35

De voortplantingssnelheid van het geluid in dampen.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

DOOR

H. C. LOS.

'S GRAVENHAGE,
J. M. VAN 'T HAAFF.
1897.

DE VOORTPLANTINGSSNELHEID VAN HET GELUID IN DAMPEN.

De voortplantingsenelheid van het geluid in dampen.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT

op gezag van den Rector Magnificus Dr. J. H. Gunning,

Hoogleraar in de Geschiedenis der Geneeskunde,

VOOR DE FACULTEIT DER WIJSBEGEERTE

op Woensdag 15 November 1897, des namiddags 3½ uur

DOOR

Hendrik Cornelis Pos,

geboren te Alphen aan den Rijn.

's GRAVENHAGE,
J. H. VAN 'T HAAFF,
1897.

De voortplantingssnelheid van het geluid in dampen.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

op gezag van den Rector-Magnificus

Dr. Th. H. Mac Gillavry,

Hoogleeraar in de Faculteit der Geneeskunde,

VOOR DE FACULTEIT TE VERDEDIGEN

op Woensdag 15 December 1897, des namiddags te 3 uur,

DOOR

HENDRIK CORNELIS LOS,

geboren te Alphen a/d Rijn.

's GRAVENHAGE,
J. M. VAN 'T HAAFF.
1897.

Aan de Nagedachtenis mijner Moeder.

INLEIDING.

In *Wied. Ann.* bd. 36, s. 165 deelt JAEGER de uitkomsten mede van een onderzoek naar de snelheid van het geluid in verzadigde en onverzadigde dampen van aether, alkohol en water bij verschillende temperaturen. Hij schijnt niet opgemerkt te hebben dat deze snelheid in verband staat met grootheden, die gemeten zijn, zoodat men de snelheid kan berekenen als de metingen der verschillende grootheden voldoende nauwkeurig zijn. In de volgende bladzijden zal dat verband besproken worden, vervolgens zal de snelheid van het geluid in aetherdamp berekend worden en ten laatste de voortplanting van het geluid in dissociëerende gassen worden besproken.

I.

Snelheid van het geluid in gassen en dampen.

§ 1. Als geluid zich voortplant wordt de beweging der middenstof voorgesteld door de volgende differentaalvergelijkingen:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \frac{\partial (\varrho u)}{\partial x} + \frac{\partial (\varrho v)}{\partial y} + \frac{\partial (\varrho w)}{\partial z} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} \varrho\left(u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial t}\right) &= -\frac{\partial p}{\partial x}, \\ \varrho\left(u\frac{\partial v}{\partial x} + v\frac{\partial v}{\partial y} + w\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial t}\right) &= -\frac{\partial p}{\partial y}, \\ \varrho\left(u\frac{\partial w}{\partial x} + v\frac{\partial w}{\partial y} + w\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial t}\right) &= -\frac{\partial p}{\partial z}. \end{aligned}\right\} \ldots \quad (2)$$

waarin p voorstelt den druk, ϱ de dichtheid, en u, v en w de snelheidscomponenten zijn in de richting der assen van een rechthoekig coördinatenstelsel. Deze grootheden worden opgevat als functies van den tijd t en van de coördinaten x, y en z van een vast punt in de ruimte.

Als derde betrekking treedt op de afhankelijkheid van druk en dichtheid, die men kan voorstellen door:

$$p = f(\varrho) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Veronderstelt men dat de aanvankelijke dichtheid ϱ_0 overal even groot is, dus dat de stof waarin het geluid zich voortplant homogeen is en neemt men verder

$$\varrho = \varrho_0 \, (1 + s) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

als betrekking tusschen de werkelijk bestaande en de aanvankelijke dichtheid, dan stelt s de condensatie voor.

Veronderstelt men dat zoowel deze condensatie, als de snelheidscomponenten oneindig klein zijn dan heeft men blijkens (3)

$$p = f\,(\varrho_0) + \varrho_0 \, f'\,(\varrho_0) \, s \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

In de laatste vergelijking is $f'\,(\varrho_0)$ een voor de stof, waarin het geluid zich voortplant, standvastige positieve grootheid, die men kan voorstellen door $a_1{}^2$.

Verder geeft substitutie van (4) en (5) in (1) en (2) bij verwaarloozing van grootheden der tweede orde, na deeling door ϱ_0:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial s}{\partial t} = 0, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= - a_1{}^2 \frac{\partial s}{\partial x}, \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= - a_1{}^2 \frac{\partial s}{\partial y}, \\ \frac{\partial w}{\partial t} &= - a_1{}^2 \frac{\partial s}{\partial z}. \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

Beperkt men zich tot de beschouwing van longitudinale trillingen in de richting der X-as, dan heeft men $v = 0$ en $w = 0$ en vindt men uit (6) en (7):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial s}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial u}{\partial t} &= - a_1{}^2 \frac{\partial s}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

Uit deze vergelijkingen, waarin twee onbekenden voorkomen, kan men één vergelijking afleiden met één onbekende; daartoe differentieert men de eerste naar x, de tweede naar t en vindt:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a_1{}^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

Aan deze vergelijking wordt voldaan door $u = F(x \pm a_1 t)$. Wanneer nu x en t zoodanig veranderen dat $x \pm a_1 t$ niet verandert, dan blijft u dezelfde waarde behouden. Dit zal het geval zijn als een verandering van t met $d t$ gepaard gaat met een verandering $a_1 d t$ van x; met andere woorden de voortplanting geschiedt in een tijdsverloop $d t$ over een afstand $a_1 d t$, dus a_1 is de voorplantingssnelheid.

Uit de gegeven afleiding blijkt tevens dat

$$a_1 = \sqrt{\frac{d p}{d \varrho}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

§ 2. Plant het geluid zich voort in een volkomen gas en neemt men, zooals bij standvastige temperatuur het geval is, den druk evenredig met de dichtheid, dus $p \doteq \frac{p_0 \varrho}{\varrho_0}$, waarin p_0 en ϱ_0 den druk en de dichtheid in den toestand van rust voorstellen, dan vindt men:

$$a_1 = \sqrt{\frac{d p}{d \varrho}} = \sqrt{\frac{p_0}{\varrho_0}},$$

welke uitdrukking reeds door Newton voor de geluidssnelheid is gegeven, maar die bij berekening een te kleine uitkomst geeft.

La Place heeft deze formule verbeterd; hij merkte op dat de verdichtingen en verdunningen der middenstof elkander zoo spoedig opvolgen dat de warmte, die bij verdichtingen ontstaat, niet kan ontwijken, waardoor de druk bij de verdichtingen sterker toeneemt dan geschieden zou bij standvastige temperatuur; evenmin kan het verlies aan warmte bij verdun-

ningen aangevuld worden, zoodat de verdunningen een grooter vermindering van druk veroorzaken dan zij bij onveranderde temperatuur zouden in het leven roepen. Een eenvoudige redeneering leert nu dat door deze veranderingen in temperatuur de snelheid van voortplanting grooter moet worden.

Om deze beschouwing wiskundig uit te werken, moet men kennen de verandering van temperatuur en druk bij een adiabatische volumeverandering.

Men kan, om dit te vinden, uitgaan van formules der mechanische warmte-theorie.

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial T} dT + p\,dv, \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

waarin dQ den arbeid voorstelt, die gelijkwaardig is met de toegevoerde warmte, U de inwendige energie, v het volume, T de absolute temperatuur en p den druk.

De onafhankelijk veranderlijken v en T bepalen den toestand van het beschouwde lichaam. De vergelijkingen gelden voor oneindig kleine toestandsveranderingen.

§ 3. Stelt v voor het volume der massa-eenheid, waarop in de volgende bladzijden de formulen worden toegepast, dan is de dichtheid $\varrho = \frac{1}{v}$, dus $d\varrho = -\frac{dv}{v^2}$, zoodat voor (10) geschreven kan worden:

$$a_1 = v \sqrt{-\frac{dp}{dv}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

Men moet dus kennen de verhouding tusschen de veranderingen in druk en in volume voor een adiabatische volumeverandering, zooals bij geluidsvoortplanting plaats vindt. Deze volumeverandering gaat gepaard met eene verandering in temperatuur, welke ook op den druk invloed uitoefent.

Verandert nu het volume met dv en de temperatuur met dT dan zal de verandering in druk zijn:

$$dp = \frac{\partial p}{\partial v}\, dv + \frac{\partial p}{\partial T}\, dT.$$

De waarde van dT bij eene adiabatische volumeverandering vindt men uit (11), door $dQ = 0$ te stellen, n.l.

$$dT = -\frac{\frac{\partial U}{\partial v} + p}{\frac{\partial U}{\partial T}}\, dv.$$

Substitutie van deze waarde in de vorige vergelijking geeft na deeling door dv:

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{\partial p}{\partial T}\,\frac{\frac{\partial U}{\partial v} + p}{\frac{\partial U}{\partial T}} + \frac{\partial p}{\partial v}.$$

Vervangt men hier $\frac{\partial U}{\partial v} + p$ door de waarde, die (12) geeft, dan verkrijgt men:

$$\frac{dp}{dv} = -T\,\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial U}{\partial T}} + \frac{\partial p}{\partial v},$$

zoodat de geluidssnelheid voorgesteld wordt door:

$$a_1 = v\sqrt{-\frac{dp}{dv}} = v\sqrt{\left\{T\,\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial U}{\partial T}} - \frac{\partial p}{\partial v}\right\}} \quad \ldots (14)$$

Men kan deze formule een andere gedaante geven:

Voor een volumeverandering bij standvastigen druk heeft men nl. de betrekking:

$$\frac{\partial p}{\partial v} d v + \frac{\partial p}{\partial T} d T = 0,$$

dus

$$d v = - \frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial p}{\partial v}} d T.$$

Substitueert men deze waarde van $d v$ in

$$d Q = T \frac{\partial p}{\partial T} d v + \frac{\partial U}{\partial T} d T,$$

welke verkregen is door de waarde van $\frac{\partial U}{\partial v}$ uit (12) in (11) te substitueeren, dan vindt men voor de soortelijke warmte bij standvastigen druk

$$C_p = - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}} + \frac{\partial U}{\partial T}.$$

Stelt men daarentegen in (11) $d v = 0$, dan verkrijgt men voor de soortelijke warmte bij standvastig volume $C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$.

De verhouding der soortelijke warmten is dus:

$$k = \frac{C_p}{C_v} = - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial U}{\partial T}} + 1,$$

waardoor formule (14) overgaat in:

$$a_1 = v \sqrt{- k \frac{\partial p}{\partial v}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

Uit deze formule blijkt dat niet alleen voor volkomen gassen, maar in het algemeen de snelheid van voortplanting van het geluid op eenvoudige wijze kan worden voorgesteld door gebruik te maken van de verhouding tusschen de soortelijke warmte bij standvastigen druk en die bij standvastig volume.

Voor gassen die de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC volgen, geldt bij standvastige temperatuur de betrekking:

$$p\,v = \frac{p_0}{\varrho_0},$$

waaruit men vindt:

$$-\,v^2\,\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{p_0}{\varrho_0},$$

zoodat de snelheid van het geluid in zulke gassen wordt uitgedrukt door:

$$a_1 = \sqrt{k\,\frac{p_0}{\varrho_0}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

§ 4. Alvorens de toepassing van (14) te bespreken kan men opmerken dat men voor elk lichaam kan verrichten metingen omtrent elasticiteit, waarbij nagegaan wordt het verband tusschen de uitwendige krachten, de afmetingen en de temperatuur, en calorimetrische bepalingen, waarbij warmtehoeveelheden worden gemeten.

Volledige metingen van de eerste soort zouden leeren kennen:

1e het verband tusschen temperatuur en druk bij standvastig volume,

2e het verband tusschen volume en druk bij standvastige temperatuur,

3e het verband tusschen de temperatuur en het volume bij standvastigen druk.

Calorimetrische bepalingen zouden tot de kennis der differentiaalquotienten $\frac{\partial U}{\partial T}$ en $\frac{\partial U}{\partial v}$ leiden. Het eerste volgt rechtstreeks uit een bepaling van de soortelijke warmte bij standvastig volume.

Een tweede onderzoek zou de soortelijke warmte onder andere omstandigheden leeren kennen b.v. bij standvastigen druk. Verricht men dit onderzoek en meet men dus bij een bekenden, standvastig gehouden, druk de hoeveelheid warmte $d\,Q$ en de daardoor voortgebrachte verandering in temperatuur

en volume, dan kan men, als $\frac{\partial U}{\partial T}$ reeds bepaald is, $\frac{\partial U}{\partial v}$ uit (11) berekenen.

Waren deze metingen volledig verricht, dan zou men bij elk volume en bij elke temperatuur ook de inwendige energie U kennen, behoudens een onbepaalde additieve constante.

Deze calorimetrische bepalingen zijn echter niet volledig te verrichten. In deze leemte kan nu juist de vergelijking (12) voorzien, want als door de eerste groep onderzoekingen het verband tusschen p, v en T bekend is, leert (12) kennen $\frac{\partial U}{\partial v}$ als een functie van v en T, aldus:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = f(v,T).$$

Hieruit volgt:

$$U = \int f(v,T)\, d\, v + \psi(T),$$

of

$$U = F(v,T) + \psi(T), \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (17)$$

waarin $F(v, T)$ een geheel bekende en $\psi(T)$ een onbekende functie is. Om de laatste te vinden zou het voldoende zijn bij elke temperatuur ééne soortelijke warmte te bepalen, hetzij die bij standvastigen druk, hetzij die bij standvastig volume. Immers substitutie van (12) in (11) geeft:

$$d\, Q = \frac{\partial U}{\partial T}\, d\, T + T \frac{\partial p}{\partial T}\, d\, v \ldots\ldots\ldots\ldots (18)$$

Bepaalt men nu $d\, Q$, $d\, T$, p, $d\, v$ en $\frac{\partial p}{\partial T}$, dan geeft (18) de waarde van $\frac{\partial U}{\partial T}$, terwijl men uit (17) door differentiatie vindt:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial F(v, T)}{\partial T} + \psi'(T), \ldots\ldots\ldots\ldots (19)$$

waardoor $\psi'(T)$ bekend wordt, dus ook, wanneer deze bepaling bij verschillende temperaturen verricht is, $\psi(T)$ behoudens een standvastige grootheid. Zoodoende zullen ook $\frac{\partial U}{\partial T}$ en $\frac{\partial U}{\partial v}$ bekend zijn.

Nu blijkt bij beschouwing van formule (14) dat daarin ook voorkomt de soortelijke warmte bij standvastig volume. Deze is voor dampen nooit gemeten, ook zelfs niet de soortelijke warmte bij standvastigen druk.

Uit het voorgaande is echter duidelijk dat men de waarde van $\frac{\partial U}{\partial T}$ voor elken damp bij elk volume, bijv. voor den verzadigden damp, zal kunnen aangeven, indien men van de beschouwde stof de soortelijke warmte bij standvastigen druk heeft gemeten voor de beschouwde temperatuur en voor één enkelen toestand, hetzij voor den toestand van gas, hetzij voor dien van vloeistof.

In hoofdstuk IV is voor de berekening van de snelheid van het geluid in aetherdamp gebruik gemaakt van de betrekking tusschen p, v en T die CLAUSIUS voor aether geeft; de waarde van p in (12) gesubstitueerd geeft $\frac{\partial U}{\partial v}$ als functie van v en T. Om dan met behulp hiervan $\frac{\partial U}{\partial T}$ te leeren kennen en dus de formule (14) te kunnen toepassen is gebruik gemaakt van de soortelijke warmte bij standvastigen druk voor vloeibaren aether.

II.

Bepaling van de geluidssnelheid in gassen en dampen.

---

§ 5. De bepalingen van de snelheid van het geluid in de lucht zijn verricht door waar te nemen den door het geluid afgelegden weg en den daarvoor benoodigden tijd. DANIELL BERNOULLI (*Mémoires de l'Académie de Paris 1764*, p. 431) heeft het eerst de aandacht gevestigd op eene andere methode, waarbij gemeten wordt de golflengte en het aantal trillingen per seconde; het produkt dezer getallen geeft de snelheid van het geluid. Deze methode kan ook toegepast worden voor de bepaling van de snelheid in buizen, welke de gelegenheid geven bepalingen in andere gassen dan lucht en in dampen te verrichten en waarbij men bovendien den druk en de temperatuur naar willekeur kan kiezen.

MASSON heeft (*Ann. de Chim. et de Phys.* t. 53, p. 257) de eerste bepalingen gegeven van de snelheid van het geluid in dampen, door eenzelfde orgelpijp achtereenvolgens te vullen met de dampen van water, zwavelkoolstof, alkohol, aethyl-aether en aethylchloride. KUNDT heeft het denkbeeld van BERNOULLI op een andere wijze in toepassing gebracht. Hij bepaalde de golflengte door in een gesloten buis lucht of een ander gas in eene staande golfbeweging te brengen; een licht poeder, dat zich in de buis bevond, hoopte zich op bepaalde

plaatsen, de knoopen, op; de afstand van twee opvolgende knoopen is gelijk aan de halve golflengte. KUNDT heeft in de eerste plaats (*Pogg. Ann.* bd. 127, s. 497) zijn poederfiguren gebruikt om de snelheid van het geluid in vaste lichamen, geel koper, staal en glas, te bepalen. Uit de lengte eener staaf en den afstand der knoopen in de golfbuis vindt hij de verhouding tusschen de snelheid in de staaf en die in de lucht en verkrijgt uitkomsten, die zeer goed overeenstemmen met andere bepalingen. Een tweede onderzoek van KUNDT (*Pogg. Ann.* bd. 135, s. 337) leverde het bewijs dat deze poederfiguren uitstekend geschikt zijn voor de bepaling van de snelheid van het geluid in gassen en dampen. Hij beperkte zich bij zijne metingen tot de lucht. STRECKER (*Wied. Ann.* bd. 13, s. 20) gebruikte de poederfiguren om de snelheid in de dampen van chloor, bromium en jodium te bepalen; WÜLLNER (*Wied. Ann.* bd. 4, s. 321) volgde dezelfde handelwijze voor de meting van de snelheid in verschillende gassen en BEYME (*Beibl.* 9, s. 503) bepaalde de snelheid in de dampen van aethylaether, zwavelkoolstof, chloroform, benzol en water, waarbij hij het poeder verving door metalen schijfjes, die op de plaatsen der buiken een stand loodrecht op de as der buis aannemen.

Een dergelijk onderzoek met de buis van KUNDT is later door JAEGER (*Wied. Ann.* bd. 36, s. 165) verricht voor verzadigde en onverzadigde dampen van aether, alkohol en water bij verschillende temperaturen. Met voorbijgaan van de wijze van onderzoek zij er op gewezen dat de graad van verzadiging een aanmerkelijken invloed had op de vorming der figuren, waarvoor JAEGER verkoold kurkvijlsel gebruikte. Een nauwkeurig onderzoek leerde dat een zwakke toon bij de temperatuur van 39° C. in aetherdamp geen beweging van het poeder meer voortbracht als de spanning meer dan 0,82 bedroeg van die van verzadigden damp bij die temperatuur, terwijl, als een sterken toon werd voortgebracht, de beweging van het poeder

bij dergelijke groote dichtheden merkbaar minder werd. Een kleine vermindering van den graad van verzadiging gaf weder figuren. Ook de dampen van alkohol en water eischten een niet te hoogen graad van verzadiging.

Een tweede onderzoek toonde aan dat een mengsel van lucht met aether- of alkoholdamp beter geleider van het geluid was dan lucht alleen, maar evenzeer alleen beneden een bepaalden verzadigingstoestand.

J. Webster Low (*Wied. Ann.* bd. 52, s. 461) heeft met een interferentiebuis de snelheid van het geluid bepaald in lucht, koolzuur, waterstof en een mengsel van lucht met aetherdamp.

Om de formule (14) of (15) toe te passen is in de eerste plaats noodig nauwkeurige kennis van het specifiek volume van den damp. Aan de bepaling daarvan is het volgende hoofdstuk gewijd.

III.

Berekening van het specifiek volume.

---

§ 6. CLAUSIUS heeft (*Wied. Ann.* bd. 14, s. 279 u. s. 692) de volgende formule voor de isotherm gegeven:

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta(v + \beta)^2}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (20)$$

waarin:

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{a}{T^n} - b, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (21)$$

terwijl p voorstelt den druk, v het volume, T de absolute temperatuur. R, α, β, n, a en b zijn voor elke stof standvastige grootheden.

Noemt men P den druk van verzadigden damp, s het specifiek volume van den verzadigden damp en σ dat van de vloeistof die denzelfden druk ondervindt, dan heeft men:

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{\sigma - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta(\sigma + \beta)^2}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (22)$$

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{s - \alpha} - \frac{27(\alpha + \beta)}{8\vartheta(s + \beta)^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (23)$$

Om de betrekking tusschen s en σ te verkrijgen merkt CLAUSIUS op, dat bij samendrukking van een gas bij standvastige temperatuur de condensatie bij een bepaalden druk

plaats heeft zonder dat de druk toeneemt en dat na afloop der condensatie grooter toename van den druk vereischt wordt om de vloeistof nog verder saam te drukken. Nu kan men de aan deze verschijnselen beantwoordende isotherme vervangen door een theoretische, door de formule (20) voorgesteld, waarbij de stof voortdurend homogeen gedacht wordt en de druk voortdurend verandert. De mechanische warmtetheorie leert dat in beide gevallen de verrichte uitwendige arbeid dezelfde moet zijn. Brengt men dit in formule, dan heeft men:

$$P\,(s-\sigma) = \int_\sigma^s p\,d\,v,$$

of door substitutie van (20):

$$P\,(s-\sigma) = R\,T\int_\sigma^s \left[\frac{1}{v-\alpha} - \frac{27\,(\alpha+\beta)}{8\,\vartheta\,(v+\beta)^2}\right] d\,v,$$

waaruit men vindt:

$$\frac{P}{R\,T}(s-\sigma) = \text{log. nat.}\,\frac{s-\alpha}{\sigma-\alpha} - \frac{27\,(\alpha+\beta)}{8\,\vartheta}\left(\frac{1}{\sigma+\beta} - \frac{1}{s+\beta}\right). \quad (24)$$

Door (22), (23) en (24) zijn P, s en σ bepaald.

Clausius stelt nu:

$$\left.\begin{aligned} \frac{P}{R\,T} &= \Pi, \\ \alpha + \beta &= \gamma, \\ \sigma - \alpha &= w, \\ s - \alpha &= W; \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (25)$$

daardoor verkrijgen de uitdrukkingen (22), (23) en (24) de volgende gedaante:

$$\left.\begin{aligned} \Pi &= \frac{1}{w} - \frac{27\,\gamma}{8\,\vartheta\,(w+\gamma)^2}, \\ \Pi &= \frac{1}{W} - \frac{27\,\gamma}{8\,\vartheta\,(W+\gamma)^2}, \\ \Pi\,(W-w) &= \text{log. nat.}\,\frac{W}{w} - \frac{27\,\gamma}{8\,\vartheta}\left(\frac{1}{w+\gamma} - \frac{1}{W+\gamma}\right). \end{aligned}\right\} \quad . \quad (26)$$

Uit deze vergelijkingen kan men voor elke waarde van ϑ de waarde van Π, w en W berekenen, en dus, als de betrekking tusschen ϑ en T bekend is, ook voor elke waarde van T deze grootheden bepalen.

Elimineert men uit de eerste twee vergelijkingen van (26) $\frac{27\gamma}{8\vartheta}$, dan vindt men:

$$\Pi = \frac{1}{W + w + 2\gamma}\left(1 - \frac{\gamma^2}{Ww}\right) \quad \ldots\ldots (27)$$

Lost men $\frac{27\gamma}{8\vartheta}$ op uit de eerste twee vergelijkingen van (26), dan verkrijgt men:

$$\frac{27\gamma}{8\vartheta} = \frac{(W+\gamma)^2 (w+\gamma)^2}{Ww\,(W + w + 2\gamma)} \quad \ldots\ldots\ldots (28)$$

Substitueert men eindelijk (27) en (28) in de laatste vergelijking van (26), dan vindt men tusschen W, w en γ de betrekking:

$$\text{log. nat.}\ \frac{W}{w} = \frac{(W - w)\,(2Ww + \gamma W + \gamma w)}{Ww\,(W + w + 2\gamma)}. \quad (29)$$

§ 7. Om nu deze vergelijkingen op te lossen voert Clausius een nieuwe grootheid λ in, waarin Π, W, w en ϑ kunnen uitgedrukt worden. Hij stelt:

$$\lambda = \text{log. nat.}\ \frac{W}{w} \ \text{ of } W = we^{\lambda} \quad \ldots\ldots (30)$$

en vindt door substitutie in (29):

$$\lambda = (1 - e^{-\lambda})\,\frac{2w + \gamma\,(1 + e^{-\lambda})}{w\,(1 + e^{-\lambda}) + 2\gamma\, e^{-\lambda}}. \quad (31)$$

Lost men hieruit w op, dan vindt men:

$$w = \gamma\,\frac{1 - 2\lambda\, e^{-\lambda} - e^{-2\lambda}}{\lambda - 2 + (\lambda + 2)\, e^{-\lambda}} \quad \ldots\ldots (32)$$

dus:

$$W = \gamma\, e^{\lambda}\, \frac{1 - 2\,\lambda\, e^{-\lambda} - e^{-2\,\lambda}}{\lambda - 2 + (\lambda + 2)\, e^{-\lambda}} \quad . \; . \; (33)$$

Door substitutie van (32) en (33) in (27) vindt men:

$$\Pi = \frac{e^{-\lambda}\left[\lambda - 2 + (\lambda + 2)\, e^{-\lambda}\right]\left[\left(1 - e^{-\lambda}\right)^2 - \lambda^2\, e^{-\lambda}\right]}{\gamma\left(1 - e^{-\lambda}\right)\left(1 - 2\,\lambda\, e^{-\lambda} - e^{-2\,\lambda}\right)^2}, \; (34)$$

en uit (28) door dezelfde substitutie:

$$\vartheta = \frac{27\left[\lambda - 2 + (\lambda + 2)\, e^{-\lambda}\right]\left(1 - 2\,\lambda\, e^{-\lambda} - e^{-2\,\lambda}\right)^2}{8\left(1 - e^{-\lambda}\right)\left(\lambda - 1 + e^{-\lambda}\right)^2\left(1 - e^{-\lambda} - \lambda\, e^{-\lambda}\right)^2}. \; (35)$$

§ 8. Clausius geeft nu eene tabel voor de waarden van λ, die beantwoorden aan de waarden van ϑ, van $\vartheta = 0$ (bij $T = 0$) tot $\vartheta = 1$ (bij de kritische temperatuur) waarbij ϑ opklimt met een honderdste van de eenheid.

Dat bij de kritische temperatuur $\vartheta = 1$ is, blijkt als men opmerkt dat de isotherme in het kritische punt horizontaal loopt, dus $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, waarvoor men uit (20) afleidt:

$$\frac{-1}{(v - \alpha)^2} + \frac{27\,\gamma}{4\,(v + \beta)^3}\,\frac{1}{\vartheta} = 0.$$

Bovendien heeft de isotherme in het genoemde punt een buigpunt, dus $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$, waarvoor (20) geeft:

$$\frac{2}{(v - \alpha)^3} - \frac{81\,\gamma}{4\,(v + \beta)^4}\,\frac{1}{\vartheta} = 0.$$

Uit deze beide vergelijkingen vindt men voor den kritischen toestand:

$$v_c = 3\,\alpha + 2\,\beta,$$
$$\vartheta_c = 1.$$

Substitueert men in (20) $\frac{1}{\Theta} = \frac{27\,(\alpha + \beta)}{8\,\vartheta}$, dan heeft men:

$$\frac{p}{R\,T} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{1}{\Theta\,(v + \beta)^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (36)$$

Voor de kritische temperatuur, waarbij $\vartheta = 1$, vindt men:

$$\Theta_c = \frac{8}{27\,(\alpha + \beta)}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (37)$$

dus

$$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (38)$$

Nu berekent CLAUSIUS voor elke waarde van ϑ van 0,20 tot 1, met een honderdste der eenheid opklimmende, de waarden van $\frac{\Pi}{\Pi_c}$, $\frac{W}{W_c}$ en $\frac{w}{w_c}$, waarbij de grootheden met den aanwijzer c voor den kritischen toestand gelden.

Voor de kritische temperatuur is $\lambda = 0$, welke waarde in (34) gesubstitueerd geeft:

$$\Pi_c = \frac{1}{8\,\gamma} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (39)$$

De uitdrukkingen (32) en (33) kunnen door reeksontwikkeling en herleiding gebracht worden tot de gedaante:

$$w = \gamma\,(2 - \lambda + \frac{3}{2.5}\,\lambda^2 - \frac{1}{3.5}\,\lambda^3 + \frac{17}{2^3.5^2.7}\,\lambda^4 - \ldots)$$

$$W = \gamma\,(2 + \lambda + \frac{3}{2.5}\,\lambda^2 + \frac{1}{3.5}\,\lambda^3 + \frac{17}{2^3.5^2.7}\,\lambda^4 + \ldots)$$

waaruit men bij de kritische temperatuur vindt: $w_c = W_c = 2\,\gamma$.

Gebruik makende van de betrekking (21) tusschen ϑ en T kan men voor elke waarde van T de waarde van ϑ vinden; uit de lijst die CLAUSIUS geeft, voor elke ϑ de waarde van $\frac{\Pi}{\Pi_c}$, $\frac{W}{W_c}$ en $\frac{w}{w_c}$ en, nu Π_c, W_c en w_c bekend zijn, de grootheden Π, W en w.

§ 9. Voor aether, waarvan REGNAULT de dampspanning bepaald heeft tusschen —20° en 120° C. en SAJOTSCHEWSKY van 100° tot 190° C., heeft CLAUSIUS uit drie waarnemingen gevonden:

$$a = 2665,$$
$$b = 0{,}76786,$$
$$n = 1{,}19233.$$

Met deze getallen kan men uit (21) ϑ berekenen voor elke T. Om nu de dampspanning P te vinden zij opgemerkt dat $\Pi = \frac{P}{RT}$ dus:

$$\frac{\Pi}{\Pi_c} = \frac{P}{RT} : \frac{P_c}{RT_c} = \frac{PT_c}{P_c T}.$$

Door de tabel van CLAUSIUS voor $\frac{\Pi}{\Pi_c}$ vindt men dus, als de kritische temperatuur T_c, waarvoor CLAUSIUS 463 neemt, en de kritische druk P_c (= 36,9 atm.) bekend zijn, voor elke T de waarde van P.

CLAUSIUS geeft in zijn verhandeling de volgende uitkomsten, waarbij de druk van een atmosfeer als eenheid genomen is:

t	—20°	0°	20°	40°	60°	80°
$P_{ber.}$	0,0881	0,2427	0,572	1,195	2,265	3,978
$P_{waarg.}$	0,0907	0,2426	0,569	1,193	2,270	3,977
t	100°	120°	140°	160°	180°	190°
$P_{ber.}$	6,557	10,27	15,41	22,33	31,41	36,90
$P_{waarg.}$	6,549	10,28	15,42	22,34	31,90	36,90

Behalve bij 180° is de overeenstemming tusschen berekening en waarneming bevredigend. Wat betreft het groote verschil bij 180° schijnt SAJOTSCHEWSKY zelf aan de juistheid der waarneming te twijfelen en vindt hij door berekening met behulp van een empirische formule, uit de overige waarnemingen afgeleid, voor P de waarde 31,56.

Om uit $\frac{W}{W_c}$ en $\frac{w}{w_c}$ de waarden voor W en w te vinden, moet men nog de grootheid γ kennen. Deze wordt verkregen uit (39):

$$\gamma = \frac{1}{8\Pi_c} = \frac{R\,T_c}{8\,P_c},$$

waarin $T_c = 463$ de kritische temperatuur en $P_c = 36{,}9 \times 10333$ den kritischen druk voorstelt, waarbij als eenheid van druk genomen is: de druk van een kilogram per vierkanten Meter. De grootheid R is omgekeerd evenredig met het soortelijk gewicht der stof in gastoestand. Stelt men de formule der isotherme op voor een kilogram aether en drukt men het volume v daarvan in kubieke Meters uit, dan heeft men $R = \frac{29{,}27}{d}$, waarin 29,27 de waarde van R voor lucht en d het soortelijk gewicht met betrekking tot lucht voorstelt, welke laatste grootheid berekend kan worden uit de scheikundige samenstelling van aether.

Op deze wijze vindt men voor aether:

$$R = 11{,}4318,$$
$$\gamma = 0{,}0017352.$$

Men kan dus met behulp der door CLAUSIUS gegeven tabellen voor elke waarde van ϑ ook de grootheden W en w berekenen. Om nu hieruit het volume s voor aetherdamp en het volume σ voor vloeibaren aether te kennen moet nog α bepaald worden. Daartoe bezigt CLAUSIUS de waarnemingen van KOPP betreffende het soortelijk gewicht van vloeibaren aether bij verschillende temperaturen en berekent daaruit het volume bij 0° en 20° C, welke waarden gelden bij een druk van een atmosfeer en dus herleid moeten worden tot den druk, dien verzadigde aetherdamp bij die temperaturen heeft en welke uit $\frac{\Pi}{\Pi_c}$ berekend kan worden. Op deze wijze vindt CLAUSIUS σ voor de genoemde

temperaturen en α als het verschil van σ en w. Als gemiddelde waarde vindt bij:

$$\alpha = 0{,}0010876,$$

$$\beta = \gamma - \alpha = 0{,}0006476.$$

Door gebruik te maken van de gevonden waarden, berekent CLAUSIUS eenige waarden van s en σ en vindt:

t	— 20°	0°	20°	40°
s	3,182	1,238	0,5562	0,2793
σ	0,001318	0,001356	0,001402	0,001455
t	60°	80°	100°	120°
s	0,1524	0,08883	0,05417	0,03408
σ	0,001520	0,001600	0,001702	0,001837
t	140°	160°	180°	190°
s	0,02175	0,01373	0,008016	0,004558
σ	0,002030	0,002335	0,002982	0,004558

IV.

Berekening van de snelheid van het geluid.

§ 10. Uit (20) leidt men af:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v - \alpha} + \frac{27\,\gamma\,R}{8\,(v+\beta)^2}\left\{a\,(n-1)\,T^{-n} + b\right\} \quad \ldots\ldots (40)$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} = R\,T\left\{\frac{-1}{(v-\alpha)^2} + \frac{27\,\gamma}{4\,(v+\beta)^3}\,(a\,T^{-n} - b)\right\} \quad \ldots (41)$$

Substitueert men (20) en (40) in (12), dan verkrijgt men:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = \frac{27\,\gamma\,R}{8\,(v+\beta)^2}\,a\,n\,T^{1-n},$$

welke formule de verandering van U langs een (theoretische) isotherme bepaalt. Door integratie kan men dus de energie in elk punt van zulk een isotherme vinden, uitgedrukt in de waarde voor $v = \infty$. Men vindt aldus:

$$U = \int_{\infty}^{v} \frac{27\,\gamma\,R\,d\,v}{8\,(v+\beta)^2}\,a\,n\,T^{1-n} + U_{v=\infty} =$$

$$= -\frac{27\,\gamma\,R}{8\,(v+\beta)}\,a\,n\,T^{1-n} + U_{v=\infty} \quad \ldots (42)$$

Hieruit leidt men voor de soortelijke warmte bij standvastig volume af de formule:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{27}{8}\cdot\frac{\gamma\,R}{v+\beta}\,a\,n\,(n-1)\,T^{-n} + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v=\infty} \quad \ldots\ldots (43)$$

Past men deze vergelijking toe op vloeistof en damp van

denzelfden druk, en noemt men $\frac{\partial U}{\partial T}$ voor vloeistof $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{vl}$ en voor damp $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_d$, dan vindt men:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{vl} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_d = \frac{27\gamma R}{8} a n (n-1) T^{-n} \left\{ \frac{1}{(v+\beta)_{vl}} - \frac{1}{(v+\beta)_d} \right\} \quad (44)$$

§ 11. Om de soortelijke warmte bij standvastig volume $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_d$ te verkrijgen, berekent men van de vloeistof de soortelijke warmte bij standvastigen druk door een empirische formule en daarna $\frac{\partial U}{\partial T}$ door de betrekking:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_p + T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (45)$$

waarin $\frac{\partial p}{\partial T}$ door (40) en $\frac{\partial p}{\partial v}$ door (41) bekend is. Nu geeft (44) de betrekking tusschen $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{vl}$ en $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_d$, zoodat men nu de soortelijke warmte bij standvastig volume voor den damp kan berekenen. Deze laatste wordt gebruikt bij de berekening van de geluidssnelheid.

§ 12. Past men het bovenstaande toe om de snelheid in aetherdamp te berekenen bij de temperaturen en spanningen waarbij door JAEGER, BEYME en MASSON waarnemingen zijn verricht en neemt men, zooals reeds gezegd is, als gewichtseenheid het Kilogram, als eenheid van volume den kubieken Meter en als eenheid van druk den druk van een kilogram per vierkanten Meter, dan verkrijgt men achtereenvolgens voor de verschillende grootheden de waarden, die de volgende tabel (p.p. 28 en 29) bevat.

Bij de temperatuur van 20° was de aetherdamp onverzadigd,

bij de andere temperaturen verzadigd. Om het volume der gewichtseenheid onverzadigden damp te berekenen, berekent men uit de formule

$$P = R\,T \left\{ \frac{1}{s - \alpha} - \frac{27\,\gamma}{8\,(s + \beta)^2}\,(a\,T^{-n} - b) \right\} \quad . \; . \; . \; (46)$$

de spanning P van den verzadigden damp en vervolgens door een benaderingsrekenwijze het volume bij de spanning p, die de onverzadigde damp heeft.

De soortelijke warmte voor vloeibaren aether kan men ontleenen aan de waarnemingen van REGNAULT of aan die van HIRN.

REGNAULT geeft de formule:

$$c_p = A + 2\,Bt + 3\,Ct^2,$$

waarin

$$A = 0{,}5290$$
$$B = 0{,}000296$$
$$C = 0.$$

Bij de hier verrichte berekeningen is de formule van HIRN gebruikt, welke luidt:

$$c_p = A + Bt - Ct^2 + Dt^3,$$

waarin

$$A = 0{,}5640$$
$$B = 0{,}001598$$
$$C = 0{,}00000804$$
$$D = 0{,}00000007.$$

De waarden, die c_p verkrijgt voor de temperaturen, waarbij de geluidssnelheid bepaald is, vindt men in de volgende tabel:

	20°	20,°4	23°	35°	35,°5
REGNAULT	0,541	0,541	0,543	0,550	0,550
HIRN	0,593	0,594	0,597	0,613	0,614

De onderzoekingen van HIRN (*Ann. de Chim. et de Phys.*, sér. IV, t. 10, p. 87) zijn verricht tusschen de temperaturen 18° en 110° C.; die van REGNAULT (*Mémoires de l'Académie*

des sciences, t. 26, p. 275) tusschen — 30° en + 30° C. In de tabel van p.p. 28 en 29 is de soortelijke warmte in arbeidseenheden opgegeven.

De soortelijke warmte bij standvastig volume wordt uit die bij standvastigen druk gevonden door de formule (45), die door substitutie van (40) en (41) overgaat in:

$$C_v = C_p - R \frac{\left\{ \frac{1}{v - \alpha} + \frac{27\,\gamma}{8\,(v + \beta)^2} \left[a\,(n - 1)\,T^{-n} + b \right] \right\}^2}{\frac{1}{(v - \alpha)^2} - \frac{27\,\gamma}{4\,(v + \beta)^3} \left(a\,T^{-n} - b \right)} \quad (47)$$

Uit de soortelijke warmte bij standvastig volume van de vloeistof wordt de soortelijke warmte van den damp gevonden door de betrekking (44).

In plaats van a_1 kan men ook berekenen $\frac{a_1}{a_1'}$ waarin a_1' voorstelt de snelheid van het geluid in de lucht, die gevonden wordt door de formule:

$$a_1' = \sqrt{\frac{g\,H\,\sigma}{s}\,k\,(1 + \alpha\,t)} \quad \ldots\ldots \quad (48)$$

waarin g voorstelt de versnelling der zwaartekracht in Meters, dus $g = 9{,}812$, voor de breedte 52°.

$H = 0{,}76$ stelt voor den barometerstand in Meters.

$\sigma = 13{,}595$ stelt voor het soortelijk gewicht van kwik.

$k = 1{,}405$ stelt voor de verhouding der beide soortelijke warmten voor lucht.

$s = 0{,}001293$ stelt voor het gewicht van 1 L. lucht in kilogrammen (bij 0° en onder den druk H).

$\alpha = \frac{1}{273}$ is de uitzettingscoëfficient van lucht en t is de temperatuur.

Door de keuze der eenheden ondergaat (14) eene kleine verandering. Wij hebben nl. als eenheid van kracht het gewicht

van een kilogram en als eenheid van lengte den meter gekozen (verg. p. 21). Kiezen wij voorts als eenheid van tijd de seconde, dan moeten wij in de formules van § 3 onder v verstaan het volume van g kilogram, de massa-eenheid die bij de andere eenheden past. Blijven wij echter, zooals in dit en het vorige hoofdstuk onder v verstaan het volume van één kilogram, dan moeten wij de betrekking $\varrho = \frac{1}{v}$ van § 3 vervangen door $\varrho = \frac{1}{g v}$. Dientengevolge wordt $d\varrho = -\frac{d v}{g v^2}$; de vergelijking (13) gaat over in

$$a_1 = v \sqrt{-g \frac{d p}{d v}}$$

en de formule (14) in:

$$a_1 = v \sqrt{g \left[T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial U}{\partial T}} - \frac{\partial p}{\partial v} \right]} \quad \ldots (49)$$

Voor het mechanisch aequivalent der warmte is genomen 430. Door dit getal een eenheid kleiner te nemen zal men in de vierde decimaal van de verhouding $\frac{a_1}{a_1'}$ nauwelijks verandering krijgen.

Waarnemer.	Jaeger.	Jaeger.
t	20	20,4
$\frac{p}{P}$	0,4261	1
ϑ	0,43808	0,43904
$\frac{W}{W_c}$	159,9	157,4
$\frac{w}{w_c}$	0,09046	0,09074
W	1,3211	0,5463
w	0,0003139	0,0003149
s	1,3222	0,5474
σ	0,001402	0,0014025
vloeistof C_p	255	255
— C_v	42	42
C_v	213	213
$(C_v)_{vl}$ — $(C_v)_d$	23	23
$(C_v)_d$	190	190
log. $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)$	0,93976	1,32689
log. $\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)$	3,27425	4,02916
log. a_1	2,26737	2,26241
log. a_1'	2,53640	2,53669
berekend $\frac{a_1}{a_1'}$	0,5382	0,5318
waargenomen $\frac{a_1}{a_1'}$	0,5460	0,5391
verschil	0,0078	0,0073
berekend $\left(\frac{C_p}{C_v}\right)_d$	1,062	1,065
waargenomen $\left(\frac{C_p}{C_v}\right)_d$	1,096	1,098
verschil	0,034	0,033

Jaeger.	Beyme.	Masson.
23	35	35,5
1	1	1
0,44527	0,47475	0,47600
143,5	94,5	93,0
0,09261	0,10178	0,10219
0,4979	0,3280	0,3226
0,0003214	0,0003523	0,0003546
0,4990	0,3291	0,3237
0,0014090	0,0014408	0,0014422
257	264	264
43	46	46
214	218	218
22	21	21
192	197	197
1,36775	1,55224	1,55966
4,11180	4,48147	4,49623
2,26351	2,26774	2,26792
2,53861	2,53723	2,54760
0,5308	0,5254	0,5252
0,5378	0,5309	0,5382
0,0070	0,0055	0,0130
1,065	1,066	1,066
1,098	1,094	1,124
0,033	0,028	0,058

§ 13. Van de berekening bij de temperatuur van 20,°4 wordt hier nog een overzicht gegeven.

Uit:

$$\left.\begin{array}{l} T = 293{,}4 \\ a = 2665 \\ b = \quad 0{,}76786 \\ n = \quad 1{,}19233 \end{array}\right\} \text{vindt men door (21): } \vartheta = 0{,}43904.$$

Uit de tabel van CLAUSIUS (*Wied. Ann.* bd. 14, s. 694) vindt men door interpolatie:

voor $\vartheta = 0{,}43904$: $\dfrac{W}{W_c} = 157{,}4$ en $\dfrac{w}{w_c} = 0{,}09074$,

waaruit volgt met $W_c = w_c = 0{,}0034704$:

$$W = 0{,}5463 \text{ en } w = 0{,}0003149.$$

Deze waarden, vermeerderd met α, geven:

$$s = 0{,}5474 \text{ en } \sigma = 0{,}0014025.$$

(Heeft men, zooals bij 20°, het volume van onverzadigden damp te berekenen, dan bepaalt men, na s op bovenstaande wijze gevonden te hebben, door (20) de spanning P van den verzadigden damp en zoekt nu door de betrekking $p v_1 = Ps$ het volume v_1 bij de spanning $p = P \times 0{,}4261$. De verkregen waarde v_1 substitueert men weder in de vergelijking (20) om den druk p_1 te berekenen, die aan dat volume beantwoordt. Door weder de wet van BOYLE $p v_2 = p_1 v_1$ toe te passen en daarin te substitueeren voor p_1 en v_1 de zoo even berekende waarden en voor p den druk waarbij de waarneming verricht is, vindt men een andere waarde v_2 voor het volume, welke waarde men op nieuw gebruikt om den druk te berekenen. Deze bewerking herhaalt men tot twee opeenvolgende berekeningen voor v dezelfde waarde geven).

De formule van HIRN levert $C_p = 255$.

Om nu van de vloeistof de soortelijke warmte bij standvastig volume te vinden, heeft men formule (47).

Berekening van de verschillende grootheden geeft achtereenvolgens:

$$v = 0{,}0014025,$$

$$v - \alpha = 0{,}0003149, \qquad v + \beta = 0{,}0020501,$$

$$\frac{1}{v - \alpha} = 3175{,}43,$$

$$\frac{27\,\gamma}{4\,(v+\beta)^3}(a\,T^{-n} - b) = 3096100,$$

$$\frac{1}{(v-\alpha)^2} = 10083400,$$

zoodat de noemer in de breuk van (47) gelijk wordt aan 6990000.

$$a\,(n-1)\,T^{-n} = 0{,}58576,$$

$$b = 0{,}76786,$$

$$a\,(n-1)\,T^{-n} + b = 1{,}35362,$$

$$\frac{27\,\gamma}{8\,(v+\beta)^2}\,[a\,(n-1)\,T^{-n} + b] = 1886{,}09,$$

zoodat de teller wordt 5060^2.

Voor aether is $R = 11{,}43$, zoodat het verschil der soortelijke warmten bij standvastigen druk en bij standvastig volume 42 is, en men vindt $C_v = 213$.

Om hieruit de soortelijke warmte van den damp te verkrijgen, moet men volgens (44) kennen:

$$\frac{27\,\gamma\,R}{8}\,a\,n\,(n-1)\,T^{-n}\left\{\frac{1}{(v+\beta)_{vl}} - \frac{1}{(v+\beta)_d}\right\}.$$

Nu is:

$$\frac{1}{(v+\beta)_{vl}} = 487{,}8,$$

$$v_d = 0{,}5474,$$

$$(v+\beta)_d = 0{,}5480,$$

$$\frac{1}{(v+\beta)_d} = 1{,}8,$$

dus

$$\left\{\frac{1}{(v+\beta)_{vl}} - \frac{1}{(v+\beta)_d}\right\} = 486$$

en de geheele uitdrukking wordt nu: 22, zoodat $(C_v)_d = 190$.

Om nu (49) toe te passen moet men kennen

$$\frac{\partial p}{\partial T} = R \left\{ \frac{1}{v - \alpha} + \frac{27\,\gamma}{8\,(v + \beta)^2} \left[a\,(n - 1)\; T^{-n} + b \right] \right\},$$

Men vindt:

$$\log. \frac{\partial p}{\partial T} = 1{,}32689,$$

$$\text{en} \quad T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial U}{\partial T}} = 693{,}2.$$

Evenzoo, met behulp van

$$\frac{\partial p}{\partial v} = R\,T \left\{ \frac{-1}{(v - \alpha)^2} + \frac{27\,\gamma}{4\,(v + \beta)^3} \left(a\; T^{-n} - b \right) \right\},$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\; 10694{,}8,$$

dus:

$$T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial U}{\partial T}} - \frac{\partial p}{\partial v} = 11388.$$

Men kan nu uit (49) berekenen a_1 en uit (48) a_1' en vindt:

$$\log. a_1 = 2{,}26241,$$
$$\log. a_1' = 2{,}53669,$$

waaruit de verhouding $\frac{a_1}{a_1'}$ gevonden wordt;

of wel, men vindt uit (49) en (48)

$$\frac{a_1}{a_1'} = v \sqrt{\frac{s \left\{ T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial U}{\partial T}} - \frac{\partial p}{\partial v} \right\}}{H\,\sigma\,k\,(1 + \alpha\,t)}}.$$

De berekening levert:

$$\frac{a_1}{a_1'} = 0{,}5318.$$

§ 14. Vergelijkt men deze uitkomsten met die van JAEGER, BEYME en MASSON, dan blijkt dat het verloop in beide gevallen hetzelfde is, namelijk dat met het stijgen der temperatuur de snelheid afneemt; alleen de waarneming van MASSON maakt hierop een uitzondering. Het verschil tusschen de uitkomst der waarneming en die der berekening neemt af met het stijgen der temperatuur, uitgezonderd bij 35°,5.

§ 15. Voor andere dampen kan men dergelijke berekening voor de geluidssnelheid niet verrichten, omdat de standvastige grootheden, die in de formule voor de isotherme voorkomen, niet voldoende bekend zijn. Wel heeft CLAUSIUS wat den waterdamp betreft waarden voor de constanten afgeleid uit waarnemingen van REGNAULT, maar deze waarnemingen omtrent de dampspanning zijn niet ver genoeg verricht om de door CLAUSIUS gegeven waarden als voldoende nauwkeurig te kunnen beschouwen.

§ 16. Maakt men gebruik van de in § 12 vermelde formule van REGNAULT, dan verkrijgt men de volgende uitkomsten:

	t	20°	20°,4	23°	35°	35°,5
vloeistof	C_p	233	233	233	236	237
	C_v	191	191	191	191	191
damp	C_v	168	168	168	170	170
	log a_1	2,26906	2,26419	2,26536	2,26988	2,27005
berekend	$\frac{a_1}{a_1'}$	0,5403	0,5339	0,5330	0,5280	0,5279
waargen.	$\frac{a_1}{a_1'}$	0,5460	0,5391	0,5378	0,5309	0,5382
	verschil	0,0057	0,0052	0,0048	0,0029	0,0103

	t	20°	20°,4	23°	35°	35°,5
berekend	$\left(\frac{C_p}{C_v}\right)_d$	1,070	1,074	1,074	1,076	1,076
waargen.	$\left(\frac{C_p}{C_v}\right)_d$	1,096	1,098	1,098	1,094	1,124
	verschil	0,026	0,024	0,024	0,018	0,048

Vergelijkt men deze uitkomsten met die in § 12 vermeld, dan blijkt dat zoowel de waarden van $\frac{a_1}{a_1'}$ als die van $\left(\frac{C_p}{C_v}\right)_d$ meer naderen tot de uitkomsten door JAEGER, BEYME en MASSON verkregen.

§ 17. Men kan de berekeningen ook verrichten zonder gebruik te maken van de tabel van CLAUSIUS. Daartoe lost men λ op uit de vergelijking (35) en vindt:

$$\begin{aligned} \lambda &= 7{,}4752 \text{ voor } \vartheta = 0{,}43808 \\ &= 7{,}4572 \quad \text{„} \quad = 0{,}43904 \\ &= 7{,}3419 \quad \text{„} \quad = 0{,}44527 \\ &= 6{,}8309 \quad \text{„} \quad = 0{,}47475 \\ &= 6{,}8103 \quad \text{„} \quad = 0{,}47600 \end{aligned}$$

Gebruikt men de waarde van $\lambda = 7{,}4572$, die bij de temperatuur van 20°,4 geldt, dan verkrijgt men:

uit (32) : $w = 0{,}0003149$,

„ (33) : $W = 0{,}5455$,

„ (47) : $(C_p - C_v)_{vl} = 42$,

„ (44) : $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{vl} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_d = 23$,

„ (40) : $\log. \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = 1{,}32753$,

„ (41) : $\log. \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right) = 4{,}03039$,

„ (49) : $\log. a_1 = 2{,}26239$,

waardoor de verhouding $\frac{a_1}{a_1'} = 0{,}5317$ wordt.

Wegens het geringe verschil tusschen deze uitkomst en de vroeger verkregen waarde van $\frac{a_1}{a_1'}$, zijn de berekeningen voor de andere temperaturen achterwege gelaten.

§ 18. Bij de in de §§ 12—16 medegedeelde berekening is men uitgegaan van de bekende waarde van de soortelijke warmte bij standvastigen druk der vloeistof, heeft daaruit berekend de soortelijke warmte bij standvastig volume en daaruit weder die van den damp, welke noodig was voor de berekening van de geluidssnelheid.

Men kan het vraagstuk ook omkeeren en uit de waargenomen geluidssnelheid berekenen de soortelijke warmte bij standvastigen druk der vloeistof en deze uitkomst vergelijken met die, welke de metingen opleveren.

Daartoe kan men eerst k voor aetherdamp berekenen. Men heeft

$$\frac{a_1}{a_1'} = \frac{\left[v\sqrt{-k\,g\,\frac{\partial p}{\partial v}}\right]_{aeth.}}{\left[\sqrt{\frac{g\,H\,\sigma}{s}\,k\,(1+\alpha\,t)}\right]_{lucht}},$$

dus door substitutie van (41):

$$\left(\frac{a_1}{a_1'}\right)^2 = \frac{\left\{k\,v^2\,g\left[\frac{1}{(v-\alpha)^2} - \frac{27\,\gamma}{4(v+\beta)^3}(a\,T^{-n}-b)\right]R\,T\right\}_{aeth.}}{\left\{\frac{g\,H\,\sigma}{s}\,k\,(1+\alpha\,t)\right\}_{lucht}},$$

waaruit men vindt:

$$k_{aeth.} = \left(\frac{a_1}{a_1'}\right)^2 \frac{\left\{\frac{H\,\sigma\,k}{s}\,(1+\alpha\,t)\right\}_{lucht}}{\left\{v^2\left[\frac{1}{(v-\alpha)^2} - \frac{27\,\gamma}{4(v+\beta)^3}(a\,T^{-n}-b)\right]R\,T\right\}_{aeth}} \quad (50)$$

Heeft men k berekend, dan vindt men uit (47):

$$C_v = \frac{R\left\{\frac{1}{v-\alpha} + \frac{27\gamma}{8(v+\beta)^2}\left[a(n-1)T^{-n}+b\right]\right\}^2}{(k-1)\left\{\frac{1}{(v-\alpha)^2} - \frac{27\gamma}{8(v+\beta)^3}(aT^{-n}-b)\right\}}, \quad (51)$$

waardoor men de soortelijke warmte bij standvastig volume voor aetherdamp leert kennen. Om hieruit te vinden de soortelijke warmte bij standvastig volume en daarna die bij standvastigen druk voor de vloeistof heeft men achtervolgens bij te tellen dezelfde waarden voor $(C_v)_{vl} - (C_v)_d$ en $(C_p)_{vl} - (C_v)_{vl}$, die in § 12 zijn medegedeeld.

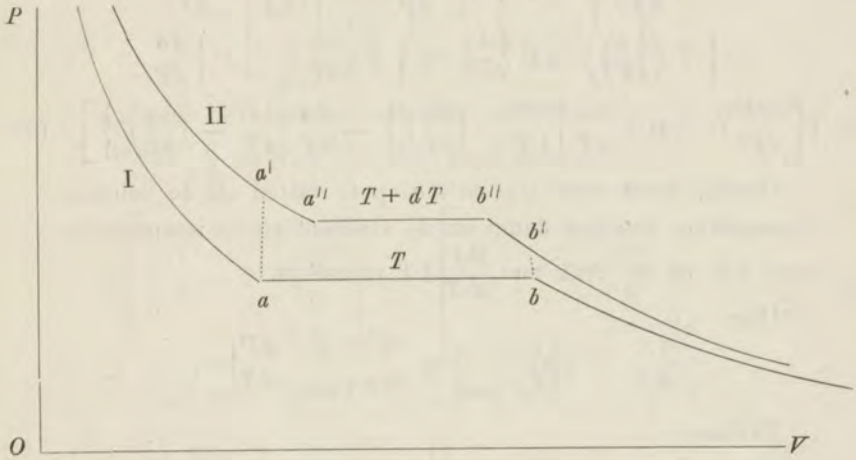
De berekening geeft:

t	20°	20°,4	23°	35°	35°,5
k	1,0928	1,0944	1,0932	1,0879	1,1191
$(C_v)_d$	127	131	134	147	109
$(C_v)_{vl}$	150	154	156	168	130
$(C_p)_{vl}$	192	196	198	214	176

Uit deze getallen blijkt dat de soortelijke warmte toeneemt met het stijgen der temperatuur, zooals ook de waarneming leert. Verder blijkt dat deze getallen dichter liggen bij de waarde, die men uit de formule van REGNAULT verkrijgt, dan bij die uit de formule van HIRN. Het aanzienlijke verschil dat men vindt tusschen de zooeven verkregen waarden van $(C_p)_{vl}$ en die door de empirische formulen verkregen, zal wel moeten worden toegeschreven aan waarnemingsfouten van JAEGER en aan onvolkomenheid der formule van CLAUSIUS, waardoor de uitdrukkingen voor $(C_v)_{vl} - (C_v)_d$ en voor $(C_p)_{vl} - (C_v)_{vl}$ niet nauwkeurig zijn. Het is overigens moeilijk aan te wijzen waar de voornaamste bron van het verschil schuilt.

§ 19. Bij de afleiding van (44) is geintegreerd langs de theoretische isotherme; men kan ook langs de werkelijke isotherme integreeren. Beschouwt men daartoe de isotherme I

voor de temperatuur T en de isotherme II voor de temperatuur $T + dT$, waarbij de lijnen links van a en a'' de vloeistofvolumens en de lijnen rechts van b en b'' de dampvolumens voorstellen, dan heeft men, de toestanden waarvoor de verschillende grootheden genomen moeten worden door indices aanwijzende:



$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_b - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a = \frac{U_{b'} - U_b}{dT} - \frac{U_{a'} - U_a}{dT} = \frac{(U_{b'} - U_{a'}) - (U_b - U_a)}{dT}. \quad (52)$$

Is P het maximum van spanning, dat uitsluitend van T afhangt, en stellen s en σ voor de soortelijke volumens van verzadigden damp en vloeistof, dan geeft toepassing van (12) op een hoeveelheid stof, die deels in den toestand van damp, deels in dien van vloeistof verkeert:

$$U_b - U_a = \left(T\frac{dP}{dT} - P\right)(s - \sigma). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

Gemakkelijk ziet men in:

$$U_{b'} - U_{a'} = (U_{b''} - U_{a''}) - (U_{b''} - U_{b'}) + (U_{a''} - U_{a'}) =$$
$$= \left\{\left(T\frac{dP}{dT} - P\right)(s - \sigma)\right\}_{T + dT} - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_d \frac{ds}{dT} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{vl} \frac{d\sigma}{dT} dT \quad . \quad (54)$$

waarbij de indices d en vl aangeven dat de daarvan voorziene grootheid genomen wordt voor damp of vloeistof.

Door substitutie van (53) en (54) in (52) vindt men:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_b - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a = \frac{d}{dT}\left\{\left(T\frac{dP}{dT} - P\right)(s-\sigma)\right\} - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_d \frac{ds}{dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{vl}\frac{d\sigma}{dT} =$$

$$= T\frac{d^2P}{dT^2}(s-\sigma) + \left(T\frac{dP}{dT} - P\right)\left(\frac{ds}{dT} - \frac{d\sigma}{dT}\right) -$$

$$-\left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_d - P\right\}\frac{ds}{dT} + \left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vl} - P\right\}\frac{d\sigma}{dT} =$$

$$= T\left[\frac{d^2P}{dT^2}(s-\sigma) + \frac{ds}{dT}\left\{\frac{dP}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_d\right\} - \frac{d\sigma}{dT}\left\{\frac{dP}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vl}\right\}\right]. \quad (55)$$

Hierbij heeft men ds en $d\sigma$ op te vatten als de volumeverandering van den damp en de vloeistof als de temperatuur met dT en de druk met $\frac{dP}{dT}dT$ verandert.

Dus:

$$\frac{ds}{dT} = \left\{\frac{\partial v}{\partial T}_{p\ const.} + \frac{\partial v}{\partial p}_{T\ const.}\frac{dP}{dT}\right\}_{d.}$$

Evenzoo:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \left\{\frac{\partial v}{\partial T}_{p\ const.} + \frac{\partial v}{\partial p}_{T\ const.}\frac{dP}{dT}\right\}_{vl.}$$

Substitueert men deze uitdrukkingen in (55), dan vindt men:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_d - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{vl} = T\left\{\frac{d^2P}{dT^2}(s-\sigma) + \left[\frac{\partial v}{\partial T} + \frac{\partial v}{\partial p}\frac{dP}{dT}\right]_d \times\right.$$

$$\left.\times\left[\frac{dP}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_d\right] - \left[\frac{\partial v}{\partial T} + \frac{\partial v}{\partial p}\frac{dP}{dT}\right]_{vl} \times \left[\frac{dP}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vl}\right]\right\} =$$

$$= T\left\{\frac{d^2P}{dT^2}(s-\sigma) + \frac{dP}{dT}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_d - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{vl}\right] - \frac{dP}{dT}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_d\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_d -\right.\right.$$

$$\left. - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{vl}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vl}\right] + \left(\frac{dP}{dT}\right)^2\left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_d - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{vl}\right] -$$

$$\left. - \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_d\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_d - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{vl}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vl}\right]\right\}.$$

Neemt men in aanmerking dat: $\frac{\partial v}{\partial T} = -\frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial p}{\partial v}}$, dan worden de beide laatste termen:

$$-\left[-\left(\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}}\right)_d + \left(\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}}\right)_{vl}\right].$$

Brengt men deze termen naar het eerste lid over en vervangt men $\frac{\partial v}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial T}$ door $-\frac{\partial v}{\partial T}$, dan vindt men:

$$\left[\frac{\partial U}{\partial T} - T\,\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}}\right]_d - \left[\frac{\partial U}{\partial T} - T\,\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}}\right]_{vl} =$$

$$= T\left\{\frac{d^2P}{dT^2}(s-\sigma) + 2\,\frac{dP}{dT}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_d - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{vl}\right] + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{dP}{dT}\right)^2\left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_d - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{vl}\right]\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (56)$$

De termen van het eerste lid stellen voor de soortelijke warmten bij standvastigen druk, dus:

$$(C_p)_d - (C_p)_{vl} = T\left\{\frac{d^2P}{dT^2}(s-\sigma) + 2\frac{dP}{dT}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_d - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{vl}\right] + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{dP}{dT}\right)^2\left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_d - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{vl}\right]\right\}.$$

Verwaarloost men het volume σ, de uitzetting $\frac{\partial v}{\partial T}$ en de samendrukbaarheid $\frac{\partial v}{\partial p}$ der vloeistof, dan verkrijgt men de eenvoudiger uitdrukking:

$$(C_p)_d - (C_p)_{vl} = T\left\{\frac{d^2P}{dT^2}s + 2\frac{dP}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_d + \left(\frac{dP}{dT}\right)^2\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_d\right\}.$$

Neemt men aan dat de damp gehoorzaamt aan de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC, en stelt men dus

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_d = \frac{s}{T} \text{ en } \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_d = -\frac{s}{P},$$

dan wordt de voorgaande vergelijking:

$$(C_p)_d - (C_p)_{vl} = T\left\{\frac{d^2P}{dT^2}s + 2\frac{dP}{dT}\frac{s}{T} - \left(\frac{dP}{dT}\right)^2\frac{s}{P}\right\},$$

$$\text{of } (C_p)_d - (C_p)_{vl} = \frac{sP}{T}\frac{d}{dT}\left[T^2\frac{d \log. \text{nat. } P}{dT}\right] \ldots . (57)$$

Men kan de verwaarloosde termen weder toevoegen, waarbij valt op te merken dat waar oorspronkelijk $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_d$ stond, verwaarloosd is $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_d - \frac{s}{T}$ en waar $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_d$ stond, verwaarloosd is $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_d + \frac{s}{P}$ en vindt alsdan:

$$(C_p)_d - (C_p)_{vl} = \frac{sP}{T}\frac{d}{dT}\left[T^2\frac{d \log. \text{nat. } P}{dT}\right] +$$

$$+ T\left\{2\frac{dP}{dT}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_d - \frac{s}{T}\right] + \left(\frac{dP}{dT}\right)^2\left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_d + \frac{s}{P}\right] -\right.$$

$$\left. - \frac{d^2P}{dT^2}\sigma - 2\frac{dP}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{vl} - \left(\frac{dP}{dT}\right)^2\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{vl}\right\} \ldots\ldots\ldots (58)$$

Opgemerkt zij dat men, door in (56) voor de verschillende differentiaalquotienten te substitueeren de waarden, die de formule van CLAUSIUS daarvoor levert, de betrekking (44) terugkrijgt.

Men zou nu kunnen meenen dat de nieuwe formule (58) de voorkeur verdient boven de zooeven genoemde betrekking (44). Men kan nl. de waarde van den eersten term in (58) ontleenen aan de waarnemingen over de dampspanning bij verschillende temperaturen, en heeft de formule van CLAUSIUS alleen nog voor de andere termen noodig. Onnauwkeurigheden in deze formule zouden zich dus in de uitkomst weinig doen

gevoelen, wanneer die andere termen (die wij werkelijk als correctietermen hebben zien optreden) klein waren in vergelijking met den eersten. Ongelukkiger wijze is dat niet het geval en kan men bovendien den eersten term niet met eenige nauwkeurigheid uit de waarnemingen afleiden.

Voor de berekening is het wenschelijk (58) als volgt te schrijven:

$$(C_p)_d - (C_p)_{vl} = \frac{sP}{T}\frac{d}{dT}\left[T^2\frac{d\log.\text{nat.}P}{dT}\right] + T\left\{2\frac{dP}{dT}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_d - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{vl} - \frac{s}{T}\right] + \left(\frac{dP}{dT}\right)^2\left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_d - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{vl} + \frac{s}{P}\right] - \frac{d^2P}{dT^2}\sigma\right\}.$$

Bij de temperatuur van $20^0,4$ hebben de verschillende grootheden de volgende waarden:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_d = 0{,}001985, \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_d = -0{,}0000935,$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{vl} = 0{,}0000025, \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{vl} = 0,$$

$$\frac{s}{T} = 0{,}001866, \quad \frac{s}{P} = 0{,}0000914,$$

$$\frac{dP}{dT} = 236, \qquad \frac{d^2P}{dT^2}\sigma = 0{,}01070.$$

De uitdrukking tusschen accoladen krijgt zoodoende de waarde $-$ 0,072, die vermenigvuldigd met $T = 293{,}4$ geeft $-$ 21.

Van den eersten term, waarin men nog $\frac{d}{dT}\left[T^2\frac{d\log\text{ nat. }P}{dT}\right]$ kan vervangen door $T^2\frac{d^2\log.P}{dT^2} + 2T\frac{d\log.P}{dT}$ kan men niet veel meer vinden dan dat de waarde tusschen ongeveer $-$ 22 en $-$ 28 moet liggen.

Het resultaat is dus $(C_p)_d - (C_p)_{vl} = -$ 43 of $-$ 49.

Opgemerkt zij: dat de spanning P ontleend is aan de waarnemingen van REGNAULT (*Mémoires de l'Académie*, t. 26, p. 388);

dat $\frac{\partial v}{\partial p}$ berekend is met behulp van (41);

en dat $\frac{\partial v}{\partial T}$ berekend is met

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{\frac{1}{v-\alpha} + \frac{27\gamma}{8(v+\beta)^2}[a(n-1)T^{-n}+b]}{T\left\{\frac{1}{(v-\alpha)^2} - \frac{27\gamma}{4(v+\beta)^3}(a\ T^{-n}-b)\right\}},$$

welke formule uit (20) verkregen wordt.

Om de uit (58) verkregen uitkomst met de vroegere te vergelijken merken wij op dat in § 12 gevonden werd $(C_v)_d - (C_v)_{vl} = -23$, en $(C_v)_{vl} - (C_p)_{vl} = -42$, terwijl uit (47) volgt $(C_p)_d - (C_v)_d = 12$.

Door optelling dezer drie vergelijkingen vindt men $(C_p)_d - (C_p)_{vl} = -53$.

Klaarblijkelijk zijn wij met de formule (58) niet verder gekomen.

§ 20. Het is hier de plaats melding te maken van de formule die JAEGER voor de berekening van de snelheid van het geluid in dampen geeft. Allereerst merkt hij op dat het differentiaalquotient $\frac{\partial p}{\partial \varrho}$, dat in de formule voor de snelheid van het geluid voorkomt, betrekking heeft op een adiabatische toestandsverandering. Dit differentiaalquotient kan in $\frac{\partial p}{\partial \varrho}$ voor isothermische toestandsverandering worden uitgedrukt door de betrekking:

$$\frac{\partial_s p}{\partial \varrho} = k\frac{\partial_T p}{\partial \varrho},$$

waar de index s een adiabatische en de index T eene isothermische toestandsverandering aanwijst.

Door differentiatie van (36) vindt men:

$$\frac{\partial_T p}{\partial \varrho} = RT\left\{\frac{1}{\left(1-\frac{\alpha}{v}\right)^2} - \frac{2}{\Theta v\left(1+\frac{\beta}{v}\right)^3}\right\}, \ldots\ldots (59)$$

en dus wordt de snelheid van het geluid in den damp:

$$a_1 = \sqrt{g\,R\,T\,k\left\{\frac{1}{\left(1-\frac{\alpha}{v}\right)^2} - \frac{2}{\Theta\,v\left(1+\frac{\beta}{v}\right)^3}\right\}} \quad \ldots (60)$$

Den factor $\left\{\frac{1}{\left(1-\frac{\alpha}{v}\right)^2} - \frac{2}{\Theta\,v\left(1+\frac{\beta}{v}\right)^3}\right\}$ kan men vereenvoudigen door op te merken dat $\frac{\alpha}{v}$ en $\frac{\beta}{v}$ kleine grootheden zijn, waardoor men vindt:

$$a_1 = \sqrt{g\,R\,T\,k\left\{1 - \frac{2}{v}\left(\frac{1}{\Theta} - \alpha\right)\right\}} \quad \ldots\ldots\ldots (61)$$

Stelt men $\frac{1}{v}\left(\frac{1}{\Theta} - \alpha\right) = \eta$, dan wordt (61):

$$a_1 = \sqrt{g\,R\,T\,k\,(1 - 2\eta)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (62)$$

Volgens JAEGER kan de grootheid η vervangen worden door een grootheid ε, waarvan de waarde blijkt weinig te verschillen van die van η. Deze grootheid ε stelt voor de mate van afwijking van den damp van de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC, welke afwijking JAEGER in het door hem beschouwde geval als klein aanneemt.

In de onderstelling dat ongeveer voldaan wordt aan $p\,v = R\,T$, stelt n.l. JAEGER:

$$\frac{p}{R\,T} = \frac{1}{v_0} \text{ en } v = v_0\,(1 - \varepsilon)$$

en vindt door substitutie in (36):

$$1 = \frac{1}{1 - \varepsilon - \frac{\alpha}{v_0}} - \frac{1}{\Theta\,v_0\left(1 - \varepsilon + \frac{\beta}{v_0}\right)^2},$$

waaruit men, bij verwaarloozing van tweede en hoogere machten van ε, vindt:

$$\varepsilon = \frac{1}{v_0\,\Theta} \cdot \frac{1 - \alpha\,\Theta - \frac{2\,\beta}{v_0}}{1 - \frac{2}{\Theta\,v_0}}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (63)$$

welke waarde, bij verwaarloozing van $\frac{2\,\beta}{v_0}$ en $\frac{2}{\Theta\,v_0}$, gelijk aan η wordt.

De afwijking van onverzadigden damp van de wetten van Boyle en Gay-Lussac drukt Jaeger uit in die van verzadigden damp van dezelfde temperatuur.

Stellen p_s en v_s den druk en het volume van verzadigden damp voor, dan kan men weder stellen:

$$\frac{p_s}{R\,T} = \frac{1}{v_{o.s}} \text{ en } v_s = v_{o.s}\,(1 - \varepsilon_s).$$

Is nu p de druk van onverzadigden damp, dan is volgens de definities van v_o en $v_{o.s}$

$$v_o = \frac{p_s}{p}\,v_{o.s}.$$

Nu neemt Jaeger ook voor verzadigden damp

$$\varepsilon_s = \frac{1}{v_{o.s}}\left(\frac{1}{\Theta} - \alpha\right),$$

waardoor hij vindt:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_s} = \frac{v_{o.s}}{v_o} = \frac{p}{p_s},$$

zoodat de maat van afwijking, die de damp vertoont van de wetten van Boyle en Gay-Lussac, evenredig zou zijn met den druk.

Jaeger meent dus zoowel voor verzadigden als voor onverzadigden damp te kunnen bezigen voor de berekening van de geluidssnelheid:

$$a_1 = \sqrt{g\,RT\,k\,(1 - 2\,\varepsilon)} \quad \ldots\ldots (64)$$

§ 21. WEBSTER LOW (*Wied. Ann.* bd. 52, s. 641) heeft gewerkt met een mengsel van lucht en aetherdamp.

Uit de formule voor de geluidssnelheid in het mengsel leidt hij af voor aetherdamp:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{k\,u}{\left\{\frac{v_o{}^2}{v^2}\,(1 + \alpha\,t) - 1\right\}\frac{B}{S} + 1},$$

waarin k de verhouding der soortelijke warmten bij lucht,

u het soortelijk gewicht van den damp ten opzichte van lucht,

v_o de snelheid van het geluid in lucht van 0° C. en 76 c.M. druk,

v de snelheid van het geluid in het mengsel,

α den uitzettingscoëfficient,

B den totalen druk,

S den druk van den aetherdamp voorstelt.

Hij vindt:

$$\frac{C_p}{C_v} = 1{,}0244 \text{ bij } 17°\ C.$$

§ 22. Men kan de vraag stellen welke gedaante verkrijgen (14) en (15) als men de formule van VAN DER WAALS voor de isotherme aanneemt?

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

geeft:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2\,v}{v^3}$$

en

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v - b};$$

de laatste waarde gesubstitueerd in (12) levert:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = \frac{a}{v^2},$$

$$U = \int \frac{a}{v^2}\, dv = -\frac{a}{v} + U_{v=\infty},$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v=\infty}.$$

Substitutie in (14) geeft:

$$a_1 = v \sqrt{\left\{ T \frac{\left(\frac{R}{v-b}\right)^2}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v=\infty}} + \frac{R\,T}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3} \right\}}, \quad (65)$$

terwijl substitutie van $\frac{\partial p}{\partial v}$ in (15) geeft:

$$a_1 = v \sqrt{k \left\{ \frac{R\,T}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3} \right\}}.$$

§ 23. Welke is de geluidssnelheid in den kritischen toestand?

Om vooreerst den loop der isotherme nader te leeren kennen, beschouwt men het differentiaalquotient

$$\frac{\partial p}{\partial v} = R\,T \left\{ \frac{-1}{(v-\alpha)^2} + \frac{27\,\gamma}{4\,(v+\beta)^3}\,(a\,T^{-n} - b) \right\}.$$

Dit zal positief of negatief zijn, d. w. z. de op de gewone wijze geteekende isotherme zal naar de rechterzijde stijgen of dalen, al naarmate

$$\frac{27\,\gamma}{4}\,(a\,T^{-n} - b) > \frac{(v+\beta)^3}{(v-\alpha)^2} \quad \ldots\ldots (66)$$

of

$$\frac{27\,\gamma}{4}\,(a\,T^{-n} - b) < \frac{(v+\beta)^3}{(v-\alpha)^2} \quad \ldots\ldots (67)$$

is.

Gemakkelijk toont men aan dat de functie

$$\frac{(v+\beta)^3}{(v-\alpha)^2}$$

voor $\qquad v = 3\,\alpha + 2\,\beta$

de minimumwaarde

$$\frac{27}{4}(\alpha+\beta)=\frac{27}{4}\gamma$$

aanneemt.

Is dus $$a\,T^{-n}-b<1,$$

dan is het eerste lid van (66) en (67) zelfs kleiner dan de kleinste waarde, die het tweede lid kan verkrijgen. In dit geval geldt de tweede ongelijkheid; de isotherme daalt derhalve voor alle waarden van v, m. a. w. men is boven de kritische temperatuur.

Is $$a\,T^{-n}-b>1,$$

dan zal voor sommige waarden van v de isotherme stijgen; men is dan beneden de kritische temperatuur.

Bij de kritische temperatuur, die bepaald wordt door

$$a\,T^{-n}-b=1,$$

zal de isotherme in het punt:

$$v=3\,\alpha+2\,\beta \text{ (kritisch volume)}$$

horizontaal loopen, maar overal elders dalen. Uit dit alles volgt voor de kritische temperatuur en den kritischen druk

$$T_k=\sqrt[n]{\frac{a}{b+1}}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (68)$$

en $$p_k=\frac{R}{8(\alpha+\beta)}\sqrt[n]{\frac{a}{b+1}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (69)$$

Substitueert men de waarden, die p, T en v in den kritischen toestand aannemen in (40) en (43), dan vindt men:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_k=R\,\frac{3\,n\,(b+1)+1}{8(\alpha+\beta)},$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_k=\frac{9\,R}{8}\,n\,(n-1)\,(b+1)+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v=\infty},$$

waardoor formule (14) geeft:

$$a_1=(3\,\alpha+2\,\beta)\sqrt{\left\{\frac{R^2\,[3\,n\,(b+1)+1]^2}{(\alpha+\beta)^2\left[72\,Rn(n-1)(b+1)+64\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v=\infty}\right]}\sqrt[n]{\frac{a}{b+1}}\right\}},$$

altijd in de veronderstelling dat de toestandsveranderingen bij de voortplanting van het geluid adiabatisch plaats hebben.

§ 24. Kiest men, in plaats van de formule van CLAUSIUS, die van VAN DER WAALS

$$p = \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (70)$$

dan vindt men:

$$v_k = 3\,b, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (71)$$

$$T_k = \frac{8\,a}{27\,b\,R}. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (72)$$

Substitutie van deze waarden in (65) geeft:

$$a_1 = 3\,b \sqrt{\left\{ \frac{8\,a}{27\,b\,R} \times \frac{\frac{R^2}{4\,b^2}}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v=\infty}} \right\}} = \sqrt{\frac{2\,a\,R}{3\,b\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v=\infty}}} \quad \ldots (73)$$

V.

Voortplanting van het geluid in dissociëerende stoffen.

§ 25. Voor andere lichamen, die voortdurend in dissociatie verkeeren en dientengevolge niet gehoorzamen aan de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC, is bekend een onderzoek van ED. en LAD. NATANSON omtrent de voortplanting van het geluid in stikstofdioxyde (*Wied. Ann.*, Bd. 24, s. 454).

Men kan zich bij dissociëerende stoffen twee uiterste gevallen denken, en wel:

Ten eerste: bij de geluidstrillingen verandert de dissociatietoestand niet, d. w. z. de toestand blijft dezelfde zooals hij was voor er verstoring van het evenwicht door het geluid plaats had.

Ten tweede: de opeenvolgende verstoringen van het evenwicht door het geluid veroorzaken telkens een anderen toestand van dissociatie-evenwicht.

Welk geval zich zal voordoen, hangt natuurlijk samen met de vraag, hoeveel tijd er na een dichtheids- en temperatuursverandering verloopt vóór het nieuwe dissociatie-evenwicht ontstaan is. Is deze tijd zeer klein in vergelijking met de periode der geluidstrillingen, dan mag men wel aannemen dat bij de voortplanting dezer laatste op elk oogenblik de dissociatiegraad bestaat, die aan de dan bestaande dichtheid en temperatuur beantwoordt. Is daarentegen de bedoelde

tijd veel langer dan de trillingstijd, dan zal de dissociatiegraad als standvastig beschouwd mogen worden. In dit geval heeft men te doen met een gasmengsel, waarin men de geluidssnelheid op de volgende wijze kan berekenen.

Men beschouwe een gasmengsel, waarvan de massa-eenheid bevat een hoeveelheid m_1 van de eene stof en een hoeveelheid m_2 van de andere.

In

$$d\,Q = \frac{\partial\,U}{\partial\,T}\,d\,T + p\,d\,v,$$

waarin U de inwendige energie, p de spanning en $d\,Q$ de warmte voorstelt, die noodig is voor een temperatuursverandering $d\,T$ en een volumeverandering $d\,v$, heeft men dan te substitueeren:

$$U = m_1\ U_1 + m_2\ U_2,$$

en

$$p = m_1\ \frac{R_1\,T}{v} + m_2\ \frac{R_2\,T}{v},$$

dus:

$$d\,Q = \left(m_1\,\frac{\partial\,U_1}{\partial\,T} + m_2\,\frac{\partial\,U_2}{\partial\,T}\right)d\,T + (m_1\,R_1 + m_2\,R_2)\,\frac{T}{v}\,d\,v. \quad .(74)$$

Voor $d\,v = 0$ levert deze vergelijking:

$$d\,Q = \left(m_1\,\frac{\partial\,U_1}{\partial\,T} + m_2\,\frac{\partial\,U_2}{\partial\,T}\right)d\,T = (m_1\,C_{1.v} + m_2\,C_{2.v})\,d\,T,$$

waarin $C_{1.v}$ en $C_{2.v}$ de soortelijke warmten bij standvastig volume der beide stoffen voorstellen.

In het algemeen is dus:

$$d\,Q = (m_1\,C_{1.v} + m_2\ C_{2\,v})\ d\,T + p\,d\,v\ .\ .\ .\ (75)$$

Wordt de drukking standvastig gehouden, dan volgt uit

$$v = (m_1\ R_1 + m_2\ R_2)\ \frac{T}{p}:$$

$$d\,v = \frac{m_1\ R_1 + m_2\ R_2}{p}\ d\,T,$$

dus:

$$d\,Q = (m_1\,C_{1.v} + m_2\,C_{2.v})\,d\,T + (m_1\,R_1 + m_2\,R_2)\,d\,T$$

$$= [m_1\,(C_{1.v} + R_1) + m_2\,(C_{2.v} + R_2)]\,d\,T$$

$$= (m_1\,C_{1.\,p} + m_2\,C_{2.\,p})\,d\,T, \ldots\ldots\ldots (76)$$

waarin: $C_{1.\,p} = C_{1.\,v} + R_1$ en $C_{2\;p} = C_{2.\,v} + R_2$

de soortelijke warmten bij standvastigen druk voorstellen.

Men heeft dus voor de verhouding der soortelijke warmten in het gasmengsel:

$$k = \frac{m_1\,C_{1.\,p} + m_2\,C_{2.\,p}}{m_1\,C_{1.\,v} + m_2\,C_{2.\,v}}$$

Uit $C_{1.\,p} - C_{1.\,v} = R_1$

volgt: $C_{1.\,v}\,(k_1 - 1) = R_1,$

dus $C_{1.\,v} = \dfrac{R_1}{k_1 - 1}$ en $C_{1.\,p} = k_1\,\dfrac{R_1}{k_1 - 1}.$

Evenzoo: $C_{2.\,v} = \dfrac{R_2}{k_2 - 1}$ en $C_{2.\,p} = k_2\,\dfrac{R_2}{k_2 - 1}.$

Aldus vindt men:

$$k = \frac{m_1\,k_1\,\dfrac{R_1}{k_1 - 1} + m_2\,k_2\,\dfrac{R_2}{k_2 - 1}}{m_1\,\dfrac{R_1}{k_1 - 1} + m_2\,\dfrac{R_2}{k_2 - 1}} \ldots\ldots (77)$$

Beschouwt men nu het mengsel als een homogeen volkomen gas, en noemt men in den evenwichtstoestand den druk p_0 en de dichtheid ϱ_0, dan geeft (16):

$$a_1 = \sqrt{\frac{m_1\,k_1\,\dfrac{R_1}{k_1 - 1} + m_2\,k_2\,\dfrac{R_2}{k_2 - 1}}{m_1\,\dfrac{R_1}{k_1 - 1} + m_2\,\dfrac{R_2}{k_2 - 1}}\,.\,\frac{p_0}{\varrho_0}} \ldots (78)$$

Men kan de formules nog eenvoudiger schrijven, wanneer

men invoert de breuken μ_1 en μ_2, die aangeven welke deelen het aantal molekulen van het eerste en tweede gas zijn van het geheele aantal molekulen.

Wanneer namelijk d_1 en d_2 de dichtheden der beide gassen met betrekking tot lucht zijn, en R de gasconstante voor lucht is, heeft men:

$$R_1 = \frac{R}{d_1} \text{ en } R_2 = \frac{R}{d_2},$$

dus:

$$m_1 R_1 : m_2 R_2 = \frac{m_1}{d_1} : \frac{m_2}{d_2} \quad \ldots\ldots\ldots (79)$$

Daar volgens de wet van AVOGADRO d_1 en d_2 evenredig zijn met de molekulairgewichten, kan men voor (79) ook schrijven:

$$m_1 R_1 : m_2 R_2 = \mu_1 : \mu_2.$$

Dientengevolge gaat (77) over in:

$$k = \frac{\mu_1 \dfrac{k_1}{k_1 - 1} + \mu_2 \dfrac{k_2}{k_2 - 1}}{\mu_1 \dfrac{1}{k_1 - 1} + \mu_2 \dfrac{1}{k_2 - 1}} \quad \ldots\ldots\ldots (80)$$

en (78) in:

$$a_1 = \sqrt{\frac{\mu_1 \dfrac{k_1}{k_1 - 1} + \mu_2 \dfrac{k_2}{k_2 - 1}}{\mu_1 \dfrac{1}{k_1 - 1} + \mu_2 \dfrac{1}{k_2 - 1}} \cdot \frac{p_0}{\varrho_0}} \quad \ldots (81)$$

§ 26. Gemakkelijk vindt men uit (80)

$$\frac{1}{k - 1} = \frac{\mu_1}{k_1 - 1} + \frac{\mu_2}{k_2 - 1} \quad \ldots\ldots\ldots (82)$$

Nu rijst de vraag: kan men de resultaten, die ED. en LAD. NATANSON in de gemelde verhandeling mededeelen, verklaren door aan te nemen dat de dissociatietoestand geen verandering ondergaat als geluidstrillingen zich in het mengsel voortplanten?

Om dit te onderzoeken kan men uit de gegevens van de genoemde natuurkundigen k berekenen volgens de formule

$$k = 1{,}4053 \left(\frac{l}{l_1}\right)^2 \left(\frac{d}{d_1}\right), \quad \ldots\ldots\ldots \quad (83)$$

waarin 1,4053 de verhouding der beide soortelijke warmten van lucht voorstelt, l de golflengte in en d de dichtheid van stikstofdioxyde, terwijl l_1 en d_1 dezelfde beteekenis voor lucht hebben.

Uit deze waarde van k vindt men $\frac{1}{k-1}$, welke grootheid men ook volgens (82) kan berekenen.

Uit de waarden, die in tabel III van bovengenoemde verhandeling voor l, l_1, d en d_1 zijn gegeven, vindt men in de veronderstelling dat alle waarnemingen bij dezelfde temperatuur zijn verricht achtereenvolgens:

d	$\frac{1}{k-1}$ volgens (83)	$\frac{1}{k-1}$ volgens (82).	k volgens (83).	k volgens (82).	Verschil der waarden van k.
2,024	7,62	7,69	1,131	1,130	— 0,001
2,099	8,11	7,97	1,123	1,125	+ 0,002
2,114	7,92	8,04	1,128	1,124	— 0,004
2,165	8,42	8,22	1,119	1,121	+ 0,002
2,173	8,48	8,28	1,118	1,121	+ 0,003
2,234	8,20	8,51	1,122	1,118	— 0,004
2,318	9,13	8,82	1,110	1,113	+ 0,003
2,399	9,36	9,14	1,107	1,109	+ 0,002
2,486	9,12	9,44	1,110	1,106	— 0,004
2,589	9,51	9,87	1,105	1,101	— 0.004
2,599	9,26	9,92	1,108	1,101	— 0,007
2,674	9,60	10,22	1,104	1,098	— 0,006
2,709	11,41	10,36	1,088	1,097	+ 0,009
2,762	10,92	10,54	1,091	1,095	+ 0,004

De berekening volgens (82) is verricht door uit gemelde tabel eerst af te leiden de dichtheid van het gas ten opzichte van lucht als eenheid en daaruit te berekenen het aantal molekulen NO_2 en $N_2\ O_4$ dat zich in elk honderdtal molekulen bevindt, waarbij voor de dichtheid van NO_2 1,579 en voor die van $N_2\ O_4$ 3,158 is genomen. Bij de dichtheid 2,024 b.v. krijgt men 2,037 als dichtheid ten opzichte van lucht als eenheid, waardoor $\mu_1 = 0{,}71$ en $\mu_2 = 0{,}29$ gevonden wordt. μ_1 heeft, evenals k_1, betrekking op NO_2, terwijl μ_2 en k_2 gelden voor $N_2\ O_4$.

Neemt men nu $\frac{1}{k-1} = 7{,}62$, verkregen volgens (83), dan is volgens (82):

$$762 = 71\ \frac{1}{k_1 - 1} + 29\ \frac{1}{k_2 - 1}.$$

Uit de veertien vergelijkingen die men op die wijze verkrijgt $\frac{1}{k_1 - 1}$ en $\frac{1}{k_2 - 1}$ oplossende volgens de methode der kleinste kwadraten, vindt men:

$$\frac{1}{k_1 - 1} = 5{,}893 \text{ en } \frac{1}{k_2 - 1} = 12{,}014.$$

Deze waarden in (82) substitueerende, vindt men de boven medegedeelde waarden voor $\frac{1}{k-1}$, welke waarden tamelijk goed overeenstemmen met die, welke volgens (83) zijn verkregen.

Uit bovenstaande berekeningen blijkt dat men de waarnemingen van Ed. en Lad Natanson tamelijk wel kan verklaren door aan te nemen dat bij de voortplanting van het geluid de dissociatiegraad standvastig blijft. Intusschen mag men, zonder nader onderzoek, niet besluiten dat dit werkelijk het geval is. Berekeningen, die uitgaan van het denkbeeld dat de dissociatiegraad zich voortdurend schikt naar de veranderingen in temperatuur en dichtheid, zijn verricht door

SWART (A. J. SWART, *De wetten der dissocieerende gassen)* en hebben eveneens tot een bevredigende overeenstemming met de waarnemingen geleid.

§ 27. In de veronderstelling, dat de geluidsvoortplanting wel invloed heeft op den toestand van dissociatie, kan men een formule voor de snelheid van het geluid afleiden door uit te gaan van

$$p\,v = R\,T\,(1 + x), \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (84)$$

waarin p en T druk en temperatuur voorstellen van de gewichtseenheid, die een volume v heeft, en x het gewicht van het gedissocieerde gedeelte is, terwijl R de constante voor de niet gedissocieerde stof (in dit geval $N_2\,O_4$) is. Deze betrekking geldt als het mengsel voldoet aan de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC, en ook de wet van DALTON voor gasmengsels geldig is.

Een tweede betrekking is afgeleid door Prof. VAN DER WAALS (*Verslagen en Mededeelingen der Kon. Akad. van Wetenschappen*, Reeks II, deel 15, bl. 199.) Door in te voeren de inwendige energie ε der stof, die beschouwd moet worden als een functie van T, v en x, waarbij x een functie is van T en v, zoodat ε geheel bepaald is door T en v, en uit te gaan van de grondvergelijking der mechanische warmtetheorie, vindt hij:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{v.T}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_{T.v}\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T \quad \ldots\ldots \quad (85)$$

als algemeene betrekking tusschen den graad van dissociatie en de andere grootheden die den toestand der stof bepalen, zoowel voor natuurkundige als scheikundige dissociatieverschijnselen.

Deze formule toepassende op een mengsel van $N_2\,O_4$ met de soortelijke warmte C_v en de inwendige energie ε_1 en van $N\,O_2$ met de soortelijke warmte c_v en de inwendige energie ε_2 bij de temperatuur T, vindt hij:

$$R_1 \text{ log. nat. } \frac{4\,x^2}{(1-x)\,v} = K - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{T} + (c_v - C_v) \text{ log. nat. } T, \quad (86)$$

bij welker afleiding c_v en C_v als onafhankelijk van de temperatuur zijn beschouwd.

Wij zullen ter vereenvoudiging de formule voor de geluidsnelheid alleen onder eene bepaalde onderstelling afleiden, de onderstelling nl. dat $C_v = c_v$ is. Daaruit volgt $\frac{d\,\varepsilon_1}{d\,T} = \frac{d\,\varepsilon_2}{d\,T}$, zoodat $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ onafhankelijk van de temperatuur wordt. Vooreerst kan nu de formule waarin (86) dan overgaat rechtstreeks op de volgende wijze verkregen worden. Men heeft:

$$\left(\frac{\partial\,\varepsilon}{\partial\,x}\right)_{v.\,T} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1\,,$$

terwijl uit (84) volgt: $\left(\frac{\partial\,p}{\partial\,x}\right)_{v.\,T} = \frac{R\,T}{v}$.

De waarden dezer differentiaalquotienten in (85) substitueerende, verkrijgt men:

$$\frac{R\,T^2}{v}\left(\frac{\partial\,x}{\partial\,T}\right)_v = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\left(\frac{\partial\,x}{\partial\,v}\right)_T \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (87)$$

Substitueert men nu in

$$d\,x = \left(\frac{\partial\,x}{\partial\,T}\right)_v d\,T + \left(\frac{\partial\,x}{\partial\,v}\right)_T d\,v$$

de waarde van $\left(\frac{\partial\,x}{\partial\,T}\right)_v$ uit (87), dan heeft men:

$$d\,x = \frac{v}{R}\left(\frac{\partial\,x}{\partial\,v}\right)_T \left\{\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{T^2}\,d\,T + \frac{R}{v}\,d\,v\right\},$$

waaruit, daar $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ standvastig ondersteld werd, volgt dat x een functie moet zijn van

$$K - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{T} + R \text{ log. nat. } v\,,$$

of omgekeerd

$$\varphi(x) = K - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{T} + R \text{ log. nat. } v \quad . \; . \; . \; (88)$$

Uit deze formules, waarin K eene constante voorstelt, blijkt dat

$$\varphi(x) - R \text{ log. nat. } v$$

een temperatuurfunctie moet zijn.

Om deze functie nader te bepalen merkt Prof. v. d. Waals op dat in den toestand van dissociatie-evenwicht het aantal splitsingen gelijk zal zijn aan het aantal molekulen $N_2 O_4$, die door vereeniging van twee molekulen $N O_2$ ontstaan.

Het aantal molekulen dat zich splitst is evenredig met het aantal ongesplitste molekulen en afhankelijk van de temperatuur, en kan dus voorgesteld worden door $(1 - x)\, \psi(T)$.

Het aantal der molekulen $N_2 O_4$ die gevormd worden is evenredig met het aantal botsingen van de ongesplitste molekulen, welk aantal evenredig is met het vierkant van het aantal gesplitste molekulen, dat $2x$ bedraagt, en welke aanwezig zijn in een volume v, zoodat het aantal botsingen evenredig is met $\frac{4x^2}{v}$ en met een temperatuurfunctie $\zeta(T)$. Men verkrijgt derhalve:

$$(1 - x)\, \psi(T) = \frac{4x^2}{v}\, \zeta(T),$$

dus

$$\frac{4x^2}{(1 - x)\, v} = \frac{\psi(T)}{\zeta(T)},$$

of

$$R \text{ log. nat. } \frac{4x^2}{(1 - x)\, v} = R \text{ log. nat. } \frac{\psi(T)}{\zeta(T)}.$$

Wij leiden hieruit af:

$$\varphi(x) = R \text{ log. nat. } \frac{4x^2}{1 - x},$$

dus met het oog op (88)

$$R \text{ log. nat. } \frac{4\,x^2}{(1-x)\,v} = K - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{T}, \quad \ldots . (89)$$

zooals ook inderdaad uit (86) volgt als men $C_v = c_v$ stelt.

§ 28. Om nu de snelheid van het geluid te vinden leidt men uit (84) af:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v}\left(1 + x + T\,\frac{\partial x}{\partial T}\right),$$

en

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{R\,T}{v^2}\left(v\,\frac{\partial x}{\partial v} - 1 - x\right).$$

Deze waarden in (14) substitueerende, en U vervangende door ε, vindt men:

$$a_1{}^2 = v^2\left[T\,\frac{\frac{R^2}{v^2}\left(1 + x + T\,\frac{\partial x}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}} - \frac{R\,T}{v^2}\left(v\,\frac{\partial x}{\partial v} - 1 - x\right)\right] =$$

$$= \frac{R^2\,T\left(1 + x + T\,\frac{\partial x}{\partial T}\right)^2}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}} - R\,T\left(v\,\frac{\partial x}{\partial v} - 1 - x\right). \quad (90)$$

Uit (89) vindt men:

$$\frac{\partial x}{\partial T} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{R\,T^2}\,\frac{x\,(1-x)}{2-x},$$

$$\frac{\partial x}{\partial v} = \frac{x}{v}\,\frac{1-x}{2-x}.$$

Wat de waarde van $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$ betreft, merken wij op dat bij temperatuurverhooging de energie deels toeneemt omdat meer molekulen $N_2\,O_4$ gedissocieerd worden, deels omdat de onveranderd gebleven deeltjes $N_2\,O_4$ en de reeds bestaande van $N\,O_2$ meerdere energie verkrijgen. Wij zullen nu echter

aannemen dat het eerste zoo overweegt boven het laatste, dat wij met voldoende benadering mogen stellen:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \frac{\partial x}{\partial T}.$$

(Uit de formules van GIBBS kan men afleiden dat bij temperatuurverhooging met 1 ° C. van één kilogram 1 à 2 calorien voor meerdere splitsing besteed worden, terwijl de warmte, die voor „verwarming" noodig is wel beneden $^1/_4$ calorie zal blijven)

Door dit alles gaat (90) over in:

$$a_1{}^2 = R\,T \left[\frac{R \left(1 + x + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{R\,T} \frac{x\,(1-x)}{2-x}\right)^2}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{R\,T^2} \frac{x\,(1-x)}{2-x}} - \left(x \frac{1-x}{2-x} - 1 - x\right) \right] =$$

$$= R\,T \left[\frac{\left\{2 + x - x^2 + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{R\,T}\, x\,(1-x)\right\}^2}{\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{R\,T}\right)^2 x\,(2 - 3\,x + x^2)} + \frac{2}{2-x} \right],$$

of

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{R\,T} = B$$

stellende,

$$a_1{}^2 = R\,T \left[\frac{\left\{2 + x - x^2 + B\,x\,(1-x)\right\}^2}{B^2\,x\,(2 - 3\,x + x^2)} + \frac{2}{2-x} \right]. \quad (91)$$

Neemt men voor de snelheid van het geluid in de lucht:

$$a'_1{}^2 = 1{,}4053\, \frac{T.\,p}{273 \times d_l},$$

waarin d_l de dichtheid van de lucht bij 0° voorstelt, en bedenkt men dat R voor $N_2\,O_4$ gevonden wordt uit:

$$R = \frac{p}{273 \times 3{,}178 \times d_l},$$

dan verkrijgt men;

$$\left(\frac{a_1}{a_1'}\right)^2 = \frac{\dfrac{\left\{2 + x - x^2 + B\,x\,(1 - x)\right\}^2}{B^2\,x\,(2 - 3\,x + x^2)} + \dfrac{2}{2 - x}}{1{,}4053 \times 3{,}178} \quad . \quad (92)$$

Past men deze formule toe op de waarnemingen door Ed. en Lad. Natanson medegedeeld in *Wied. Ann.*, bd. 24, s. 466, tabel III, dan vindt men:

Dichtheid.	Temp. C.	Druk mM.	B	x	$\frac{a_1}{a_1'}$ volgens (92).
2,024	22,20	43,58	22,10	0,5706	0,6246
2,099	22,84	62,01	22,06	0,5150	0,6134
2,114	21,70	59,67	22,14	0,5043	0,6109
2,165	23,25	78,10	22,02	0,4688	0,6041
2,173	23,30	80,64	22,02	0,4625	0,6028
2,234	23,19	101,61	22,03	0,4235	0,5953
2,318	21,30	117,65	22,17	0,3719	0,5838
2,399	22,13	176,21	22,11	0,3263	0,5744
2,486	21,72	230.59	22,14	0,2812	0,5650
2,589	21,29	327,14	22,17	0,2310	0,5544
2,599	21,25	367,08	22,17	0,2265	0,5535
2,674	21,58	492,11	22,15	0,1952	0,5470
2,709	21,81	617,63	22,13	0,1809	0,5442
2,762	19,96	640,76	22,27	0,1587	0,5395

Voor deze berekening zijn de waarden van B en x ontleend aan tabel IX, voorkomende in „A. J. Swart, *De wetten der dissocieerende gassen*", (bl. 86).

De hier verkregen waarden van $\frac{a_1}{a_1'}$ stemmen, onze niet geheel juiste onderstellingen in aanmerking genomen, vrij goed overeen met de in gemelde tabel medegedeelde waarden, die uit de waarnemingen zijn afgeleid.

NASCHRIFT.

Onlangs maakten PERMAN, RAMSAY en ROSE-INNES een onderzoek bekend onder den titel: „*Ein Versuch, die adiabatischen Verhältnisse des Aethyloxyds zu bestimmen*" (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, bd. 23, s. 385)[1], waarin de uitkomsten van een groot aantal metingen worden medegedeeld omtrent de snelheid van het geluid in aetherdamp. De waarnemingen zijn verricht volgens de methode van KUNDT, bij temperaturen van 100° tot 200° C., en bij elke temperatuur voor spanningen die aanzienlijk verschillen. De tijd ontbrak om de hier ontwikkelde theorie toe te passen op deze metingen, in verband met vroegere onderzoekingen van RAMSAY en YOUNG over de isotherme van aether. (*Philos. Transactions*, vol. 178, p. 57: *On Evaporation and Dissociation* — Part III. *A study of the Thermal Properties of Ethyl Oxide.*)

[1]) Ook geplaatst in: *Philos. Transactions*, vol. 189, p. 167.

STELLINGEN.

I.

Nauwkeurige waarden van de constanten der isotherme van een stof en van ééne soortelijke warmte der stof zijn voldoende om de voortplantingssnelheid van het geluid in elken toestand der stof te berekenen.

II.

Het niet-ontstaan van poederfiguren in de buis van KUNDT, als de damp een zekeren graad van verzadiging bereikt heeft, moet toegeschreven worden aan de absorptie door het poeder.

III.

De formule van WINKELMANN voor de verdampingswarmte van water geeft bij hoogere temperatuur onjuiste waarden.

IV.

Het is niet waarschijnlijk dat gassen lichtgevend kunnen worden door enkel temperatuursverhooging.

V.

De waarde, door J. J. THOMSON (*Philos. Magazine*, S. V, n°. 269, p. 293) gevonden voor de verhouding van de massa der elektrisch geladen deeltjes, welke zich in een met verdund gas gevulde ruimte van de kathode verwijderen, tot de lading, is te klein. De gevolgtrekking van THOMSON, dat de deeltjes kleiner zijn dan atomen, is gewaagd.

VI.

Waarschijnlijk hangt het magnetisch spectrum, dat bij de uiteenspreiding der kathodestralen in een magnetisch veld ontstaat, af van den aard der kathode.

VII.

De invloed, dien de voortplanting van geluid in dissociëerende stoffen uitoefent op den dissociatietoestand, kan zonder nader onderzoek, niet met juistheid worden beschreven.

VIII.

De ringen van NEWTON zijn ruimtekrommen van den derden graad.

IX.

De uitdrukking «*essentiëele bepaling*», die in vele leerboeken der Lagere Meetkunde voorkomt, behoort vervangen te worden door «*descriptieve bepaling*».

X.

Het begrip *tijd* kan niet ontleend worden aan dat van *beweging*. *Tijd*, waarmede niets gelijk gesteld kan worden, is een grondbegrip, dienende als onveranderlijke maatstaf.

XI.

Het is te betreuren dat bij de laatste herziening der wet op het Lager Onderwijs de *Vormleer* als leervak vervallen is.

XII.

Bij een mogelijke herziening der wet op het Middelbaar Onderwijs behoort het tegenwoordig bestaande eindexamen gesplitst te worden in twee gedeelten, zoodanig dat het eerste gedeelte ongeveer overeenstemt met het eindexamen der thans bestaande Hoogere Burgerscholen met driejarigen cursus.

XIII.

Het is niet wenschelijk om, bij behoud der klassieke voorbereiding, het Grieksch uit het leerplan der Gymnasia te schrappen.

XIV.

Achter de zinnelijke wereld zoekt de wetenschap onvermijdelijk een wereld van bovenzinnelijke dingen, wier werkingen-alleen op onze zinnen ze aan ons kenbaar maken.

(LAND, Inleiding tot de Wijsbegeerte).

INHOUD.