is:

$$c = \lim. \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{dQ}{dt}$$

Wij zullen nu met behulp van de mechanische warmte-theorie nagaan wat er geschiedt, als men een lichaam de hoeveelheid warmte  $dQ = c dt$  toevoert.

Steeds hebben wij hier de eenheid van gewicht op

't oog, waarvan wij het volume voorstellen door  $v$  (spec. volume). Daar nu de mechanische warmtetheorie ons leert, de warmte te beschouwen als een toestand van beweging der kleinste deeltjes, en dat warmte en arbeid equivalent zijn, zoo moeten wij de toegevoerde warmte terugvinden in het lichaam of als beweging, in den vorm van levendige kracht der molekulen, of als verrichten arbeid of als beide.

Beschouwen wij een lichaam als een systeem van punten die in beweging zijn en waarop in- en uitwendige krachten werken. De uitwendige krachten bestaan in een drukking loodrecht op de oppervlakte. De drukking op de eenheid van oppervlakte zullen wij noemen  $p$  (spec. drukking).

Nu heeft er bij toevoer van eene hoeveelheid warmte  $dQ$  plaats:

1<sup>e</sup>. eene vermeerdering van levendige kracht der molekulen  $dW$ ;

2<sup>e</sup>. eene verandering van de onderlinge ligging der molekulen, waarvoor de inwendige krachten moeten overwonnen worden: zij de arbeid hierbij verricht  $dI$ ;

3<sup>e</sup>. eene verandering van volume en dus een overwinnen van de uitwendige drukking, waarbij een arbeid wordt verricht  $dL$ .

Deze drie grootheden  $dW$ ,  $dI$  en  $dL$  worden gemeten door de eenheid van arbeid (kilogramm-meter); de hoeveelheid warmte  $dQ$  echter door calorïën. Zij nu  $A = \frac{1}{424}$  het warmte equivalent der arbeidseenheid, dan wordt de werking der toegevoerde warmte  $dQ$  voorgesteld door de vergelijking

$$dQ = A (dW + dI + dL) \dots \dots (1)$$

Hierbij zij opgemerkt dat bij toevoer van warmte, dus  $dQ$  positief,  $dW = 0$  kan zijn b.v. bij smelten van vaste en verdampen van vloeibare lichamen onder constante drukking; evenzoo kan  $dL = 0$  zijn, als n. l. het volume constant blijft en  $dL$  kan negatief zijn, b.v. bij verwarming van water van  $0^\circ$  tot  $4^\circ$ .

Denken wij ons het lichaam (de uitwendige krachten buiten rekening latende) in zoodanigen toestand dat de molekulen in rust zijn, dan is het zonder warmte en de inwendige krachten zijn in evenwicht. Wordt nu het lichaam tot een bepaalde temperatuur verwarmd dan zij de levendige kracht der molekulen  $W$  en de verrichte inwendige arbeid  $I$ . De som dezer beide grootheden  $W + I = U$  noemen wij met CLAUDIUS »de Energie van het lichaam.» Gewoonlijk wordt aangenomen dat de Energie van een lichaam door  $p$  en  $v$  volkomen bepaald is, zoodat

$$U = f(p, v)$$

Daar men nu de waarden van  $p$  en  $v$  bij het absoluut nulpunt van temperatuur niet kent, zoo beschouwt men alleen de verandering

$$U - U_1 = f(p, v) - f(p_1, v_1)$$

Ondergaat nu een lichaam veranderingen, doch zoodanig dat de eindwaarden van  $p$  en  $v$  gelijk zijn aan die van het begin, zoo is de totale verandering van Energie nul.

Dat deze beschouwing niet algemeen opgaat blijkt, onder anderen, uit de verwarming van water onder constante drukking van een paar graden onder  $4^\circ,2$  tot

omstreeks evenveel er boven;  $p$  en  $v$  zijn dan dezelfde in den begin- en den eindtoestand; de Energie is echter aanmerkelijk vermeerderd. U schijnt dus hier een functie te zijn van meer onafhankelijk veranderlijken dan  $p$  en  $v$  alleen.

Vervangt men nu in (1)  $dW + dI$  door  $dU$ , zoo wordt zij

$$dQ = A (dU + dL) \dots \dots \dots (2)$$

De uitwendige arbeid hangt af van de drukking en van de uitzetting. Op de eenheid van oppervlakte werkt eene kracht  $p$ , dus op de geheele oppervlakte  $O$  de kracht  $p O$ . Wordt nu elk punt van de oppervlakte eene lengte  $ds$  verplaatst in de richting tegen de kracht in, dan is de hierbij verrichte arbeid  $p O ds = O dv$ .

Bij eene eindige verandering is dan de uitwendige arbeid  $= \int_{v_1}^v p dv$ . De waarde van deze integraal hangt af van de wijze hoe  $p$  met  $v$  verandert; blijft  $p$  constant (uitzetting onder constante drukking) dan is

$$\int_{v_1}^v p dv = p (v - v_1).$$

Vergelijking (2) wordt nu

$$dQ = A (dU + p dv) \dots \dots \dots (3)$$

Hierin is  $U = f(p, v)$ ,

$$dU = \frac{dU}{dp} dp + \frac{dU}{dv} dv.$$

Stelt men nu  $X = \frac{dU}{dp}$  en  $Y = \frac{dU}{dv} + p$

dan wordt (3)  $dQ = A (X dp + Y dv) \dots \dots (4)$

Hierin zijn  $X$  en  $Y$  onbekende functien van  $p$  en  $v$ , waartusschen de volgende betrekking bestaat

$$\frac{dY}{dp} - \frac{dX}{dv} = 1 \dots \dots \dots (\alpha)$$

Het tweede lid van (4) is dus geen exacte differentiaal. Om het hiertoe te maken moet het met den integraalfactor worden vermenigvuldigd. Stelt men dezen, als een functie van  $p$  en  $v$ , voor door  $\frac{1}{S}$ , dan heeft men de betrekking:

$$\frac{d}{dp} \left( \frac{Y}{S} \right) = \frac{d}{dv} \left( \frac{X}{S} \right)$$

of 
$$S \frac{dY}{dp} - Y \frac{dS}{dp} = S \frac{dX}{dv} - X \frac{dS}{dv}$$

dus met het oog op ( $\alpha$ )

$$S = Y \frac{dS}{dp} - X \frac{dS}{dv}$$

$X$  en  $Y$  beurtelings uit deze vergelijking en uit (4) eliminerende en opmerkende, dat

$$dS = \frac{dS}{dp} dp + \frac{dS}{dv} dv$$

verkrijgt men het volgend stel aequivalente vergelijkingen

$$\left. \begin{aligned} dQ &= A (Xdp + Y dv) \\ dQ &= \frac{A}{\left(\frac{dS}{dp}\right)} (X dS + S dv) \\ dQ &= \frac{A}{\left(\frac{dS}{dv}\right)} (Y dS - S dp) \end{aligned} \right\} \dots \dots (5)$$



Uit de mechanische warmtetheorie blijkt, door beschouwingen van de veranderingen van een lichaam, die een kringloop vormen, dat de ingevoerde functie  $S$  waarschijnlijk niets anders is dan de absolute temperatuur  $T$ ,

$$S = Q(p, v) = T = a + t$$

waardoor 
$$\frac{dS}{dp} = \frac{dt}{dp} \text{ en } \frac{dS}{dv} = \frac{dt}{dv}$$

Bovenstaand stel vergelijkingen wordt dus:

$$\left. \begin{aligned} dQ &= A (Xd p + Yd v) \\ dQ &= \frac{A}{\left(\frac{dt}{dp}\right)} (Xd t + Td v) \\ dQ &= \frac{A}{\left(\frac{dt}{dv}\right)} (Yd t - Td p) \end{aligned} \right\} \dots (6)$$

Verwarmt men een lichaam bij constante drukking, dus  $dp = 0$ , dan geeft de 3<sup>e</sup> vergelijking

$$dQ = c dt = \frac{AY}{\left(\frac{dt}{dv}\right)} dt$$

$$c = \frac{AY}{\left(\frac{dt}{dv}\right)} = \text{spec. warmte bij constante drukking.}$$

Verwarmt men daarentegen bij constant volume, dus  $dv = 0$ , dan geeft de 2<sup>e</sup> vergelijking

$$dQ = c_1 dt = \frac{AX}{\left(\frac{dt}{dp}\right)} dt$$

$$c_v = \frac{AX}{\left(\frac{dt}{dp}\right)} = \text{spec. warmte bij constant volume.}$$

Men kan nog op andere wijze tot soortgelijke vergelijkingen komen, door  $U$  te beschouwen als eene functie van  $t$ ,  $p$  en  $v$ ,  $U = Q(t, p, v)$ , terwijl deze grootheden zelf de betrekking

$$f(p, v, t) = 0$$

vormen, zoodat men willekeurig twee van haar als onafhankelijk veranderlijken kan kiezen. <sup>1)</sup>

1<sup>e</sup>.  $p$  en  $v$  onafhankelijk veranderlijk

$$dQ = A (dU + pdv)$$

geeft even als vroeger

$$dQ = A (X dp + Y dv),$$

met de betrekking

$$\frac{dY}{dp} - \frac{dX}{dv} = 1.$$

2<sup>e</sup>.  $t$  en  $v$  onafhankelijk veranderlijk

geeft 
$$dU = \frac{dU}{dt} dt + \frac{dU}{dv} dv$$

---

1) Hetzelfde bezwaar van bl. 45 doet zich hier voor bij

$$U = Q(t, p, v)$$

en

$$f(p, v, t) = 0.$$

Alleen in den volkomen gastoestand kent men den vorm

$$f(p, v, t) = 0.$$

Deze wordt daar gegeven door de wet van MARIOTTE-GAY-LUSSAC

$$pv = R(a + t)$$

of

$$pv - p_0 v_0 (1 + \alpha t) = 0.$$

en, indien  $\Lambda \frac{dU}{dt} = c_1$  en  $\Lambda \left( \frac{dU}{dv} + p \right) = l$ .

$$dQ = c_1 dt + l dv$$

met de betrekking

$$\frac{dl}{dt} - \frac{dc_1}{dv} = \Lambda \frac{dp}{dt};$$

waarin dan  $c_1 =$  spec. warmte bij constant volume,  
 $l =$  latente uitzettingswarmte.

3°.  $t$  en  $p$  onafhankelijk veranderlijk

$$dU = \frac{dU}{dt} dt + \frac{dU}{dp} dp$$

$$dV = \frac{dV}{dt} dt + \frac{dV}{dp} dp$$

Stellende:

$$\Lambda \left( \frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt} \right) = c \text{ en } \Lambda \left( \frac{dU}{dp} + p \frac{dV}{dp} \right) = h$$

zoo heeft men  $dQ = c dt + h dp$

met de betrekking:

$$\frac{dh}{dt} - \frac{dc}{dp} = -\Lambda \frac{dv}{dt}$$

waarin  $c =$  spec. warmte bij constante drukking.

Uit de voor  $c$  en  $c_1$  gevonden vergelijkingen  $X$  en  $Y$  oplossende, vindt men

$$X = \frac{c_1}{\Lambda} \left( \frac{dt}{dp} \right) \quad Y = \frac{c}{\Lambda} \left( \frac{dt}{dv} \right)$$

en deze substitueerende in vergelijking

$$T = Y \left( \frac{dt}{dp} \right) - X \left( \frac{dt}{dv} \right)$$

verkrijgt men

$$\Delta T = c \left( \frac{dt}{dv} \right) \left( \frac{dt}{dp} \right) - c_1 \left( \frac{dt}{dp} \right) \left( \frac{dt}{dv} \right).$$

waaruit

$$c - c_1 = \Delta T \left( \frac{dp}{dt} \right) \left( \frac{dv}{dt} \right)$$

Zoodat het verschil der beide spec. warmten en dus  $c_1$  bekend is, als de beide partieele differentiaalquotienten  $\left( \frac{dp}{dt} \right)$  en  $\left( \frac{dv}{dt} \right)$  bekend zijn, daar men  $c$  experimenteel kan bepalen.

Voor volkomen gassen geeft de wet van MARIOTTE-GAY-LUSSAC de betrekking

$$pv = RT,$$

waarin  $R$  eene constante:  
door differenticeren (part.) komt

$$\left( \frac{dp}{dt} \right) = \frac{R}{v} \text{ en } \left( \frac{dv}{dt} \right) = \frac{R}{p}$$

zoodat:

$$c - c_1 = \Delta T \frac{R^2}{pv}$$

of

$$c - c_1 = \Delta R.$$

De wet van MARIOTTE-GAY-LUSSAC drukt slechts een grenstoestand uit, waartoe de gassen en dampen in de natuur naderen, bij hooge temperatuur en geringe drukking. Altijd echter bestaat er tusschen  $p$ ,  $v$  en  $t$  een betrekking van den vorm

$$pv = RT$$

waarin  $R$  is eene functie van  $p$  en  $t$ .

Differentieert men deze vergelijking, zoo komt, als  
1<sup>e</sup>  $v = \text{constante}$ :

$$vdp = R dt + T \frac{dR}{dp} dp + T \frac{dR}{dt} dt$$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right) = \frac{R + T \frac{dR}{dt}}{v - T \frac{dR}{dp}}$$

2<sup>e</sup>  $p = \text{constante}$ :

$$pdv = Rdt + T \frac{dR}{dt} dt$$

$$\left(\frac{dv}{dt}\right) = \frac{1}{p} \left(R + T \frac{dR}{dt}\right).$$

Deze waarden der partieele differentiaalquotienten  
 $\left(\frac{dp}{dt}\right)$  en  $\left(\frac{dv}{dt}\right)$  substitueerende heeft men

$$c - c_1 = \frac{\Delta T}{P} \frac{\left(R + T \frac{dR}{dt}\right)^2}{v - T \frac{dR}{dp}}$$

of

$$c - c_1 = A \frac{\left(R + T \frac{dR}{dt}\right)^2}{R - p \frac{dR}{dp}}$$

Voor enkele gassen heeft SCHROEDER VAN DER KOLK, uit de proeven van REGNAULT over de afwijkingen van de wet van MARIOTTE-GAY-LUSSAC, de afhankelijkheid van  $R$  op bepaalde temperaturen van de drukking, en onder bepaalde drukking van de temperatuur afge-

leid, zoodat men daar ook de partieele differentiaal-quotienten  $\frac{dR}{dp}$  en  $\frac{dR}{dt}$  uit kan vinden. Daar echter de afhankelijkheid van R van p en t niet algemeen bekend is, zoo is deze wijze om tot kennis van de spec. warmte bij const. drukking te geraken zeer onvolledig. Wij zullen later zien, dat deze beter uit de verhouding  $\frac{c}{c_1}$  te vinden is. Bij lichamen in vloeibaren en vasten toestand, waarvoor de vorm van  $f(p, v, t) = 0$  geheel onbekend is, moet men  $\left(\frac{dp}{dt}\right)$  en  $\left(\frac{dv}{dt}\right)$  op indirecte wijze vinden.

Zij  $\alpha$  de uitzettingscoëfficiënt (functie van t),  $v_0$  het spec. volume bij  $0^\circ$ , dan is, voor p constant

$$v = v_0 (1 + \alpha t)$$

waaruit 
$$\left(\frac{dv}{dt}\right) = v_0 \left(\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}\right).$$

Beschouwt men in  $f(p, v, t) = 0$  eerst t en v, daarna p en v als onafhankelijk veranderlijken, dan heeft men

$$dp = \frac{dp}{dt} dt + \frac{dp}{dv} dv$$

$$dt = \frac{dt}{dp} dp + \frac{dt}{dv} dv.$$

Daar deze beide vergelijkingen ook gelden voor const. drukking  $dp = 0$ , zoo heeft men

$$0 = \left(\frac{dp}{dt}\right) dt + \left(\frac{dp}{dv}\right) dv$$

$$dt = \left(\frac{dt}{dv}\right) dv$$

gecombineerd

$$0 = \left(\frac{dp}{dt}\right) \left(\frac{dt}{dv}\right) + \left(\frac{dp}{dv}\right)$$

waaruit

$$\left(\frac{dp}{dt}\right) = - \left(\frac{dp}{dv}\right) \left(\frac{dv}{dt}\right).$$

Wij hebben dus nog slechts  $\left(\frac{dp}{dv}\right)$ , dat is de verandering van volume bij constante temperatuur als de drukking verandert, te bepalen.

Zij nu  $\beta$  de cub. elasticiteitscoëfficiënt, dan is bij constante temperatuur

$$dv = - \beta v dp,$$

waaruit

$$\left(\frac{dp}{dv}\right) = - \frac{1}{\beta v} = - \frac{1}{v_0 \beta (1 + \alpha t)}$$

zoodat

$$\left(\frac{dp}{dt}\right) = - \left(\frac{dp}{dv}\right) \left(\frac{dv}{dt}\right) = \frac{\left(\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}\right)}{\beta (1 + \alpha t)}.$$

De vergelijking

$$c - c_1 = AT \left(\frac{dp}{dt}\right) \left(\frac{dv}{dt}\right)$$

wordt dus

$$c - c_1 = AT v_0 \frac{\left(\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}\right)^2}{\beta (1 + \alpha t)}$$

of daar  $\alpha t$  zeer klein is ten opzichte van 1

$$c - c_1 = AT v_0 \frac{\left(\alpha + t \frac{d\alpha}{dt}\right)^2}{\beta}.$$

Voor de meeste vloeistoffen is  $\alpha$  als een functie van  $t$  bekend

$$\alpha = a + bt + ct^2 +$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = b + 2ct +$$

Voor water, Aether, Alcohol en Kwik is de cub. elasticiteitscoëfficiënt bij gemiddelde temperatuur door GRASSI bepaald. Voor deze lichamen  $c - c_1$  berekenende verkrijgt men de volgende getallen:

	Temp.	(REGNAULT) c	$c - c_1$	$c_1$
Water . . . . .	0°	1,0000	0,0005	0,9905
— . . . . .	25°	1,0016	0,0103	0,9913
— . . . . .	50°	1,0042	0,0349	0,9693
Aether . . . . .	0°	0,5290	0,1707	0,3583
— . . . . .	14°	0,5373	0,1651	0,3722
Alkohol . . . . .	7°,3	0,5643	0,1187	0,4456
— . . . . .	13°,1	0,5781	0,1135	0,4646
Kwik . . . . .	0°	0,03332	0,0053	0,02802

Bij water waar  $c$  stijgt met de temperatuur neemt  $c_1$  af. Bij aether en alcohol nemen  $c$  en  $c_1$  beide met klimmende temperatuur toe.

Bij vaste lichamen kan men dezelfde formule toepassen. De cub. uitzettingscoëfficiënt is dan gemakkelijk uit de lineaire te berekenen. Moeielijker is dit voor den cub. elasticiteitscoëfficiënt. De in de formule voorko-



mende  $p$  toch is de drukking, die gelijkelijk op de geheele oppervlakte werkt, terwijl men in den vasten toestand slechts proeven heeft genomen over de elasticiteit door prismatische staven in de lengterichting aan groote drukking (pos. of neg.) bloot te stellen. Men moet dan de verhouding van de samentrekking der dwarsche doorsnede tot de lengteuitrekking kennen. Zoo is  $\beta$  bekend voor koper, geel koper (REGNAULT) en hard staal (KIRCHHOFF).

Bij een gemiddelde temperatuur van  $20^\circ$  vindt men voor deze lichamen:

	$c$	$c - c_1$	$c_1$
Koper . . . . .	0,0919	0,00135	0,09055
Geel koper . . . . .	0,0940	0,00200	0,09200
Hard staal . . . . .	0,1181	0,00192	0,11618

Ook in dezen aggregaattoestand is de verhouding der spec. warmten door proeven direct bepaald.

Wij hebben gevonden voor gassen, die aan de wet van MARIOTTE-GAY-LUSSAC voldoen (en dus ook bij benadering voor de permanente gassen in de natuur en voor andere gassen en dampen bij hooge temperatuur en lage drukking) dat het verschil der beide spec. warmten een constante is voor elk gas,

$$c - c_1 = AR = \Lambda \alpha p_0 v_0$$

$$\text{voor atm. lucht } R = 29,266 \quad c = 0,23751$$

$$c - c_1 = \frac{1}{424} 29,266 = 0,06902$$

$$c_1 = 0,23751 - 0,06902 = 0,16849.$$

De hierbedoelde spec. warmten hebben betrekking op de eenheid van gewicht, het kilogram; beschouwen wij nu de spec. warmte met betrekking tot de eenheid van volume (volume van één kilogram atm. lucht), en noemen wij  $c \frac{1}{v_0} = \gamma$  en  $c_1 \frac{1}{v_0} = \gamma_1$ , dan heeft men

$$\gamma - \gamma_1 = A\alpha p_0.$$

Het verschil der beide spec. warmten van gelijke volumina, is een constante voor alle volkomen gassen. Dit moet ook wel, daar gelijke volumina zich bij gelijke temperatuurverhooging evenveel uitzetten en dus denzelfden uitwendigen arbeid verrichten; het verschil  $\gamma - \gamma_1$  geeft de hiertoe noodige hoeveelheid warmte aan; want volgens de proef van JOULE is voor volkomen gassen de inwendige arbeid nul. De spec. warmte bij constante drukking wordt door de proef bij elk gas, onafhankelijk van de temperatuur, gevonden constant te zijn; de vergelijking geeft nu aan, dat  $c_1 = c - AR$  ook constant is voor elk gas, terwijl  $\gamma = \frac{c}{v_0}$  schijnt gevonden te worden een constante voor alle gassen, waarvan de molekulen uit hetzelfde aantal atomen zijn samengesteld, en dus ook  $\gamma_1 = \gamma - A\alpha p_0 = \text{constante}$ .

Verder volgt nog uit de vergelijking, dat de verhouding der beide spec. warmten (met betrekking tot de eenheid van gewicht en van volume) constant is, voor

gassen, waarvan de molekulen uit hetzelfde aantal atomen zijn samengesteld

$$\frac{c}{c_1} = 1 - \frac{A\alpha p_0 v_0}{c_1} = 1 - \frac{A\alpha p_0}{\gamma_1} = \frac{\gamma}{\gamma_1}$$

Richten wij in vergelijking

$$dQ = A (dW + dI + dL)$$

meer bijzonder het oog op den term  $A dW$ ; noemen wij dezen  $dH$ , zoodat:

$$dQ = dH + A (dI + dL)$$

dan is  $dH$  de vermeerdering der werkelijk in 't lichaam voorhanden warmte. Dat deel der spec. warmte wat hiertoe dient, dus  $\frac{dH}{dt}$ , noemt CLAUDIUS »de ware warmte-capaciteit», en hij tracht aan te toonen, dat deze constant is voor alle temperaturen en in welken aggregaattoestand het lichaam zich ook bevindt. Hij stelt hiertoe volgende hypothese;

De mechanische arbeid, welken de warmte bij eene willekeurige toestandsverandering van een lichaam doen kan, is evenredig aan de absolute temperatuur, waarbij die verandering plaats heeft.

De arbeid der warmte in een lichaam is de verandering in de rangschikking der molekulen, vermindering van den samenhang, vergrooting van den gemiddelden afstand, verandering van aggregaattoestand, enz.; om nu den toestand van een lichaam mathematisch uit te drukken, voert CLAUDIUS eene nieuwe grootheid in n. l. de Disgregatie. Men kan dan algemeen zeggen de warmte

vermeedert de levendige kracht der molekulen en de Disgregatie. In vergelijking

$$dQ = dH + A (dI + dL)$$

is  $(dI + dL)$  de arbeid door de warmte  $dQ$  verricht. Deze moet dus volgens de definitie evenredig zijn aan de vermeerdering van Disgregatie, en volgens de gestelde hypothese evenredig aan de absolute temperatuur. Zij dus

$$dI + dL = KT \, dZ$$

waarin  $K$  eene constante is, die afhangt van de eenheid van maat, waarmede de Disgregatie gemeten wordt.

Daar deze eenheid onbepaald is, kan men haar zoo kiezen,

dat  $K = \frac{1}{A}$ ;

dan wordt

$$A (dI + dL) = T \, dZ.$$

Deze waarde in de vergelijking gesubstitueerd geeft

$$dQ = dH + T \, dZ$$

of

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dH}{T} + dZ.$$

Integrerende, om tot een eindige toestandverandering te komen, heeft men dan

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dH}{T} + \int dZ.$$

Vormen nu de veranderingen een omkeerbaren kringloop, dan is, daar het lichaam in denzelfden toestand is teruggekeerd,  $\int dZ = 0$ ; en volgens de tweede hoofd-

wet der mechanische warmte-theorie is dan  $\int \frac{dQ}{T} = 0$ ; zoodat uit de vergelijking volgt, dat men in zoodanig geval ook heeft  $\int \frac{dH}{T} = 0$ .

Men kan nu mathematisch aantoonen, dat deze gelijkheid alleen dan waar kan zijn, als H een functie is van T alleen, dus:

De hoeveelheid werkelijk voorhanden warmte van een lichaam is slechts van de temperatuur en niet van de rangschikking der bestanddeelen afhankelijk. De ware warmtecapaciteit  $\frac{dH}{dT}$  is dus ook een functie van T alleen. Wij hebben echter gezien, dat de ware warmtecapaciteit, gelijk de spec. warmte bij constant volume, voor lichamen in den volkomen gastoestand, onafhankelijk van de temperatuur, d. i. constant is.

$$\frac{dH}{dT} = \text{constante.}$$

$$H = \text{constante} \times T$$

aangezien  $H = 0$  is voor  $T = 0$ .

De hoeveelheid werkelijk voorhanden warmte is dus evenredig aan de absolute temperatuur. CLAUSIUS past dit resultaat ook toe op chemische verbindingen, en zegt: een chemische verbinding moet evenveel warmte bevatten als hare bestanddeelen, afzonderlijk, bij dezelfde temperatuur zouden bevatten: waaruit zou volgen, dat de ware warmtecapaciteit van elke verbinding gelijk is aan de som van de ware warmtecapaciteiten der enkelvoudige stoffen, die haar samenstellen. De aldus berekende ware warmtecapaciteit is echter bij verscheidene gassen

( $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ) aanmerkelijk grooter dan de experimenteel gevonden spec. warmte bij constant volume. Dit heeft aanleiding gegeven tot twijfel aan de door CLAUSIUS gevonden wet over de werkelijk in 't lichaam aanwezige warmte. BUDDE <sup>1)</sup> heeft aangetoond, dat die wet niet algemeen geldt, en vooral niet als er chemische werking plaats heeft, doch schijnbaar ontstaan is door dat CLAUSIUS haar reeds in de praemissen had opgenomen.

De verandering toch, die bij toevoer van warmte plaats heeft, bestaat in:

1<sup>o</sup> vermeerdering van werkelijk voorhanden warmte dH.

2<sup>o</sup> vermeerdering van Disgregatie dZ.

Deze laatste nu wordt alleen gedefinieerd door den arbeid, dien zij verricht, en er ligt dus reeds het besluit in: dZ geeft geen dH.

Men staat nu voor het volgend dilemma: of Disgregatie heeft betrekking op de rangschikking en dan mag apriori vermeerdering van warmte niet uitgesloten worden, of de definitie van Z uit arbeid  $KTdZ = dI + dL$  wordt behouden en rangschikking heeft uitgebreider begrip dan Disgregatie. CLAUSIUS nu heeft aangenomen

$$d. \text{ rangschikking} = dZ = \frac{dI + dL}{KT}$$

en dus een vermeerdering van warmte dH door een verandering van rangschikking uitgesloten.

Beschouwt men de temperatuur als de maat der levendige kracht van de zwaartepunten der molekulen, zoo is het zeer waarschijnlijk, dat bij gelijke temperatuur deze levendige kracht voor alle molekulen van alle

1) Pogg. Ann. Bd. 141.

lichamen dezelfde is, evenredig aan de absolute temperatuur en onafhankelijk van de rangschikking der molekulen.

Voor het deel der geheele levendige kracht ontstaan door de bewegingen van de atomen onderling en om het zwaartepunt, is dat slechts in zooverre geldig als de samenstelling van de molekule dezelfde is en de gemiddelde verhouding van dat deel tot dat der beweging van het zwaartepunt dezelfde blijft.

Dit kan nu dikwijls plaats hebben zonder bewezen te kunnen worden. Alleen bij die gassen, welke zonder dissociatie verwarmd worden, weet men het; onwaar is het, waar door chemische processen de samenstelling van de molekulen veranderd wordt. In 't algemeen moet men dus vooropstellen, dat bij eene vermeerdering van Disgregatie de mogelijkheid bestaat, dat ook de warmteinhoud verandert, zoodat een deel van den verrichten arbeid als warmte optreedt. Noemen wij dit deel, bij oneindig kleine verandering,  $dH'$  (terwijl  $Z$  de mathematische uitdrukking blijft voor de rangschikking der molekulen) dan heeft men

$$KT dZ = dI + dL + \frac{dH'}{\Lambda}$$

$$\text{of} \quad dZ = \frac{\Lambda (dI + dL) + dH'}{T}$$

De hoofdvergelijking wordt dan

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dH - dH'}{T} + dZ.$$

Voor een eindige verandering integreerend

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dH - dH'}{T} + \int dZ.$$

Bij een omkeerbaren kringloop nu is

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \text{ en } \int dZ = 0.$$

Zoodat uit de vergelijking volgt

$$\int \frac{dH - dH'}{T} = 0$$

Waaruit de volgende wet afgeleid wordt:

»Ontstaat bij verschillende temperaturen door hetzelfde molekulair proces in een systeem eene verandering van den warmteinhoud, dan is die verandering evenredig aan de absolute temperatuur, waarbij zij plaats heeft.»

Zoo weten wij dan eigenlijk nog zeer weinig van de ware warmtecapaciteit, die CLAUSIUS constant aannam voor alle temperaturen in alle aggregaattoestanden, en het zou zelfs niet onwaarschijnlijk zijn, met het oog op de groote sprongen in de spec. warmte, bij overgang van den eenen aggregaattoestand in den anderen, dat de verandering der ware warmtecapaciteit daarvan voor een groot deel de oorzaak is.

NAUMANN is door beschouwingen van de nieuwe gas-theorie gekomen tot eene andere verklaring van de ware warmtecapaciteit. Deze is in een volkomen gas gelijk aan de spec. warmte bij constant volume  $c_1$ ; wanneer men dus  $W$  de levendige kracht noemt van de molekulen, dan is

$$W = \frac{c_1}{A} T \dots \dots \dots (1)$$

Het verschil der beide spec. warmten bij constante drukking en bij constant volume is echter gevonden

$$c - c_1 = AR.$$



of, zoo men hierin  $R$  vervangt door de waarde  $\frac{pv}{T}$  uit de vergelijking  $pv = RT$ , die de wet van MARIOTTE-GAY-LUSSAC uitdrukt,

$$c - c_1 = A \frac{pv}{T}$$

waaruit

$$T = A \frac{pv}{c - c_1}$$

Deze waarde gesubstitueerd in (1) geeft

$$W = \frac{c_1}{c - c_1} pv.$$

Noemt men nu  $\frac{mu^2}{2}$  de gemiddelde levendige kracht

van het zwaartepunt eener molekule,  $N$  het aantal molekulen in de eenheid van gewicht, zoo heeft men voor de drukking  $p$  de vergelijking

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{v} \frac{mu^2}{2}$$

waaruit

$$\frac{2}{3} pv = N \frac{mu^2}{2} = V.$$

De verhouding van de levendige kracht van de beweging der zwaartepunten tot de geheele levendige kracht

$$\frac{V}{W} = \frac{3}{2} \frac{c - c_1}{c_1}$$

Of als  $\gamma$  en  $\gamma_1$  de beide spec. warmten zijn van gelijke volumina,  $\gamma = c \delta$  en  $\gamma_1 = c_1 \delta$ ,

$$\frac{V}{W} = \frac{3}{2} \frac{\gamma - \gamma_1}{\gamma_1}$$

Noemen wij nu  $\mu$  het deel der spec. warmte  $\gamma_1$  noodig tot vermeerdering van de levendige kracht der zwaartepunten, dan is

$$\frac{V}{W} = \frac{\mu}{\gamma_1} = \frac{3}{2} \frac{\gamma - \gamma_1}{\gamma_1}$$

waaruit

$$\mu = \frac{3}{2} (\gamma - \gamma_1).$$

NAUMANN stelt nu de hoeveelheid warmte noodig tot vermeerdering van de levendige kracht der atomen evenredig aan het aantal atomen in de molekule

$$\gamma_1 - \mu = a n$$

en vindt uit de tabellen van REGNAULT als gemiddelde waarde

$$a = 0,034 = \frac{\gamma - \gamma_1}{2}.$$

Zoodat volgens zijne hypothese

$$\gamma_1 = (n + 3) \frac{\gamma - \gamma_1}{2}$$

en 
$$\gamma = (n + 5) \frac{\gamma - \gamma_1}{2}.$$

De volgens deze formule berekende spec. warmten voor de eenheid van volume vergeleken met de experimenteel door REGNAULT gevondenen, geven nog slechts enkele negatieve verschillen, die binnen de grenzen van waarnemingsfouten vallen. De positieve verschillen zijn dan op rekening van den verrichten inwendigen arbeid te stellen.

Gaan wij nu na wat de theorie ons leert omtrent de wet van DULONG en PETIT, uitgaande van de grondvergelijking

$$dQ = cdt = dH + A (dI + pdv).$$

In vasten en vloeibaren toestand is het deel der spec. warmte bij constante drukking noodig tot verrichten van den uitwendigen arbeid zeer gering, tengevolge van den kleinen uitzettingscoëfficiënt. Men kan dus voor die beide aggregaattoestanden den term  $Apdv$  verwaarloozen, terwijl dan de vergelijking

$$cdt = dH + A dI$$

ook geldt voor de spec. warmte bij constant volume in den volkomen gastoestand.

Zijn nu  $H_0$  en  $H_1$ ,  $I_0$  en  $I_1$  de waarden van  $H$  en  $I$  resp. voor de temperaturen  $t^\circ$  en  $t^\circ + 1^\circ$ , zoo wordt de vergelijking, na integratie tusschen die grenzen,

$$c = (H_1 - H_0) + A (I_1 - I_0).$$

$H_1 - H_0$  is hier de vermeerdering der werkelijk voorhanden warmte bij temperatuurverhooging van  $1^\circ$ , dus de ware warmtecapaciteit. Noemen wij deze  $h$  en zij de vermeerdering der levendige kracht van de molekule  $\frac{mu^2}{2}$ , het aantal molekulen in de gewichtseenheid  $N$ , zoo is

$$h = AN \frac{mu^2}{2}$$

dus 
$$c = AN \frac{mu^2}{2} + A (I_1 - I_0)$$

eveneens 
$$c' = AN' \frac{m'u'^2}{2} + A (I_1 - I_0)$$

voor een ander lichaam.

Vermenigvuldigt men beide vergelijkingen resp. met de molekulairgewichten  $K$  en  $K'$  van de lichamen, waarop zij betrekking hebben, dan krijgt men, daar  $K = \frac{1}{N}$  en  $K' = \frac{1}{N'}$ ,

$$Kc = A \frac{mu^2}{2} + AK (I_1 - I_0)$$

en 
$$K'c' = A \frac{m'u'^2}{2} + AK' (I_1 - I_0).$$

De levendige kracht eener molekule, dus ook de vermeerdering daarvan  $\frac{mu^2}{2}$ , bestaat uit twee deelen: 1<sup>e</sup> beweging van het zwaartepunt, 2<sup>e</sup> beweging der atomen.

Het eerste deel, zijnde de maat van temperatuur, is voor alle lichamen gelijk. Is nu ook in den vasten en vloeibaren aggregaattoestand de verhouding van dit deel tot de geheele levendige kracht constant voor alle elementen (volgens NAUMANN's hypothese als de molekulen uit hetzelfde aantal atomen bestaan) dan zijn de eerste leden der beide bovenstaande vergelijkingen gelijk. Voor elementen in den volkomen gastoestand, waar de inwendige arbeid  $(I_1 - I_0)$  nul is, volgt de wet van DULONG en PETIT uit de theorie; werd nu de wet voor elementen in vasten en vloeibaren staat, in onvolkomen gas- en dampvorm experimenteel juist bevonden, zoo zou volgen

$$K (I_1 - I_0) = K' (I_1 - I_0).$$

Bij elementen in volkomen gastoestand geldt de wet ook voor spec. warmte bij constante drukking. Dan toch komt er nog een term  $Ap (v_1 - v_0)$  voor uitwendigen arbeid bij, en

$$Kp (v_1 - v_0) = K'p (v'_1 - v'_0)$$

omdat de uitzettingen van verschillende volkomen gassen (eenheid van gewicht) zich verhouden in omgekeerde reden van de dichtheden, dus van de molekulairgewichten.

De groote afwijkingen, die sommige elementen (Koolstof, Phosphorus, Zwavel, Borium, Silicium) vertoonen, kunnen dus haren oorsprong hebben in de ongelijkheid van den term  $K (I_1 - I_0)$ , maar ook in de ongelijkheid van de ware warmtecapaciteit, door dat b. v. de molekulen van die elementen uit een kleiner aantal atomen zijn samengesteld.

Elke molekule bevat volgens de hypothese van NAUMANN bij de absolute temperatuur  $T$  (na  $+ 0,10353$ )  $T$  warmteeenheden aan levendige kracht;  $n$  is hier het aantal atomen in de molekule,  $a$  eene constante, afhankelijk van den aard van beweging der atomen onderling en om het zwaartepunt. De hier gebruikte eenheid van warmte is gelijk aan de calorie gedeeld door het aantal molekulen in een kilogram atm. lucht bevat. In de eenheid van gewicht zijn dus in elken aggregaattoestand  $N$  (na  $+ 0,10353$ )  $T$  warmteeenheden, als  $N$  het aantal molekulen is begrepen in de eenheid van gewicht.

Verandert nu dit aantal in  $N'$ , dan verandert  $n$  in  $\frac{nN}{N'}$ . Zoo dus de temperatuur dezelfde blijft zijn er nu in

begrepen  $N' \left( \frac{nN}{N'} a + 0,10353 \right) T$  warmteeenheden.

Er moeten dus, zoo de constante  $a$  niet veranderd is,  $(N' - N) 0,10353 T$  warmteeenheden toegevoerd zijn, terwijl ook de ware warmtecapaciteit  $(N' - N) 0,10353$  warmteeenheden grooter is geworden.

De constante  $a$  zou echter ook nog, b. v. bij overgang van den eenen in den anderen aggregaattoestand, kunnen veranderen. Deze toch is afhankelijk van de bewegingen van de atomen onderling en om het zwaartepunt, welke laatste CLAUSIUS in vasten toestand draaiende slingeringen, in vloeibaren en gasvormigen toestand volledige draaiingen veronderstelt. Aan deze oorzaken, afzonderlijk of gezamenlijk voorkomende, zou men dan bij dissociatie, verdamping, smelting, overgang in verschillende allotropische toestanden, de daarbij verbruikt wordende warmte en plaatshebbende verandering van spec. warmte gedeeltelijk kunnen toeschrijven. Het zou b. v. ook eene verklaring kunnen geven van het feit, dat de spec. warmte van waterdamp bij reeds zeer hooge temperatuur zoo weinig verschilt met die van ijs, hoewel het toch te verwachten is, dat de te verrichten inwendige arbeid bij verwarming van waterdamp veel geringer zal zijn dan bij verwarming van ijs.

De spec. warmte der gassen, die niet aan de wet MARIOTTE-GAY-LUSSAC voldoen, neemt toe met de temperatuur volgens de proeven van REGNAULT. De toegevoerde warmte wordt hier gebruikt tot vermeerdering van levendige kracht der molekulen en tot het verrichten van in- en uitwendigen arbeid. Bij zeer hooge temperatuur gaat het gas voldoen aan de wet MARIOTTE-

GAY-LUSSAC, wordt dus een volkomen gas, en de toegevoerde warmte dient alleen tot vermeerdering van levendige kracht en tot verrichten van uitwendigen arbeid. Volgens de theorie mocht dan de spec. warmte een constante zijn. Zijn er dus in de proefneming geen fouten, zoo moet de spec. warmte met stijgende temperatuur toenemen tot aan een maximum, van waar zij moet dalen tot de constante theoretische spec. warmte.

De gevonden empirische formule geeft echter tot hooge temperatuur zulk een maximum niet aan, en het is dus zaak reden te zoeken voor deze afwijking van de theorie.

Het eerst denkt men hier aan eene achtereenvolgende splitsing der molekulen door de warmte. Wij hebben gezien, dat hierdoor de ware warmtecapaciteit aanmerkelijk vermeerdert.

Ten tweede rijst de vraag op, of niet de temperatuurgrenzen der drie waarnemingen, waaruit de constanten in  $c = a + bt + ct^2$  gevonden zijn, te ver uit één liggen, zoodat een maximum, in de getallen begrepen, niet sprekend genoeg is om in de formule te worden opgenomen.

Behalve deze twee redenen van afwijking kan de bepaling ook foutief zijn, door dat men de hoeveelheid toegevoerde warmte verkeerd gemeten heeft door het aflezen der temperatuur met kwikthermometers. Wij hebben reeds vroeger opgemerkt, dat uit het onderzoek van Dr. BOSSCHA gebleken is, dat men, met een kwikthermometer een temperatuurverschil metende, tusschen  $0^\circ$  en  $50^\circ$  een andere maat gebruikt dan tusschen  $50^\circ$  en  $100^\circ$ . Bij de bepaling der spec. warmte tusschen  $10^\circ$  en  $100^\circ$  is dus de temperatuurverhooging van het water in den calorimeter en de afkoeling van het gas met een

verschillende maat gemeten. Ook boven het vaste punt  $100^{\circ}$  wijkt de kwikthermometer af. De correctie, die men hiervoor aan de gevonden getallen zou moeten aanbrengen, zou ook den vorm der empirische formule veranderen.

Met een enkel woord wil ik hier een nieuwe theorie over warmte en temperatuur van KARL PUSCHL <sup>1)</sup> vermelden, die geheel afwijkt van de mechanische warmtetheorie.

Het hoofddenkbeeld in deze theorie van PUSCHL is dat de beweging van de hoeveelheid ether, in het lichaam bevat, een groot of liever het grootste gedeelte van de geheele warmte van het lichaam uitmaakt en niet, zooals in de heerschende beschouwing over warmte, te verwaarloozen is.

PUSCHL komt hiertoe door bijzondere beschouwingen over de geleiding der warmte in lichamen. In 't algemeen krijgt men bij het lezen niet den indruk, dat men op *ongedwongen* wijze tot de eindresultaten komt. Over temperatuur wordt niet gehandeld.

De hoeveelheid warmte die het lichaam bevat wordt beschouwd te bestaan uit twee deelen.

1°. *De temperatuurwarmte*, bestaande uit de etherbeweging, die het lichaam ook bezitten zou al waren de atomen in rust. Deze hoeveelheid warmte stelt PUSCHL evenredig aan de som van de oppervlakken der atomen  $f$  en aan de absolute temperatuur.  $tAw = Bf$ .

De spec. temperatuurwarmte of de ware spec. warmte  $c$  is evenredig aan de som der atoom-oppervlakken van de eenheid van gewicht.  $Ac = Bf$ .

---

1) Über Wärmemenge und Temperatur der Körper. Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. 1870. Bd. 62.



2e. De bewegingswarmte, die voor de ééne helft bestaat uit de op 't oogenblik aanwezige levendige kracht der atomen, voor de andere helft uit de spankrachten ontstaan door de verplaatsing uit den gemiddelden stand.

De gasvormige toestand berust op de onderlinge werking der atomen door tusschen hen heen en weer geworpen warmtestralen. Door de etherspanning in de richting der warmtestralen nemen de opake atomen den grootst mogelijken afstand van elkaar in, en de drukking  $p$  ontstaat door de bestralings-verschillen der atomen. In den volkomen gastoestand is de geheele warmte

$$w = ct + \frac{pv}{A}$$

hiervan komt toe aan de levendige kracht des ethers  $ct + \frac{pv}{2A}$ , aan die der atomen  $\frac{pv}{2A}$ .

De betrekking, die de wet van MARIOTTE-GAY-LUSSAC tusschen  $p$  en  $v$  aangeeft in aanmerking nemende, krijgt men de vergelijking tusschen de spec. warmte bij constante drukking  $s$  en die bij constant volume  $s_1$ ,

$$s - s_1 = s_1 - c.$$

Hierdoor vindt men met behulp der verhouding  $\frac{s}{s_1} = 1,40$ , afgeleid uit de snelheid van voortplanting van het geluid, dat de spec. temperatuur warmte  $\frac{3}{5}$ , de levendige kracht van den ether  $\frac{4}{5}$ , die van de atomen  $\frac{1}{5}$  van de geheele warmteinhoud bevat. De geringe massa ether in een gas moet dus wel in zeer heftige beweging zijn om 4 maal zooveel levendige kracht te bevatten als de atomen; en deze beweging moet in den vasten of

vloeibaren toestand nog veel sterker zijn, daar de intensiteit van de straling met de dichtheid toeneemt.

Door de verkregen formule komt PUSCHL nu tot het aannemen van twee wetten.

1<sup>e</sup>. De chemische aequivalentgewichten der gassen zijn gewichtshoeveelheden met evenveel atoom-oppervlakken.  
 2<sup>e</sup>. de gelijke atomen van een lichaam kunnen zich samenvoegen en splitsen, terwijl zij hunnen vorm behouden. De eenvoudigste onderstelling is dat de atomen in drie dimensies toe- of afnemen, zoodat als het elementaire atoom een kubus is, het samengestelde uit 2<sup>3</sup>, 3<sup>3</sup>, 4<sup>3</sup> enz. kubi bestaat: door zulk een samenvoeging wordt de som der atoom oppervlakken gereduceerd tot  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  enz. van de oorspronkelijke.

Hierdoor gelukt het ook den gasvormigen toestand der lichamen onder de wet van DULONG en PETIT te brengen, waarbij dan de spec. temperatuurwarmte van de gassen met de spec. warmte der vaste lichamen wordt vergeleken. Zoo is van zuurstof  $s = 0,2175$  en  $s_1 = 0,1562$ , waaruit  $c = 0,0950$  en  $4 \times 16 \times 0,0950 = 6,08$ , welk getal goed overeenkomt met de gemiddelde atoomwarmte bij vaste lichamen. Hetzelfde vindt men voor H en N. Het is dus waarschijnlijk te achten, altijd naar PUSCHL, dat de aequivalentgewichten van O, H en N in vrijen toestand 4 maal, de atoomgewichten 64 maal grooter zijn dan in vasten toestand. De som der atoomoppervlakken is dus tot  $\frac{1}{4}$  gereduceerd. Op dezelfde wijze vindt men dat de atoomgewichten der dampen van Hg en Cd 8maal, van Br, I, S en Se 64

maal, van Ph en As 512 maal grooter zijn dan die van dezelfde lichamen in vasten toestand.

Dezelfde methode op de spec. warmte van ijs en water en de spec. temperatuurwarmte van waterdamp toepassende, vindt men dat de sommen der atoomoppervlakken van water, ijs en damp tot elkander staan als  $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{4}$ ; dus de aequivalentgewichten als  $1 : 2 : 4$ ; en de atoomgewichten als  $1 : 8 : 64$ .

#### IV.

Bepaling van de verhouding der beide spec. warmten bij  
constante drukking en bij constant volume.

---

Indien men in vergelijking

$$dQ = A (X dp + Y dv)$$

de boven gevonden waarden van X en Y substitueert,  
zoo wordt zij

$$dQ = c_1 \left( \frac{dt}{dp} \right) dp + c \left( \frac{dt}{dv} \right) dv.$$

Worden nu de veranderingen van p en v aangegeven  
door een adiabatische kromme, d. i. zonder dat men  
warmte toevoert (of onttrekt), dus  $dQ = 0$ , dan is

$$c_1 \left( \frac{dt}{dp} \right) dp + c \left( \frac{dt}{dv} \right) dv = 0.$$

Indien deze veranderingen plaats hebben in een vol-  
komen gas (dus benaderend voor de gassen in de natuur),  
waar volgens de wet van MARIOTTE-GAY-LUSSAC

$$pv = R T$$

zoo is

$$\left( \frac{dt}{dp} \right) = \frac{v}{R}, \quad \left( \frac{dt}{dv} \right) = \frac{p}{R}$$

Deze waarden substituerende en voor  $\frac{c}{c_1}$  k stellende, heeft men de betrekking

$$v \, dp + k \, p \, dv = 0.$$

of 
$$\frac{dp}{p} + k \frac{dv}{v} = 0.$$

Integreerende tusschen de eindgrenzen van p en v

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} + k \int_{v_0}^v \frac{dv}{v} = 0$$

$$\lg \frac{p}{p_0} = k \lg \frac{v_0}{v}$$

waaruit 
$$k = \frac{\lg p - \lg p_0}{\lg v_0 - \lg v}$$

of daar 
$$v : v_0 = \frac{1}{\delta} : \frac{1}{\delta_0}$$

$$k = \frac{\lg p - \lg p_0}{\lg \delta - \lg \delta_0}.$$

Zij nu gegeven eene bepaalde hoeveelheid gas, met drukking  $p_0$  en dichtheid  $\delta_0$ ; laten wij deze zich uitzetten of inkrimpen zonder toevoer van warmte tot drukking p en dichtheid  $\delta$ . De dichtheden nu zijn bij gelijke temperatuur evenredig aan de drukkingen; daar nu bij uitzetting of inkrimping de temperatuur stijgt of daalt, zoo heeft men, als na herstelling van temperatuurevenwicht de drukking  $p_1$  geworden is,

$$\delta : \delta_0 = p_1 : p_0$$

zoodat 
$$k = \frac{\lg p - \lg p_0}{\lg p_1 - \lg p_0}$$

CLEMENT en DESORMES waren de eersten die volgens deze methode k bepaalden <sup>1)</sup>. Zij gebruikten een glazen

1) Journal de Physique T 89.

ballon van 20 liter inhoud: deze kon door een kraan in den hals met de atmosfeer in verbinding worden gebracht. Door eene andere opening in den hals ging een omgebogen buis, die in water reikte en als manometer diende. Zij nu de drukking der atmosfeer gelijk  $b$ , dan werd de kraan gesloten, de lucht in den ballon door een luchtpomp verdund tot de drukking  $b - h$  ( $h =$  hoogte water in manometerbuis in m. m. kwik uitgedrukt). De kraan werd nu even geopend, zoodat de drukking in den ballon gelijk aan die der atmosfeer  $b$  werd. Door het binnendringen der buitenlucht wordt de lucht in den ballon samengedrukt en daardoor verwarmd. Koelt deze nu weer af, dan stijgt het water in den manometer tot een hoogte  $h_1$  ( $h_1 < h$ ), zoodat de inwendige drukking is  $b - h_1$ .

Dan berekenden CLEMENT en DESORMES  $k$  uit formule

$$k = \frac{\lg b - \lg (b - h)}{\lg (b - h_1) - \lg (b - h)}$$

en vonden

$$k = 1,354.$$

GAY-LUSSAC en WELTER, WEISBACH, HIRN bepaalden eveneens  $k$ , doch zij maakten de oorspronkelijke drukking  $b + h$  in den ballon grooter dan die van de atmosfeer. Bij het openen van de kraan zet de lucht zich uit totdat de drukking gelijk  $b$  is, terwijl er afkoeling plaats heeft. Na herstelling van temperatuurevenwicht werd de inwendige drukking  $b + h_1$  ( $h_1 < h$ ), en zij berekenden  $k$  uit de formule

$$k = \frac{\lg (b + h) - \lg b}{\lg (b + h) - \lg (b + h_1)}$$

zoo vonden: GAY-LUSSAC  $k = 1,375$ .

WEISBACH  $k = 1,4025$ .

HIRN  $k = 1,3845$ .

De oorzaak van het uiteenloopen der gevonden waarden van  $k$  en het niet overeenkomen met die welke bepaald is uit de snelheid van het geluid, is voornamelijk gelegen in het niet voldoen aan de gestelde voorwaarde, volgens welke gedurende het veranderen van  $p$  en  $v$ , in het oogenblik dat de kraan geopend is, geen warmte mag worden toegevoerd.

Bij de eerste wijze van proefneming (samendrukking) dringt een gedeelte van de buitenlucht in den ballon, en deelt dus in de temperatuurverhooving, waardoor deze minder wordt; daarbij nemen de wanden gedurende het open zijn der kraan warmte op, even als zij bij de tweede wijze (uitzetting) warmte afgeven. Het temperatuurverschil is dus in beide gevallen te klein, daardoor wordt  $h$ , en bij gevolg ook  $k$  te klein gevonden.

Het ligt dus voor de hand den duur der kraanopening korter te maken. Men stuit dan echter volgens de uitgebreide onderzoekingen van ACHILLE CAZIN <sup>1)</sup> op een nieuw bezwaar. Deze vond door den duur van opening bij verschillende proeven te veranderen en van zeer klein af te laten toenemen een slingering in de waarde van  $k$  tot aan een bepaalde grens; werd die duur eindelijk aanzienlijk dan bleef de verkregen waarde steeds afnemen, tengevolge van het opnemen van warmte van de wanden. Hij trok hieruit het gevolg, dat in het eerste moment van opening te veel lucht uit den ballon stroomde,

1) Ann. de chim. et de phys. III Ser. T 66.

waardoor een omgekeerd verschil in drukking geboren werd, daarop de buitenlucht weer binnendrong en zoo voort, zoodat eene sterk afnemende periodische slinging ontstond.

Nu kan het afhangen van de periode, waarin men de kraan sluit of  $k$  te klein of te groot gevonden wordt.

CAZIN deed zijne proeven volgens twee methoden:

1<sup>e</sup>. Een glazen ballon van 60 liter inhoud corresponderend met de atmosfeer, met een variabel oorspronkelijk verschil in drukking.

2<sup>e</sup>. Twee corresponderende glazen ballons A en B, elk van 60 liter inhoud, met lucht of een ander gas gevuld onder verschillende drukking; hierbij volgde hij nog twee manieren:

a. drukking in A constant, in B variabel.

b. drukking in A en B variabel, maar het oorspronkelijk verschil in drukking constant en zeer klein.

Bij methode 2 wordt  $k$  op de volgende wijze gevonden:

Zij de initiale drukking in A =  $H$ , in B =  $\Pi + h$ , de einddrukking in A =  $H'$ , in B =  $H' + h'$ , de gemiddelde drukking op het oogenblik van kraansluiting =  $H'$ , dan heeft men de betrekking voor het gas

$$\text{in A} \quad \frac{H}{H'} = \left( \frac{\Pi}{H'} \right)^k$$

$$\text{in B} \quad \frac{H + h}{H'} = \left( \frac{H + h}{H' + h'} \right)^k$$

waaruit na eliminatie van  $\Pi$ , waarvan men de waarde dus niet behoeft te kennen;

$$k = \frac{\lg (H + h) - \lg \Pi}{\lg (H + h) + \lg H' - \lg (\Pi + h) - \lg H}$$



of benaderend, daar  $h$  en  $h'$  zeer klein zijn ten opzichte van  $H$  en  $H''$ :

$$k = \frac{h}{h - h'}$$

Zoo vindt CAZIN $k$ voor		$\frac{n + 5}{n + 3}$
Atm. lucht . . . . .	1,41	
Zuurstof . . . . .	1,41	1,40
Stikstof . . . . .	1,41	1,40
Waterstof . . . . .	1,41	1,40
Kooloxyde . . . . .	1,41	1,40
Ammoniak . . . . .	1,328	1,286
Koolzuur . . . . .	1,291	1,333
Stikstofoxydeel . . . . .	1,285	1,333
Zwaveligzuur . . . . .	1,262	1,333
Aethyleen . . . . .	1,257	1,222
Ether . . . . .	1,059	1,111

Zonder de talrijke proeven van CAZIN, die een waarde van  $k$  geven overeenkomende met die welke uit de snelheid van het geluid wordt afgeleid, te vermelden, en slechts die van CLEMENT en DESORMES en van GAY-LUSSAC en WELTER noemende, waarbij niet genoeg gelet is op de afwijkingen van het theoretisch gestelde, heeft KOHLRAUSCH in lateren tijd op nieuw getracht  $k$  te bepalen. <sup>1)</sup> In plaats van een watermanometer gebruikte KOHLRAUSCH een zeer gevoeligen metaalbarometer en plaatste dezen op het blad der luchtpomp onder een glazen klok van 6 liter inhoud. Door een snellen zuigerslag werd nu de lucht verdund en dadelijk door een kraan afgesloten.

1) Pogg. Ann, 136, pag. 618.

De wijzer des barometers, plotseling terug bewogen, gaat nu met verminderende snelheid vooruit, totdat de temperatuur der lucht binnen de klok, die door de verdunning was afgekoeld, gelijk aan die der omgeving is geworden. Uit den gang des wijzers heeft nu KOHLRAUSCH een empirische formule

$$\lg y = \lg C - At$$

opgemaakt, waarin  $y$  de afstand van den wijzer van zijn eindstelling is op tijd  $t$  in sec. na het begin van den zuigerslag,  $C$  en  $A$  constanten empirisch gevonden. Stelt men in deze formule  $t =$  tijd van sluiting der kraan, en neemt men voor  $\frac{dy}{dt}$  gedurende den zuigerslag het gemiddelde van het begin en het eind dezer periode, zoo kan men den uitslag  $y_0$  van den wijzer, ontstaan tengevolge van vermindering der drukking door uitzetting en afkoeling der lucht in de klok, berekenen, waardoor de warmteafgifte der wanden geelimineerd is. Uit verschillende reeksen van proeven met verdunning en verdichting, de grootte hiervan evenals den duur der kraanopening varieerende, vond KOHLRAUSCH uit de formule

$$k = 1 + \frac{y_0}{p - p'} \frac{p}{p'} \quad 1)$$

1) Zij  $T$  de oorspronkelijke (absolute) temperatuur,  $T'$  die welke door de uitzetting ontstaan is,  $v$  het volume van de klok,  $v'$  hetzelfde vermeerderd met de pijp van de luchtpomp,  $p$  de oorspronkelijke drukking en  $p'$  de einddrukking, dan is, zoo men het gewicht der ingesloten massa lucht gelijk 1 stelt,

$$c_1 (T - T') = Ap' (v' - v) = A \left( p'v' - pv \frac{p'}{p} \right)$$

of daar

$$p'v' = pv$$

steeds gemiddeld  $k = 1,302$ , dus veel te klein.

WITTE heeft aan de wijze van proefneming nog enkele verbeteringen gebracht. <sup>1)</sup> Een glazen vat A (inhoud 2,309 liter), verbonden met een luchtpomp B, communiqueert met een ander vat D door een buis CC, welke met een kraan E kan worden afgesloten. De drukking in D wordt gemeten door een manometer F. In D wordt de spanning zoo groot gemaakt, als men die in A kan verwachten, en E gesloten; dan wordt het gas in A snel samengedrukt; op 't oogenblik van grootste spanning in A wordt E even geopend. Is de drukking in A nu ongelijk aan die in D, dan gaat de vloeistof in een der armen van F omhoog; men herhaalt dit zoo dikwijls

$$c_1 (T - T') = \Lambda p v \frac{p - p'}{p} = \Lambda R T \frac{p - p'}{p} = (c - c_1) T \frac{p - p'}{p}$$

waaruit: 
$$\frac{T - T'}{T} = \frac{c - c_1}{c} \frac{p - p'}{p}$$

Deze waarde gesubstitueerd in

$$y_0 = \frac{T - T'}{T} p'$$

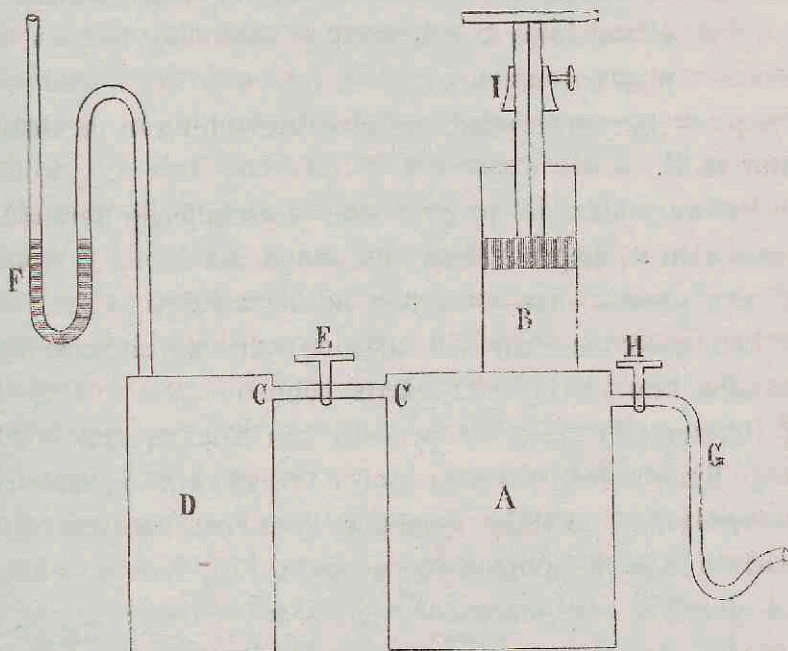
verkregen uit 
$$\frac{(p' - y_0)^{v'}}{T'} = \frac{p'^{v'}}{T}$$

geeft 
$$y_0 = \frac{c - c_1}{c} \frac{p - p'}{p} p'$$

waaruit: 
$$\frac{c}{c_1} = k = 1 + \frac{y_0}{p - p'} \frac{p}{p'}$$

De opmerking van KURZ, dat de lucht in de klok bij uitzetting door zuigerslag geen arbeid verricht en daardoor geen temperatuurvermindering ondergaat, wordt weerlegd door BOLTZMANN, die aantoonde dat de drukking van het gas bijna gelijk is aan de tegendrukking, wanneer de snelheid van de beweging van den zuiger klein is in vergelijking van de snelheid van het geluid.

1) Pogg. Ann. Bd. 138.



totdat de vlocistof in F geen beweging meer aanneemt; dan is de spanning in D gelijk aan de maximum spanning in A, en blijft zulks, hoe dikwijls men ook dezelfde samen-drukking in A herhaalt, vooropgesteld dat de barometer-stand dezelfde blijft. Door buis G, voorzien van een kraan H, wordt de drukking in A telkens weer tot die der atmospheer gebracht.

WITTE berekent nu  $k$  uit de formule

$$k = 1 + \frac{p' v' - p v}{p (v - v')} \quad 1)$$

1) Verwarmt men een gas onder constante drukking  $p$  van  $T'$  tot  $T$ , waarbij  $v'$  wordt  $v$ , zoo is de toegevoerde warmte  $Q = c (T - T')$ ; nu is  $\frac{p v'}{T'} = \frac{p v}{T}$ , waaruit  $T' = \frac{v'}{v} T$  en  $T - T' = \frac{v - v'}{v} T$ .

hierin is  $v =$  volume A + B, vóór neergang van den zuiger,

$v' =$  volume A + B, na » » » »

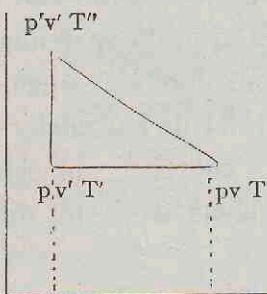
$p =$  barometerstand

en  $p' =$  barometerstand + niveauverschil van de vloeistof in F.

Uit verschillende proeven met verschillende verandering van  $v$ , bepaald door den stand van klem I, vond WITTE voor  $k$  max. = 1,358 min. = 1,296.

Een correctie voor het afgeven van warmte aan de wanden kon hierbij niet plaats hebben.

RÖNTGEN <sup>1)</sup> heeft de proeven van KOHLRAUSCH, met nog fijnere instrumenten om de drukking te meten, overgedaan, dezelfde correctie voor het afgeven van warmte aan de wanden toepassende. Hij kwam echter tot dezelfde resultaten en daarbij tot de overtuiging, dat die correctie onvoldoende is. Dit bezwaar moet ver-



Drukt men nu het gas samen langs een adiabatische kromme tot het volume weer gelijk  $v'$  is, waarbij  $T$  stijgt tot  $T''$  en  $p$  tot  $p'$ ,

zoo is 
$$\frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T''},$$

waaruit  $T'' = \frac{p'v'}{pv} T$  dus  $T'' - T = \frac{p'v' - pv}{pv} T.$

Om het gas onder constant volume  $v'$  te verwarmen van  $T'$  tot  $T''$ , waarbij  $p$  stijgt tot  $p'$ , moet men toevoeren eene hoeveelheid warmte  $Q' = c_1 (T'' - T')$ . WITTE neemt nu foutief aan  $Q = Q'$ , waaruit volgt 
$$\frac{c}{c_1} = \frac{T - T' + T'' - T}{T - T'} = 1 + \frac{T'' - T}{T - T'} = 1 + \frac{p'v' - pv}{p(v - v')}.$$

De gevolgen die WITTE uit zijne formule (welke slechts benaderend waar is voor zeer kleine drukverschillen) trekt, zooals dat  $k$  niet constant is maar afhankelijk van  $T$  of  $p$ , of van beiden, gelden dus niet.

1) Pogg. Ann. Bd. 141.

minderen, als men, alle andere toestanden dezelfde latende, de wandoppervlakte vermindert in verhouding tot het volume. Hierdoor zal ook nog eene fout geelimineerd worden, die ongeveer van dezelfde orde is, n. l. dat op de wanden lucht en waterdamp verdicht is, die nu onder eene veranderde drukking gedeeltelijk vrijkomt of vermeerdert. Een soortgelijk iets komt ook voor bij het theoretisch onderzoek van KIRCHHOFF en de experimenteele bepalingen van KUNDT over de snelheid van geluid in buizen. Deze wordt kleiner gevonden door dat, bij de veranderingen van dichtheid der lucht, warmte van de wanden wordt opgenomen of daaraan afgegeven. Door in het glazen vat een rol papier te brengen, en dus de oppervlakte te vergrooten, verkreeg RÖNTGEN de waarde van  $k$  veel kleiner (van 1,161 tot 1,225).

Met een glazen ballon van 70 liter inhoud verkreeg hij voor  $k$  bijna 1,41, evenals met een grooten windketel van 800 liter inhoud. Hij besluit hieruit, dat er een grenstoestand bestaat voor de verhouding van wandoppervlakte en inhoud, waar de fout, ontstaan door het opnemen of afgeven van warmte, onmerkbaar wordt. Dat CAZIN dit ook had ingezien, blijkt daar hij zegt: *On atténue cette cause d'erreur (que les parois du réservoir ne sont pas imperméables à la chaleur) en employant de grands réservoirs et un large robinet.*

JAMIN en AMAURY <sup>1)</sup> hebben ook door verwarming met den elektrischen stroom de verhouding der beide spec. warmten der gassen bij constante drukking en bij constant volume bepaald.

---

1) Compt. Rend. T. 71.

Voert men aan een gewicht  $P$  gas eene hoeveelheid warmte  $Q$  toe, terwijl het gas zich onder constante drukking kan uitzetten, dan zal de temperatuur  $\Delta T$  verhoogd worden, en men heeft

$$Q = Pc \Delta T.$$

Is nu  $\Delta V$  de vermeerdering van volume en  $\alpha$  de uitzettingscoëfficiënt, zoo is  $\Delta T = \frac{\Delta V}{V\alpha}$ ,

waardoor 
$$Q = \frac{Pc}{\alpha} \frac{\Delta V}{V} \dots \dots \dots (1)$$

Voert men eene hoeveelheid warmte  $Q$  toe bij constant volume, zoo heeft men

$$Q = Pc_1 \Delta T$$

of daar  $\Delta T = \frac{\Delta H}{H\alpha}$ , als  $\Delta H$  de vermeerdering van drukking is,

$$Q = \frac{Pc_1}{\alpha} \frac{\Delta H}{H} \dots \dots \dots (2)$$

Heeft men nu gedurende denzelfden tijd denzelfden stroom doorgevoerd, dan zijn de toegevoerde hoeveelheden warmte gelijk, en uit (1) en (2) volgt

$$\frac{c}{c_1} = \frac{\frac{\Delta H}{H}}{\frac{\Delta V}{V}} \dots \dots \dots (3)$$

De toestel, waarmede JAMIN en AMAURY geëxperimenteerd hebben, is op de volgende wijze ingericht. Een glazen klok van 60 liter inhoud is geplaatst op een plaat in een cirkelvormige goot. Door deze met kwik te vullen is de klok hermetisch afgesloten.

De warmtebron is een draad van geel koper of platina, die binnen in de klok gedragen wordt door zijden draden, welke met hunne uiteinden aan het glas zijn gelijmd. De plaat, die den bodem der klok vormt, heeft vier openingen. Twee hiervan dienen om de klok met gas te vullen en te ledigen; een derde geeft gemeenschap met een watermanometer met kleine doorsnede; de vierde, die zeer wijd is, voert door een kraan met groote doorsnede naar een gazometer, als die der gasfabrieken. Deze is met water gevuld, of, als men met drooge gasen wil werken, met olie of zwavelzuur.

Het verplaatste gewicht vloeistof wordt geëquilibreerd door een ketting met tegenwicht, waaraan een index is bevestigd om de volumevermeerdering  $\Delta V$  aan te geven.

In formule (3) kan men  $\frac{\Delta V}{V}$  vervangen door  $\frac{\Delta'H}{H}$ .

Wilde men toch bij het eind der proef het volume  $V + \Delta V$ , onder de drukking  $H$ , brengen tot het volume  $V$ , zoo zou de drukking  $H + \Delta'H$  worden, en volgens de wet van MARIOTTE is:

$$(V + \Delta V) H = V (H + \Delta'H)$$

waaruit 
$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta'H}{H}$$

en formule (3) verandert in

$$\frac{c}{c_1} = \frac{\Delta H}{\Delta'H}$$

$\Delta'H$  zou door den manometer kunnen gemeten worden, doch men vindt gemakkelijk de verhouding van de vermeerdering van volume tot die van de drukking. Bij JAMIN en AMAURY was deze verhouding 1,67. Deze phy-



sici hebben volgens deze methode de verhouding der beide spec. warmten bepaald bij

drooge lucht, gemiddeld uit 5 waarnemingen	=	1,41.
Koolzuur	» 4	= 1,29.
Waterstof	» 3	= 1,41.

Eindelijk kan men  $\frac{c}{c_1}$  ook nog op indirecte wijze afleiden uit de mechanische warmte-theorie, zooals dit FRIEDRICH MOHR <sup>1)</sup> gedaan heeft.

Wordt 1 liter lucht van 0° en 760 m. m. drukking bij constante drukking verwarmd tot 273°, zoo is het volume daardoor verdubbeld. Is deze hoeveelheid gas nu bevat in een cylinder met een doorsnede van 1 □ decim. zoo is de atmosfeer 0,1 meter opgeheven; en daar de luchtdrukking op 1 □ decim. = 103,33 k°, zoo is de verrichte arbeid = 10,333 k° Mt. Volgens JOULE komt dit overeen met  $\frac{10,303}{424} = 0,0244$  calorien.

De spec. warmte der lucht bij constante drukking = 0,2375 (REGNAULT), 1 liter lucht weegt 0,001293 k°; de toegevoerde hoeveelheid warmte is dus  $273 \times 0,001293 \times 0,2375 = 0,083835$  calorien.

Het verschil  $0,083835 - 0,0244 = 0,059435$  is dus het aantal calorien noodig om 1 liter lucht bij constant volume een temperatuurverhooging van 273° te geven; en  $\frac{c}{c_1} = \frac{0,083835}{0,059435} = 1,41.$

De spec. warmte bij constant volume vindt men ook uit vergelijking  $273 \times 0,001293 \times c_1 = 0,059435.$

$$c_1 = 0,1684.$$

1) Pogg. Ann. Bd. 142.

Uit de formule voor de snelheid van het geluid in de lucht

$$v = \sqrt{\frac{g \sigma b}{s} k}$$

waarin  $b =$  barometerstand,  $s =$  dichtheid de lucht en  $\sigma =$  die van het kwik, vindt men

$$k = \frac{v^2 s}{g \sigma h}.$$

Hierin de experimenteel gevonden waarde van  $v$  omstreeks 333 m. stellende, vindt men  $k = 1,408$ .

Door middel van orgelpijpen bepaalt men de snelheid van 't geluid in andere gassen in verhouding tot die in de lucht, en daaruit de waarde van  $k$  voor die gassen.

Indien men in de 3<sup>e</sup> vergelijking van stel (6) pg. 48

$$dQ = c dt - AT \left( \frac{dv}{dt} \right) dp$$

$dQ = 0$  stelt, dus de veranderingen door een adiabatiese kromme voorstellen kan, heeft men

$$0 = c dt - AT \left( \frac{dv}{dt} \right) dp$$

waaruit 
$$dt = \frac{AT \left( \frac{dv}{dt} \right) dp}{c}$$

of, zoo men voor het partieele differentiaalquotient zijn waarde  $\alpha v_0$  substitueert ( $\alpha$  constant nemende),

$$dt = \frac{AT v_0 \alpha}{c} dp$$

Deze vergelijking van W. THOMSON leert de toename van temperatuur  $dt$  kennen, als de uitwendige drukking met  $dp$  wordt verhoogd. Daar nu de toename van temperatuur, zonder toevoer van warmte, zeer klein is ten

opzichte van de absolute temperatuur  $T$ , zoo kan men, om tot eene eindige verandering te komen, zonder merkbare fout  $T$  als een constante aanmerken, zoodat

$$\Delta t = \frac{AT v_c \alpha}{c} \Delta p$$

of indien men in plaats van  $v_c$  het gewicht  $w$  van de eenheid van lengte van draad invoert

$$\Delta t = \frac{AT\alpha}{cw} \Delta p.$$

Door middel van deze formule heeft EDLUND <sup>1)</sup> de verhouding  $\frac{c}{c_1}$  der beide spec. warmten voor enkele metalen bepaald.

Een dikke eiken balk, vertikaal opgesteld, draagt van boven een ijzeren arm, waarin het bovenste eind van den metalen draad wordt vastgeschroefd. Omstreeks 590 m. m. naar onder is een horizontale as van geel koper aan den balk aangebracht. Om deze as beweegt een éénarmige hefboom. Hieraan is een toestel van geel koper om het spanningsgewicht te dragen, dat door middel van een klein roltoestel langs den hefboomarm kan worden bewogen. Het onderste eind van den draad is nu zijdelings aan den hefboomarm bevestigd, en kan dus naarmate men het gewicht van de as naar het eind van den hefboomarm beweegt of omgekeerd, gespannen of ontspannen worden. EDLUND nam volgens de onderzoekingen van WERTHEIM aan, dat de vermeerdering van volume van den draad bij uitrekking  $\frac{1}{3}$

1) Pogg. Ann. Bd. 136.

is van de vermeerdering, die plaats zou hebben als de middellijn onveranderd bleef. Volkomen juiste getallen kan men dus niet verwachten, daar b. v. KIRCHHOFF, uit zijne onderzoekingen met stalen draden, die verhouding 0,294 vond. Zij nu  $M$  de elasticiteitscoëfficiënt van het metaal d. i. het gewicht in kilogrammen, dat in staat is een draad, één vierk. m. m. in doorsnede, tot de dubbele lengte uit te rekken,  $p$  het strekkend gewicht = gewicht vermenigvuldigd met den afstand tot de as,  $x$  de verlenging van de eenheid van lengte, dan is

$$x = \frac{p}{M}$$

Stelt men hierin  $x = 9\alpha$ ,  $\alpha$  de liniaire uitzettingscoëfficiënt zijnde, (volgens KIRCHHOFF zou men dus

$$\alpha = \frac{3\alpha}{0,294} = 10,2 \alpha \text{ moeten stellen), dan is } p_0 = 9\alpha M$$

het gewicht, dat in staat is het metaal evenveel uit te zetten als bij temperatuurverhoging van  $1^\circ$  zou plaats hebben. Substitueert men deze waarde in de vergelijking van W. THOMSON voor eindige verandering, zoo kan men daaruit berekenen de verlaging van temperatuur, die ontstaat als het metaal, zonder toevoer van warmte, zich evenveel uitzet als bij temperatuurverhoging van  $1^\circ$ .

Voor  $A$  moet men hier stellen  $\frac{1}{682,73}$ . Deze waarde

vond EDLUND uit de formule van W. THOMSON door de temperatuurverhoging  $\Delta t$  van den draad direct waar te nemen met een thermo-elektrisch element, dat op verschillende punten werd aangelegd, als de draad weer zijn oorspronkelijke volume innam, doordat het gewicht van het eind des hefboomsarms tot aan de as werd be-

wogen. Dat de waarde  $\frac{1}{A}$  hier  $\frac{682,73}{424} = 1,61$  maal te groot gevonden is, heeft tot oorzaak dat de inwendige arbeid niet in de formule in rekening is gebracht, of anders gezegd, een deel der warmte ontstaan door mechanischen uitwendigen arbeid is gebruikt tot inwendigen arbeid, zoodat  $\Delta t$  te klein wordt gevonden en daardoor  $\frac{1}{A}$  te groot.

Van de volgende metalen bepaalde EDLUND, volgens de bovenbeschreven methode, de temperatuurverlaging  $\Delta t$  bij uittrekking.

	Temperatuur verhooging $\Delta t$ in graden.	$\frac{c}{c_1}$
Staal . . . . .	0,00941	1,0095
Zilver . . . . .	0,01991	1,0203
Koper . . . . .	0,01643	1,0167
Geel koper . . . . .	0,01680	1,0171
Platina . . . . .	0,00663	1,0067
Goud. . . . .	0,00978	1,0099

De waarde  $\frac{c}{c_1}$  verkreeg EDLUND uit de formule

$$\frac{c}{c_1} = \frac{1}{1 - \Delta t}.$$

afgeleid van

$$c = c_1 + c\Delta t,$$

$c\Delta t$  toch is het deel der spec. warmte constante drukking noodig tot volumevermeerdering.

## STELLINGEN.

---

### I.

Tot het bepalen der specifieke warmte van vloeistoffen verdient de calorimetriscbe methode van THOMSEN de voorkeur.

### II.

Ongemotiveerd is de bewering van HIRN (*Comptes Rendus* 1873) over de wet van DULONG en PETIT: Une posterité plus juste, parce qu'elle sera plus désintéressée, placera certainement leur loi à côté de celle de la gravité universelle.

### III.

Bij verhooging van temperatuur ontstaan nieuwe trillingen, te vergelijken met de summatiëtoonen van HELMHOLTZ.

## IV.

De werking van een afgescheiden bundel warmtestralen is tot schade der wetenschap nog te schaars onderzocht.

## V.

Aus dem Mangel von Linien in dem Spectrum eines selbstleuchtenden Gestirnes darf nicht auf der Abwesenheit des entsprechenden Stoffes geschlossen werden. ZÖLLNER. Temperatur und physischen Beschaffenheit der Sonne.

## VI.

De theorie van EDLUND over de natuur der Elektriciteit maakt het wenschelijk de verhouding van geelektriseerde lichamen tegenover lichtstralen nader te onderzoeken.

## VII.

Dat Elektriciteit een toestand van trilling is kan niet meer worden betwijfeld.

## VIII.

De waarschijnlijkheid eener stralende Elektriciteit wordt grooter en kleiner met die der theorie van WEBER.

## IX.

De theorie van ZÖLLNER omtrent het elektromagnetisme der aarde blijft onaannemelijk, al wordt bewezen dat stroomen van vloeistoffen in vaste lichamen elektriciteit ontwikkelen.

## X.

Ten onrechte beweert G. HANSEMANN, dat wanneer een volkomen elastische kogel  $m$ , met de snelheid  $+ C$ , tegen een volkomen elastischen wand stoot, en dus na den stoot de snelheid  $- C$  heeft, de hoeveelheid van beweging die de wand aan den kogel heeft medegedeeld niet is  $- 2 m C$ , maar  $- m C$ .

## XI.

Het besluit dat de temperatuur der aarde niet voortdurend afneemt, getrokken uit het niet afnemen van haren omwentelingstijd, is verkeerd.

## XII.

De methode van CAVENDISH, om de densiteit der aarde te bepalen, is de verkieselijkste.



## XIII.

Terecht stelt LAMÉ zijne methode, om de algemeene vergelijkingen van elasticiteit in vaste lichamen te verkrijgen, boven die van NAVIER.

## XIV.

De benaming *schadelijk*, die THOMSON en TAIT aan hunne vierde soort hypothese geven, is af te keuren.

## XV.

Opdat de vrouw dezelfde hoogte als de man zou bereiken, zou zij, wanneer zij bijna volwassen was, tot geestkracht en volharding opgeleid, en zouden haar rede en verbeeldingskracht zoo sterk mogelijk gebesend moeten worden; en dan zou zij waarschijnlijk deze hoedanigheden voornamelijk op haar volwassen dochters overplanten. De vrouwen, als geheel beschouwd, zouden daardoor echter niet tot hooger ontwikkeling gebracht kunnen worden, tenzij gedurende vele generatiën de vrouwen, die in bovengenoemde deugden uitmunten, huwden, en een grooter aantal kinderen voortbrachten, dan andere vrouwen.

CHARLES DARWIN.