

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Symposiumverslagen:	313	Verenigingsnieuws.	329
Prof. Dr. J. de Boer, Inleiding.		Mededelingen van het Secretariaat. — Raad van Overleg. — Examens voor Analyst. — Secties. — Chemische Kringen.	
Prof. Dr. S. R. de Groot, Algemeen formalisme van de thermodynamica der irreversibele processen.		Mededelingen van verwante verenigingen.	330
Prof. Dr. H. B. G. Casimir, De statistische grondslagen van de thermodynamica der irreversibele processen.		Mededelingen van verschillende aard.	331
Dr. A. J. Staverman, De thermodynamica van visco-elastisch gedrag.		Wij ontvingen.	332
Dr. P. Mazur, Toepassingen in de kolloïdchemie.		Vraag en Aanbod.	332
Boekbesprekingen.	327	Aangeboden betrekkingen	332
Personalialia.	329	Agenda van vergaderingen.	332

*Symposium**over Thermodynamica der irreversibele processen*

georganiseerd door de Sectie voor Fysische en Kolloïdchemie
op 13 November 1952 te Utrecht

INLEIDING

door J. de Boer

536.715(091)

Teneinde samenhang en betekenis van de volgende voordrachten beter tot hun recht te doen komen worden enkele punten uit de historie van de thermodynamische behandeling van irreversibele verschijnselen naar voren gebracht.

Het principe van *Onsager* levert thans de diepere verklaring van de goede resultaten van de oude behandelingswijze, toegepast door *Thomson* voor de Peltier-warmte en de Thomson-warmte. Hetzelfde geldt voor de diffusie-potentiaal (*Helmholtz*) en de thermodiffusie (*Eastman*, *Wagner*). Bij deze theorieën werden de hoofdwetten der thermodynamica slechts op het reversibele gedeelte van bedoelde processen toegepast.

De relaties van *Onsager* kan men nu invoeren als een algemene uitbreiding van de hoofdwetten tot niet-reversibele processen.

De problematiek van de thermodynamische behandeling van verschijnselen in systemen, waarin ook irreversibele processen optreden, zoals warmtegeleiding in een materiaal onder invloed van een temperatuurverschil of de ontwikkeling van joulewarmte in een metaal door een elektrische stroom, was in 1944 het onderwerp van een in Utrecht georganiseerd werk-colloquium van enige dagen. Als speciaal onderwerp was hierbij gekozen de bestudering van twee zeer belangrijke artikelen van *Onsager*¹⁾ uit de jaren 1931 en 1932, welke voor de theorie van de thermodynamica der irreversibele processen van zeer funda-

mentele betekenis waren. Deze bespreking is uitermate bevruchtend geweest voor onze kennis van de thermodynamica der irreversibele processen en voor het verband daarvan met de in deze artikelen voor het eerst naar voren gebrachte „*Onsager-relaties*”. In het bijzonder heeft *Casimir*²⁾ n.a.v. deze bespreking ook een interessante uitbreiding aan het principe gegeven.

Zonder al te uitvoerig op de historie van deze zaken in te gaan, is het toch van belang enkele punten naar voren te brengen ten einde de samenhang en de betekenis van de volgende voordrachten beter tot hun recht te doen komen. Nemen wij als voorbeeld het

oudste verschijnsel, waarbij de toepassing van de thermodynamica op irreversibele processen naar voren kwam: de theorie van de thermoëlectrische verschijnselen.

De verschijnselen zelf zijn wel bekend: 1. De warmteontwikkeling, naast de bekende joulewarmte, op de contactplaats van twee verschillende metalen geleiders, als hierdoor een elektrische stroom vloeit (de Peltier-warmte) (en het reciproke verschijnsel van het ontstaan van het thermoëlectrische potentiaalverschil tengevolge van een temperatuurverschil van de lasplaatsen bij een thermokoppel) en 2. de warmteontwikkeling naast de joulewarmte, in een homogeen metaal, waarin een temperatuurgradient heerst, als hierdoor een elektrische stroom loopt (Thomson-warmte). Deze thermoëlectrische verschijnselen worden wel „reversibel” genoemd, omdat de warmteontwikkeling in excès op de joule-warmteontwikkeling van teken verandert als de stroom van teken omkeert. Bij de thermodynamische behandeling van deze verschijnselen, waarbij Thomson³⁾ in 1854 zijn bekende relaties tussen de verschillende coëfficiënten afleidde, was het nu noodzakelijk als fundamentele hypothese in te voeren, dat ondanks de optredende irreversibele processen in het systeem, zoals de joule-warmteontwikkeling en de warmtegeleiding, op deze „reversibele” thermoëlectrische effecten apart de twee hoofdwetten der thermodynamica mogen worden toegepast.

Thomson voelde in 1854 zeer goed, dat dit een hypothese was, die eigenlijk een verdergaande fundering vereiste, maar, zei hij, „the reversible part of the agency, in the thermoelectric circumstances we have supposed, is in it self so perfect, that it appears in the highest degree probable, that it may be found to fulfil independently the same conditions as the general law would impose on it if it took place, unaccompanied by any other thermal or thermodynamic process”.

Boltzmann⁴⁾ heeft later in 1887 getracht de argumentatie van Thomson te verbeteren, door ook de irreversibele effecten in de thermodynamische rekening op te nemen en gebruik te maken van de eerste hoofdwet en van de tweede hoofdwet in de vorm van een ongelijkheid, zoals deze voor irreversibele processen zeer algemeen in de thermodynamica geformuleerd wordt. Het bleek echter, dat dan wel zekere ongelijkheden tussen de thermoëlectrische coëfficiënten kunnen worden afgeleid, maar dat hieruit zonder nader bewijs niet tot het bestaan van de Thomson-relaties tussen deze coëfficiënten kan worden geconcludeerd. Uit theoretisch oogpunt was de situatie dus in hoge mate onbevredigend.

Wij hebben in het bovenstaande in het bijzonder de thermoëlectrische effecten in het oog gehad, maar men heeft later gezien, dat deze slechts één voorbeeld vormen van een gehele reeks van verschijnselen, die tel-

kens ontstaan als twee irreversibele processen (zoals de elektrische geleiding ten gevolge van een potentiaalverschil en de warmtegeleiding ten gevolge van een temperatuurverschil) over elkaar gesuperponeerd worden. Bekend zijn bijv. de diffusiepotentiaal, welke ontstaat bij gelijktijdig optreden van een diffusie stroom ten gevolge van een concentratiegradient en een elektrische stroom ten gevolge van een potentiaalverschil waarvan Helmholtz⁵⁾ in 1877 op analoge wijze als Thomson de theoretische behandeling gegeven heeft, en het verschijnsel van de thermodiffusie, wanneer diffusie en warmtegeleiding gelijktijdig in een systeem plaats vinden, waaraan Eastman⁶⁾ en Wagner⁷⁾ de theorie op dezelfde manier gaven.

Het reversibele gedeelte van het proces is op zichzelf zo volmaakt, dat het in de hoogste mate waarschijnlijk blijkt, dat het aan dezelfde vergelijkingen voldoet als die, welke door de hoofdwetten zouden worden vereist als deze processen niet door andere thermische processen zouden zijn vergezeld.

De diepere verklaring van het feit, dat de door Thomson gegeven thermodynamische behandelingswijze, waarbij slechts op het reversibele gedeelte de hoofdwetten der thermodynamica der reversibele processen werden toegepast, in vele gevallen goede resultaten opleverde, wordt echter gegeven door het z.g. principe van Onsager, dat in de in de aanvang genoemde artikelen door Onsager werd voorgesteld en gerechtvaardigd. Niet alleen echter werd hiermede een rechtvaardiging van het oude en reeds bekende gevonden. De thermodynamica van de irreversibele processen, zoals deze op het principe van Onsager kan worden gebaseerd, is bovendien geworden tot een geheel nieuwe branche van de thermodynamica, waarmede ook gecompliceerdere gevallen op ondubbelzinnige wijze kunnen worden behandeld.

Prof. de Groot zal in de eerste voordracht op systematische wijze een overzicht van deze thermodynamica der irreversibele processen, gebaseerd op de Onsager-relaties, geven. In de thermodynamica der irreversibele processen, kan men de relaties van Onsager invoeren als een soort uitbreiding van de bekende hoofdwetten der thermodynamica tot niet-reversibele processen. Evenals het met deze hoofdwetten het geval is behoort het tot de taak der statistische mechanica om een kinetische- of statistische bewijsvoering hiervoor te geven. De problemen die hierbij aan de orde komen worden behandeld door Prof. Casimir in de tweede voordracht, waarbij o.a. het interessante verband van de Onsager-relaties met de microscopische reversibiliteit in de tijd ter sprake zal komen. In de middagzitting zullen dan Dr. Staverman en Dr. Mazur twee bijzondere toepassingsgebieden van de thermodynamica der irreversibele processen nader onder de loupe nemen: de visco-elastische materialen en de colloïden.

¹⁾ Onsager, L., Phys. Rev. 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931).

²⁾ Casimir, H. B. G., Revs. Mod. Phys. 17, 343 (1945).

³⁾ Thomson, W., Proc. Roy. Soc. Edinburgh 3, 225 (1854).

⁴⁾ Boltzmann, L., Sitz. ber. Akad. Wiss. Wien 96, 1258 (1887).

⁵⁾ Helmholtz, H. von, Wied. Ann. 3, 201 (1876); Wiss. Abh. 1, 840 (1877).

⁶⁾ Eastman, E. D., J. Am. Chem. Soc. 48, 1482 (1926); 50, 283, 292 (1928).

⁷⁾ Wagner C., Ann. Physik. 3, 629 (1929); 6, 370 (1930).

Algemeen formalisme van de thermodynamica der irreversibele processen

door S. R. de Groot

536.715

Instituut voor theoretische natuurkunde, Universiteit, Utrecht *)

Bij de toepassing van de thermodynamica der irreversibele processen op bepaalde fysische of chemische verschijnselen volgt men een theoretisch procédé, dat zich laat beschrijven door de volgende vier stappen:

1. *De fundamentele wetten* of grondvergelijkingen van de macroscopische natuurkunde, zoals de eerste hoofdwet (energiewet), de tweede hoofdwet (entropiewet), de bewegingsvergelijkingen (impulswet), de wetten van behoud van massa en lading, enz.

2. *De entropiebalans*. Uit het voorafgaande kan men een entropiebalans, d.w.z. een vergelijking afleiden, die aangeeft, dat de entropie verandert door toe- of afvoer („entropiestroom”) en door productie („entropiebron”). De laatste is een maat voor de irreversibiliteit: zij is positief voor irreversibele, en nul voor reversibele processen.

3. *De fenomenologische relaties*. Het blijkt dat men de entropiebron steeds kan schrijven als som van producten van „stromen” (bijv. warmtestroom, materiestroom, chemische reactiesnelheid) en „krachten” (bijv. temperatuurgradiënt, gradiënt van chemische potentiaal, chemische affiniteit). Men kan de krachten opvatten als oorzaken van de stromen, en opschrijven dat de stromen lineaire functies zijn van de krachten. Deze vergelijkingen heten de fenomenologische relaties.

4. *De Onsager-relaties*. Deze drukken uit dat het coëfficiëntenschema van de fenomenologische relaties symmetrisch is. Het bewijs berust op de tijdsomkeerinvariantie der bewegingsvergelijkingen van de elementaire deeltjes.

Het berekeningsprocédé wordt toegelicht aan enige karakteristieke voorbeelden. Getoond wordt hoe men experimenteel verifieerbare relaties tussen fysische grootheden verkrijgt. De grenzen van de toepasbaarheid worden aangegeven.

§ 1. Methode.

In de laatste tien jaren is er een theorie van de irreversibele processen ontwikkeld^{1) 2)}, die op de naam thermodynamica aanspraak kan maken omdat zij enerzijds *macroscopisch* van karakter is en anderzijds een *algemene* geldigheid bezit voor haar gebied. Zij berust op een tweetal grondslagen, die beide ouder zijn dan hun toepassing in deze theorie, nl. het begrip *entropieproductie* en de *relaties van Onsager*.

Beschouwen we een willekeurig systeem, dat zekere verandering ondergaat in de tijd dt dan kunnen we de verandering dS van de entropie zodanig splitsen, dat

$$dS/dt = d_e S/dt + d_i S/dt, \quad (1)$$

waarin $d_e S$ de door externe oorzaken geleverde bijdrage is ten gevolge van uitwisseling van warmte of materie met de omgeving en $d_i S$ door interne veranderingen, dat wil zeggen door irreversibele processen binnen het systeem. Deze splitsing is al te vinden bij *Clausius*, die (voor het geval van loutere warmte-uitwisseling dQ) schrijft

$$TdS = dQ + dQ', \quad (2)$$

waarbij dQ' de ietwat ongelukkige naam „niet-gecompenseerde warmte” kreeg. In de traditionele thermodynamica (die beter thermostatica kan heten) beschouwt men voornamelijk reversibele processen, waarvoor

$$d_i S = 0 \text{ en hier dus } dS = d_e S = dQ/T \quad (3)$$

en schrijft men voor irreversibele processen slechts

$$d_i S > 0 \text{ of } dS > d_e S (= dQ/T). \quad (4)$$

Men behoeft zich echter niet tot de ongelijkheid (4) te beperken maar kan voor $d_i S/dt$, de entropieproductie per tijdseenheid, een uitdrukking vinden, die

samen met de relaties van *Onsager* tot verifieerbare resultaten leidt. Daartoe wordt een uitdrukking voor dS/dt afgeleid met behulp van een aantal fundamentele macroscopische wetten, zoals de wetten van behoud van massa, lading, impuls (uitgedrukt in de bewegingsvergelijking), energie (eerste hoofdwet) en als belangrijkste de tweede hoofdwet, die voor een mengsel geschreven kan worden als

$$Tds = du + Pd v - \sum_i \mu_i dc_i, \quad (5)$$

waarin s , u , v en μ_i resp. de entropie, de energie, het volume en de chemische potentiaal van component i zijn (alle per eenheid van massa) en c_i de concentratie.

In de statistische thermostatica is de geldigheid van (5) bewezen voor evenwichtstoestanden. Ook in de thermodynamica der irreversibele processen, d.w.z. buiten evenwicht, moet men de geldigheid van (5) statistisch baseren en wel aan de hand van een kinetisch model. *Prigogine* heeft dit laatste gedaan voor een zekere categorie van verschijnselen, uitgaande van de theorie der verdunde gassen van *Chapman* en *Enskog*. Indien men de statistische verdelingsfunctie in een reeks ontwikkelt

$$f = f_0 + f_1 + f_2 + \dots \quad (6)$$

waarbij f_0 de verdeling in de evenwichtstoestand is (bijv. de Maxwell-Boltzmann-distributie) en f_1, f_2, \dots volgende approximaties zijn, blijken de resultaten van de thermodynamica, gebaseerd op (5), dezelfde te zijn als die van de statistische theorie der irreversibele processen in gassen indien men neemt $f = f_0 + f_1$, dus indien (6) zodanig convergeert, dat dit een voldoende approximatie is van de verdelingsfunctie. In de meeste experimentele situaties is dit het geval (chemische reacties kunnen een uitzondering vormen), zodat een enorme uitbreiding van het geldigheidsgebied van (5) ten opzichte van de evenwichtssituatie (waar $f = f_0$) is verkregen.

*) Thans: Instituut voor theoretische natuurkunde, Universiteit, Leiden.

Het blijkt nu na berekening, dat men de entropieproductie steeds kan schrijven als een som van producten van twee stellen grootheden, die men resp. *stromen en krachten*, of *fluxen en affiniteiten* noemt:

$$\sigma \equiv d_i S/dt = \sum_k J_k X_k \quad (7)$$

Als stromen treden o.a. op de warmtestroom J_q , de elektrische stroom I , de materiële stromen J_i van de componenten van het systeem en de chemische reactiesnelheid. De met deze stromen corresponderende krachten zijn in essentie resp. temperatuurgradient, het elektrische veld, de chemische potentiaal μ_i (functie van de concentraties c_i) en de chemische affiniteit. In de toestand van thermostatisch evenwicht (reversibele processen) zijn alle stromen en krachten en ook de entropieproductie nul. Daarbuiten is de entropieproductie positief.

Als volgende stap in het theoretische procédé voert men verbanden in tussen de stromen en de krachten en als goede benadering stelt men dat de stromen lineaire functies zijn van de krachten. Deze vergelijkingen heten de *phenomenologische relaties* (de wetten van *Fourier*, *Ohm* en *Fick* zijn eenvoudige gevallen hiervan, waar men telkens slechts met één kracht en één stroom te maken heeft).

Als laatste stap voert men de *relaties van Onsager* in, die uitdrukken dat het coëfficiëntenschema van de fenomenologische relaties symmetrisch is. (De relaties van *Onsager* vormen een macroscopisch theorema, waarvan het statistische bewijs berust op de tijdsomkeerinvariantie der bewegingsvergelijkingen van de elementaire deeltjes.)

We zullen dit toelichten aan de verschijnselen der thermo-electriciteit, het klassieke voorbeeld, dat steeds als toetssteen voor theorieën over irreversibele processen gediend heeft.

§ 2. Thermo-electriciteit.

We beschouwen een thermo-koppel van 2 metalen, A en B, met lasplaatsen op temperaturen T en $T + \Delta T$ in verbinding met twee warmtereservoirs (zie fig. 1).

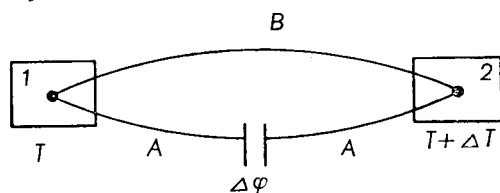


Fig. 1. Schema thermo-electriciteit.

In de ene draad is een condensator opgenomen, waarop een spanningsverschil $\Delta\varphi$.

De directe verschijnselen zijn de warmtegeleiding en de elektrische geleiding. Indien $\Delta\varphi = 0$, is de warmtestroom J evenredig met ΔT en $(J/\Delta T)_{\Delta\varphi=0}$ is het warmtegeleidingsvermogen. Indien $\Delta T = 0$ is de elektrische stroom I evenredig met $\Delta\varphi$ en $(I/\Delta\varphi)_{\Delta T=0}$ is het elektrische geleidingsvermogen.

Het gelijktijdig optreden van deze verschijnselen geeft nu ook aanleiding tot 2 kruiseffecten: de *thermokracht* (*Seebeck-effect*) en het *Peltier-effect*. Een temperatuurverschil van de lasplaatsen geeft aanleiding tot een spanningsverschil; het spannings-

verschil per eenheid van temperatuurverschil $(\Delta\varphi/\Delta T)_{I=0}$ bij gefixeerde ΔT , in de stationnaire toestand waarin de elektrische stroom I nul is, heet de thermokracht. Omgekeerd geeft een elektrische stroom aanleiding tot absorptie of afgifte van warmte aan de lasplaatsen; het Peltiereffect Π is de ontwikkelde warmte aan de lasplaatsen per eenheid van elektrische stroom $(\Pi/I)_{\Delta T=0} \equiv \Pi$ in de isotherme toestand ($\Delta T = 0$) met gefixeerde $\Delta\varphi$.

Deze twee effecten zijn verbonden door de tweede relatie van *Thomson*

$$(\Delta\varphi/\Delta T)_{I=0} = -\Pi/I, \quad (8)$$

als experimenteel resultaat welbekend en door *Thomson* langs pseudothermostatische weg afgeleid.

We willen deze verschijnselen nu behandelen met de thermodynamica van irreversibele processen. De entropieverandering van het gehele systeem is additief opgebouwd uit de veranderingen in linker en rechter reservoir en de condensator:

$$dS = dS_1 + dS_2 + dS_3, \quad (9)$$

terwijl voor elk van deze drie de tweede hoofdwet luidt

$$T d_i S = dU - \varphi de, \quad (10)$$

waarin U de energie en e de lading van het desbetreffende subsysteem is (de condensator wordt geacht geen warmtecapaciteit te hebben). Voor het gehele systeem is dan

$$d_i S = -dU/T + dU/(T + \Delta T) - (\Delta\varphi) de/T, \quad (11)$$

(waarin de temperatuur der condensator op T gekozen is, wat neerkomt op het weglaten van termen van hogere orde) of ook

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = -\frac{dU}{dt} \frac{\Delta T}{T^2} - \frac{de}{dt} \frac{\Delta\varphi}{T} = JX_J + IX_I, \quad (12)$$

dus inderdaad is de entropieproductie de som van producten van resp. warmtestroom en elektrische stroom

$$J = dU/dt \quad \text{en} \quad I = de/dt, \quad (13)$$

met de krachten

$$X_J = -\Delta T/T^2 \quad \text{en} \quad X_I = -\Delta\varphi/T. \quad (14)$$

Als volgende stap worden nu de fenomenologische relaties gepostuleerd als lineaire relaties tussen stromen en krachten

$$\left. \begin{aligned} I &= -L_{11} \Delta\varphi/T - L_{12} \Delta T/T^2, \\ J &= -L_{21} \Delta\varphi/T - L_{22} \Delta T/T^2. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

De hierin optredende coëfficiënten beschrijven nu de bovengenoemde verschijnselen: L_{11}/T is het elektrische geleidingsvermogen, L_{22}/T^2 het warmtegeleidingsvermogen, terwijl de andere coëfficiënten samenhangen met de kruiseffecten. De thermokracht is nl. volgens de definitie en met (15)

$$(\Delta\varphi/\Delta T)_{I=0} = -L_{12}/L_{11}T, \quad (16)$$

en het Peltier-effect volgens de definitie en uit (15)

$$\Pi \equiv (J/I)_{\Delta T=0} = L_{21}/L_{11}. \quad (17)$$

Als relatie van *Onsager* geldt hier

$$L_{12} = L_{21}, \quad (18)$$

hetgeen met (16) en (17) juist leidt tot de relatie van *Thomson* (8), die hiermee streng bewezen is.

Bij de thermokracht beschouwden we een systeem met gefixeerde ΔT . Dit systeem komt tenslotte in een

eindtoestand waarbij een zekere $\Delta\varphi$ is ontstaan, waarin $I = 0$ geworden is, maar waarin nog een warmtestroom $J \neq 0$ overblijft. Er verloopt dus nog een irreversibel proces en de eindtoestand is geen thermodynamisch evenwicht. Men kan de vraag stellen, hoe dergelijke *stationnaire toestanden* in het algemeen thermodynamisch gekarakteriseerd kunnen worden. Het antwoord wordt gegeven door een stelling van *Prigogine*²⁾: een stationnaire toestand wordt gekenmerkt door een minimale entropieproductie. Dit is gemakkelijk te bewijzen voor het genoemde voorbeeld. Invullen van de fenomenologische relaties (15) in de uitdrukking voor de entropieproductie (12) geeft nl.

$$\sigma = L_{11}(\Delta\varphi/T)^2 + (L_{12} + L_{21})\Delta\varphi\Delta T/T^3 + L_{22}(\Delta T/T^2)^2. \quad (19)$$

Als ΔT gefixeerd wordt, is σ minimaal als

$$\partial\sigma/\partial(\Delta\varphi) = 0, \quad (20)$$

of

$$2L_{11}(\Delta\varphi/T) + (L_{12} + L_{21})\Delta T/T^2 = 0. \quad (21)$$

Volgens de *Onsager*-relatie (18) en de wet (15) geeft dit

$$I = 0, \quad (22)$$

dus inderdaad de stationnaire toestand.

§ 3. Andere toepassingen.

Men kan de thermodynamica van irreversibele processen op talloze andere verschijnselen toepassen, in het bijzonder ook op het zeer algemene geval van de „continue systemen”, waarin de toestandsvariabelen continue functies zijn van de ruimtecoördinaten en van de tijd. In het laatste geval dient men de fundamentele wetten, die tot de entropiebalans leiden, te schrijven als differentiaalvergelijkingen, die lokaal gelden.

In een systeem, waar *warmtegeleiding* en *diffusie* optreden, is de entropieproductie voor het geval van 2 componenten

$$\sigma = J_q X_q + J_1 X_1, \quad (23)$$

waarbij X_q in essentie de temperatuurgradient is, X_1 de gradient van de chemische potentiaal (deze bevat de concentratiegradient), J_q de warmtestroom en J_1 de diffusiestroom. De fenomenologische relaties geven dan de directe effecten: warmtegeleiding (wet van *Fourier*) en diffusie (wet van *Fick*) en voorts de kruisverschijnselen: de thermodiffusie (*Soret*-effect), dat is het ontstaan van een concentratiegradient ten gevolge van de temperatuurgradient, en het diffusie-thermo-effect (*Dufour*-effect), d.i. het ontstaan van een temperatuurgradient door de concentratiegradient. Tussen deze twee laatste bestaat weer een verband, gegeven door een *Onsager*-relatie.

In een systeem waarin verschillende *chemische reacties* simultaan optreden is de entropieproductie

$$\sigma = \sum_r J_r X_r, \quad (24)$$

waarin J_r de chemische reactiesnelheid en X_r de chemische affiniteit is van reactie r . Deze laatste is

$$X_r = -\sum_k \nu_k^r \mu_k^r, \quad (25)$$

waarin ν_k^r de stoechiometrische coëfficiënt en μ_k^r de chemische potentiaal is van component k in reactie r .

Nog vele andere verschijnselen zijn in de laatste tijd met de hier geschetste theorie behandeld: het thermomoleculaire drukeffect (*Knudsen*-effect, bij vloeibaar helium II het fonteineffect); het mecha-

nocalorische effect; thermo-effusie.

Voorts in continue systemen nog visceuze effecten (ook volume-viscositeit), diffusiepotentialen, thermo-diffusiepotentialen, in het algemeen transportverschijnselen, waaronder de hydrodynamische bewegingsvergelijkingen, voor gewone gassen en vloeistoffen en in het bijzonder ook voor helium II. Ook chemische reacties in open en gesloten systemen.

Verder geleiding van warmte of electriciteit in anisotrope kristallen, dezelfde verschijnselen in een magnetisch veld (*Righi-Leduc*-effect resp. *Hall*-effect etc.), thermomagnetische en galvanometrische effecten (effecten van *Nernst*, *Ettingshausen*, etc.).

Onder de irreversibele processen vallen ook de relaxatieverschijnselen (dispersie en absorptie) bijv. van het geluid; visco-chemische effecten; electrochemische en electrokinetische verschijnselen; sedimentatiepotentiaal en electrophorese, osmotische druk met diffusie; visco-elastische verschijnselen; biologische processen (entropieproductie in organismen); transportverschijnselen in stoffen met meeratomige moleculen (inwendige vrijheidsgraden) enz.

Voorts worden in de thermodynamica der irreversibele processen de eerste en tweede hoofdwetten op bruikbare wijze voor open systemen gegeneraliseerd.

(De tekst is naar de symposiumvoordracht opgesteld door *G. J. Hooyman*).

Discussie:

Prof. Dr. J. E. Verschaffelt maakt bezwaar tegen de definitie van het *Peltier*-effect in de vorm $(\|I\|)\Delta T = 0 = \|I\|$.

Spreker antwoordt dat (17) de gebruikelijke vorm is (ook voor continue systemen), en dat deze van theoretisch standpunt de meest geschikte is, daar zij zuiver aangeeft dat het hier gaat om een irreversibel kruiseffect. Het is niet zo dat de warmtestroom J verdwijnt als $\Delta T = 0$. Zoals uit de fenomenologische relatie (15) blijkt, is er ook een warmtestroom ten gevolge van een potentiaalverschil $\Delta\varphi$. Dit kruiseffect geeft juist aanleiding tot de *Peltier*-warmte.

Dr. R. J. Lunbeck vraagt: Wanneer men de energiewet opschrijft voor continue systemen dan treden hierbij twee nieuwe grootheden op; nl. de inwendige energie u en de warmtestroomvector J_q . Bij een nauwkeurige beschouwing blijkt dat men de eerste hoofdwet moet beschouwen als definitie voor J_q , zodat men op andere wijze een getalwaarde aan u moet toekennen.

1) Welke meetmethode of conventie moet men hierbij gebruiken?

2) *Prigogine* bijv. trekt van de totale energie niet alleen de barycentrische kinetische energie af maar ook kinetische energie van diffusie en potentiële energieën; schijnbaar voert hij dus daarmee een andere u in dan spreker. In hoeverre heeft dit invloed op spreker's beschouwingen?

Spreker antwoordt, dat genoemde quaesties geen invloed hebben op de beschouwingen van de voordracht, maar dat de interpretatie van de eerste hoofdwet voor open systemen inderdaad een belangrijk probleem is. Het antwoord op vraag 1 is in details gegeven in een recente publicatie (*H. A. Tolhoek* en *S. R. de Groot*, *Physica* 18, 780 (1952)), waarnaar hier verwezen wordt. Er zijn voor open systemen verschillende vormen van de eerste hoofdwet mogelijk, die, althans gedeeltelijk, het karakter van een definitie hebben. De in vraag 2 genoemde termen zijn slechts van hogere orde en niet essentieel voor de thermodynamische theorie. (Zij worden ook door *Prigogine* gewoonlijk weggelaten).

Dr. W. Klip vraagt: Is de afleiding van de formule (12) wel geoorloofd, daar verderop een niet-adiabatisch systeem beschouwd wordt, zodat de gelijkheid $dU_2 = -dU_1$ niet behoeft te gelden?

Spreker merkt op dat de afleiding inderdaad geoorloofd is aangezien het hier slechts de bedoeling van de berekening is de vorm van de stromen en krachten te vinden. Hiertoe kan men

zich uiteraard beperken tot de berekening van $d_i S/dt$, die immers de stromen en krachten geeft (zie formule (12)). Deze laatste kunnen dan verder voor *volkomen willekeurige* processen gebruikt worden. Een speciale fysische situatie wordt pas na het opschrijven van de fenomenologische relaties in het oog gevat. (Overigens kan men als men wil, de berekening ook zo algemeen opzetten dat men ook niet-adiabatische effecten in rekening neemt (zie citaat ²⁾). Deze geven dan bijdragen tot $d_i S/dt$, maar leren natuurlijk niets omtrent de stromen en krachten.

Prof. Dr. L. J. F. Broer merkt op: In verband met Uw opmerking dat bewezen is dat de formules van *Gibbs* geldig zijn in de 1e benadering van de kinetische gastheorie, dus zolang de vergelijkingen van *Navier-Stokes* geldig zijn is het interessant op te merken dat deze vergelijkingen niet voldoende zijn gebleken alle aerodynamische verschijnselen bijv. de structuur van sterke compressiegolven, te beschrijven.

Spreker beaamt dat genoemde verschijnselen inderdaad een interessant voorbeeld vormen van effecten, die buiten het kader van de huidige thermodynamische theorie vallen. Het komt hem voor dat een generalisatie van deze theorie tot hogere benaderingen waarschijnlijk niet zeer practisch is, maar dat men voor

de beschrijving van deze effecten beter een statistisch-kinetische, of althans een minder macroscopische, theorie kan gebruiken.

Prof. Dr. H. R. Woltjer vraagt toelichting over het begrip „oorzaak” in verband met de betrekking tussen „fluxen” („stromen”) en „affiniteiten” („krachten”).

Spreker antwoordt dat het begrip „oorzaak” in de logische opbouw van de theorie gemist kan worden, aangezien stromen en krachten geheel op equivalente wijze optreden. Er bestaat een verband tussen stromen en krachten, dat uitgedrukt wordt door de fenomenologische relaties. Hierbij is het psychologisch van voordeel over de krachten te spreken als oorzaken van de stromen: men schrijft dan ook gewoonlijk de stromen als functies van de krachten. Maar de rollen van stromen en krachten (en dus, als men wil, van „gevolgen” en „oorzaken”) kunnen verwisseld worden, zonder dat de verifieerbare resultaten van de theorie daardoor veranderen.

¹⁾ *de Groot, S. R.*, Thermodynamics of irreversible processes, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1951.

²⁾ *Prigogine, I.*, Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles, Proefschrift, Brussel, 1947.

De statistische grondslagen van de thermodynamica der irreversibele processen

door H. B. G. Casimir,

536.715

Natuurkundig Laboratorium N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven.

De thermodynamica der irreversibele processen bevat als essentieel element de symmetriërelaties van *Onsager*. Deze berusten op de symmetrie der atomaire bewegingsvergelijking met betrekking tot verleden en toekomst. Bij de afleiding worden echter een aantal onderstellingen gemaakt. Deze zijn van dezelfde aard als die welke aan de gebruikelijke behandeling van fluctuatiesverschijnselen ten grondslag liggen. Anderzijds is het ook mogelijk de geldigheid der bovengenoemde betrekkingen aan te tonen door uit te gaan van de kinetische theorie voor een bepaald model.

Inleiding.

De afleiding van de reeds door *Prof. de Groot* geformuleerde symmetriërelaties van *Onsager*

$$L_{ii} = L_{ii}$$

waarbij de L_{ii} coëfficiënten zijn in de fenomenologische vergelijkingen die zekere stromen met de geconjugeerde krachten (affiniteiten) lineair verbinden, kan op twee verschillende manieren worden gegeven.

In de eerste plaats kan men gebruik maken van kinetische methodes zoals zij gebruikelijk zijn in de theorie van de transportverschijnselen. Deze afleiding is historisch de oudste. Zij heeft het nadeel dat men hier als uitgangspunt steeds een speciaal kinetisch model moet kiezen en dat bovendien de symmetriërelaties voor elk koppel van verschijnselen apart moeten worden afgeleid. Deze methode is reeds door *Bohr*¹⁾ in zijn proefschrift toegepast op het speciale geval van de thermoëlectrische effecten, waarvoor de relaties van *Onsager* equivalent zijn met de tweede relatie van *Thomson*.

Een meer algemene afleiding die onafhankelijk is van een bepaald model is aangegeven door *Onsager*²⁾. Deze afleiding valt in hoofdzaak in drie delen uiteen en wel:

1) Een statistisch-mechanische beschouwing over de fluctuatietheorie in nauwe aansluiting aan het werk van *Einstein* op dit gebied.

2) De formulering van het principe van de microscopische reversibiliteit, een statistisch principe dat essentieel gebaseerd is op de invariantie van de exacte mechanische bewegingsvergelijkingen van een systeem van deeltjes voor de transformatie $t \rightarrow -t$. Van dit principe werd ook expliciet gebruik gemaakt in het aangehaalde werk van *Bohr*.

3) Een hypothese over de regressie van fluctuaties van de thermodynamische toestandsparameters.

Fluctuatietheorie.

Beschouw een adiabatisch afgesloten systeem. We beschrijven de thermodynamische toestand van het systeem door een aantal toestandsparameters $x_1 \dots x_n$ (bijv. locale dichtheden, temperaturen etc.) waarvan de waarden in evenwicht zijn: $x_1^0 \dots x_n^0$. Als α_i de afwijking van de evenwichtswaarde van de variabele x_i is ($x_i = x_i^0 + \alpha_i$), dan wordt de afwijking van de entropie van zijn evenwichtswaarde voor niet te grote α_i gegeven door:

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} S_{ij} \alpha_i \alpha_j$$

Omdat de entropie in evenwicht maximaal is moet de vorm S_{ii} positief definitief zijn. De waarschijnlijkheid waarmee de door $\alpha_1 \dots \alpha_n$ gekarakteriseerde toestand optreedt wordt volgens de statistisch mecha-

nische theorie van het microcanonische ensemble gegeven door:

$$W(\alpha_1 \dots \alpha_n) d\alpha_1 \dots d\alpha_n = \frac{e^{\Delta S/k} d\alpha_1 \dots d\alpha_n}{\int \dots \int e^{\Delta S/k} d\alpha_1 \dots d\alpha_n}$$

waarbij k de constante van Boltzmann is. We voeren nu de met α_i geconjugeerde variabelen γ_i in volgens de definitie:

$$\gamma_i = -\partial \Delta S / \partial \alpha_i = \sum_l S_{il} \alpha_l \dots (1)$$

Uit de definitie van het gemiddelde van de grootte $\alpha_i \gamma_l$

$$\overline{\alpha_i \gamma_l} \equiv \int \dots \int \alpha_i \gamma_l W d\alpha_1 \dots d\alpha_n \dots (2)$$

volgt na eenvoudige berekening

$$\overline{\alpha_i \gamma_l} = k \delta_{il} \dots (3) \text{ waarbij } \delta_{il} = 0 \text{ als } i \neq l \\ \delta_{il} = 1 \text{ als } i = l$$

Dit ziet men gemakkelijk in als men γ_i in formule (2) in de vorm schrijft: $\gamma_i = -k \partial \lg W / \partial \alpha_i$ en partieel integreert.

Microscopische reversibiliteit.

Het principe van de microscopische reversibiliteit is een statistisch principe dat we in formules als volgt kunnen uitdrukken.

$$\overline{\alpha_i(t + \tau)}_{\alpha_1(t) \dots \alpha_n(t)} = \overline{\alpha_i(t - \tau)}_{\alpha_1(t) \dots \alpha_n(t)} \dots (4)$$

Dit betekent, als we van een adiabatisch geïsoleerd systeem de fluctuaties om het evenwicht observeren en al die situaties bij elkaar nemen, waarvoor tegelijkertijd de waarden van de toestandsvariabelen gegeven worden door $\alpha_1 \dots \alpha_1 \dots \alpha_n$, dan is de over al deze situaties gemiddelde waarde van α_i genomen telkens een tijd τ nadat de situatie $\alpha_1 \dots \alpha_n$ werd aangetroffen gelijk aan die van α_i telkens een tijd τ eerder.

Dit principe berust essentiëel op de invariantie van de klassiek mechanische of quantummechanische bewegingsvergelijkingen van het beschouwde systeem voor de transformatie $t \rightarrow -t$.

Zoals bekend is geldt deze invariantie niet als er een uitwendig magneetveld \vec{H} of een Coriolis krachtenveld ten gevolge van een rotationele beweging van het hele systeem met hoeksnelheid $\vec{\omega}$, aanwezig is. In dat geval gaat de relatie (4) over in de volgende:

$$\overline{\alpha_i(t + \tau, \vec{H}, \vec{\omega})}_{\alpha_1(t) \dots \alpha_n(t)} = \overline{\alpha_i(t - \tau, -\vec{H}, -\vec{\omega})}_{\alpha_1(t) \dots \alpha_n(t)} \dots (5)$$

We willen echter ter wille van de eenvoudigheid van deze complicatie, die geen principiële moeilijkheden met zich meebrengt, in het vervolg afzien en aannemen dat er geen uitwendige magneetvelden of rotationele bewegingen aanwezig zijn, of dat hun invloed op het gedrag van het beschouwde systeem verwaarloosbaar is. Verder veronderstellen we ook, dat de parameters α_i alle even functies zijn van de snelheden van de individuele deeltjes. Ook deze beperking is gemakkelijk op te heffen (zie bijv. 2b).

Uitgaande van vergelijking (4) kunnen we nu de volgende symmetrierelatie voor de correlatiefunctie $\alpha_i(t) \alpha_l(t + \tau)$ afleiden. Hiervoor vermenigvuldigen we beide leden van (4) met $\alpha_i(t)$ en middelen daarna over alle mogelijke waarden van $\alpha_1(t) \dots \alpha_n(t)$.

We vinden dan:

$$\overline{\alpha_i(t) \alpha_l(t + \tau)} = \overline{\alpha_i(t) \alpha_l(t - \tau)} \dots (6)$$

Beide leden kunnen nu volgens de grondslagen van de statistische mechanica opgevat worden hetzij als gemiddelden over een microcanonisch ensemble, hetzij als gemiddelden van een systeem over de tijd. Zij hangen dus niet meer af van de waarde van t . Als we in het rechter lid van (6) voor t substitueren $t + \tau$ dan vinden we:

$$\overline{\alpha_i(t) \alpha_l(t + \tau)} = \overline{\alpha_i(t) \alpha_l(t + \tau)} \dots (7)$$

Regressie van fluctuaties.

Als laatste punt in de afleiding van de symmetrierelaties van Onsager treedt de volgende hypothese op: Een afwijking van het evenwicht, die spontaan ten gevolge van het optreden van een fluctuatie is ontstaan, herstelt zich gemiddeld op dezelfde wijze als een kunstmatig van buiten aangebrachte afwijking van het evenwicht. Met andere woorden, als bij voorbeeld ten gevolge van een fluctuatie een zekere lading op een condensator van een RC-kring is gekomen, dan zal deze gemiddeld op dezelfde wijze weglekken als een lading die van buiten op de condensator is gebracht. Zoals bekend herstelt het evenwicht zich in een grote klasse van gevallen volgens een lineaire wet zodat we mogen schrijven:

$$\overline{\alpha_i} \equiv \overline{\alpha_i(t + \tau')_{\alpha_1(t) \dots \alpha_n(t)} - \alpha_i(t)} / \tau' = \sum_l p_{il} \alpha_l$$

hetgeen we wegens (1) in de volgende vorm kunnen brengen:

$$\overline{\alpha_i} \equiv \overline{\alpha_i(t + \tau')_{\alpha_1(t) \dots \alpha_n(t)} - \alpha_i(t)} / \tau' = \sum_l L_{il}^* \gamma_l \quad (8)$$

Hierbij zijn de L_{il}^* coëfficiënten die direct uit de empirische, macroscopische transportvergelijkingen volgen.

In de hier gegeven vorm treedt als „stroom” op wat in de voordracht van Prof. de Groot als „kracht” werd opgevat. Zoals door deze reeds werd betoogd maakt dat geen principiële verschil. Het is gemakkelijk in te zien, dat de straks door ons te bewijzen symmetrierelaties voor de hier gedefiniëerde coëfficiënten L_{il}^* , ook de analoge symmetrierelaties voor de coëfficiënten uit de eerste voordracht impliceren.

We hebben hier de gemiddelde tijdsafgeleide van de toestandsparameters met behulp van een differentiequotient gedefiniëerd. De tijd τ' die hierbij ter sprake komt hebben wij van een accent voorzien om aan te duiden dat hij niet willekeurig gekozen kan worden, hij moet namelijk aan de volgende voorwaarden voldoen:

$$\tau_0 \ll \tau' \ll \tau_1$$

Hierbij is τ_0 een tijd die karakteristiek is voor het mechanisme van de intermoleculaire wisselwerking. Als zodanig is τ_0 dan ook typisch een grootte die sterk afhangt van het model waarin men denkt en van het feit of men het beschouwde systeem in klassieke dan wel in quantenmechanische termen wil beschrijven³⁾. De tijd τ_1 is de tijd die nodig is om een eenmaal aanwezige fluctuatie merkbaar te reduceren. (In het bovengenoemde voorbeeld van een RC-kring is deze tijd dus van de orde van grootte van de RC-tijd van de kring).

De hypothese die nu in het gebruik van vergelijking (8) ligt opgesloten is wel plausibel maar, zoals hier boven reeds bleek, moeilijk op een algemene wijze, zonder gebruik te maken van een speciaal kinetisch model, te rechtvaardigen. Zijn plausibiliteit ligt in het feit, dat alle macroscopische transportverschijnselen

binnen wijde grenzen een lineaire wet volgen (wet van *Ohm*, wet van *Fourier*, etc.); en het is fysisch niet gemakkelijk in te zien waarom deze lineariteit een pseudolineariteit zou zijn, die zijn geldigheid verliest voor heel kleine afwijkingen van het evenwicht.

Als men na deze argumenten de vergelijking (8) als geldig aanvaardt, kunnen de symmetrierelaties van *Onsager* gemakkelijk worden afgeleid. Hiervoor vermenigvuldigen we (8) met α_j en middelen over alle $\alpha_1 \dots \alpha_n$. We krijgen dan, gebruik makend van (3)

$$\overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t+\tau')} - \overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t)} = \tau' k L_{ij}^* \quad (9)$$

Analoog kan men afleiden:

$$\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t+\tau')} - \overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t)} = \tau' k L_{ij}^* \quad (10)$$

Wegens (7) zijn de linkerleden van (9) en (10) en dus ook hun rechterleden aan elkaar gelijk, zodat we ten slotte het gewenste resultaat verkrijgen:

$$L_{ij}^* = L_{ji}^*$$

Discussie:

Prof. *Verschaaffelt* merkt op:

In het korte verslag van Uw voordracht zegt gij, dat de thermodynamica der onomkeerbare processen de symmetrierelaties van *Onsager* als essentieel element bevat. Als ik U goed begrijp, dan is het naar Uw mening niet mogelijk de thermodynamica dier processen te ontwikkelen, zonder daarbij te steunen op die relaties en op het principe, dat er aan ten grondslag ligt. Ik denk daar anders over. Wie, meestal terecht, maar soms ook wel ten onrechte, symmetrierelaties invoert, maakt eigenlijk een hypothese, die hij door *Onsager* gerechtvaardigd acht, maar die ook op grond van andere overwegingen kan worden gesteund, of bestreden.

Eigenlijk moet men twee problemen onderscheiden. Het eerste betreft de anisotrope stoffen, de kristallen, waarvan het gedrag wordt bepaald door een ruimte-tensor met negen kentallen. Hier is de vraag: wanneer is die tensor symmetrisch? Het antwoord daarop luidt: de tensor is symmetrisch, wanneer enkel translationele krachten werken, zoals die afkomstig van een thermisch of van een electricisch veld, asymmetrisch en eventueel anti-symmetrisch, wanneer ook rotationele krachten werken, zoals in een magnetisch veld. Dat weet men, zonder over microscopische reversibiliteit te moeten filosoferen.

Het tweede probleem betreft de fluïde mengsels. Die zijn isotroop. Daar mag men eigenlijk niet van een tensor L_{ik} spreken; en het is dan ook, naar mijn oordeel beter, in dat geval te spreken van reciprociteitsrelaties, en niet van symmetrierelaties. Nu is het bijzondere in dat probleem, dat men te maken heeft met vectoren; en daarbij stelt zich een belangrijke vraag, waarop men volgens mij niet voldoende de aandacht heeft gevestigd, n.l. deze: zijn die vectoren newtoniaans of niet, m.a.w. is hun rotatie nul of niet? Nu, in verreweg de meeste gevallen zijn die vectoren, met name de fluxen, newtoniaans, d.w.z. zij hebben een potentiaal. Zo is dan elke flux te schrijven als de gradient van een bijbehorende potentiaal, wat betekent, dat elke flux evenredig is met een eigen bijbehorende affiniteit, en dus niet te schrijven is als een lineaire functie van alle affiniteiten. De vraag, of L_{ki} al of niet gelijk is aan L_{ik} , kan volgens mij eigenlijk niet worden gesteld. Wel kunnen reciprociteitsbetrekkingen optreden, wanneer men eenvoudiger affiniteiten invoert, maar dan zijn die relaties door berekening af te leiden.

Antwoord:

In elk geval zijn de symmetrierelaties niet „leeg”: dat blijkt reeds uit het feit, dat ze voor een systeem in het magneetveld niet gelden. Of men de essentiële inhoud ervan ook op andere wijze kan afleiden is een vraag, die ik geneigd ben ontkennend te beantwoorden, maar waarvan de discussie hier te ver zou voeren.

Drs. *R. van Wageningen* vraagt:

Is de toestand van bijv. een condensator met een zekere spanning onafhankelijk van de voorgeschiedenis, d.w.z. onafhankelijk van het feit, dat deze spanning door een toevallige fluctuatie of een ingrijpen van buiten af is ontstaan?

Antwoord:

Voor zover het macroscopische grootheden betreft zeker wel. Dat er bij omkeren der snelheden iets vreemd gebeurt kan niet als eigenschap van de toestand van het systeem worden beschouwd.

F. J. Harmsen merkt op:

Volgens de hypothese over de regressie van fluctuaties zal een fluctuatie gemiddeld exponentieel afnemen. Volgens de microscopische reversibiliteit houdt dit in, dat een fluctuatie ook gemiddeld exponentieel zal aangroeien. Als men de grootte van de fluctuatie als functie van de tijd beschouwt dan zou men zich kunnen afvragen of er geen singulariteit ontstaat bij de overgang van aangroeien naar afvallen. Wegens het feit dat een beschrijving van het systeem in macroscopische termen niet mogelijk is in een willekeurig klein tijdsinterval is dit echter niet zo.

Antwoord:

Ik ben het met U eens dat bepaalde moeilijkheden verdwijnen als men rekening houdt met het niet geldig zijn der macroscopische wetten in een klein tijdsintervalletje.

R. R. Vierhout merkt op:

Als men let op het verschil in de aard van de wetten geldig voor elementaire deeltjes, waarvoor enerzijds tijd-omkeerbaarheid geldt en de statistische wetten, (zoals warmtegeleidings-, diffusiewetten en wetten uit de electriciteitsleer) anderzijds, waarvoor geen tijd-omkeerbaarheid geldt, dan mag men deze laatste wetten niet toepassen op fluctuatieverschijnselen, waarbij van een bepaalde fysische grootte zo weinig aanwezig is, dat de benaderingen, welke deze wetten voorstellen geen zin meer hebben. Het is dan principiële bezwaarlijk om de formule $V = V_0 \exp(t/RC)$ toe te passen op fluctuatiespanningen op een condensator. Het succes van de hypothese kan wellicht zijn oorzaak vinden in het feit, dat een principiële fout te niet gedaan wordt door andere factoren.

Antwoord:

Van een principiële fout mogen we hier m.i. niet spreken. De onderstelling dat de macroscopische vergelijkingen geldig zijn voor een gemiddelde over de fluctuaties ligt wel zeer voor de hand; wanneer men het gedrag van een bepaald model werkelijk statistisch mechanisch analyseert komt men trouwens ook tot dit resultaat.

1) *Bohr, N.*, Studier over Metallernes Elektroteori, Copenhagen, 1913.

2) a) *Onsager, L.*, Phys. Rev. 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931); zie ook b) *Casimir, H. B. G.*, Revs. Mod. Phys. 17, 343 (1945) of Philips Research Repts. 1, 185 (1945/46).

3) *Peierls, R.*, Helv. Phys. Acta 7, 24 (1934).

De thermodynamica van visco-elastisch gedrag

door A. J. Staverman.

536.715

Visco-elastische materialen zijn gekenmerkt door het feit, dat een constante deformatie teweegebracht wordt door een met de tijd afnemende kracht (relaxatie-experiment) en dat een constante kracht een met de tijd toenemende vervorming veroorzaakt (kruip-experiment).

Wij zullen onze aandacht speciaal op de isotherme relaxatieproef richten, omdat daarbij na de aanvankelijke deformatie geen verdere uitwendige arbeid wordt verricht. Het feit dat de kracht met de tijd verandert, bewijst dat zich in het materiaal irreversibele processen afspelen en wij willen proberen deze volgens de regelen van de thermodynamica der irreversibele processen te beschrijven. Wij beschouwen alleen kleine vervormingen, dus lineair gedrag. Het visco-elastische gedrag verschilt principieel van andere, met deze thermodynamica behandelde processen, doordat het hier niet mogelijk is de entropie van de niet-evenwichtstoestanden op te geven. Deze toestanden kunnen nl. niet langs omkeerbare weg bereikt worden omdat wij niets weten van de inwendige parameters die deze toestanden beschrijven.

Het blijkt nu echter, dat men reeds belangrijke conclusies kan trekken uit de veronderstelling, dat er „stromen” en „krachten” bestaan, die het visco-elastische gedrag beschrijven. Dank zij de relaties van *Onsager* kan men deze parameters op hoofddassen brengen en men verkrijgt daarmee een stel inwendige parameters, die bij een relaxatie-proef, onafhankelijk van elkaar, exponentieel afnemen. Hieraan heeft men genoeg om het verloop van de entropie met de tijd in een relaxatie-proef af te leiden, wanneer de relaxatiefunctie zelf, dus het verloop van de kracht met de tijd, gegeven is.

Twee aspecten van deze behandeling zijn enigszins verrassend. Ten eerste het feit, dat men de entropie op t seconden na de aanvangsdeformatie berekent niet uit de relaxatie-functie op t maar op $2t$ seconden na de deformatie. De waarde van de relaxatie-functie ten tijde $2t$ kan echter niet voorspeld worden uit die ten tijde t .

Ten tweede is het verrassend, dat men thermodynamica kan bedrijven, dus een splitsing uitvoeren van vrije en gebonden energie op grond van geen ander gegeven dan het verloop van een grootheid met de tijd. Men gebruikt dus in dit geval als kenmerk van de entropie het feit, dat entropie-productie tijd kost. Mogelijk is dit principe voor generalisatie vatbaar.

I. Inleiding.

Didactisch gezien is het eigenlijk verkeerd om deze middag, die gewijd zal zijn aan toepassingen van de thermodynamica der irreversibele processen, met deze voordracht te beginnen. Bij deze thermodynamica gaat het er nl., zoals Prof. *de Groot* uiteenzette, in de eerste plaats om om de entropiebalans op te stellen maar bij de theorie van visco-elastisch gedrag is dit onmogelijk, omdat men niets weet van de toestands parameters die dit gedrag beschrijven.

Visco-elastisch gedrag wordt gekenmerkt door verschillende verschijnselen. De belangrijkste zijn:

- 1 kruip,
- 2 relaxatie,
- 3 recovery.

Kruip is het verschijnsel dat een materiaal onder constante belasting een voortdurende vervorming vertoont. Relaxatie is het verschijnsel dat een materiaal bij een constante vervorming een steeds geringere elastische kracht oplevert. Recovery tenslotte is het optreden van vervormingen nadat de krachten die op het materiaal hebben gewerkt zijn weggenomen, waarbij de vervormingen dan blijken te gaan in de richting van herstel van de vroegere toestand. Deze verschijnselen hangen natuurlijk samen en wanneer men een daarvan beschreven heeft kan men met behulp van het super positie principe van *Boltzmann* de anderen berekenen.

Voor de thermodynamische behandeling zullen wij onze aandacht richten op het *isotherme relaxatie experiment*. Hier wordt dus op het tijdstip $t = 0$ aan het materiaal plotseling een vervorming λ_0 gegeven, die verder constant gehouden wordt, terwijl de kracht σ die in de loop van de tijd langzaam afneemt, gemeten wordt. Phenomenologisch beschrijft men de relaxatie met behulp van een relaxatie-

functie $\sigma(t)$, welke functie 0 is op het tijdstip 0 en langzamerhand toeneemt. Dus

$$\sigma(t) = \sigma_0 \{1 - \Psi(t)\} = \lambda_0 E \{1 - \Psi(t)\} \quad (1)$$

waarin E de elasticiteitsmodulus is. Wanneer men nu echter het visco-elastische gedrag in verband wil brengen met de moleculaire structuur van het materiaal kan men met de functie Ψ weinig beginnen. Men is gewend deze functies te transformeren in een som van exponentiaal functies, dus men schrijft voorlopig zuiver formeel

$$\lambda_0 E \{1 - \Psi(t)\} = \lambda_0 E_i G_i e^{-t/\tau_i} \dots \dots \dots (2)$$

Deze transformatie heet een Laplace-transformatie en kan algemeen uitgevoerd worden, evenals een Fourier-transformatie, waarbij echter moet worden opgemerkt, dat een Laplace-transformatie, mathematisch veel moeilijker is en voor een niet-analytische experimentele functie alleen met behulp van benaderingsmethodes kan worden aangevat.¹⁾

Naar uit (2) blijkt kan het materiaal beschreven worden door een functie G van een tijd τ . Deze functie noemt men het relaxatie-spectrum van het materiaal. Hij dankt zijn betekenis vooral aan het feit, dat hij veroorlooft aan te geven op welke wijze het desbetreffende visco-elastische materiaal kan worden nagebootst met behulp van een model bestaande uit veren en smoorpotten. Een van de manieren om van een gegeven materiaal een model te maken bestaande uit veren en smoorpotten, is door een reeks z.g. Maxwell-elementen. Een Maxwell-element is een veer in serie met een smoorpot. Het gedrag van dit element wordt geheel beschreven door de elasticiteit van de veer G en de viscositeit van de smoorpot η . Meestal neemt men als karakteristieke grootheden de elasticiteit G en de „relaxatie-tijd” $\tau = \eta/G$. Het blijkt nu, dat ieder willekeurig visco-elastisch materiaal beschreven kan worden door een

vergelijking van de vorm van (2) en dat het gedrag van dit materiaal nagebootst kan worden met een model bestaande uit een reeks parallel geschakelde Maxwell-elementen met moduli G_i en relaxatietijden τ_i .

Deze G_i en τ_i zijn dan juist de constanten die in (2) optreden. Het is duidelijk dat men eerder mag hopen voor de veren en smoorpotten uit het model een moleculaire interpretatie te vinden dan voor de direct meetbare functie $\Psi(t)$.

Wanneer men echter tracht het op deze wijze gevonden model direct moleculair te interpreteren door bijv. de veerkrachten op te vatten als bij de deformatie optredende veranderingen in de vrije energie en de werking der smoorpotten als dissipatie in zekere vloeiprocessen, stuit men op een ernstige moeilijkheid. Het blijkt nl. dat een zelfde macroscopisch gedrag van het systeem als geheel, gegeven kan worden door een zeer groot aantal zeer verschillende netwerken, opgebouwd uit zeer verschillende veren en smoorpotten en op zeer verschillende wijze geschakeld. Het is dus moeilijk in te zien hoe men uit zal maken welke van de mogelijke veren en smoorpotten uit de verschillende modellen direct overeenkomen met bij de deformatie optredende moleculaire processen.

Om hier verder te komen hebben wij onderzocht²⁾ of het mogelijk zou zijn het verloop van de vrije energie en de gedissipeerde energie met de tijd te berekenen, wanneer de relaxatiefunctie bekend is.

In de modellen is de vrije energie aequivalent met de totale energie, opgehoopt in de veren, terwijl de gedissipeerde energie aequivalent is met de energie gedissipeerd in alle smoorpotten tezamen.

Bij een onderzoek van deze modellen bleek, dat modellen die mechanisch aequivalent zijn ook thermodynamisch aequivalent zijn. Dus wanneer men twee modellen maakt die hetzelfde verloop vertonen van de krachten met de tijd, dan is ook het verloop van de totale energie in de veren, resp. in de smoorpotten van deze twee modellen gelijk. Om dit te bewijzen was het echter niet voldoende te veronderstellen dat de modellen mechanisch aequivalent zijn, maar zekere fysische eigenschappen van de verbindingstukken tussen de smoorpotten en veren spelen een rol. Dit heeft tot gevolg, dat het onzeker blijft of de aldus berekende vrije en gedissipeerde energie ook overeen zou komen met de overeenkomende grootheden in het werkelijke visco-elastische materiaal. Hier kon alleen de thermodynamica uitkomst brengen en daar het ging om *niet-evenwichtstoestanden* moest de thermodynamica van irreversibele processen te hulp worden geroepen.

II. Thermodynamische behandeling.

Van de moleculaire processen die zich in het relaxerende materiaal afspelen weten wij niets. Wij willen echter veronderstellen dat de „toestand” van het materiaal op ieder ogenblik beschreven kan worden door een stel willekeurige parameters, die wij ξ_i noemen. Wij kunnen vrij beschikken zowel over de nul-punten als over de eenheden van deze parameters en kiezen dus de nul-punten in de *evenwichtstoestand*. Wij beschouwen uitsluitend kleine uitwijkingen uit de evenwichtstoestand en kunnen dan voor de vrije energie van het materiaal formeel opschrijven:

$$F = \frac{1}{2} \sum_i \sum_k b_{ik} \xi_i \xi_k \dots \quad (3)$$

De krachten behorende bij de parameters ξ laten zich terstond berekenen

$$X_i = - \frac{\delta F}{\delta \xi_i} = - \sum b_{ik} \xi_k \dots \quad (4)$$

met $b_{ik} = b_{ki}$.

Voor de verandering van ξ met de tijd tenslotte, schrijven wij

$$\dot{\xi}_i = \sum_k a_{ik} X_k \dots \quad (5)$$

waarbij volgens *Onsager*

$$a_{ik} = a_{ki} \dots \quad (6)$$

Bij deze beschrijving spelen zowel in de vrije energie als in de gang van het proces alle parameters door elkaar en het is niet mogelijk op grond van de metingen de waarde der parameters of van de vrije energie als geheel beschreven volgens (3) te bepalen.

Daar echter de ξ 's willekeurig zijn, kan men met evenveel recht een of andere lineaire combinatie van deze parameters als de fundamentele variabele nemen. Men kan bijv. de nieuwe variabelen γ_j invoeren, gedefinieerd als

$$\gamma_j = \sum_i A_{ij} \xi_i \dots \quad (7)$$

en nu is het bekend²⁾ dat men dit op een zodanige manier kan doen dat voor de coëfficiënten a_{jk} en b_{jk} in het nieuwe stelsel geldt, dat deze 0 zijn voor $j \neq k$.

Dus

$$a'_{jk} = 0 \quad j \neq k \dots \quad (8)$$

$$b'_{jk} = 0 \quad j \neq k$$

waarbij de index γ aangeeft dat wij deze speciale variabelen hebben ingevoerd, die ik quasi onafhankelijke variabelen zal noemen.

Met dit nieuwe stel variabelen is de situatie zeer vereenvoudigd. Het gehele gedrag van het materiaal kan nu beschreven worden met één stel b_{jj} 's en één stel a_{jj} 's.

$$\text{Wij noemen } b'_{jj} = c_j \quad (9) \text{ en } a'_{jj} b'_{ij} = \frac{1}{\tau_j} \quad (10)$$

dan volgt direct uit (4) en (5)

$$\dot{\gamma}_j = - \frac{1}{\tau_j} \gamma_j$$

$$\text{of } \gamma_j = \gamma_j(0) e^{-t/\tau_j} \dots \quad (11)$$

en verder

$$F = \frac{1}{2} \sum_j c_j \gamma_j^2 \dots \quad (12)$$

Wij kunnen nu de eenheden van de γ 's zodanig kiezen, dat alle γ 's op tijdstip 0 gelijk zijn aan λ_0 . Wanneer wij nu in de definitie van het lineaire gedrag opnemen dat een plotselinge verandering van λ altijd dezelfde verandering teweegbrengt kunnen wij schrijven:

$$\left\langle \frac{\partial \gamma}{\partial \lambda} \right\rangle = 1 \dots \quad (13)$$

Nu zijn wij in staat de krachten $\sigma(t)$ direct te berekenen, nl.

$$\sigma(t) = \frac{dF}{d\gamma} = \sum \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} \cdot \frac{\partial \gamma_i}{\partial \lambda} = \sum_j c_j \gamma_j = \lambda_0 \sum_j c_j e^{-t/\tau_j} \dots \quad (14)$$

Deze schrijfwijze komt nu geheel overeen met ver-

gelijking (2). Wij zien hieruit wat de enigszins willekeurig ingevoerde grootheden G_j en τ_j uit het relaxatie-spectrum betekenen: $G_j = c_j$, dus de bijdrage tot de vrije energie van de vervorming van het j -de quasi onafhankelijke moleculaire proces en τ_j is de relaxatie-tijd van dit proces.

Op zichzelf is dit nog niet veel nieuws, maar (12) veroorlooft ons algemeen de vrije energie van het relaxerende materiaal op te geven

$$F(t) = \frac{1}{2} \sum c_j \gamma_j^2 = \frac{1}{2} \lambda_c \sum c_j e^{-2t/\tau_j} \quad (15)$$

Dit kan echter ook geschreven worden

$$F(t) = F(0) \{1 - \Psi(2t)\} \quad (16)$$

Wij zien hieruit dat de vrije energie op het tijdstip t niet bepaald wordt door de waarde van de relaxatie-functie op datzelfde tijdstip maar op het tijdstip $2t$.

Bovendien is bij deze afleiding van geen enkel model gebruik gemaakt, zodat dit resultaat algemeen geldig moet zijn in het lineaire gebied.

III. Conclusies.

Men kan zich afvragen of dit resultaat op enige wijze experimenteel te controleren is. In principe is dit het geval, doch in de praktijk zal het moeilijk zijn³⁾. Men zou nl. in het relaxerende materiaal warmte-ontwikkeling als functie van de tijd wel kunnen meten en de uitkomst vergelijken met de vrije energie gegeven door vergelijking (16). Men zal dan niet vinden dat de warmte-ontwikkeling gelijk is aan de verdwenen vrije energie, maar aan de verdwenen inwendige energie en deze laatste grootheid zou in principe gehaald kunnen worden uit de temperatuur-afhankelijkheid van de volgens (16) berekende vrije energie. Hierbij doet zich dan de ernstige complicatie voor dat een gegeven „piek” in het relaxatie-spectrum bij hogere temperatuur $1e$ verschuift naar kortere tijden en $2e$ eventueel van hoogte verandert. Uit deze hoogteverandering zal men met de gewone methodes der thermodynamica de inwendige energie kunnen berekenen. Daarbij moet men er echter zeker van zijn dat men bij de verschillende temperaturen met dezelfde piek, dus met hetzelfde stel moleculaire processen te maken heeft.

Is de experimentele toetsbaarheid dus nogal gecompliceerd, toch is het voor de chemicus buitengewoon belangrijk de mogelijkheid te hebben uit het visco-elastische gedrag gevolgtrekkingen te kunnen maken over de grootte en de afhankelijkheid van de tijd van de vrije energie der deformatie. Juist de vrije energie is in principe toegankelijk voor een statistische beschrijving en de chemicus heeft het in de hand om door systematische variatie van de chemische samenstelling van zijn materiaal de moleculaire aard van deze vrije energie-veranderingen op te sporen. In dit opzicht is de situatie bij de relaxatie-spectra vergelijkbaar met die bij bijv. infrarood-spectra 30 jaar geleden.

Tot slot merk ik nog op, dat wij door deze be-

handeling er in geslaagd zijn een gecompliceerd proces te splitsen in een aantal quasi onafhankelijke elementaire processen, elk met een eigen karakteristieke vrije energie, op grond van geen ander gegeven dan de functie $\sigma(t)$.

Misschien is dit principe voor generalisatie vatbaar in die zin, dat men een gegeven systeem een gegeven stoot uit de evenwichts-toestand geeft, bijv. een concentratieverandering of een elektrische spanning, of een hydrostatische druk en vervolgens het resultaat van deze stoot als functie van de tijd vervolgt.

De zo verkregen functie zou men dan kunnen beschrijven als een som van exponentiaal functies en elk der termen van deze som zou moeten overeenkomen met een der quasi onafhankelijk verloopende elementaire processen.

Discussie:

Prof. Dr. L. J. Broer vraagt: De gegeven afleiding berust op de beschrijving van het verschijnsel door een aantal differentiaalvergelijkingen van de eerste orde. De oplossing hiervan is door de beginwaarde van j bepaald, van dit standpunt uit gezien is het niet verwonderlijk dat voorspellingen kunnen worden gedaan over de waarde van $\Psi(t)$.

Dr. A. J. Staverman antwoordt: Inderdaad kan men $\Psi(t)$ op elk moment voorspellen als men weet welke interne processen er verlopen. Het woord „voorspellen” werd in de voordruk gebruikt in de negatieve zin, dat men uit de waarde van $\Psi(t)$ alléén, die van $\Psi(2t)$ niet kan berekenen.

Ir. G. P. Ittmann vraagt: Hoeveel verschillende e-machten heeft men in het algemeen nodig om in de praktijk het gedrag van visco-elastische materialen vrij nauwkeurig weer te geven? Slechts als men daartoe niet al te veel e-machten nodig heeft, kan men zeggen, dat dit „model” goed is te gebruiken.

Dr. Staverman antwoordt: Men vindt in de praktijk min of meer brede „pieken” in het relaxatie-spectrum. Men zal zich dan behelpen met de voorstelling dat alle tot eenzelfde piek behorende interne processen van eenzelfde aard zijn en alleen tengevolge van plaatselijke onregelmatigheden over een eindig gebied van relaxatie-tijden zijn uitgespreid.

Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar merkt op: 1°. Het lijkt mij niet juist hier van „voorspellen” (zie résumé) te spreken. Het gaat hier toch eigenlijk over het feit, dat bij de exponentiële functie $F(t)$ het kwadraat $F^2(t)$ gelijk is aan $F(2t)$. Bij een deeltje in een veld $F = F_0 e^{-t/\tau}$ is ook de energie $-\frac{1}{2} F^2 = -\frac{1}{2} F_0^2 e^{-2t/\tau}$

2°. Bij de chemische processen komt het zeer algemeen voor, dat het proces nabij het evenwicht, dynamisch opgevat, geheel anders is dan het kinetische beeld dat experimenteel bij grotere afwijkingen wordt vastgesteld.

Prof. Dr. L. J. Broer merkt nog op: De factor 2 komt uit de veronderstelling dat het effect lineair is. Komt dit uit? Bij analoge proeven bijv. over zetting van kleimonsters geeft dit punt moeilijkheden.

Dr. Staverman antwoordt hierop: Inderdaad is het voor de hele afleiding essentieel, dat het gedrag lineair is.

1) Schwarzl, F. en Staverman, A. J., *Physica* 18, 791 (1952).

2) Staverman, A. J. en Schwarzl, F., *Proc. Koninklijke Akad. Wetenschap, ter perse.*

3) Staverman, A. J., ingezonden voor Rheologisch Congres 1953.

Toepassing in de Kolloïdchemie

door P. Mazur

536.715 : 541.18

Faculté des Sciences de l'Université Libre de Bruxelles

In verband met het feit dat het gebruikelijke formalisme van de thermodynamica der irreversibele processen slechts is ontwikkeld voor systemen met drie (translatie-) vrijheidsgraden, zijn de specifiek op het gebied der kolloïd-chemie liggende toepassingen tot nog toe beperkt. Genoemd kunnen worden:

1. De behandeling der elektrokinetische effecten, waar toepassing der *Onsager*-relaties tot de experimentele *Saxen*-relatie tussen electro-osmose en stromingspotentiaal leidt, en tot een analoge relatie tussen electrophorese en sedimentatie potentiaal. Deze tweede relatie is vooral van belang in verband met de invloed van geleidings-relaxatie-effecten op beide laatstgenoemde verschijnselen.
2. De theorie der osmotische-druk metingen aan niet ideale semi-permeabele membranen. Hier kan men door toepassing der *Onsager*-relaties de betekenis der experimenteel toegankelijke grootheden bepalen.

Aan de andere kant is het mogelijk het formalisme van de thermodynamica der irreversibele processen uit te breiden tot systemen met inwendige (rotatie etc.) vrijheidsgraden. Door invoering van een ruimte der inwendige coördinaten (i.c.) kan men met een aantal beperkingen, een nieuwe formulering van de tweede hoofdwet geven: de entropie productie per volume-eenheid der i.c. ruimte heeft een positief definit karakter. Het zo verkregen schema is van toepassing op irreversibele oriëntatie en deformatieverschijnselen en leidt, voor een zeer eenvoudig geval tot de bekende rotatie-diffusievergelijking. Men mag verwachten dat talrijke toepassingen van het nieuwe formalisme juist op het gebied van de kolloïd-chemie zullen liggen.

Inleiding.

Onder het grote aantal toepassingen van de thermodynamica der irreversibele processen, liggende op de meest uiteenlopende gebieden, vindt men ook enkele, die meer in het bijzonder van belang zijn voor de kolloïdchemie. Tot deze groep behoort de discussie van verschillende isotherme membraanprocessen. Zo kon men *Saxén's* relatie tussen stromingspotentiaal en electro-osmose langs macroscopische weg afleiden¹⁾, en een analyse geven van osmotische drukmetingen aan niet ideale membranen²⁾. Voorts bleek het mogelijk te zijn een aantal algemene relaties af te leiden tussen electrophorese- en sedimentatie-effecten.

Na een korte bespreking van deze toepassingen, zullen wij echter het tweede gedeelte van deze voordracht wijden aan een formele uitbreiding van de thermodynamica der irreversibele processen. Men weet dat het algemene schema hiervan slechts is opgesteld voor een zeer beperkt aantal irreversibele processen; warmtegeleiding, diffusie, viscositeit, en chemische reacties. Daarentegen konden een aantal andere effecten, zoals irreversibele oriëntatie en deformatieprocessen niet in het reeds bestaande schema worden ingepast. Dit was de aanleiding om in samenwerking met Prof. *I. Prigogine* het algemene formalisme van de thermodynamica der irreversibele processen uit te breiden tot systemen met „inwendige vrijheidsgraden”. Daar een dergelijke uitbreiding o.i. van toepassing zou kunnen zijn in de kolloïd- en polymerchemie, willen wij hier enkele aspecten en resultaten ervan bespreken.

2. Membraanprocessen.

We beschouwen een systeem van n componenten ($1 \dots k \dots n$), met een lading e_k per eenheid van massa. Het systeem bevindt zich in twee reservoirs I en II, waarin zich zuigers bevinden en die verbonden zijn door een capillair (of membraan). De temperatuur van het gehele systeem is uniform, terwijl elektrische potentiaal, druk en concentraties (massafracties) in I de waarden hebben φ , p en c_k , in II $\varphi + \Delta\varphi$, $p + \Delta p$ en $c_k + \Delta c_k$.

Door toepassing van het algemene formalisme van de thermodynamica der irreversibele processen is het mogelijk de entropieproductie $d_i S/dt$ uit te rekenen veroorzaakt door transport van massa's van het ene reservoir naar het andere.

Men vindt hiervoor

$$T \frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k \Delta(\mu_k + e_k \varphi) \dots (1)$$

waar J_k de massastroom is van I naar II, en μ_k de chemische potentiaal per eenheid van massa van component k . Voor het verschil $\Delta\mu_k$ van de chemische potentiaal in II en I kunnen wij schrijven

$$\Delta\mu_k = v_k \Delta p + \Delta c_k \mu_k \dots (2)$$

Hierin is v_k het specifieke volume van component k , en $\Delta c_k \mu_k$ het concentratie-afhankelijke gedeelte van $\Delta\mu_k$.

Samen met de relatie van *Gibbs-Duhem*

$$\sum_k c_k \Delta c_k \mu_k = 0 \dots (3)$$

kunnen (1) en (2) dienen als basis voor de discussie van isotherme membraanprocessen^{1) 2)}.

Stel bijv. dat deze processen zo verlopen, dat er geen concentratieverschillen optreden tussen I en II ($\Delta c_k \mu_k = 0$). De entropieproductie (1) kan dan m.b.v. (2) geschreven worden in de vorm

$$T \frac{d_i S}{dt} = -I \Delta\varphi - J_v \Delta p \dots (4)$$

waarbij

$$I = \sum_k e_k J_k, \quad J_v = \sum_k v_k J_k \dots (5)$$

resp. zijn de elektrische stroom en de totale „volume stroom” van I naar II.

Men krijgt dan voor de „stromen” I en J als functies van de „krachten” $\Delta\varphi$ en Δp , de fenomenologische vergelijkingen

$$\begin{aligned} I &= L_{11} \Delta\varphi + L_{12} \Delta p \dots (6) \\ J_v &= L_{21} \Delta\varphi + L_{22} \Delta p \end{aligned}$$

met de *Onsager* relatie

$$L_{12} = L_{21} \dots (7)$$

Uit (6) en (7) leidt men het volgende verband, bekend als de relatie van Saxén, af

$$(\Delta\varphi/\Delta p)I_{=0} = -(J_v/I)\Delta p = 0 \quad (8)$$

dus een verband tussen twee electrokinetische effecten, te weten de stromingspotentiaal (linkerlid (8)) en electro-osmose (rechterlid (8)).

Men kan op deze wijze de experimentele Saxén-relatie rechtvaardigen zonder een gedetailleerd membraan-model. Ook een aantal andere relaties tussen electrokinetische effecten kunnen uit dit schema worden afgeleid.

Wij beschouwen nu anderzijds een systeem van twee niet geladen componenten ($e_1 = e_2 = 0$). De entropieproductie (1) wordt dan

$$T \frac{d_i s}{dt} = -J_v \Delta p - J_D \Delta_c \mu_1 \quad (9)$$

waar

$$J_D = J_1 - \frac{c_2}{c_1} J_2 \quad (10)$$

als een „diffusie” stroom kan worden beschouwd. Bij de afleiding van (9) werd gebruik gemaakt van (3).

Door voor dit geval de aan (6) analoge fenomenologische relaties op te schrijven, en met behulp van de aan (7) analoge Onsager-relatie, leidt men thans het verband af

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta_c \mu_1}\right)_{J_v=0} = -\left(\frac{J_D}{J_v}\right)_{\Delta_c \mu_1=0} \quad (11)$$

Het linkerlid van (11) geeft ons het osmotische drukverschil tussen I en II, in de toestand $J_v = 0$. Voor het rechterlid van (11) schrijven wij

$$\left(\frac{J_D}{J_v}\right)_{\Delta_c \mu_1=0} = \frac{\alpha}{v_1} \quad (12)$$

waarbij α de relatieve doorlaatbaarheidscoëfficiënt is van component 2. Er kunnen zich nu twee limietgevallen voordoen. Stel het membraan is even doorlaatbaar voor beide componenten: volgens de difinitie (10) van J_d vinden wij dan $\alpha = 0$. Indien daarentegen het membraan volkomen ondoorlaatbaar is voor component 2 ($J_2 \equiv 0$), vindt men $\alpha = 1$. In dit laatste geval is (11) identiek met de „thermostatische” formule voor de osmotische druk van een oplossing. In het algemene geval vindt men voor het osmotische drukverschil

$$(v_1 \Delta p / \Delta_c \mu_1)_{J_v=0} = \alpha \quad 0 < \alpha < 1 \quad (13)$$

Dit resultaat is vooral van belang voor osmotische drukmetingen aan niet geheel ideale membranen, zoals men deze uitvoert voor molecuulgewichtsbepalingen van grote moleculen.

3. Electrophorese en sedimentatiepotentiaal.

Een algemene discussie van de tweede groep van electro-kinetische effecten waartoe electrophorese en sedimentatiepotentiaal behoren³⁾, kan eveneens geschieden met behulp van de thermodynamica der irreversibele processen. Terwijl bij de behandeling der membraanprocessen, overeenkomstig het schema der twee reservoirs, de z.g. discontinue methode werd toegepast, moeten wij thans overgaan tot het formalisme voor continue systemen, waarin de thermodynamische toestandsvariabelen continue functies van de ruimtecoördinaten zijn.

We beschouwen opnieuw een systeem van n componenten ($k = 1, \dots, n$) met een lading e_k per

eenheid van massa. Het systeem bevindt zich in een gesloten vat. Verder veronderstellen wij dat de temperatuur uniform is en dat het systeem mechanisch in evenwicht is (geen versnelling van het zwaartepunt). De entropieproductie σ per volume- en tijdseenheid in dit systeem wordt gegeven door

$$T\sigma = \sum_k \vec{J}_k \cdot (\vec{F}_k - \text{grad} \mu_k) \quad (14)$$

Hier is \vec{J}_k de dichtheid van de massastroom van component k en \vec{F}_k de uitwendige kracht uitgeoefend op de massa-eenheid van component k . Indien het systeem gebracht wordt tegelijkertijd in een electrisch en een zwartekrachtsveld kunnen wij voor \vec{F}_k schrijven

$$\vec{F}_k = e_k \vec{E} + g \quad (15)$$

met \vec{E} de electrische veldsterkte en g de zwaartekracht.

Wij voeren nu nog de volgende condities in

$$1. \quad \sum_k v_k \vec{J}_k = 0 \quad (16)$$

Deze conditie, geldig voor een vloeistof, betekent dat de totale volumestroom door een sectie van het vat nul is.

2. $\text{grad} \mu_k = v_k \text{grad} p$ d.w.z. wij veronderstellen dat er geen concentratiegradiënten optreden. Dit zal echter slechts een goede approximatie zijn ver van de wanden van het vat, waar concentratiegradiënten zullen optreden onder de invloed van de velden \vec{E} en g .

Met condities (16) en (17) en de uitdrukking (15) voor de kracht \vec{F}_k , vindt men voor σ , de entropieproductie

$$T\sigma = i \cdot \vec{E} + \vec{J} \cdot g \quad (18)$$

waarbij $i = \sum_k e_k \vec{J}_k$ de electrische stroomdichtheid is en $\vec{J} = \sum_k \vec{J}_k$ de massastroomdichtheid.

Zoals steeds, voeren we nu aan de hand van (18) de fenomenologische vergelijkingen in (zie 6). Toepassing van Onsager's reciprociteitsrelatie leidt hier tot het verband

$$\left(\frac{\vec{E}}{g}\right)_{i=0} = -\left(\frac{\vec{J}}{i}\right)_{g=0} \quad (19)$$

Het linkerlid van (19) is een uitdrukking voor de sedimentatiepotentiaal, het rechterlid voor de z.g. barycentrische electrophorese.

Relatie (19) welke heel algemeen geldt voor oplossingen van geladen deeltjes (electrolytoplossingen), kan eveneens worden toegepast op colloïdale oplossingen. Stel bijv. dat een der componenten, c , bestaat uit zeer grote moleculen. In dit geval geldt meestal in zeer goede approximatie, zoals men eenvoudig kan aantonen

$$\vec{J} = (1 - v_c/v_n) \vec{J}_c \quad (20)$$

waarbij v_n het specifieke volume van het oplosmiddel is.

Hiermee gaat (19) over in

$$\left\{ \frac{\vec{E}}{g} (1 - v_c/v_n) \right\}_{i=0} = -\left(\frac{\vec{J}_c}{i}\right)_{g=0} \quad (21)$$

Het rechterlid van (21) is nu een uitdrukking voor de gewone electrophorese. Deze relatie, een analogon van *Saxén's* relatie (8) tussen stromingspotentiala en electro-osmose, leidt tot een belangrijke conclusie. Men weet dat elektrische relaxatie-effecten de electrophorese kunnen beïnvloeden. Blijkens (21) volgt nu echter dat deze effecten dan ook van invloed zullen zijn op de sedimentatiepotentiala en derhalve niet buiten beschouwing mogen worden gelaten bij de interpretatie van sedimentatie-experimenten.

4. Uitbreiding tot inwendige vrijheidsgraden.

Het is gebruikelijk voor continue systemen de entropiebalans te schrijven in de vorm

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div. } \vec{S} + \sigma \dots (22)$$

waarin ρ de dichtheid, s de entropie per eenheid van massa, \vec{S} de entropiestroom en σ de entropiebron is. De tweede hoofdwet vindt haar uitdrukking in het feit dat σ positief definit is.

Deze ongelijkheid is van fundamenteel belang bij de verdere analyse der irreversibele processen, en bepaalt bijv., indien de expliciete uitdrukking voor σ is gevonden, samen met de *Onsager*-relaties de vorm der fenomenologische relaties. Op dit procédé berustte o.a. de analyse van par. 3. Men berekent echter algemeen σ slechts voor een zeer beperkt aantal processen, die (met uitzondering van chemische reacties) optreden als een gevolg van de beweging van het zwaartepunt der moleculen, terwijl irreversibele verschijnselen veroorzaakt door inwendige vrijheidsgraden niet worden behandeld.

Aan de hand van een eenvoudig voorbeeld zullen wij hier laten zien hoe men het algemene formalisme kan uitbreiden tot dergelijke processen.

Laten wij een rustend systeem beschouwen bestaande uit moleculen met een elektrisch dipoolmoment. Het systeem bevindt zich in een elektrisch veld. Verder veronderstellen wij dat dichtheid en temperatuur van het systeem uniform en constant zijn. We noemen Θ de hoek tussen de richting van het elektrische veld en het dipoolmoment van een molecuul, n het aantal moleculen per cm^3 wier dipoolmoment een hoek maakt met het elektrische veld gelegen tussen Θ en $\Theta + d\Theta$. De wet van behoud van massa kan nu worden geschreven in de vorm

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} (\sin \Theta) n \dot{\Theta} \dots (24)$$

met $\dot{\Theta}$, de gemiddelde hoeksnelheid der moleculen.

Een dergelijke vergelijking is natuurlijk beperkt door de voorwaarde dat de elementaire veranderingen van Θ tengevolge van botsingen als oneindig klein kunnen worden beschouwd.

Indien E de effectieve elektrische veldsterkte is waardoor een dipool wordt gericht, is de kracht uitgeoefend op een molecuul met dipoolmoment p gegeven door

$$pE \sin \Theta$$

De wet van behoud van energie wordt dus gegeven door

$$\frac{\partial e_v}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial t} + \int n p \dot{\Theta} E \sin \Theta d\Omega \dots (25)$$

Hier is e_v de dichtheid van inwendige energie, $\partial q/\partial t$

de toegevoegde warmte per volume eenheid, terwijl de laatste term de totale arbeid is verricht tegen het veld bij het oriënteren der moleculen; $d\Omega$ is het element van ruimtehoek.

De vergelijking van *Gibbs* voor de variatie van de entropiedichtheid s_v luidt

$$\frac{\partial s_v}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial e_v}{\partial t} - \frac{1}{T} \int \mu \frac{\partial n}{\partial t} d\Omega \dots (26)$$

waar μ de chemische potentiala is per molecuul, van moleculen wier dipoolmoment met het veld een hoek maakt gelegen tussen Θ en $\Theta + d\Theta$. Deze formule volgt direct uit de meer gebruikelijke vorm van de formule van *Gibbs* door moleculen met verschillende hoeken Θ als afzonderlijke componenten op te vatten.

Indien (24) en (25) in (26) worden gesubstitueerd volgt, na partiële integratie

$$\frac{\partial s_v}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{1}{T} \int n \dot{\Theta} \left(pE \sin \Theta - \frac{\partial \mu}{\partial \Theta} \right) d\Omega (27)$$

Deze vergelijking heeft reeds de vorm van een entropiebalans met een entropiebron

$$\sigma = \frac{1}{T} \int n \dot{\Theta} \left(pE \sin \Theta - \frac{\partial \mu}{\partial \Theta} \right) d\Omega \dots (28)$$

De integrand van (28) kan worden opgevat als de entropieproductie per tijdseenheid en per element van ruimtehoek $d\Omega$. Het is nu mogelijk dat reeds deze integrand voldoet aan

$$\sigma_{\Theta} = n \dot{\Theta} \left(pE \sin \Theta - \frac{\partial \mu}{\partial \Theta} \right) \geq 0 \dots (29)$$

Deze ongelijkheid komt overeen met de veronderstelling dat de evolutie van het systeem in ieder element $d\Omega$ onafhankelijk is van de evolutie in andere elementen $d\Omega'$ en leidt tot de fenomenologische relatie tussen „stroom” $n \dot{\Theta}$ en „kracht” $pE \sin \Theta - \partial \mu/\partial \Theta$

$$n \dot{\Theta} = L \left(pE \sin \Theta - \frac{\partial \mu}{\partial \Theta} \right) \dots (30)$$

waar L een fenomenologische coëfficiënt is.

Voor een ideaal of ideaal verdund systeem ($\mu = \text{const} + kT \ln n$) wordt dit

$$n \dot{\Theta} = U n p E \sin \Theta - D \frac{\partial n}{\partial \Theta} \dots (31)$$

waarbij

$$D = \frac{KT}{n} L \quad U = \frac{L}{n} \dots (32)$$

resp. de rotatie-diffusiecoëfficiënt en de rotatie „mobiliteit” zijn.

Door substitutie van (31) in (24) verkrijgt men de bekende formule van *Debye* voor de polarisatie van dipoolmoleculen. Deze is dus in overeenstemming met onze hypothese (29). Tegelijkertijd verkregen wij door de thermodynamische formulering de relatie van *Einstein* tussen diffusiecoëfficiënt en mobiliteit. Men merke echter op dat de thermodynamica der irreversibele processen in de eerste plaats de meer algemene formule (30) geeft. Volgens deze vergelijking bestaat er formeel de mogelijkheid van spontane orientatie in afwezigheid van uitwendige krachten. Een dergelijk effect zal van de expliciete vorm van de chemische potentiala afhangen.

In het geval van een systeem met verschillende willekeurige inwendige vrijheidsgraden, kan men op soortgelijke wijze de entropieproductie σ_i per volumelement van een inwendige coördinatenruimte uit-

drukken als een product van stromen en krachten. De inwendige coördinatenruimte is hierbij gedefinieerd door de inwendige vrijheidsgraden. Men dient er echter op te letten dat deze ruimte in het algemeen niet euclidisch is. De hypothese

$$\sigma_i \geq 0 \quad \dots \quad (34)$$

leidt hier eveneens tot differentiaalvergelijkingen van het diffusietype welke voor ideale of ideaal verdunde systemen overgaan in gegeneraliseerde Fokker-Planck-vergelijkingen. Tevens moet volgens de reciprociteitsrelaties van Onsager de diffusietensor en de mobiliteitstensor in de inwendige ruimte symmetrisch zijn.

Men mag verwachten dat bovenstaand schema concrete toepassingen zal vinden o.a. in de kolloïdchemie, waar systemen met inwendige vrijheidsgraden inderdaad veelvuldig optreden.

Discussie:

Prof. Dr. L. J. Broer vraagt: Is er een betrekking tussen Uw theorie en de behandeling van de acoustische relaxatie met behulp van een inwendige temperatuur? Uw theorie ligt dieper, mogelijk bevat zij de relaxatietheorie als bijzonder geval.

Spreker antwoordt: In onze theorie werd temperatuurevenwicht verondersteld tussen inwendige en „uitwendige” vrijheidsgraden. Zij bevat derhalve niet de theorie der acoustische

relaxatie als bijzonder geval. Men zou natuurlijk zonder meer de restrictie van temperatuurevenwicht tussen verschillende vrijheidsgraden kunnen laten vervallen. Dit komt echter weer neer op het invoeren van een inwendige temperatuur, zodat er t.o.v. de gewone behandeling niet veel is gewonnen.

Prof. Dr. J. E. Verschaffelt maakt bezwaar tegen

$$\rho \frac{ds}{dt} = - \operatorname{div} S' + \sigma$$

Daarin is S' niet de totale entropiestroom. De totale entropiestroom wordt gegeven door

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = - \operatorname{div} S' + \sigma$$

en daarin is

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} \text{ niet gelijk } \rho \frac{ds}{dt}$$

Spreker antwoordt: Men kan de entropiebalans op beide manieren formuleren. De entropiestroom S' uit de tweede vergelijking bevat een bijdrage t.g.v. convectie, terwijl S' uit de eerste vergelijking de entropiestroom is t.o.v. de zwaartepuntsbeweging.

D. J. Bouman vraagt: Hoe wordt de metriek in de inwendige ruimte bepaald? Spreker antwoordt: Om de metriek in de inwendige ruimte te vinden, schrijft men de (microscopische) kinetische energie als functie van de gegeneraliseerde (microscopische) snelheden. Hiervoor is natuurlijk een model nodig van een deeltje met inwendige vrijheidsgraden, zodat in dit opzicht onze theorie niet meer zuiver macroscopisch is.

¹⁾ Mazur, P. and Overbeek, J. Th. G., Rec. trav. chim. 70, 83 (1951); Mazur, P., J. chim. phys. Juillet-Août (1952).

²⁾ Staverman, A. J., Rec. trav. chim. 70, 344 (1951); Trans. Faraday Soc. 48, 176 (1952).

³⁾ Groot, S. R. de, Mazur, P. and Overbeek, J. Th. G., J. Chem. Phys. 20, 1825 (1952).

⁴⁾ Prigogine, I. et Mazur, P., Physica 19, 241 (1953).

Boekbesprekingen

547(021)

Traité de Chimie Organique, publié sous la direction de Victor Grignard †, G. Dupont et R. Locquin, Tome XX, Masson et Cie., 120 Boulevard Saint-Germain, Paris-6e, 1953, 17 × 26 cm, XIX + 1404 pp., broché (2 vol.) 10.560 fr., cartonné toile (1 vol.) 11.330 fr.

In dit deel wordt de in deel XVIII begonnen bespreking van de heterocyclische verbindingen voortgezet. De delen XXI, waarin de bespreking van dit deel der organische chemie wordt beëindigd, en XXII, waarin een aantal onderwerpen van meer technische aard worden behandeld, zijn reeds eerder verschenen en hier aangekondigd. Op een deel met registers na is het handboek thans compleet.

De voor- en nadelen van deze grootscheepse uitgave zijn in de aankondigingen van vroeger verschenen delen meermalen ter sprake gebracht. Een nadeel is vooral het feit, dat de bijdragen der verschillende auteurs op het ogenblik van verschijnen vaak reeds verouderd waren; dit geldt ook voor deel XX. Voordelen zijn o.a. de bijeenbrenging van een grote schat van gegevens en de fraaie wijze van uitgeven.

P. E. Verkade.

* * *

577.1 : 542.98

Biochemical Preparations. Volume 2. Eric G. Ball, editor-in-chief. New York, John Wiley & Sons, London, Chapman & Hall, Ltd., 1952, 15 × 23 cm, VII + 109 pp., geb. \$ 3.00.

In 1949 verscheen het eerste deeltje van de serie „Biochemical Preparations”. Het duurde echter nog drie jaren voordat het tweede deeltje het licht zag. In dit deeltje zijn de bereidingswijzen van een drie en twintigtal biochemisch

interessante verbindingen opgenomen. Hierbij staan isoleringsmethodes op de voorgrond, doch indien de verbinding beter via een organische synthese verkregen kan worden is deze bereidingswijze opgenomen. Alle bereidingswijzen zijn door enige personen gecontroleerd, zodat bij nauwkeurig volgen van de voorschriften betrouwbare resultaten verwacht kunnen worden. Dit heeft het grote voordeel, dat men geen tijd behoeft te verdoen met de omvangrijke literatuur te onderzoeken op een geschikte bereidingsmethode van een bepaalde stof.

Voor het eerst treft men onder de opgenomen voorschriften de bereiding aan van een radioactieve verbinding, nl. over het gehele molecuul gelijkmatig met C^{14} gemerkte saccharose.

Evenals de „Organic Syntheses” van Roger Adams behoeft deze serie geen nadere aanbeveling. In elk biochemisch laboratorium zullen deze boekjes ruimschoots hun nut afwerpen.

P. Schlemper.

* * *

541.13 : 537.79

Electrochemical Constants, Proceedings of the NBS Semicentennial Symposium on Electrochemical Constants held at the NBS on September 19—21, 1951, NBS Circ. 524. For U.S. Dept. of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1953, 14 × 23 cm, 310 pp., geb. \$ 2.—.

De voordrachten, die op dit Symposium werden gehouden, bestrijken een veel groter terrein dan de titel zou doen vermoeden. Naast voordrachten over normaal-elementen, de constante van Faraday, de foutenbronnen in de zilvercoulometer, standaardisatie van de pH-schaal, zijn er een veel groter aantal onderwerpen, op verschillende

gebieden van de electrochemie, die betrekking hebben op de theoretische grondslagen of die nieuwe electrochemische meetresultaten betreffen.

Deze verzameling bevat een groot aantal zeer belangwekkende verhandelingen op welhaast alle gebieden van de electrochemie. Een opsomming is hier niet mogelijk; een uitzondering zij slechts gemaakt voor de artikelen van Nederlandse sprekers: de zeer belangrijke bijdrage van Prof. Overbeek, Significance of constants involved in electrochemical double layers, en het artikel van Prof. Rutgers en M. de Smet, Electrokinetic researches in capillary systems and in colloidal solutions.

J. A. A. Ketelaar.

* * *

012 Berzelius : 54

A. Holmberg, *Bibliographie de J. J. Berzelius*. Seconde partie, Manuscrits, Supplément. Académie Royale des Sciences de Suède, Stockholm, 1953, 32 pags., 14 × 22½ cm, geen prijs.

A. Holmberg, *Bibliographie de J. J. Berzelius*, Première partie, Ouvrages Imprimés, Deuxième Supplément. Académie Royale des Sciences de Suède, Stockholm, 1953, 34 pags., 14 × 22½ cm, geen prijs.

Berzelius is een der voornaamste figuren in de scheikunde van de eerste helft van de negentiende eeuw, die zijn stempel heeft gedrukt zowel op de ontwikkeling van de theoretische scheikunde als op die van de chemische apparatuur en analysemethoden. Zweden is terecht trots op zijn grote zoon en de Zweedse Akademie van Wetenschappen heeft als voorbereiding van een uitgave van Berzelius' werken een bibliographie laten verschijnen, waarvan de lezers van dit blad al vroeger hebben kennis genomen. (Zie *Chemisch Weekblad* 38, 180 (1941) en 39, 426 (1942)). De twee hierboven vermelde brochures vormen aanvullingen op deze bibliographieën en bevatten een opgave van sindsdien gevonden brieven en manuscripten alsmede van over Berzelius' verschenen artikelen en boeken. Zij zullen voor de beoefenaar van de geschiedenis der scheikunde uiterst nuttig en welkom zijn.

R. J. Forbes.

* * *

676.14.022.13

Th. H. Asselman, F. M. Muller and P. M. Smolders, *Studies on the digestion of rye straw with caustic soda*. Treatise No. 2 of The Netherlands Experiment Station for the utilization of straw, Groningen, 1953, 27 blz. 9 tab., 68 afb., 13 × 20,5 cm, geen prijs.

In dit verslag wordt bericht omtrent de invloed, tijdens de alkalische ontsluiting van roggestro, van het percentage natriumhydroxyde, de temperatuur en de verdunning. Deze gegevens zijn in hoofdzaak van belang voor papier-technici. De belangstelling van een wijdere kring verdient dit geschrift echter, doordat het cijfermateriaal statistisch uitvoerig is bewerkt. Voor talrijke technische proefnemingen lijkt de hier gevolgde methode bruikbaar. Litteratuur hierover is tamelijk schaars, vooral uit eigen land.

Voor een proefstation, dat zich met papier bezig houdt, is de grafische uitvoering van de verhandeling geen reclame.

O. Wouters.

* * *

669(021)

S. L. Hoyt, *Metal Data*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1952, 526 blz., 173 fig., 18 × 26 cm, geb. \$ 10.—

De schrijver (Technical Adviser, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio) heeft dit boek geschreven als tweede druk van „Metals and Alloys Data Book”, dat in

1943 verscheen. Het is bedoeld als naslagwerk, niet als leerboek. De metaalonderzoeker verwacht er vele gegevens in te vinden over kristalstructuren, overgangspunten, smeltpunten, dampspanningen, soortelijke gewichten, elasticiteitsmoduli en andere elastische eigenschappen, soortelijke weerstanden, magnetische eigenschappen, uitzettingscoëfficiënten, thermische geleidingsvermogens, breukrekken, insnoeringen, enz. Hoewel men vele van deze gegevens verspreid over het gehele boek vindt, ligt het zwaartepunt toch meer bij gegevens, die voor de physicus en physico-chemicus van minder direct belang zijn. Het is kennelijk meer voor technici en technisch-commerciële lieden geschreven. Zelfs voor deze laatsten heeft het boek waarschijnlijk alleen waarde, indien zij hun werkzaamheden in de U.S.A. verrichten.

Vele, zo niet de meeste tabellen in het boek zijn voor de Europeaan vrijwel waardeloos. Er zijn er bij, die betrekking hebben op de eigenschappen van geheimzinnige dingen als „A 207 Shapes, bars, < 15/8 inch”, „A 42 Plate”, „A 72 Pipe”, „A 84 Staybolts”. Uw recensent weet niet wat hiermee bedoeld is en het boek is niet zo vriendelijk het geheim te onthullen. Hij weet ook niet wat te doen met bijv. een tabel „Dephosphorized Bessemer Steel”, waarin hij op de eerste regel „Hot pack, hand mill, under 0.030 inch, % P to 0.110, Open hearth” en op de volgende regels analoge mededelingen leest.

Hij stelt bijzonder weinig belang in mededelingen als (blz. 67): „Summarizing the results in four waters and at two speeds and using the stress for a life of 10,000,000 cycles as the criterion of strength, steel „A” gave about 28,000 psi in Oklahoma water and 23,000 psi in Arkansas water. In Kansas and Texas water to which H₂S was added,”

Natuurlijk worden er in het boek ook vele zaken vermeld, die van meer algemeen belang zijn, maar zij zijn listiglijk verstopt en moeilijk te vinden. In de Index (blz. 519 e.v.) zoekt men bijv. tevergeefs naar „Yield Strength” en „Shear Modulus”, hoewel in de tekst op verscheidene plaatsen gegevens over deze grootheden te vinden zijn.

De mogelijkheid bestaat, dat het boek in de U.S.A. van grote waarde is, maar in Nederland zullen er slechts zeer weinig onderzoekers en waarschijnlijk zelfs weinig bibliotheken zijn, waarvoor het boek tien dollars waard is.

J. D. Fast.

* * *

676.017

R. Korn und Fr. Burgstaller, *Papier- und Zellstoffprüfung*, zweite erweiterte Aufl. Handbuch der Werkstoffprüfung, Vierter Band. Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1953, 17 × 25 cm, XIX + 528 pp., 375 Abb., 39 mehrfarbigen Tafeln, geb. DM 87.—

Dit boek is de 2e uitgave van de voortzetting van het uitstekende werk van W. Herzberg: „Papierprüfung”. Hieraan kan worden toegevoegd, dat deze voortzetting aanzienlijk uitgebreider is dan het oorspronkelijke werk. Wel is waar is men er niet in geslaagd het boek geheel bij te werken, zoals ook in het voorwoord wordt vermeld. De buitenlandse litteratuur was nl. voor de schrijvers niet goed bereikbaar.

Dank zij de hulp van Amerikaanse en andere buitenlandse instellingen konden wel nog vele buitenlandse methodes worden opgenomen, echter niet in voldoende mate. Er is naar gestreefd dit te verhelpen door verwijzing naar de desbetreffende litteratuur.

In deze uitgave zijn ook analysemethoden, evenals de morfologie en histologie behandeld. Overigens kan een opsomming van de verschillende hoofdstukken achterwege blijven, daar het hier gaat om een voortzetting van een in papierkringen zeer goed bekend boek.

Hoewel deze uitgave dus niet geheel is bijgewerkt, kan ref. het ten zeerste aanbevelen.

K. Bahrfeldt

Personalia

Mejuffrouw W. Kamp, apotheker, treedt 1 Mei 1954 als adjunct-scheikundige in dienst bij het Ministerie van Financiën.

* * *

Aan Prof. Dr. J. J. Hermans, hoogleraar aan de Rijksuniversiteit te Leiden is opdracht verleend om in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Groningen onderwijs te geven in de fysische scheikunde.

Verenigingonieuws

Mededelingen van het Secretariaat

('s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 27 Februari 1954 onder 201 t/m 206 genoemde kandidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Candidaat-lid.

244. Baaij (Ir. P. K.), Utrecht, Rijksstraatweg 19, wetenschappelijk ambtenaar lab. Med. Vet. chemie; voorgesteld door Dr. J. de Wael en Drs. A. H. Holtz, beiden te Utrecht.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1953.

- Blz. 27: Akkerman (Ir. R.), Berkeley, California, General Delivery, Post Office.
.. 32: Berger (Drs. F. J.), p.a. D. B. Centen's Uitg. Mij., Amsterdam-C., 1e Weteringplantsoen 8.
.. 39: Breedveld (Ir. G. J. F.), Pladjoe, Sumatra, p.a. B.P.M.
.. 45: Coulander (Drs. J.), Driebergen, Mevr. Leinweberlaan 24.
.. ..: Cusell (Ir. F.), Aulnay sous Bois (S et O), 39, Avenue de Raincy.
.. 51: Dijk (Drs. H. van), Groningen, Florakade 432.
.. 66: Hey (Dr. J. W.), Amsterdam-Z., P. C. Hooftstr. 14 I.
.. 83: Krijnen (Drs. H. W.), Amsterdam, Transvaalkade 10 I.
.. 90: Maas (Mej. N. J.) wordt:
.. 57: Ginjaar-Maas (Mevrouw N. J.), chem. cand., Leiden, Wasstraat 25.
.. 93: Meurs (Drs. N. van), Amsterdam-W., Curaçoastraat 15 huis.
.. 104: Poldervaart (Ir. J. L.), Wassenaar, Wavopark 31.
.. 114: Schouten (Mej. Dra. H.), Bandoeng, Java, Djalan Natoena 6.
.. 118: Sprokel (Dr. G. J. N.), Heerlen, Bakkerweg 27.
.. 128: Verboom (Drs. E.), Utrecht, J. Haydnlaan 73.
.. 131: Voet (W. J. E.), chem. cand., Leiden, Witte Singel 2.

Wie kent het adres van:

L. A. van der Meer, chem. cand., vroeger Amsterdam-Z., Tolstraat 34 I? Met mededeling zal men het Secretariaat zeer verplichten.

Toegetreden als donateur.

Proefstation voor Bouwmaterialen en Bureau voor Chemisch Onderzoek Koning en Bienfait, Amsterdam-W., da Costakade 104.

Raad van Overleg.

De voorjaarsvergadering van de Raad van Overleg is gesteld op Zaterdag 22 Mei a.s. in de kleine collegezaal van het Pharmaceutisch Laboratorium, Catharijnesingel 60, Utrecht, des namiddags om 14.30 uur.

Agenda:

1. Opening.
2. Mededelingen.
3. Verslag, tevens Notulen, van de Huishoudelijke Algemene Vergadering van 23 December 1953.
4. Verslag over 1953 van het Algemeen Bestuur.
5. Verslag over 1953 der Commissies.
6. Rekening en verantwoording over 1953.
7. Wijziging van het Reglement der Commissie U.T.K.

8. Vervulling van twee tussentijdse vacatures in de Chemische Raad.
9. Verzoek om erkenning van de Bossche Chemische Kring.
10. Voorstel tot het brengen van een suppletoire post, groot f 3 500.—, op de begroting 1954.
11. Bespreking van de samenwerking tussen de secties der Vereniging.
12. Wat verder ter tafel zal worden gebracht.
13. Rondvraag.
14. Sluiting.

Deze agenda is met de bijbehorende bijlagen inmiddels aan de leden van de Raad van Overleg en aan de Secretarissen van de Chemische Kringen toegezonden.

Examens voor Analyst

Oproep voor het Analystexamen, tweede gedeelte Diploma B in 1954.

Het Analystexamen, tweede gedeelte, diploma B (analysten in laboratoria van wetenschappelijk chemisch onderzoek) zal vermoedelijk eind Augustus of begin September a.s. worden afgenomen.

Aanmelding voor dit examen kan tot uiterlijk 26 Juni a.s. geschieden bij het Secretariaat van de Centrale Commissie voor het Analystexamen, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage.

De aanmeldingen moeten geschieden op formulieren, welke op aanvraag — voor 21 Juni a.s. — worden toegezonden en die zo volledig mogelijk moeten worden ingevuld en vergezeld gaan van:

1. bewijs van storting of overschrijving van f 40.— op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen van de Kon. Ned. Chem. Vereniging te 's-Gravenhage. **Betaling op andere wijze is niet toegestaan. Duidelijk vermelden op welk examen de betaling betrekking heeft (II B).**
2. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd Algemeen Analystexamen eerste gedeelte.
3. een lijst van twintig organische en anorganische chemische praeparaten, welke door de kandidaat gemaakt zijn, gewaarmerkt door hem (hen), die het dagelijkse en onmiddellijke toezicht op de kandidaat heeft (hebben) uitgeoefend, waarbij een anorganische lijst niet meer dan 6 organische, een organische lijst niet meer dan 6 anorganische praeparaten mag vermelden. De kandidaat moet afzonderlijke lijstjes maken van de organische en de anorganische praeparaten.
4. een opgave van het kwantitatieve onderzoek, waarin de kandidaat geëxamineerd wenst te worden (a. anorg. analyse, b. org. analyse of c. fysische metingen); bij keuze van b. of c. dient opgegeven te worden, in welke bepalingen men routine heeft.
5. een als onder 3e gewaarmerkte opgave omtrent de tijd (ten minste 2 jaar) gedurende welke de kandidaat *geregeld* in een voor het doel geschikt laboratorium heeft gewerkt;

N.B. Alleen stukken, waarbij het bewijs van storting of overschrijving is gevoegd, worden in behandeling genomen.

Het Bureau der Centrale Commissie behoudt zich het recht voor om aanmeldingen, die te laat binnenkomen of niet aan de eisen voldoen, terzijde te leggen, zodat de desbetreffende kandidaten niet worden opgeroepen.

Onvoldoend gefrankeerde stukken worden geweigerd.

In verband met de mogelijkheid van verloren gaan of in het ongereede raken van stukken is het zeer gewenst van getuigschriften afschriften te zenden, die dan „voor copie conform” door een der opleiders moeten zijn getekend.

De kandidaten moeten op het examen mee brengen:

- a. de voorschriften van de onder 2e. genoemde praeparaten;
- b. een of meer eigen werkstukken op het gebied van glasblazen.

De Centrale Commissie vestigt de aandacht der kandidaten op de in het Chemisch Weekblad 49, 282 (1953), verschenen mededeling betreffende de literatuur voor het onderdeel Electrische apparaten.

Voor verdere bijzonderheden wordt verwezen naar het examenprogramma ¹⁾.

De mogelijkheid bestaat, dat bij uitzondering en slechts in bijzondere gevallen, geheel of gedeeltelijk vrijstelling kan worden verleend van het betalen van examengeld. Slechts indien daartoe door de opleider van de kandidaat *een met redenen omkleed*

verzoek aan de Centrale Commissie wordt gedaan, kan een verzoek in behandeling worden genomen.

N.B. De aandacht wordt er op gevestigd, dat de kandidaten slechts op vertoon van legitimatiebewijzen voorzien van foto (bijv. postidentiteitsbewijs, paspoort, bewijs van Nederlander-schap) tot het examen zullen worden toegelaten.

Ten slotte wordt er de aandacht op gevestigd, dat na sluiting van de inschrijving geen restitutie van examengeld plaats vindt, behalve in geval van ernstige ziekte of duidelijke overmacht.

Secretaris Centrale Commissie
voor het Analystexamen.

Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, tel. 110744.

¹⁾ Dit programma I (uitgave Aug. 1950) wordt toegezonden na ontvangst van f 0.50 op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen te 's-Gravenhage.

Klinisch Analystexamen, eerste en tweede gedeelte (I en II C).

Voor de oproep wordt verwezen naar Chemisch Weekblad van 3 April 1954, blz. 261.

Analystexamen, tweede gedeelte, diploma A (II A).

Analystexamen, tweede gedeelte, diploma E (II E).

Voor de oproep wordt verwezen naar Chemisch Weekblad van 24 April 1954, bladzijde 309, 310.

Secties

Nederlandse Vereniging voor Klinische Chemie.

Sectie der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Vergadering op Zaterdag 8 Mei 1954

in het Fysisch Laboratorium der Rijksuniversiteit te Utrecht,
Bijlhouwerstraat 6, Utrecht.

te bereiken met buslijn 8 vanaf het Centraal Station.

Programma

- 10.30 h: Opening door de Voorzitter, Mededelingen over het in September te houden Congres.
- 10.40 h: Dr. M. J. Schulte, Gemeenteziekenhuis, Arnhem — Resultaten met Diagnex (oraal diagnosticum voor de maagfunctie).
- 11.00 h: A. V. M. Lampe-Hintzen, mede namens L. G. Huis in 't Veld en E. M. E. Zeiss, Rijks Inst. v. d. Volksgezondheid, Amsterdam — Bepaling van corticoiden in urine. Enkele resultaten verkregen met de methode van Reddy, Jenkins en Zom.
- 11.20 h: Mej. N. J. Poulie, Lab. Alg. Pathologie, Wilh. Gasthuis, Amsterdam — Directe calcium titratie in serum en urine met behulp van de photo-electrische colorimeter.
- 11.40 h: Dr. L. C. Ebeling, Ned. Kankerinst., Amsterdam — Beta-globulinen en kanker-cel-agglutinenen.

Lunchpauze. Er is gelegenheid tot een gemeenschappelijke lunch in het Universiteitshuis, Lepelenburg 1, Utrecht. Prijs f 1.50 incl. (3 belegde broodjes en 2 koppen koffie). Men wordt vriendelijk verzocht zich tijdig voor deze lunch op te geven bij de Secretaris.

- 14.00 h: Prof. Dr. F. J. Keuning, Histol. Lab. der R.U. te Groningen — Proeven over de quantitative bepaling van serum-eiwitfracties in de papier-electrophorese met kleurstofelutie.
- 14.20 h: Dr. M. J. Schulte, Gemeenteziekenhuis, Arnhem — Reproduceerbaarheid van de papier-electrophoretische eiwitbepaling.
- 14.40 h: J. van Gool, Wilh. Gasthuis, Pav. I, Amsterdam — Kleurstofbindingsvermogen voor azocarmijn van albumine en gamma-globuline.
- 15.00 h: Dr. J. de Wael, Med. Vet. Chem., Utrecht — Onderzoek van sera van normale en zieke honden met behulp van de papier electrophorese.
- 15.20 h: Dr. J. C. M. Verschure, Lab. interne Afd. S.A.Z.U., Utrecht — Klinische ervaringen verkregen met een 3000-tal sera, onderzocht met behulp van de papier-electrophorese.
- 15.40 h: Dr. W. H. Tegelaars en H. A. W. M. Tiddens, Eindhoven en Helmond — Het electrophoretische eitwit-spectrum bij genezende nephrose.

16.00 h: Rondvraag.

16.10 h: Sluiting.

Mededelingen.

1. Symposium over permeabiliteit te Utrecht, 22 Mei 1954.

In gezamenlijk overleg hebben de Stichting voor Biophysica, de Nederlandse Vereniging voor Biochemie en de Nederlandse Vereniging voor Klinische Chemie besloten om als onderwerp voor het volgend symposium de Permeabiliteit te kiezen.

Na langdurige besprekingen bleek tenslotte, dat op klinisch-chemisch gebied nog zo weinig onderzoeken over het permeabiliteits-probleem als zodanig binnen het gebied der geneeskunde zijn verricht, dat het niet gelukte om sprekers te vinden, die een voordracht zouden kunnen houden op een zelfde hoog plan als de sprekers die de fysisch-chemische en de biochemische zijde van het probleem belichten.

Het symposium over permeabiliteit wordt een ééndags-symposium. Wij roepen alle leden dringend op dit symposium bij te wonen, omdat grondige kennisneming van de fundamentele en klinisch-chemische gezichtspunten van de permeabiliteit zeer bevruchtend kan werken op het nog braak liggende terrein van de permeabiliteitsproblemen in de geneeskunde.

Een nadere aankondiging van het programma volgt spoedig.

2. Enquête over de laboratorium uitkomsten.

De volgende deelnemers aan de enquête wordt vriendelijk verzocht hun uitkomsten liefst voor 1 Mei bij de secretaris in te leveren:

No's 1, 5, 6, 7, 8, 13, 30, 33 en 36.

3. Contributie 1954.

De leden, die hun contributie over 1954 nog niet hebben betaald, wordt verzocht het over 1954 verschuldigde bedrag ad f 5.— te willen overmaken op postgiro 596051 ten name van de Penningmeester van de Nederlandse Vereniging voor Klinische Chemie te Laren (N.H.).

Chemische Kringen

Bossche Chemische Kring. De leden en hun dames worden uitgenodigd voor een contactmiddag in Café Restaurant „De Witte”, Bossche weg 2, Vught op Zaterdag 8 Mei te 16.30 uur.

* * *

Amsterdamse Chemische Kring. Vergadering op Vrijdag 7 Mei, des avonds te 8 uur in het Gebouw van de Amsterdamse Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732. De heer J. C. A. Zaat (Statisticus T.N.O.) zal spreken over *Enige eenvoudig-toegepaste moderne statistische methodes*.

Mededelingen van verwante verenigingen

American Institute of Chemical Engineers Nuclear Engineering Division.

An *International Nuclear Engineering Congress* will be held at the *University of Michigan* in Ann Arbor, June 20—25, 1954. This is the first public meeting of its size devoted entirely to the peacetime uses of the atom. Over a hundred papers and addresses will be given during the six-day meeting, twelve of which are from authors in Canada, England, Belgium, France, Norway, Italy, Spain, and India. The Technical Program was planned by the Nuclear Energy Committee of the Institute. This Committee also initiated the organization of the Nuclear Engineering Division of the Institute in December, 1953. Membership in the Nuclear Engineering Division is open to engineers and scientists who have an active interest in the field.

The Technical Program, scheduled from Monday through Friday, consists of some ninety papers on the seven following subjects:

Materials of Construction for Reactors
Reactor Technology
Research and Educational Reactors
Reactor Fuel Refining and Preparation
Nuclear Power Reactors
Processing of Irradiated Materials
Applications and uses of Radioactive Products.

On June 20, there will be a Symposium on Education in the Nuclear field with D. W. McLenagan of General Electric, P. N. Powers of Monsanto, and R. Witzke of Westinghouse representing educational institutions. In the evening there will be an informal supper and musical.

Monday, Tuesday, and Wednesday will be occupied by two simultaneous technical sessions. Presiding officers for these

sessions include leaders in the field both at home and abroad. Professor Francis Perrin of France, Professor J. W. M. Milatz of the Netherlands, Dr. Harry Brynielsson of Sweden, Dr. Gunnar Randers of Norway, Dr. W. B. Lewis of Canada, Dr. J. M. Otero of Spain, Professor Otto O. N. Gamba of Argentina, and Dr. G. S. Tendulkar of India will be honorary chairmen of Technical Sessions.

Thursday's meeting in Hill Auditorium on the Social and Political Impact of Atomic Energy is open to the public. Nationally-known speakers will cover such topics as Impact on Health, Education, Religion, and Individuals. The Honorable W. Sterling Cole, Chairman of the Joint Congressional Committee on Atomic Energy will be the Luncheon Speaker. Technical sessions of the Congress will continue through Friday.

An "Atoms for Peace" Exposition featuring radiation, reactor models and instruments, and educational displays will be held in the galleries of the Rackham Building at the University concurrent with the Congress. This Exhibition will be open to the public.

Concurrent with the Nuclear Engineering Congress, the Department of Journalism of the University is sponsoring a Mass Communications Meeting. A joint session is planned on the role of the journalist in accurately communicating scientific subject material to the public.

Members of the Institute, the Nuclear Engineering Division, and individuals expressing interest will receive, early in May, a copy of the complete program and abstracts of papers from the New York office of the Institute. Opportunity to request housing and reservations for luncheons and dinners will be included in the mailing.

A program for the ladies has been arranged and they are cordially invited to attend. Individuals not members of the A. I. Ch. E. or the Nuclear Engineering Division may place their names on the mailing list for the complete program and forms for reservations by writing to Professor Robert R. White, 2028 East Engineering Building, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan.

The registration for the Congress is \$ 5.00 for members of the A. I. Ch. E. or Nuclear Engineering Division and authors, and \$ 7.00 for guests.

Rooms will be available in the Michigan Union and Dormitory at prices ranging from \$ 3.00 to \$ 5.75 per night per person. Meals will be served in the Dormitory for \$ 3.50 per day. Meals elsewhere and banquets and luncheons will cost more.

Société de Chimie Industrielle.

27e Internationaal congres voor industriële chemie.
11—19 September 1954 te Brussel.

Dit congres waarvan de voordrachten in het tijdschrift „De Belgische Chemische Nijverheid”, gepubliceerd zullen worden, zal de volgende afdelingen omvatten.

1. Analytische, chemische en fysische problemen. 2. Chemical engineering. 3. Corrosie en bescherming materialen. 4. Water. 5. Smering en smeermiddelen. 6. Koude. 7. Vaste en gasvormige brandstoffen. 8. Chemische studie van de samenstelling der vaste brandstoffen. 9. Vloeibare brandstoffen en aardolie-producten. 10. Petrochemie. 11. Nucleaire wetenschappen. 12. Ferro-metalen. 13. Nonferro-metalen. 14. Zware chemische nijverheden. 15. Verschillende chemische nijverheden. 16. Bouwmaterialen, cement, kalk, plaaster enz. 17. Glaswerk en email. 18. Keramiek, bakstenen, dakpannen, vuurwerende producten. 19. Springstoffen. 20. Plastische stoffen, rubber, textiel, cellulose, papier. 21. Verf en vernis, stopverf en drukinkt. 22. Pharmaceutische en phyto-pharmaceutische producten. 23. Photographische producten. Organische tussenproducten. Kleurstoffen. 24. Vetstoffen, zeep, waspoeders, hulpstoffen voor de textielnijverheid. 25. Organische nijverheden, essences en reukstoffen, verextracten, looinijverheid. Lijm en gelatine. 26. Gistingsnijverheid. 27. Diverse voedingsnijverheden. 28. Coloniale vraagstukken. 29. Industriële, beroeps- en handelsorganisatie.

Inschrijvingsbiljetten, programma's en nadere inlichtingen worden gaarne verstrekt door de organisatie-commissie van het 27e Internationale congres voor Industriële Chemie, Jozef II straat 32, te Brussel.

Mededelingen van verschillende aard

Internationale Technische Hulp.

Het Bureau voor Internationale Technische Hulp, Alexanderstraat 14, 's-Gravenhage, vermeldt in zijn maandelijks publi-

catie van 10 April 1954, no. 4, o.a. de volgende aanvragen voor beschikbaarstelling van deskundigen:

No. 1999 (T.A.A.) Chemical engineering; utilization of natural gas from oil field or from refineries for production of chemical fertilizers. Iran.

No. 2007 (Bilateraal) Chemist. Australië.

Nederlands Instituut voor Documentatie en Registratuur.

Documentatiedag 1954, 13 Mei te Hilversum.

Op 13 Mei zal in Grand Theatre „Gooiland” te Hilversum de Documentatiedag 1954 worden gehouden. Deze documentatiedag is ook voor niet-leden van het N.I.D.E.R. toegankelijk op vertoon van een toegangkaart, die kan worden aangevraagd bij het N.I.D.E.R., Willem Witsenplein 6, te 's-Gravenhage, tel. 776922.

Programma:

- 10.30 u.: Opening.
10.45—11.30 u.: J. Limburg, Beheersdocumentatie in de praktijk.
11.45—12.15 u.: Discussie.
12.15—13.00 u.: W. E. Clason, Het belang van het niet-gedrukte Amerikaanse of wetenschappelijke rapport in de bibliotheek en de documentatie.
13.00—14.15 u.: Lunch f 3.50 'per couvert.
14.15—14.45 u.: Discussie.
14.45—15.30 u.: H. Polak, Bronnen van documentatie omtrent toegepast onderzoek in de Verenigde Staten en hun toegankelijkheid.
15.30—16.00 u.: Discussie.

IIIe Salon de la Chimie et des matières plastiques.

Parijs, Parc des Expositions.
2—12 December 1954.

Deze derde „Salon” zal de volgende vier hoofdgroepen omvatten:

1. Laboratorium-uitrustingen; optische instrumenten, proef-, meet-, contrôle- en reguleer-apparaten.
2. Chemische techniek; algemene en speciale aspecten voor fabrieken.
3. Chemicaliën; zuivere en industriële producten.
4. Kunststoffenindustrie; grondstoffen, tussen- en eindproducten.

Een brochure over deze tentoonstelling ligt op het Redactie-bureau ter inzage.

Inlichtingen, gedetailleerde gegevens en toegangskarten worden gaarne verstrekt door het Commissariat Général IIIe Salon de la Chimie et des Matières Plastiques, 28 rue Saint-Dominique, Paris (7), dat op verzoek ook tijdig programma's beschikbaar stelt van een of meer van onderstaande bijeenkomsten:

IIIe Session de Génie chimique.
Ie Session de Corrosion.
Symposium de l'Analyse et des Essais.
Symposium de l'Optique.
Symposium de l'Electronique.
Symposium du Contrôle industriel et de la Régulation.
Symposium des Matières Plastiques.
Symposium de Peintures, Pigments et Vernis.
Journées de la Parfumerie et de la Cosmétique.

Zwitserse Jaarbeurs 1954.

8—18 Mei te Bazel.

Administratie: 61 Clarastrasse.

Correspondentie: Schweizer Mustermesse Basel 21, telf. 323850.

De Zwitserse Jaarbeurs, die dit jaar van 8—18 Mei te Bazel zal worden gehouden zal o.a. de volgende groepen omvatten: Kunstnijverheid, Keramische industrie; Bureau-materiaal en kantoorbenodigdheden; Papier, grafische kunst, reclame, verpakkingsmiddelen, boeken en verkeerspropaganda; Textiel, confectie en modecreaties; Chemische industrie, pharmaceutische industrie en cosmetica; Electriciteit; Gas, water, stookinrichtingen; Machines voor: houtbewerking, krachtinstallaties (hydraulisch-thermisch), de levensmiddelenindustrie, papierindustrie, textielindustrie, verpakking-doeleinden, was- en strijkbedrijven; Industrie-benodigdheden van technische aard, gereedschappen, fijne instrumenten, optische benodigdheden; Transport; Voedingsmiddelen.

Inlichtingen over reismogelijkheden en -faciliteiten worden gaarne verstrekt door de Nederlands-Zwitserse Kamer van Koophandel, Singel 146, Amsterdam, telf. 63666 en door Gezantschappen en Consulaten van Zwitserland, agentschappen van de Schweizerische Zentrale für Handelsförderung en agentschappen van de Schweizerische Zentrale für Verkehrsförderung. De Zwitserse Gezantschappen en Consulaten verstrekken gratis een visum aan jaarbeursbezoekers.

Wij ontvingen:

(45) Van het Tin Research Institute: The properties of tin. Deze publicatie (55 pp.; 15.5 × 24.5 cm) is een geheel herziene druk van de in 1934 bij het Tin Institute verschenen en in 1937 herdrukte compilatie.

Deze nieuwe uitgave bedoelt alle gepubliceerde gegevens te verschaffen op atoom-, kern-, fysisch, fysisch-chemisch en metallurgisch gebied van zuiver tin. Gegevens over tin-alliages zijn in een afzonderlijke publicatie van het Instituut samengevat.

De hoofdingeling is: Atomic and nuclear properties, Line Spectra, Crystallography, Optical properties, Electrical and magnetic properties, Thermal properties, Mechanical properties.

Deze publicatie is bestemd voor bibliotheken en research-laboratoria, die haar op aanvraag gratis kunnen krijgen. Voor privépersonen is de prijs 2s. 6d.

Het adres voor aanvragen in Nederland is: Technisch Informatie Centrum voor Tin, Louis Couperusplein 19, 's-Gravenhage.

(46) Van W. Edwards & Co Ltd., London, Vacuum, a review of developments in vacuum research and engineering. De abonnementsprijs van dit omvangrijke tijdschrift dat vier maal per jaar verschijnt en bestemd is voor publicaties over vacuüm-techniek, vacuüm-uitrusting en research, bedraagt £ 2, 10 sh, 0 d.

(47) Van de Association of British Manufacturers, de kort geleden verschenen „Proceedings“ van de Work Study Conference, die van 9—10 October 1953 te Buxton werd gehouden.

(48) Van de Association of British Chemical Manufacturers een populaire versie van het rapport van Januari 1953 van het Heavy Chemicals Productivity team.

(49) Van Esso Nederland N.V., de Essobron no. 2., Maart 1954.

(50) Van de N.V. Lijm- en Gelatinefabriek „Delft“ het Verslag over 1953.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

* D. A. McInnes, Principles of electrochemistry.

* Colorimeter.

Electrofact-pH-meter.

Broedstoof.

Anal. balans met gewichtendoos.

Ter overneming aangeboden:

J. Sirks, Ontwikkeling der biologie.

J. Fischer, Darwin, Julian Huxley.

K. Wahler, Human physiology.

v. Rijnberk, Physiologische brieven I, II, III.

Krijgsman, Bouw en functie van zenuwstelsel en spieren.

G. ten Doesschate, Het zien.

H. J. Jordan, De bewegingsmachine van het dier.

A. J. P. v. d. Broek, Ontwikkelingsgeschiedenis v. d. mensch.

Bylmer, De evolutie v. d. mens.

H. J. M. Weve, Leerb. d. oogheekundige onderzoekingsmethodes.

Burqerdijk, Psychologie der Dieren I, II.

v. Rijnberk, Inl. t. d. studie der geneeskunde.

H. Stheeman, Inl. t. d. algemene ziekteleer.

G. L. v. d. Zwaag, Chirurgie.

N. Tinbergen, Diersociologie.

v. Loghem, Alg. gezondheidsleer.

W. Paap, Mens en melodie.

A. D. Fokker, Rekenkundige bespiegeling der muziek.

I. Kant, Der Streit der Facultäten, 1798.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 17.

Van Gelder Zonen N.V. Koninklijke Papierfabrieken vraagt voor haar fabriek te Renkum een jong scheikundig ingenieur (ev. binnenkort afstuderend).

Het Bestuur van het Kaasconrolestation „Noord-Holland“ te Alkmaar roept gegadigden op voor de betrekking van Directeur van het Kaas- en Boterconrolestation „Noord-Holland“, welke betrekking door pensionnering van de tegenwoordige functionaris, vacant komt tegen het eind van 1954.

De N.V. Billiton Maatschappij zoekt een scheikundig ingenieur (diploma Delft) of een academisch gevormd scheikundig voor research- en ontwikkelingswerk op het gebied der tinmetallurgie.

Bij de Keuringsdienst van Waren voor het Gebied Utrecht, is vacant de betrekking van scheikundige B. (scheik. Ing., Dr. of Drs. scheikunde of pharmaceut).

Erdal-Concern te Amersfoort zoekt voor een zijner laboratoria een academisch gevormd chemicus (mnl. of vr.).

Vereenigde Octrooibureaux, 's-Gravenhage zoeken een scheikundig ingenieur, Dr. of Drs. in de Chemie, die het examen voor Octrooigemachtigde heeft afgelegd of bereid is het examen na verloop van tijd af te leggen.

N.V. Organon-Oss vraagt voor een van haar fabricage-afdelingen een jong scheikundige bij voorkeur organicus (Dr., Drs. of Ir.).

Agenda van vergaderingen

1 Mei: Photobiologische Kring (Utrecht). Algemene vergadering met wetenschappelijke mededelingen. Zie Chem. Weekblad pg. 315.

3—5 Mei: Cursus op het gebied van de Chemische Techniek door Prof. Dr. E. L. Piret (Delft). Zie Chem. Weekblad pg. 223.

4 Mei: Zesde jaarlijkse symposium over Phytopharmacie (Gent). Zie Chem. Weekblad pg. 295.

6—8 Mei: Conferentie over Oxidation Processes (Amsterdam). Zie Chem. Weekblad pg. 173.

7 Mei: Symposium over Verbranding (Velsen). Zie Chem. Weekblad pg. 111.

7 Mei: Nederlandse Natuurkundige Vereniging (Delft): Wetenschappelijke vergadering. Zie Chem. Weekblad pg. 294.

7 Mei: Amsterdamse Chemische Kring (Amsterdam): J. C. A. Zaat, Enige eenvoudig-toegepaste moderne statistische methodes. Zie Chem. Weekblad pg. 330.

8 Mei: Bossche Chemische Kring (Vught). Contactmiddag. Zie Chem. Weekblad pg. 330.

8 Mei: Ned. Ver. voor Klinische Chemie (Utrecht). Zie het volledige programma in Chemsich Weekblad pg. 330.

13 Mei: Ned. Inst. voor Documentatie en Registratuur (Hilversum). Documentatiedag 1954. Zie Chem. Weekblad pg. 331.

15 en 16 Mei: Symposium over de structuur der proteïnen en jaarvergadering der Vlaamse Chemische Vereniging (Leuven). Zie de programma's in Chem. Weekblad pg. 314.

19—21 Mei: Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e.V. (Detmold). Getreidechemiker-Tagung. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 315.

20—21 Mei: Sectie voor Phys. en Kolloïdchemie en Nederl. Natuurk. Ver. (Leiden). Symposium over Electronenspectra van moleculen. Zie Chem. Weekblad pg. 313.

27—30 Mei: Deutsche Bunsen-Gesellschaft (Bayreuth). 53ste Algemene Vergadering: hoofdonderwerp Kernchemie. Zie Chem. Weekblad pg. 279.

Zie voor latere belangrijke bijeenkomsten in Nederland blz. 248.

Een overzicht van internationale bijeenkomsten is afgedrukt op blz. 190 t/m 192 en een aanvulling daarop op blz. 224.