

van YOUNG. Hij meent n.l. dat deze de verhoudingen der herleide V en T opgeeft, en besluit dus dat zij alle volgens de wet der overeenstemmende toestanden 1 moesten zijn. YOUNG geeft echter de verhoudingen der V en T zelf op, en de getallen moeten dus niet de éénheid zijn, maar de verhouding der kritische grootheden. Ter vergelijking heb ik daarom aan het lijstje de verhoudingen der kritische molecuulair-volumina toegevoegd, zooals YOUNG die op andere wijze heeft bepaald.

Volgens de wet der overeenstemmende toestanden moeten dus de rijen II, III, IV en V gelijk zijn. Men vindt slechts aanzienlijke afwijkingen bij de alcoholen en azijnzuur, bij welke stoffen men ook reeds om andere reden in vloeistoestand associatie der moleculen aannam.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt een opstel aan, getiteld: „*Over de entropie eener gasmassa*”.

De bekende, het eerst door BOLTZMANN bewezen stelling der kinctische gastheorie, dat er eene zekere van de beweging der molekulen afhankelijke grootheid kan worden aangewezen, die door de botsingen alleen kan afnemen, herinnert onmiddellijk aan de entropiewet. Inderdaad voert de berekening der bedoelde gewoonlijk door H voorgestelde grootheid voor een stationairen toestand van het gas tot eene waarde, die zich slechts door constanten en door het teeken van de bekende uitdrukking voor de entropie onderscheidt.

Het komt mij voor dat op de volgende wijze de beteekenis van H nog iets duidelijker aan het licht wordt gebracht.

Wij beschouwen eene gasmassa, welker molekulen volkomen gladde veerkrachtige bollen met de massa m zijn, en denken ons in eene hulpfiguur van uit een vast punt O tal van vectoren getrokken, die elk de snelheid van een molekuul voorstellen. De uiteinden dier vectoren noemen wij snelheidspunten, zoodat aan elk molekuul een snelheidspunt beantwoordt.

Zij σ een vaststaand gesloten oppervlak in de gasmassa, τ de ingesloten ruimte, $d\sigma$ een oppervlakte- en $d\tau$ een volume-element; laat voorts $d\omega$ een volume-element in de snelheidsfiguur zijn, en noemen wij x, y, z de coördinaten van een punt in het gas, ξ, η, ζ de coördinaten van een punt in de hulpfiguur, zoodat, indien dit laatste een snelheidspunt is, ξ, η, ζ de snelheidscomponenten van het overeenkomstige molekuul zijn. Wij kunnen dan, in welken toestand het gas ook verkeereren moge, voor het aantal molekulen die zich op den tijd t in het element $d\tau$ aan het punt (x, y, z) be-

vinden en wier snelheidspunten binnen het element $d\omega$ aan het punt (ξ, η, ζ) liggen, schrijven

$$F(t, x, y, z, \xi, \eta, \zeta) d\omega d\tau, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

waarin de gedaante der functie F van den toestand van het gas afhangt.

Zij nu φ eene willekeurige functie van $t, x, y, z, \xi, \eta, \zeta$, eene functie dus, die op ieder oogenblik voor elk molekuul eene bepaalde waarde heeft. Wij kunnen dan op een bepaald tijdstip de som opmaken van de waarden die φ voor alle binnen σ liggende molekulen aanneemt. Deze som stellen wij door $\Sigma \varphi$ voor, en in een bijzonder geval ook door H ; in het geval nl., dat, zooals in het vervolg steeds zal ondersteld worden,

$$\varphi = \log F$$

is.

Wij stellen ons nu voor, $\frac{dH}{dt}$ te berekenen.

Klaarblijkelijk is

$$H = \iint F \log F d\omega d\tau,$$

indien wij hier over de geheele ruimte τ en de geheele snelheidsfiguur integreeren (wat door het dubbele integraalteeken moge worden aangewezen). Daaruit volgt

$$\frac{dH}{dt} = \int \int \frac{\partial}{\partial t} (F \log F) d\omega d\tau = \int \int \frac{\partial F}{\partial t} d\omega d\tau + \int \int \frac{\partial F}{\partial t} \log F d\omega d\tau.$$

Hier is F opgevat als eene functie van $t, x, y, z, \xi, \eta, \zeta$, zoodat bij de door $\frac{\partial}{\partial t}$ voorgestelde differentiaties $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ constant gehouden worden.

Is N het aantal molekulen in de ruimte τ , dan is

$$\int \int F d\omega d\tau = N,$$

en dus

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dN}{dt} + \int \int \frac{\partial F}{\partial t} \log F d\omega d\tau. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Hierin kan men nu eene bekende waarde van $\frac{\partial F}{\partial t}$ substitueeren. Onderstelt men vooreerst dat op de molekulen geene uitwendige krachten werken, dan is ¹⁾

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -\xi \frac{\partial F}{\partial x} - \eta \frac{\partial F}{\partial y} - \zeta \frac{\partial F}{\partial z} + b - a.$$

De beteekenis van a en b is de volgende.

Van de groep deeltjes, waarvan het aantal door (1) wordt voorgesteld, zullen in den tijd dt

$$a d\omega d\tau dt$$

molekulen eene botsing ondergaan, zoodat hunne snelheidspunten het element $d\omega$ verlaten; daarentegen zullen in dienzelfden tijd, in het volume-element $d\tau$,

$$b d\omega d\tau dt$$

botsingen plaats hebben, waardoor een snelheidspunt in $d\omega$ wordt gebracht.

Substitueert men de waarde van $\frac{\partial F}{\partial t}$ in (2), dan verkrijgt men

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \frac{dN}{dt} + \int \int (b - a) \log F d\omega d\tau - \\ - \int \int \left(\xi \frac{\partial F}{\partial x} + \eta \frac{\partial F}{\partial y} + \zeta \frac{\partial F}{\partial z} \right) \log F d\omega d\tau. \quad . \quad . \quad . \quad (3) \end{aligned}$$

De eerste integraal in het tweede lid stelt de aangroeiing voor, die H per tijdseenheid door de botsingen ondergaat. Door te letten op de talrijkheid der botsingen onder verschillende omstandigheden kan men de op de ruimte-eenheid betrekking hebbende integraal

$$\int (b - a) \log F d\omega . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

voorstellen als eene som van termen, elk afkomstig van eene be-

¹⁾ Zie b. v. LORENTZ, Les équations du mouvement des gaz, etc. Arch. Néerl. T. 16, p. 9, en BOLTZMANN, Vorlesungen über Gastheorie, I, p. 114.

paalde groep van botsingen. Beschouwt men b. v. de botsingen bij welke de snelheidspunten der twee deeltjes vóór de ontmoeting gelegen zijn in de volume-elementen $d\omega_1$ en $d\omega_2$, aan de punten (ξ_1, η_1, ζ_1) en (ξ_2, η_2, ζ_2) en na de ontmoeting in de elementen $d\omega_1'$ en $d\omega_2'$ aan de punten $(\xi_1', \eta_1', \zeta_1')$ en $(\xi_2', \eta_2', \zeta_2')$, en duidt men door F_1, F_2, F_1', F_2' de waarden aan, die de functie F aanneemt voor de genoemde waarden van ξ, η, ζ , dan komt in het aandeel dat deze botsingen en de „omgekeerde” voor (4) opleveren, de factor

$$\log \left(\frac{F_1' F_2'}{F_1 F_2} \right) (F_1 F_2 - F_1' F_2') d\omega_1 d\omega_2. \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

voor, met een positieven coëfficiënt vermenigvuldigd

Aangezien nu de twee eerste factoren in deze uitdrukking noodzakelijk tegengestelde teekens hebben, kan (5) nooit positief zijn, en hetzelfde geldt van (4). De verandering die H tengevolge van de botsingen ondergaat is dus negatief, tenzij zij 0 is, welk geval zich voordoet als de door de wet van MAXWELL bepaalde snelheidsverdeeling bestaat. Dan is nl.

$$F_1 F_2 = F_1' F_2'.$$

Aan deze reeds door BOLTZMANN afgeleide gevolgtrekkingen kunnen wij nu nog de opmerking toevoegen dat, wanneer de toestand van het gas oneindig weinig van de wet van MAXWELL afwijkt, de beide eerste factoren in (5) oneindig klein zullen worden. Beschouwt men dus de afwijkingen tusschen de werkelijke waarden van F en die, welke bij eene verdeeling der snelheden volgens de wet van MAXWELL zouden bestaan, als grootheden van de eerste orde, dan is (4) van de tweede orde.

Wij zullen nu in het vervolg over toestandsveranderingen van het gas spreken, die zoo langzaam plaats hebben dat de toestand op elk oogenblik oneindig weinig van een stationairen afwijkt. Wij mogen dan, wanneer wij alle grootheden van de tweede orde weglaten, van de eerste integraal in (3) afzien, en hebben alleen nog te berekenen

$$q = - \iint \left(\xi \frac{\partial F}{\partial x} + \eta \frac{\partial F}{\partial y} + \zeta \frac{\partial F}{\partial z} \right) \log F d\omega d\tau,$$

waarna

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dN}{dt} + q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wordt.

Op q kunnen wij nu, wanneer wij eerst, bij constante ξ, η, ζ , naar x, y, z integreeren, de partieele integratie toepassen. Wij verkrijgen daardoor, als wij de hoeken die de aan $d\sigma$ naar buiten getrokken normaal met de positieve assen maakt, α, β, γ noemen,

$$q = \iint \left(\xi \frac{\partial F}{\partial x} + \eta \frac{\partial F}{\partial y} + \zeta \frac{\partial F}{\partial z} \right) d\omega d\tau - \\ - \iint (\xi \cos \alpha + \eta \cos \beta + \zeta \cos \gamma) F \log F d\omega d\sigma.$$

De eerste term gaat door uitvoering der integratie over in

$$\iint (\xi \cos \alpha + \eta \cos \beta + \zeta \cos \gamma) F d\omega d\sigma,$$

hetgeen klaarblijkelijk aangeeft hoeveel deeltjes per tijdseenheid door het oppervlak σ meer naar buiten dan naar binnen gaan en dus $= - \frac{dN}{dt}$ is. Dientengevolge gaat (6) over in

$$\frac{dH}{dt} = - \iint (\xi \cos \alpha + \eta \cos \beta + \zeta \cos \gamma) F \log F d\omega d\sigma. \quad (7)$$

Tot nog toe spraken wij over de verandering die H ondergaat in de ruimte binnen een vaststaand oppervlak σ . Wij kunnen echter ook aannemen dat het oppervlak zelf zich verplaatst, en eene waarde van $\frac{dH}{dt}$ zoeken, door H op verschillende tijdstippen te berekenen, telkens voor de ruimte die *dan* binnen σ ligt. Het differentiaalquotient, op deze nieuwe wijze opgevat, zullen wij door

$$\left(\frac{dH}{dt} \right)$$

aanduiden. De waarde ervan verkrijgt men uit (7) door toevoeging — met het geschikte teeken — van de bijdragen, die voor H worden opgeleverd door de ruimten, welke de elementen $d\sigma$ bij hunne beweging doorloopen.

Wij stellen ons voor dat het gas bij de beschouwde toestandsveranderingen in stroomende beweging, met oneindig kleine snel-

heden u, v, w verkeert, zooals b. v. het geval moet zijn, als het volume verandert. Wij zullen nu het geval beschouwen dat het oppervlak σ met die stroomende beweging medegaat en dat dus H op elk tijdstip berekend wordt voor *evenveel*, en, op de uitwisseling door het oppervlak na, voor *dezelfde* gasmolekulen.

Wij vinden dan

$$\left(\frac{dH}{dt}\right) = \iint \left[(u - \xi) \cos \alpha + (v - \eta) \cos \beta + (w - \zeta) \cos \gamma \right] F \log F d\omega d\sigma \dots (8)$$

Zij nu ergens in het gas n het aantal molekulen per volume-eenheid en k de gemiddelde kinetische energie van een molekuul, dan zou, indien het gas in rust verkeerde en den aan de wet van MAXWELL beantwoordenden toestand had aangenomen, de functie F den vorm

$$F_0 = C e^{-\frac{3m}{4k}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \quad \left[C = n \sqrt{\left(\frac{3m}{4\pi k}\right)^3} \right]$$

hebben. In werkelijkheid zal F hier oneindig weinig van afwijken. Stelt men dus

$$F = F_0 + f,$$

dan is

$$F \log F = (F_0 + f) \log F_0 + f \dots (9)$$

Daar nu het oppervlak σ met de gasstrooming medegaat, zullen door elk element ervan evenveel molekulen naar de eene als naar de andere zijde gaan, zoodat overal

$$\int \left[(u - \xi) \cos \alpha + (v - \eta) \cos \beta + (w - \zeta) \cos \gamma \right] (F_0 + f) d\omega = 0$$

moet zijn. Men mag dus, bij de berekening van $\left(\frac{dH}{dt}\right)$, in (9) f door $-F_0$ vervangen, en in $\log F_0$ den constanten term $\log C$ weglaten. Bedenkt men verder dat

$$\int F_0 d\omega = n, \int \xi F_0 d\omega = \int \eta F_0 d\omega = \int \zeta F_0 d\omega = 0$$

is, dan gaat de eerste integraal in (8) over in

$$\begin{aligned} -\frac{3m}{4k} \int \int \left[(u - \xi) \cos \alpha + (v - \eta) \cos \beta + \right. \\ \left. + (w - \zeta) \cos \gamma \right] (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) (F_0 + f) d\omega d\sigma - \\ - \int n (u \cos \alpha + v \cos \beta + w \cos \gamma) d\sigma. \end{aligned}$$

De eerste term hangt ten nauwste samen met de kinetische energie, die, wegens de beweging der molekulen, door het oppervlak σ meer naar binnen dan naar buiten stroomt. Duiden wij deze hoeveelheid voor een tijdselement dt door dT aan, dan is de eerste term

$$-\frac{3}{2k} \frac{dT}{dt},$$

zoodat men vindt

$$\left(\frac{dH}{dt} \right) = -\frac{3}{2k} \frac{dT}{dt} - \int n (u \cos \alpha + v \cos \beta + w \cos \gamma) d\sigma. \quad . \quad . \quad (10)$$

Ter wille van de algemeenheid zullen wij thans nog aannemen dat er uitwendige krachten op de molekulen werken. Wij moeten dus thans nog bij de reeds beschouwde aangroeiing van H in den tijd dt die voegen, welke door deze krachten wordt veroorzaakt. Wanneer de versnellingen X, Y, Z zijn, nemen de snelheden toe met

$$Xdt, Ydt, Zdt;$$

de waarde van $\varphi = \log F$ neemt hierdoor voor één molekuul toe met

$$\frac{1}{F} \left(X \frac{\partial F}{\partial \xi} + Y \frac{\partial F}{\partial \eta} + Z \frac{\partial F}{\partial \zeta} \right) dt,$$

waaruit voor de verandering van $\Sigma \varphi$, over de deeltjes uitgestrekt, waarvan (1) het aantal is,

$$\left(X \frac{\partial F}{\partial \xi} + Y \frac{\partial F}{\partial \eta} + Z \frac{\partial F}{\partial \zeta} \right) dt d\omega d\tau$$

en voor de verandering van $\Sigma \varphi$, uitgestrekt over alle deeltjes binnen σ ,

$$\iiint \left(X \frac{\partial F}{\partial \xi} + Y \frac{\partial F}{\partial \eta} + Z \frac{\partial F}{\partial \zeta} \right) dt d\omega d\tau \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

volgt.

Nu kunnen krachten, die, zooals de zwaartekracht, op alle molekulen gelijkelijk werken, niets tot deze integraal bijdragen. Immers, wanneer X, Y, Z onafhankelijk van ξ, η, ζ zijn, heeft men b.v. te doen met integralen als

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X \frac{\partial F}{\partial \xi} d\xi = X \left| F \right|_{\xi=-\infty}^{\xi=+\infty},$$

hetgeen verdwijnt, omdat zoowel voor $\xi = -\infty$, als voor $\xi = +\infty$, $F = 0$ moet zijn.

Wij kunnen ons echter ook krachten van anderen aard voorstellen, zoodanige b. v. die op alle deeltjes versnellend werken, en dus de temperatuur kunnen verhoogen. Konden wij over dergelijke krachten beschikken, dan zouden wij daarin een middel hebben om aan het binnenste van een gas „warmte” toe te voeren. In werkelijkheid gelijkt hierop eenigszins de verwarming van een gas door stralen, die het in zijn binnenste absorbeert.

Dergelijke uitwendige krachten nu moeten wij oneindig klein onderstellen, daar alle invloeden die den toestand van het gas veranderen oneindig klein moeten zijn, zal de toestand steeds oneindig weinig van een stationairen verschillen. Wij mogen dus in (11)

$\frac{\partial F}{\partial \xi}$, enz. vervangen door

$$\frac{\partial F_0}{\partial \xi} = -\frac{3m}{2k} \xi F_0, \text{ enz.}$$

en deze waarden weder door

$$-\frac{3m}{2k} \xi F, \text{ enz.}$$

Daardoor wordt (11)

$$-\frac{3m}{2k} \iiint (X \xi + Y \eta + Z \zeta) F dt d\omega d\tau.$$

Noemen wij dus den arbeid der krachten in den tijd dt , welke arbeid voor één molekuul door

$$m(X\xi + Y\eta + Z\zeta) dt$$

wordt voorgesteld, of m. a. w. de aan het inwendige van het gas toegevoerde warmte

$$dQ_i,$$

dan gaat (11) over in

$$-\frac{3}{2k} dQ_i$$

en wij verkrijgen, in plaats van (10), wanneer wij de haakjes om $\frac{dH}{dt}$ weglaten, en met dt vermenigvuldigen

$$dH = -\frac{3}{2k} dT - \frac{3}{2k} dQ_i - \int n(u \cos \alpha + v \cos \beta + w \cos \gamma) dt d\sigma.$$

Wij beschouwen nu eene gasmassa, die binnen een vat besloten is, waarvan de wanden zich verplaatsen, en kiezen voor σ een oppervlak dat op zoo kleinen afstand van de wanden loopt, dat men de massa en het arbeidsvermogen in de dunne laag buiten σ tegenover die van het geheele gas mag verwaarloozen. Dan kan men vooreerst dH en dQ op de geheele massa betrekking laten hebben. Verder verricht in den tijd dt de druk dien de wand op het gas uitoefent een zekeren arbeid dA en deze, gevoegd bij de hoeveelheid warmte dQ_u die de wand aan het gas afstaat, moet juist dT opleveren, daar de verandering van het arbeidsvermogen in de dunne laag $= 0$ mag worden gesteld. Daardoor wordt, als men nog

$$dQ_i + dQ_u = dQ$$

stelt,

$$dH = -\frac{3}{2k} dA - \frac{3}{2k} dQ - \int n(u \cos \alpha + v \cos \beta + w \cos \gamma) dt d\sigma.$$

De laatste integraal kunnen wij ook over den wand zelf uitstrekken. Daar nu, op oneindig weinig na, k overal dezelfde waarde heeft,

en de druk p door de formule

$$p = \frac{2}{3} k n$$

bepaald wordt, verkrijgt men

$$\begin{aligned} \int n(u \cos \alpha + v \cos \beta + w \cos \gamma) dt d\sigma &= \\ &= \frac{3}{2k} \int p(u \cos \alpha + v \cos \beta + w \cos \gamma) dt d\sigma = -\frac{3}{2k} dA \end{aligned}$$

en dus ten slotte

$$dH = -\frac{3}{2k} dQ.$$

Daar nu k evenredig met de temperatuur ϑ , dus b. v. $= \mu \vartheta$, kan worden gesteld, blijkt het dat werkelijk

$$\frac{dQ}{\vartheta}$$

de volledige differentiaal eener grootheid is; deze grootheid, nl.

$$-\frac{2}{3} \mu H$$

is de entropie van het gas.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE biedt eene mededeeling aan:

„Over de ligging der enkelvoudige brandpunten eener circulaire kubische kromme van het eerste geslacht”.

Het volgende bevat een eenvoudige afleiding van deels bekende deels nieuwe stellingen, omtrent welke men in SALMON's *Analytic geometry of higher plane curves* het gedeelte over de bicirculaire krommen van den vierden graad kan naslaan.

1. Door een willekeurig punt P der kromme van den derden graad en van het eerste geslacht gaan vier de kromme elders rakende lijnen. Volgens de bekende stelling van SALMON verandert de dubbelverhouding dezer raaklijnen niet, als P zich langs de kromme verplaatst.