

ISOTHERMEN VAN HELIUM
BIJ TEMPERATUREN BENEDEN 20.5° K



W. K. WALSTRA

BIBLIOTHEEK
CORLAEVS LABORATORIA
Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden

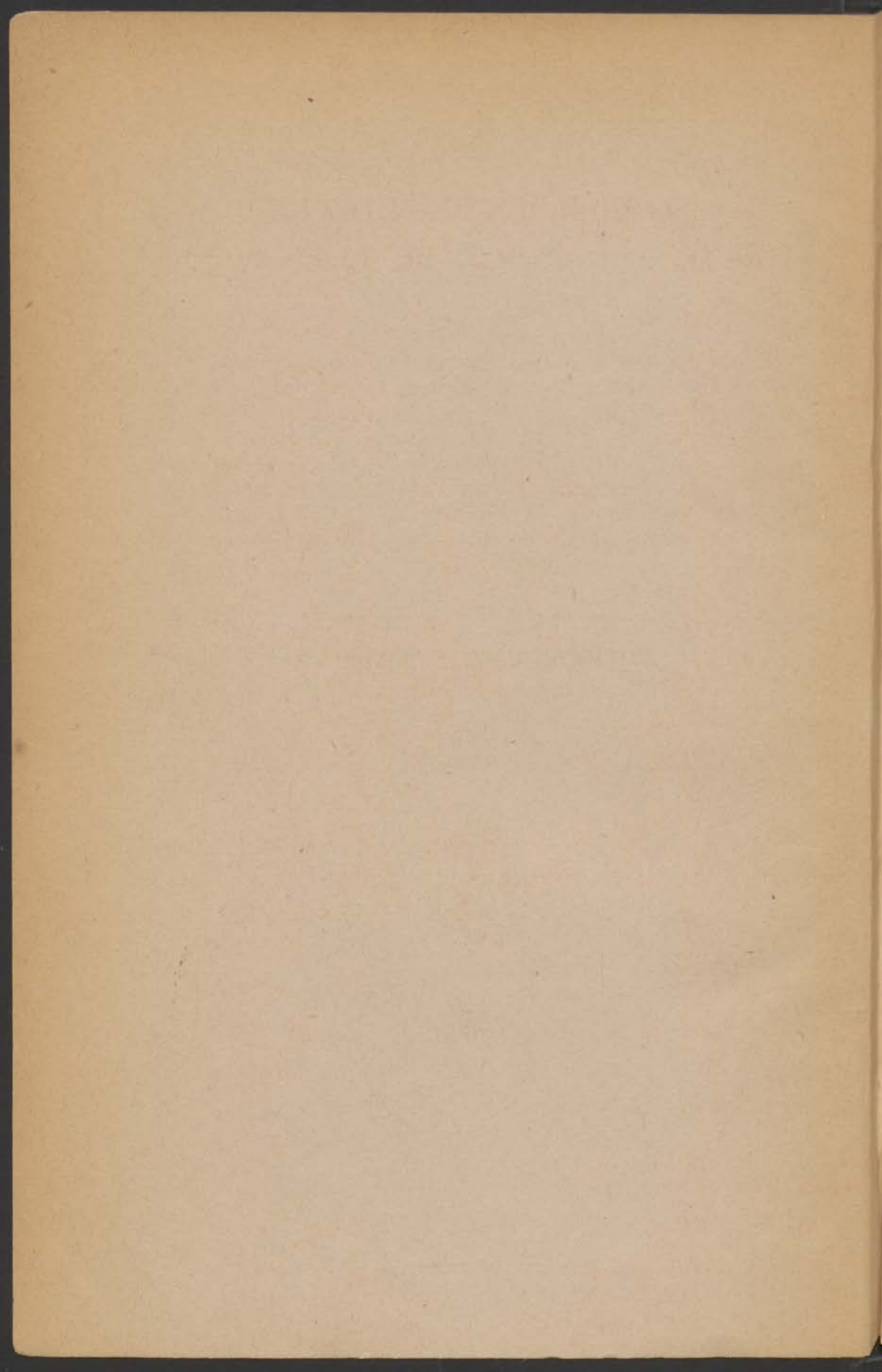


1 393 918 1

ISOTHERMEN VAN HELIUM
BIJ TEMPERATUREN BENEDEN 20.5° K



kast dissertaties



ISOTHERMEN VAN HELIUM
BIJ TEMPERATUREN BENEDEN 20.5° K

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING
VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN
NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE
LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNI-
FICUS DR B. G. ESCHER, HOOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOOR
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 10 JULI 1946
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

WIEBE KORNELIS WALSTRA

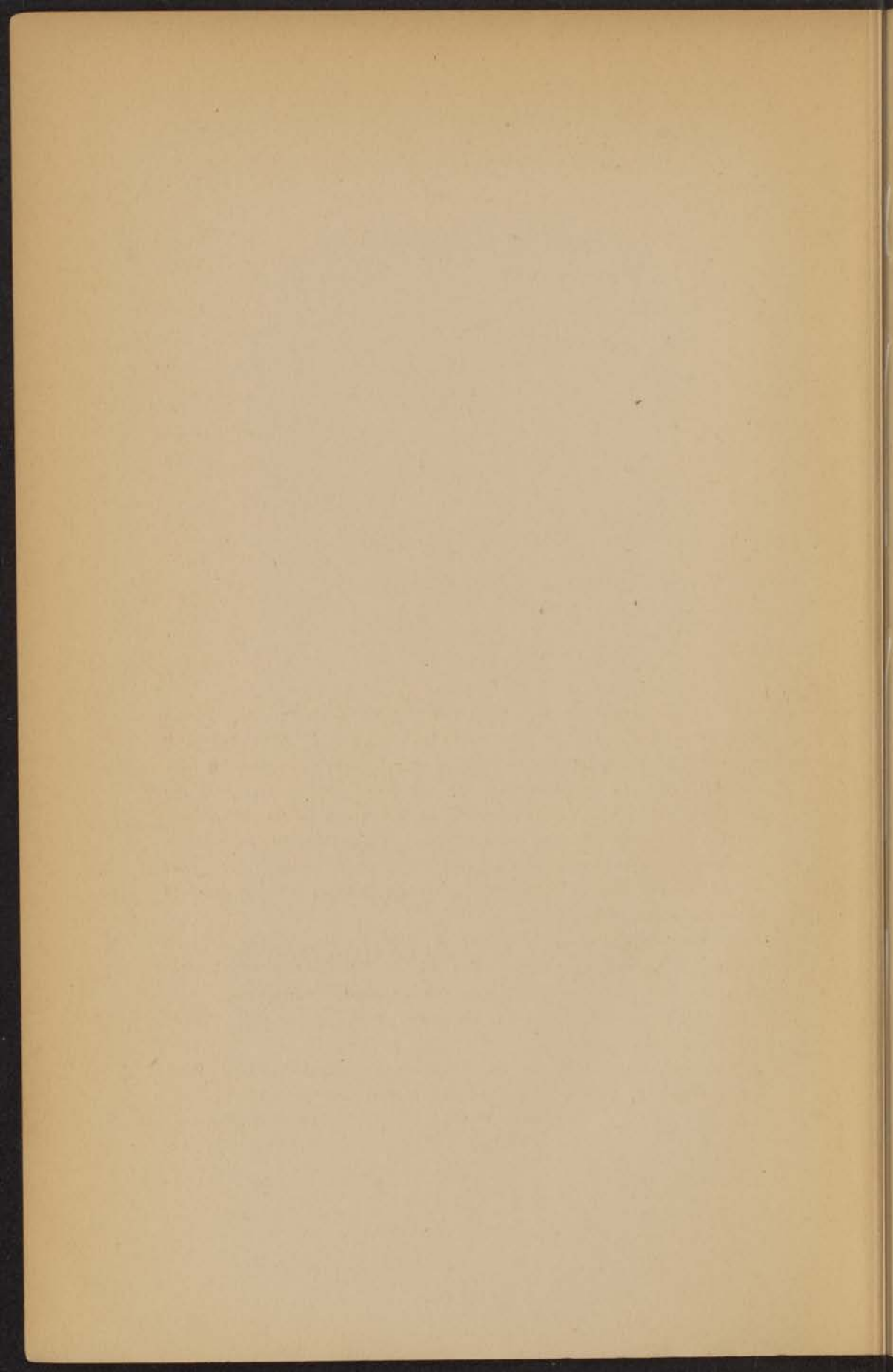
GEBOREN TE KAMPEN



EDUARD IJDO N. V. — LEIDEN



AAN MIJN OUDERS
AAN MIJN VROUW

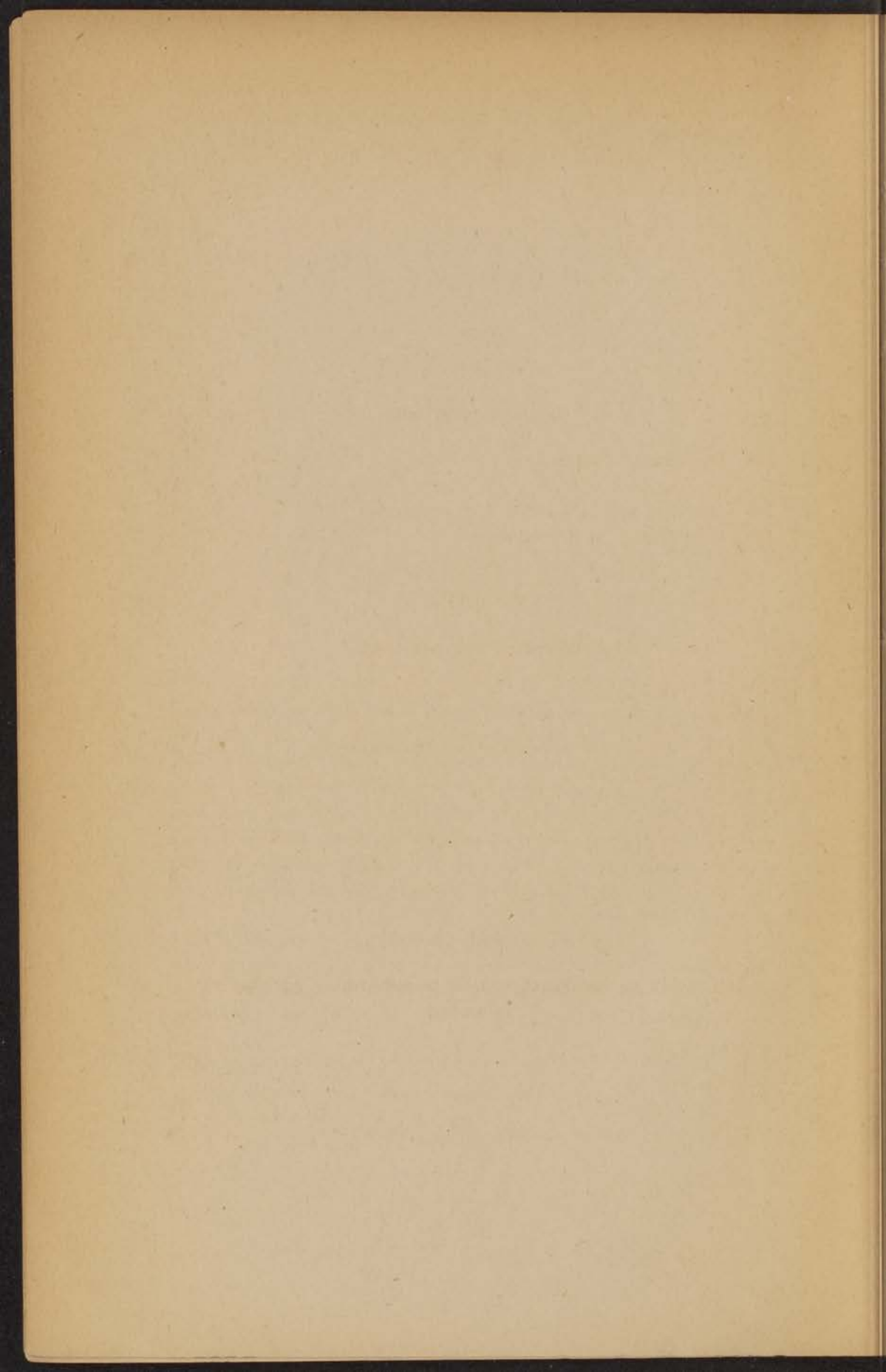


Bij de voltooiing van dit proefschrift breng ik in de eerste plaats mijn grote dank aan U, Professor Keesom. U toch hebt mij jaren geleden opgedragen isothermen van helium te meten bij lage temperaturen. Ik beschouw het als een groot voorrecht, dat U bij dit werk, dat geheel onder Uw leiding tot stand kwam, mijn leermeester bent geweest. Uw raadgevingen en leerzame kritiek hebben steeds een stimulerende invloed op mijn studie gehad. Het doet mij leed, dat U bij het afsluiten van mijn academische studie niet aanwezig kunt zijn.

Professor Kramers, U dank ik voor de moeite, die U zich getroost hebt om het manuscript door te lezen en voor de aanwijzingen ter verbetering, die ik van U mocht ontvangen.

Dat U, Professor Gorter, als mijn promotor op wilt treden, stel ik op hoge prijs.

De hoogleraren, lectoren en docenten der Leidse Universiteit, wier colleges ik gevolgd heb, ben ik hiervoor zeer erkentelijk.



I N H O U D.

HOOFDSTUK I.

Inleidend overzicht.

	Blz.
1.1 De toestandsvergelijking	1
1.2 De eenheden	1
1.3 Het doel van het meten van isothermen	3
1.4 De vroegere onderzoekingen	3

HOOFDSTUK II.

Beschrijving van het toestel.

2.1 De hoofdonderdelen	4
2.2 Het reservoir	4
2.3 De verbindingscapillair met het kranenstelsel	4
2.4 De volumemeter	7
2.5 De manometer M	7
2.6 De manometer M'	7
2.7 De watercirculatie	8
2.8 De kwiktoevoer	8

HOOFDSTUK III.

Het meten en berekenen van de temperaturen, drukken en volumina.

3.1 De temperaturen	10
3.2 De drukken	11
3.3 De volumina	14
3.4 De keuze van het volume van het reservoir	16

HOOFDSTUK IV.

De metingen.

	Blz.
4.1 Het temperatuurgebied van vloeibaar helium	17
4.2 Het temperatuurgebied van vloeibare waterstof	17
4.3 Het temperatuurgebied van vaste waterstof	19

HOOFDSTUK V.

Het berekenen van de viriaalcoëfficiënten en de temperatuur van de isotherm.

5.1 Het herleiden van de punten op één temperatuur	21
5.2 Het berekenen van de viriaalcoëfficiënten	22
5.3 De temperatuur van de isotherm	23
5.4 De metingen van Keesom en Kraak	23

HOOFDSTUK VI.

De uitkomsten.

6.1 De isothermen	24
6.2 De viriaalcoëfficiënten	26
6.3 De tweede viriaalcoëfficiënt	28

HOOFDSTUK VII.

De rechtlijnige diameter van helium.

7.1 De eerste bepaling	34
7.2 De nieuwe berekening	34

HOOFDSTUK VIII.

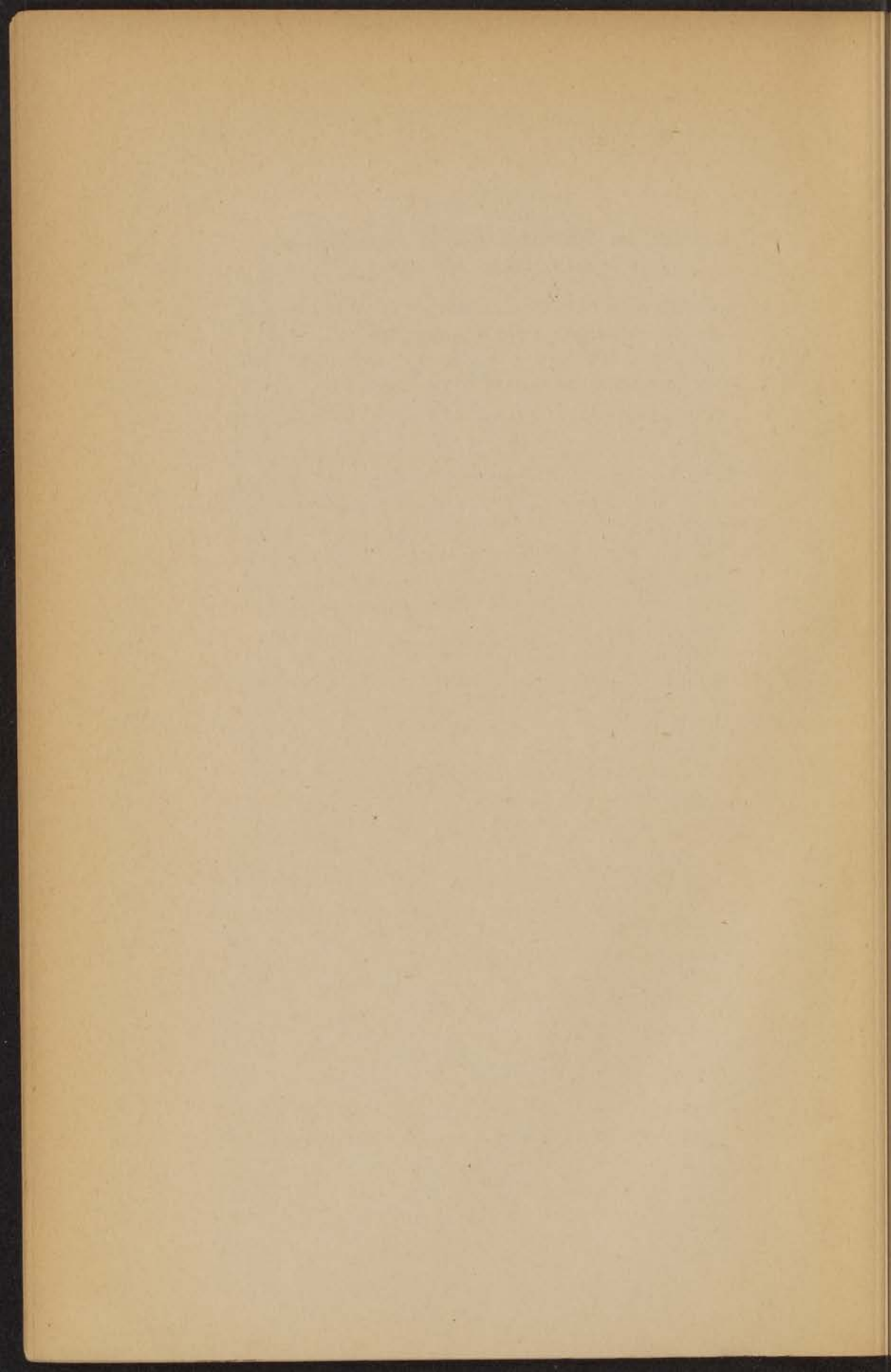
De voortplantingssnelheid van het geluid in gasvormig helium in verband met de viriaalcoëfficiënten.

8.1 Inleiding	37
8.2 Het verband bij lage drukken en dichtheden	38
8.3 Het verband in een groter druk- en dichtheidsgebied	39
8.4 Het temperatuurgebied van vloeibaar helium	43
8.5 Het temperatuurgebied van vloeibare waterstof	51

HOOFDSTUK IX.

Overzicht en bespreking van de experimentele en
theoretische resultaten.

	Blz.
9.1 Het temperatuurgebied van vloeibare en vaste waterstof .	52
9.2 Het temperatuurgebied van vloeibaar helium	56
9.3 Conclusies betreffende de waarde der viriaalcoëfficiënten	59
9.4 Vergelijking met theoretische berekeningen	60
Literatuur	64
Stellingen	67



HOOFDSTUK I.

INLEIDEND OVERZICHT.

1. 1 De toestandsvergelijking.

In het algemeen verstaat men onder de toestandsvergelijking een vergelijking, die het verband aangeeft tussen de temperatuur T , de druk P en het volume V van een stof. Gewoonlijk houdt men één dezer grootheden constant om dan na te gaan, hoe de beide anderen van elkaar afhangen. Een functioneel verband tussen druk en volume bij constante temperatuur noemt men een isotherm. Voor gassen beschouwt men gewoonlijk het product van druk en volume als functie van P of $1/V$, wat zuiver empirisch is, daar het niet gelukt is een theoretische formule af te leiden, die het gedrag van een gas quantitatief juist weergeeft. In dit proefschrift zijn de producten PV beschouwd als een polynoom van $1/V$:

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^4} + \frac{E}{V^6} + \dots \right) \quad (1.1)$$

Soms wordt de toestandsvergelijking geschreven in de vorm:

$$PV = RT + BP + CP^2 + DP^3 + \dots \quad (1.2)$$

Bij hogere temperaturen verdient, van empirisch standpunt bezien, het polynoom van P de voorkeur boven dat van $1/V$; de coëfficiënten worden dan kleiner. Bij lagere temperaturen (het criterium is ongeveer het Boyle-punt) is dat juist andersom. Bovendien verdient vergelijking (1.1) uit theoretische overwegingen de voorkeur boven vergelijking (1.2).

1. 2 De eenheden.

Vergelijking (1.1) is de toestandsvergelijking van Kamerlingh Onnes¹⁾, die betrekking heeft op één grammolecuul.

R is de gasconstante (8.315 joules/mol.); B, C, D, E enz. zijn resp. de tweede-, derde-, vierde-, viriaalcoëfficiënt, die alleen nog afhankelijk zijn van de temperatuur. Het volume is uitgedrukt in cm^3 , de druk in dynes/ cm^2 .

Gewoonlijk worden echter andere eenheden gebruikt en wel de zogenaamde *A m a g a t*-eenheden. Als eenheid van druk kiest men dan de normaalatmosfeer; dit is de druk, uitgeoefend door een kwikkolom van 0°C en 760 mm lengte op een plaats, waar de versnelling onder invloed van de zwaartekracht 980.665 cm/sec^2 is, terwijl de dichtheid van het kwik gelijk aan 13.5951 wordt genomen. De normaalatmosfeer = $1.01325 \cdot 10^6$ dynes/ cm^2 . Te Leiden is dit de druk van 75.9529 cm kwik bij 0°C . De eenheid van volume is het normaalvolume. Dit is het volume, dat de beschouwde hoeveelheid gas zou innemen bij 0°C en één normaalatmosfeer. De druk in normaalatmosferen wordt aangegeven door de letter p , het volume door v_A . Verder wordt nog gebruikt de dichtheid in *A m a g a t*-eenheden $d_A = 1/v_A$. Gebruikt men deze eenheden, dan wordt de toestandsvergelijking:

$$pv_A = A_A (1 + Bd_A + Cd_A^2 + Dd_A^4 + \dots) \quad (1.3)$$

Voor de eerste viriaalcoëfficiënt kan men schrijven:

$$A_A = A_{A_0} \alpha_A T, \quad (1.4)$$

waarin A_{A_0} de waarde van A_A bij 0°C en α_A de fundamentele spanningscoëfficiënt voorstelt. De waarde van deze grootheden wordt in 5.31 besproken. Uit vergelijking (1.1) volgt, dat de tweede viriaalcoëfficiënt aldaar uitgedrukt is in cm^3/mol . Is B in vergelijking (1.3) door metingen bepaald in *A m a g a t*-eenheden, dan wordt de waarde ervan in cm^3/mol . gevonden door te vermenigvuldigen met $4.0024/0.178467 \cdot 10^{-3} = 22427$. Hierin is 4.0024 het atoomgewicht en $0.178467 \cdot 10^{-3}$ de dichtheid van helium bij 0°C en één normaalatmosfeer (*Helium* 2.1)*). Het herleiden van de derde en hogere viriaalcoëfficiënten geschiedt door te vermenigvuldigen met 22427^2 enz.

*) Aldus worden de verwijzingen opgegeven naar W. H. Keesom, *Helium* Elsevier 1942.

1. 3 Het doel van het meten van isothermen.

In het algemeen is een nauwkeurige kennis van de toestandsvergelijking van belang met het oog op het uitvoeren van thermodynamische berekeningen voor hetzij technische, hetzij wetenschappelijke doeleinden. Een voorbeeld hiervan vindt men in Hoofdstuk VIII. Verder verstrekken de isothermen gegevens, die gebruikt worden bij theoretische beschouwingen en in de thermometrie. Voor dit laatste is de kennis van de tweede en soms de derde viriaalcoëfficiënt noodzakelijk om de correcties te berekenen, die men moet aanbrengen bij het werken met de gasthermometer. Theoretisch kan men uit de isothermen gegevens putten voor het berekenen van de intermoleculaire krachten. Hiervoor is helium in 't bijzonder geschikt, omdat het eenvoudig van structuur is en omdat het bij lage temperaturen, waar quantummechanische invloeden merkbaar worden, gasvormig blijft (zie hiervoor 9.4).

1. 4 De vroegere onderzoekingen.

In dit proefschrift wordt het meten van isothermen bij lage temperaturen behandeld en wel in het temperatuurgebied van vloeibare en vaste waterstof en in dat van vloeibaar helium. Het eerste omvat temperaturen van ongeveer 10 tot 20.5° K. Hierin zijn metingen verricht door Kamerlingh Onnes en zijn medewerkers^{3) 4) 5) 6) 7)} en door Holborn en Otto⁸⁾. De meest recente metingen zijn die van Nijhoff, Keesom en Iliin⁹⁾. In 9.13 wordt uiteengezet waarom het wenselijk was in dit temperatuurgebied nog een serie metingen te doen. Het temperatuurgebied van vloeibaar helium omvat temperaturen lager dan 4.2° K. Bij deze temperaturen zijn metingen verricht door Kamerlingh Onnes¹⁰⁾, Kamerlingh Onnes en Boks¹¹⁾ en door Keesom en Kraak¹²⁾. Uit de eerste metingen, die nog geen grote nauwkeurigheid hebben, is het niet goed mogelijk viriaalcoëfficiënten te bepalen. Ons doel was, de metingen van Keesom en Kraak uit te breiden over een groter dichtheidsgebied. Het bleek hierbij, dat onze methode slechts bruikbaar was voor temperaturen hoger dan ongeveer 2.6° K.

HOOFDSTUK II.

BESCHRIJVING VAN HET TOESTEL.

2. 1 De hoofdonderdelen.

Het toestel, waarmee de isothermen gemeten zijn, is ongeveer hetzelfde als dat waarmee de metingen van Keesom en Kraak¹²⁾ verricht zijn. Alleen zijn hier en daar enkele verbeteringen aangebracht. Het bestaat uit de volgende hoofdonderdelen (zie fig. 1):

Het reservoir *R* met steel (zie 2.2),
de verbindingscapillair met het kranenstelsel (2.3),
de volumemeter *V* (2.4),
de manometers *M* en *M'* (2.5) en (2.6),
de watercirculatie (2.7) en
de glazen bol *B*, waarin het kwik bewaard wordt (2.8).

2. 2 Het reservoir.

Het reservoir, dat gemaakt is van Jenaglas 16^{III}, wordt bij het meten op de lage temperatuur gebracht, waarbij men de isotherm wil meten. Het heeft daarom een zodanige vorm, dat het samen met een kleppenroerder en eventueel een weerstandsthermometer in een cryostaat kan worden geplaatst. In de verschillende temperatuurgebieden moeten, met het oog op de te bereiken nauwkeurigheid, reservoirs van verschillend volume worden gebruikt. Deze kwestie wordt in 3.4 nader besproken. In het temperatuurgebied van vloeibaar helium werd een reservoir gebruikt met een volume van 14.169 cm³ bij 0° C; in vloeibare en vaste waterstof één van 51.540 cm³ bij 0° C. (Nauwkeurigheid 1/20000.)

2. 3 De verbindingscapillair met het kranenstelsel.

Aan het reservoir is een glazen capillair geblazen (de steel), die uit de cryostaat steekt. Hierop is een glasdop gelakt, waaraan

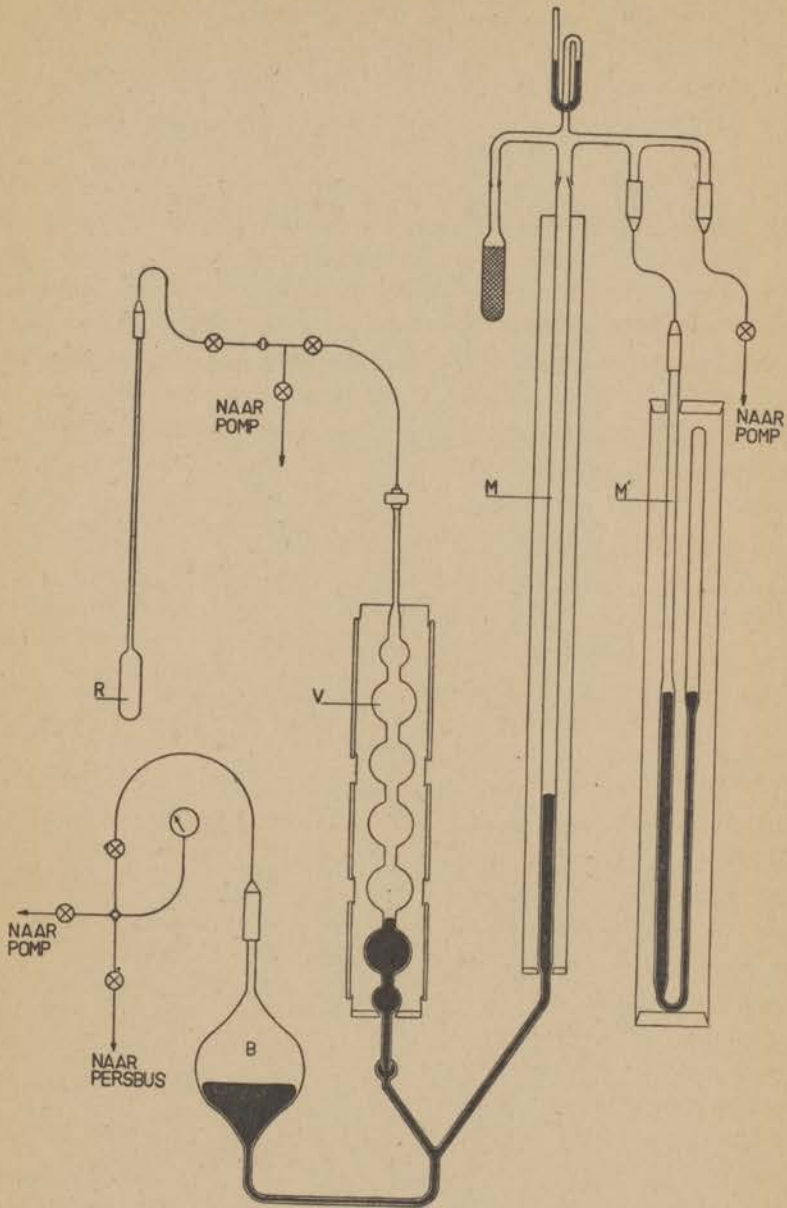


Fig. 1.

Toestel voor het meten van isothermen bij lage temperaturen.

een kopercapillair gesoldeerd is, die het reservoir met een kranenstelsel verbindt. Dit kranenstelsel is weer door een kopercapillair verbonden met de volumenometer en met een pomp- en vultoestel. De kraantjes van dit kranenstelsel zijn volgens hetzelfde principe gebouwd als een regelkraan; de afmetingen zijn echter veel geringer: de totale hoogte van een kraantje is bijvoorbeeld 4 cm. Als pakking worden kurkringetjes gebruikt, die eerst verhit zijn om ze vochtvrij te maken en daarna met een weinig grafiet zijn ingesmeerd. Het duurt weliswaar vrij lang, voor een voldoende hoeveelheid hiervan zodanig is samengeperst, dat de kraan goed afsluit, maar het voordeel van deze pakking is, dat men geen last

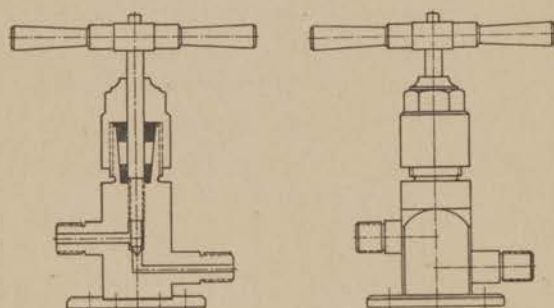


Fig. 2.

Regelkraan.

heeft van de dampspanning van kranenvet. Tussen de kraantjes bevindt zich een koppelstukje, eveneens van kleine afmetingen, waarmee de cryostaat en het zich daarin bevindende reservoir kunnen worden losgekoppeld van het overige deel van het toestel. In dit koppelstukje wordt een lood-antimoon-ringetje als pakking gebruikt. De cryostaat kan nu naar de helium-liquefactor worden gebracht om te worden gevuld, zonder dat de gasvulling van het toestel verloren gaat. Vóór het loskoppelen worden de kraantjes gesloten, nadat de druk in het toestel gemeten is. Na het vastkoppelen wordt het stuk van de capillair tussen de kraantjes eerst vacuüm gepompt en gespoeld met heliumgas, voordat de kraantjes weer worden geopend. De hoeveelheid gas, die bij deze handelwijze verloren gaat, is nauwkeurig te berekenen, daar van dit gas

volume, druk en temperatuur op het moment van loskoppelen bekend zijn (3.314). Deze hoeveelheid is gering, daar het volume van dit stukje capillair 0.090 cm^3 bedraagt.

2. 4 De volumemeter.

De volumemeter bestaat uit vijf glazen bollen van ongeveer 250 cm^3 inhoud en een kleinere bol van 26 cm^3 . Bij het meten wordt het kwik in de zogenaamde halsjes, die de bollen verbinden, ingesteld. Zowel de bollen als de halsjes zijn gecalibreerd. Deze calibraties zijn later nog gecontroleerd door gascalibraties, waarbij de verschillen kleiner dan de nauwkeurigheid ($1/20000$) bleken te zijn. De volumemeter is in een koperen watermantel geplaatst. Hierin zijn vensters aangebracht, zodat alle halsjes kunnen worden waargenomen en verlicht. Bovenaan eindigt de volumemeter in een glazen steel. Hierop is een schroefdop gesoldeerd, door de top van de steel eerst met waterstof-platina-chloride in te smeren. Op deze schroefdop wordt de kopercapillair met een wartel vastgeschroefd. Als pakking is ook hier een lood-antimoon-ringetje gebruikt.

2. 5 De manometer M.

De manometer *M* is excentrisch in een wijde glazen buis geplaatst, die als watermantel dienst doet. De manometer staat het dichtst bij de mantel aan de kant van de kathetometer, zodat de optische correctie zo klein mogelijk is. Voor het meten van drukken, die kleiner zijn dan één atmosfeer, wordt de ruimte boven het kwik vacuum gepompt, terwijl de laatste sporen lucht worden verwijderd door een kolfje met uitgegloeide kool, dat boven aan de manometer bevestigd is, in vloeibare lucht te plaatsen.

2. 6 De manometer M'.

Bij onze metingen kwamen geen drukken voor, die groter waren dan één atmosfeer. Om bij een ander onderzoek het toestel geschikt te maken voor metingen tot twee atmosferen is de manometer *M'* aangebracht. Bij enkele voorbereidende metingen is deze manometer ook wel gebruikt.

2. 7 De watercirculatie.

De volumenometer en de manometer M worden op constante temperatuur gehouden door een watercirculatie. Deze is op ongeveer dezelfde wijze geconstrueerd als bij Van Santen (proefschrift § 8 en 9). Het verschil met zijn opstelling bestaat hierin, dat bij ons de thermostaat hoog is opgesteld; van hieruit stroomt het water door de watermantels van de volumenometer en de manometer M . Vervolgens wordt het verzameld in een verzamelbakje en van daaruit omhoog gepompt naar de thermostaat. De slang, waarmee dit gebeurt, is voor een deel langs het grootste stuk van de kopercapillair geleid, die de volumenometer met het reservoir verbindt; deze zijn samen door een warmte-isolatie omgeven. De thermostaat is volgens hetzelfde principe gebouwd als die van Van Santen.

2. 8 De kwiktoevoer.

De toevoer van het kwik in de volumenometer en de manometer M is zo ingericht, dat het kwik geen kranen behoeft te passeren en slechts met glas in aanraking komt. Vet worden en verontreiniging van het kwik is op deze wijze uitgesloten, waardoor de onzekerheid in de capillaire depressie verdwijnt¹³⁾ en de meniscus een mooie vorm krijgt, zodat de inhoud ervan goed kan worden berekend. De volumenometer en de manometer M zijn door glasbuizen met een glazen bol B verbonden, die gedeeltelijk gevuld is met kwik. De druk van de lucht boven het kwik in deze bol kan zeer nauwkeurig geregeld worden met behulp van een stel regelkranen. Eén van deze kranen is verbonden met een luchtpomp en een andere met een cylinder met samengeperste lucht. Door de druk in de bol te veranderen kan het kwik in de verschillende halsjes van de volumenometer worden ingesteld. Met enige oefening is dit wel tot op één millimeter nauwkeurig te doen. Natuurlijk mag de instelling tijdens het meten niet veranderen ten gevolge van temperatuurschommelingen van de lucht in de bol. Daarom is het onderste gedeelte van het toestel in een grote ijzeren bak geplaatst, die met water gevuld is. De bol staat dan geheel onder water, evenals de verbindingsbuizen met de manometer M en de volumenometer. Door de grote warmtecapaciteit van dit bad ver-

andert de temperatuur ervan tijdens het meten niet merkbaar. Bovendien heeft deze bak met water het voordeel, dat het kwik in de verbindingsbuizen overal dezelfde temperatuur heeft, zodat voor dit gedeelte van de kwikkolom geen correctie voor de temperatuur behoeft te worden aangebracht. Natuurlijk moet het water in de bak van tijd tot tijd goed geroerd worden.

HOOFDSTUK III.

HET METEN EN BEREKENEN VAN DE TEMPERATUREN, DRUKKEN EN VOLUMINA.

3. 1 De temperaturen.

3.11 *De watermantels.* Zowel bij het meten van isothermen als bij het meten van het normaalvolume worden de volumemeter en de manometer M op constante temperatuur gehouden door de watercirculatie (zie 2.7). Voor de hoogte van deze constante temperatuur is ongeveer 20°C gekozen, daar bij deze temperatuur goede metingen over de viriaalcoëfficiënten van helium bekend zijn. De temperatuur wordt gemeten met thermometers, die in 0.02° verdeeld zijn, zodat nog 0.002° kon worden geschat. Deze thermometers zijn vergeleken met de standaardthermometer TLMG 97253, waarvan eerst nog het nulpunt gecontroleerd werd. Door de watermantel van de manometer M' stroomt leidingwater; bij een flinke stroomsterkte blijkt de temperatuur hiervan voldoende constant te zijn.

3.12 *De temperatuur van het reservoir.* Bij het meten van isothermen worden de temperatuurschommelingen van het bad berekend uit de dampdruk, die voortdurend gemeten wordt. De vraag, welke temperatuur aan de isotherm moet worden toegekend, wordt in 5.3 nader besproken.

Bij het meten van het normaalvolume (3.31) is het reservoir geplaatst in smeltend, gedestilleerd ijs, dat overgoten wordt met gedestilleerd water van ongeveer 1°C . De temperatuur van het reservoir is dan met ruim voldoende nauwkeurigheid 0°C .

3.13 *De temperatuur van de steel.* Daar bij het meten van isothermen de temperatuur van de steel niet dezelfde is op elke hoogte (een gedeelte staat in de vloeistof of vaste stof en de rest steekt daar boven uit), moet men een gemiddelde temperatuur van

de steel weten. Daar het volume van het gas, dat zich hierin bevindt, berekend wordt uit de formule

$$v_0 = 273 \frac{p v}{T}$$

(vgl. 3.314), gaat het hier, voor zover het de temperatuur betreft, om de waarde van $1/T$, gemiddeld over de lengte van de steel. Deze waarde kan bepaald worden met een hulpecapillair van Chappuis. Dit is een eenvoudige gasthermometer met constant volume, waarvan het reservoir de vorm heeft van een buis, die even lang is als de steel, waarvan men de temperatuur wil weten. De temperatuur, die deze thermometer aangeeft, is de gemiddelde waarde van $1/T$ en dit is juist de gezochte waarde, daar het verloop van de temperatuur over deze buis en de steel hetzelfde is. Bij ons toestel maakten we gebruik van twee zulke hulpecapillairen: één voor het onderste gedeelte van de steel en één voor het bovenste.

3.14 *De temperatuur van de kopercapillair en het kranenstelsel.* Zoals in 2.7 beschreven is, werd één van de slangen van de watercirculatie langs het grootste gedeelte van de kopercapillair geleid. Dit is het stuk, dat de volumemeter met het kranenstelsel verbindt. Het is met die slang en het reservoir van een thermometer in staniol en wol gewikkeld, waardoor de temperatuur van dit gedeelte van de capillair nauwkeurig genoeg bekend is. Het volume van het overige gedeelte van de capillair en van het kranenstelsel is zo klein (0.55 cm^3), dat het voldoende nauwkeurig is om de temperatuur hiervan gelijk te nemen aan de temperatuur van de omgeving. Deze wordt afgelezen op een thermometer, die tegen dit deel van de capillair hangt.

3.2 De drukken.

3.21 *Waarneming.* De menisci in de volumemeter en de manometers worden afgelezen met een kathetometer van de Société Genevoise. De nauwkeurigheid, waarmee de schaal hiervan geijkt is, bedraagt ongeveer 3μ . De volumemeter en de manometers zijn zodanig opgesteld, dat de toppen van de menisci bij gevulde watermantel allen met de kijkers van de kathetometer scherp en vrij van parallax gezien worden. De menisci worden verlicht met

4-volts lampjes, die op een transformator branden. De nauwkeurigheid, waarmee de plaats van een top kan worden bepaald, is 0.02 mm. Om uit deze waarnemingen de druk van het gas te berekenen, moeten de volgende correcties worden aangebracht:

- De optische correctie (zie 3.22),
- de correctie voor de dichtheid van het kwik (3.23),
- de correctie voor de capillaire depressie (3.24),
- de correctie voor de barometrische hoogtegradiënten (3.25) en
- de correctie voor het thermomoleculair drukverschil (3.26).

3.22 *De optische correctie.* Daar de volumemeter en de manometers in watermantels geplaatst zijn, is het mogelijk, dat door de breking van het licht de menisci niet op de juiste plaats gezien worden. De correcties, die hiervoor moeten worden aangebracht, zijn voor de manometers te verwaarlozen, daar deze aan de voorkant van de watermantels zijn geplaatst. Bij een onderzoek, dat hiernaar werd ingesteld, bleek de correctie minder dan 0.01 mm te bedragen. Voor de volumemeter is deze zogenaamde optische correctie belangrijk groter, omdat de halsjes, waarin het kwik staat, ongeveer 7 cm van de vensters van de volumemetermantel verwijderd zijn. De vensters bestaan uit planparallele glasplaten, die natuurlijk nooit zuiver vertikaal staan. De evenwijdige verschuiving, die een horizontale lichtstraal hierdoor ondervindt, zou nog wel te verwaarlozen zijn, maar men moet vooral rekening houden met de breking, die zo'n lichtstraal ondergaat bij de overgang van water naar lucht. Door de helling van de glasplaat te bepalen zou men de optische correctie kunnen berekenen, wat oorspronkelijk ook geschiedde. Beter is het echter om deze correctie experimenteel te bepalen. Dit is dan ook bij de definitieve metingen gebeurd en wel als volgt:

De watermantel van de volumemeter werd gevuld tot even onder de merkstreep, die op ieder halsje aangebracht is. Eén der kijkers van de kathetometer werd op deze merkstreep ingesteld, daarna werd in de mantel zoveel water bijgeschonken, dat de merkstreep juist onder water stond. Met de oculairmicrometer van de kijker werd nu de schijnbare verschuiving van deze merkstreep gemeten: deze verschuiving is de optische correctie.

3.23 *De correctie voor de dichtheid van het kwik.* Daar de

temperatuur van de volumenometer en de manometer M verschillend zijn, worden de kwikkolommen, die zich hierin bevinden, afzonderlijk herleid op 0°C . Voor de kubieke uitzettingscoëfficiënt is de waarde $\alpha_0^{20} = 0.0001818$ gebruikt (Van Santen, proefschrift blz. 53). De druk in mm kwik wordt gedeeld door 759.529, om deze in normaalatmosferen te berekenen. (1.2).

3.24 *De correctie voor de capillaire depressie.* De waarden voor de capillaire depressie zijn ontleend aan Schleiermacher-Delcroix¹⁴). De diameters van de halsjes en van die van de manometers zijn bekend. Om de capillaire depressie te kunnen bepalen moet ook de hoogte van de meniscus bekend zijn; daarom werden behalve de toppen ook steeds de randen van de menisci waargenomen. Daar de kijkers van de kathetometer waren ingesteld op de toppen van de menisci, was het niet mogelijk de randen geheel vrij van parallax waar te nemen. Voor de berekening van de capillaire depressie is de fout, die hierdoor kan ontstaan, echter te verwaarlozen. Bovendien is dit euvel grotendeels te verhelpen door de randen zoveel mogelijk aan de zijkant waar te nemen en daarbij een diafragma met kleine opening voor het objectief van de kijker te plaatsen.

3.25 *De correctie voor de barometrische hoogtegradient.* Bij het meten van isothermen moet men een correctie aanbrengen voor de barometrische hoogtegradient, om de druk van het gas in het reservoir uit te rekenen. Daar de dichtheid van het gas in de steel van het reservoir groter is dan in de volumenometer, is de druk van het gas in het reservoir ook groter dan die in de volumenometer. Het drukverschil in verschillende punten van de volumenometer kan, gezien de geringe dichtheid van het gas, volkomen verwaarloosd worden. In de steel van het reservoir is dit echter niet meer het geval. Om hier het drukverschil te berekenen moet de dichtheid van het gas in de steel bekend zijn. Uit de gemiddelde temperatuur van de steel (3.13) kan de gemiddelde dichtheid worden berekend. Zij deze d maal de normale dichtheid en zij de lengte van de steel l , dan is de correctie voor de barometrische hoogtegradient in de steel:

$$\Delta p = l \cdot d \cdot 1.7 \cdot 10^{-7} \text{ atmosfeer.}$$

Indien men gebruik maakt van de manometer M' , moet het

gewicht van de lucht, die de druk op M overbrengt, in rekening worden gebracht. De druk hiervan is bekend; dit is de druk, die M' aangeeft. De temperatuur van deze lucht is ook bekend (3.11), zodat alle gegevens voor deze correctie voorhanden zijn.

3.26 *De correctie voor het thermomoleculair drukverschil.* Deze correctie moet alleen worden aangebracht bij het meten van isothermen, niet bij het meten van het normaalvolume. Het thermomoleculair drukverschil is berekend uit de metingen van Schmidt. Voor de gebruikte capillairen geldt de formule:

$$\lim_{p \rightarrow \infty} p \Delta p = 1.01 \text{ (mm kwikdruk)}^2.$$

Voor drukken, die groter zijn dan 7 cm, wat bij ons steeds het geval was, mag de limietwaarde worden genomen. Achteraf is dit bevestigd door de berekeningen van Kistemaker (proefschrift blz. 65).

3.3 De volumina.

3.31 *Het totale normaalvolume.* 3.311 Vóór het meten van een isotherm moet eerst het normaalvolume van de totale hoeveelheid gas in het toestel worden gemeten. Indien tijdens het meten van isothermen het normaalvolume niet veranderd is, vormt een meting van het normaalvolume na het meten van een isotherm een welkome contrôle. Het is vaak mogelijk gebleken, meerdere isothermen of gedeelten hiervan met éénzelfde normaalvolume te meten. Bij het meten van het totale normaalvolume wordt het reservoir in smeltend gedestilleerd ijs geplaatst. Het kwik wordt in één der halsjes ingesteld; hiervoor wordt dat halsje gekozen, waarbij het gas een druk heeft, die zoveel mogelijk gelijk is aan één atmosfeer. Metingen in andere halsjes geven echter een contrôle, zowel op de normaalvolume-metingen als op de calibratiegegevens van de volumemeter. Daar de volumina van de bollen en de halsjes bekend zijn als functie van de temperatuur en de inwendige druk, is het volume van het gas in de volumemeter te berekenen. Hierbij moet nog een correctie worden aangebracht voor het volume van de meniscus. Deze is berekend uit de formule, die Taconis opgeeft (proefschrift, st. III).

3.312 Het normaalvolume van het gas in de volumemeter wordt berekend met de formule:

$$v_0 = \frac{pv}{1 + p B_{At^{\circ}C} - B_{A0^{\circ}C} + \alpha_A t (1 - p B_{At^{\circ}C} - B_{A0^{\circ}C})} \quad (3.1)$$

(Van Santen, proefschrift blz. 54).

De gebruikte waarden voor B_{At} zijn verkregen door de waarden van Van Santen¹⁵⁾ bij 0 en 20° C te interpoleren. Neemt men echter andere waarden, bijvoorbeeld die van Otto¹⁶⁾, dan is de invloed hiervan op v_0 minder dan 0.005 %, zodat de keuze van de waarden van B geen invloed heeft op onze isothermen. Dit komt, doordat de druk, waarbij het normaalvolume gemeten is, steeds ongeveer één atmosfeer bedraagt. De invloed van de tweede viriaalcoëfficiënt is het grootst in de termen $pB_{At} - B_{A0}$ en voor één atmosfeer is dit verschil gelijk aan $B_{At} - B_{A0}$, wat vrijwel dezelfde waarde heeft bij alle onderzoekers.

Welke waarde men kiest voor α_A , heeft evenmin invloed (zie 5. 31).

3.313 Voor de berekening van het normaalvolume van het gas in het reservoir is ook form. (3.1) gebruikt. Deze heeft nu echter een eenvoudiger gedaante, omdat de temperatuur van het reservoir 0° C is:

$$v_0 = \frac{pv}{1 + (p - 1) B_{A0}} \quad (3.2)$$

3.314 Bij de berekening van het normaalvolume van het gas in de schadelijke ruimte kan de invloed van de tweede viriaalcoëfficiënt worden verwaarloosd. Deze volumina zijn derhalve berekend met de formule:

$$v_0 = \frac{pv}{1 + \alpha_A t} \quad (3.3)$$

Als het reservoir vóór het meten van een isotherm losgekoppeld is om de cryostaat met vloeibaar helium te vullen, is het gas in het kranenstelsel verloren gegaan; deze hoeveelheid wordt met form. (3.3) berekend en moet van het totale normaalvolume, dat van tevoren gemeten is, worden afgetrokken.

3.32 *Het normaalvolume van het gas in het reservoir bij het meten van isothermen.* Bij het meten van isothermen wordt het normaalvolume van het gas, dat zich in de volumenometer en in

de schadelijke ruimten bevindt, op dezelfde manier gemeten als bij de normaalvolume-metingen (zie 3.31). Dit wordt van het totale normaalvolume afgetrokken; het verschil is het normaalvolume van het gas in het reservoir. Noemt men dit laatste v_0 en het volume van het reservoir v , dan is het volume van het gas in het reservoir, uitgedrukt in A m a g a t-eenheden:

$$v_A = \frac{v}{v_0}, \text{ terwijl } d_A = \frac{v_0}{v}.$$

3. 4 De keuze van het volume van het reservoir.

In 3.32 is uiteengezet, hoe het normaalvolume van het gas in het reservoir gevonden wordt uit het verschil van het totale normaalvolume en het normaalvolume van het gas, dat zich niet in het reservoir bevindt. Naarmate dit verschil kleiner is ten opzichte van het totale normaalvolume, is de relatieve fout groter. Deze fout is zo klein mogelijk als het kwik in de volumemeter in het hoogste halsje ingesteld is; nagenoeg al het gas bevindt zich dan in het reservoir. Het volume van het reservoir is nu zo gekozen, dat zich ongeveer de helft van de totale hoeveelheid gas in het reservoir bevindt, wanneer het kwik in op één na het onderste halsje van de volumemeter is ingesteld. Omdat men natuurlijk niet voor elke temperatuur een ander reservoir kan nemen, zijn de volumina ervan zo gekozen, dat aan de genoemde voorwaarde voldaan is voor een gemiddelde temperatuur van elk der gemeten gebieden (2.2).

HOOFDSTUK IV.

DE METINGEN.

4. 1 Het temperatuurgebied van vloeibaar helium.

Voor de eerste metingen werd een normaalvolume gebruikt van ongeveer 1200 cm^3 . Hiermee werden bij 4.2° K de vier punten met de grootste dichtheid gemeten. Daarna werd het normaalvolume zoveel verminderd, dat de grootste dichtheid, die met dit nieuwe normaalvolume te meten was, ongeveer samenviel met de kleinste dichtheid, die met het eerste normaalvolume was gemeten. Dit nieuwe normaalvolume werd na afloop nauwkeurig gemeten volgens de gewone methode. Door bij het verminderen van het normaalvolume één der kraantjes tussen volumemeter en reservoir te sluiten, kan men meten, hoeveel het normaalvolume kleiner is geworden. Dit, zowel als het samenvallen van de twee punten van de isotherm, geeft een controle op de metingen van de isotherm en het normaalvolume. Deze methode is ook bij de latere metingen steeds gevolgd.

Door met nog andere normaalvolumina te werken werden de andere punten van deze en lagere temperaturen gemeten. De laagste temperatuur, waarbij metingen zijn gedaan, is 2.050° K . De hieruit berekende waarde van B (C kon niet bepaald worden) is niet erg betrouwbaar, omdat de dichtheden slechts verspreid zijn over 0.4 A m a g a t -eenheden. Een poging om met een kleiner normaalvolume bij deze temperatuur ook punten met kleinere dichtheid te meten mislukte, omdat de druk niet nauwkeurig genoeg kon worden bepaald. Bij de definitieve metingen en berekeningen zijn deze punten niet beschouwd.

4. 2 Het temperatuurgebied van vloeibare waterstof.

Het doel van deze metingen was het bepalen van de tweede viriaalcoëfficiënt van helium. (De reden wordt in 9.13 nader

uiteengezet). Het dichtheidsgebied, waarin moet worden gemeten, moet zo gekozen worden, dat de invloed van de derde viriaalcoëfficiënt of te verwaarlozen is, of zo klein is, dat die invloed binnen de grenzen der experimentele nauwkeurigheid bekend is. Uit de *adopted values* *) (*Helium*, 2.26) blijkt, dat in het temperatuurgebied van 10 tot 20° K, $C \approx 10^{-6}$. Stellen we als eis, dat de term $|Cd_A^2|$ in form. (1.3) niet veel groter dan 0.0001 mag zijn, dan zijn de grootst toelaatbare dichtheden ongeveer 10 A m a g a t-eenheden.

Bij de berekening van de voorlopige metingen bleek er een systematisch verschil te bestaan tussen de temperatuur, berekend uit de waarneming van de dampspanning van het bad en die, welke berekend werd uit de isotherm zelf (zie 5.3). De eerste was ongeveer 0.1° K lager dan de laatste. Dit verschil kan kwalitatief verklaard worden uit het feit, dat de manometer niet direct met de kap van de cryostaat was verbonden, zoals dat bij de metingen in vloeibaar helium het geval was, maar aangesloten was aan de zuigleiding. Hierdoor zal de gemeten druk kleiner zijn dan de dampdruk van de vloeistof, maar het was ons niet mogelijk deze fout, die 0.5 cm kwikdruk zou moeten bedragen, door quantitative berekening volledig te verklaren. In het temperatuurgebied van vloeibaar helium waren deze verschillen kleiner dan 0.03°.

Om uit te maken, of de fout mogelijk in het meten van de isothermen schulde, werd bij de definitieve meting een weerstandsthermometer in de cryostaat geplaatst, naast het reservoir. Ook werd tijdens deze metingen de dampdruk weer steeds gemeten. De temperaturen van de weerstandsthermometer waren over het hele temperatuurgebied 0.04° hoger dan die, welke uit de isotherm berekend waren. Ook nu waren de temperaturen, berekend uit de dampdrukken, weer 0.1° lager. Dit wijst erop, dat deze laatste temperaturen, wat betreft hun absolute waarden, onbetrouwbaar zijn.

Dat de weerstandsthermometer een hogere temperatuur aanwees, kon verklaard worden uit het feit, dat de ijking meer dan

*) Aldus zullen korthedshalve de gemiddelde waarden van de viriaalcoëfficiënten worden aangeduid, die Keesom opstelde voor verdere berekeningen.

vijf jaar oud was. Een nader onderzoek van de weerstand van deze thermometer bij 0°C wees op de juistheid van deze veronderstelling, zodat mag worden aangenomen, dat de temperatuur, berekend uit de isotherm, de juiste is.

4. 3 Het temperatuurgebied van vaste waterstof.

Uit voorlopige metingen bleek, dat bij de laagst bereikbare temperatuur voor de insteltijd van het eerste punt ruim twee uur moet worden gerekend. Dit werd onderzocht door een bepaald punt in te stellen en dit elk half uur te meten. De oorzaak hiervan moet gezocht worden in de langzame warmteoverdracht tussen de vaste waterstof en het gas in het reservoir. Hierdoor neemt dit laatste slechts langzaam de temperatuur van de vaste waterstof aan. Is het eerste punt eenmaal gemeten, dan kan verder in het gewone tempo worden doorgewerkt (één punt per half uur), mits daarbij de dichtheid van het gas in het reservoir steeds verkleind wordt. Doet men het omgekeerde, dan brengt men om een nieuw punt in te stellen warm gas in het reservoir, waardoor het evenwicht verstoord wordt en men weer enkele uren moet wachten voor dit hersteld is.

Een moeilijkheid, die zich verder bij deze metingen voordeed, was het bepalen van de temperatuurverschillen tussen de punten van één isotherm. Om deze te bepalen werd de dampspanning gemeten met een oculairmicrometer. Door de geringe helling van de dampspanningskromme in dit temperatuurgebied konden de temperatuurverschillen slechts tot op 0.005° nauwkeurig worden berekend. Hierdoor zijn de producten pv_A slechts met een relatieve nauwkeurigheid van 1 op 1000 bekend. Dit is de reden, dat er in de uitkomsten een decimaal minder is opgegeven dan bij de overige metingen.

In verband met het lange nalopen van het gas in het reservoir was het ook nog de vraag, welke temperatuur aan een punt moest worden toegekend. Bij de voorlopige metingen was gebleken, dat, als de dampspanning van de vaste waterstof iets veranderde, de gevolgen hiervan zich pas twee à drie minuten later deden gelden in het toestel. Daarom werd bij de definitieve metingen de dampspanning niet alleen tegelijkertijd met het punt zelf gemeten,

maar ook drie minuten van tevoren. Dat deze kwestie van veel belang is, blijkt uit het volgende:

Uit de gemeten punten werden de viriaalcoëfficiënten berekend

- met de temperaturen ongeveer één minuut voor het meten,
- met de temperaturen drie minuten voor het meten van elk punt.

De uitkomsten zijn:

<i>a.</i>	$T = 9.61^{\circ}\text{K}$	<i>b.</i>	$T = 9.62^{\circ}\text{K}$
	$A_A = 0.03516$		$A_A = 0.03521$
	$B = -1.00 \cdot 10^{-3}$		$B = -1.12 \cdot 10^{-3}$

In verband met hetgeen in het voorafgaande gezegd is, leek de rekenmethode *b* ons de meest juiste. Hiervoor pleit ook nog het volgende:

Eén der punten, namelijk dat bij de dichtheid 11.56, werd tweemaal gemeten (zie tabel III). Het verschil tussen de producten pv_A is kleiner dan de nauwkeurigheid. Het verschil in temperatuur tussen deze punten bedroeg tijdens het meten 0.024° , terwijl drie minuten vóór het meten dit temperatuurverschil 0.002° was, dus minder dan de nauwkeurigheid. Mede om deze reden is de methode *b* aangehouden.

HOOFDSTUK V.

HET BEREKENEN VAN DE VIRIAALCOEFFICIENTEN EN DE TEMPERATUUR VAN DE ISOTHERM.

5.1 Het herleiden van de punten op één temperatuur.

Gedurende het meten van een isotherm moet bij ieder punt de temperatuur van het reservoir gemeten worden, daar de verschillende punten in het algemeen niet precies dezelfde temperatuur hebben. De verschillende producten pv_A van een isotherm moeten nu eerst herleid worden op één gemiddelde temperatuur. Deze herleiding vindt plaats bij constante dichtheid en de daarvoor gebruikte formule is als volgt af te leiden:

De toestandsvergelijking (1.3) wordt geschreven in de vorm

$$pv_A = A_A + B_A d_A + C_A d_A^2 + D_A d_A^4, \quad (5.1)$$

waarin

$$B_A = A_A B, \quad C_A = A_A C \quad \text{en} \quad D_A = A_A D. \quad (5.2)$$

De correctie, die men moet aanbrengen, is nu

$$\begin{aligned} \Delta pv_A &= \Delta A_A + \Delta B_A d_A + \Delta C_A d_A^2 + \Delta D_A d_A^4 = \\ &= A_{A_0} \alpha_A \cdot \Delta T + \Delta B_A \cdot d_A + \Delta C_A \cdot d_A^2 + \Delta D_A \cdot d_A^4. \end{aligned}$$

Bij de kleine temperatuurverschillen, waarom het hier gaat, kunnen de twee laatste termen worden verwaarloosd.

Daar de viriaalcoëfficiënten slechts van de temperatuur afhangen, is

$$\Delta B_A = \frac{dB_A}{dT} \cdot \Delta T.$$

$\frac{dB_A}{dT}$ wordt voor het temperatuurgebied van vloeibaar helium gevonden uit de formule

$$B \cdot 10^3 = 0.456 - \frac{16.233}{T}, \quad (5.3)$$

die ontleend is aan Keesom (*Helium*, form. 2.10). Hieruit volgt

$$B_A = A_{A_0} \alpha_A (0.456 T - 16.233) \cdot 10^{-3}$$

en $\frac{dB_A}{dT} = 0.167 \cdot 10^{-5}$.

Dit geeft voor de correctie in het temperatuurgebied van vloeibaar helium

$$\Delta p v_A = (0.00366 + 0.167 \cdot 10^{-5} d_A) \cdot \Delta T. \quad (5.4)$$

De overeenkomstige formule, geldig van 10 tot 20° K, luidt:

$$\Delta p v_A = (0.00366 + 0.34 \cdot 10^{-5}) \cdot \Delta T.$$

Aanvankelijk werd de correctie aangebracht met een waarde voor $\frac{dB}{dT}$, die berekend was uit de metingen van Keesom en K r a a k. Hierna werden voorlopige waarden voor de viriaalcoëfficiënten berekend en daaruit werd een nieuwe waarde voor $\frac{dB_A}{dT}$ bepaald. Uit de hiermee opnieuw gecorrigeerde waarden voor $p v_A$ werden de definitieve waarden voor de viriaalcoëfficiënten berekend, die onder anderen aanleiding gaven tot het opstellen van form. (5.3). De laatst aangebrachte correcties zijn dezelfde als die, welke uit (5.4) berekend worden, zodat nog eens heen en weer rekenen niet meer nodig was.

5.2 Het berekenen van de viriaalcoëfficiënten.

5.21 Voor de berekening der viriaalcoëfficiënten gaan we uit van de vergelijking (5.1). Hiervan worden met de methode der kleinste kwadraten de coëfficiënten A_A , B_A , C_A en D_A berekend. Uit de formules (5.2) volgen dan de waarden voor B , C en D .

5.22 Bij de isothermen in het temperatuurgebied van vaste en vloeibare waterstof behoeven alleen de eerste twee viriaalcoëfficiënten te worden berekend. Voor dichtheden van ongeveer 10 A m a g a t-eenheden moet dan echter rekening worden gehouden met de invloed van de derde viriaalcoëfficiënt C (zie 4.2). We schrijven daartoe de vergelijking (5.1) in de vorm

$$p v_A - C_A d_A^2 = A_A + B_A d_A, \quad (5.5)$$

waarbij de term $C_A d_A^2$ als een correctieterm wordt beschouwd. De gebruikte waarden van C_A zijn berekend uit de *adopted values* van C . Uit de aldus „gecorrigeerde” waarden worden A_A en B_A berekend.

5.3 De temperatuur van de isotherm.

5.31 De temperatuur van de isotherm wordt berekend uit de waarde van A_A met gebruikmaking van form. (1.4). De waarde voor A_{A_0} is ontleend aan Van Santen¹⁵⁾ (zie ook proefschrift blz. 67), de waarde voor α_A aan Keesom, Van der Horst en Taconis¹⁷⁾. Hieruit volgt voor $A_{A_0} \alpha_A$ de waarde 0.00365923. Neemt men de *adopted values* van Keesom, dan vindt men $A_{A_0} \alpha_A = 0.0036591$, wat in de verdere berekeningen geen verschillen geeft.

5.32 Het is niet juist, de temperatuur van de isotherm te berekenen uit de dampdruk van het bad of te meten met een weerstandsthermometer, met de bedoeling om hieruit A_A te berekenen. In de eerste plaats heeft de temperatuur en dus de daaruit berekende waarde voor A_A een grotere relatieve fout dan de producten pv_A ; in de tweede plaats heeft een eventuele fout in de dampspanningskromme of in de ijking van de thermometer een systematische fout in de berekening der viriaalcoëfficiënten ten gevolge. Wel kunnen op deze manier de temperatuurverschillen tussen de punten van één isotherm worden berekend.

5.4 De metingen van Keesom en Kraak¹²⁾.

De viriaalcoëfficiënten, meegedeeld in Commun. No. 234e, waren berekend volgens de (hierboven als onjuist gequalificeerde) methode met inachtneming van de waarde voor A_A , berekend uit de temperatuur van het bad. Omdat na die tijd nieuwe metingen over de dampspanningskromme waren gedaan¹⁸⁾, was het nodig de berekening van de viriaalcoëfficiënten uit deze waarden voor pv_A te herhalen.

De in Commun. No. 234e meegedeelde waarden bij 4.224 en 2.581° K (temperatuurschaal 1932) werden vervolgens herleid op resp. 4.245 en 2.610° K (temperatuurschaal 1937), waarna de overeenstemming met onze waarden bevredigend bleek te zijn (tabel I, K. K.).

HOOFDSTUK VI.

DE UITKOMSTEN.

6. 1 De isothermen.

De uit de metingen berekende waarden voor pv_A zijn samengevat in de tabellen I¹⁹⁾, II en III (zie ook fig. 3).

TABEL I.

Isothermen van helium in het temperatuurgebied van
vloeibaar helium.

	d_A	pv_A	$pv_A (W-B) \cdot 10^6$	
$T = 4.245$	9.181	0.015050	- 3	
$A_A = 0.015533$	10.664	0.014999	+ 24	
	12.619	0.014875	+ 2	K. K.
	12.770	0.014877	+ 12	
	16.716	0.014658	0	K. K.
	19.963	0.014491	+ 3	K. K.
	23.813	0.014289	+ 2	
	24.303	0.014253	- 7	K. K.
	24.319	0.014255	- 4	K. K.
	28.399	0.014038	- 9	
	29.689	0.013984	+ 5	
	33.874	0.013752	- 8	
	39.235	0.013485	+ 4	
	46.530	0.013111	+ 9	
	46.555	0.013090	- 11	
	63.408	0.012235	- 2	
	73.064	0.011764	+ 2	
	85.569	0.011144	- 1	

TABEL I. (vervolg).

	d_A	pv_A	$pv_A(W-B) \cdot 10^6$	
$T = 3.721$ $A_A = 0.013617$	9.744	0.013066	- 28	
	13.129	0.012935	+ 23	
	19.288	0.012578	- 2	
	21.782	0.012446	+ 7	
	24.963	0.012276	+ 5	
	43.377	0.011255	- 7	
	50.394	0.010879	+ 5	
$T = 3.105$ $A_A = 0.011362$	7.416	0.010957	+ 3	K. K.
	9.356	0.010841	- 4	K. K.
	10.771	0.010764	- 1	K. K.
	12.531	0.010666	+ 2	K. K.
	24.562	0.009959	0	K. K.
$T = 2.610$ $A_A = 0.009552$	4.039	0.009353	+ 13	
	4.040	0.009332	- 8	
	5.888	0.009251	+ 12	
	6.817	0.009184	- 3	
	8.023	0.009110	- 8	K. K.
	8.456	0.009104	+ 11	
	9.631	0.009031	+ 7	
	9.781	0.009019	+ 4	
	11.079	0.008918	- 19	
	11.101	0.008922	- 13	K. K.
	11.412	0.008919	+ 2	
	11.415	0.008925	+ 8	
	12.319	0.008879	+ 17	
	12.967	0.008823	+ 2	
	12.974	0.008817	- 4	
	13.170	0.008799	- 10	
	13.174	0.008784	- 25	
13.926	0.008784	+ 2		

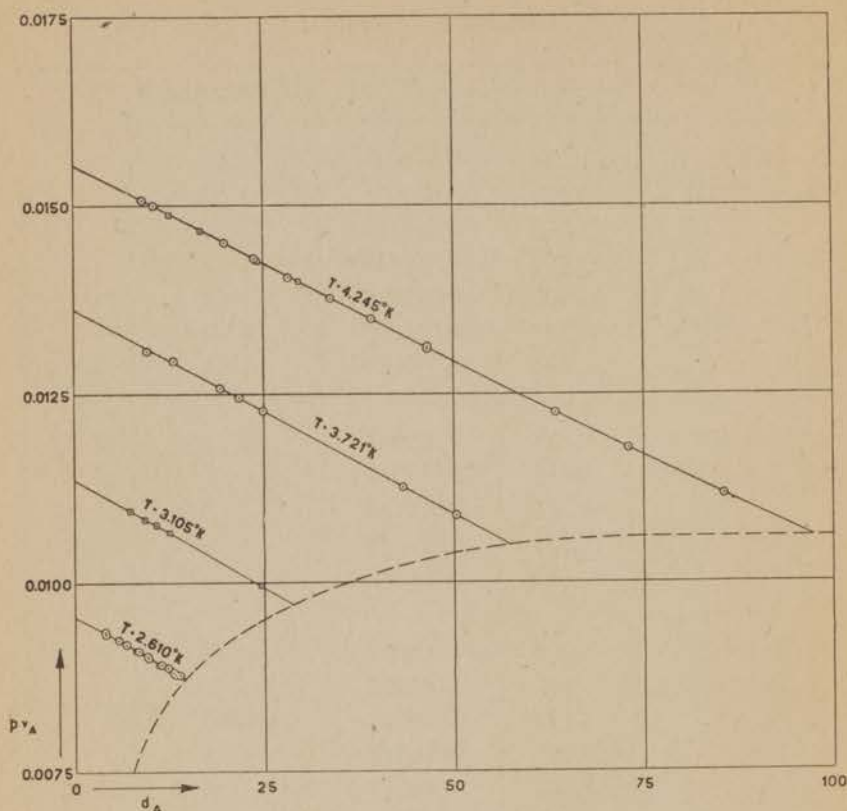


Fig. 3a.

Isothermen van helium in het temperatuurgebied van vloeibaar helium.

□ Keesom en Kraak.

○ Keesom en Walstra.

De gestreepte lijn is de grens tussen de gas- en de vloeistoestand.

In tabel II en III wordt onder $pv_A (W-B)$ verstaan de waarden van $pv_A - C_A d_A^2$ verminderd met de waarden, die voor de opgegeven dichtheden volgen uit form. (1.3).

6.2 De viriaalcoëfficiënten.

De waarden van de viriaalcoëfficiënten, die uit de tabellen I, II en III berekend werden, zijn samengevat in tabel IV. Hierin zijn onder de stippellijn tevens opgenomen de waarden van B , die berekend zijn uit enkele voorlopige metingen.

TABEL II.

Isothermen van helium in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof.

	d_A	pv_A	$pv_A (W-B) \cdot 10^6$
$T = 20.479$ $A_A = 0.074936$	5.399	0.074903	- 18
	6.746	0.074929	+ 12
	7.825	0.074909	- 6
	8.817	0.074914	+ 1
	9.773	0.074939	+ 27
	12.769	0.074889	- 17
$T = 18.041$ $A_A = 0.066016$	5.689	0.065953	0
	6.975	0.065946	+ 6
	8.236	0.065930	+ 4
	8.869	0.065912	- 8
	10.104	0.065898	- 9
12.834	0.065886	+ 6	
$T = 16.049$ $A_A = 0.058726$	5.943	0.058620	- 3
	7.172	0.058616	+ 13
	8.601	0.058566	- 12
	9.152	0.058558	- 12
	10.380	0.058565	+ 16
	12.898	0.058506	- 3
$T = 14.447$ $A_A = 0.052866$	6.160	0.052690	- 32
	7.339	0.052708	+ 13
	8.922	0.052685	+ 26
	8.929	0.052685	+ 26
	9.161	0.052650	- 3
	9.163	0.052650	- 3
	10.622	0.052607	- 14
	12.944	0.052570	+ 1
13.265	0.052550	- 11	

Wat de nauwkeurigheid van B betreft, merken we op, dat deze in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof ongeveer $0.02 \cdot 10^{-3}$ bedraagt; in dat van vaste waterstof 15%; van 4.425 tot 3.105°K 1 tot 2% en bij 2.610°K 10%. De nauwkeurigheid

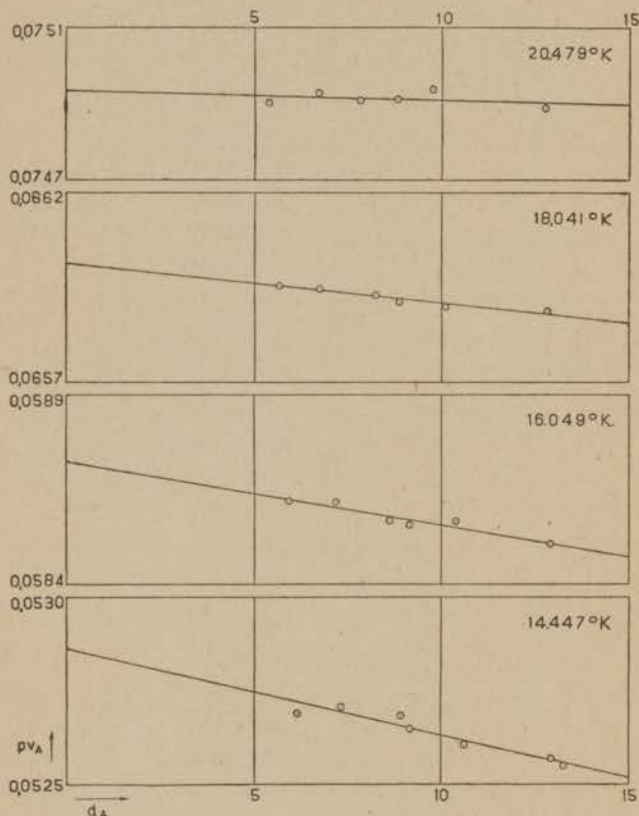


Fig. 3b.

Isothermen van helium in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof.

van C zal ongeveer 10% zijn, uitgezonderd de waarde bij 2.610°K . Een en ander wordt in 9.1, 9.2 en 9.3 nader besproken.

6.3 De tweede viriaalcoëfficiënt.

Pogingen om de tweede viriaalcoëfficiënt door een formule als functie van de temperatuur voor te stellen hebben tot de volgende

resultaten geleid: Naar aanleiding van de voorlopige metingen en berekeningen²⁰⁾ stelden we de volgende formule op:

$$B \cdot 10^3 = 0.494 - \frac{16.38}{T} . \quad (6.1)$$

Deze werd door Keesom (*Helium*, form. 2.10) gewijzigd in

$$B \cdot 10^3 = 0.456 - \frac{16.233}{T} , \quad (6.2)$$

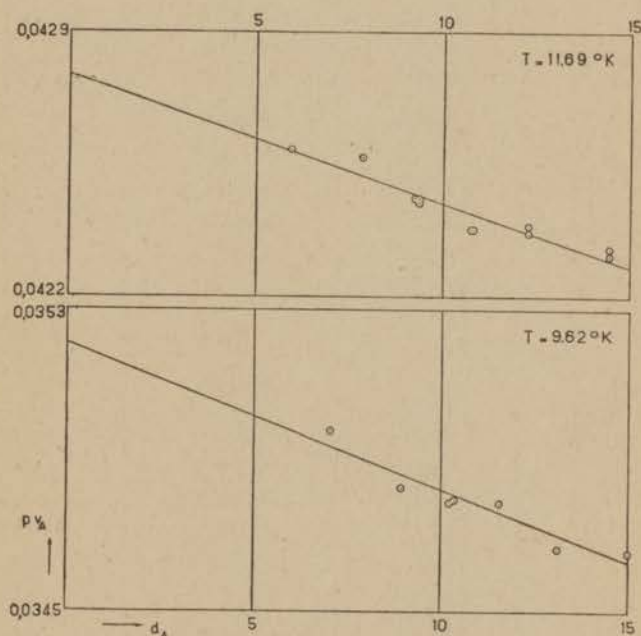


Fig. 3c.

Isothermen van helium in het temperatuurgebied van vaste waterstof.

welke beter aansluit bij de definitieve uitkomsten. Deze formules zijn echter niet geschikt om het verloop van B bij hogere temperaturen weer te geven. Dit blijkt, als men de formules (6.1) en (6.2) vergelijkt met een soortgelijke formule, die we opstelden voor de waarden in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof:

$$B \cdot 10^3 = 0.926 - \frac{19.79}{T} . \quad (6.3)$$

TABEL III.

Isothermen van helium in het temperatuurgebied van
vaste waterstof.

	d_A	pv_A	$pv_A (W-B) \cdot 10^5$
$T = 11.69$ $A_A = 0.04279$	5.943	0.04259	+ 1
	5.944	0.04259	+ 1
	7.842	0.04257	+ 5
	9.239	0.04246	- 1
	9.313	0.04246	- 1
	9.313	0.04245	- 2
	10.573	0.04238	- 5
	10.579	0.04238	- 4
	12.267	0.04237	0
	12.268	0.04239	+ 1
	14.431	0.04231	+ 1
14.432	0.04233	+ 3	
$T = 9.62$ $A_A = 0.03521$	7.042	0.03498	+ 4
	8.922	0.03483	- 4
	10.220	0.03479	- 2
	10.349	0.03480	- 1
	11.555	0.03479	+ 3
	11.556	0.03479	+ 3
	13.110	0.03467	- 4
	15.024	0.03466	+ 3

De getallen in deze formule zijn geheel verschillend van die in de eerste twee formules. Uit tabel V blijkt, dat form. (6.3) vrij goed geëxtrapoleerd kan worden tot ongeveer 9° K.

Het blijkt niet goed mogelijk een formule van deze gedaante op te stellen, die geldig is van 3 tot 20° K. Bij een poging om dit te doen bleken de verschillen tussen de waarden, die de formule geeft en de gemeten waarden systematisch te verlopen als functie van de temperatuur. De bedoelde formule is:

$$B \cdot 10^3 = 0.7799 - \frac{17.396}{T} \quad (6.4)$$

TABEL IV.

Viriaalcoëfficiënten van helium.

T	A_A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	$D \cdot 10^9$	$B \text{ cm}^3/\text{mol.}$
20.479	0.074936	- 0.043			- 0.96
18.041	0.066016	- 0.173			- 3.88
16.049	0.058726	- 0.300			- 6.73
14.447	0.052866	- 0.448			- 10.0
11.69	0.04279	- 0.80			- 18
9.62	0.03521	- 1.12			- 25
4.245	0.015533	- 3.366	- 0.260	+ 0.14	- 75.49
3.721	0.013617	- 3.918	- 1.55		- 87.9
3.105	0.011362	- 4.77	- 10.5		- 107
2.610	0.009552	- 5.28	- 48		- 118
<hr/>					
2.647	0.009685	- 5.70			- 128
2.050	0.007501	- 8.0			- 180

De formule, die Keesom opstelde, geldig van 5 tot 60° K (*Helium*, form. 2.11),

$$B \cdot 10^3 = 0.6824 - \frac{17.244}{T}, \quad (6.5)$$

vertoont evenals die van Kistemaker (zie 9.22),

$$B \cdot 10^3 = 0.6804 - \frac{17.108}{T}, \quad (6.6)$$

ten opzichte van onze waarden dezelfde systematische verschillen.

We hebben daarom een formule opgesteld met drie termen:

$$B \cdot 10^3 = 0.8873 - \frac{19.476}{T} + \frac{5.93}{T^2}. \quad (6.7)$$

Ook nu is de aansluiting bij de experimentele waarden nog niet ideaal, maar de formule is wel nauwkeurig genoeg om berekeningen uit te voeren, waarvoor de afgeleiden van B bekend moeten zijn.

De verschillen tussen de formules (6.1) tot en met (6.7) en onze experimentele waarden zijn samengevat in tabel V. De waarden bij 2.610° K en die, afkomstig van de voorlopige metingen, zijn

in deze tabel buiten beschouwing gelaten, daar de verschillen hier te groot werden.

TABEL V.

T	B (Waarg.-Form.) $\cdot 10^6$						
	(6.1)	(6.2)	(6.3)	(6.4)	(6.5)	(6.6)	(6.7)
20.479			- 3	+ 27	+ 117	+ 112	+ 7
18.041			- 2	+ 11	+ 100	+ 95	+ 1
16.049			+ 7	+ 4	+ 92	+ 86	+ 3
14.447			- 4	- 24	+ 63	+ 56	- 16
11.69			- 30	- 93	- 7	- 17	- 65
9.62			+ 10	- 91	- 10	- 22	- 46
4.245	- 1	+ 2		- 48	+ 14	- 16	+ 6
3.721	- 10	- 12		- 23	+ 33	- 1	0
3.105	+ 11	+ 2		+ 53	+ 100	+ 49	0
Boyle-punt			21.37	22.31	25.27	25.14	21.64

TABEL VI.

Gemiddelde waarden voor de tweede viriaalcoëfficiënt van helium (form. 6.7).

T	$B \cdot 10^3$		T	$B \cdot 10^3$	
	form. (6.7)	<i>ad. val.</i>		form. (6.7)	<i>ad. val.</i>
2.6	- 6.59	- 5.30	8	- 1.454	- 1.47
3.0	- 4.946	- 4.87	10	- 1.001	- 1.04
3.1	- 4.778	- 4.73	12	- 0.694	- 0.755
3.3	- 4.470		14	- 0.474	- 0.549
3.5	- 4.193	- 4.19	16	- 0.307	- 0.395
4.0	- 3.611	- 3.61	18	- 0.177	- 0.276
4.5	- 3.148	- 3.14	20	- 0.072	- 0.180
5.0	- 2.771	- 2.77	22	+ 0.010	- 0.101
6.0	- 2.194	- 2.19	30	+ 0.245	+ 0.108

In de onderste regel van tabel V is de temperatuur opgegeven, waarvoor de tweede viriaalcoëfficiënt nul is. Bij de formules (6.3), (6.4) en (6.7) is deze verkregen door extrapolatie.

De gemiddelde waarden, die volgen uit form. (6.7), zijn samengevat in tabel VI. Ter vergelijking zijn ook de *adopted values* opgenomen (*Helium* table 2.14).

HOOFDSTUK VII.

DE RECHTLIJNIGE DIAMETER VAN HELIUM.

7. 1 De eerste bepaling.

De eerste bepaling van de rechte lijnige diameter van helium is gedaan door Mathias, Crommelin, Kamerlingh Onnes en Swallow²¹). Voor de temperaturen beneden het normale kookpunt van helium maakten zij gebruik van de metingen van Kamerlingh Onnes en Boks over de dichtheid van vloeibaar helium¹¹), terwijl de dichtheden van de verzadigde damp berekend werden uit de isothermen van helium, eveneens gemeten door Kamerlingh Onnes en Boks¹¹). In het temperatuurgebied boven het normale kookpunt verrichtten zij zelf metingen. De uitkomst werd samengevat in de formule

$$\frac{1}{2} (\rho_{vl.} + \rho_{damp.}) = 0.07844 - 0.0017616 T.$$

Voor de kritische temperatuur 5.19° K nemend, berekenden zij hieruit de kritische dichtheid:

$$\rho_{kr.} = 0.06930 \text{ gr/cm}^3$$

en de kritische coëfficiënt:

$$\frac{R T_{kr.} \rho_{kr.}}{p_{kr.}} = 3.270.$$

7. 2 De nieuwe berekening.

7.21 Uit de metingen van isopyknen van helium²²) volgen waarden voor de dichtheid van de vloeistof, die 0.3 % kleiner zijn dan die welke door Kamerlingh Onnes en Boks worden opgegeven. Daarom zijn deze waarden met 0.15 % verminderd.

7.22 Uit onze isothermen is de dichtheid van de verzadigde

damp opnieuw berekend, door in de form. (1.3) de waarde voor de viriaalcoëfficiënten en die van de dampspanning bij de gemeten temperaturen te substitueren. Daar $v_A = 1/d_A$, kan uit de derdegraadsvergelijking (bij 4.245° K een vijfdegraadsvergelijking), die dan ontstaat, d_A worden berekend. De dichtheid in gr/cm³ (ρ) wordt verkregen door de dichtheid in Amagat-eenheden met de normale dichtheid van helium, $0.178467 \cdot 10^{-3}$ (zie 1.2), te vermenigvuldigen.

7.23 De gegevens, die aldus worden verkregen, zijn samengevat in tabel VII. De in deze tabel ontbrekende waarden zijn grafisch

TABEL VII.

T	$\rho_{vl.}$	ρ_{damp}	
4.71	0.1139	0.02699	M. C. KO. S.
4.59	0.1165	0.02389	M. C. KO. S.
4.25	0.1253	0.01637	M. C. KO. S.
4.245		0.01729	K. W.
4.24	0.1245		KO. B.
3.91	0.1301		KO. B.
3.72		0.01024	K. W.
3.27	0.1384		KO. B.
3.105		0.00416	K. W.
2.61		0.00263	K. W.
2.47	0.1446		KO. B.
2.47	0.1447		KO. B.

geïnterpoleerd. Voor ρ_{damp} bij 2.46° K is een waarde gevonden door gebruik te maken van de proefmeting bij 2.050° K. Wanneer men deze waarden invult krijgt men tabel VIII.

De formule voor de rechte lijnige diameter (berekend volgens de methode der kleinste kwadraten) wordt nu:

$$\frac{1}{2} (d_{A\ vl.} + d_{A\ damp}) = 430.46 - 7.862 T,$$

of

$$\frac{1}{2} (\rho_{vl.} + \rho_{damp}) = 0.076823 - 0.0014031 T.$$

TABEL VIII.

T	$d_{A \text{ vl.}}$	$d_{A \text{ damp}}$	$\frac{1}{2} (d_{A \text{ vl.}} + d_{A \text{ damp}})$	
			ber.	ber.-gem.
4.71	638.2	151.2	394.7	+ 1.3
4.59	652.8	133.9	393.3	- 1.1
4.25	702.1	91.7	396.9	- 0.1
4.245	697.5	96.90	397.2	+ 0.1
4.24	697.6	96.2	396.9	- 0.2
3.91	729.3	69.9	399.4	- 0.1
3.72	744.8	57.40	401.1	- 0.1
3.27	775.5	34.9	405.2	+ 0.4
3.105	784.3	28.25	406.3	+ 0.3
2.61	805.1	14.76	409.9	0.0
2.47	810.2	11.6	410.9	- 0.1
2.47	810.5	11.6	411.1	+ 0.1

Neemt men voor de kritische temperatuur van helium 5.20°K , dan volgt hieruit voor de kritische dichtheid:

$$d_{A \text{ kr.}} = 389.6 \quad \text{of} \quad \rho_{\text{kr.}} = 0.06953 \text{ gr/cm}^3.$$

De kritische coëfficiënt wordt dan:

$$\frac{R T_{\text{kr.}} \rho_{\text{kr.}}}{p_{\text{kr.}}} = 3.283.$$

7.24 De door ons berekende rechtlijnige diameter vertoont kleine verschillen met die van Mathias, Crommelin, Kamerlingh Onnes en Swallow. Bij 2.5°K is het verschil 1%; bij hogere temperaturen wordt het kleiner. Dit was te verwachten, omdat we voor temperaturen boven het normale kookpunt van helium uitsluitend gebruik gemaakt hebben van de oude metingen. In dit temperatuurgebied zijn de verschillen kleiner dan 0.3%. Dit is minder dan de nauwkeurigheid der meting.

HOOFDSTUK VIII.

DE VOORTPLANTINGSSNELHEID VAN HET GELUID IN GASVORMIG HELIUM IN VERBAND MET DE VIRIAALCOEFFICIENTEN.

8. 1 Inleiding.

8.11 *Notaties.* We gebruiken in dit hoofdstuk de volgende notaties:

- w = de voortplantingssnelheid van het geluid in cm/sec.
 c_p = de soortelijke warmte bij constante druk in cal/mol.
 c_v = de soortelijke warmte bij constant volume in cal/mol.
 p = de druk in atmosferen (A m a g a t-eenheden).
 v = het volume in A m a g a t-eenheden (ook wel v_A).
 d = de dichtheid in A m a g a t-eenheden ($= d_A = \frac{1}{v_A}$).
 R_M = de moleculaire gasconstante = 8.315 erg/graad.
 R = de gasconstante in A m a g a t-eenheden = $A_{A_0} \alpha_A =$
 0.0036591.
 M = moleculairgewicht = 4.0024.

8.12 *Historisch overzicht.* Door Van Itterbeek²³⁾ en Van Lammeren²⁴⁾ is aangetoond, dat men, uitgaande van de formule

$$w = \sqrt{-\frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{V^2}{M}} \quad (8.1)$$

(waarin P^*) de druk in dynes/cm³ en V het volume in cm³/mol) en van de toestandsvergelijking van Kamerlingh Onnes (form. 1.1), het kwadraat van de voortplantingssnelheid van het geluid kan voorstellen door een polynoom van p :

$$w^2 = w_0^2 (1 + Pp + Qp^2 + Up^3 + \dots). \quad (8.2)$$

*) In alle andere formules van hoofdstuk VIII stelt P een constante voor.

In deze formule stellen w_0^2 , P , Q en U constanten voor, die alleen nog van de temperatuur afhangen. w_0^2 , door Van Itterbeek N genoemd, is de limiet, waartoe de voortplantingssnelheid van het geluid nadert, als bij constante temperatuur de druk nul wordt.

8.2 Het verband bij lage drukken en dichtheden.

8.21 *De methode van Van Itterbeek.* De formule (8.2) werd door Van Itterbeek gebruikt om gegevens te verkrijgen over de tweede viriaalcoëfficiënt van helium²³). Daartoe werd bij constante temperatuur de voortplantingssnelheid van het geluid gemeten als functie van de druk. Uit de meetpunten werden de constanten van form. (8.2) bepaald met de methode der kleinste kwadraten. Uit de aldus gevonden waarde van w_0^2 werd het quotient $(c_p/c_v)_{p=0}$ berekend, terwijl voor de constante P de volgende uitdrukking werd afgeleid:

$$P = \frac{2}{RT} S,$$

waarin

$$S = B + \frac{2}{3} T \frac{dB}{dT} + \frac{2}{15} T^2 \frac{d^2B}{dT^2}. \quad (8.3)$$

Kent men de waarde van B slechts bij enkele temperaturen, dan levert de uitdrukking (8.3) waardevolle gegevens voor de interpolatie van de tweede viriaalcoëfficiënt in gebieden, waar deze niet direct gemeten is.

8.22 *Waarden van S .* Nu we meer gegevens over de isothermen tot onze beschikking hebben, kunnen we deze vergelijken met de metingen over de voortplantingssnelheid van het geluid. Keesom en Van Itterbeek²⁵) hebben onder anderen gemeten bij 4.245° K (temperatuurschaal 1929). Op de temperatuurschaal 1937 wordt dit 4.242° K. Van Itterbeek berekent hieruit bij die temperatuur

$$S = -1.844 \cdot 10^{-3} \text{ }^{23)}.$$

Keesom berekende, gebruik makend van form. (6.5)

$$S = -1.755 \cdot 10^{-3} \text{ }^*).$$

*) In Helium 2.5332 staat $S = -1.855 \cdot 10^{-3}$, i.p.v. $-1.755 \cdot 10^{-3}$; ook de uitdrukking voor S is daar onjuist afgedrukt.

Gebruiken we de formule (6.7), dan vinden we

$$S = -1.714 \cdot 10^{-3}.$$

Het verschil van ongeveer 7% is veel groter dan men zou verwachten, gezien de nauwkeurigheid waarmee zowel de voortplantingssnelheid als de isothermen gemeten zijn. Op grond hiervan leek het ons gewenst het verband tussen de viriaalcoëfficiënten en de voortplantingssnelheid van het geluid aan een nader onderzoek te onderwerpen. Dit onderzoek zal zich tevens over een groter druk- en dichtheidsgebied uitstrekken. Het zal dan blijken (zie 8.44), dat de metingen van Van Itterbeek in het temperatuurgebied van vloeibaar helium zeer goed bij de isothermmetingen aansluiten (zie tabel XII en fig. 4) en dat het genoemde verschil van 7% verklaard moet worden uit het feit, dat de coëfficiënt P (en dus S) niet met grote nauwkeurigheid door Van Itterbeek kon worden bepaald, tengevolge van de onnauwkeurigheid bij lage drukken.

8.3 Het verband in een groter druk- en dichtheidsgebied.

8.31 *Overzicht van de berekening.* We schrijven het kwadraat van de voortplantingssnelheid van het geluid als een polynoom van d ($=d_A = 1/v_A$)

$$w^2 = w_0^2 (1 + Xd + Yd^2 + Zd^3 + \dots),$$

waarbij de vierde en hogere machten verwaarloosd worden. Uit form. (8.1) volgt

$$w_0^2 = \frac{R_M}{M} T \left(\frac{c_p}{c_v} \right)_{p=0}. \quad (8.4)$$

Voor helium is $(c_v)_{p=0} = \frac{3}{2} R_M$, waaruit volgt $\left(\frac{c_p}{c_v} \right)_{p=0} = \frac{5}{3}$,

dus

$$w_0^2 = 34.625 \cdot 10^6 T \text{ (cm/sec.)}^2. \quad (8.5)$$

We zullen nu eerst formules afleiden voor X , Y en Z ; dan de waarden van deze constanten bij enkele temperaturen berekenen, vervolgens hieruit de constanten van form. (8.2), namelijk P , Q en U berekenen; tenslotte kunnen we dan het kwadraat van de

voortplantingssnelheid van het geluid berekenen als functie van de druk of de dichtheid en deze uitkomsten vergelijken met de gemeten waarden.

8.32 *De formules voor X, Y en Z.* We voeren in form. (8.1) Amagat-eenheden in:

$$w^2 = -\frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \cdot v^2 \frac{R_M}{MR}. \quad (8.6)$$

Uit de bekende thermodynamische vergelijking

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

volgt

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

en

$$\begin{aligned} \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T + \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T - \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2. \end{aligned}$$

Dit gesubstitueerd in form. (8.6) geeft:

$$w^2 = \frac{R_M}{MR} \left[-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T + \frac{T}{c_v} \left\{ v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\}^2 \right]. \quad (8.7)$$

Nu moeten dus berekend worden:

$$-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T, \quad \left\{ v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\}^2 \quad \text{en} \quad \frac{1}{c_v}.$$

We gaan uit van de toestandsvergelijking

$$pv = RT (1 + Bd + Cd^2 + Z_{Mw}d^3)$$

en schrijven deze in de vorm

$$pv = R (T + \beta d + \gamma d^2 + \zeta d^3), \quad (8.8)$$

waarin $\beta = TB$, $\gamma = TC$, $\zeta = TZ_{Mw}$.

De termen $Z_{Mw}d^3$ en ζd^3 zijn volledigheidshalve in de berekening opgenomen, omdat we ook het polynoom van w^2 tot de derde macht van d (en p) willen berekenen en omdat deze term, die in de toestandsvergelijking van Kamerlingh Onnes ontbreekt, soms wel aanwezig is, zoals blijkt uit de metingen van Michels en Wouters²⁶). (De notatie Z_{Mw} is overgenomen van Keesom, *Helium* 2. 25a).

Formule (8.8) is het uitgangspunt van onze berekeningen. Hieruit volgt allereerst:

$$-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = RT (1 + 2Bd + 3Cd^2 + 4Z_{Mw}d^3). \quad (8.9)$$

Vervolgens leiden we uit form. (8.8) af

$$v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = R (1 + \beta'd + \gamma'd^2 + \zeta'd^3), \quad (8.10)$$

waarin een accent de differentiatie naar T aangeeft en waarin we de vierde en hogere machten van d verwaarlozen.

Nu berekenen we c_v , uitgaande van de thermodynamische vergelijking

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v.$$

Integratie van deze vergelijking tussen de grenzen v en ∞ , geeft onder gebruikmaking van form. (8.8)

$$c_v - (c_v)_{p=0} = RT \left(-\frac{\beta''}{v} - \frac{\gamma''}{2v^2} - \frac{\zeta''}{3v^3} \right),$$

waaruit na substitutie van $(c_v)_{p=0} = \frac{3}{2} R$ volgt

$$c_v = \frac{3}{2} R \left[1 - \frac{2}{3} T \left(\beta''d + \frac{1}{2} \gamma''d^2 + \frac{1}{3} \zeta''d^3 \right) \right]. \quad (8.11)$$

Uit de formules (8.10) en (8.11) volgt nu, wederom met verwaarlozing van vierde en hogere machten van d ,

$$\begin{aligned} \frac{T}{c_v} \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v v \right\}^2 = RT \left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \left\{ 4\beta' + \frac{4}{3} T\beta'' \right\} d + \right. \\ + \frac{1}{3} \left\{ 2\beta'^2 + \frac{8}{3} \beta' \cdot T\beta'' + \frac{8}{9} (T\beta'')^2 + 4\gamma' + \frac{2}{3} T\gamma'' \right\} d^2 + \\ + \frac{4}{9} \left\{ \beta'^2 \cdot T\beta'' + \frac{4}{3} \beta' (T\beta'')^2 + \frac{4}{9} (T\beta'')^3 + 3\beta'\gamma' + \beta' \cdot T\gamma'' + \right. \\ \left. + 2 T\beta'' \cdot \gamma' + \frac{2}{3} T\beta'' \cdot T\gamma'' + 3\zeta' + \frac{1}{3} T\zeta'' \right\} d^3 \Big]. \quad (8.12) \end{aligned}$$

Tenslotte volgt uit de formules (8.7), (8.9) en (8.12)

$$\begin{aligned} w^2 = \frac{5}{3} \frac{R_M T}{M} (1 + Xd + Yd^2 + Zd^3), \text{ waarin} \\ X = \frac{1}{5} \left[6B + 4\beta' + \frac{4}{3} T\beta'' \right], \\ Y = \frac{1}{5} \left[2\beta'^2 + \frac{8}{3} \beta' \cdot T\beta'' + \frac{8}{9} (T\beta'')^2 + 9C + \right. \\ \left. + 4\gamma' + \frac{2}{3} T\gamma'' \right], \\ Z = \frac{4}{15} \left[\beta'^2 \cdot T\beta'' + \frac{4}{3} \beta' (T\beta'')^2 + \frac{4}{9} (T\beta'')^3 + \right. \\ \left. + 3\beta'\gamma' + \beta' \cdot T\gamma'' + 2 T\beta'' \cdot \gamma' + \frac{2}{3} T\beta'' \cdot T\gamma'' + \right. \\ \left. + 9Z_{MW} + 3\zeta' + \frac{1}{3} T\zeta'' \right]. \end{aligned} \quad (8.13)$$

Hierbij valt nog op te merken, dat als men $\beta = BT$ in de uitdrukking voor X substitueert,

$$X = 2B + \frac{4}{3} T B' + \frac{4}{15} T^2 B'' = 2S.$$

Dit klopt ook met wat hieronder nog wordt afgeleid.

8.33 *De formules voor P, Q en U.* Om de coëfficiënten van form. (8.2) te berekenen merken we op, dat de rechterleden van de vergelijkingen (8.2) en (8.13) identiek moeten zijn:

$$1 + Pp + Qp^2 + Up^3 \equiv 1 + Xd + Yd^2 + Zd^3. \quad (8.14)$$

Uit de toestandsvergelijking (1.3) volgt

$$\begin{aligned} p &= A_A d + A_A B d^2 + A_A C d^3, \\ p^2 &= A_A^2 d^2 + 2A_A^2 B d^3, \\ p^3 &= A_A^3 d^3. \end{aligned}$$

Wanneer men deze waarden substitueert in form. (8.14) gaat form. (8.13) over in

$$\left. \begin{aligned} w^2 &= \frac{5}{3} \frac{R_M T}{M} (1 + Pp + Qp^2 + Up^3), \text{ waarin} \\ P &= \frac{X}{A_A}, \quad Q = \frac{Y - BX}{A_A^2}, \quad U = \frac{Z + 2B^2X - 2BY - CX}{A_A^3}. \end{aligned} \right\} (8.15)$$

Leest men RT in plaats van A_A , dan blijkt $P = \frac{X}{RT}$, wat klopt met $P = \frac{2S}{RT}$ (vgl. 8.21 en laatste alinea van 8.32).

8.4 Het temperatuurgebied van vloeibaar helium.

8.41 *De berekening van X, Y, Z, P, Q en U.* In het temperatuurgebied van vloeibaar helium hebben Keesom en Van Itterbeek metingen gedaan bij 4.242 en 3.882° K²⁵) (temperatuurschaal 1937). Bij deze temperaturen berekenden we daarom de waarden van de coëfficiënten X t.e.m. U . Hiervoor werden B , β' en β'' berekend uit de form. (6.7). Deze geeft voor de grootheid S :

$$S = 0.8873 - \frac{11.6856}{T} + \frac{2.767}{T^2},$$

welke uitdrukking ook gebruikt kan worden in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof. De waarden voor C , γ' en γ'' werden afgeleid uit de *adopted values*, die in het temperatuurgebied van vloeibaar helium bij onze waarden aansluiten. De termen met Z_{MW} , ζ' en ζ'' werden niet in rekening gebracht, omdat hiervan in de beschouwde temperatuurgebieden niets bekend is. In 8.443 wordt deze kwestie nog nader besproken. w_0^2 is berekend uit form. (8.5). De uitkomsten zijn samengevat in tabel IX.

TABEL IX.

T	$w_0^2 \cdot 10^{-6}$	$X \cdot 10^3$	$Y \cdot 10^6$	$Z \cdot 10^9$	P	Q	U
4.242	146.9	-3.428	+0.13	-2.51	-0.2209	-0.0477	-0.022
3.882	134.4	-3.878	+1.43	-2.98	-0.2733	-0.0648	-0.036

8.42 *De voortplantingssnelheid van het geluid als functie van de druk.* 8.421 Nu we van de form. (8.2) de coëfficiënten berekend hebben, kunnen we het kwadraat van de voortplantingssnelheid van het geluid berekenen en deze uitkomsten vergelijken met de gemeten waarden. We berekenen daartoe w^2 uit de waarden, die in Commun. No. 213b voor w zijn opgegeven. Daar de metingen niet precies bij dezelfde temperatuur zijn gedaan, moeten de uitkomsten eerst herleid worden op één temperatuur. De correctie, die voor w^2 moet worden aangebracht, leiden we af uit de form. (8.2):

$$\delta w^2 = \delta w_0^2 \cdot (1 + Pp + Qp^2 + Up^3) + w_0^2 \left(\frac{dP}{dT} p + \frac{dQ}{dT} p^2 + \frac{dU}{dT} p^3 \right) \cdot \delta T. \quad (8.16)$$

Uit form. (8.5) volgt, dat

$$\delta w_0^2 = \frac{w_0^2}{T} \cdot \delta T.$$

Dit gesubstitueerd in form. (8.16) geeft

$$\delta w^2 = \left[\frac{w^2}{T} + w_0^2 \left(\frac{dP}{dT} p + \frac{dQ}{dT} p^2 + \frac{dU}{dT} p^3 \right) \right] \cdot \delta T.$$

De afgeleiden van P , Q en U naar de temperatuur zijn voor dit doel nauwkeurig genoeg te bepalen uit de waarden, die we voor deze coëfficiënten bij 3.882 en 4.242° K hebben berekend. Het blijkt, dat de invloed van dQ/dT en dU/dT kan worden verwaarloosd, terwijl de invloed van dP/dT hoogstens $\frac{1}{4}$ van de totale correctie bedraagt. De grootste correctie moest worden aangebracht bij 3.882° K en 0.5398 atm. Deze bedroeg $0.33 \cdot 10^6$ (cm/sec.)², dus minder dan $\frac{1}{2}$ %. De aldus gecorrigeerde waarden van w^2 staan in de tweede kolom van tabel X. De waarden in

deze kolom voor $p=0$ zijn door Van Itterbeek berekend, door met de methode der kleinste kwadraten w^2 te extrapoleren, waarbij w_0^2 , afgeleid uit de temperatuur, als gemeten punt werd beschouwd. Hierdoor worden fouten in de temperatuur en de temperatuurschaal op niet te rechtvaardigen wijze over één kam geschoren met de onzekerheid in de bepaling van w . In de derde kolom staan de waarden, die berekend zijn uit form. (8.15) en tabel IX.

8.422 Bij het beschouwen van de laatste kolom van tabel X blijkt het verschil tussen de waargenomen en de berekende waarden van de voortplantingssnelheid van het geluid systematisch te verlopen als functie van de druk. Bij lage drukken zijn de berekende waarden kleiner, bij hogere drukken groter dan de waargenomen waarden. Wat deze verschillen bij lage drukken betreft, is het

TABEL X.

	p	$w_w^2 \cdot 10^{-6}$ (cm/sec) ²	$w_{ber.}^2 \cdot 10^{-6}$ (cm/sec) ²	$(w - b)$
$T = 4.242$	0.9121	108.4	109.0	- 1.0
	0.6282	122.4	122.9	- 0.5
	0.3981	132.1	132.7	- 0.6
	0.2648	137.3	137.7	- 0.4
	0.1966	140.2	140.2	0.0
	0.1373	143.1	142.3	+ 0.8
	0.0736	144.8	144.5	+ 0.3
	0	147.3	146.9	+ 0.4
$T = 3.882$	0.6515	104.5	105.4	- 0.9
	0.5398	110.9	111.3	- 0.4
	0.3707	119.0	119.4	- 0.4
	0.2635	124.3	124.0	+ 0.3
	0.2052	127.7	126.5	+ 1.2
	0.1298	130.0	129.5	+ 0.5
	0.06687	132.8	131.9	+ 0.9
	0	135.4	134.4	+ 1.0

vrijwel zeker, dat de oorzaak hiervan gezocht moet worden in fouten bij het meten van de voortplantingssnelheid van het geluid; immers de waarden van w_0^2 , die uit extrapolatie gevonden zijn, vertonen dezelfde verschillen met de waarden, die uit form. (8.4) berekend worden. Van Itterbeek heeft bij 3.882°K dit verschil ook opgemerkt, toen hij $(c_p/c_v)_{p=0}$ berekende uit de waarde van w_0^2 , die door extrapolatie verkregen was, en deze meting daarom verder buiten beschouwing gelaten. Over de oorzaak wordt weinig gezegd; er moet waarschijnlijk gedacht worden aan een slecht warmtecontact tussen het gas in de resonator en het bad met vloeibaar helium, waarin deze geplaatst was. Het is nog de vraag, of dit de enige fout is geweest, daar het temperatuurverschil tussen het gas en het bad 0.03° geweest zou moeten zijn, wat vrij veel lijkt. Nemen we dit echter als de juiste oorzaak aan, dan is het logisch te veronderstellen, dat bij 4.242°K ditzelfde verschijnsel, zij het in mindere mate, ook een rol heeft gespeeld, wat het geringere verschil bij die temperatuur zou verklaren.

Bij hogere drukken zijn de berekende waarden van w^2 echter het grootste. De oorzaak hiervan moet gezocht worden in het feit, dat het polynoom voor w^2 van p in het temperatuurgebied van vloeibaar helium slecht „convergeert”. In het navolgende wordt dit nader besproken.

8.43 *Vergelijking der formules (8.13) en (8.15).* 8.431 Om na te gaan welke formule voor w^2 het meest geschikt is, schrijven we form. (8.2) in de vorm

$$w^2 = w_0^2 \left[1 + (PA_A) \cdot \frac{p}{A_A} + (QA_A^2) \cdot \left(\frac{p}{A_A}\right)^2 + (UA_A^3) \cdot \left(\frac{p}{A_A}\right)^3 \right].$$

We kunnen de coëfficiënten QA_A^2 en UA_A^3 vergelijken met resp. Y en Z . (De coëfficiënt $PA_A = X$). Deze zijn daartoe samengevat in tabel XI. In het temperatuurgebied van vloeibare waterstof, waarover in 8.5 nog nader wordt gesproken, maakt het praktisch geen verschil, welke formule voor w^2 men kiest.

Zoals uit form. (8.15) blijkt, is

$$QA_A^2 = Y - BX.$$

In het temperatuurgebied van vloeibare waterstof is de term BX zo klein, dat QA_A^2 en Y van dezelfde grootte-orde zijn. In het

TABEL XI.

T	$QA_A^2 \cdot 10^6$	$Y \cdot 10^6$	$UA_A^3 \cdot 10^9$	$Z \cdot 10^9$
20.52	2.53	2.50		
15.18	2.79	2.70		
4.242	-11.44	0.13	- 80.4	- 2.51
3.882	-13.06	1.43	- 104	- 2.98

temperatuurgebied van vloeibaar helium is BX echter de voor- naamste term, zodat hier form. (8.13) de voorkeur verdient boven form. (8.15). Dit blijkt nog duidelijker, als men UA_A^3 en Z vergelijkt (zie weer tabel XI en ook 8.444).

8.432 Uit form. (8.15) volgt:

$$UA_A^3 = Z - CX - 2BY + 2B^2X.$$

In het temperatuurgebied van vloeibaar helium is Z ongeveer 3% van de totale waarde van UA_A^3 . Evenzo is Y slechts 1 tot 10% van de totale waarde van QA_A^2 . Hieruit volgt, dat het moeilijk is om gegevens over Y en Z te verkrijgen uit metingen van de voortplantingssnelheid van het geluid als functie van de druk. De bepaling van Q en U zijn daarvoor lang niet nauwkeurig genoeg. Gegevens over de hogere viriaalcoëfficiënten blijven dan geheel achterwege. Was de voortplantingssnelheid van het geluid gemeten als functie van de dichtheid, dan zou men rechtstreeks Y en eventueel Z kunnen berekenen en hieruit zou men wel degelijk waardevolle gegevens omtrent C kunnen afleiden, daar de bijdragen van B en zijn afgeleiden in de uitdrukking voor Y in form. (8.13) aanmerkelijk geringer zijn dan die van C . De waarden van de termen met γ' en γ'' in deze formule zijn namelijk groter dan de uitkomst doet vermoeden; ze zijn elk ongeveer 5 maal de waarde van Y bij 3.882° K.

Voor een dergelijke berekening kan men bezwaarlijk uit de gemeten drukken de daarbij behorende dichtheden berekenen, daar hiervoor de kennis van de viriaalcoëfficiënten juist nodig is. Omdat we nu echter de viriaalcoëfficiënten en de voortplantingssnelheid van het geluid met elkaar willen vergelijken, kunnen

we deze berekening wel uitvoeren. Het zal dan blijken, dat de verschillen bij de hogere drukken uit tabel X grotendeels verklaard kunnen worden uit het langzaam „convergeren” van form. (8.2).

8.44 *De voortplantingssnelheid van het geluid als functie van de dichtheid.* 8.441 Daar in het temperatuurgebied van vloeibaar helium de tweede en derde viriaalcoëfficiënt voldoende nauwkeurig bekend zijn, kan uit de formule

$$p = A_A d_A (1 + B d_A + C d_A^2 + D d_A^3)$$

de dichtheid d_A berekend worden bij elke waarde van p . Bij 4.242° K hebben we voor D dezelfde waarde gebruikt, die uit de isotherm van 4.245° K bepaald is. Bij 3.882 is D buiten beschouwing gelaten. Het kwadraat van de voortplantingssnelheid van

TABEL XII.

	p	d_A	$w_w^2 \cdot 10^{-6}$ (cm/sec) ²	$w_{\text{ber.}}^2 \cdot 10^{-6}$ (cm/sec) ²	$(w-b)$
$T = 4.242$	0.9121	79.96	108.0	106.5	+ 1.5
	0.6282	48.33	122.4	122.6	- 0.2
	0.3981	28.36	132.1	132.6	- 0.5
	0.2648	18.17	137.3	137.7	- 0.4
	0.1966	13.26	140.2	140.2	0.0
	0.1373	9.13	143.1	142.3	+ 0.8
	0.0736	4.82	144.8	144.5	+ 0.3
	0	0	147.3	146.9	+ 0.4
$T = 3.882$	0.6515	59.19	104.5	104.1	+ 0.4
	0.5398	46.07	111.0	110.7	+ 0.3
	0.3707	29.38	119.0	119.2	- 0.2
	0.2635	20.09	124.3	124.0	+ 0.3
	0.2052	15.34	127.7	126.5	+ 1.2
	0.1298	9.38	130.2	129.5	+ 0.7
	0.06687	4.80	132.8	131.9	+ 0.9
	0	0	135.4	134.4	+ 1.0

het geluid is nu bekend als functie van de dichtheid en de uitkomsten zijn samengevat in tabel XII en fig. 4. De waarden bij $p=0$ hebben dezelfde betekenis als in tabel XII.

8.442 Vergelijken we de berekende waarden uit deze tabel met

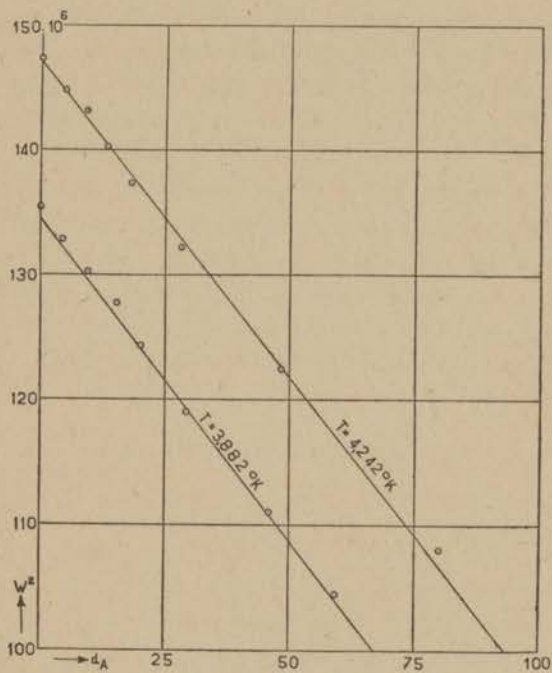


Fig. 4.

De voortplantingssnelheid van het geluid als functie van de dichtheid.

- Gemeten door Keesom en van Iitterbeek.
 — Berekende waarden.

die in tabel X, dan blijkt, dat de verschillen optreden bij drukken, die groter zijn dan ongeveer 0.3 atm. ($d_A > 20$). Bij lage drukken geldt voor de verschillen tussen de waargenomen en de gemeten waarden, wat in 8.422 gezegd is. De verschillen bij hogere druk, zoals ze bij $3.882^\circ K$ optreden, zijn kleiner dan $\frac{1}{2}\%$. Neemt men aan, dat slecht warmtecontact bij de metingen van de voortplantingssnelheid van het geluid een fout tengevolge heeft gehad en

brengt men hiervoor een correctie aan op grond van het verschil tussen de geëxtrapoleerde en de berekende waarde van w_0^2 , dan blijven de verschillen van dezelfde orde van grootte. De overeenkomst is in ieder geval zeer bevredigend te noemen, beter dan het vergelijken der waarden voor S (zie 8.22) zou doen vermoeden. Hetzelfde geldt voor de punten bij 4.242°K . Echter moet hier het punt bij 0.9121 atm. nog nader besproken worden.

8.443 Bij de berekening van Z zijn, zoals in 8.41 is meege-deeld, Z_{MW} , ζ' en ζ'' buiten beschouwing gelaten, omdat hierover niets bekend is. De oorzaak van het grote verschil, dat bij dit punt gevonden wordt, kan gezocht worden in het weglaten van deze grootheden. Dit kunnen we als volgt aannemelijk maken. We vervangen in de toestandsvergelijking van Kamerlingh Onnes, form. (1.3), bij 4.242°K de term Dd_A^4 gedeeltelijk door een term met een derde macht van d_A (geheel vervangen gaat bezwaarlijk, daar de aansluiting bij de gemeten punten dan minder fraai wordt), b.v.

$$+ 5 \cdot 10^{-9} \cdot d_A^3 + 0.08 \cdot 10^{-9} \cdot d_A^4.$$

De waarde van Z wordt dan bij die temperatuur $10 \cdot 10^{-9}$. Bij 0.9121 atm. wordt dan $w_{\text{ber}}^2 = 107.3 \cdot 10^6 \text{ (cm/sec)}^2$; het verschil met het gemeten punt is dan $+0.7$. Dit verschil zou nog wel kleiner te maken zijn door de coëfficiënten in de toestandsvergelijking nog anders te kiezen, maar het heeft geen zin hier verder op in te gaan, daar men geen berekeningen met en over Z_{MW} mag uitvoeren, terwijl ζ' en ζ'' buiten beschouwing blijven. De bedoeling van deze redenering is slechts aan te tonen, dat het verschil bij 0.9121 atm. niet het gevolg behoeft te zijn van meetfouten. Ook blijkt hieruit nog eens, dat het wel mogelijk zou zijn uit de metingen van de voortplantingssnelheid van het geluid als functie van de dichtheid gegevens te verkrijgen over de hogere viriaalcoëfficiënten.

8.444 Tenslotte merken we op, dat, waar de verschillen in tabel XII kleiner worden door het in rekening brengen van Z_{MW} , deze in tabel X daardoor juist groter worden; dit pleit weer voor het beweerde in 8.431, namelijk, dat bij deze temperatuur de formule (8.13) de voorkeur verdient boven form. (8.15).

8. 5 Het temperatuurgebied van vloeibare waterstof.

In dit temperatuurgebied zijn door Keesom en Van Itterbeek vier metingen gedaan over de voortplantingssnelheid van het geluid²⁷). Daar het weinig uitmaakt, of men in dit temperatuurgebied form. (8.13) of form. (8.15) gebruikt, kan hier worden volstaan met het berekenen van de voortplantingssnelheid van het geluid als functie van de druk. Maakt men gebruik van de form. (6.7) om de waarden van B en zijn afgeleiden te berekenen, dan blijkt de overeenkomst tussen de berekende en de waargenomen waarden van w^2 minder goed te zijn. Daarom zijn deze berekeningen ook uitgevoerd uitgaande van de metingen van Nijhoff, Keesom en Iliin⁹) en op grond van de *adopted values* van de tweede viriaalcoëfficiënt. Voor de derde viriaalcoëfficiënt zijn in elk dezer gevallen de *adopted values* gebruikt. De uitkomsten, die in 9.14 en 9.15 nader worden besproken, zijn samengevat in tabel XIII.

TABEL XIII.

T °K	p atm.	$w^2_w \cdot 10^{-6}$ (cm/sec) ²	form. (6, 7)		adopt. val.		N., K. en L.	
			$w^2_{\text{ber.}} \cdot 10^{-6}$ (cm/sec) ²	$w-b$	$w^2_{\text{ber.}} \cdot 10^{-6}$ (cm/sec) ²	$w-b$	$w^2_{\text{ber.}} \cdot 10^{-6}$ (cm/sec) ²	$w-b$
20.52	1.013	710.2	717.0	-6.8	714.1	-3.9	715.3	-5.1
18.42	1.013	641.1	646.1	-5.0	639.3	+1.8	640.8	+0.3
17.19	1.013	596.3	602.9	-6.6	596.4	-0.1	597.0	-0.7
15.18	1.013	524.9	532.4	-7.5	526.0	-1.1	525.0	+0.1

HOOFDSTUK IX.

OVERZICHT EN BESPREKING VAN DE EXPERIMENTELE EN THEORETISCHE RESULTATEN.

9. 1 Het temperatuurgebied van vloeibare en vaste waterstof.

9.11 In 4.2 werd uiteengezet, dat het voor het bepalen van de tweede viriaalcoëfficiënt wenselijk is bij het meten de dichtheden niet veel groter te kiezen dan 10 Amagata-eenheden. Voor grotere dichtheden moet men namelijk correcties aanbrengen voor de invloed van C , zoals dat bij onze metingen ook gebeurd is. Voor dichtheden, groter dan ongeveer 30 Amagata-eenheden, wordt deze invloed zo groot, dat men niet meer van een correctie kan spreken. Metingen in dit dichtheidsgebied dienen juist voor de bepaling van de derde viriaalcoëfficiënt.

Beperken we ons in deze bespreking voornamelijk tot de tweede viriaalcoëfficiënt, dan komen voor een discussie in aanmerking de volgende metingen:

Palacios en Kamerlingh Onnes	1923 ⁴⁾	}	(zie 9.12)
Van Agt en Kamerlingh Onnes	1925 ⁷⁾		
Nijhoff, Keesom en Iliin	1927 ⁹⁾	}	(zie 9.13)
Keesom en Walstra	1940 ¹⁰⁾		

Bovendien zullen de metingen over de voortplantingssnelheid van het geluid in dit temperatuurgebied (zie 8.5) besproken worden (9.14).

Omdat de uitkomsten onderling vrij grote verschillen vertonen, zullen we ze steeds vergelijken met de *adopted values*. Hiertoe zijn de verschillende waarden voor B in fig. 5 uitgezet als functie van T in reciproque schaal.

9.12 *De metingen van Palacios en Kamerlingh Onnes en van Van Agt en Kamerlingh Onnes.* Uit de beste

van deze metingen hebben we de viriaalcoëfficiënten opnieuw berekend volgens de in 5.2 beschreven methode. De uitkomsten zijn in tabel XIV samengevat.

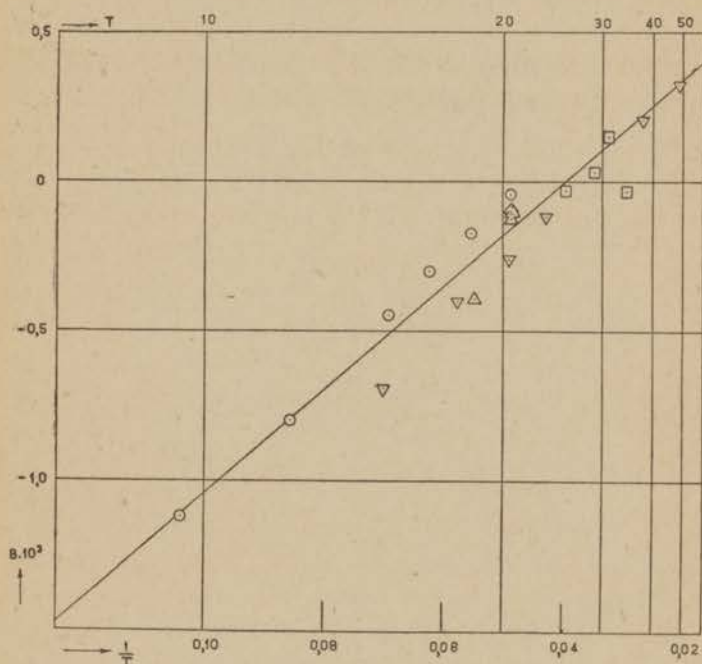


Fig. 5.

De tweede viriaalcoëfficiënt van helium in het temperatuurgebied van vloeibare en vaste waterstof.

- ◇ Palacios en Kamerlingh Onnes
- △ Van Agt en Kamerlingh Onnes
- ▽ Nijhoff, Keesom en Iliin
- Keesom en Walstra
- Van Itterbeek
- *adopted values.*

Zowel deze viriaalcoëfficiënten als de temperaturen vertonen in het algemeen kleine verschillen met de waarden, die de auteurs zelf opgeven.

9.13 De metingen van Nijhoff, Keesom en Iliin. Tot

TABEL XIV.

Viriaalcoëfficiënten van helium.

T	A_A	$B \cdot 10^{-3}$	
20.538	0.075150	-0.105	v. A. en K. O.
20.520	0.075084	-0.123	"
20.497	0.075000	-0.108	"
20.486	0.074961	-0.099	P. en K. O.
18.226	0.066690	-0.396	v. A. en K. O.

voor kort golden deze metingen als de meest betrouwbare in dit temperatuurgebied. Deze betrouwbaarheid werd het eerst in twijfel getrokken door Keesom (*Helium* 2.2252), toen bleek, dat de waarden van B , uit deze metingen berekend, niet in overeenstemming waren te brengen met de metingen van Eucken over de soortelijke warmte van heliumgas²⁸). (De waarden, die Eucken vindt voor c_v , zijn 1 tot 3% groter dan de limietwaarde bij de dichtheid 0, terwijl uit de B 's van Nijhoff volgt, dat deze waarden 3 tot 7% kleiner zouden moeten zijn). Behalve dit zijn er nog enkele bezwaren tegen deze metingen in te brengen. In de eerste plaats zijn ze verricht in het dichtheidsgebied van 20 tot 25 A m a g a t -eenheden, dus in het gebied, waar correcties moeten worden aangebracht voor de invloed van C (zie 4.2). Dit is echter niet het belangrijkste; een veel groter bezwaar is, dat de dichtheidsvariatie zó klein is, dat men, om uit deze metingen de tweede viriaalcoëfficiënt te berekenen, beslist gebruik moet maken van de waarde van A_A , berekend uit de temperatuur van het bad. In 5.32 is aangetoond, dat dit gemakkelijk tot vrij aanzienlijke fouten aanleiding kan geven.

9.14 *De voortplantingssnelheid van het geluid.* In fig. 5 zijn vier punten aangegeven, berekend uit de voortplantingssnelheid van het geluid. Deze punten zijn als volgt bepaald:

Van de formule (8.2) werden voor de temperaturen, waarbij Keesom en Van Itterbeek gemeten hebben, de waarden voor w_0^2 en Qp^2 berekend volgens de methode, beschreven in 8.3 (Up^3 kan voor deze punten verwaarloosd worden). Het maakt

daarbij niet uit, welke gemeten waarden men voor B kiest om Q te berekenen. Vervolgens werden uit de gemeten punten van de voortplantingssnelheid van het geluid met form. (8.2) waarden voor P en daaruit waarden voor S ($= \frac{1}{2} RT \cdot P$) (zie 8.21) berekend. De uitkomsten waren:

T	20.52	18.42	17.19	15.18
$S \cdot 10^3$	-0.033	+0.150	+0.033	-0.030

Neemt men aan, dat B een lineaire functie is van $1/T$ (wat in een klein temperatuurgebied met vrij grote nauwkeurigheid het geval is), dus

$$B = a + \frac{b}{T}, \quad (9.1)$$

dan volgt hieruit onder gebruikmaking van form. (8.3)

$$S = a + \frac{b}{\frac{5}{3} T}. \quad (9.2)$$

Uit de formules (9.1) en (9.2) volgt, dat men in een grafische voorstelling, waar B als functie van T is uitgezet, ook S kan tekenen, mits men dat doet bij een temperatuur, die $5/3$ maal de werkelijke temperatuur is. Tegen deze redenering zijn natuurlijk bezwaren in te brengen, vooral als het gaat om het nauwkeurig vergelijken van de voortplantingssnelheid van het geluid en isothermen. Hiervoor moet de in hoofdstuk VIII gevolgde methode gebruikt worden, maar voor ons doel blijkt de hier beschreven methode nauwkeurig genoeg (zie fig. 5).

9.15 Een algemene beschouwing van de waarden van B in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof leert nu, dat de *adopted values* hier een betrouwbaar gemiddelde geven van de gemeten waarden van de tweede viriaalcoëfficiënt. Deze zijn verkregen door van 5 tot 60° K BT als een lineaire functie van T te kiezen. De aldus aangenomen waarden van B zijn niet in tegenspraak met uitkomsten van de soortelijke warmte-metingen van Eucken (zie *Helium* 2.532). Aan de andere kant is er ook geen volledige overeenstemming, maar dit kan verklaard worden uit het feit, dat er geen rekening gehouden is met de invloed van de vierde viriaalcoëfficiënt, waarvan vrijwel niets bekend is.

De uitkomsten, gevonden door de in 9.11 genoemde onderzoekers, vertonen ten opzichte van de *adopted values* verschillen, die alle van dezelfde orde van grootte zijn. Dit is ook het geval met de waarden van S , uitgezonderd die bij 20.52°K . Dit punt moet blijkbaar verworpen worden, gezien de ligging ervan ten opzichte van de andere punten en de afwijkende uitkomsten, in 8.5 (tabel XIII) bij deze temperatuur gevonden. Onze waarden liggen hoger dan de *adopted values*, die van Nijhoff lager; deze laatsten sluiten goed aan bij de metingen van de voortplantingssnelheid van het geluid, waarbij onze waarden in dit temperatuurgebied minder goed aansluiten dan de *adopted values*. Men mag hieraan echter geen al te groot gewicht hechten, daar bij elke temperatuur de voortplantingssnelheid van het geluid slechts bij één druk gemeten is.

9.16 Tenslotte zij nog opgemerkt, dat in het temperatuurgebied van vaste waterstof onze metingen weer goed aansluiten bij de *adopted values*.

Dit alles samenvattende kunnen we besluiten, dat niet alleen in het temperatuurgebied van vloeibare, maar ook in dat van vaste waterstof de *adopted values* (form. (6.5)) zeer betrouwbare waarden geven voor de tweede viriaalcoëfficiënt.

9.2 Het temperatuurgebied van vloeibaar helium.

9.21 In dit temperatuurgebied zijn onze metingen de eerste, die zich over vrijwel het hele dichtheidsgebied uitstrekken en waaruit tevens de viriaalcoëfficiënten nauwkeurig kunnen worden berekend. De metingen van Keesom en Kraak (1935)¹²⁾ beperken zich namelijk tot dichtheden, die kleiner zijn dan 25 Amagat-eenheden. Deze metingen zijn in onze berekeningen opgenomen en sluiten hierbij goed aan (tabel I). Oudere metingen zijn die van Kamerlingh Onnes en Boks (1924)¹¹⁾, terwijl Kamerlingh Onnes één punt gemeten heeft (1911)¹⁰⁾. Onzekerheid in de temperatuur van deze metingen is de oorzaak van grote verschillen met de onze.

We vergelijken onze uitkomsten met die van Kamerlingh Onnes en Boks bij 4.21 en 3.72°K . Herleid op de temperatuurschaal 1937 wordt de eerste temperatuur 4.23°K , terwijl

TABEL XV.

Isothermen van helium.

	d_A	pv_{Aw}	pv_A ber.	$(w-b) \cdot 10^5$
$T = 4.23$	18.64	0.01453	0.01450	+ 3
	25.30	0.01404	0.01415	- 11
	27.10	0.01402	0.01405	- 3
	52.21	0.01269	0.01277	- 8
	92.62	0.01072	0.01076	- 4
$T = 3.72$	11.98	0.01294	0.01298	- 4
	12.53	0.01290	0.01295	- 5
	19.97	0.01248	0.01254	- 6
	22.39	0.01228	0.01241	- 13
	22.38	0.01232	0.01241	- 9
	37.52	0.01152	0.01158	- 6
	53.22	0.01072	0.01072	0

de tweede zo blijft. In tabel XV zijn de gemeten punten vergeleken met waarden, die berekend zijn uit onze viriaalcoëfficiënten.

Wil men de overeenstemming beter maken, door aan te nemen, dat de temperaturen van Kamerlingh Onnes en Boks onjuist zijn (ongeveer 0.014° te laag) en corrigeert men hiervoor, door de berekende waarden eyenwijdig aan zichzelf te verschuiven, dan blijven de verschillen nog vrij groot: ongeveer 0.3%. De afwijkingen bij 4.23° K zijn dan willekeurig; die bij 3.72° K blijven systematisch. Ze zouden erop wijzen, dat bij deze temperatuur B groter-negatief en C kleiner-negatief moet zijn dan volgens onze metingen. Quantitatief kan hierover echter niets gezegd worden.

9.22 Beperken we ons eerst tot de tweede viriaalcoëfficiënt, dan kunnen we onze waarden vergelijken met die van Keesom en Kistemaker²⁹⁾. Hiertoe zijn deze in fig. 6 uitgezet als functie van de temperatuur (T reciproque schaal). De getrokken lijn is de grafische voorstelling van de form. (6.6). Deze formule werd door Kistemaker opgesteld en is een iets

gewijzigde vorm van de *adopted values* (form. (6.5)), die op deze wijze goed geëxtrapoleerd kunnen worden tot ongeveer 1.6° K. Voor hogere temperaturen verschilt form. (6.6) niet noemenswaard van de *adopted values* (bij 20° K is het verschil ongeveer $5 \cdot 10^{-6}$). Uit fig. 6 blijkt, dat de waarden van

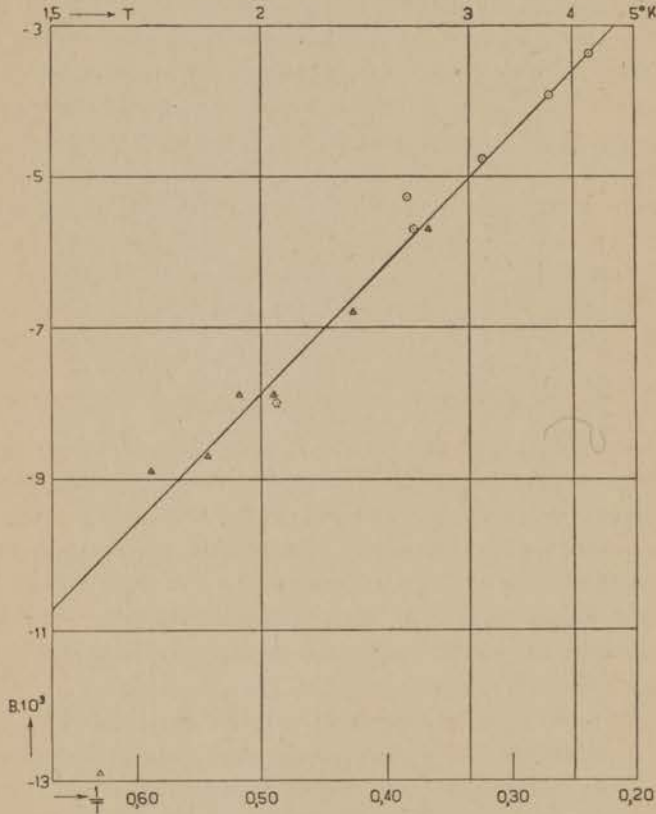


Fig. 6.

De tweede viriaalcoëfficiënt van helium in het temperatuurgebied van vloeibaar helium.

- △ Kistemaker en Keesom
- Keesom en Walstra
- ⊙ Keesom en Walstra (voorlopige metingen)
- form. (6.6).

Kistemaker, hun nauwkeurigheid in aanmerking genomen, goed aansluiten bij de onze. Verder blijkt, dat B , berekend uit de metingen bij 2.610°K , een te kleine negatieve waarde heeft. De waarde, berekend uit de eerste metingen bij 2.647°K , lijkt in dit verband juister. Nemen we aan, dat bij 2.610°K de waarde van $B = -5.70 \cdot 10^{-3}$, dan moet bij deze temperatuur volgens onze metingen C de waarde $-220 \cdot 10^{-6}$ hebben. Precies is dit natuurlijk niet te berekenen, omdat de aansluiting bij de gemeten punten veel slechter wordt. Dat de door ons gevonden waarde van C te groot-negatief zou zijn, is echter wel waarschijnlijk. Merkwaardig is voorts, dat de waarde van B bij 2.050°K , die steeds gewantrouwd is, in dit diagram geen grote afwijkingen vertoont.

De waarden van B , berekend uit de metingen bij de drie hoogste temperaturen in dit gebied, sluiten bij de form. (6.6) beter aan dan bij form. (6.5). Toch zijn de afwijkingen beslist groter dan de nauwkeurigheid, die aan deze waarden moet worden toegeschreven, toelaat.

9.3 Conclusies betreffende de waarde der viriaalcoëfficiënten.

9.31 *De tweede viriaalcoëfficiënt.* Om een globaal overzicht te verkrijgen van het verloop van de tweede viriaalcoëfficiënt kan van 1.7 tot 60°K het beste form. (6.6) gebruikt worden. Voor het uitvoeren van nauwkeurige berekeningen, zoals bijvoorbeeld in hoofdstuk VIII, is het echter stellig beter om van 3.1 tot 4.2°K gebruik te maken van form. (6.7). Ook bij hogere temperaturen, tot ongeveer 7°K , geeft deze formule zeer betrouwbare waarden (vergelijk tabel VI).

9.32 *De derde viriaalcoëfficiënt.* Over de derde viriaalcoëfficiënt zijn boven 2.8°K geen nieuwe metingen gedaan sinds het opstellen der *adopted values*, zodat we voor deze temperaturen zonder meer hiernaar verwijzen (*Helium*, table 2.14). Beneden 3°K wordt C blijkbaar steeds groter-negatief, zij het niet zo snel als aanvankelijk werd gedacht, omdat de waarde $-48 \cdot 10^{-6}$ bij 2.610°K waarschijnlijk vervangen moet worden door één, die kleiner-negatief is (zie 9.22). Dit wordt bevestigd door de berekeningen van Kistemaker (proefschrift, Hfdst. IV, § 5).

9.33 *De vierde viriaalcoëfficiënt.* Over de waarde van de vierde viriaalcoëfficiënt is nagenoeg niets te zeggen, aangezien deze slechts

bij 4.245° K bekend is. Het is gewenst deze te bepalen in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof door metingen over een uitgestrekt dichtheidsgebied (b.v. tot 800 A m a g a t-eenheden) en in het temperatuurgebied tussen vloeibare waterstof en vloeibaar helium. Alsdan zou men met behulp van form. (8.11) kunnen nagaan in hoeverre de metingen van E u e c k e n over de soortelijke warmte van heliumgas kloppen met de viriaalefficiënten.

9.4 Vergelijking met theoretische berekeningen.

9.41 De theoretische berekeningen beperken zich vrijwel uitsluitend tot de tweede viriaalefficiënt. In *Helium* 2.27 wordt hiervan een uitvoerig overzicht gegeven. We beperken ons hier tot de hoofdzaken.

Voor de theoretische berekening van B is de kennis van de intermoleculaire (bij helium interatomaire) krachten nodig. Op grote afstand is de aantrekkende kracht tussen de atomen overheersend. Voor de potentiaal van deze kracht kan men schrijven:

$$\varepsilon_a = -(cr^{-6} + dr^{-8} + gr^{-10} + \dots),$$

waarin de eerste term, afkomstig van de oscillerende dipolen, de voornaamste is. (r is de afstand tussen twee atomen; c , d en g zijn constanten). Volgens Margenau³⁰⁾ moet ook de tweede term (dipool—quadrupool-werking) in rekening worden gebracht. Op kleinere afstanden is de afstotende kracht de voornaamste. Voor de potentiaal hiervan wordt geschreven, òf

$$\varepsilon_r = \lambda r^{-s},$$

waarin $s > 6$, meestal 12 (Lennard-Jones)³¹⁾, òf

$$\varepsilon_r = \lambda e^{-Cr/a_0},$$

waarin a_0 de straal van de eerste waterstofbaan voorstelt (Slater)³²⁾. De afstotingspotentiaal van Lennard-Jones is zuiver empirisch, die van Slater berust op quanten-mechanische beschouwingen over de wisselwerking tussen twee atomen. De totale interatomaire potentiaal wordt voorgesteld door

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_a + \varepsilon_r.$$

9.42 Om hiervan uitgaande de waarde van B te berekenen, moet men bij lage temperaturen rekening houden met het feit, dat helium niet de Boltzmann-, maar de Bose-Einstein-statistiek volgt. Verder dient men te weten of er discrete energie-niveau's optreden, d.w.z. of er dubbel-atomen gevormd worden. Om de theoretisch berekende waarden van B met de experimentele uitkomsten te vergelijken, beschouwt men $B \cdot T^{3/2}$ (B in cm^3/mol) als functie van T . In fig. 7 zijn aldus de *adopted*

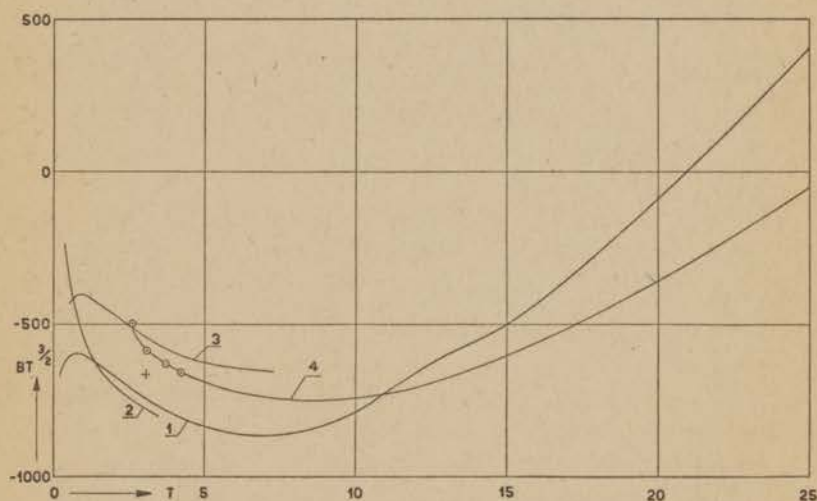


Fig. 7.

Theoretische en experimentele waarden van B .

values met onze definitieve uitkomsten getekend (kromme 4) evenals de theoretische waarden berekend door:

- 1 Massey en Buckingham ³³⁾ met Bose-Einstein statistiek;
- 2 Massey en Buckingham met Fermi-Dirac statistiek;
- 3 De Boer en Michels ³⁴⁾ met Bose-Einstein statistiek;
- + Gropper ³⁵⁾ met Bose-Einstein statistiek.

Massey en Buckingham gebruikten voor hun berekeningen de potentiaalformule van Slater; De Boer en Michels die van Lennard-Jones; Gropper die van Slater-Margenau. Bij de potentiaalfuncties zoals die door Massey en Buckingham en door Gropper gebruikt werden moest rekening worden gehouden met het optreden van één discrete energiewaarde, terwijl dit bij de berekeningen van De Boer en Michels niet het geval was. De experimentele waarden geven, zoals uit fig. 7 blijkt, geen antwoord op de vraag, welke opvatting de juiste is. (Men moet hierbij rekening houden met het feit, dat het punt met de laagste temperatuur (2.610° K) waarschijnlijk lager behoort te liggen). Ook de recente berekeningen van Buckingham, Hamilton en Massey³⁶), alsmede de metingen van Kistemaker en Keesom²⁹) laten deze vraag onbeantwoord.

9.43 Over de derde viriaalcoëfficiënt zijn berekeningen uitgevoerd door J. E. Mayer (Columbia University). Bij deze berekeningen werden de heliumatomen beschouwd als harde bollen door de potentiaalfunctie als volgt te kiezen:

$$\varepsilon(r) = \infty \text{ voor } r \leq 1.040 \cdot r_0,$$

$$\frac{\varepsilon(r)}{kT} = -\log_{\text{nat.}} \left[\frac{aB}{r} \frac{1.040}{r_0} \cdot e^{a \left(1 - \frac{r}{1.040 r_0}\right)} + 1 \right]$$

voor $r > 1.040 \cdot r_0$.

Hierin is r_0 de straal van de eerste waterstofbaan; a en B zijn constanten, die zo gekozen zijn, dat er voor $r > 1.040 \cdot r_0$ aansluiting is bij de potentiaalfunctie van Lennard-Jones. De hieruit berekende waarden zijn in tabel XVI vergeleken met de *adopted values* voor C . De laatste waarde in deze kolom is geschat naar onze waarde bij 2.610° K. Deze is dus vrij onzeker, maar klopt met de waarden, die Kistemaker berekend heeft.

Voor temperaturen boven 7° K is de overeenstemming vrij goed. De maxima van C vallen ongeveer samen. Bij lage temperaturen daalt de theoretische waarde echter te snel.

TABEL XVI.

<i>T</i>	<i>C</i> · 10 ⁶ theor.	<i>C</i> · 10 ⁶ <i>ad. val.</i>
68.8	0.493	0.61
34.4	0.499	0.81
17.2	0.506	0.95
11.47	0.612	1.01
8.60	0.705	1.02
6.88	0.556	1.00
5.73	— 0.299	0.86
4.91	— 2.69	0.6
4.30	— 8.9	0.0
3.44	— 40.3	— 3.2
2.75	— 200.3	— 35

Ik besluit dit proefschrift met mijn welgemeende dank uit te spreken jegens de assistenten en de technische staf van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, op wier hulp ik bij mijn onderzoekingen steeds kon rekenen. In het bijzonder moge ik daarbij noemen mijn collega's J. Kistemaker en P. Dekking en de technicus 1e klasse L. Neuteboom.

LITERATUUR.

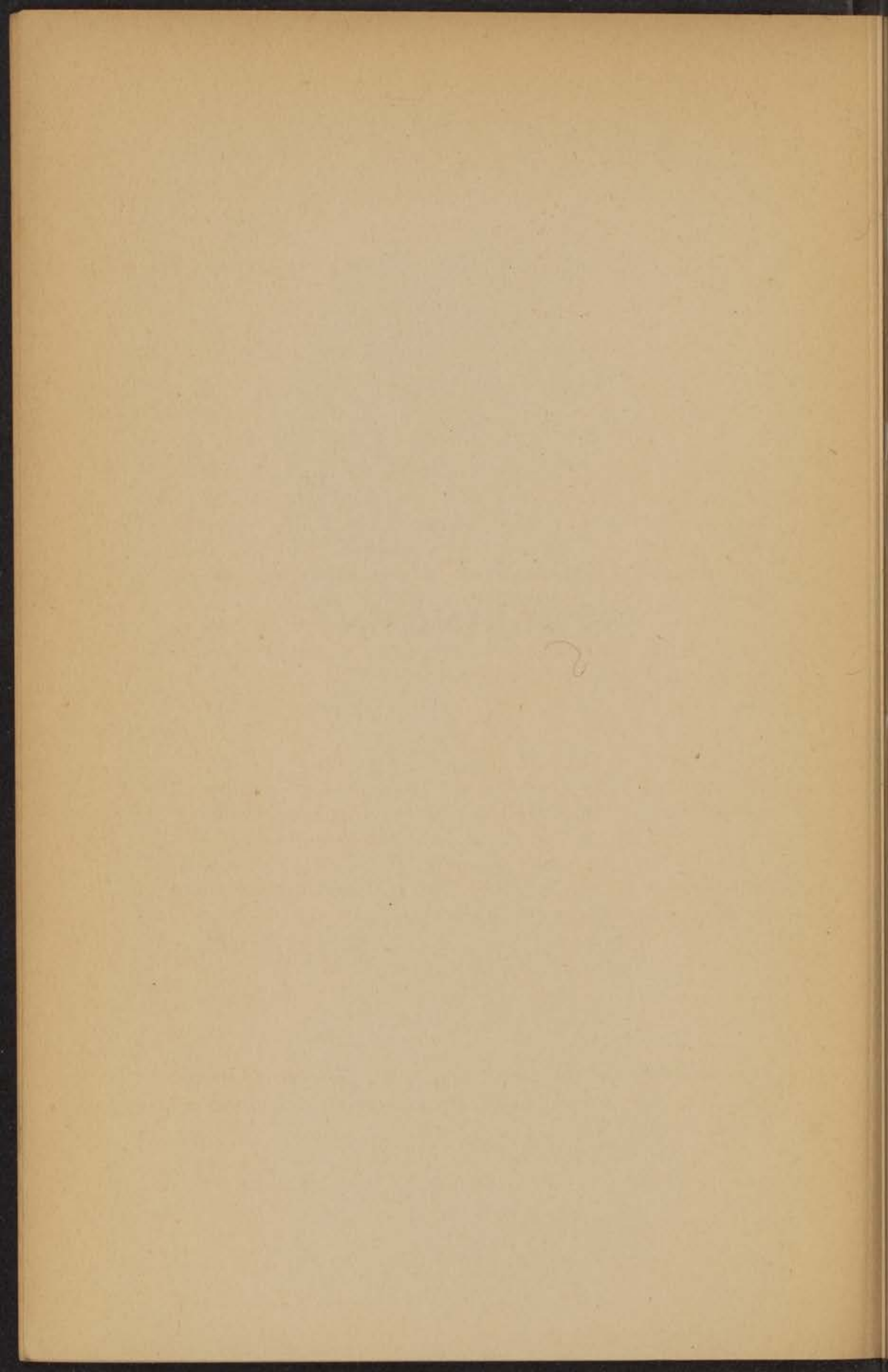
- 1) H. Kamerlingh Onnes, Commun. *) No. 71; Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 4, 125, 1901.
H. Kamerlingh Onnes and W. H. Keesom, Commun. Suppl. No. 23; Enzyklopädie Math. Wiss. V 10, 1923.
- 2) W. H. Keesom and H. Kamerlingh Onnes, Commun. Suppl. No. 51a, blz. 11, noot 1.
- 3) H. Kamerlingh Onnes, Commun. No. 102c; Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 10, 741, 1908.
- 4) J. Palacios et H. Kamerlingh Onnes, Commun. No. 164; Arch. Néerl. Sci. ex. nat. III A, 6, 253, 1923.
- 5) F. M. Penning et H. Kamerlingh Onnes, Commun. No. 165c; Arch. Néerl. Sci. ex. nat. III A, 7, 166, 1923. F. M. Penning, Acad. Proefschrift, Leiden, 1923.
- 6) J. D. A. Boks and H. Kamerlingh Onnes, Commun. No. 170a; Reports and Commun. 4th International Congr. of Refrigeration, London, 1924; J. D. A. Boks, Acad. Proefschrift, Leiden, 1924.
- 7) F. P. G. A. J. van Agt and H. Kamerlingh Onnes, Commun. No. 176b; Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 28, 674, 1925. F. P. G. A. J. van Agt, Acad. Proefschrift, Leiden, 1925.
- 8) L. Holborn und J. Otto, Z. Phys. 38, 359, 1926.
- 9) G. P. Nijhoff, W. H. Keesom and B. Iliin, Commun. No. 188c; Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 31, 408, 1927.
G. P. Nijhoff, Commun. Suppl. 64c, 1928; Acad. Proefschrift, Leiden, 1928.
- 10) H. Kamerlingh Onnes, Commun. No. 119; Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 13, 1093, 1911.
- 11) H. Kamerlingh Onnes and J. D. A. Boks, Commun. No. 170b; Reports and Commun. 4th International Congr. of Refrigeration, London, 1924; J. D. A. Boks, Acad. Proefschrift, Leiden, 1924.
- 12) W. H. Keesom and H. H. Kraak, Commun. No. 234e; Physica, 's-Gravenhage 2, 37, 1935.
- 13) J. Kistemaker, Commun. No. 268d; Physica, 's-Gravenhage, 11, 277, 1945.
- 14) Schleiermacher-Deleros, herzien door Suring. Ber. über d. Tät. d. Kgl. Preusz. Meteor. Inst. v. J. 1916, blz. 35.

*) Commun. betekent: Communications from the Kamerlingh Onnes Laboratory of the University of Leiden.

- 15) W. H. Keesom and J. J. M. van Santen, Commun. No. 227*b*; Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 36, 813, 1933. J. J. M. van Santen, Acad. Proefschrift, Leiden, 1934.
- 16) J. Otto, Hdb. der Experimentalphysik, Bd. 8, 2. Teil, blz. 79. Leipzig, 1929.
- 17) W. H. Keesom, Miss H. van der Horst and K. W. Taconis, Commun. No. 230*d*; Physica, 's-Gravenhage, 1, 324, 1934.
- 18) G. Schmidt and W. H. Keesom, Commun. No. 250*c*; Physica, 's-Gravenhage 4, 971, 1937.
- 19) W. H. Keesom and W. K. Walstra, Commun. No. 260*c*; Physica, 's-Gravenhage, 7, 985, 1940.
- 20) W. H. Keesom and W. K. Walstra, Physica, 's-Gravenhage, 6, 1146, 1939.
- 21) E. Mathias, C. A. Crommelin, H. Kamerlingh Onnes and J. C. Swallow, Commun. No. 172*b*; Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 28, 526, 1925.
- 22) W. H. Keesom and Miss A. P. Keesom, Commun. No. 224*d* en No. 224*e*; Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 36, 482, en 612, 1933. Mej. A. P. Keesom, Acad. Proefschrift, Leiden, 1938, blz. 29.
- 23) A. van Itterbeek, Commun. Suppl. No. 70*c*; Rapports et Commun. 6e Congr. Intern. du Froid, 1932. A. van Itterbeek, Acad. Proefschrift, Gent, 1932.
- 24) J. A. van Lammeren, Acad. Proefschrift, Leiden, 1935.
- 25) W. H. Keesom and A. van Itterbeek, Commun. No. 213*b*; Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 34, 204, 1931.
- 26) A. Michels and H. Wouters, Physica, 's-Gravenhage, 8, 923, 1941.
- 27) W. H. Keesom and A. van Itterbeek, Commun. No. 209*c*; Wis- en Natuurk. Tijdschrift, 5, 69, 1930.
- 28) A. Eucken, Verhand. dtsh. Phys. Ges. 18, 4, 1916.
- 29) J. Kistemaker and W. H. Keesom, Commun. No. 269*b*. J. Kistemaker, Acad. Proefschrift, Leiden, 1945.
- 30) H. Margenau, Phys. Rev. (2) 38, 747, 1931.
- 31) J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. A 106, 463, 1924. B. H. Fowler, Statist. Mech. blz. 292.
- 32) J. C. Slater, Phys. Rev. (2) 32, 349, 1928.
- 33) H. S. W. Massey and R. A. Buckingham, Proc. Roy. Soc. London, A 168, 378, 1938; 169, 205, 1938.
- 34) J. de Boer and A. Michels, Physica, 's-Gravenhage, 6, 409, 1939. J. de Boer, Acad. Proefschrift, Amsterdam, 1940.
- 35) L. Gropper, Phys. Rev. (2) 55, 1095, 1939.
- 36) R. A. Buckingham, J. Hamilton and H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. London, A 179, 103, 1941.

2

STELLINGEN



STELLINGEN

I.

Als in een (verdund) gas een natuurkundige grootheid (of een functie daarvan), die afhankelijk is van de temperatuur en de druk, bij constante temperatuur voorgesteld wordt door een empirisch polynoom van p (de druk) en ook door één van d (de dichtheid), moeten de coëfficiënten, die in deze polynomen optreden, afzonderlijk uit de waarnemingen worden berekend.

Slechts voor het maken van schattingen mogen de coëfficiënten van de lagere machten, die in één dezer polynomen optreden, uit die van het andere polynoom worden berekend.

II.

Nijhoff, Keesom en Iliin trekken uit hun metingen de conclusie, dat in het dichtheidsgebied van 15 tot 25 Amagat-eenheden, van 14 tot 170° K, de derde viriaalcoëfficiënt niet in rekening behoeft te worden gebracht. Hierbij is niet voldoende rekening gehouden met het feit, dat hun metingen zich slechts over een klein dichtheidsgebied uitstrekken.

G. P. Nijhoff, W. H. Keesom en B. Iliin, *Commun.* 188c; *Proc. Roy. Acad. A'dam*, 31, 408, 1927.

III.

Bij metingen in het temperatuurgebied van vaste waterstof moet de absolute waarde van de temperatuur aan het toestel zelf worden gemeten.

IV.

Het meezuigen van luchtbellen in een watercirculatie ter verkrijging van constante temperaturen, heeft het voordeel, dat het water in de watermantels goed „geroerd” wordt. Deze luchtbellen veroorzaken geen merkbare temperatuurverandering, indien de temperatuur van de kamer slechts enkele graden van die van het toestel verschilt.

Vgl. J. J. Meihuizen, Acad. proefschrift, Leiden, 1940, blz. 29.

V.

Het vermoeden van Van Itterbeek, dat bij ongeveer 4° K de soortelijke warmte c_v van helium als functie van de druk een minimum zou hebben, wordt door de uitkomsten van het meten van isothermen bevestigd.

A. van Itterbeek, Acad. proefschrift, Gent, 1932, blz. 25.

VI.

De door Giaouque en MacDougall uit hun experimenten verkregen gegevens betreffende de $c_{0}^{*} = \frac{dS}{d \log T_{0}^{*}}$ beneden 1° K en hun gegevens betreffende de bepaling van thermodynamische temperatuurverschillen langs adiabaten bij kleine magnetische velden, kunnen op eenvoudige wijze langs thermodynamische weg met elkaar in verband worden gebracht en blijken met elkaar in goede overeenstemming te zijn.

W. F. Giaouque and D. P. MacDougall, Journ. Am. Chem. Soc. 57, 1175, 1935 en 60, 376, 1938.

VII.

Het is waarschijnlijk, dat ook boven het λ -punt de adsorptie van helium aan glas blijft toenemen als functie van de druk. Het zal daarom interessant zijn de metingen hierover in dit temperatuurgebied uit te breiden tot de verzadigingsdruk.

VIII.

Ten onrechte wordt bij het natuurkunde-onderwijs op middelbare scholen aan de kwalitatieve behandeling van de proef van Clément en Desormes over de adiabatische uitzetting van gassen weinig of geen aandacht geschonken.

IX.

De nadelen, verbonden aan het twee-rondensysteem, zoals dat bij het natuurkunde-onderwijs op hogere burgerscholen moet worden gevolgd, zijn groter dan de voordelen.

X.

Het bestuderen van cirkelsystemen in het platte vlak geschiedt het beste door middel van afbeelding op de ruimte.

Hierbij verdient de methode, waarbij men als derde coördinaat de macht van de oorsprong ten opzichte van de cirkel neemt, de voorkeur boven die, waarbij men deze coördinaat gelijk neemt aan de straal van de cirkel.

XI.

Bij het meetkunde-onderwijs is het gewenst de leerlingen vroegtijdig (reeds vóór de behandeling van de congruentie) met enkele eenvoudige constructies vertrouwd te maken.

XII.

Het behandelen van differentiaal- en integraal-rekening op hogere burgerscholen heeft weinig zin.

XIII.

In verschillende Nederlandse gemeenten zijn systemen van verkeerslichten in gebruik, waarbij onvoldoende rekening wordt gehouden met kleurenblindheid.



