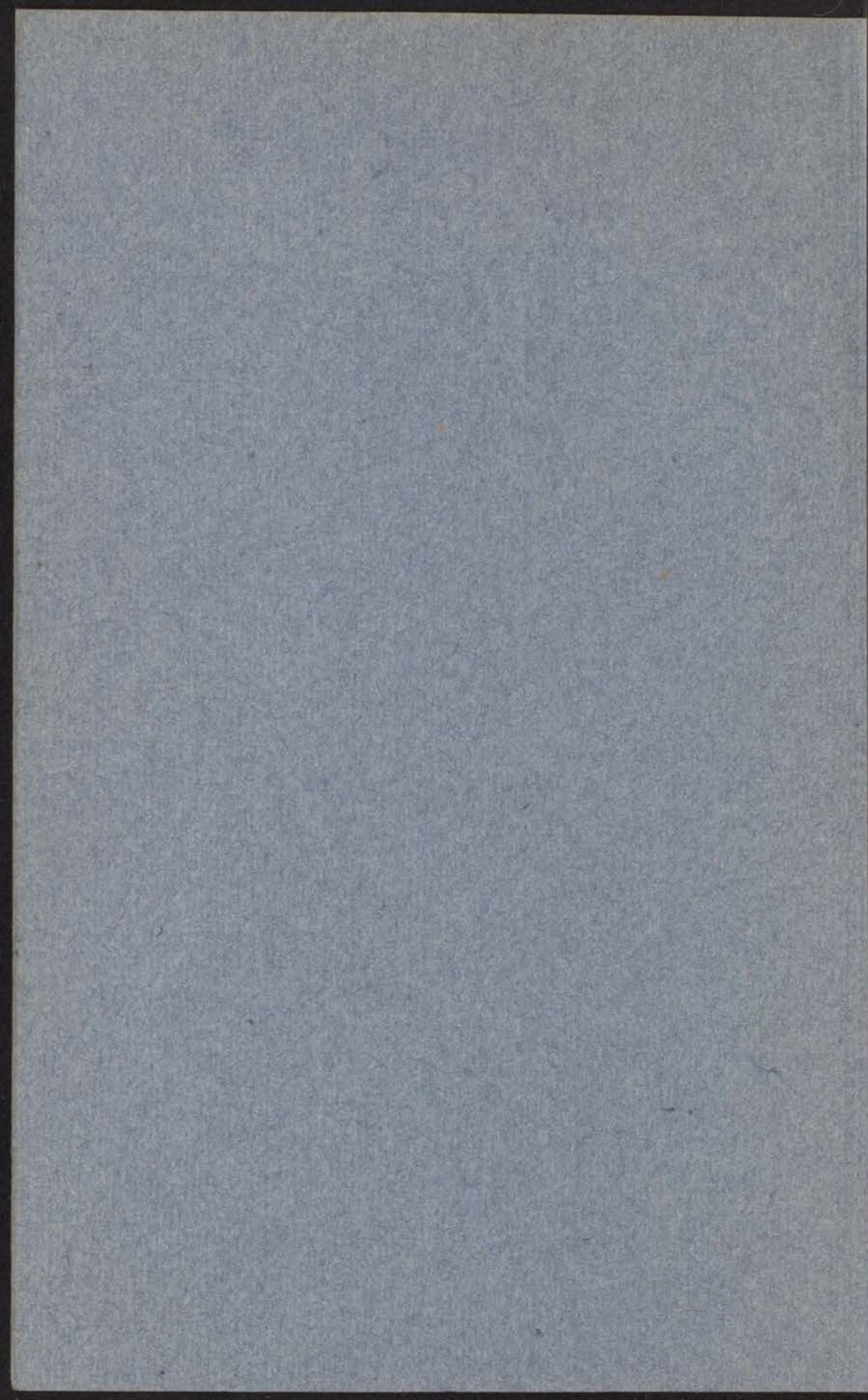


14 U  
7

4/5

WARMTEGELEIDING BIJ LAGE TEMPERATUREN  
VAN HELIUM EN WATERSTOF IN GASTOESTAND

J. B. UBBINK



WARMTEGELEIDING BIJ LAGE TEMPERATUREN  
VAN HELIUM EN WATERSTOF IN GASTOESTAND

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN  
GRADUS VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN  
DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN, OP AANSLAAG VAN DEN  
RECTOR MAGISTRUS DR. A. V. TROMP, HOOGLERaar  
OP DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOOR  
DE FACILITEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VEEN  
— DINSdag OP DONDAG 23 SEPTEMBER 1904.  
DES NAHDAGS 12-4 HUR.

1904

JOHAN BERNARD UBBINK

GEBOREN TE WILHELMSTADT

WARMTEGELEIDING BIJ LAGE TEMPERATUREN  
VAN HELIUM EN WATERSTOF IN GASTOESTAND

RECTOR MAGISTRUS DR. A. V. TROMP - LEIDEN

WATER TEMPERATURE BY FALL TEMPERATURE  
AND THE EFFECT OF WATER TEMPERATURE

WATER TEMPERATURE BY FALL TEMPERATURE  
AND THE EFFECT OF WATER TEMPERATURE

# WARMTEGELEIDING BIJ LAGE TEMPERATUREN VAN HELIUM EN WATERSTOF IN GASTOESTAND

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN  
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN  
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN  
RECTOR MAGNIFICUS Dr B. G. ESCHER, HOOGLEERAAR  
IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOOR  
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VER-  
DEDIGEN OP DINSDAG 25 SEPTEMBER 1945,  
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOHAN BERNARD UBBINK

GEBOREN TE MONNIKENDAM

Promotor:

Prof. Dr. H. A. KRAMERS

HOOGSCHOLE CHEMISCH LABORATOIRUM  
LEIDEN

DRUKKERIJ „LUCTOR ET EMERGO” - LEIDEN

VAN HELIUM EN WATERSTOF IN GASTOESTAND  
WARMTEGEBIEDING BIJ LAGE TEMPERATUREN

ACADEMIECH PROPOSCHRIJF TER VERRECHTING VAN DEN  
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN  
DE UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN  
RECTOR MAGISTRUS DR. J. G. KROON, HOOGLERAAR  
IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOOR  
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE IS VER-  
DECHT OP ZONDAG 22 SEPTEMBER 1911  
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOHAN BERNARD UBBINK

GEBOREN TE MONNIKENDIJK

LEIDEN  
1911

DRUCKERIJ 'DE WITTE' LEIDEN

# INHOUD.

## HOOFDSTUK I.

De methodica voor het meten van het soortelijk warmtegeleidingsvermogen	1
1. Inleiding	1
2. Gewone methoden voor bepaling van $\lambda$	2
3. De draadmethode	3
4. Correcties op de draadmethode	4
5. De plaatmethode	6
6. Vergelijking der methoden	10

Promotor:

Prof. Dr. H. A. KRAMERS

De getaldr.	12
2. Bouw van het rooster	15
3. De temperatuurcorrectie	16
4. De compensatie	19
5. De vermenigv.	20

## HOOFDSTUK III.

### Metingen.

1. Onderszoek van spijtkorst en wechrois	22
2. Gemiddelde metingen bij 0° C.	26
3. Metingen van 90° E - 10° E	27
4. Waterstof en deoxygeen van 27° E - 14° K.	32

## HOOFDSTUK IV.

### Druckafhankelijkheid.

1. Bouw van het apparaat	36
2. Berekening van $\lambda$	38
3. Verspreide metingen	37
4. Metingen	41

Promotor:  
Prof. Dr. H. A. KRAMERS



# INHOUD.

## HOOFDSTUK I.

### De methoden voor het meten van het soortelijk warmtegeleidingsvermogen.

	Blz.
§ 1. Inleiding . . . . .	1
§ 2. Gebruikelijke methoden ter bepaling van $\lambda$ . . . . .	2
§ 3. De draadmethode . . . . .	3
§ 4. Correcties op de draadmethode . . . . .	4
§ 5. De plaatmethode. . . . .	9
§ 6. Vergelijking der methoden . . . . .	10

## HOOFDSTUK II.

### Theorie en bouw van het toestel.

§ 1. De methode . . . . .	12
§ 2. Bouw van het toestel . . . . .	15
§ 3. De temperatuurmeting . . . . .	19
§ 4. De energiemeting. . . . .	19
§ 5. De vormfactor . . . . .	20

## HOOFDSTUK III.

### Metingen.

§ 1. Onderzoek van apparaat en methode . . . . .	22
§ 2. Contrôle-metingen bij $0^{\circ}$ C . . . . .	26
§ 3. Helium van $90^{\circ}$ K — $1.6^{\circ}$ K. . . . .	28
§ 4. Waterstof en deuterium van $273^{\circ}$ K — $14^{\circ}$ K. . . . .	32

## HOOFDSTUK IV.

### Drukafhankelijkheid.

§ 1. Bouw van het apparaat . . . . .	36
§ 2. Berekening van $\lambda$ . . . . .	38
§ 3. Voorloopige metingen . . . . .	42
§ 4. Metingen . . . . .	43

## HOOFDSTUK V.

### Theorie van het warmtegeleidingsvermogen.

		Blz.
§ 1.	Inleiding . . . . .	47
	A. <i>Klassieke theorie</i> . . . . .	47
§ 2.	Elementaire beschouwing . . . . .	47
§ 3.	Exacte afleiding . . . . .	49
§ 4.	Bijzondere molecuulmodellen . . . . .	53
§ 5.	Invoering van rotatie-energie . . . . .	55
§ 6.	Drukafhankelijkheid van $\lambda$ . . . . .	55
	B. <i>Quantummechanische correcties</i> . . . . .	57
§ 7.	Noodzaak van de correcties . . . . .	57
§ 8.	Quantummechanische behandeling van de botsing . . . . .	58
§ 9.	Bose-Einstein-statistiek . . . . .	58

## HOOFDSTUK VI.

### Vergelijking van theorie en experiment.

	A. <i>Helium</i> . . . . .	60
§ 1.	Toetsing van de waarde van $f$ . . . . .	60
§ 2.	Temperatuurafhankelijkheid . . . . .	64
§ 3.	Drukafhankelijkheid . . . . .	68
	B. <i>Waterstof en Deuterium</i> . . . . .	69
§ 4.	Berekening van $f$ . . . . .	69
§ 5.	Theoretische interpretatie van de temperatuurafhanke- lijkheid . . . . .	76
§ 6.	Drukafhankelijkheid . . . . .	76
§ 7.	Verband tusschen $\lambda_{H_2}$ en $\lambda_{D_2}$ . . . . .	77
	Literatuur . . . . .	78

## HOOFDSTUK I.

### De methoden voor het meten van het soortelijk warmtegeleidingsvermogen.

#### § 1. Inleiding.

In een isotroop medium (zooals alle gassen en dampen vormen) is de warmtestroomdichtheid tegengesteld gericht aan en evenredig met de temperatuurgradient:

$$\vec{j} = -\lambda \text{ grad } T \quad . . . . (1)$$

De warmtestroomdichtheid is de hoeveelheid energie, die per sec. door een oppervlak van  $1 \text{ cm}^2$ , loodrecht op de stroomingsrichting, gaat. De evenredigheidsfactor  $\lambda$  heet soortelijk warmtegeleidingsvermogen of coëfficiënt van warmtegeleiding.

Vaak tracht men het zoo in te richten, dat, bij geschikte keuze van het coördinatenstelsel, twee componenten van de temperatuurgradient nul worden, zoodat (1) overgaat in:

$$j = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad . . . . (2)$$

In de practijk kan men slechts eindig kleine grootheden meten. Daarom vervangt men  $\frac{dT}{dx}$  door  $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ , waarbij  $\Delta T$  het temperatuurverschil voorstelt tusschen twee punten, die op een afstand  $\Delta x$  van elkaar gelegen zijn.

Dit is alleen toelaatbaar, als binnen het temperatuurinterval  $\Delta T$ , de temperatuurafhankelijkheid van  $\lambda$  binnen de meetnauwkeurigheid voorgesteld kan worden door:

$$\lambda = a + bT \quad . . . . (3)$$

Daar het verband tusschen  $\lambda$  en  $T$  in het algemeen van (3) afwijkt, mag  $\Delta T$  niet te groot genomen worden. Bij de metingen varieerde  $\Delta T$  van enkele graden (bij  $0^\circ \text{C}$ , waar  $\lambda$  niet sterk van  $T$  afhangt) tot eenige tiende graden (beneden  $20^\circ \text{K}$ , waar

de afhankelijkheid sterker is). De fout, die door de gevolgde methode kon ontstaan, was in verband met de gevonden temperatuurafhankelijkheid steeds te verwaarloozen.

De totale energiestroom  $i$ , die door een gaslaagje met oppervlak  $S$  gaat, is bepaald door:

$$i = Sj \quad . . . . (4)$$

(2) wordt dan:

$$i = -\lambda S \frac{\Delta T}{\Delta x} = \lambda \frac{S}{\Delta x} (T_1 - T_2) \quad . . . . (5)$$

Noemen wij  $W = \frac{\Delta x}{\lambda S}$  de warmteweerstand, dan krijgt (5) de gedaante  $T_1 - T_2 = Wi$ , geheel analoog aan de wet van Ohm.

Gemeten moet dus worden:

1. De totale energiestroom  $i$ ;
2. Het temperatuurverschil  $T_1 - T_2$ ;
3. De vormfactor  $\frac{S}{\Delta x}$ .

Uit (5) volgt dan het soortelijk warmtegeleidingsvermogen bij de temperatuur  $\frac{T_1 + T_2}{2}$ .

Bijzondere moeilijkheden bij het bepalen van het warmtegeleidingsvermogen van gassen worden veroorzaakt door:

1. *Convectie*. Bij een gas bestaat het gevaar van energietransport door strooming.
2. *Temperatuursprong*. Bij de overgang van warmte van een vaste stof naar een gas of omgekeerd, ontstaat in het scheidingsvlak een discontinuïteit in de temperatuur, de z.g. temperatuursprong.
3. *Warmteverliezen*. Doordat het warmtegeleidingsvermogen van de gassen in het algemeen klein is t.o.v. het warmtegeleidingsvermogen van vaste stoffen, kan een ongewenste warmteafvoer door het apparaat plaatsvinden.

## § 2. Gebruikelijke methoden ter bepaling van $\lambda$ .

De in gebruik zijnde methoden zijn te verdeelen in stationnaire en niet-stationnaire methoden.

Bij de niet-stationnaire methoden is de warmtestroom een functie van tijd en plaats, de temperatuurverdeling een functie van de tijd. De berekening van  $\lambda$  is hierbij ingewikkelder en

de kans op fouten grooter, dan bij de stationnaire methoden. Daarom wordt tegenwoordig weinig meer op deze wijze gemeten. Een voorbeeld is de afkoelingsmethode toegepast o.a. door Curie en Lepape<sup>1)</sup>.

Bij de stationnaire methode onderscheidt men:

De draadmethode. Een metaaldraad, die in een cylinder is uitgespannen, doet tegelijkertijd als warmtebron en als weerstandsthermometer dienst (Schleiermacher—Goldschmidt). Daar dit de meest toegepaste methode is, zal deze hieronder besproken worden.

De plaatmethode. Hierbij wordt  $\lambda$  gemeten aan een gaslaag, die zich tusschen twee vlakke evenwijdige platen bevindt. Deze methode werd bij de in dit proefschrift beschreven metingen toegepast.

Een goed overzicht van methoden, metingen en literatuur tot 1931 geven Trautz en Zündel<sup>2)</sup>.

### § 3. De draadmethode.

In de cylinder, waarin de metaaldraad axiaal uitgespannen is, bevindt zich het te onderzoeken gas. De cylinder is in een bad van een constante, bekende temperatuur geplaatst. Daar de draad behalve als stooklichaam ook als weerstandsthermometer gebruikt wordt, is het mogelijk, uit de gemeten energiestroom en het temperatuurverschil met het bad, de waarde van  $\lambda$  te berekenen. Hieronder volgt een vereenvoudigde berekening, ten einde de voornaamste kenmerken en foutenbronnen der methode toe te lichten.

Noemen wij  $\theta$  het temperatuurverschil tusschen de temperatuur in een willekeurig punt ( $\rho, \varphi, z$ ) in het gas en die van het bad,  $r$  de straal van de draad,  $2R$  de binnendiameter van de cylinder en  $t$  het temperatuurverschil tusschen draad en bad dan geldt, daar er evenwicht is:

$$\Delta\theta = 0 \quad . . . . (1)$$

of in cylindercoördinaten, als wij aannemen dat de warmtestroom radiaal is (wat aan de uiteinden niet geheel juist is),

zoodat  $\frac{\partial\theta}{\partial\varphi} = \frac{\partial\theta}{\partial z} = 0$ :

$$\frac{d^2\theta}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d\theta}{d\rho} = 0 \quad . . . . (2)$$

met als oplossing:

$$\theta = C_1 \ln \rho + C_2 \quad . . . . (3)$$

In verband met de randvoorwaarden: voor  $\rho = r$  is  $\theta = t$ ,  
 en voor  $\rho = R$  is  $\theta = 0$ ,  
 volgt hieruit voor  $C_1$ :

$$C_1 = -\frac{t}{\ln \frac{R}{r}} \quad (4)$$

en voor de temperatuurgredient:

$$\frac{d\theta}{d\rho} = \frac{C_1}{\rho} = -\frac{t}{\rho \ln \frac{R}{r}} \quad (5)$$

Het temperatuurverval is dus bij de draad het sterkst. Zoo is b.v. voor het geval, dat  $R = 2$  mm,  $r = 0.05$  mm, de temperatuurgredient bij de draad  $40 \times$  zoo groot als die bij de wand.

Voor de warmtestroom  $i$ , die per cm van de draad uitgaat, vinden wij door toepassing van (1, 1 (2) en (4)) en van (5):

$$i = -2\pi \rho \frac{d\theta}{d\rho} \lambda = \frac{2\pi \lambda t}{\ln \frac{R}{r}} \quad (6)$$

waaruit  $\lambda$  te berekenen is.

De volgende correcties moeten in aanmerking genomen worden:

1. Een gedeelte der ontwikkelde energie stroomt door de draad zelf naar het bad weg.
2. Door de straling wordt energie afgevoerd.
3. Door de temperatuursprong is de bepaling van de waarde van  $\lambda$  niet geheel goed.
4. Door de overgangsweerstanden tusschen gas en bad is de temperatuur in het gas op een afstand  $R$  uit het midden, niet die van het bad.
5. Door convectie wordt warmte getransporteerd.

#### § 4. Correcties op de draadmethode.

1. De door de draad zelf afgevoerde energie kan men op twee manieren verdisconteerden, nl. door directe berekening en door eliminatie van de uiteinden.

Bij de directe berekening moet het soortelijk warmtegeleidingsvermogen van het materiaal van de draad goed bekend zijn en tevens moet er rekening mee gehouden worden, dat de

warmtestrooming door het gas bij de uiteinden niet meer radiaal is. Zie Kannuliek en Martin.<sup>3)</sup>

Men kan de uiteinden elimineeren door het aanbrengen van twee sonden (afleiding door sondedraden), of door het vergelijken van twee niet even lange, doch overigens identieke toestellen. Om de plaats van de sonden, resp. de lengte van de kortste buis, te berekenen, moet men de temperatuurverdeling in de draad kennen.

Uit (I, 3 (6)) volgt voor de door een deel  $dz$  van de draad per seconde naar buiten afgevoerde energie:

$$i dz = a t dz \quad (1)$$

waarin

$$a = \frac{2\pi\lambda}{\ln \frac{R}{r}}$$

Noemen wij  $k$  het soortelijk warmtegeleidingsvermogen van het materiaal van de draad, dan stelt

$$k \pi r^2 \frac{d^2 t}{dz^2} dz = b \frac{d^2 t}{dz^2} dz \quad (2)$$

de energie voor, die per seconde meer door de doorsnede ter plaatse  $z$  stroomt, dan door de doorsnede ter plaatse  $z + dz$ .

Zij  $I$  de energie, die per seconde en per cm van de draad ontwikkeld wordt. Daar bij benadering  $I$  voor de heele draad constant is, bedraagt de in het draad-element  $dz$  per seconde ontwikkelde energie:

$$I dz \quad (3)$$

Daar de toestand stationnair is, volgt uit (1), (2) en (3):

$$b \frac{d^2 t}{dz^2} - at + I = 0 \quad (4)$$

De algemeene oplossing hiervan luidt, als wij  $\sqrt{\frac{a}{b}} = \alpha$  stellen

$$t = A e^{\alpha z} + B e^{-\alpha z} + \frac{I}{a} \quad (5)$$

Uit de randvoorwaarden: voor  $z = l$  is  $t = 0$ ,

voor  $z = 0$  is  $\frac{dt}{dz} = 0$  ( $2l$  is de lengte van de draad, het midden heeft als coördinaat  $z = 0$ ;

aan de uiteinden wordt de temperatuur van de draad gelijk aan die van het bad gesteld) volgt:

$$t = \frac{l}{a} \left( 1 - \frac{e^{\alpha z} + e^{-\alpha z}}{e^{\alpha l} + e^{-\alpha l}} \right) \dots \dots (6)$$

De invloed van de uiteinden komt dus tot uitdrukking in de term

$$\frac{e^{\alpha z} + e^{-\alpha z}}{e^{\alpha l} + e^{-\alpha l}} \dots \dots (7)$$

Daar (7) voor toenemende  $\alpha$  kleiner wordt, blijkt de temperatuur van de draad, gemeten vanuit het midden, des te langer praktisch constant te zijn, naarmate

$$\alpha = \sqrt{\frac{a}{b}} = \sqrt{\frac{2}{r^2 \ln \frac{R}{r}}} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{k}}$$

groter is.

Aangezien  $\lambda$  bij lager wordende temperatuur kleiner,  $k$  daarentegen groter wordt, is  $\alpha$  kleiner bij lagere temperatuur. Hoe lager dus de temperatuur, waarbij gemeten wordt, hoe korter het bruikbare deel van de draad.

Weber<sup>4)</sup> heeft veel zorg besteed aan de plaatsing van de sonden en aan de warmte, die nog door de sonden zelf werd afgevoerd. Hij vond b.v. voor CO<sub>2</sub> bij 0° C, dat het in een toestel, waarin  $r = 0.02$  cm,  $R = 1.15$  cm en  $l = 55$  cm, noodzakelijk was, de sonden 12 cm van de einden te hebben, om een warmteverlies te krijgen, dat kleiner was dan 0.1 % van de totale energie.

Eucken<sup>5)</sup> gebruikte bij zijn metingen aan helium en waterstof twee buizen, resp. 10 en 2 cm lang, zoodat het „bruikbare” deel van de lange buis 8 cm is. Bij 0° C is dan (voor He) de temperatuur op 4 cm uit het midden nagenoeg gelijk aan die in het midden. Bij 20° K echter is dit niet meer het geval, zoodat de korte buis langer had moeten zijn (fout ongeveer 3 à 4 %).

2. Van de energie, die van de draad naar de wand gaat, komt een deel voor rekening van de straling. Dit deel moet of berekend (moeilijkheid met de reflectie coëfficiënt in het infrarood), of door een meting in vacuo bepaald worden. Bij de experimenteële bepaling dient dan nog rekening gehouden te worden met het feit, dat de temperatuurverdeling langs de draad in de met gas gevulde buis anders is dan in vacuo.

3. Bestaat er in een gas een temperatuurgradient, zoodat de temperatuur in een willekeurig punt van het gas verschilt van de temperatuur van de wand, dan wordt er op het scheidings-



vlak een temperatuursprong teweeg gebracht. Deze ontstaat, doordat de energie-uitwisseling tusschen gasmoleculen en wand bij de botsing onvolledig is.

Formeel krijgt men hetzelfde resultaat in het geval dat sommige moleculen zonder energie-uitwisseling botsen, en andere geabsorbeerd worden, om daarna weer door de wand geëmitteerd te worden met een energie, die behoort bij de temperatuur van de wand, en in het geval waarin alle moleculen een min of meer gedeeltelijke energie-uitwisseling met de wand hebben.

In beide gevallen wijkt de waarde van  $E_1$ , de gemiddelde energie na de botsing op de wand, af van  $E_1'$ , de energie welke na volledige energie-uitwisseling verkregen zou zijn. Volgens Knudsen<sup>6)</sup> wordt dan een accommodatie-coëfficiënt  $a$  als volgt gedefinieerd:

$$a = \frac{E_1 - E_2}{E_1' - E_2} \quad 0 < a < 1$$

waarbij  $a$  dus èn van de aard van het gas èn van die van de wand afhangt.

Bij de wand bestaat dus een temperatuursprong  $\delta\theta$ . Von Smoluchowski<sup>7)</sup> vond:

$$\delta\theta = -\frac{15}{2\pi} \cdot \frac{2-a}{2a} \cdot L \cdot \frac{d\theta}{d\rho} = -\gamma \frac{d\theta}{d\rho} \cdot \dots \quad (8)$$

Hierin stelt  $L$  de gemiddelde vrije weglengte voor. Formeel kan men  $\gamma$  dus interpreteren als de afstand achter de wand, waar de moleculen de temperatuur van de wand zouden hebben.  $L$ , en dus  $\gamma$ , zijn omgekeerd evenredig met de druk, zoodat  $\delta\theta$  door een drukvariatie te bepalen is, mits wij  $\lambda$  onafhankelijk van de druk aannemen. Dit alles geldt slechts zoolang  $L$  klein is t.o.v. de dimensies van het toestel. Daar de temperatuurgradient bij de draad groot is, is de temperatuursprong bij de draadmethode een zeer belangrijke correctie<sup>8)</sup>.

Uit (I, 3 (5)) volgt, dat, zoolang  $R/r > e$  (basis v/d. nat. log.) de absolute waarde van de temperatuurgradient bij de draad afneemt voor toenemende  $r$ . Vandaar, dat bij de dikke-draadmethode van Kannuliek en Martin<sup>3)</sup> de correctie voor de temperatuursprong duidelijk kleiner blijft dan bij de vaak gebruikte dunne draden.

4. Daar het temperatuurverschil tusschen draad en bad gemeten wordt, moet van de totale warmteweerstand de weerstand van de wand en de overgangsweerstand wand—bad afgetrokken worden. De warmteweerstand van de wand kan bekend worden, maar van de overgangsweerstand naar het bad is niet veel bekend. Misschien bestaat deze uitsluitend uit het

feit, dat een dun laagje vloeistof langs de wand mee opgewarmd wordt. Dit effect is o.a. volgens Nothdurft<sup>9)</sup> te meten door het aanbrengen van een thermometer langs de wand; maar of deze thermometer dan voldoende nauwkeurig de temperatuur van de wand geeft, staat te bezien.

5. Volgens Maxwell moet het soortelijk warmtegeleidingsvermogen van een ideaal gas onafhankelijk zijn van de druk (tenzij de druk zoo klein wordt, dat de gemiddelde vrije weglengte van de orde van de dimensies van het toestel wordt). Inderdaad heeft men bij kleinere drukken gevonden, dat de energiestroom bij een bepaald temperatuurverschil onafhankelijk van de druk is. Bij hogere drukken blijkt deze echter toé te nemen met de druk. De oorzaak hiervan moet gezocht worden in het optreden van de convectie, die met de dichtheid grooter wordt.

Weber<sup>4)</sup> heeft de invloed van de convectie nauwkeurig onderzocht en daarbij gevonden, dat bovengenoemde drukafhankelijkheid eerder optreedt bij een horizontaal, dan bij een verticaal opgesteld toestel. In het laatste geval ontstaan nl. zuiver laminaire stroomingen langs de draad met als eenig gevolg, dat de temperatuur van het gas beneden lager en boven hoger is, dan zonder strooming. Daar de einden toch uitgeschakeld worden, hebben stroomingen practisch geen invloed, zoolang geen turbulentie optreedt.

Bij de draadmethode moet de druk van het te onderzoeken gas dus gevarieerd worden; bij lage drukken om de temperatuursprong te meten, bij hoge drukken om na te gaan of de convectie invloed heeft.

Wordt een drukgebied gevonden, waar de energiestroom bij een bepaald temperatuurverschil onafhankelijk is van de druk, dan mag geconcludeerd worden dat de theorie van Maxwell voor dit gebied voldoet. (Verificatie bij 0° C voor verschillende gassen door Gregory en Archer<sup>10)</sup>). De mogelijkheid blijft alleen over, dat er een drukafhankelijkheid zou bestaan, die juist even groot is als en tegengesteld gericht aan de drukafhankelijkheid ten gevolge van de convectie).

Wordt een gebied waar de druk geen invloed heeft niet gevonden (Milverton<sup>11)</sup>, voor waterdamp en acetylaldehydedamp (ethanol)), dan mag niet geconcludeerd worden, dat de theorie van Maxwell niet geldt. Op grond van zijn waarnemingen aan lucht van grooter dichtheid, waarbij hij met hetzelfde toestel geen drukafhankelijkheid vond, betoogde Milverton, dat de drukafhankelijkheid niet aan convectie te danken was. Alle bewijskracht wordt echter aan dit betoog ontnomen door metingen van Weber<sup>12)</sup> die een invloed van de convectie waarnam bij

CO<sub>2</sub> van kleinere dichtheid dan de dichtheid van lucht, waarbij geen drukafhankelijkheid meer bestond.

Resumeerende: Bij een juiste uitvoering is de draadmethode ingewikkeld door de wijze, waarop de vele correcties deels gemeten, deels berekend moeten worden. Verder is hij niet geschikt om een eventueele drukafhankelijkheid van  $\lambda$  te meten. Tenslotte is de methode geschikter voor het meten bij hooge dan bij lage temperatuur.

### § 5. De plaatmethode.

Bij deze methode bevindt het gas zich tusschen twee vlakke horizontale platen, waarvan de bovenste gestookt en de onderste op constante temperatuur gehouden wordt. Uit de doorgestroomde energie, het temperatuurverschil der platen en de vormfactor moet  $\lambda$  te vinden zijn. Een voordeel is het wegvallen van de convectie; een ernstige moeilijkheid is echter, dat een onbekend gedeelte van de ontwikkelde energie naar de zijkanalen en naar boven afvloeit.

Dit bezwaar trachtte Christiansen<sup>13)</sup> te ondervangen door het aanbrengen van een derde plaat, boven de bovenste gelegen en van hoogere temperatuur dan deze. Ondanks diverse verbeteringen werden hier geen bevredigende resultaten mee bereikt; zie Dierkes<sup>14)</sup>.

Hercus en Laby<sup>15)</sup> brachten om de bovenste plaat een schutring aan. Door schutring, bovenplaat en schutplaat op dezelfde temperatuur te houden, hoopten zij, dat alle in de bovenplaat ontwikkelde energie naar de benedenplaat zou stroomen.

De beste resultaten zijn met een dergelijk toestel bereikt door Hercus en Sutherland<sup>16)</sup>. Hun bovenplaat had echter een diameter van ongeveer 20 cm, zoodat het toestel erg onhandig werd: het was bv. niet te evacueeren. Bovendien stuitte het op nauwkeurig gelijke temperatuur houden van schutring, boven- en schutplaat op groote experimenteële moeilijkheden (lange insteltijden).

Zij kwamen dan ook tot de conclusie, dat de draadmethode eenvoudiger was, en beschouwden hun metingen over het soortelijk warmtegeleidingsvermogen van lucht bij 0° en 20° C dan ook slechts als verificatie van de uitkomsten der draadmethode. Weber<sup>17)</sup> had nl. in verband met de discrepantie, die er bestond tusschen de waarden van  $\lambda$  opgegeven door verschillende onderzoekers (III, 2 tabel 3), reeds de wenschelijkheid betoogd van een onderzoek met een goede plaatmethode.

Bij het door mij verrichtte onderzoek werd een toestel met drie platen, maar zonder schutring gebruikt. De schutplaat en

de bovenplaat waren vast aan elkaar verbonden en konden evenwijdig aan de benedenplaat op en neer bewogen worden. Door de warmteweerstand van het gaslaagje tusschen beneden- en bovenplaat als functie van de dikte te meten, kon gecorrigeerd worden voor overgangsweerstanden, straling en een afvloeien van de energie naar de zijwanden.

### § 6. Vergelijking der methoden.

Bij het gevolgde onderzoek werd van een plaatmethode gebruik gemaakt, daar deze tegenover de draadmethode vele voordelen bezit, ondanks het bezwaar van de grootere omslachtigheid. Bovendien heeft het beperken van het gebied van onderzoek tot de lage temperaturen door de geringe warmtecapaciteiten, kleine insteltijden ten gevolge. Daar de groote omslachtigheid van de plaatmethode, die de meeste onderzoekers bij kamertemperatuur de voorkeur aan de draadmethode deed geven, grootendeels te wijten was aan de lange insteltijden, beteekent zij voor ons een veel kleiner bezwaar.

Bij beide methoden moeten maatregelen genomen worden tegen een energie-afvoer door de apparatuur op andere wijze dan door de gaslaag. Dit gebeurt bij de plaatmethode door middel van de bovenplaat, bij de draadmethode of door een dubbel toestel, of door sonden (I, 4).

Voor overgangsweerstanden en straling kan bij beide methoden gecorrigeerd worden: bij de plaatmethode op eenvoudige en volledige wijze door afstandsvariatie; bij de draadmethode of door berekening, of door een aparte meting in vacuo (veranderde omstandigheden).

Maken bovenstaande opmerkingen de draadmethode voor het onderhavige onderzoek reeds minder aantrekkelijk, een beslist nadeel is de groote temperatuursprong. Weliswaar maken de groote dichtheden  $L$ , en dus  $\delta\theta$  klein (I, 4 (8)), maar de dunne draad (noodzakelijk, daar anders wegens de kleine  $\alpha$  de sonden te dicht (I, 4 (6)) (I, 4 (8)) bij elkaar genomen zouden moeten worden) heeft weer een groote  $\frac{d\theta}{d\rho}$  ten gevolge.

Onbruikbaar wordt de draadmethode echter door — last not least — de convectie. Niet alleen, dat deze bij de groote dichtheden veel grootere waarden gaat aannemen, maar zij kan slechts door drukvariatie geëlimineerd worden. Het soortelijk warmtegeleidingsvermogen van verzadigde helium- of waterstofdamp is dus in het geheel niet meetbaar. Evenmin kan een eventueele drukafhankelijkheid van  $\lambda$  precies gemeten worden (I, 4) (I, 5). Bij de plaatmethode vormt de convectie echter geen onoverkomelijk bezwaar.

Een voordeel van de gevolgde methode boven die van Hercus en Sutherland (I, 5) bestond in de afwezigheid van een schutring, waardoor sneller gemeten kon worden: extrapolatie naar de toestand, waarbij de temperaturen van midden- en bovenplaat aan elkaar gelijk zouden zijn, is eenvoudiger dan het realiseren van de toestand, waarbij de temperaturen van schutring, midden- en bovenplaat aan elkaar gelijk zijn. Bovendien kon nu, in verband met de beschikbare ruimte in de cryostaat, het oppervlak van de middenplaat grootter zijn, dan met een schutring mogelijk geweest zou zijn.

De moeilijkheid van de vormfactor is principieel bij beide methoden op dezelfde wijze, nl. door vergelijking met de condensator, opgelost. Daar verder het heele apparaat zooveel kleiner was dan het bovengenoemde, kon het zeer eenvoudig geëvacueerd worden.

## HOOFDSTUK II.

### Theorie en bouw van het toestel.

#### § 1. De methode.

In de stationnaire toestand wordt de warmtegeleiding gemeten van een gaslaag, die zich tusschen twee horizontale platen bevindt. Beide platen bevatten een thermometer, de bovenste bevindt een stooklichaam. De benedenste plaat vormt de bodem van een bus, die het geheele toestel omgeeft en zich in een vloeistof van constante temperatuur bevindt. De wand van de bus en de benedenplaat worden zodoende op nagenoeg dezelfde temperatuur  $T_0$  gehouden, terwijl de bovenplaat door de stookinrichting op een regelbare hoogere temperatuur  $T_u$  gebracht kan worden. Om warmteafgifte van de bovenplaat naar omhoog te voorkomen, is er boven een schutplaat aangebracht, die ook een thermometer en een stooklichaam bevat. Hierdoor is het mogelijk een toestand te bereiken, waarin de temperatuur van de schutplaat  $T_g$  gelijk is aan  $T_u$ . In deze toestand zal de bovenplaat geen warmte meer naar boven afgeven. Behalve naar de benedenplaat kan de in de bovenplaat ontwikkelde energie nog naar de wand wegstromen. Om voor dit deel te kunnen corrigeren is het geheel van boven- en schutplaat in verticale richting beweegbaar, zoodat de warmteweerstand van een gaslaag, van variabele dikte, gemeten kan worden. Dit heeft bovendien het voordeel, dat tevens voor overgangsweerstanden, temperatuursprong en straling gecorrigeerd kan worden.

Voor de vormfactor van de gaslaag mag niet zonder meer  $S/x$  genomen worden ( $S$  is oppervlakte van de bovenplaat,  $x$  de afstand van beide platen). Daar de vergelijking der warmtegeleiding dezelfde vorm heeft als die der diëlectrische verplaatting kunnen wij het effectieve oppervlak  $S_{\text{eff}}$  vinden uit capaciteitsmetingen. Hiertoe werd een vergroot model van het toestel gemaakt en daarvan de capaciteit gemeten als functie van de afstand. Het effectieve oppervlak bleek voorgesteld te kunnen worden door  $S_{\text{eff}} = S + bx$  en de vormfactor werd dus:

$$\frac{S_{\text{eff}}}{x} = \frac{S}{x} + b.$$

De vormfactor bevat dus een van de afstand onafhankelijk deel, dat experimenteel niet van de straling en de geleiding naar de zijkant te scheiden is, zoodat slechts de totale correctie, voor deze drie grootheden samen, van belang is.

De ongecorrigeerde weerstand van een gaslaag van bepaalde dikte kunnen wij nu als volgt vinden:

Laat  $I_g$  de energie voorstellen, die per sec. in de schutplaat ontwikkeld wordt. Deze is te splitsen in twee deelen  $I_1$  en  $I_2$ , die over de resp. warmteweerstanden  $W_1$  en  $W_2$  afvloeien, waarbij  $W_1$  de warmteweerstand van de thermometer van de schutplaat tot de thermometer van de bovenplaat is en  $W_2$  die van de thermometer van de schutplaat tot de wand. Thermometer en stooklichaam zijn zoo in de plaat gemonteerd, dat aangenomen mag worden dat ze dezelfde temperatuur hebben (II, 2).

Wij krijgen dus, dat:

$$I_g = I_1 + I_2 \quad \dots \dots (1)$$

$$T_g - T_u = I_1 W_1 \quad \dots \dots (2)$$

$$(3) \quad T_g - T_o = I_2 W_2 \quad \dots \dots (3)$$

Noemen wij verder  $I_u$  de energie, die per sec in de bovenplaat ontwikkeld wordt en  $W$  de weerstand van de gaslaag (+ overgangsweerstand enz.), dan geldt verder:

$$T_u - T_o = (I_1 + I_u) W \quad \dots \dots (4)$$

Elimineeren wij  $I_1$  en  $I_2$  uit (1), (2) en (3), dan vinden wij

$$I_g = \frac{T_g - T_u}{W_1} + \frac{T_g - T_o}{W_2}$$

wat ook geschreven kan worden als:

$$T_g - T_u = -\frac{W_1}{W_1 + W_2} (T_u - T_o) + \frac{W_1 W_2}{W_1 + W_2} I_g \quad \dots (5)$$

Elimineeren wij verder  $I_1$  uit (2) en (4):

$$\frac{T_u - T_o}{W} = \frac{T_g - T_u}{W_1} + I_u \quad \dots \dots (6)$$

terwijl (5) en (6) geven:

$$\begin{aligned} T_u - T_o &= \\ &= W \cdot \frac{W_1 + W_2}{W_1 + W_2 + W} I_u + W \cdot \frac{W_2}{W_1 + W_2 + W} I_g \quad \dots (7) \end{aligned}$$

Wij zien dus, dat  $T_g - T_u$  als functie van  $T_u - T_o$  één rechte moet geven, zoolang  $I_g$  constant is, zie bv. fig. 3 pag. 23. Zelfs is dit het geval voor verschillende afstanden, zoolang de verandering van  $W_2$  klein is t.o.v.  $W_1 + W_2$ , wat steeds het geval bleek en wat ook gezien de dimensies van het apparaat plausibel is. Door deze rechte te teekenen kon het temperatuurverschil  $T_u - T_o$  bepaald worden, waarvoor  $T_g = T_u$ . Dan hebben wij

$$(T_u - T_o)_{T_g = T_u} = I_g W_2.$$

Verder zien wij, dat (7) bij const.  $I_g$  een bundel rechten geeft als wij  $T_u - T_o$  uitzetten als functie van  $I_u$ , zie b.v. fig. 4 pag. 24. De waarde van  $I_u$  voor  $T_g = T_u$  is gelijk aan:

$$(I_u)_{T_g = T_u} = \frac{I_g W_2}{W}$$

en deze kunnen wij dus uit de graphiek aflezen.

De warmteweerstand  $W$  wordt dan gevonden als:

$$W = \left( \frac{T_u - T_o}{I_u} \right)_{T_g = T_u} \dots \dots (8)$$

Om uit deze ongecorrigeerde  $W$  het warmtegeleidingsvermogen van het gas te vinden, houden wij er rekening mee, dat het totale geleidingsvermogen  $1/W$  uit twee deelen bestaat:

a) Het geleidingsvermogen van de gaslaag met vormfactor  $(S + bx)/x$ . Hierin is  $x$  de werkelijke afstand van de platen. Noemen wij  $X$  de gemeten afstand, dan kan deze van  $x$  het stuk  $d$  verschillen, waarbij  $d$  de nulpuntscorrectie is, zoodat:  $x = X + d$ . Het totale geleidingsvermogen van het gas is:

$$\lambda \frac{S + b(X + d)}{X + d} = \frac{1}{\frac{X + d}{\lambda S}} + \frac{1}{\frac{1}{b\lambda}} \dots \dots (9)$$

en kan dus geïnterpreteerd worden als bestaande uit twee parallele weerstanden: één van de cilindrische gaslaag met opp.  $S$  en een van de randgebieden. Beide weerstanden moeten nog gecorrigeerd worden voor overgangsweerstanden en warmteweerstand van het koper van de platen enz. daar de totale weerstand tusschen twee thermometers gemeten wordt. Ook een eventueele temperatuursprong kan hierin verdisconteerd worden, zoodat elk van de weerstanden uit (9) resp. vervangen moeten worden door

$$\frac{X + d}{\lambda S} + r_1 \quad \text{en} \quad \frac{1}{b\lambda} + r_2.$$

b) De straling  $c'$ .



Door nu het totale geleidingsvermogen  $1/W$  te schrijven als som van de bijdragen *a*) en *b*) krijgen we:

$$\frac{1}{W} = c' + \frac{1}{\frac{X+d}{\lambda S} + r_1} + \frac{1}{\frac{1}{b\lambda} + r_2} \dots \quad (10)$$

Stellen wij nu

$$c' + \frac{1}{\frac{1}{b\lambda} + r_2} = C; \quad \frac{d}{\lambda S} + r_1 = R$$

dan gaat (10) over in:

$$\frac{1}{W} = C + \frac{1}{\frac{X}{\lambda S} + R} \dots \quad (11)$$

Hierbij bevat *C* dus een term afkomstig van het geleidingsvermogen van de randgebieden. Daar het mogelijk is, dat in deze gebieden convectie optreedt, bestaat de kans, dat *C* van de druk afhangt. Het is niet waarschijnlijk, dat *C* daardoor ook merkbaar van de afstand *x* afhangt, want de verschuiving van de platen is steeds klein t.o.v. de dimensies van het apparaat. Bovendien is *C* klein.

Uit (11) kan  $\lambda$  gevonden worden door een waarde van *C* zoodanig te bepalen, dat

$$\frac{1}{\frac{1}{W} - C} = \frac{X}{\lambda S} + R$$

een rechte geeft als functie van *X*. Uit de helling van deze lijn is  $\lambda$  dan te berekenen.

## § 2. Bouw van het toestel.

In fig. 1 is de inwendige bouw van het apparaat vergroot weergegeven op schaal 1:0.75. Het bestaat in hoofdzaak uit de benedenplaat *A*, de bovenplaat *B* en de schutplaat *C*, terwijl zich tusschen *A* en *B* de gaslaag bevindt, waarvan het warmtegeleidingsvermogen gemeten moet worden.

De benedenplaat *A* is een cilindrisch blok roodkoper, dat van boven, evenals de middenplaat van onderen, optisch vlak geslepen is, waardoor het mogelijk werd, ook bij kleine plaatafstanden (tot b.v. 0.01 cm) een relatief goed gedefinieerde

gaslaag te krijgen. De aangegeven vorm, in het bijzonder de verhouding van de dikte van bovenstuk tot de dikte van zijwand en middenstuk, werd zoo berekend, dat de horizontale component van de temperatuurgradient in het bovenvlak overal te verwaarloozen was t.o.v. de verticale in de gaslaag. Verder werd er voor gezorgd, dat het geheel door de van boven komende energie zoo weinig mogelijk opgewarmd werd, door

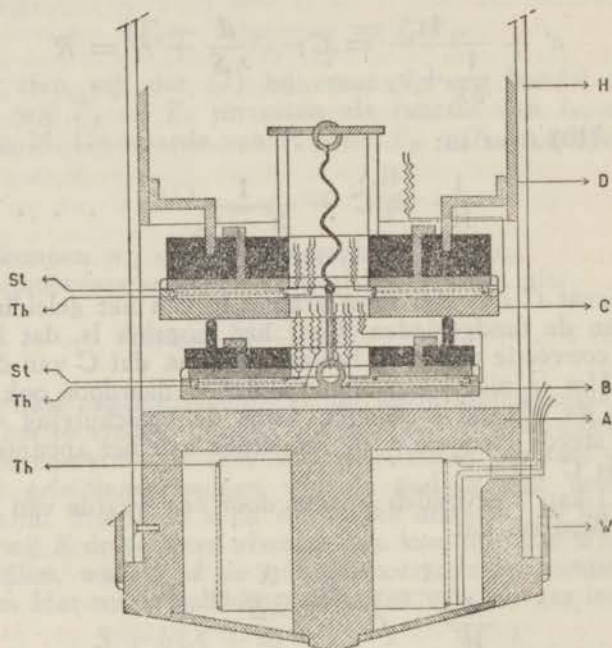


Fig. 1. Doorsnede van het apparaat.

de benedenplaat te maken van één stuk roodkoper van voldoende dikte. Om de temperatuur van A te kunnen meten, is in een uitgespaarde holte een papieren cilindertje aangebracht, waaromheen een platina-fosforbrons-weerstandsthermometer  $Th$  gewikkeld is (voor temperatuurmeting zie (II, 3)). De stroom- en potentiaaldraden verlaten A door een opening en komen uit in de bus. Van beneden is het lichaam door een met tin opgesoldeerd dekseltje afgesloten van het bad.

De roodkoperen plaat B is cirkelvormig en heeft een opstaande rand. Hierop is een schijf gesoldeerd met in het midden een opening, zoodat een doos gevormd wordt, waarin zich de thermometer  $Th$  (platina-fosforbrons) en de stookdraad  $St$  (constantaan; zie (II, 4)) bevinden. De thermometer en het

stooklichaam zijn spiraalvormig gewonden en met bakeliet-oplossing op de bodem resp. deksel van de doos geplakt. Hier van en van elkaar zijn zij geïsoleerd door een zeer dun in bakelietoplossing gedrenkt zijdepapiertje. Potentiaal- en stroomdraden gaan door een gat in het deksel naar boven.

Op de bovenplaat ligt een schijfje eboniet, dat door drie lipjes\*), die aan de plaat gesoldeerd zijn, vastgehouden wordt. Drie ebonieten staafjes\*), die in een punt uitloopen, steunen *B* tegen de schutplaat *C*. De bovenplaat wordt tegen de schutplaat getrokken door een fosforbrons-veertje. Dit veertje is met zijn onderende via een draadje D.M.C.-garen aan een ringetje van de bovenplaat bevestigd; zijn bovendende wordt door een staafje vastgehouden. Dit laatste ligt op een glazen cilindertje, dat zelf weer op *C* staat. Zodoende is een zoo slecht mogelijk warmtecontact tusschen boven- en schutplaat verzekerd. Bovendien kunnen de platen ten opzichte van elkaar draaien noch verschuiven, daar de drie ebonieten staafjes passen in putjes, die in de overigens vlak geslepen onderkant van *C* uitgespaard zijn.

De schutplaat *C* is op geheel analoge wijze als *B* uitgevoerd; alleen is de plaat grooter en heeft in het midden een opening, waar de toevoerdraden voor de bovenplaat en het fosforbronsveertje doorheengaan. Hij bevat weer een thermometer *Th* en een stooklichaam *St*. De ebonietplaat draagt drie schroefjes\*), waarmee hij aan een geelkoperen cilindervormig schuiflichaam *D* bevestigd is. Dit schuiflichaam kan in de buis *H* op en neer schuiven, terwijl in beide groote uitsparingen aangebracht zijn om de warmtecapaciteit zoo klein mogelijk te houden. Doordat beiden op elkaar afgedraaid zijn, is het mogelijk het complex *B + C* evenwijdig aan zichzelf te verschuiven. Door bij het monteren de drie schroefjes juist in te stellen, kon ervoor gezorgd worden, dat de optisch vlak geslepen zijden van *A* en *B* bij dit verschuiven steeds evenwijdig blijven.

De buis *H* (zie ook fig. 2) is van onderen aan de benedenplaat, van boven aan de binnenkant van het deksel geschroefd. Om het deksel en *A* past een cilindrische geelkoperen mantel *W*, die, toen het toestel gemonteerd werd, met Woodsch metaal vacuumdicht daaraan vastgesoldeerd werd, en met hen een bus vormt. Het deksel van de bus is aan een nieuwzilveren zuigbuis *Zb* gesoldeerd, waardoor de bus nog geëvacueerd en met het te onderzoeken gas gevuld kan worden.

Alle toevoerdraden werden, voor ze door de zuigbuis het toestel verlieten, langs de buis *H* geplakt, zoodat ze op badtemperatuur kwamen. Op deze manier werd bereikt, dat er

\*) In fig. 1 zijn er duidelijkshalve twee geteekend.

door de draden geen energie van de warme omgeving naar de platen kan stroomen. Het schuiflichaam *D* is aan een nieuw-zilveren buis bevestigd, die via een pakkingbuis buiten de zuigbuis uitkomt, waar hij met een micrometerschroef in verbinding staat (voor de afstandsinstelling zie II, 5).

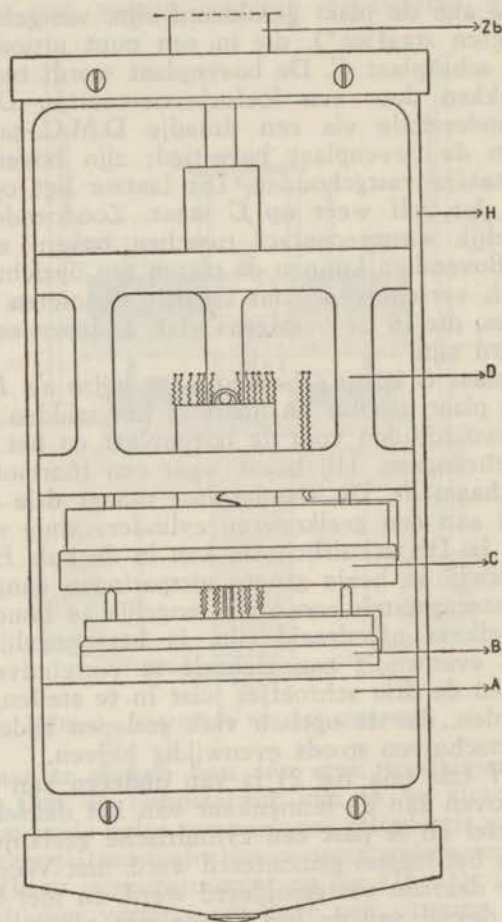


Fig. 2. Zijaanzicht van het apparaat zonder bus.

Het toestel is in een cryostaat gemonteerd, zoodat op de gewenschte temperatuur ingesteld kan worden.

### § 3. De temperatuurmeting.

De temperatuurverschillen tusschen de platen werden gemeten met behulp van de drie weerstandsthermometers *Th*. Elk bestaat uit een platinadraad in serie met een fosforbronsdraad. De weerstanden, die bij  $0^{\circ}\text{C}$  ongeveer 30 Ohm bedroegen, werden bepaald volgens de compensatiemethode van Diesselhorst. In het gebied van  $0^{\circ}\text{C}$  tot  $14^{\circ}\text{K}$  deed de platinadraad als thermometer dienst, in het gebied beneden  $4.2^{\circ}\text{K}$  de fosforbronsdraad, daar de weerstandscoefficient van platina daar practisch nul is. Hoewel de weerstandscoefficient van lood beneden  $20^{\circ}\text{K}$  grooter is dan die van platina, werd aan het laatste materiaal de voorkeur gegeven, daar bij voorloopige metingen de looddraad niet tegen de afkoeling bestand bleek en telkens afbrak, doordat hij in een relatief dikke laag bakeliet vastzat.

De thermometers waren natuurlijk niet geheel spanningsvrij; derhalve werden zij voor elke meting gecalibreerd tegen de temperatuur van het bad, die uit de dampdruk van de kokende badvloeistof berekend, of met een calibratiethermometer gemeten werd. Om temperatuurverschillen in de vloeistof te voorkomen, was tegen de zuigbuis een magnetisch gedreven roerder gemonteerd, waardoor de vloeistof voortdurend in circulatie gehouden werd. Calibratiemetingen voor en na de proef toonden aan, dat de temperatuur in de bus onafhankelijk was van de stand van het niveau van de badvloeistof boven de bus, en uitsluitend van de dampdruk afhing; waaruit geconcludeerd kon worden, dat er inderdaad geen noemenswaardige temperatuurverschillen in de vloeistof optraden.

### § 4. De energiemeting.

Zowel de schutplaat als de bovenplaat konden verwarmd worden door de ingebouwde stooklichamen *St*. Zoo'n stooklichaam bestond uit een costantaandraad, waarvan de weerstand ongeveer 400 Ohm was. Aan de uiteinden, d.w.z. op de plaatsen, waar de draad uit de plaat kwam, waren stroom en potentiaaldraden aangebracht, zoodat de per seconde in de draad ontwikkelde energie  $i$  resp.  $I$  berekend kon worden uit stroomsterkte en potentiaalverschil. Ter contrôle werd telkens de weerstand van de stookdraad berekend.

De energie, die de door de weerstandsthermometers loopende meetstroommen ontwikkelden, kon in het algemeen verwaarloosd worden. Alleen in het gebied beneden  $4.2^{\circ}\text{K}$  moest hiervoor een kleine correctie worden aangebracht. De stookenergie was in dit gebied nl. aanzienlijk kleiner; niet alleen was de warmte-

weerstand van het gas veel grooter, maar bovendien werd met belangrijk kleinere temperatuurverschillen gemeten.

### § 5. De vormfactor.

De nieuwzilveren staaf, waaraan de schutplaat bevestigd was (fig. 2), liep door de zuigbuis  $Zb$  naar buiten en was daar zoodanig aan een micrometerschroef gekoppeld, dat alleen een op- en neergaande beweging van  $B + C$  mogelijk was. De doorvoer was met behulp van een pakkingbuis vacuumdicht uitgevoerd.

Teneinde de nulstand vast te stellen, was aan de bovenplaat  $B$  nog een extra-draad gesoldeerd (fig. 1). Tusschen deze draad en de bus bestond een potentiaalverschil, zoodat door middel van een in de keten opgenomen ampèremeter nagegaan kon worden, of midden- en onderplaat elkaar raakten. Op deze wijze was de nulstand reproduceerbaar tot op 0.01 mm. Door draaiing van de micrometerschroef kon elke gewenschte afstand tot op eenige duizendste mm ingesteld worden. De afstand tusschen  $A$  en  $B$  varieerde van 0.1 tot 1 mm. De fout in de afstands-bepaling is dus van de orde van 1%, daar een eventueele fout in de nulstand — evenals een eventueel scheef zitten van de platen t.o.v. elkaar — zich kenbaar maakt als een additieve weerstand, waarvoor gecorrigeerd werd (II, 1). Bij het monteren werd de grootste zorg besteed aan het evenwijdig stellen van de platen, zoodat aangenomen mag worden, dat de stroomlijnenverdeling over de plaat niet verandert met de afstand.

Om na te gaan hoe het effectieve oppervlak van de bovenplaat veranderde als functie van de plaatafstand, werd van het toestel een vergroot geelkoperen model gebouwd (schaal 1 : 5). Hieraan werd nu, door vergelijking met een standaardcapaciteit, de capaciteit van middenplaat t.o.v. benedenplaat als functie van de afstand gemeten.

Het effectieve oppervlak  $S_{\text{eff}}$  kan worden voorgesteld door

$$S_{\text{eff}} = 4\pi CX \quad . . . . (1)$$

waarin  $C$  de capaciteit en  $X$  de afstand der platen voorstelt. Daar de randcorrecties hier geensdeels te verwaarloozen zijn, is  $S_{\text{eff}}$  geen constante. Het blijkt, dat  $S_{\text{eff}}$  te schrijven is als:

$$S_{\text{eff}} = S + bX,$$

waarin  $S$  het geometrisch oppervlak,  $b$  een constante is. Van deze formule werd in (II, 1) gebruik gemaakt. Bij een afstand nul is het effectieve oppervlak dus juist gelijk aan het geometrische.

Het geometrische oppervlak van de middenplaat werd voor het monteeren nauwkeurig met een meetmicroscop bepaald. Bij  $20^{\circ}\text{C}$  werd hiervoor  $7.03^5 \pm 0.01^5 \text{ cm}^2$  gevonden. Bij elke meting werd omgerekend op de meettemperatuur met behulp van de u.c. van koper zooals deze door Keesom, Van Agt en Jansen bepaald werd<sup>18)</sup>.

Als contrôle kan dienen, dat uit de capaciteitsmetingen een opp.  $O = 7.07 \pm 0.04 \text{ cm}^2$  zou volgen, wat binnen de meetnauwkeurigheid met  $7.03^5 \pm 0.01^5$  ligt, zoodat steeds met het geometrisch bepaalde oppervlak gerekend mocht worden.

### HOOFDSTUK III.

#### Metingen.

##### § 1. Onderzoek van apparaten methode.

Om de bruikbaarheid van het toestel en de juistheid van de theorie van het apparaat te onderzoeken, werden metingen uitgevoerd over het warmtegeleidingsvermogen van  $H_2$  bij ongeveer  $19^\circ K$  en onder verschillende drukken.

In het vorige hoofdstuk zagen wij, dat de berekening van  $\lambda$  uiteenviel in twee deelen:

- 1e. Het bepalen van de bruto-warmteweerstand van gaslaagjes van verschillende dikte;
- 2e. Het bepalen van  $\lambda$  uit deze bruto-weerstanden.

De weerstand van een gaslaag werd als volgt bepaald. Bij een constante energieontwikkeling  $I_g$  in de schutplaat werden de temperatuurverschillen  $T_g - T_u$  (schut- bovenplaat) en  $T_u - T_o$  (boven- benedenplaat) gemeten als functie van de energieontwikkeling  $I_u$  in de bovenplaat. Stellen nu  $W$ ,  $W_1$ ,  $W_2$  de weerstanden tusschen de thermometers voor van resp. boven- en benedenplaat, schut- en bovenplaat en schutplaat en wand (benedenplaat) dan vonden we:

$$T_g - T_u = - \frac{W_1}{W_1 + W_2} (T_u - T_o) + \frac{W_1 W_2}{W_1 + W_2} I_g \dots (1)$$

en

$$T_u - T_o = \frac{W(W_1 + W_2)}{W_1 + W_2 + W} I_u + \frac{W W_2}{W_1 + W_2 + W} I_g \dots (2)$$

Door nu voor verschillende  $I_u$ ,  $T_g - T_u$  uit te zetten als functie van  $T_u - T_o$  (1) kon het temperatuurverschil  $T_u - T_o$  gevonden worden waarvoor  $T_g = T_u$ , terwijl verder uit een graphiek van  $T_u - T_o$  tegen  $I_u$  (2) de bijbehorende  $I_u$  bepaald kon worden. Uit deze waarden van  $T_u - T_o$  en  $I_u$  was het dan mogelijk  $W$  te vinden:

$$W = \left( \frac{T_u - T_o}{I_u} \right)_{T_g = T_u} \dots (3)$$



In fig. 3 zijn nu voor verschillende  $I_u$ 's met elkaar corresponderende waarden van  $T_g - T_u$  en  $T_u - T_o$  uitgezet.

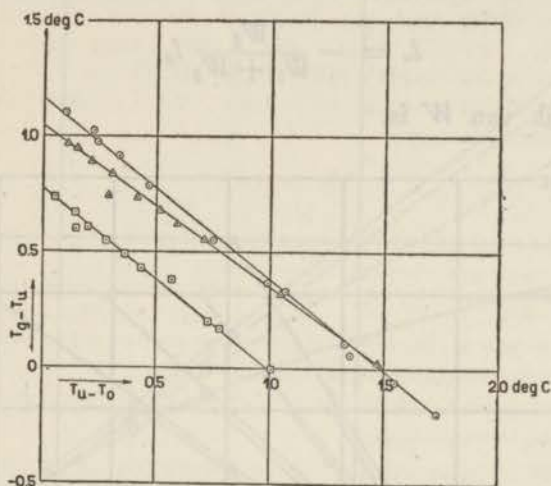


Fig. 3.  $T_g - T_u$  als functie van  $T_u - T_o$  voor  $H_2$  bij  $19.2^\circ K$ .

- $\square$  = a:  $I_g = 3.90 \times 10^{-4}$  cal/sec  $p = 44$  cm Hg.  
 $\odot$  = b:  $I_g = 6.09 \times 10^{-4}$  cal/sec  $p = 44$  cm Hg.  
 $\triangle$  = c:  $I_g = 3.90 \times 10^{-4}$  cal/sec  $p = 2$  cm Hg.

Voor lijn (a) is  $I_g = 39.0 \times 10^{-4}$  cal.sec $^{-1}$  en de druk van de waterstof 44 cm Hg. In overeenstemming met (1) liggen de punten op een rechte, onafhankelijk van de waarde  $I_u$  en de afstand der platen. Het snijpunt van (a) met de horizontale as geeft direct de waarde van  $T_u - T_o$  waarvoor  $T_g = T_u$ .

Voor lijn (b) is  $I_g = 60.9 \times 10^{-4}$  cal.sec $^{-1}$ , de druk als bij lijn (a). De punten liggen hier weer op een rechte, die evenwijdig is met (a), wat ook blijkt als we de waarden van  $W_1$  en  $W_2$  uit tabel 1 met elkaar vergelijken.

Om nu nog de invloed van convectie na te gaan, werd de druk op 2 cm gebracht, terwijl  $I_g = 39.0 \times 10^{-4}$  cal.sec $^{-1}$  bleef. Zooals verwacht mocht worden, veranderde hierdoor  $W_2$  en dus beide coëfficiënten uit vergl. (1), waardoor een andere rechte (c) ontstond.

De met deze drie gevallen corresponderende waarden van  $(I_u)_{T_g = T_u}$  werden uit de graphische voorstelling (zie fig. 4) van  $T_u - T_o$  tegen  $I_u$  gevonden door  $I_u$  bij die waarde van  $T_u - T_o$  af te lezen waarbij  $T_g = T_u$ . De punten (a) voor  $I_g = 39.0 \times 10^{-4}$  cal.sec $^{-1}$  liggen inderdaad op een rechte lijn.

Variatie van de afstand der platen beïnvloedt de helling, daar de coëfficiënten in (2)  $W$  bevatten. Het snijpunt met de horizontale as is echter hetzelfde voor verschillende afstanden daar:

$$I_u = -\frac{W_2}{W_1 + W_2} I_g$$

onafhankelijk van  $W$  is.

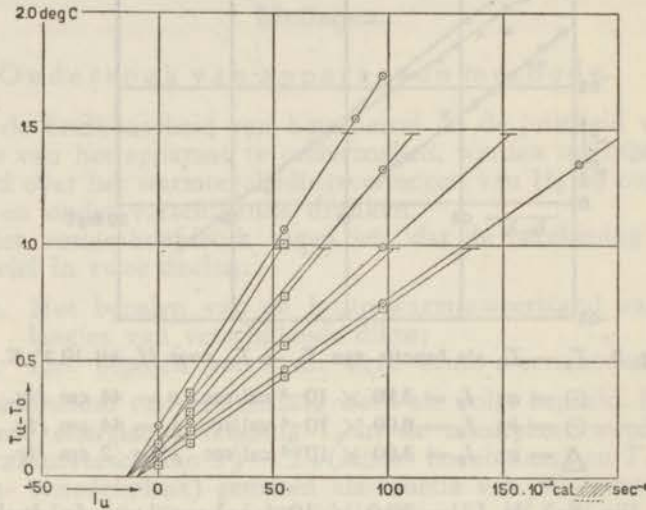


Fig. 4.  $T_u - T_o$  als functie van  $I_u$  voor  $H_2$  bij  $19.2^\circ K$ .

- $\square$  = a:  $I_g = 39.0 \times 10^{-4}$  cal/sec  $p = 44$  cm Hg.  
 $\circ$  = b:  $I_g = 60.9 \times 10^{-4}$  cal/sec  $p = 44$  cm Hg.

Voor een hogere waarde van  $I_g$  nml.  $I_g = 60,9 \times 10^{-4}$  cal.  $\text{sec}^{-1}$  (b) worden alle lijnen evenwijdig verschoven naar een grootere waarde van  $I_u$  zoals ook uit vgl. (2) volgt. Uit corresponderende waarden van  $(T_u - T_o)_{T_g = T_u}$  en  $(I_u)_{T_g = T_u}$  kan dan met (3)  $W$  gevonden worden.

In figuur 5 zijn de zoo gevonden waarden van  $W$  uitgezet tegen  $X$ . Daarbij blijkt, dat de afwijking van de lineariteit het grootst is voor de grootste druk. Dit was ook te verwachten, daar de bij hoge druk optredende convectie in de randgebieden het warmtetransport naar de zijwand nu eerder zal doen overwegen over de warmtegeleiding naar de benedenplaat.

Uit de zoo gemeten bruto-weerstanden  $W = W(X)$  kunnen we  $\lambda$  als volgt bepalen:

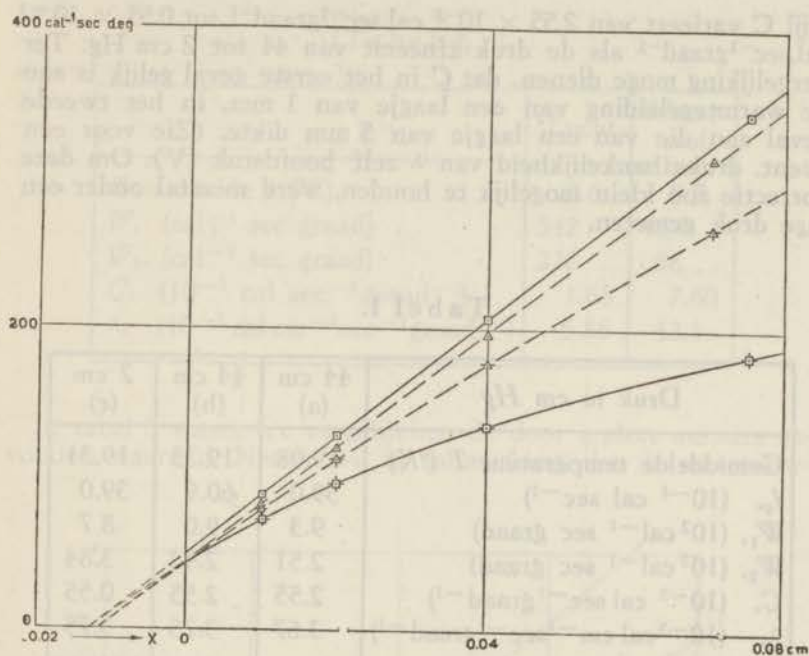


Fig. 5.  $[1/W - C]^{-1}$  en  $W$  als functie van  $X$  voor  $H_2$  bij  $19.2^\circ K$ .

—  $p = 44 \text{ cm Hg}$   $\square$  :  $[1/W - C]^{-1}$   
 $\circ$  :  $W$   
 .....  $p = 2 \text{ cm Hg}$   $\triangle$  :  $[1/W - C]^{-1}$   
 $\circ$  :  $W$

In hoofdstuk II vonden we dat:

$$\frac{1}{\frac{1}{W} - C} = \frac{X}{\lambda S} + R \quad \dots \quad (4)$$

waarin  $C$  de invloed van de randgebieden, convection en straling en  $R$  de overgangsweerstanden en temperatuursprong weergeeft.

Het gaat er dus om een  $C$  te vinden, waardoor de boven gevonden krommen  $W(X)$  tot rechten worden. Uit de helling hiervan is dan  $\frac{1}{\lambda S}$  en daarmee  $\lambda$  te vinden. In figuur 5 zijn nadat de  $C$ -waarden bepaald waren de zoo gevonden rechten uitgezet. Hieruit en uit tabel 1 blijkt, dat  $\lambda$  practisch constant blijft, ter-

wijl  $C$  varieert van  $2.55 \times 10^{-3} \text{ cal. sec}^{-1} \text{ graad}^{-1}$  tot  $0.55 \times 10^{-3} \text{ cal. sec}^{-1} \text{ graad}^{-1}$  als de druk afneemt van 44 tot 2 cm Hg. Ter vergelijking moge dienen, dat  $C$  in het eerste geval gelijk is aan de warmtegeleiding van een laagje van 1 mm, in het tweede geval aan die van een laagje van 5 mm dikte. (Zie voor een event. drukafhankelijkheid van  $\lambda$  zelf hoofdstuk IV). Om deze correctie zoo klein mogelijk te houden, werd meestal onder een lage druk gemeten.

Tabel 1.

Druk in cm Hg	44 cm (a)	44 cm (b)	2 cm (c)
Gemiddelde temperatuur $T$ ( $^{\circ}K$ )	19.08	19.33	19.31
$I_{\theta}$ , ( $10^{-4} \text{ cal sec}^{-1}$ )	39.0	60.9	39.0
$W_1$ , ( $10^2 \text{ cal}^{-1} \text{ sec graad}$ )	9.3	9.0	8.7
$W_2$ , ( $10^2 \text{ cal}^{-1} \text{ sec graad}$ )	2.51	2.43	3.84
$C$ , ( $10^{-3} \text{ cal sec}^{-1} \text{ graad}^{-1}$ )	2.55	2.55	0.55
$\lambda$ , ( $10^{-5} \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ graad}^{-1}$ )	3.67	3.75	3.75

Uit deze gegevens blijkt, dat het toestel bij lage temperaturen goed voldoet, terwijl de vele metingen die gedaan moeten worden om één waarde van  $\lambda$  te vinden, geen doorslaggevend bezwaar vormen. Wegens de kleine warmtecapaciteiten bij lage temperaturen immers was het temperatuurevenwicht altijd binnen een minuut bereikt.

## § 2. Contrôle-metingen bij $0^{\circ}C$ .

Om de resultaten te kunnen vergelijken met door andere auteurs verrichte metingen, werd bij  $0^{\circ}C$  het warmtegeleidingsvermogen van droge koolzuurvrije lucht en van zuivere waterstof bepaald, alhoewel bij deze temperatuur de metingen door de lange insteltijden (1 uur) zeer omslachtig waren.

In figuur 6 zijn de waarden van  $(\frac{1}{W} - C)^{-1} - R$  voor lucht ( $\square$ ) en voor waterstof ( $\Delta$ ) uitgezet als functie van  $X$ , terwijl in tabel 2 de waarden van  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $C$  en  $\lambda$  opgenomen zijn.

Tabel 2.

	Lucht	Waterstof
Gemiddelde $t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	0.6	0.5
$W_1$ , ( $\text{cal}^{-1} \text{sec graad}$ )	542	153
$W_2$ , ( $\text{cal}^{-1} \text{sec graad}$ )	228	58
$C$ , ( $10^{-3} \text{cal sec}^{-1} \text{graad}^{-1}$ )	1.68	7.60
$\lambda$ , ( $10^{-5} \text{cal cm}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{graad}^{-1}$ )	5.85	42.1

In tabel 3 staan, ter vergelijking, de door andere auteurs gevonden waarden. Nemen we in aanmerking, dat de meetnauw-

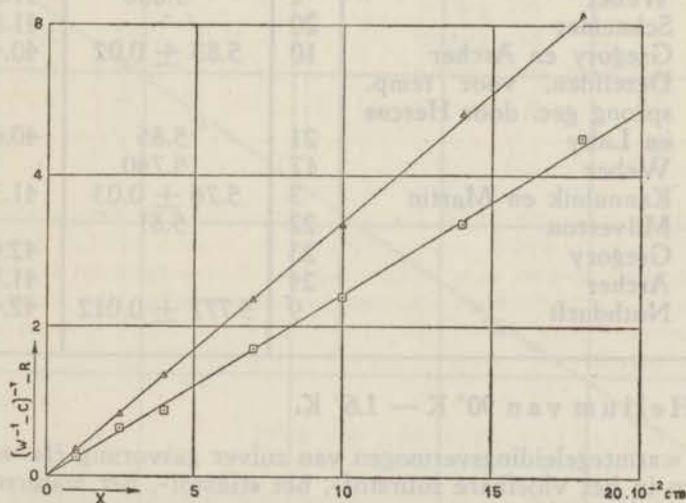


Fig. 6.  $[1/W - C]^{-1} - R$  als functie van  $X$  voor  $H_2$  en lucht bij  $0^{\circ} \text{C}$ .

Waterstof  $\Delta$ :  $[1/W - C]^{-1} - R \cdot 10^1 \text{ cal}^{-1} \text{ graad sec}$

Lucht  $\square$ :  $[1/W - C]^{-1} - R \cdot 10^2 \text{ cal}^{-1} \text{ graad sec}$

keurigheid ongeveer 2% is, dan lijkt de overeenstemming bevredigend, temeer daar uit vergelijking van de waarden onderling wel volgt, dat de meetnauwkeurigheid vaak overschat wordt.

Tabel 3.

A. Plaatmethode				
Jaar	Auteur	Lit.	Lucht	H <sub>2</sub>
1909	Todd	19	4.94	
1919	Hercus en Laby	15	5.40	
1935	Hercus en Sutherland	16	5.72 ± 0.04	
B. Draadmethode				
Jaar	Auteur	Lit.	Lucht	H <sub>2</sub>
1917	Weber	4	5.680	41.65
1926	Schneider	20		41.80
1926	Gregory en Archer	10	5.83 ± 0.02	40.43
1927	Dezelfde, voor temp. sprong gec. door Hercus en Laby	21	5.85	40.6
1927	Weber	17	5.740	
1933	Kannuluik en Martin	3	5.76 ± 0.03	41.3
1934	Milverton	22	5.81	
1934	Gregory	23		42.0
1936	Archer	24		41.8
1937	Nothdurft	9	5.777 ± 0.012	42.45

## § 3. Helium van 90° K — 1.6° K.

Het warmtegeleidingsvermogen van zuiver gasvormig *He* werd gemeten in het vloeibare zuurstof-, het stikstof-, het waterstof- en het heliumgebied.

In de eerste twee gebieden werd in de meeste gevallen gemeten onder een druk van een paar cm *Hg*, terwijl ook enkele metingen onder hogere druk ( $\pm 1$  atm) gedaan werden. Daar de warmtegeleiding in deze temperatuurgebieden practisch onafhankelijk van de druk is (IV, 4), leverde dit geen bezwaar op en had de lage druk slechts het voordeel, dat de correctie *C* daarbij klein was (2 tot 4 maal kleiner dan het geleidingsvermogen van de gaslaag met de grootste dikte). In het heliumgebied echter werd de drukafhankelijkheid wel merkbaar (IV,

4) en daarom werd bij alle metingen de dichtheid gelijk gehouden aan de dichtheid van helium onder een druk van 4 mm Hg bij 4.2° K. Het voordeel is, dat de correctie  $C$  klein is ( $5 \times$  kleiner dan het geleidingsvermogen van de gaslaag van de grootste dikte) en dat  $\lambda$  bij deze dichtheid binnen de meetnauwkeurigheid overeenkomt met  $\lambda$  onder de dichtheid nul. Dit is van belang voor vergelijking met de theoretische waarden van  $\lambda$  (VI, 3). Aan de andere kant is deze dichtheid nog zoo groot, dat de gemiddelde vrije weglengte van de heliummoleculen verwaarloosbaar is t.o.v. de kleinste afstand tusschen de platen (0.1 mm).

De grootst mogelijke fout is in het zuurstof-stikstofgebied van de orde van 3 %, in het waterstof- en heliumgebied van de orde van 1 à 2 %.

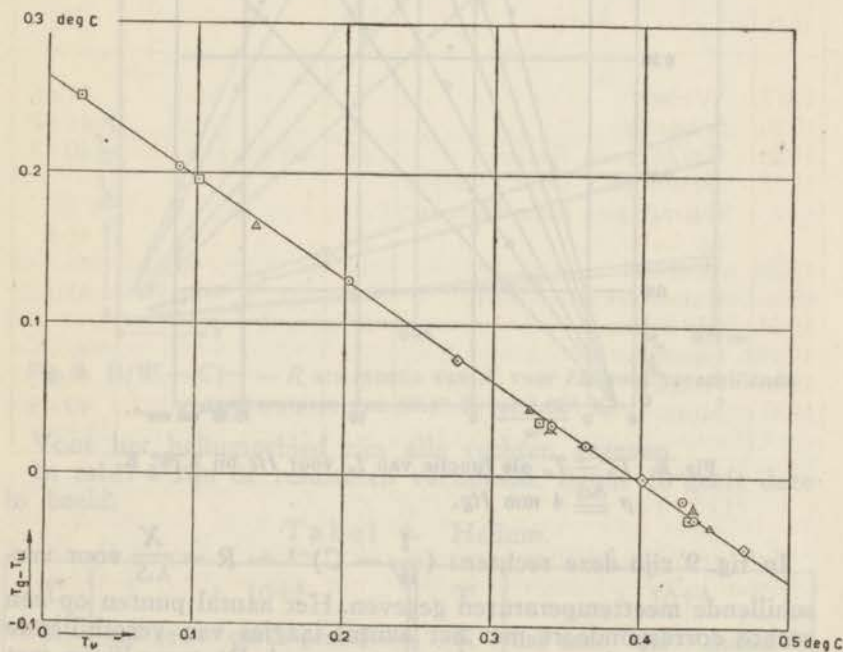


Fig. 7.  $T_g - T_u$  als functie van  $T_u - T_o$  voor He bij 2.78° K.  
 $p \approx 4$  mm Hg.

De theorie van het toestel bleek ook bij de laagste temperaturen te voldoen. Bij b.v. 2.78° K werden de punten gevonden, die in fig. 7 en 8 getekend staan. Fig. 7 geeft voor constante  $I_g$  volgens (1) de rechte ( $T_g - T_u$ ) als functie van ( $T_u - T_o$ ),

en fig. 8 geeft voor constante  $I_g$  volgens (2) de bundel rechten  $(T_u - T_o)$  als functie van  $I_u$ . Met elk van de lijnen correspondeert weer een gaslaagje van een bepaalde dikte en de weerstand  $W$  hiervan kan dus gevonden worden. Door dan  $C$  goed te kiezen, kon  $(\frac{1}{W} - C)^{-1}$  als functie van  $X$  volgens (4) tot een rechte gemaakt worden, terwijl de helling van deze rechten dan  $\lambda$  gaf.

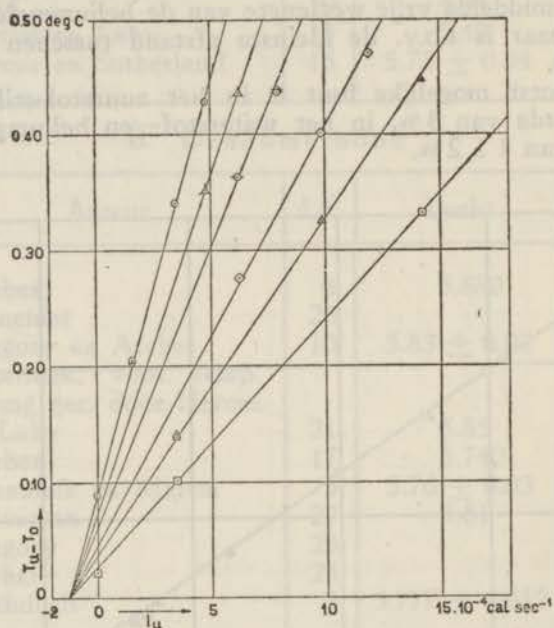


Fig. 8.  $T_u - T_o$  als functie van  $I_u$  voor He bij  $2.78^\circ \text{ K}$ .  
 $p \cong 4 \text{ mm Hg}$ .

In fig. 9 zijn deze rechten:  $(\frac{1}{W} - C)^{-1} - R = \frac{X}{\lambda S}$  voor verschillende meettemperaturen gegeven. Het aantal punten op een rechte correspondeert met het aantal laagjes van verschillende dikte waarvan de weerstand gemeten werd. De twee lijnen met de kleinste helling (grootste  $\lambda$ ) correspondeeren met metingen in het zuurstof-stikstofgebied. In het waterstofgebied is de procentueele verandering van  $\lambda$  nog niet groot. Om de figuur overzichtelijk te houden zijn daarom slechts de rechten corresponderend met  $T = 20.6^\circ \text{ K}$  en  $T = 14.7^\circ \text{ K}$  gegeven (twee punten corresponderend met de afstand 1.400 mm van de platen vallen buiten de figuur).



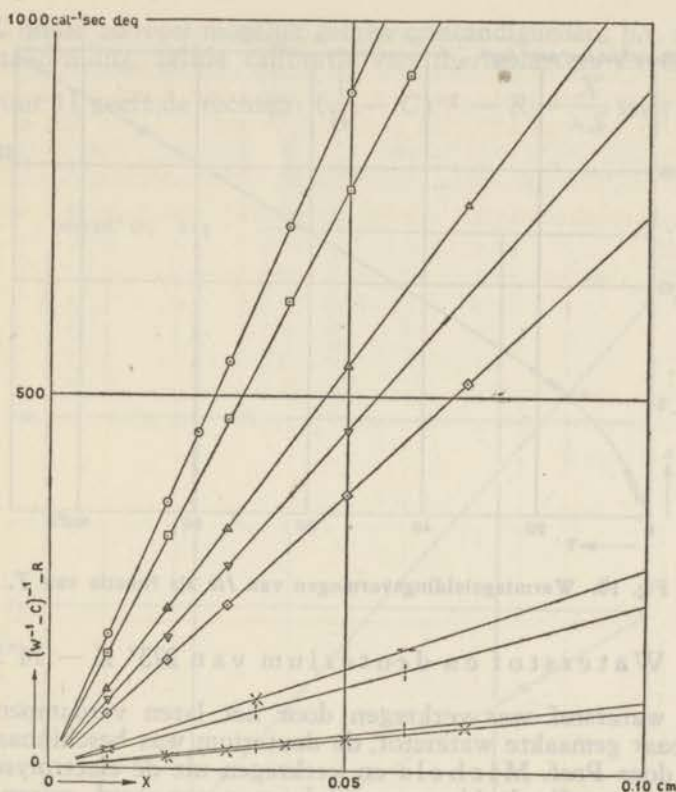


Fig. 9.  $[1/W - C]^{-1} - R$  als functie van  $X$  voor  $He$  voor verschillende temperaturen van  $89.4^{\circ} K$  tot  $1.62^{\circ} K$ .

Voor het heliumgebied zijn alle rechten gegeven.

In tabel 4 zijn de resultaten verzameld, figuur 10 geeft deze in beeld.

Tabel 4. Helium.

T °K	$\lambda \cdot 10^5$ cal sec <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> graad <sup>-1</sup>	T °K	$\lambda \cdot 10^5$ cal sec <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> graad <sup>-1</sup>
89.4	16.5	14.7	5.26
76.3	14.6	3.94	1.95
20.9	6.35	3.25	1.58
20.1	6.24	2.78	1.33
18.0	5.85	2.00	0.92
16.8	5.61	1.62	0.79

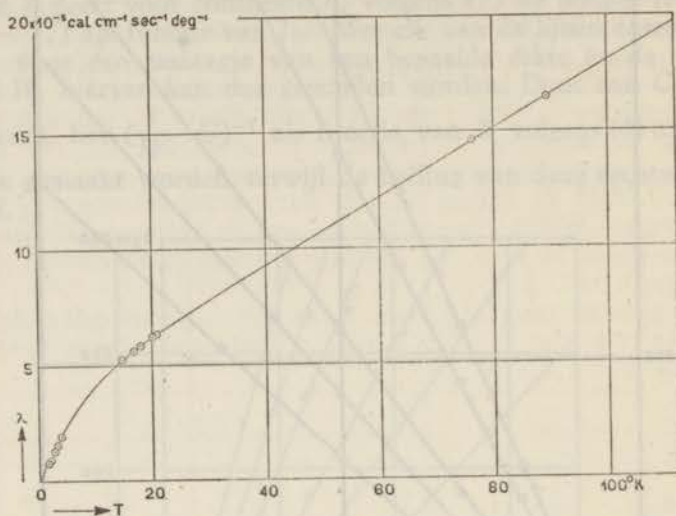


Fig. 10. Warmtegeleidingsvermogen van He als functie van  $T$ .

#### § 4. Waterstof en deuterium van $273^\circ \text{ K} - 14^\circ \text{ K}$ .

De waterstof was verkregen door het laten verdampen van vloeibaar gemaakte waterstof, de deuterium was beschikbaar gesteld door Prof. Michels en verkregen uit de electrolyse van zwaar water. De drukken waaronder gemeten werd, waren i.h.a. weer een paar cm. Hg, enkele malen en uitsluitend bij waterstof grooter (III, 1). De fout, die hierdoor in verband met de drukafhankelijkheid ontstaan kon, bleef steeds beneden de meetnauwkeurigheid (IV, 4).

Eenmaal werd in het vloeibaar waterstofgebied een meting verricht aan parawaterstof, die vergeleken werd met een meting onder dezelfde omstandigheden aan normale waterstof. Beide metingen werden bovendien direct na elkaar en met dezelfde cryostaat-vulling gedaan. Niet alleen bleken de warmtegeleidingsvermogens binnen de meetnauwkeurigheid aan elkaar gelijk te zijn, maar ook een bepaalde instelling bleef dezelfde.

Daar in het zuurstof-stikstofgebied de soortelijke warmte van  $\text{H}_2$  en  $\text{D}_2$  afneemt als gevolg van het verdwijnen van de rotatie-energie van de moleculen, wat verandering brengt in de verhouding van warmtegeleiding en viscositeit, werd de warmtegeleiding in dit gebied uitvoerig gemeten.

Verder werd nog, behalve de afzonderlijke metingen aan  $\text{H}_2$  en  $\text{D}_2$  in het waterstofgebied, een meting gedaan bij ongeveer

15° K onder zooveel mogelijk gelijke omstandigheden, b.v. zelfde cryostaatvulling, zelfde calibratie van thermometers en dgl.

Figuur 11 geeft de rechten:  $(\frac{1}{W} - C)^{-1} - R = \frac{X}{\lambda S}$  voor beide gassen.

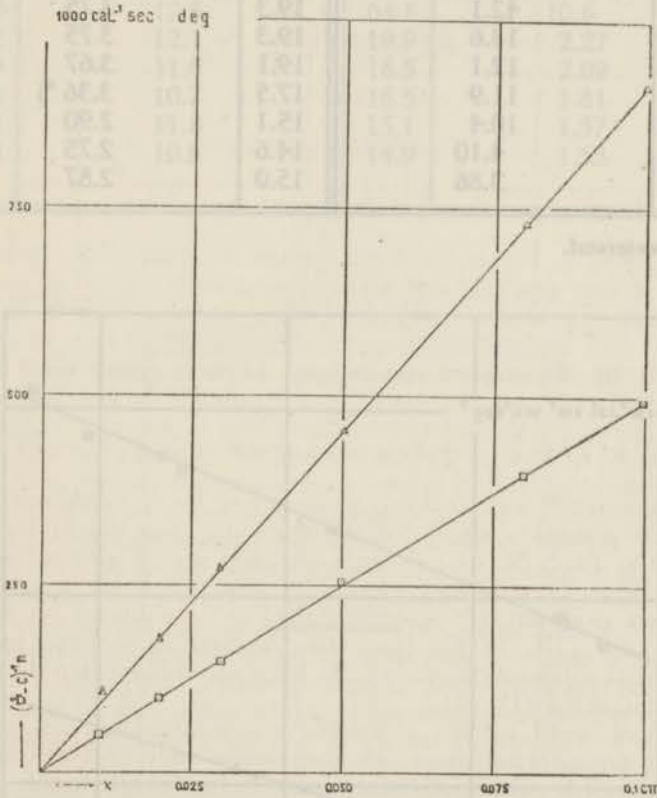


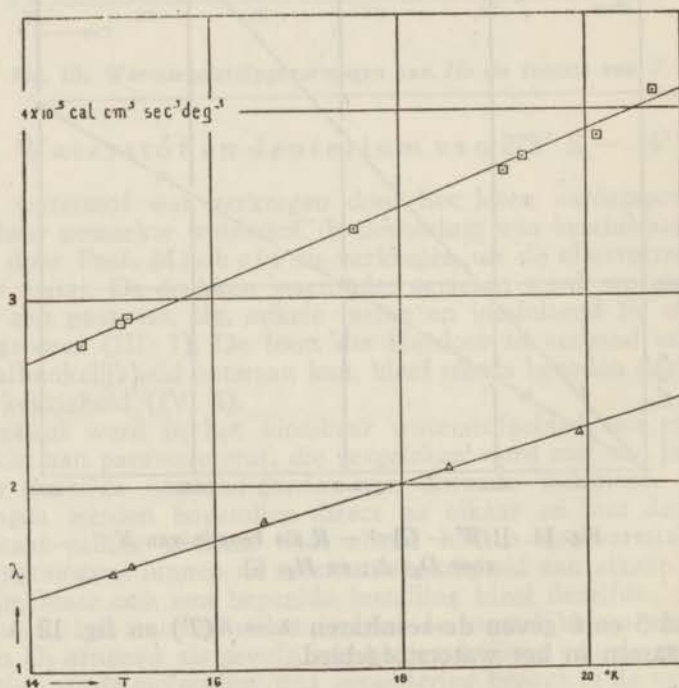
Fig. 11.  $[\frac{1}{W} - C]^{-1} - R$  als functie van  $X$   
voor  $D_2$ :  $\Delta$ ; en  $H_2$ :  $\square$

Tabel 5 en 6 geven de resultaten  $\lambda = \lambda(T)$  en fig. 12  $\lambda$  van beide gassen in het waterstofgebied.

Tabel 5. Waterstof.

T °K	$\lambda \cdot 10^5$ cal sec <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> graad <sup>-1</sup>	T °K	$\lambda \cdot 10^5$ cal sec <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> graad <sup>-1</sup>
273.6	42.1	19.3	3.75
88.8	13.6	19.3	3.75
77.9	12.1	19.1	3.67
77.4	11.9	17.5	3.36 *)
65.1	10.4	15.1	2.90
20.7	4.10	14.6	2.75
20.1	3.86	15.0	2.87

\*) Parawaterstof.

Fig. 12. Warmtegeleidingsvermogen als functie van  $T$  voor  $D_2$ :  $\Delta$ ; en  $H_2$ :  $\square$

Tabel 6. Deuterium.

T °K	$\lambda \cdot 10^{+5}$ cal sec <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> graad <sup>-1</sup>	T °K	$\lambda \cdot 10^{+5}$ cal sec <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> graad <sup>-1</sup>
89.2	12.5	64.8	10.6
84.2	12.1	19.9	2.27
79.3	11.0	18.5	2.09
75.8	10.7	16.5	1.81
72.4	11.8	15.1	1.57
68.3	10.8	14.9	1.53

Het toestand, zooals die in de vorige hoofdstukken beschreven werd, is niet geschikt om de afwijkingen van  $\lambda$  bij een zelfde temperatuur te meten, want het mogelijk is te con-  
 creten voor de afwijkingen van  $\lambda$  van waarde op  
 andere wijze kan men de afwijking. Omdat echter deze laatste  
 correctie niet van de afwijking afhangt, is het toestand niet  
 geschikt om een afwijking van  $\lambda$  te meten, althans als deze klein  
 is.  $\lambda$  te meten. Bij een toestand dat geschikt zal zijn om de  
 afwijking van  $\lambda$  te meten, moet elke kans op een klein afwij-  
 kingen correctie, zoals correctie van klein mogelijk gebouwen  
 worden, terwijl constant correctie voor overgangswaarden  
 en bij die een grote rol spelen. Het is de kans op een  
 voor de klein bij een constanten plaats, waarvan de be-  
 waarde het waarde is. De correctie van  $\lambda$  kan dan bij  
 het toestand, opdat er geen afwijkingen overblijven, want  
 toch ook correctie van klein constant. Correctie van een  
 toestand wordt ook de volgende plaats, want de kans te ver-  
 mindert. Dit toestand een klein afwijkingen, die echter ook  
 afhankelijk van toestand is.

De kans overblijven, want een klein afwijking, geschikt voor  
 het toestand van de afwijkingen van  $\lambda$ , is een constant.  
 Het toestand, opdat er geen afwijkingen overblijven, want  
 en handover van plaats B met opzichte andere, zodat zich  
 toestand de toestand van A en B een kleine afwijking, maar de  
 toestand C kan deze toestand, bij met een toestand, of constant  
 worden, in het midden van de toestand van A is een toestand  
 toestand, toestand (toestand 12 met) het toestand, toestand  
 toestand, want een klein afwijkingen, toestand  
 een toestand, toestand, toestand, toestand, toestand (to)  
 en toestand (to) toestand, toestand, toestand, toestand, toestand  
 B is een toestand, toestand, toestand, toestand, toestand.

## HOOFDSTUK IV.

### Drukafhankelijkheid.

#### § 1. Bouw van het apparaat.

Het toestel, zooals dit in de vorige hoofdstukken beschreven werd, is zeer geschikt om de absoluutwaarde van  $\lambda$  bij een willekeurige temperatuur te meten, daar het mogelijk is te corrigeren voor overgangsweerstanden en afvloeien van warmte op andere wijze dan door de gaslaag. Omdat echter deze laatste correctie sterk van de gasdichtheid afhangt is het toestel niet geschikt om een drukafhankelijkheid van  $\lambda$ , vooral als deze klein is t.o.v.  $\lambda$ , te meten. Bij een toestel dat geschikt zal zijn om de drukafhankelijkheid te meten, moet elke kans op een druk afhankelijke correctie, zooals convectie, zoo klein mogelijk gehouden worden, terwijl constante correcties voor overgangsweerstanden en dgl. hier geen groote rol zullen spelen. Nu is de kans op convectie het kleinst bij twee horizontale platen, waarvan de bovenste het warmst is. De bouw moet echter anders zijn dan bij het eerste toestel, opdat er geen randgebieden overblijven, waar toch nog convectie zou kunnen bestaan. Convectie kan voorkomen worden door ook de bovenste plaat met de bus te verbinden. Dit beteekent een extra warmteafvoer, die echter onafhankelijk van de druk is.

Uit deze overwegingen werd een tweede toestel, geschikt voor het meten van de drukafhankelijkheid van  $\lambda$ , a.v. geconstrueerd. Het toestel bestaat uit een bus A, die geëvacueerd kan worden en daaronder een plaat B met opstaande randen, zoodat zich tusschen de bodem van A en B een ruimte bevindt. Door de inlaatbuis C kan deze ruimte of met gas gevuld, of geëvacueerd worden. In het midden van de bodem van A is een roodkoperen staafje gesoldeerd (diameter 1.2 mm) dat twee koperen cylinders draagt, waarop resp. een phosphorbrons-platinadraad en een constantaandraad gewikkeld zijn, die als thermoteter (Th) en stooklichaam (St) dienst doen. Op de opstaande rand van B is een phosphorbrons-platina-thermometer aangebracht. De

energie, die in St. ontwikkeld wordt, vloeit nu op twee wijzen af nml.:

- 1e. door de bodem van A naar de zijwand;
- 2e. door bodem en gaslaag naar B.

Veranderen we nu de druk in de gasruimte, dan zal, als  $\lambda$  drukafhankelijk is, ook het tweede energietransport gewijzigd

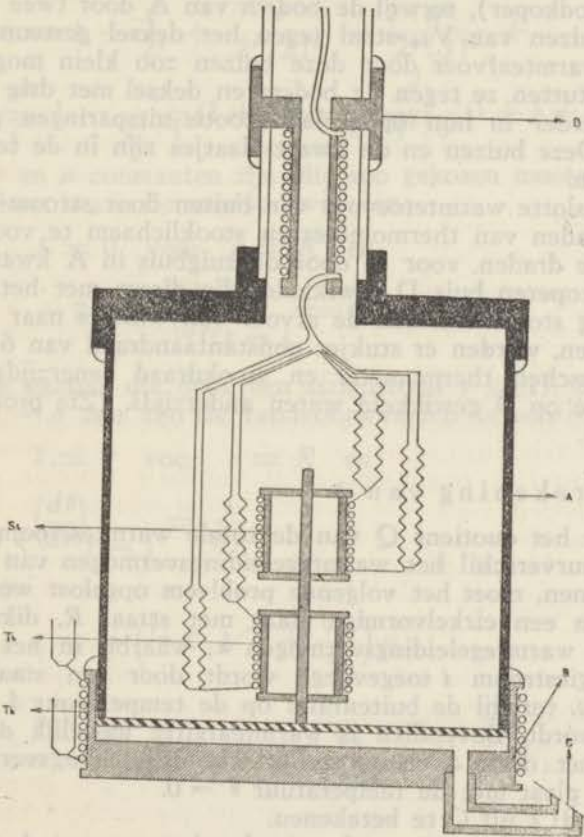


Fig. 13. Toestel om de drukafhankelijkheid van de warmtegeleiding te meten. Schaal 1 : 1.

worden, waardoor een ander temperatuurverschil ontstaat. Om de drukafhankelijkheid te kunnen berekenen, moet ook de grootte van het eerste energietransport bekend zijn, terwijl dit, om een groote meetnauwkeurigheid van de drukafhankelijkheid te krijgen, zoo klein mogelijk moet zijn.

De bodem van A werd daartoe gemaakt uit een zoo slecht mogelijke warmtegeleider nml.  $V_{2a}$ -staal (roestvrij staal) ongeveer 0.8 mm dik, terwijl de afstand tot B klein gehouden werd nml. 0.1 mm. (Tusschen de bodem van A en B bevinden zich 4 kwartsschijfjes van 2 mm diameter en 0.1 mm dikte). Om er verder zeker van te zijn, dat de laag niet van dikte verandert bij het inlaten of wegpompen van gas, werd B dik uitgevoerd (4 mm roodkoper), terwijl de bodem van A door twee concentrische buizen van  $V_{2a}$ -staal tegen het deksel gesteund werd. Om de warmteafvoer door deze buizen zoo klein mogelijk te houden, stutten ze tegen de bodem en deksel met drie punten, terwijl verder in hun oppervlak groote uitsparingen gemaakt werden. Deze buizen en de kwartsplaatjes zijn in de teekening weggelaten.

Om tenslotte warmtetoever van buiten door stroom- en potentiaaldraden van thermometer en stooklichaam te voorkomen werden de draden, voor ze door de zuigbuis in A kwamen, op een roodkoperen buis D gewikkeld, die direct met het bad in verbinding stond. Om dan de afvoer van warmte naar het bad te beperken, werden er stukjes constantaandraad van  $6 \Omega$  ingevoegd tusschen thermometer en stookdraad eenerzijds en de draden die op D gewikkeld waren anderzijds. (Zie proefschrift Biermasz).

## § 2. Berekening van $\lambda$ .

Om uit het quotient  $Q$  van de totale warmtestroom en het temperatuurverschil het warmtegeleidingsvermogen van het gas te berekenen, moet het volgende probleem opgelost worden.

Gegeven een cirkelvormige plaat met straal  $R$ , dikte  $d$  en soortelijk warmtegeleidingsvermogen  $\kappa$ , waarbij in het midden een energiestroom  $i$  toegevoegd wordt door een staafje met diameter  $\rho$ , terwijl de buitenrand op de temperatuur  $\theta = 0$  gehouden wordt. Bovendien is warmteafgifte mogelijk door een gaslaag met dikte  $\Delta$  en soortelijk warmtegeleidingsvermogen  $\lambda$  naar een plaat met de temperatuur  $\theta = 0$ .

Gevraagd:  $\lambda$  uit  $Q$  te berekenen.

Om dit probleem op te lossen, beschouwen we de energie, die door de vlakke ring (stralen:  $r + dr$ ) stroomt en vinden:

$$\frac{d}{dr} \left( 2\pi r \kappa d \frac{d\theta}{dr} \right) dr - 2\pi r \cdot dr \cdot \frac{\lambda}{\Delta} \theta = 0 \quad (1)$$

Stellen we  $a = -\frac{\lambda}{\kappa d \Delta}$  en  $\alpha r^2 = x^2$ , dan gaat de vgl. (1) na vermenigvuldiging met  $r$  over in de differentiaalvergelijking van 0° orde van Bessel:



$$x^2 \frac{d^2 \theta}{dx^2} + x \frac{d\theta}{dx} + x^2 \theta = 0$$

De algemeene oplossing  $\nu J_0(x) + \mu Y_0(x)$  kan geschreven worden als:

$$\theta(x) = \nu \cdot \varphi(x) + \mu \cdot \varphi(x) \cdot \ln(x) + \mu \cdot \psi(x)$$

waarin:

$$\varphi(x) = 1 - \frac{x^2}{2^2} + \frac{x^4}{2^4 \cdot 2!^2} - \frac{x^6}{2^6 \cdot 3!^2} + \dots$$

$$\psi(x) = \frac{x^2}{2^2} \cdot 1 - \frac{x^4}{2^2 \cdot 4^2} (1 + \frac{1}{2}) + \frac{x^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2} (1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3}) - \dots$$

terwijl  $\nu$  en  $\mu$  constanten zijn, die zoo gekozen moeten worden, dat voldaan is aan de randvoorwaarden:

$$\begin{aligned} \theta &= 0 \quad \text{voor } r = R \quad \text{en} \\ -2\pi \kappa d \rho \left( \frac{d\theta}{dr} \right)_{r=\rho} &= i_1 \quad \dots \dots (2) \end{aligned}$$

( $i_1$  is de energie die door een cirkelstraal  $\rho$  gaat). Stellen we  $-2\pi \kappa d = \beta$  dan zijn de randvoorwaarden te schrijven als

$$\delta = 0 \quad \text{voor } r = R \quad \text{en}$$

$$\left( \frac{d\theta}{dr} \right)_{r=\rho} = \frac{i}{\beta \rho}$$

waardoor

$$\nu = - \left( \ln R \cdot \sqrt{\alpha} + \frac{\psi_R}{\varphi_R} \right) \mu$$

$$\mu = \frac{i}{\beta \rho} \cdot \frac{1}{\varphi'_\rho \ln \rho/R - \varphi'_\rho \frac{\psi_R}{\varphi_R} + \frac{\varphi_\rho}{\rho} + \psi'_\rho}$$

waarin

$$\varphi_R = \varphi(R\sqrt{\alpha}); \quad \psi_R = \psi(R\sqrt{\alpha}); \quad \varphi_\rho = \varphi(\rho\sqrt{\alpha})$$

Nu is dus  $i_1$  te berekenen door substitutie van  $\theta(r)$  in (2), waarbij we onder verwaarloozing van de hogere machten van  $\rho$  gebruik maken van de benadering:

$$\varphi_\rho = 1; \quad \varphi'_\rho = -\frac{1}{2} \rho \alpha; \quad \psi_\rho = 0; \quad \psi'_\rho = \frac{1}{2} \rho \alpha.$$

Deze energie  $i_1$  gaat dus vanuit het toevoerstaafje met straal  $\rho$

naar de plaat. Een klein deel ( $i_2$ ) van de totale energie  $i$  stroomt echter direct naar beneden. En slechts de totale energie  $i = i_1 + i_2$  is direct meetbaar, zoodat we hierop, of wat convenienter blijkt op  $Q$ , dienen te herleiden. We zullen dus ook  $Q$  opvatten als som van twee deelen  $Q_1$  en  $Q_2$ , die correspondeeren met de quotienten van resp.  $i_1$  en  $i_2$  met het temperatuurverschil. Voor  $Q_1$  vinden we dan

$$Q_1 = -\frac{1}{2} \alpha \beta \rho^2 + \frac{\beta}{\ln \rho/R - \frac{\psi_R}{\varphi_R}}$$

En voor  $Q_2$ , die beschouwd kan worden als het warmtegeleidingsvermogen van het gaszuiltje onder het toevoerstaafje:

$$Q_2 = \frac{\pi \rho^2 \lambda}{\Delta} = +\frac{1}{2} \alpha \beta \rho^2.$$

Zoodat:

$$Q = Q_1 + Q_2 = \frac{\beta}{\ln \rho/R - \frac{\psi_R}{\varphi_R}}$$

Het is nu in verband met het numerieke werk voordeeliger een nieuwe functie  $f(\alpha R^2)$  in te voeren, die gedefinieerd is als:

$$f(\alpha R^2) = \frac{4}{\alpha R^2} \cdot \frac{\psi_R}{\varphi_R}$$

zoodat dan

$$f(\alpha R^2) \rightarrow 1 \quad \text{als} \quad \alpha R^2 \rightarrow 0.$$

Hierdoor krijgen we:

$$Q = \frac{\beta}{\ln \rho/R - \frac{\alpha R^2}{4} \cdot f(\alpha R^2)}$$

Evacueeren we de ruimte tusschen de platen, dan wordt  $\lambda$  en dus  $\alpha = 0$  en krijgen we het warmtegeleidingsvermogen van de bovenplaat:

$$Q_{pl} = \frac{\beta}{\ln \rho/R}$$

Zuiver formeel kunnen we het warmtegeleidingsvermogen van de gaslaag dus berekenen als

$$Q_i = Q - Q_{pl}$$

$$Q_i = \frac{\beta}{\ln \rho/R - \frac{\alpha R^2}{4} \cdot f(\alpha R^2)} - \frac{\beta}{\ln \rho/R}$$

Daar we  $\lambda$  willen vinden is het voordeliger het quotient te berekenen,

$$\frac{Q_l}{Q_{pl}} = \frac{\frac{\alpha R^2}{4} \cdot f(\alpha R^2)}{\ln \beta/R - \frac{\alpha R^2}{4} \cdot f(\alpha R^2)}$$

Door nu theoretisch een graphiek te maken van  $Q_l/Q_{pl}$  als functie van  $-\alpha R^2$  (tabel 1), is het mogelijk om uit de gemeten  $Q_l/Q_{pl}$ , de bijbehorende waarde van  $\alpha$  te vinden. Verder is  $\alpha$  uit de gemeten  $Q_{pl}$  te vinden daar  $\beta = 2\pi\alpha x$ . Tenslotte kan dan de waarde van  $\Delta$  bepaald worden door voor één gas met bekende  $\lambda$  de waarde van  $Q_l/Q_{pl}$  te bepalen, zoodat uit  $\alpha$ ,  $\lambda$  berekend kan worden.

Tabel 1.

$\alpha R^2$	$\frac{4}{\alpha R^2} \psi_R$	$\varphi_R$	$f(\alpha R^2)$	$Q_l/Q_{pl}$
— 0	1.000	1.000	1.000	0
— 1	1.095	1.266	0.865	0.0601
— 2	1.197	1.566	0.765	0.1117
— 4	1.443	2.253	0.640	0.2018
— 8	1.951	4.248	0.459	0.3172
— 12	2.635	7.154	0.368	0.4077
— 16	3.468	11.295	0.307	0.4752
— 24	6.110	25.816	0.2367	0.594
— 60	43.591	337.24	0.1293	1.035
— 120	541.35	6978.9	0.07757	1.567

Overzichtelijkheidshalve werd in vgl. (1) uitgegaan van de veronderstelling, dat de benedenplaat B de temperatuur  $\theta = 0$  heeft. Dit is natuurlijk niet juist en in feite zal de energie die uit de beschouwde ring naar beneden stroomt, door twee achter elkaar staande weerstanden,  $\frac{\Delta}{2\pi r \cdot dr \cdot \lambda}$  voor de gaslaag en  $\frac{w}{2\pi r \cdot dr}$  voor het koper, gaan. Hierin stelt  $w$  de warmteweerstand voor van een staafje koper met doorsnede  $1 \text{ cm}^2$  en een lengte gelijk aan de dikte van B.

In vergelijking (1) moeten we ons dus  $\lambda/\Delta$  vervangen denken door  $\frac{1}{\Delta/\lambda + w}$ . Formeel blijft de rekening dezelfde, alleen moet bij de uitkomst dezelfde verwisseling plaats vinden zoodat:

$$\alpha = -\frac{1}{\Delta/\lambda + w} \cdot \frac{1}{\alpha d} \text{ en}$$

$$-\frac{1}{\alpha} = (\Delta/\lambda + w) \cdot \alpha d = \frac{\alpha d \Delta}{\lambda} + \alpha d w \quad . . . \quad (3)$$

$\Delta$  en  $w$  zijn dus uit het experiment te bepalen door metingen te doen met twee gassen, waarvan  $\lambda$  bekend is.

### § 3. Voorloopige metingen.

Uit voorloopige metingen bij 19° K met helium- en waterstofgas bleek, dat het warmtegeleidingsvermogen van de plaat ongeveer  $\frac{2}{3}$  van het totale warmtegeleidingsvermogen was. Bij 4° K was deze verhouding gunstiger geworden tot  $\frac{1}{3}$ .

Verder bleek er bij de lagere drukken (zie graphieken bij § 4) een sterke drukafhankelijkheid te bestaan. De druk, waarbij deze begint op te treden, is afhankelijk van de vrije weglengte. Bij metingen aan  $H_2$  en  $He$  bij eenzelfde temperatuur werd nl. gevonden, dat de drukken waarbij het effect begint op te treden, zich verhouden als de vrije weglengtes van  $H_2$  en  $He$ . Bij eenzelfde gas ( $He$ ) van verschillende temperaturen (20° K en 4.2° K) bestond eenzelfde samenhang met de vrije weglengtes. Deze drukafhankelijkheid is waarschijnlijk te wijten aan de Knudsenverschijnselen, die optreden in verdunde gassen, als de vrije weglengte van de orde van grootte van de dimensies van het vat wordt. Wat het geval is bij de zeer dunne gaslaag, die zich tusschen A en de opstaande rand van B bevindt.

Om doorbuiging van de bodem van A te voorkomen (wat een schijnbare afname van  $\lambda$  met toenemende druk zou leveren), werd de bodem B met klemschroeven tegen A gedrukt, terwijl A geëvacueerd was, en daarna vastgesoldeerd (tusschen A en B bevonden zich kwartsplaatjes van ongeveer 0.1 mm dikte). Om na deze krachtige bewerking nog een contrôle over de afstand te hebben, werden metingen uitgevoerd aan  $H_2$ - en  $He$ -gas bij 19° K en een zoo hooge druk (30 cm Hg), dat het vrije weglengte-effect buiten beschouwing kon blijven.

Gemeten werd het warmtegeleidingsvermogen van de plaat  $Q_{pl}$  door de ruimte te evacueeren (druk  $< 10^{-6}$  mm Hg) en daarna het totale warmtegeleidingsvermogen met  $H_2$ - en  $He$ -vulling waaruit  $(Q_i)_{H_2}$  en  $(Q_i)_{He}$  berekend konden worden. Door graphische interpolatie van (IV, tabel 1) werden dan met behulp van  $(Q_i)_{He}/Q_{pl}$  en  $(Q_i)_{H_2}/Q_{pl}$  de waarden van  $-\alpha R^2$  bepaald. Gevonden werd  $-(\alpha R^2)_{He} = 22.9$  en  $-(\alpha R^2)_{H_2} = 17.07$ . Daar  $R = 2.72$  cm wordt  $(\alpha)_{He} = -3.58$  en  $(\alpha)_{H_2} = -2.67$ . Met

de eerder gevonden waarde van  $\lambda_{He} = 6.05 \times 10^{-5} \text{ cal.cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{graad}^{-1}$  en  $\lambda_{H_2} = 3.70 \times 10^{-5} \text{ cal.cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{graad}^{-1}$  (III, 3 en III, 4), leverde dit ingevuld in vgl. (3) twee vergelijkingen om  $\kappa d \Delta$  en  $\kappa d w$  te bepalen:

$$\text{voor He} \quad \frac{1}{3.09} = \frac{\kappa d \Delta}{6.05} \cdot 10^{+5} + \kappa d w$$

$$\text{voor H}_2 \quad \frac{1}{2.31} = \frac{\kappa d \Delta}{3.70} \cdot 10^{+5} + \kappa d w$$

$$\text{zoodat:} \quad \kappa d \Delta = 105 \cdot 10^{+5}$$

$$\kappa d w = 0.15.$$

Het warmtegeleidingsvermogen  $\kappa$  van het  $V_{2a}$  staal apart kunnen we nog bepalen uit de gemeten waarde van  $Q_{pl} = \frac{-2\pi \kappa d}{\ln \rho/R} = 16.5 \times 10^{-4} \text{ cal.sec}^{-1} \cdot \text{graad}^{-1}$  waarbij  $\ln \rho/R = -3.812$ . Hieruit vinden we voor  $\kappa d = 9.80 \times 10^{-4}$  en daar  $d$  ongeveer 0.08 cm was, geeft dit  $\kappa = 12.5 \times 10^{-3} \text{ cal.cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{graad}^{-1}$ . Hierdoor zijn we dan instaat een contrôle uit te voeren; we kunnen uit  $\kappa d \Delta$  nu ook de waarde van  $\Delta$  berekenen en deze vergelijken met de ingestelde afstand tusschen de platen ( $\pm 0,1$  mm). We vinden voor  $\Delta$ :

$$\Delta = \frac{1.05 \times 10^{-5}}{9.80 \times 10^{-4}} = 0.107 \text{ mm}$$

wat dus in goede overeenstemming is met de te verwachten afstand.

Bij alle latere berekeningen werd deze afstand dan verder gebruikt.

#### § 4. Metingen.

In de eerste plaats werd He bij 20° K onderzocht. Zoals uit fig. 14 blijkt, is  $\lambda$  binnen de meetnauwkeurigheid onafhankelijk van de druk.

Dit is niet meer het geval met H<sub>2</sub> bij 24° K (zoals uit fig. 14 blijkt). Extrapoleren we de rechte naar een druk 0 ( $\lambda = 4.51 \times 10^{-5} \text{ cal.cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{graad}^{-1}$ ) en naar een druk 100 cm Hg ( $\lambda = 4.56 \times 10^{-5} \text{ cal.cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{graad}^{-1}$ ), dan blijkt, dat de variatie positief is en ongeveer 1.1% voor 100 cm Hg bedraagt.

Verder werd de drukafhankelijkheid van He bij 4.2° K gemeten. Door de temperatuur van de badvloeistof en de stookstroom uiterst zorgvuldig constant te houden, bleek het mogelijk, mede in verband met de groote temperatuurcoëfficiënt

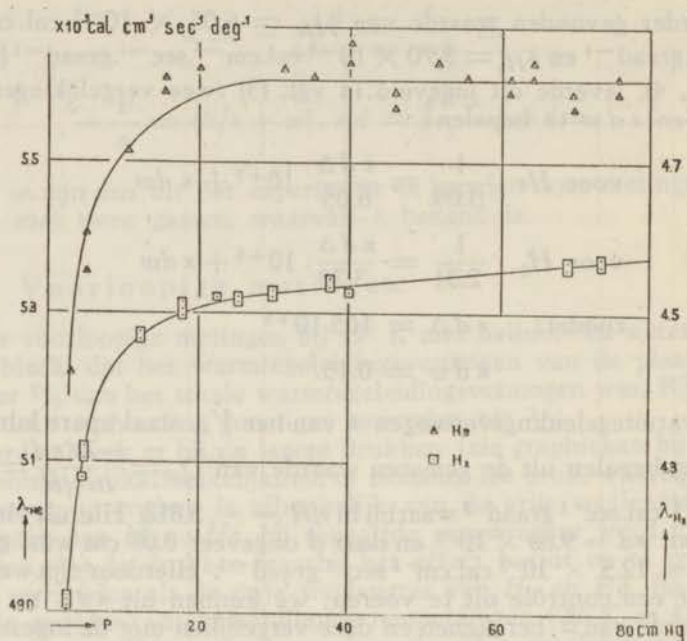


Fig. 14. Warmtegeleiding als functie van de druk voor  $\text{He}$  bij  $20^\circ \text{ K}$ :  $\Delta$ ; en voor  $\text{H}_2$  bij  $24^\circ \text{ K}$ :  $\square$

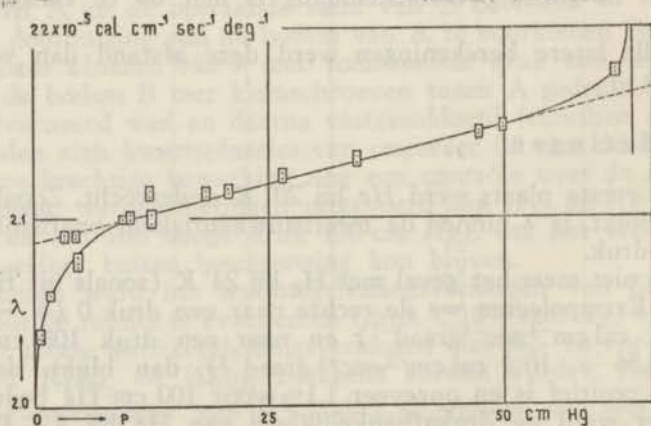


Fig. 15. Warmtegeleiding als functie van de druk voor  $\text{He}$  bij  $4,2^\circ \text{ K}$ .

Tabel 2.

$p$ cm Hg	$\rho \cdot 10^4$ g/cm <sup>3</sup>	$\lambda \cdot 10^5$ cal.cm <sup>-1</sup> .sec <sup>-1</sup> .graad <sup>-1</sup>	$p$ cm Hg	$\rho \cdot 10^4$ g/cm <sup>3</sup>	$\lambda \cdot 10^5$ cal.cm <sup>-1</sup> .sec <sup>-1</sup> .graad <sup>-1</sup>
0.810	1.241	2.036	26.44	44.10	2.120
		2.036			2.124
		2.039			2.125
1.74	2.66	2.059	9.37	14.74	2.100
		2.059			2.100
4.62	7.07	2.075	4.34	6.72	2.100
		2.080			2.092
		2.075			2.092
		2.075			2.092
10.16	16.02	2.077	0.63	0.96	2.036
		2.104			2.036
		2.100			2.090
20.6	33.7	2.100	3.26	5.03	2.092
		2.114			2.090
34.4	58.7	2.117	12.05	19.12	2.115
		2.114			2.115
		2.129			2.111
49.9	91.7	2.129	12.45	19.78	2.097
		2.135			2.098
		2.149			2.104
62.0	120.8	2.148	18.1	29.3	2.103
		2.148			2.115
		2.177			2.112
47.4	86.1	2.177			
		2.179			
		2.146			
		2.144			
		2.143			
		2.148			
		2.148			
		2.146			

van de phosphorbrons-thermometers, tot op enkele tienduizenden van een graad nauwkeurig te meten bij een temperatuurverschil van 0.4°. Zoals uit tabel 2 blijkt, werden eerst metingen uitgevoerd bij steeds grooter wordende druk, daarna teruggaande bij

kleiner wordende druk. De nauwkeurigheid blijkt ook hieruit, dat b.v. het punt bij een druk van ongeveer 10 cm, dat op heen en terugweg gemeten werd, beide malen gelijke waarden oplevert. Ter controle werden ondertusschen nog enkele calibratiepunten genomen.

Uit fig. 15 volgt door extrapolatie, dat, als  $p$  toeneemt van 0 tot 100 cm Hg,  $\lambda$  toeneemt van  $2.092 \times 10^{-5}$  tot  $2.206 \times 10^{-5}$  cal.cm<sup>-1</sup>.sec<sup>-1</sup>.graad<sup>-1</sup> d.i. 5.2 %. Dat het punt bij 62 cm Hg niet op de rechte ligt, is te wijten aan het feit, dat  $p$  hier niet evenredig is met de dichtheid  $\rho$  (verzadigingsdruk: 64 cm). In tabel 2 is daarom tevens  $\rho$  opgegeven als functie van  $p$ , waarbij  $\rho$  berekend werd uit metingen over de tweede en derde viriaalcoëfficiënt. Hieruit blijkt, dat ook voor grotere dichtheden  $\lambda$  evenredig met  $\rho$  blijft.

Tenslotte geeft tabel 3 de waarden van het warmtegeleidingsvermogen van het  $V_{2a}$ -staal, zooals deze als bijkomstige resultaten uit de diverse metingen volgen.

Tabel 3.

T °K	$\kappa \cdot 10^3$ cal.cm <sup>-1</sup> .sec <sup>-1</sup> .graad <sup>-1</sup>
19.4	12.7
18.9	12.3
18.3	12.0
18.9	12.3
19.3	12.6
4.25	1.09

Aan de absolute waarde van  $\kappa$  kan geen al te groot gewicht gehecht worden, daar de dikte van de plaat niet nauwkeurig bekend was (de plaat werd, nadat ze aan de messingmantel van A gelascht was, nogmaals afgedraaid) en daar verder de overgangswaerstand plaat-bad onbekend was.



## HOOFDSTUK V.

### Theorie van het warmtegeleidingsvermogen.

#### § 1. Inleiding.

Een transportverschijnsel zal in een gas optreden als de toestand niet uniform is. Verschilt bv. de gemiddelde kinetische energie van punt tot punt, dan zal een energietransport, dus warmtegeleiding, ontstaan. Evenzoo is een impulstransport oorzaak van de viscositeit. Daar bij beide verschijnselen het transport plaats vindt door de moleculen, mag verwacht worden, dat de wijze waarop de warmtegeleidingscoëfficiënt  $\lambda$  en de coëfficiënt van inwendige wrijving  $\eta$  van de bewegingstoestand der moleculen, m.a.w. van de temperatuur afhangen, van belang zal zijn.

Verder ligt het voor de hand, dat er een nauw verband tusschen beide grootheden zal bestaan.

Niet a priori uitgesloten lijkt het, dat ook de dichtheid een rol zou kunnen spelen. Hiervan heeft Maxwell echter aangetoond, dat in eerste instantie  $\lambda$ , zoowel als  $\eta$ , onafhankelijk van de dichtheid zijn. Pas bij groote dichtheden treedt een afhankelijkheid op.

In de navolgende beschouwing zal het zwaartepunt dus liggen bij de temperatuurafhankelijkheid en het verband tusschen  $\lambda$  en  $\eta$ .

In het eerste deel van dit hoofdstuk (A) wordt de beschouwing klassiek gehouden, terwijl het tweede deel (B) de correcties geeft, die ontstaan door de quantummechanica.

#### A. *Klassieke theorie.*

#### § 2. Elementaire beschouwing.

Laat een moleculaire grootheid  $Q$  in een gas van punt tot punt verschillen, dan is dus de toestand niet uniform en er zal een transport van  $Q$  optreden. We nemen aan dat  $Q$  uitsluitend van  $x$  afhangt en wel zoo dat wij een constante gradient hebben:

$Q = Ax, \frac{dQ}{dx} = A$ . Door de moleculen zal dan een transport

van  $Q$  door een vlak  $P \perp$  de  $X$ -as plaats vinden. Ter vereenvoudiging van de berekening stellen wij ons de moleculen voor als harde bollen (massa  $m$ ), alle (in één laag) met dezelfde snelheid  $\bar{v}$  en vrije weglengte  $\bar{l}$ . Een elementaire berekening levert dan voor het totale transport van links naar rechts per  $\text{cm}^2$  van  $P$  en per sec.:

$$-\frac{1}{3} n \bar{v} \bar{l} \frac{dQ}{dx}.$$

Bij de viscositeit stelt  $Q$  een impuls voor (b.v. in de richting van de  $y$ -as):  $Q = mv_y$ . Het totale impulstransport per  $\text{cm}^2$  per sec. door  $P$  is equivalent met een kracht per  $\text{cm}^2$  door het gas links, uitgeoefend op het gas rechts. Volgens de definitie van de coëfficiënt van inwendige wrijving  $\eta$  is deze  $-\eta dv_y/dx$ , zoodat

$$-\eta \frac{dv_y}{dx} = -\frac{1}{3} n \bar{v} \bar{l} \frac{dmv_y}{dx}.$$

Noemen wij  $\rho = nm$  de dichtheid ( $\text{g/cm}^3$ ), dan krijgen wij:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{l} \quad . . . . (1)$$

Bij de warmtegeleiding stelt  $Q$  de gemiddelde kinetische energie van de moleculen voor. Daar de massa van de moleculen  $m$  is, hebben wij voor de totale energie van een gram gas  $Q/m$ , hieruit volgt voor de s.w. per gram:

$$c_v = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}.$$

Daar  $T$  slechts van  $x$  zal afhangen, kunnen wij ook schrijven:

$$\frac{dQ}{dx} = m c_v \frac{dT}{dx}$$

en de hoeveelheid warmte, die per sec. per  $\text{cm}^2$  van links naar rechts door  $P$  getransporteerd wordt, is dus gelijk aan:

$$-\frac{1}{3} n \bar{v} \bar{l} \frac{dQ}{dx} = -\frac{1}{3} n m \bar{l} \bar{v} c_v \frac{dT}{dx}.$$

Maar krachtens de definitie van de coëfficiënt van warmtegeleiding is deze hoeveelheid:

$$-\lambda \frac{dT}{dx},$$

zoodat:

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{l} c_v \quad . . . . (2)$$

en in verband met (1):

$$\lambda = c_v \eta \quad . . . . (3)$$

In plaats van  $c_v$ , de s.w. per g, kunnen wij eventueel ook gebruiken  $C_v$ , de s.w. per gmol, waardoor

$$\lambda = \frac{C_v}{M} \eta \quad . . . . (3)$$

Laten wij in bovenstaande berekening de veronderstelling over de gelijke snelheid  $v$  en de gelijke vrije weglengte  $\bar{l}$  vallen en nemen wij daarvoor in plaats aan, dat:

1e in elk punt een Maxwell verdeeling heerscht,

2e de gemiddelde vrije weglengte  $\bar{l}$  (niet langer onafhankelijk van de snelheid is en

3e de kans op een botsing niet overal even groot is (door de verschillende gemiddelde snelheid in verschillende punten), dan gaan (1) en (3) resp. over in:

$$\eta = 0.310 \rho v \bar{l} \quad . . . . (1a)$$

$$\text{en } \lambda = 1.10 c_v \eta \quad . . . . (3a)$$

Noemen wij  $\lambda/c_v \eta = f$ , dan blijkt dus, dat de fout in  $f$ , die door de drie beperkingen ontstaan was, niet meer dan 10% bedroeg. De op deze wijze verfijnde theorie kan echter, evenmin als de oorspronkelijke, de toets der critiek doorstaan.

### § 3. Exacte afleiding.

Om tot een exacte theorie over het warmtegeleidingsvermogen te komen, is het in de allereerste plaats noodig om nader in te gaan op het mechanisme van de botsing en voorts om de veronderstelling van een Maxwellsche snelheidsverdeling te laten vervallen, daar deze alleen voor de uniforme toestanden geldt, waarmee we hier juist niet te maken hebben.

1e. We stellen ons voor dat de moleculen op elkaar een kracht uitoefenen, die een functie is van de onderlinge afstand. Deze kracht kan worden afgeleid uit een potentiaal, het intermoleculaire potentiaalveld.

Om het warmtegeleidingsvermogen en de viscositeit te kunnen berekenen blijkt het noodig te zijn de strooiing van moleculen in elkaars potentiaalveld te onderzoeken.

Beschouwen wij daartoe een bundel moleculen, die alle dezelfde snelheid  $v$  hebben, dan kunnen wij de strooiing nagaan

door één molecuul dat wij ons vastgehouden denken. Noemen wij het aantal moleculen, dat per sec. een afbuiging ondervindt, die binnen de ruimtehoek  $d\omega$  blijft  $n\bar{v}.Gd\omega$ , dan heeft  $G$  de dimensie van een oppervlak.

Noemen wij  $\theta$  de strooiingshoek, dan zal de strooiing symmetrisch om de richting van aankomst zijn, dus  $G = G(\theta)$ .  $G$  omvat alle deeltjes binnen de ruimtehoek  $d\omega$ .

$$d\omega = 2\pi \sin \theta d\theta \text{ en}$$

$$Gd\omega = 2\pi G(\theta) \sin \theta d\theta.$$

Beschouwen wij nu een ontmoeting nader:

De potentieele energie van het molecuul, dat in de richting  $A \rightarrow B$  met snelheid  $v$  aankomt, zij  $U(r)$ . Verder zijn alle groottheden in figuur 16 aangegeven. De strooiingshoek zal dan een

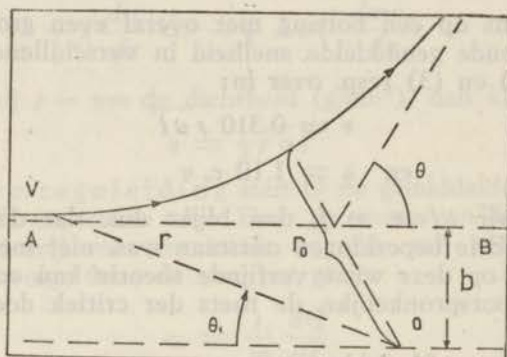


Fig. 16. Baan van een botsend molecuul.

functie van de afstand  $b$  zijn, waarvoor wij in verband met de wet van behoud van impulsmoment en energie vinden:

$$\theta(b) = \pi - 2b \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r \left\{ \left( 1 - \frac{2U(r)}{mv^2} \right) r^2 - b^2 \right\}^{\frac{1}{2}}}$$

( $r_0$  is hierin de kleinste afstand van de moleculen).

Het verband tusschen  $\theta(b)$  en  $G(\theta)$  vinden wij nu als volgt:

De aankomende moleculen zijn gelijkelijk verdeeld over een vlak  $0 \perp \vec{v}$  en alle moleculen, die vallen op een ring met straal  $b$  en breedte  $db$  worden gestrooid in een kegelopening tusschen  $\theta$  en  $\theta + d\theta$ . Het aantal moleculen, dat per sec. gestrooid wordt

uit de bundel met snelheid  $\bar{v}$  en dichtheid  $n$  in de kegelopening tusschen  $\theta$  en  $\theta + d\theta$  is dus gelijk aan  $n\bar{v} \cdot 2\pi b db$ . Vroeger schreven wij hiervoor  $n\bar{v} \cdot 2\pi G(\theta) \sin \theta d\theta$ . Nu is  $d\theta = d\theta(b) = |\theta'(b)| db$ .

(De vraag naar het teeken van  $\theta'(b)$  laten we in dit summiere overzicht buiten beschouwing).

Dus:

$$2\pi b db = 2\pi G(\theta) \sin(\theta) |\theta'(b)| db.$$

of

$$G(\theta) = \frac{b}{|\theta'(b)| \sin \theta}$$

zoodat dus  $G(\theta)$  te berekenen is, als het potentiaalveld van de moleculen  $U(r)$  bekend is.

Omgekeerd zijn ook uit metingen over  $\lambda$  en  $\nu$  gegevens over het potentiaalveld der moleculen te verkrijgen.

2e. Om nu de algemeene uitdrukking voor de warmtegeleidingscoëfficiënt af te leiden in verband met de strooiingsfunctie  $G(\theta)$  gaan we uit van de algemeene definitie van het warmtegeleidingsvermogen. De warmtegeleiding komt alleen door de translatie-energie tot stand, als we voorloopig rotatie-energie van de moleculen buiten beschouwing laten. Bestaat er een temperatuurgradient in de richting van de  $x$ -as, dan gaat er per sec. en per  $\text{cm}^2$  een energie  $H = \Sigma \frac{1}{2} m v^2 \cdot v_x$  door een vlak  $\perp$  de  $x$ -as (te sommeeren over alle moleculen, die passseeren). Wij hebben dus krachtens definitie:

$$H = -\lambda \frac{dT}{dx} = \Sigma \frac{1}{2} m v^2 v_x \quad . . . . (1)$$

Noemen we nu  $n f$  de verdeelingsfunctie, waarbij  $n(x, y, z, t)$  de verdeling van de moleculen in de ruimte en  $f(x, y, z, v_x, v_y, v_z, t)$  de snelheidsverdeling geeft, dan kunnen we voor (1) in het geval van een stationnaire toestand en een homogene verdeling van de moleculen dus schrijven:

$$-\lambda \frac{dT}{dx} = \frac{1}{2} m \Sigma v_x v^2 = \frac{1}{2} n m \int v_x v^2 f dk, \quad . . (2)$$

waarbij geïntegreerd moet worden over alle snelheden, terwijl  $dk = dv_x dv_y dv_z$  voorstelt.

Essentieel is nu, dat wij niet met een uniforme toestand te doen hebben, maar met het geval, dat er een temperatuurgradient bestaat. De snelheidsverdeelingsfunctie  $f$  kan dus ook niet de vorm van een Maxwell-verdeling hebben. Dit komt tevens hierin uit, dat de integraal in (2) voor een Maxwell-verdeling nul wordt. Wij schrijven nu de  $f$  als een Maxwell-ver-

deelingsfunctie  $f_0$  + een correctie  $f_s$  die door de temperatuurgradient ontstaat. Het eerste doel is nu deze  $f_s$  te berekenen.

Wij stellen dus:

$$f = f_0 + f_s \quad f_0 = Ae^{-\beta^2 v^2} \dots (3)$$

waarbij  $A$  en  $\beta$ , beiden functies van  $x$ ,  $y$  en  $z$ , bepaald worden door de eisch, dat  $f_0(v)$  voor iedere waarde van  $x$ ,  $y$  en  $z$ , en de hierbij behorende waarden van  $T$  en  $n$  ontstaat uit de Maxwell-verdeelingsvergelijking, dus:

$$\frac{1}{2} m \int f_0 v^2 dk = \frac{3}{2} kT \quad \text{en} \quad \int f_0 dk = 1$$

Omdat anderzijds ook volgens de definitie van  $f$

$$\frac{1}{2} m \int f v^2 dk = \frac{3}{2} kT \quad \text{en} \quad \int f dk = 1$$

Volgt hieruit dat:

$$\int f_s v^2 dk = 0 \quad \text{en} \quad \int f_s dk = 0 \dots (4)$$

Tenslotte hebben we nog als voorwaarden in verband met het feit, dat geen strooming op mag treden:

$$\int v_x f_s dk = \int v_y f_s dk = \int v_z f_s dk = 0 \dots (5)$$

De rol, die  $f_s$  speelt, blijkt nu door in te vullen in (2), waarbij  $f_0$  door symmetrie wegvalt:

$$-\lambda \frac{dT}{dx} = \frac{1}{2} m \Sigma v_x v^2 = \frac{1}{2} nm \int v_x v^2 f_s dk \dots (6)$$

De functie  $f_s$  kan nu worden bepaald met behulp van de zgn. fundamenteele vergelijking van Boltzmann. Wij geven hiervan slechts het resultaat, waarvan de eerste en belangrijkste term luidt:

$$f_s = c v_x \left( \frac{5}{2} - \beta^2 v^2 \right) e^{-\beta^2 v^2} \dots (7)$$

Na berekening van de nog in  $f_s$  voorkomende constante en na invulling van  $f_s$  in (6) komen we zoo tot het resultaat dat:

$$\lambda = \frac{75}{64} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \cdot \frac{1}{\rho^{(2.7)}} \cdot c_v \dots (8)$$

Een analoge berekening voor  $\eta$  geeft:

$$\eta = \frac{1}{3^{\frac{5}{2}}} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \cdot \frac{1}{P^{(2,7)}} \dots \dots \dots (9)$$

zoodat we voor het verband van  $\lambda$  en  $\eta$  vinden:

$$\lambda = \frac{5}{2} c_v \cdot \eta \dots \dots \dots (10)$$

In de factor  $P^{(2,7)}$  komt de invloed van de botsing van twee moleculen tot uiting. Noemen we nml.  $w$  de relatieve snelheid dan is:

$$P^{(2,7)} = \frac{\beta^7}{8\sqrt{2}} \int_0^\infty \left( \int_0^\pi G(w, \theta) \sin^3 \theta d\theta \right) w^7 e^{-\frac{1}{2} \beta^2 w^2} dw \dots (11)$$

en  $P^{(2,7)}$  is dus een functie van  $T$  alleen.

De toename van  $f$  van  $1 \rightarrow \frac{5}{2}$  die deze theorie geeft t.o.v. de elementaire is te danken aan de betrekking, die er bestaat tusschen hooge waarden van de kinetische energie en een groot transport voor hooge waarden van  $\nu$ .

Houden we ook rekening met volgende termen van  $f_s$  dan gaan (8) en (10) over in

$$\lambda = (1 + \alpha)^{\frac{7}{8}} \cdot \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \cdot \frac{1}{P^{(2,7)}} c_v = (1 + \delta) \cdot \frac{5}{2} \cdot c_v \cdot \eta \quad (12)$$

waarin  $\alpha$  en  $\delta$  kleine getallen zijn, die nog van het potentiaal veld afhangen. Voor het z.g. Maxwell model: afstootende kracht  $\propto r^{-5}$ , zijn beiden nul. Voor afstootende krachten met grootere machten van de straal nemen  $\alpha$  en  $\delta$  toe tot hun maximum-waarde voor harde bollen:

$$\alpha = 0.026 \quad \delta = 0.010$$

De vergelijking (12) geeft de nauwe relatie, die er bestaan moet tusschen de drie direct meetbare grootheden  $\lambda$ ,  $\eta$  en  $c_v$  en deze relatie is dus voor wederzijdsche contrôle van theorie en experiment van het grootste belang.

#### § 4. Bijzondere molecuulmodellen.

De temperatuurafhankelijkheid van  $\lambda$  resp.  $\eta$  geeft een inzicht in het potentiaalveld van de moleculen; in formule (12)

treedt dit op in de functie:  $P^{(2,7)}$  en om uit (12) de temperatuurafhankelijkheid te vinden, moet nog een of ander potentiaalveld gekozen worden, waarvan de bruikbaarheid door vergelijking van de zoo berekende temperatuurafhankelijkheid met de gemeten temperatuurafhankelijkheid geverifieerd moet worden. De berekeningen van  $\lambda$  voor verschillende potentiaalvelden stuit echter in het algemeen op mathematische moeilijkheden, zoodat de berekeningen nog maar voor enkele modellen uitgevoerd zijn. Enkele resultaten volgen hieronder (steeds is voor  $\lambda$  de eerste benadering gegeven, de volgende verschillen in het algemeen minder dan 1.6% naar boven).

1e model:

harde bollen, diameter  $\sigma$ ,  $\lambda = 2.522 c_v \eta$

$$\lambda = \frac{5}{16 \sigma^2} \left( \frac{kmT}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{5}{2} c_v.$$

2e model van Sutherland:

harde bollen, diameter  $\sigma$ , echter met aantrekkend veld ( $S$  is een constante, die van het veld afhangt).

$$\lambda = \frac{5}{16 \sigma^2} \cdot \left( \frac{kmT}{\pi} \right)^{1/2} / \left( 1 + \frac{S}{T} \right) \cdot \frac{5}{2} c_v.$$

3e Model van Lennard Jones<sup>25</sup>):

Krachtveld van de vorm:

$$x(r) = \lambda_n \cdot r^{-n} - \lambda_3 \cdot r^{-3}$$

d.w.z. de kracht tusschen de moleculen is aantrekkend op groote afstand, afstootend op kleine afstand. De aantrekking volgens de derde macht is uitsluitend gekozen om de berekening mathematisch mogelijk te maken. Hierbij is:

$$\lambda = \frac{A \cdot T^{1/2} + 2/(n-1)}{S + T(n-3)/(n-1)} \cdot \frac{5}{2} c_v$$

waarin  $A$  en  $S$  functies van  $n$  alleen zijn, die voor verschillende waarden van  $n$  (oneven  $n$  van  $n = 5$  t/m  $n = 15$  en  $n = \infty$ ) door Chapman<sup>26</sup>) en voor andere  $n$  door Jones<sup>25</sup>) ( $n = 21$  en  $n = 25$ ) berekend zijn.

4e Voor het model waarbij het krachtveld de algemeenere vorm:

$$x(r) = \lambda_n \cdot r^{-n} - \lambda_m \cdot r^{-m}$$



heeft, is door Hassé-Cook<sup>27)</sup> bij benadering een analoge functie als bij het 3e model (3 door  $m$  vervangen) afgeleid waarbij van de constanten alleen aangetoond werd, dat het functies van  $n$  en  $m$  waren, zonder dat de exacte waarde gegeven werd.

### § 5. Invoering van rotatie-energie.

Bovenstaande afleiding geldt alleen voor moleculen, die bolvormig zijn, wat in de praktijk beteekent, dat wij ons beperkt hebben tot éénatomige gassen (aan een eventuele vibratie-energie komen wij in gebieden van lage temperaturen nooit toe, zoodat deze geheel buiten beschouwing kan blijven).

Bij meer-atomige gassen kan echter een rotatie-energie optreden. Nam nu in de gestoorde Maxwell-verdeeling de rotatie-energie gelijk op toe met de translatie-energie dan zou de formule voor  $\lambda$  uitgedrukt in  $c_v$  goed blijven ( $\lambda$  en  $c_v$  zouden met eenzelfde factor vermenigvuldigd moeten worden). Dit is echter onwaarschijnlijk: snelle moleculen, die sterk bijdragen tot het transport van translatie-energie behoeven niet veel rotatie-energie te bezitten. Het ligt dus voor de hand, dat de rotatie-energie minder intensief getransporteerd wordt dan de translatie-energie, zoodat  $\lambda$  minder toeneemt dan  $c_v$ , waardoor  $f$  kleiner zal worden dan  $5/2$ . Een exacte theorie over de waarde van  $f$  is niet gegeven.

Om een benadering te verkrijgen vereenvoudigde Eucken bovenstaande effecten en nam aan, dat het totale warmtetransport bestaan zou uit twee onafhankelijke transporten, nl. voor translatie- en rotatie-energie. Voor de rotatie-energie bestaat dan geen verband tusschen energie en snelheid, zoodat het verband tusschen  $\lambda_{rot}$  en  $\eta_{rot}$  het verband is, dat in de elementaire theorie gevonden is.

We krijgen dan:

$$\lambda = \lambda_t + \lambda_r = \frac{5}{2} \eta c_{v_t} + \eta c_{v_r}.$$

Daar verder  $c_{v_r} = c_v - c_{v_t}$ , waarin  $c_{v_t}$  dezelfde is als voor een ideaal gas, zoodat  $c_{v_t} = \frac{3}{2} R$  vinden we:

$$\begin{aligned} \lambda &= \left(\frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} R + c_v - \frac{3}{2} R\right) \eta = \left(\frac{3}{4} R + c_v\right) \eta \\ \text{of } \lambda &= f c_v \eta = \frac{1}{4} (9\gamma - 5) c_v \eta \quad . . . (16) \\ \text{en } f &= \frac{1}{4} (9\gamma - 5) \end{aligned}$$

### § 6. Drukafhankelijkheid van $\lambda$ .

Zooals uit de formules van (V, 4) blijkt, moet  $\lambda$  onafhankelijk van de druk zijn, zoolang de veronderstellingen, die aan de be-

rekeningen ten grondslag liggen voldoende met de werkelijke toestand overeenstemmen. Onder normale omstandigheden zijn de veronderstellingen inderdaad toereikend, maar bij groote dichtheden kunnen discrepanties optreden. Zoo is b.v. niets bekend over de mate, waarin de omringende moleculen invloed uitoefenen: in de grensgebieden van de overgang van een damp naar een vloeistof gaan de intermoleculaire krachten een groote rol spelen, zoodat het niet meer mogelijk is de baan van een molecuul te verdeelen in een „vrij” stuk en een deel waarbij beïnvloeding door een ander molecuul optreedt.

Over de invloed van het effect, dat optreedt doordat de gemiddelde vrije weglengte van de moleculen niet meer groot is t.o.v. hun afmetingen, heeft Enskog berekeningen uitgevoerd. Hij ging in zijn berekeningen uit van het model der harde bollen, wat een groote restrictie beteekent, daar dit model vooral bij lage temperaturen slecht voldoet. Het nut van deze voorstelling van het molecuul is, dat de botsing momentaan is, zoodat multipole botsingen buiten beschouwing kunnen blijven — bij werkelijke moleculen is dit niet het geval: in een gas van groote dichtheid is een molecuul gedurende een groot deel van zijn baan in het krachtveld van anderen.

Essentieel in Enskogs berekening over de correctie voor groote dichtheden zijn de volgende punten:

1e Een energietransport gedurende de botsing, over een afstand gelijk aan de diameter van het botsend molecuul, wordt niet meer verwaarloosd t.o.v. het energietransport tusschen twee botsingen.

2e De kans op een botsing wordt evenals vroeger beschreven met behulp van twee snelheidsverdeelingsfuncties voor de twee moleculen. Nieuw is echter, dat van deze functies twee waarden genomen worden in twee punten op een afstand gelijk aan  $2 \times$  de straal van een molecuul.

3e Bij de botsing van 2 moleculen moet rekening gehouden worden met de invloed van anderen, doordat de naderende deelen van de 2 moleculen elkaar afschermen. Andere moleculen kunnen echter wel tegen de vrijblijvende „buitenkanen” botsen en het gemiddelde effect hiervan bestaat in een schijnbare aantrekking, dus in een vergroote botsingskans van de twee moleculen. Daar staat tegenover dat andere moleculen niet meer over het geheele oppervlak van een der beide moleculen beschikken om tegen te botsen, waardoor de kans op een botsing afneemt.

Het resultaat van de geheele berekening is, dat de zoo gevonden coëfficiënt van warmtegeleiding  $\lambda_E$  resp. coëfficiënt

van inwendige wrijving  $\eta_E$  gevonden kunnen worden uit de oude  $\lambda$  resp.  $\eta$  met behulp van

$$\lambda_E = \lambda \left( 1 + \frac{\beta_E}{V} \right) = \lambda \left( 1 + 1,6 \frac{P}{T} \beta_E \times 10^{-4} \right) \quad (18)$$

$$\eta_E = \eta \left( 1 + \frac{\gamma_E}{V} \right) = \eta \left( 1 + 1,6 \frac{P}{T} \gamma_E \times 10^{-4} \right)$$

waarin  $P$  in cm kwik gemeten wordt en waarbij

$$\beta_E = \frac{23}{40} \cdot \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$$

$$\gamma_E = \frac{7}{40} \cdot \frac{2}{3} \pi N \sigma^3.$$

Wij zien, dat deze correctie uitsluitend afhangt van het quotient  $N\sigma^3/V$  d.w.z. van de verhouding van het totale volume der moleculen tot het volume van een  $g$  mol. Anders uitgedrukt: de correctie hangt uitsluitend af van  $\sigma/d$ , waarin  $d$  de gemiddelde afstand van de moleculen voorstelt en voor dit speciale model onafhankelijk van de temperatuur is.

## B. Quantummechanische correcties.

### § 7. Noodzaak van de correcties.

In bovenstaande beschouwing werkten wij met moleculen, die wij ons voorstelden als deeltjes. Nagegaan dient echter te worden in hoeverre dit beeld beantwoordt aan de realiteit en hoelang wij er, in het bijzonder voor de gassen helium, waterstof, deuterium, gebruik van mogen maken.

In de quantummechanica wordt aan elk molecuul een golf toegevoegd met een golflengte, de zgn. De Broglie-golflengte  $\lambda_B = \frac{h}{mv} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{h}{\sqrt{mkT}}$ . Voor helium, waterstof en deuterium is

de waarde hiervan resp.  $22\sqrt{T}$ ,  $31/\sqrt{T}$ ,  $22/\sqrt{T}$  ÅE. Dit golfveld zal tot gevolg hebben, dat de schijnbare straal van de moleculen grooter wordt. Zelfs bij harde bollen zal een beïnvloeding van de baan op kunnen treden zonder direct contact. De klassieke mechanica moet nu als een benadering opgevat worden, waaraan wij slechts vast mogen houden, zolang de diameter van de moleculen groot blijft t.o.v. de De Broglie golflengte. Daar deze verhouding voor helium, waterstof en deuterium reeds bij kamertemperatuur van de orde 10 is mag niet verwacht worden, dat de klassieke mechanica bevredigende resultaten zal geven. Er zijn twee fundamentele wijzigingen noodzakelijk:

1. Het probleem van de botsing van twee moleculen moet quantummechanisch opgelost worden.
2. Van de Boltzmann-statistiek moet op de Bose-Einstein-statistiek overgegaan worden.

### § 8. Quantummechanische behandeling van de botsing.

Door de onzekerheidsrelaties wordt het onmogelijk om de afwijkingshoek  $\theta$  van een botsend molecuul precies te bepalen. Wel mogelijk is het, om na te gaan hoe groot de kans is dat wij een molecuul na strooiing in een bepaald ruimte-element vinden en dus  $G(\theta)$  theoretisch te berekenen. Daartoe moeten oplossingen gezocht worden van de Schrödingervergelijking voor twee moleculen in wisselwerking. De quantummechanische botsingsdoorsnede kan dan verder op analoge wijze gedefinieerd worden als de klassieke, nl. met behulp van de relatieve strooiing van twee stroomende moleculen met een golfgetal van

de relatieve beweging  $\vec{v} : k = m v / 2h$ . Analooq als in (V, 3) kunnen wij dan de temperatuurafhankelijkheid van  $\lambda$  berekenen.

Voor harde bollen is de berekening exact uit te voeren. Door Massey en Mohr<sup>28)</sup> (enkel voor  $\eta$ ) en later door Uehling<sup>29)</sup> (ook voor  $\lambda$ ) is dit gedaan voor helium en waterstof. Bij afnemende temperatuur blijkt de invloed van het golfveld toe te nemen tot voor  $T = 0$  de schijnbare straal  $4 \times$  de klassieke bedraagt.

Voor een potentiaal veld van het *He*-molecuul van de vorm

$$V(r) = 4\epsilon [(r/\sigma)^{-12} - (r/\sigma)^{-6}]$$

zijn voor het lage temperatuurgebied door De Boer<sup>30)</sup> berekeningen uitgevoerd.  $\epsilon$  stelt de „diepte” van de potentiaalkuil ( $\epsilon = 14.03 \times 10^{-16}$  erg),  $\sigma$  de „straal” van het molecuul voor ( $\sigma = 2.56$  A.E.). Het verloop van het potentiaalveld komt overeen met het verloop volgens de meest recente quantummechanische berekeningen over de wisselwerking tussen twee *He*-atomen, terwijl ook de toestandsvergelijking met dat potentiaalveld redelijk kan worden voorgesteld tot ongeveer  $1.5^\circ$  K.

### § 9. Bose-Einstein statistiek.

De overgang op de Bose-Einstein statistiek wordt pas van belang, als de De Broglie-golf lengte vergelijkbaar wordt met de gemiddelde afstand  $d$  van de moleculen onderling. De correctie, die door deze overgang ontstaat, hangt dan ook af van  $\lambda_B/d$ , zoodat het gevolg voornamelijk is, dat  $\lambda$  en  $\eta$  afhankelijk van

de druk worden. Hierdoor moet deze correctie dus steeds met de correctie van Enskog gecombineerd worden. In tegenstelling tot deze laatste is de quantummechanische correctie echter afhankelijk van de temperatuur. Verder is hij negatief, terwijl de absolute waarde, die grooter is voor de viscositeit dan voor de warmtegeleiding, sterk afhankelijk van het gekozen molecuul model. Dit blijkt uit figuur 17, waarin  $(\beta_{BE})_u$  de correctie geeft voor harde bollen, zoals door Uehling berekend en  $(\beta_{BE})_{d.B.}$  de correctie voor een molecuul met potentiaalveld volgens berekening van De Boer.

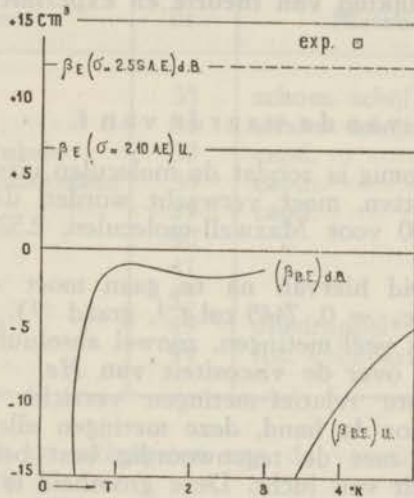


Fig. 17. Correctie voor de afhankelijkheid van de dichtheid voor het warmtegeleidingsvermogen  $He$ .

Exacte waarden voor de totale correctie  $\beta_E + \beta_{BE}$  kunnen niet gegeven worden daar  $\beta_E$  slechts berekend is voor één molecuulmodel (harde bollen) volgens de klassieke mechanica, die in het lage temperatuurgebied, (waar  $\beta_E$  van belang is) zeker een veel te grove benadering is. Deze  $\beta_E$  hangt dan nog af van de diameter  $\sigma$  (V, 6). Wordt hiervoor de waarde genomen, zoals deze uit de metingen bij b.v.  $4^\circ K$ . in vergelijking met het harde bollen model volgt ( $\sigma = 3.14 \times 10^{-8} \text{ \AA.E.}$ ) dan is  $\beta_E$  ongeveer  $22 \text{ cm}^3$ , terwijl  $\beta_E$  ongeveer  $12 \text{ cm}^3$  is voor de waarde  $\sigma = 2.56 \text{ \AA.E.}$  van de „diameter”, zoals deze uit het potentiaal veld volgt, dat De Boer gebruikt, en ongeveer  $6.8 \text{ cm}^3$  voor  $\sigma = 2.10 \text{ \AA.E.}$  (Uehling). De discrepantie tusschen deze waarden en de onmogelijkheid om hierdoor ook  $\beta_{BE}$  aan metingen te toetsen doet wel sterk de wenschelijkheid van quantummechanische berekeningen over de correctie van Enskog gevoelen.

## HOOFDSTUK VI.

### Vergelijking van theorie en experiment.

#### A. Helium.

##### § 1. Toetsing van de waarde van $f$ .

Daar *He* eenatomig is zoodat de moleculen uitsluitend translatie-energie bezitten, moet verwacht worden dat  $f$  ongeveer 2.5 zal zijn (2.500 voor Maxwell-moleculen, 2.522 voor harde bollen).

Om de juistheid hiervan na te gaan moet  $\lambda$  vergeleken worden met  $\eta$  ( $c_v = 0,7445 \text{ cal.g}^{-1} \text{ graad}^{-1}$ ).

Bij  $0^\circ \text{C}$  werden veel metingen, zoowel absoluut- als relatief-metingen gedaan over de viscositeit van *He*.

Daar de meeste relatief-metingen verricht werden t.o.v. lucht ligt het voor de hand, deze metingen alle, zoo noodig, over te rekenen met de tegenwoordig best bekende waarde voor de viscositeit van lucht. Deze grootte is nml., in verband met het belang voor de proef van Millikan, ter bepaling van  $e$ , nauwkeurig gemeten. Bij deze onderzoekingen bleek het beste te voldoen de methode van de roteerende cylinder, die, middels een gaslaag een andere cylinder een constante afwijking uit een evenwichtsstand geeft, en met deze methode werd door de laatste drie onderzoekers gemeten. Reduceeren we de door hen gevonden waarden met behulp van de Millikan-waarde<sup>31)</sup> voor de temperatuur-coëfficiënt  $\eta_t = \eta_0 + 4.93 \cdot 10^{-7}$  op  $0^\circ \text{C}$  dan vinden we voor  $\eta_{\text{lucht}}$ .

$$\text{Houston (32) } \eta_0 = 171.58 \pm 0.43 \mu P \quad (1937)$$

$$\text{Kellström (33) } \eta_0 = 172.15 \pm 0.27 \mu P \quad (1937)$$

$$\text{Bearden (34) } \eta_0 = 172.06 \pm 0.006 \mu P \quad (1939)$$

Daar vooral de laatste metingen met de grootste zorg zijn uitgevoerd, en bovendien binnen de meetnauwkeurigheid met de anderen overeenkomen, wordt deze waarde gebruikt bij de herleiding van de relatiefmetingen:

In tabel 1 worden nu de resultaten van de op 0° C herleide metingen gegeven. Bij de relatiefmetingen (eerste deel) is de door de auteurs gebruikte waarde voor  $\eta_{\text{lucht}}$  tusschen haakjes geplaatst. De opgegeven waarde van de viscositeit is echter met de bovengenoemde waarde van de viscositeit van lucht omgerekend. Het tweede deel geeft de absoluutmetingen.

TABEL 1. Viscositeit Helium bij 0° C.

Auteur	lit.	Methode	$\eta$ in $\mu P$
Vogel	35	schom. schijf (172.4)	187.3
Günther	36	schom. schijf (172.4)	187.3
Trautz en Binkele	37	capil. (170.9)	195.8
Trautz en Zimmermann	38	capil. (170.9)	184.5
Gille	39	capil.	189.25
Schierloh	40	"	188.7
Schmitt	41	"	188.7
Rankine	42	"	187.9
Yoshio Ishida	43	oliedruppel	185.9
States	44	rot. cylinders	184.2

Middelen we de uitkomsten van de verschillende methoden dan krijgen wij

$$\eta_0 = 186.2 \mu P.$$

Dit middelen is natuurlijk vrij willekeurig en de verschillende waarden geven slechts een indruk van de nauwkeurigheid. Typisch is de onderlinge overeenkomst van de waarden voor een methode of een groep onderzoekers, zoodat de mogelijkheid van systematische fouten b.v. in de doorstroom-methode niet uitgesloten lijkt. Een andere methode van vergelijking zou zijn om die waarde van  $\eta$  te gebruiken, die volgt uit de, waarschijnlijk, best betrouwbare methode d.w.z. de waarde gevonden door States:

$$\eta_0 = 184.2 \mu P.$$

In tabel 2 zijn de waarden van  $\lambda$  in  $10^{-5}$  cal  $\text{cm}^{-1}$   $\text{sec}^{-1}$   $\text{graad}^{-1}$  voor He bij 0° C opgegeven.

TABEL 2. Warmtegeleidingsvermogen en waarde van  $f$  voor  $He$  bij  $0^\circ C$ .

Auteur	lit.	$\lambda \cdot 10^5$	$f = (\lambda/c_v \eta)_S$	$f = (\lambda/c_v \eta)$ gem.
Eucken	45	34.40	2.51	2.48
Eucken	46	34.66	2.53	2.50
Weber	4	34.38	2.51	2.48
Curie en Lepape	1	33.63	2.45	2.42
Dickins	47	35.10	2.56	2.53
Kannuluik en Martin	3	34.30	2.50	2.47

Berekenen we nu met  $f = \lambda/c_v \eta$  de waarden van  $f$  dan vinden we met behulp van de waarde van de viscositeit van States de waarden uit de eerste kolom voor  $f$ , terwijl de tweede correspondeert met de gemiddelde viscositeitswaarde bij  $0^\circ C$ . Uit tabel 2 blijkt dat de waarde van  $f = 2,5$  zeker binnen de meetnauwkeurigheid voldoet.

Voor de vergelijking van theorie en experiment beneden  $0^\circ C$  stonden de volgende gegevens over  $\eta$  ter beschikking.

Metingen met een methode waarbij het gas door een capillair stroomde werden gedaan door Schmitt<sup>41)</sup> tot  $80^\circ K$ , door Kamerlingh Onnes en Weber<sup>48)</sup> tot  $15^\circ K$ , door Trautz en Zimmermann<sup>38)</sup> tot  $90^\circ K$ , Vogel<sup>35)</sup> en Günther<sup>36)</sup> maten beide, (resp. tot  $21^\circ K$  en  $16^\circ K$ ) met de schommelende schijf, evenzoo Van Itterbeek en Keesom<sup>49)</sup> die tot  $1,64^\circ K$  gingen.

De eerste twee onderzoekers brachten hierbij geen correctie aan voor de temperatuurafhankelijkheid van de constanten van het apparaat. Uit een vergelijking met de metingen van de laatste onderzoekers kan men opmaken dat aanbrengen van de correctie de opgegeven waarde van  $\eta$  zou verlagen.

Alle metingen zijn zoo omgerekend dat  $\eta_0 = 184.2 \mu P$  werd. (Voor de waarde  $\eta_0 = 186.3 \mu P$  zouden alle metingen dus 1.2% hoger komen). Voor de metingen van van Itterbeek en Keesom was dit niet mogelijk daar zij hun toestel calibreerden bij  $20.38^\circ K$  op de door Kamerlingh Onnes en Weber gevonden waarde. Daar deze laatste echter iets gecorrigeerd werd, volgde de eerste.

Om nu een overzicht te krijgen van de waarde van  $f$ , werden met behulp van de  $\eta$ -metingen uit  $\eta = \lambda/2.5 \cdot c_v$  de waarden van  $\lambda$  berekend, en deze werden in dezelfde figuur (18 en 19) uitgezet, als de direct uit de warmtegeleidingsmetingen gevonden waarden van  $\lambda$ .



Vergelijken we deze waarde met de uit de viscositeitsmetingen berekende waarden, dan blijkt dat  $f = 2,5$  zoowel van 70—90° K als van 14—21° K goed voldoet, terwijl er een groote afwijking van de door Eucken<sup>46)</sup> volgens de draadmethodee gevonden waarde bestaat. In het heliumgebied zijn uitsluitend twee punten door Van Itterbeek en Keesom gemeten. De overeenkomst is hier slechter maar van Itterbeek achtte het mogelijk dat de nauwkeurigheid van deze punten niet meer zoo groot was als in het waterstofgebied.

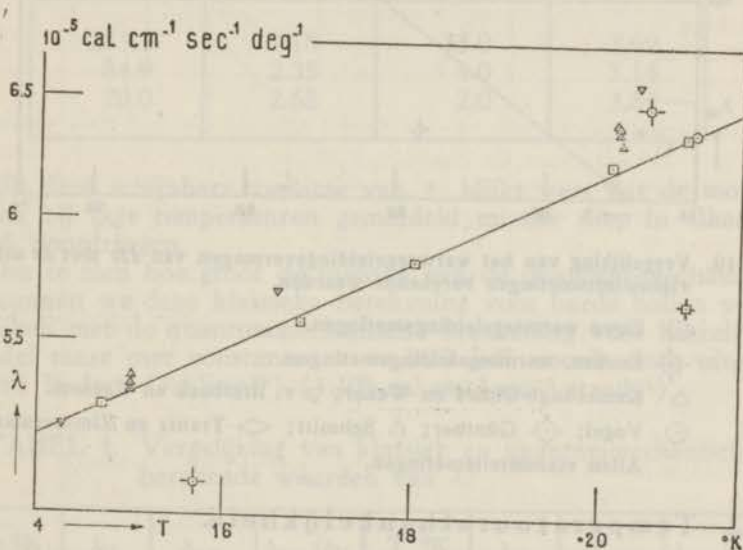


Fig. 18. Vergelijking van het warmtegeleidingsvermogen van He met de uit de viscositeitsmetingen berekende waarden.

- Eigen warmtegeleidingsmetingen.
- ⊙ Eucken warmtegeleidingsmetingen.
- △ Kamerlingh-Onnes en Weber, ▽ v. Itterbeek en Keesom.
- Vogel, ⊕ Günther.
- Allen viscositeitsmetingen.

Resumeerende kunnen we tot de conclusie komen, dat

- 1e  $f = 2,5$  voor alle beschouwde temperatuurgebieden voldoet.
- 2e Nauwkeurige metingen over de absolute waarde van  $\lambda$  van helium bij 0° C en lager, voor een precieser vergelijking zeer gewenscht zijn.

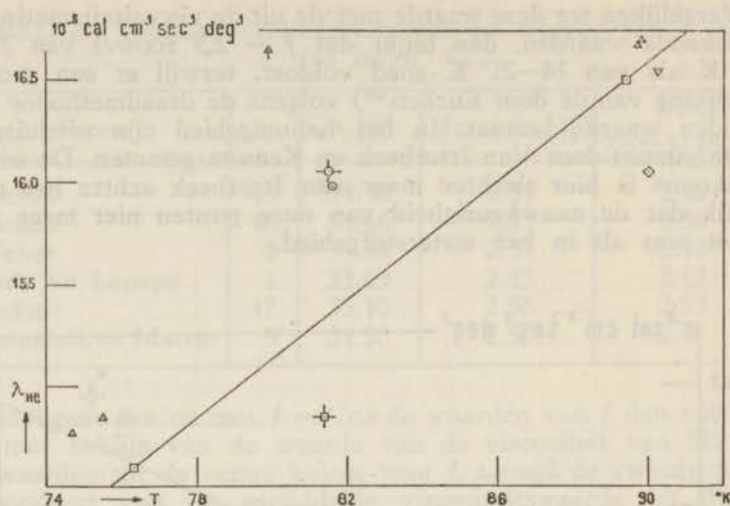


Fig. 19. Vergelijking van het warmtegeleidingsvermogen van *He* met de uit de viscositeitsmetingen berekende waarden.

- Eigen warmtegeleidingsmetingen.
- ◻ Eucken, warmtegeleidingsmetingen.
- △ Kamerlingh-Onnes en Weber; ▽ v. Itterbeek en Keesom.
- Vogel; ◐ Günther; ◑ Schmitt; ◒ Trautz en Zimmerman.
- Allen viscositeitsmetingen.

## § 2. Temperatuurafhankelijkheid.

Het verband van  $\lambda$  en  $T$  is voornamelijk van belang om te onderzoeken in hoeverre dit uit een bepaald potentiaalveld van een molecuul kan worden verklaard. Voor de keuze tusschen de verschillende modellen zijn weer vooral de lage temperaturen van belang, daar zooals uit de formules te zien is, de verschillende modellen bij hogere temperaturen resultaten leveren die ongeveer gelijk zijn aan die van het harde-bollen-model (voor *He* is  $S$  van de orde 0.1). Dit wordt veroorzaakt doordat bij hogere temperaturen de gemiddelde energie bij de botsing grooter is dan bij lagere temperaturen, zoodat de attractie-energie tusschen de moleculen relatief een geringere rol speelt. Hierdoor geven dan alle modellen een afstooting die lijkt op de botsing bij harde bollen.

Daar verder bij *He* de quantummechanische correcties groot zijn, in het bijzonder voor lage temperaturen, heeft het geen zin om te trachten uit te maken welk model klassiek voldoet.

De afwijking van het harde-bollen-model is b.v. goed te zien door de variaties die de diameter als functie van de temperatuur ondergaat.  $\sigma$  is hierbij met de formule voor harde bollen uit  $\lambda$  berekend:

TABEL 3. Diameter van het *He* molecuul volgens harde-bollen-model uit  $\lambda$  berekend.

T °K	$\sigma$ Å.E.	T °K	$\sigma$ Å.E.
273.1	2.18	15.0	2.69
84.9	2.35	4.0	3.14
20.0	2.68	2.0	3.84

Uit deze schijnbare toename van  $\sigma$  blijkt weer dat de moleculen bij lage temperaturen gemiddeld minder diep in elkaars veld doordringen.

Om te zien hoe groot de invloed van de quantum-mechanica is kunnen we deze klassieke berekening voor harde bollen vergelijken met de quantummechanische berekening voor hetzelfde model maar met constante  $\sigma = 2.10$  Å.E. zooals deze uitgevoerd is door Uehling<sup>29</sup>) ( $\lambda \cdot 10^5$  cal.cm<sup>-1</sup>.sec<sup>-1</sup>.graad<sup>-1</sup>).

TABEL 4. Vergelijking van klassiek en quantummechanisch berekende waarden van  $\lambda$ .

T °K	$\lambda_{kl}$	$\lambda_{q.m.}$	$\lambda_{q.m.}/\lambda_{kl}$	T °K	$\lambda_{kl}$	$\lambda_{q.m.}$	$\lambda_{q.m.}/\lambda_{kl}$
273.1	37.0	33.2	0.87	15.0	8.67	5.52	0.64
73.1	19.1	14.9	0.78	5.0	4.99	2.46	0.49
20.9	10.2	6.81	0.67	3.0	3.87	1.48	0.38

Deze lagere waarden van  $\lambda_{q.m.}$  ontstaan doordat het golfveld een schijnbare vergrooting van de diameter meebrengt.

Een goede overeenkomst met het experiment vertoont de berekeningen van de Boer<sup>30</sup>) voor het gebied van 0° — 2.64° K. In figuur 20 stelt de gestippelde lijn de berekende waarde van  $\lambda$  voor met behulp van een potentiaalveld van de vorm:

$$V(r) = 4 \varepsilon \left\{ (r/\sigma)^{-12} - (r/\sigma)^{-6} \right\} \text{ waarin}$$

$$\varepsilon = 14.03 \times 10^{-16} \text{ erg en } \sigma = 2.56 \text{ Å.E.}$$

Deze keuze van de constanten is mogelijk niet geheel juist daar er nog een discrepantie van ongeveer 3% bestaat. Verder wijst een vergelijking van de berekeningen met de gegevens over de tweede viriaalcoëfficiënt, in dezelfde richting.

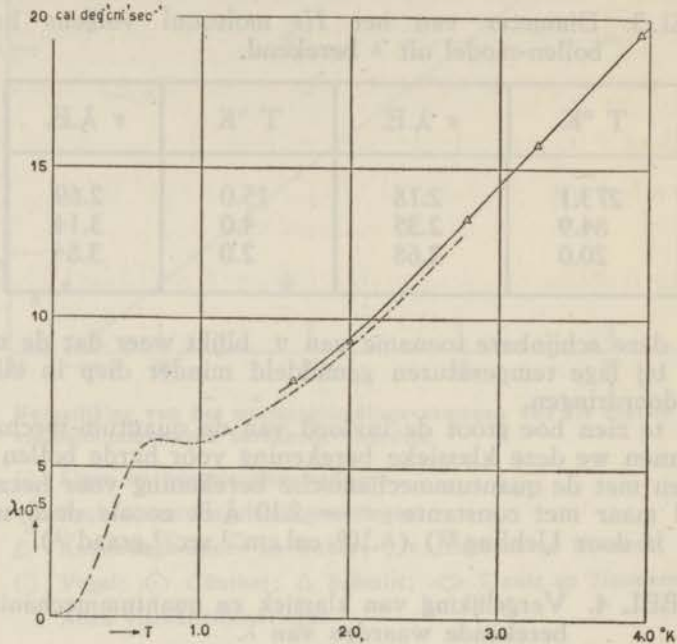


Fig. 20. Vergelijking van de theoretische en experimentele waarden voor het warmtegeleidingsvermogen van He.

Een directe toetsing van dit veld bij hogere temperaturen is niet mogelijk, daar de quantummechanische berekeningen te gecompliceerd worden. In eerste benadering zouden we nu de warmtegeleiding volgens de klassieke theorie kunnen berekenen, om daarna aan de hand van de berekeningen van Uehling over harde bollen na te gaan, hoe groot de invloed van de quantummechanische correcties zou zijn. Dit stuit echter op een tweede bezwaar: Voor de klassieke berekening komt in aanmerking de formule van Hassé-Cook<sup>27)</sup>. Hierbij is echter de wijze waarop de waarde van  $S$  uit de constanten van het potentiaalveld berekend moet worden, niet bekend.

Daarom werd het potentiaalveld van de Boer vervangen door een potentiaalveld van het type van Lennard-Jones<sup>25)</sup>, waaraan wel een exacte berekening van de viscositeit is uitgevoerd. Dit

veld werd zoo goed mogelijk aangepast. Hiervoor bestaan natuurlijk verschillende mogelijkheden. B.v.

1e een aanpassing bij het snijpunt met de  $r/\sigma$  as en de „diepte”  $\varepsilon$  (I).

2e een geheel laten samen vallen van de diepste punten (II).

We krijgen dus de volgende velden (zie ook fig. 21):

$$\text{de Boer } V(r) = 4\varepsilon \left\{ (r/\sigma)^{-12} - (r/\sigma)^{-6} \right\}$$

$$\text{Jones I } V(r)_I = \frac{1}{5}\varepsilon \left\{ (r/1.196\sigma)^{-12} - 6 \cdot (r/1.196\sigma)^{-2} \right\}$$

$$1.196\sigma = (6)^{1/10}\sigma$$

$$\text{Jones II } V(r)_{II} = \frac{1}{5}\varepsilon \left\{ (r/1.122\sigma)^{-12} - 6 \cdot (r/1.122\sigma)^{-2} \right\}$$

$$1.122\sigma = (2)^{1/6}\sigma$$

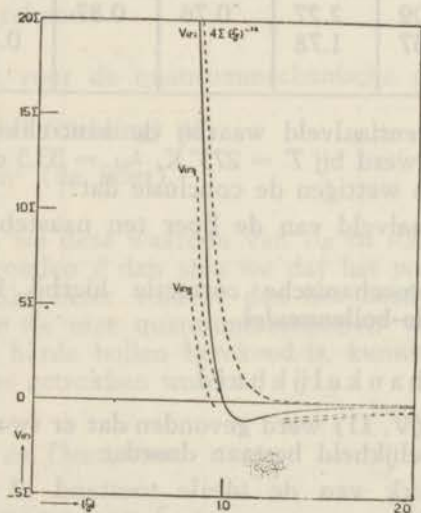


Fig. 21. Potentiaalvelden van het *He*-molecuul.

Met behulp van deze velden werd dan de  $\lambda$  berekend uit de formule van Jones:

$$\lambda = 2.5 c_v \cdot \frac{A \cdot T^{3/2}}{T^{10/12} + S}$$

Voor type I was:  $A = 4.915 \times 10^{-6}$ ;  $S = -0.1330$

Voor type II :  $A = 5.587 \times 10^{-6}$ ;  $S = -0.1330$

In tabel 5 is nu de zoo gevonden  $\lambda$  opgegeven:  $\lambda_{kl}$ . Daarna is deze met behulp van de verhouding, zooals deze uit het werk van Uehling volgt, omgerekend op  $\lambda_{q.m.}$  en vergeleken met de experimenteële  $\lambda$  en bij 2° K met  $\lambda$ , zooals deze uit het werk van de Boer volgt. Alle  $\lambda \cdot 10^5$  in  $\text{cal.cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{graad}^{-1}$ .

TABEL 5. Vergelijking van theoretische en experimenteële waarden van  $\lambda$ .

T	$\lambda_{kl}$	$\lambda_{llkl}$	$\lambda_{lq.m.}$	$\lambda_{llq.m.}$	$\lambda_{de B.}$	$\lambda_{exp.}$
273.1	38.5	43.8	33.5	38.1		34.4
73.1	16.1	18.3	12.5	14.2		14.1
20.9	7.01	7.97	4.68	5.32		6.35
15.0	5.65	6.42	3.60	4.09		5.41
5.0	2.77	3.15	1.37	1.56		2.41
3.0	2.09	2.27	0.76	0.87		1.45
2.0	1.57	1.78			0.91	0.94

Voor een potentiaalveld waarbij de aantrekkingsterm geheel weggelaten was werd bij  $T = 273^\circ \text{K}$ ,  $\lambda_{kl} = 33.5$  en  $\lambda_{q.m.} = 29.1$ .

Deze gegevens wettigen de conclusie dat:

- 1e het potentiaalveld van de Boer ten naastebij juiste waarden levert;
- 2e de quantummechanische correctie hierbij kleiner is dan bij het harde-bollenmodel.

### § 3. Drukafhankelijkheid.

In (V, 8) en (V, 11) werd gevonden dat er twee redenen voor een drukafhankelijkheid bestaan doordat

- 1e het gas sterk van de ideale toestand af gaat wijken (Enskog):  $\beta_E$ ;
- 2e de quantummechanica een correctie meebrengt die afhankelijk is van de verhouding van de de Broglie-golflengte en de onderlinge afstand der moleculen:  $\beta_{BE}$ .

Schrijven we als in (V, (21))

$$\lambda' = \lambda_0 \left( 1 + 1.6 \frac{P}{T} \cdot \beta \cdot 10^{-4} \right)$$

dan stelt  $\beta$  hierin  $\beta_E + \beta_{BE}$  voor ( $\beta_{BE} < 0$ ), terwijl  $P$  in cm kwik,  $T$  in graden Kelvin uitgedrukt is.

Een bevredigende toetsing van theorie en experiment is niet mogelijk daar  $\beta_E$  slechts, uitsluitend klassiek, voor harde bollen berekend is. En van dit model zagen we in (VI, 2) dat het een slechte benadering geeft.

Ter vergelijking mogen de volgende getallen, alle bij 4.2° K, dienen. (Zie ook fig. 17): De experimenteele waarde van

$\beta = 13.9 \pm 0.5 \text{ cm}^3$  (gevonden uit de gemeten drukafhankelijkheid van  $\lambda$ ). Deze waarde van  $\beta$  moet opgebouwd zijn uit  $\beta_E$  en  $\beta_{B.E.}$ . Nu is

$\beta_E = 23.9 \text{ cm}^3$  als we  $\beta_E$  uit  $\beta_E = \frac{2}{10} \cdot \frac{2}{3} \cdot N\pi\sigma^3$  berekenen met behulp van  $\sigma = 3.20 \text{ \AA.E.}$  zooals deze uit de klassieke harde-bollentheorie en de gemeten waarde van  $\lambda$  volgt;

$\beta_E = 6.76 \text{ cm}^3$  als we  $\sigma = 2.10 \text{ \AA.E.}$  (Uehling) gebruiken en

$\beta_E = 12.11 \text{ cm}^3$  als we met een waarde 2.5  $\text{\AA.E.}$  (de Boer) voor de „diameter” rekenen.

Verder volgt voor de quantummechanische correctie:

$\beta_{B.E.} = -6.8 \text{ cm}^3$  (Uehling) of

$\beta_{B.E.} = -1 \text{ cm}^3$  (de Boer).

Combineeren we deze waarden van  $\beta_E$  en  $\beta_{B.E.}$  en vergelijken we met de gevonden  $\beta$  dan zien we dat het potentiaalveld dat de Boer gebruikt beter voldoet dan het harde bollen model. Zoolang echter  $\beta_E$  niet quantummechanisch voor andere modellen dan het harde bollen berekend is, kunnen geen bevredigende conclusies getrokken worden.

## B. Waterstof en Deuterium.

### § 4. Berekening van f.

Vergelijking van warmtegeleiding met viscositeit en soortelijke warmte van  $H_2$  en  $D_2$  is interessant, omdat zoowel de theorie der transportverschijnselen van deeltjes met uitsluitend translatie-energie, als ook de theorie voor deeltjes met translatie- en rotatie-energie, getoetst kunnen worden. Bij deze gassen nml. loopt  $C_v$  terug van ongeveer  $5/2 R$  bij 0° C tot  $3/2 R$  bij 20° K doordat de rotatie-energie in dit gebied 0 wordt. Zooals in de figuren 23 en 24 te zien is, gebeurt dit voor beide gassen bovendien nog op geheel verschillende wijze.

We beschouwen dus achtereenvolgens:

- 1e De metingen bij  $0^{\circ}$  C waar de waarde van  $f$  die volgt uit  $f = \frac{1}{4} (9\gamma - 5)$  gecontroleerd kan worden.
  - 2e Het waterstofgebied waarin de moleculen uitsluitend translatie-energie bezitten, zoodat voor  $f$  de waarde 2.5 verwacht moet worden.
  - 3e Het stikstof-zuurstofgebied waarin we kunnen nagaan in hoeverre aan de relatie  $f = \frac{1}{4} (9\gamma - 5)$  voldaan is.
- 1e Ter beschikking staan, wat de viscositeit van  $H^2$  en  $D^2$  bij  $0^{\circ}$  C betreft, de volgende gegevens:

TABEL 6. Waarden van  $\eta$  voor  $H_2$  en  $D_2$  bij  $0^{\circ}$  C.

Auteur	lit.	$\eta_{H_2}$ in $\mu P$
Vogel	35	84.9
Markowski	50	84.1
Gille	39	84.2
Trautz en Zink	51	83.4
Trautz en Binkele	37	83.4
Trautz en Melster	52	83.5
Yen	53	82.1
		$\eta_{D_2}$ in $\mu P$
Torrey	54	11.69
van Cleave en Maass	55	11.71
van Cleave en Maass	56	11.67
van Itterbeek en Paemel	57	11.83
van Itterbeek en Claes	58	11.73

Alle relatiefmetingen t.o.v. lucht werden gereduceerd op de waarde van Bearden (bij  $0^{\circ}$  C  $172.1\mu P$ ), alle metingen t.o.v. helium (bij welke temperaturen ook gecalibreerd werd) werden op de in (VI, 1) gevonden waarde voor  $He$  gereduceerd.

De gemiddelde waarde voor waterstof is  $83.6\mu P$ . De verschillende methoden zijn niet opgegeven, daar het gemiddelde van alle metingen, ongeveer overeenkomt met een gemiddelde over de groepen en methoden. Alleen de methode van de roterende cylinders (Yen) geeft een sterke afwijking. Welke waarde



gebruikt wordt bij de volgende beschouwingen is weer even willekeurig als bij *He*. Gebruikt is hier verderop het bovenstaande gemiddelde (overigens alleen van belang voor de meting van Kamerlingh-Onnes, Dorsman en Weber).

De gemiddelde waarde voor Deuterium is  $117.2 \mu P$ . Gerekend is echter verderop met de waarde:  $118.2 \mu P = 83.6 \cdot \sqrt{2} \cdot \mu P$  (zie VI, 7) daar deze afwijking binnen de meetnauwkeurigheid ligt en daar dit de theoretische verhouding voor beide gassen is.

De waarden van  $\lambda$  volgen uit tabel 7. Hierin is  $\lambda$  opgegeven in  $10^{-5} \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ graad}^{-1}$ .

TABEL 7. Waarden van  $\lambda$  voor  $H_2$  en  $D_2$  bij  $0^\circ \text{ C}$ .

Auteur	lit.	$\lambda H_2$
Weber	4	41.65
Schneider	20	41.80
Gregory en Archer	10	40.6
Kannuliek en Martin	3	41.3
Gregory	23	42.0
Archer	24	41.8
Nothdurft	9	42.45
Eigen meting		42.1
		$\lambda D_2$
Cleave en Maass	59	29.5
Kannuliek	60	32.94
Nothdurft	61	30.31
Archer	62	30.80

Een vergelijking van deze waarde voor  $\lambda$  en  $\eta$  levert het volgende: voor waterstof bij  $0^\circ \text{ C}$  is  $\eta = 83.6 \pm 1.5 \mu P$ ,  $\lambda = 42.1 \times 10^{-5} \text{ cal.cm}^{-1}.\text{sec}^{-1}.\text{graad}^{-1}$  zoodat  $f = 2.07$  tegenover een waarde 1.92 uit de formule van Eucken (V, 7). Gebruik van de waarde van Yen ( $82.1 \mu P$ ) zou de discrepantie nog vergrooten, gebruik van een gemiddelde waarde van  $\lambda = 41.7$  zou de overeenkomst niet noemenswaard verbeteren. Voor deuterium bij  $0^\circ \text{ C}$  is  $\eta = 11.82 \mu P$ , terwijl de gemiddelde waarde van  $\lambda = 30.2 \times 10^{-5} \text{ cal.cm}^{-1}.\text{sec}^{-1}.\text{graad}^{-1}$ . Bij dit gemiddelde is de meting van Kannuliek buiten beschouwing gebleven, omdat deze geheel buiten de mogelijke fout van de andere waarne-

mingen valt en door een eventuele verontreiniging met  $H_2$  verklaard kan worden. Dan wordt de experimentele waarde van  $f = 2.05$ ; de theoretische van Eucken is  $f = 1.90$ .

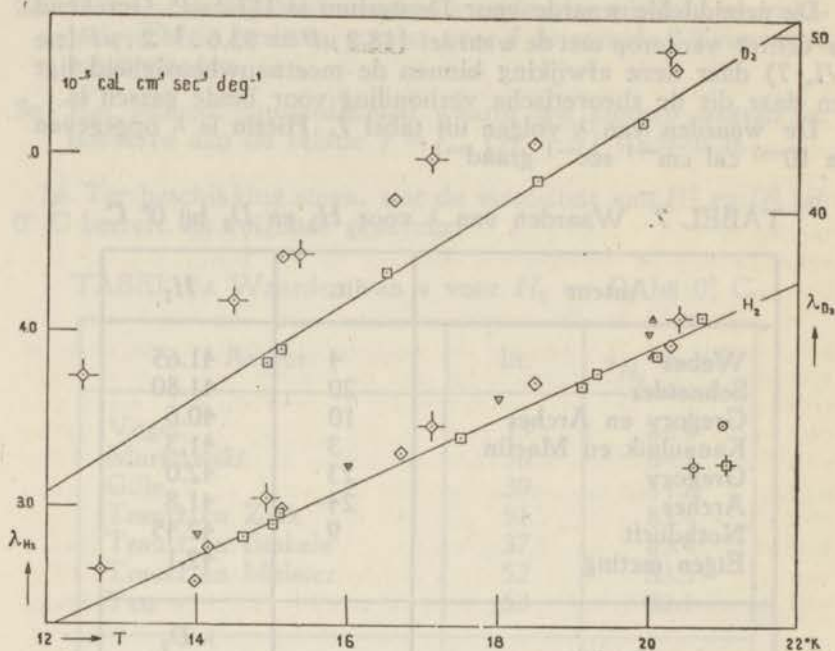


Fig. 22. Vergelijking van het warmtegeleidingsvermogen met de uit viscositeitsmetingen berekende waarden voor  $H_2$  en  $D_2$ .

- Eigen warmtegeleidingsmetingen.
- ◻ Eucken warmtegeleidingsvermogen.
- △ Kamerlingh-Onnes, Dorsman en Weber; ▽ Keesom en Keesom.
- Vogel; ⊙ Günther, ◇ v. Itterbeek en Claes; ◊ v. Itterbeek en Paemel.

2e. Beneden  $0^\circ \text{C}$  zijn de volgende metingen gedaan: Kamerlingh-Onnes, Dorsman en Weber (63) onderzochten waterstof met een doorstroommethode. Als calibratie bij  $0^\circ$  namen ze voor de viscositeit van waterstof  $84.1 \mu P$ . Alle verderop gebruikte waarden zijn verkregen door vermenigvuldiging van de experimentele waarde met de verhouding  $83.6 : 84.1$ . Hun metingen in het vloeibare waterstofgebied zijn waarschijnlijk niet betrouwbaar, daar ze een drukafhankelijkheid vonden, die door

andere onderzoekers niet waargenomen werd. Zie voor een mogelijke verklaring Vogel<sup>35)</sup>.

Vogel<sup>35)</sup> en Günther<sup>36)</sup> gebruikten beiden de schommelende schijf en maten de viscositeit van waterstof relatief t.o.v. lucht ( $172.4 \mu P$ ). Deze metingen werden gereduceerd op lucht ( $172.1 \mu P$ ).

Dezelfde methode werd ook gebruikt door van Itterbeek en Claes<sup>58)</sup> voor waterstof en deuterium, van Itterbeek en Paemel<sup>57)</sup> voor waterstof en deuterium, Keesom en Keesom<sup>64)</sup> alleen voor waterstof. Allen calibreerden hun toestel met helium (voornamelijk metingen van Kamerlingh-Onnes en Weber). Daar de waarde hiervan herleid werd, zijn ook de waterstof metingen mee gereduceerd. De in de betreffende figuren getekende punten werden gereduceerd op de heliumwaarde van States.

In figuur 22 is de warmtegeleiding van waterstof uitgezet als functie van  $T$ , waarbij de viscositeitsmetingen omgerekend werden op de warmtegeleiding met de waarde van  $f = 2.5$  (getrokken lijn). De overeenstemming is bevredigend, maar zou ook een kleinere waarde van  $f$  b.v. tot 2.45 toelaten. De waarde van  $f = 2.5$  voldoet niet voor deuterium (zelfde figuur). Hier liggen de uit de viscositeit berekende punten te hoog. Dit kan niet door een eventuele verontreiniging met waterstof verklaard worden, daar de warmtegeleiding van  $H_2$  groter is dan van  $D_2$ , de viscositeit echter kleiner. Voor een samenvallen van de metingen zou  $f$  ongeveer de waarde 2.3 moeten hebben.

3e Vergelijking in het stikstof-zuurstof gebied levert het volgende: de kwalitatieve samenhang tusschen  $f$  en  $C_v$  is zeer goed te zien in figuur 23 voor  $H_2$  en figuur 24 voor  $D_2$ . Geteekend zijn nml. behalve  $\lambda$  als functie van  $T$  ook  $2.5 c_v \cdot \eta$  en  $2.07 c_v \cdot \eta$  (2.07 is gekozen omdat dit de  $f$  is die bij  $0^\circ C$  volgt uit de vergelijking van  $\lambda$  en  $c_v \cdot \eta$ ).

In de figuren zijn verder de rotatie soortelijke warmtes geteekend. Nu blijkt dat de  $(C_v)_{rot}$  voor  $H_2$  reeds bij  $273^\circ K$  kleiner is dan 2 cal/mol en dat dienovereenkomstig  $\lambda$  ligt tusschen  $2.07 c_v \cdot \eta$  en  $2.5 c_v \cdot \eta$  en geleidelijk tot  $2.5 c_v \cdot \eta$  nadert, naarmate de rotatie energie kleiner wordt.

Bij de  $(C_v)_{rot}$  van  $D_2$  ontstaat echter eerst een toename, en dienovereenkomstig daalt  $\lambda$  beneden  $2.05 c_v \cdot \eta$  en wel des te sterker naarmate  $(C_v)_{rot}$  toeneemt. Bij de temperatuur echter, waarbij  $(C_v)_{rot}$  de 2 cal/mol passeert, neemt  $\lambda$  weer de waarde  $2.05 c_v \cdot \eta$  aan, om daarna tusschen beide krommen te blijven.

De kwantitatieve vergelijking werd als volgt uitgevoerd. Met behulp van de theoretische waarde van  $f$  werden de viscosi-

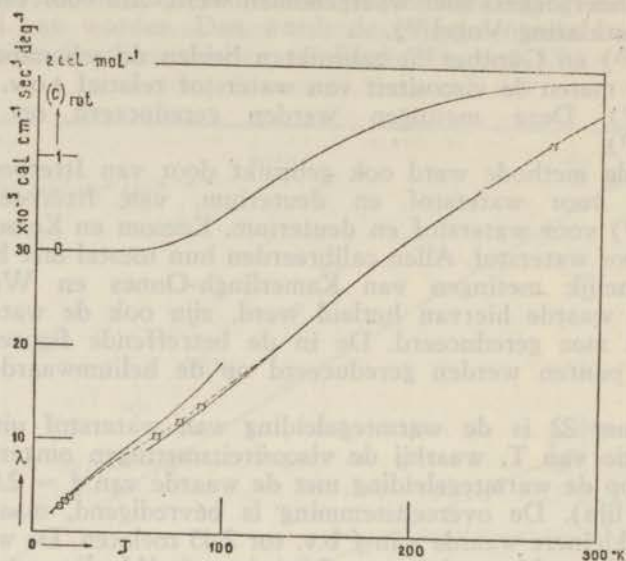


Fig. 23. Samenhang tusschen  $C_v$  en  $\lambda$  voor  $H_2$ .

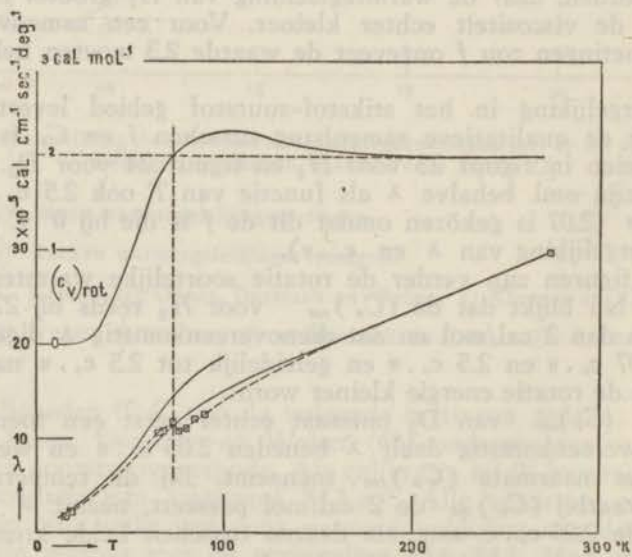


Fig. 24. Samenhang tusschen  $C_v$  en  $\lambda$  voor  $D_2$ .

teits metingen omgerekend op het warmtegeleidingsvermogen, en met de experimentele waarden hiervan in een figuur uitgezet. Figuur 25 geeft het resultaat voor  $H_2$ . Hier is de theoretische waarde van  $f$  te groot. Figuur 26 geeft de waarden voor

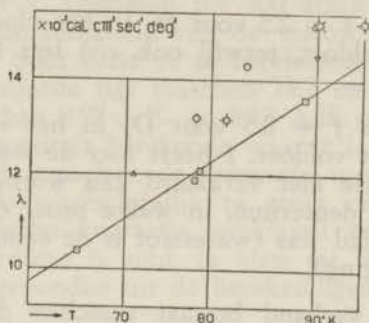


Fig. 25. Vergelijking van het warmtegeleidingsvermogen van  $H_2$  met de uit de viscositeitsmetingen berekende waarden.

- Eigen warmtegeleidingsmetingen.
- ⊙ Eucken; ⊙ Spencer, Gregory en Dock; warmtegeleidingsmetingen met de draadmethode.
- △ Kamerlingh-Onnes, Dorsman en Weber.
- ⊠ v. Itterbeek en Paemel; ⊠ v. Itterbeek en Claes.
- ⊙ Vogel; ∇ Trautz en Zimmerman. Allen viscositeitsmetingen.

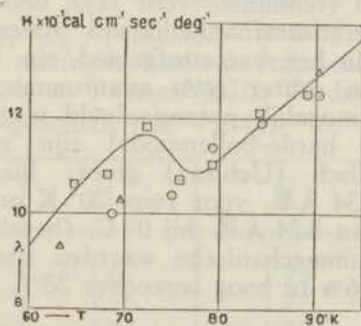


Fig. 26. Vergelijking van het warmtegeleidingsvermogen van  $D_2$  met de uit de viscositeitsmetingen berekende waarden.

- Eigen warmtegeleidingsmetingen.
- ⊙ v. Itterbeek en Claes; △ v. Itterbeek en Paemel.
- Allen viscositeitsmetingen.

$D_2$  en hier blijkt dat de theoretische  $f$  niet gevoelig genoeg is voor veranderingen in de rotatie-soortelijke warmte.

Resumeerende komen we dus tot de conclusie dat:

- 1e De waarde van  $f = 2.5$  voor  $H_2$  in het vloeibare waterstof gebied goed voldoet, terwijl ook een iets kleinere waarde toelaatbaar is.
- 2e De waarde van  $f = 2.5$  voor  $D_2$  in het vloeibare waterstof gebied niet voldoet.  $f$  heeft hier de waarde 2.3, terwijl deze discrepantie niet verklaard kan worden, door aan te nemen dat het deuterium, in welke proef ook, met waterstof verontreinigd was (waterstof is de eenige waarschijnlijkste verontreiniging).
- 3e Er een nauw verband bestaat tusschen de rotatie soortelijke warmte en  $f$ .
- 4e De theorie van Eucken te simplistisch is om dit verband juist weer te geven, en als eerst benadering opgevat moet worden.

#### § 5. Theoretische interpretatie van de temperatuurafhankelijkheid.

Daar, zooals in de vorige § bleek, de berekening van  $f$  voor moleculen die rotatie energie hebben niet, de exacte berekening van  $f$  (2.5) voor de moleculen met uitsluitend translatie-energie, wel voldeed (tenminste voor  $H_2$ ), heeft een beschouwing over de temperatuurafhankelijkheid alleen voor de laatste toestand, d.w.z. in het waterstofgebied, zin.

In dit gebied zijn echter geen quantummechanische berekeningen voor een mogelijk potentiaalveld uitgevoerd. De afwijkingen van het harde-bollenmodel zijn zoowel klassiek als quantummechanisch (Uehling) groot: klassiek zou b.v.  $\sigma = 3.97$  Å.E. en 4.34 Å.E. voor resp. 20° K en 15° K worden tegen een waarde van 3.24 Å.E. bij 0° C, (berekend uit de viscositeit). De quantummechanische waarden zijn bij 20° K en 73° K resp. 40% en 6% te hoog tegenover 38% te laag bij 0° C.

#### § 6. Drukafhankelijkheid.

Voor de drukafhankelijkheid van waterstof werd bij 24° K ongeveer 1.1% per 100 cm kwik gevonden. Dit komt overeen met een waarde van  $\beta = 17$  cm<sup>3</sup>. Berekenen we met de theorie van Enskog hieruit de diameter dan vinden we  $\sigma = 2.85$  Å.E.

Deze waarde is kleiner dan de in § 5 berekende waarde (waaruit zou volgen  $\beta = 30 \text{ cm}^3$ ). Hier treedt dus hetzelfde verschijnsel verschijnsel op als bij *He* (§ 3).

Gibson<sup>65)</sup> vond hetzelfde, echter in geringer mate, voor waterstof bij 25° C (gemeten tot 300 atm). Uit zijn metingen over de drukafhankelijkheid van de viscositeit kan nml.  $\beta$  gevonden worden, door eerst  $\gamma$  te berekenen ( $\beta = 23/40 \cdot 40/7 \cdot \gamma$  zie V, 8). De waarde ligt tusschen 19.2 en 22.1  $\text{cm}^3$  waarmede  $\sigma$ -waarden tusschen 2.97 Å.E. en 3.12 Å.E. correspondeeren. De direct uit de viscositeit berekende waarde is 3.17 Å.E.

De discrepantie tusschen de  $\beta$ -waarde van Enskog en de gemeten waarde is waarschijnlijk te groot om alleen door een quantummechanische correctie verklaard te kunnen worden. De orde van grootte is nml. te zien uit de waarde  $\beta_{B.E.} = -1.17 \text{ cm}^3$ , gevonden uit de berekeningen van Uehling voor harde bollen.

### § 7. Verband tusschen $\lambda_{H_2}$ en $\lambda_{D_2}$ .

Zooals uit de formules van (V, 2) volgt is  $\eta \propto m^{1/2}$ , zoodat  $\lambda \propto m^{-1/2}$  (verband met  $\lambda = f \cdot C_v/M \cdot \eta$ ) waaruit volgt dat:

$$\lambda_{H_2} = \sqrt{2} \cdot \lambda_{D_2} \quad \text{en} \quad \eta_{H_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \eta_{D_2}$$

Bij 0° C gaat deze relatie inderdaad binnen de meetnauwkeurigheid op. Bij lagere temperaturen ontstaat echter een afwijking zooals b.v. te zien is uit de vergelijking van  $\lambda_{H_2}/\lambda_{D_2}$  met  $\sqrt{2} = 1.414$  (I) en uit de vergelijking met  $\sqrt{2}$  van  $\lambda_{H_2}/\lambda_{D_2} = f_{H_2}/f_{D_2} \cdot \eta_{H_2}/\eta_{D_2} \cdot M_{D_2}/M_{H_2}$  waarbij de  $\eta$ -waarden genomen zijn uit de metingen van van Itterbeek en Claes<sup>58)</sup> II en van van Itterbeek en Paemel<sup>57)</sup> III. Verder werd voor  $f_{H_2}$  2.5 en voor  $f_{D_2}$  2.3 genomen (zie VI, 4):

T	I	II	III
20° K	1.67	1.75	1.75
17° K	1.75	1.77	1.75
15° K	1.86	1.75	1.75

## LITERATUUROVERZICHT.

### I. Publicaties over bepaalde onderwerpen.

1. M. Curie et A. Lepape, C. R. 193, 842, 1931.  
M. Curie et A. Lepape, J. Phys. Radium (2) 7, 392, 1931.
2. M. Trautz und A. Zündel, Z. techn. Phys. 6, 273, 1931.
3. W. G. Kannuluik and L. H. Martin, Proc. roy. Soc., London. A 144, 496, 1934.
4. S. Weber, Ann. Physik (4) 54, 325, 1917.
5. A. Eucken, Phys. Z. 12, 1101, 1911.  
A. Eucken, Phys. Z., 14, 324, 1913.
6. M. Knudsen, Ann. Physik (4) 46, 641, 1915.  
M. Knudsen, Ann. Physik (4) 34, 593, 1911.
7. M. v. Smoluchowski, S-B. Akad. Wiss. Wien, (IIa) 108, 5, 1899.
8. T. H. Laby, Proc. roy. Soc., London A 144, 494, 1933.  
H. Gregory, Proc. roy. Soc., London A 149, 35, 1934.
9. W. Nothdurft, Ann. Physik (5), 28, 137, 1937.
10. H. Gregory and C. T. Archer, Phil. Mag (7) 1, 593, 1926.
11. S. W. Milverton, Proc. roy. Soc., London A 150, 287, 1934.
12. S. Weber, Ann. Physik (4) 54, 437, 1917.
13. C. Christiansen, Wied. Ann. 14, 23, 1881.
14. H. Dierkes. Phys. Z. 32, 84, 1931.
15. E. O. Hercus and T. H. Laby, Proc. roy. Soc., London A 95, 190, 1919.
16. E. O. Hercus and D. M. Sutherland, Proc. roy. Soc., London A 145, 599, 1935.
17. S. Weber, Ann. Physik (4) 82, 479, 1927.
18. W. H. Keesom, F. P. G. A. J. van Agt and Miss A. F. J. Jansen, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden No 182a, 1926.
19. G. W. Todd, Proc. roy. Soc., London A 110, 91, 1926.
20. E. Schneider, Ann. Physik (4) 80, 215, 1927.
21. E. O. Hercus and T. H. Laby, Phil. Mag. (7) 3, 1061, 1927.
22. S. W. Milverton, Phil. Mag (7) 17, 397, 1934.
23. H. Gregory, Proc. roy. Soc., London A 149, 35, 1934.
24. C. T. Archer, Nature, London 138, 286, 1936.
25. J. E. Jones, Proc. roy. Soc., London A 106, 441, 1924.



26. S. Chapman, Mem. Proc. Manchester Lit. Phil. Soc., 66, 1, 1922.
27. H. R. Hassé and W. R. Cook, Proc. roy. Soc., London A 125, 196, 1929.
28. H. S. W. Massey and C. B. O. Mohr, Proc. roy. Soc., London A 141, 434, 1933.  
H. S. W. Massey and C. B. O. Mohr, Proc. roy. Soc., London, A 144, 188, 1934.
29. E. A. Uehling, Phys. Rev (2) 46, 917, 1934.
30. J. de Boer, Physica, 's-Grav. 1, 348, 1943.
31. R. A. Millikan, Am. Physik (4) 41, 759, 1913.
32. W. V. Houston, Phys. Rev. (7) 52, 751, 1937.
33. G. Kellström, Phil. Mag. (7) 23, 313, 1937.
34. J. A. Bearden, Phys. Rev. (2) 56, 1023, 1939.
35. H. Vogel, Ann. Physik (4) 43, 1235, 1914.
36. P. Günther, Z. physik. Chem. 110, 626, 1924.
37. M. Trautz und H. E. Binkele, Ann. Physik (5) 5, 561, 1930.
38. M. Trautz und H. Zimmermann, Ann. Physik (5) 22, 189, 1935.
39. A. Gille, Ann. Physik (4) 48, 799, 1915.
40. J. F. Schierloh, Thesis Halle 1908.
41. K. Schmitt, Ann. Physik (4) 30, 393, 1909.
42. A. O. Rankine, Proc. roy. Soc., London A 83, 516, 1910.  
A. O. Rankine, Proc. roy. Soc., London A 84, 181, 1910.
43. Yoshio Ishida, Phys. Rev. (2) 21, 550, 1923.
44. M. N. States, Phys. Rev. (2) 21, 662, 1923.
45. A. Eucken, Phys. Z. 12, 1101, 1911.
46. A. Eucken, Phys. Z. 14, 324, 1913.
47. B. G. Dickins, Proc. roy. Soc., London A 143, 517, 1934.
48. H. Kamerlingh-Onnes en S. Weber, Commun. Kamerlingh-Onnes Lab. No. 124b, 1913.  
H. Kamerlingh-Onnes en S. Weber, Proc. Kon. Acad. Amsterdam 15, 1396, 1913.
49. A. van Itterbeek en W. H. Keesom, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. No. 252a, 1938.  
A. van Itterbeek en W. H. Keesom, Physica, 's-Grav. 5, 257, 1938.
50. H. Markowski, Ann. Physik, 742, 1904.
51. M. Trautz und R. Zink, Ann. Physik (5) 7, 427, 1930.
52. M. Trautz und A. Melster, Ann. Physik (5) 7, 409, 1930.
53. Kia Lok Yen, Phil. Mag. (7) 38, 582, 1919.
54. H. C. Torrey, Phys. Rev. (2) 47, 644, 1935.
55. A. B. van Cleave and O. Maass, Canad. J. Research 12, 57, 1935.
56. A. B. van Cleave and O. Maass, Canad. J. Research 13, 384, 1935.
57. A. v. Itterbeek en O. v. Poemel, Physica, 's-Grav. 7, 265, 1940.
58. A. v. Itterbeek en Miss Claes, Physica, 's-Grav. 5, 938, 1938.
59. A. B. van Cleave and D. Maass, Canad. J. Research 12, 372, 1935.
60. W. G. Kannuluik, Nature, London 137, 741, 1936.
61. W. Nothdurft, Ann. Physik (5) 28, 157, 1937.

62. C. T. Archer, *Nature*, London 138, 286, 1936.  
 63. H. Kamerlingh-Onnes, C. Dorsman en S. Weber, *Commun. Kamerlingh Onnes Lab.*, Leiden No. 134a, 1913.  
 H. Kamerlingh-Onnes, C. Dorsman en S. Weber, *Proc. Kon. Acad. Amsterdam*, 15, 1386, 1913.  
 64. W. H. Keesom en P. H. Keesom, *Physica*, 's-Grav. 29, 1940.  
 65. R. O. Gibson, *Proefschr. Amsterdam* 1933.

## II. Boeken.

- S. Chapman en T. G. Cowling, *The mathematical theory of non-uniform gases*, *Cambr. Univ. Press*. 1939.  
 Earle H. Kennard, *Kinetic theory of gases*, *Mac Graw-Hill Book Co.*, New York—London 1938.  
 J. H. Jeans, *The Dynamical theory of gases*, *Cambr. Univ. Press*. 1904.  
 Eugène Bloch, *The kinetic theory of gases*, *Methuen & Co. Ltd.* London 1924.

## STELLINGEN

### I

Warmtegeleidingsmetingen aan  $H_2$  en  $D_2$  in gastoestand en in temperatuurintervallen waar de rotatie-energie sterk verandert, leveren wel het beste experimenteele bewijs, dat Eucken's theorie over het warmtegeleidingsvermogen van meeratomige gassen te simplistisch is.

### II

Een voldoening gevende theoretische interpretatie van de experimenteel gevonden drukafhankelijkheid van het warmtegeleidingsvermogen van gassen bij lage temperatuur is onmogelijk, zoolang Enskog's berekeningen niet op quantummechanische basis uitgevoerd zijn. Met name zou alleen een uitbreiding van de klassieke berekening tot andere vormen van het potentiaalveld dan het harde bollen model, onvoldoende zijn.

### III

Het stookdraadtoestel is, tenminste in de gebruikelijke vormen, ongeschikt om er een drukafhankelijkheid van de warmtegeleidingscoëfficiënt van gassen mee te meten.

Zie S. W. Milverton, Proc. roy. Soc. London A 150, 287, 1934.

### IV

Voor metingen in het vloeibare heliumgebied verdienen weerstandsthermometers waarbij de draad zoo dicht mogelijk op het thermometerlichaam gewikkeld is, de voorkeur boven thermometers waarbij de draad vrij los gewikkeld is, maar zich in een met gas gevulde ruimte bevindt.

Zie Proefschrift Th. Biermasz, pag. 22—24, Leiden 1938.

Proefschrift P. v. d. Leeden, pag. 79—86, Leiden 1938.

### V

Nauwkeuriger absolute metingen over de viscositeit van gassen bij lage temperatuur zijn zoowel voor theorie als experiment zeer gewenscht. Zoo is b.v., in tegenstelling tot de bewering van

A. v. Itterbeek en W. H. Keesom, de overeenkomst tusschen de waarden van de viscositeit van *He* gas bij ongeveer 20° K, die resp. Kamerlingh-Onnes en Weber, Vogel, en Günther geven, niet voldoende om deze waarden als basis voor calibratiemetingen te kunnen gebruiken, aangezien de overeenkomst slechts schijnbaar is.

Zie *Physica*, 's-Grav., 5, 257, 1938.

## VI

De bewering van Mac-Wood, dat zowel Vogel als Günther bij de calibratie van hun toestellen voor de viscositeit van lucht een waarde gebruiken, die zooveel van de tegenwoordig geaccepteerde waarde afwijkt, dat daaruit de discrepantie tusschen de door hem en de door Vogel resp. Günther gevonden waarden voor de viscositeit van waterstofdamp verklaard kunnen worden, is onjuist.

Zie *Physica*, 's-Grav., 5, 749, 1938.

## VII

Wordt bij de berekening van het warmtegeleidingsvermogen van gassen de verdeelingsfunctie geschreven als som van een Maxwell- en een correctieterm  $f = f_0 + f_s$ , dan is het overbodig en ongewenscht om te redeneeren alsof de moleculen te verdeelen waren in moleculen met een  $f_0$ - en moleculen met een  $f_s$ -verdeeling.

Zie Earle H. Kennard, *Kinetic theory of gases*, p. 162—180.

## VIII

Kennard's bewering, dat de bijdrage tot het energietransport door onderlinge botsingen van „moleculen met een  $f_0$ -verdeeling” nul en van „moleculen met een  $f_s$ -verdeeling” te verwaarloozen zou zijn, is in zooverre onjuist, dat ook de bijdrage door onderlinge botsingen van „moleculen met een  $f_s$ -verdeeling” exact nul is.

Zie Earle H. Kennard, *Kinetic theory of gases*, p. 172.

## IX

De argumenten, die Nicolai Hartmann geeft voor het bestaan van een werkelijkheid buiten ons, berusten op het transcendente element in kennen, ervaren enz. Een sterker argument is, dat het bewustzijn van het niet-ik ontstaat als tegenpool van het bewustzijn van het ik. Beiden vinden hun oorsprong in het

ervaren van indrukken als onafhankelijk van ons zelf, waarom aan de „werkelijkheid” eenzelfde realiteit toegekend moet worden als aan het eigen ik.

Zie Nicolai Hartmann, Zum Problem der Realitätsgegebenheit.

## X

Het probleem van het gezag der Schrift en dat van een stoffelijke wereld buiten ons, moeten in hun kennistheoretisch aspect als analoge problemen gezien en even au serieux genomen worden.

## XI

Althans in de exacte wetenschap draagt kennis het karakter van inzicht in een samenhang. Wat onder kennis van één object (van wat een object is in zichzelf (Whitehead)) verstaan zou moeten worden, is niet duidelijk. Kennis bezit krachtens dit karakter een emotioneel element, waaruit de voldoening verklaard kan worden, die kennis, ook zonder directie toepasbaarheid, geven kan (in analogie b.v. met een muziekstuk). Planck's verklaring van deze voldoening uit het streven naar „das Absolute als ideales Ziel, das wir stets vor uns haben, ohne es doch jemals erreichen zu können”, bevredigt niet.

Zie A. N. Whitehead, Science and the modern world.  
M. Planck, Vom Relativen zum Absoluten.

## XII

Het begrip „ding” mag niet als zelfstandige realiteit, maar moet op dezelfde wijze opgevat worden als een entiteit in een wiskundig axioma-stelsel (b.v. punt, lijn). De eenige inhoud die het bezit is daarom gegeven door de relaties tot de andere begrippen uit het systeem. Energie is dus b.v. even goed een ding als een voorwerp.

## XIII

Tijd moet niet als a priori gegeven aanschouwingsvorm, maar als ordeningsschema opgevat worden.

## XIV

Het is gewenscht en mogelijk om de intuitionistische wiskunde niet als afhankelijk van een tijdsintuïtie (Brouwer) maar als afhankelijk van de herinneringsfunctie te beschouwen. Dit brengt met zich mee, dat deze wiskunde voor de ervaringswetenschap meer kan

zijn dan een toevallige nooit adequate beschrijvingsmogelijkheid, namelijk een noodzakelijkerwijze mogelijke, volkomen adequate, beschrijvingswijze.

- Zie L. E. J. Brouwer, Grondslagen der wiskunde.  
 id. Wiskunde, waarheid, werkelijkheid.  
 id. „Willen, weten, spreken”, Euclides 9, 177,  
 1932—33.

## XV

Dewey's beschouwing over wiskunde bevredigt niet, omdat hij er te diep op ingaat om het onderscheid tusschen de verschillende opvattingen te mogen verwaarloozen. Hierdoor gebruikt hij deelen uit de verschillende theorieën, die òf in onderlinge tegenspraak zijn, òf waardeloos doordat ze completeering met elementen uit dezelfde theorie ontberen.

- Zie John Dewey, Logic.  
 E. W. Beth, Inleiding tot de wijsbegeerte der wiskunde.  
 A. Heyting, „Intuitionismus-Beweistheorie.”  
 Ergeb. d. Math. u. d. Grenzgeb. 3, 373, 1935.

## IX

## XIII

## VIX

