
LATEN GASSEN ZICH EEN WET VOORSCHRIJVEN. ZO JA: WELKE DAN?

Wat is een gas? Wat is een wet?

Gassen zijn uiteraard zo bekend als de mensheid, al was het maar waterdamp waarmee de eerste mens reeds in aanraking kwam. En dat gas hield zich van oorsprong al aan een zekere wetmatigheid.

Maar we dienen, als we verder willen theoretiseren over gassen, en wetten die zij volgen, eerst vastleggen wat we onder een gas en onder een wetmatigheid betreffende een gas verstaan. Kort: waterdamp is wel een gas, doch dat blijft het niet in zijn geheel als het beneden 100°C afgekoeld wordt: voor het grootste deel wordt het water en beneden 0°C ijs. Daarom wordt waterdamp geen permanent gas genoemd. Een permanent gas dient bij de temperaturen die we gemakkelijk en zonder drukverhoging kunnen bereiken een gas, dus in de gastoestand te blijven.

Dus over wetmatigheden bij de overgang van gas naar vloeistof, naar vaste stof praten we nu niet.

De eerste mens was inderdaad direct in aanraking gekomen met het drie-fasesysteem van een gas, evenwel "permanente" gassen kende hij ook maar al te goed. Zijn leven hing er in eerste instantie van af: lucht, uiteraard zuurstof daarin. Ook met andere gas-

sen kwam de mens reeds spoedig in aanraking. Eerst natuurlijk met het uitgedemde koolzuurgas, het later genoemde kooldioxide. En dan ammoniakgas, vanwege de uitwerpselen van sommige dieren. En zwavelwaterstof, als product van de rotting van zwavelhoudend levend geweest materiaal, van eieren, een brandbaar, giftig en gelukkig geen reukloos gas, zoals het dodelijke koolmonoxide dat bij de onvolledige verbranding van organisch materiaal ontstaat.

En als we nu met zeer grote sprongen door de historie van het wereldgebeuren heengaan, komen we eerst uit bij Empedocles in zo'n 450 jaar voor onze jaartelling. Deze filosoof beschouwde het gas lucht als een van de 4 elementen waarmee alles op aarde opgebouwd zou zijn. Dat was dan puur filosofisch. Natuurwetenschappelijker was Paracelsus (1493-1541) die vele gassen en dampen bestudeerde en er het Griekse woord chaos mee verbond. Een kleine eeuw later vertaalde onze van Helmont (1579-1644) bij zijn grondige analyses dit woord in de benaming gas, en zo is het wereldomvattend gebleven: gas, Gas, gaz (Frans, Spaans, Roemeens, Hongaars), kaasu (Fins).

Deze en al de andere gevonden en gesynthetiseerde gassen voldoen aan wetmatigheden, scheikundige en natuurkundige, doch slechts op één ervan hebben we het

nog nu laten vallen: het verband tussen volume, druk en temperatuur van een gas, een stof in gasvormige toestand. Zo deden dat ook onderzoekers van af de 17de eeuw toen de kennis inzake de scheikundige en natuurkundige verschijnselen reeds ver gevorderd was. En de natuurkunde beschikte toen reeds over verschillende wetten, noemen we daarvan alleen de valwetten en wetmatigheden betreffende de temperatuur van stoffen. Onder een wet dienen we hier dus te verstaan een wiskundig - "eeuwigdurend" - verband tussen de toestanden van één en hetzelfde gas, dat uiteraard voor alle gassen, stoffen in gastoestand, geldt.

Wie er wat ontdekte - Boyle of Mariotte of een ander - als eerste?



Robert Boyle

Robert Boyle (1627-1691) werd door zijn onderzoekingen op scheikundig en natuurkundig gebied een zeer gekende persoonlijkheid. Hij wordt in Engeland wel eens beschouwd als de grondlegger van de moderne scheikunde, ondermeer vanwege zijn elementbegrip. Een van zijn bekendste publicaties is "Sceptical Chemist" (1662), waarin hij

twee 'filosofen' met elkaar laat redetwisten over allerlei scheikundige problemen, waarbij hijzelf als derde gesprekspartner deze visies in goede banen leidt, nl. zijn eigen overtuiging. Hierbij en in vele andere publicaties van hem kan Boyle verscheidene inzichten van zijn 'voorganger', Jan Baptiste van Helmont (1579-1644) best gebruiken. Toen deze stierf was Boyle 17 jaar en 35 jaar toen de geschriften van hem postuum uitkwamen in het Engels. Laten we ons daartoe beperken tot de gassen die bij van Helmont ook veel aandacht kregen.

Evenals Boyle later, rekende van Helmont af met de opvattingen van de Griekse filosofen, met name Aristoteles, betreffende gassen. Zoals we reeds opmerkten noemde hij de stoffen vroeger soms geest - spirit - een gas, eigenlijk volledig 'gas sylvestre' (bosgeest). Zo onderscheidde hij o.m. lucht (gas ventosum-winderig gas), koolzuur (gas carbonum - koolgas), zwaveldioxide (gas sulfuris - gas van zwavel). Het gas dat ontstond bij droge destillatie van organisch materiaal en dat later bleek te bestaan uit een mengsel van waterstof, methaan en koolmonoxide noemde hij 'gas pingue' (dik, vetig gas). Ook ammoniak kende hij maar noemde hij 'spiritus urinae'. Evenwel een wetmatigheid zoals wij die nu bedoelen heeft van Helmont niet trachten te vinden. Deze ligt ook meer op natuurkundig gebied. En daar is Boyle goed mee bekend geworden. Hij maakte bij zijn fysisch gassenonderzoek eerst gebruik van de drukmetingen die Evangelista Torricelli vanaf 1643 met "zijn buis" verrichtte. Dit na de uitvinding van de luchtpomp door Otto von Guericke in 1654 - waarover hij pas publiceerde in 1672.

In 1658 construeerde Robert Hooke voor Boyle een z.g. singel-barrel pomp (dus met één zuigerhuis). Boyle noemde deze luchtpomp zijn "grote pneumatische machine", later door anderen de "Machina Boyleana" genoemd. Een tweede, verbeterde pomp verkreeg hij in 1667. En een derde pomp in 1676 via Denis Papin, die zijn assistent werd.

Evenwel lang voordat hij dit hulpmiddel tot zijn beschikking had kon hij "zijn wet" formuleren: dat het volume van een gas omgekeerd evenredig is met de druk ($PxV = \text{constant}$). Dit was in 1661 toen hij slechts gebruik maakte van U-buizen en rechte buizen gevuld met kwik. Hij bewees toen zijn wet voor zowel hogere als lagere drukken dan 1 atmosfeer. Publicatie hiervan deed Boyle in de tweede druk van zijn "New Experiments Physico - Mechanical Touching the Air" waarin hij o.m. polemiseert met Franciscus Linus en Thomas Hobbes, hetgeen hij in de verlengde titel van dit boek reeds uitdrukt. Boyle bewees "zijn" wet, schrijven we, maar de wetenschapshistoricus Edmund Hoppe heeft in zijn "Geschichte der Physik (1926) een heel ander verhaal, dat de wetenschapshistoricus Trevor I. Williams in zijn "A biographical Dictionary of Scientists" (1974) beaamde. Hij vermeldt dat Boyle in eerste instantie de gaswet niet uit zijn experimenten afleidde. De in de eerste druk van zijn "New Experiments" beschreven experimenten kwam de twee jaar oudere natuurkundige Richard Townley (1629 - ?) uit Lancaster onder ogen, en verifieerde deze. Daaruit concludeerde hij de wetmatigheid, die hij direct wilde publiceren. Boyle schijnt dit tegengehouden te hebben, maar wel gesproken te hebben van de "wet van Townley", ook tegen de president van de Royal Society, Brouncker. Priestley beweert dat deze Townley een leerling, assistent van Boyle was, maar Boyle zelf heeft dat nooit gezegd. Boyle blijkt wel aan Townley te hebben verzocht de hoogtemetingen van Pascal met de barometer te verifiëren en dus hetzelfde te doen waarop Mariotte zich als eerste beriep, en die de wet van Boyle of Townley uitdrukte als $p_1:p_2 = v_2:v_1$

Het was 15 jaar nadat Boyle zijn wet formuleerde dat de zeven jaar oudere Franse geestelijke en natuurkundige

Edmé Mariotte (1620-1684) - in 1676 dus - in zijn "Essai sur la nature de l'air" dezelfde regelmatigheden betreffende gassen publiceerde. De reeds genoemde wetenschapshistoricus Hoppe lijkt het evenwel ondenkbaar dat Mariotte Boyle's publicatie daarover niet gekend heeft. Toch gaat deze wet, in ieder geval in Frankrijk het leven door als de "Boyle-Mariotte Gaswet".

Mariotte blijkt in Parijs een van de grondleggers van de experimentele natuurkunde geweest te zijn. Hij was één van de eerste besturende leden van de in 1666 opgerichte 'Académie des Sciences' en ook zo te vergelijken met Boyle, die prominent was in de organisatie van de Royal Society in die zelfde dagen.

Reeds spoedig kwam de kritiek dat deze gaswet (van Boyle, Townley of Mariotte) niet in alle omstandigheden kon gelden.

Jakob Bernouilli beweerde in 1683 namelijk dat als de moleculen van een gas zich volkomen tegen elkaar aangelegd hebben door drukverhoging het volume niet kleiner kan worden. Trouwens ook Mariotte zelf meende dat er een grens aan de wet was en zocht dat in de verdunning van een gas, niettegenstaande Guillaume Amonton (1663-1705) de uitvinder van de luchtthermometer - verklaarde dat er geen grenzen waren. Dat was in 1702. Maar ook maakte Mariotte opmerkzaam op de invloed van de temperatuur.

De temperatuur volgens Fahrenheit en ook Celsius kon niet in de gaswetten opgenomen worden

Er is veel onderzoek gedaan, de gehele 18de eeuw door, evenwel eerst Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) kon een nieuwe wet formuleren en publiceren. We noemen slechts enkele namen van onderzoekers - Varignon, Lambert, Sulzer, Cullen, Van Marum-voordat het verlossende inzicht kwam. De natuurkunde-professor aan de Conservatoire des Arts et Metiers, Jacques Alexandre César Charles (1746-

1823) herhaalde aan het naderende einde van de 18de eeuw de experimenten die bovengenoemde Amontons aan het allereerste begin van die eeuw had verricht. Het moet ongeveer 1787 geweest zijn dat Charles ontdekte dat ieder gas bij een temperatuurverhoging van 1°C 1/273 deel van zijn volume bij 0°C uitzet. Dat betekent dus dat de wet van Townley-Boyle-Mariotte geschreven kon worden als

$$\frac{P \times V}{T} = \text{constant}$$

De wet van Boyle-Gay-Lussac zult u opmerken.

Inderdaad, Charles heeft zijn ontdekking nooit gepubliceerd. En zo kon Gay-Lussac in 1802, toen assistent van Berthollet, die Charles daarover gesproken had, zo'n 5 jaar later, deze wet herontdekken. Ook weer meer dan één ontdekker van dezelfde wet waarbij in wezen dus gewacht moest worden op een andere temperatuurschaal dan die Fahrenheit, Celsius en Réaumur invoerden. De absolute temperatuur die pas door de befaamde Sir William Thomson, alias Kelvin, en dan alweer ruim een halve eeuw later (in 1848) - exact werd gedefinieerd.



Gay-Lussac

Bij -273°C is niet zo zeer het volume nul, doch de beweging van de gasmoleculen komt dan tot stilstand. De naam absoluut nulpunt had evenwel Dalton reeds ingevoerd, nl. in 1808.

Even terug naar de ontdekking van de nieuwe gaswet. Zoals de eerste gaswet meer dan één naam draagt, ook deze. Naast de wet van Gay-Lussac wordt dikwijls de wet van Charles gebruikt. Opvallend hierbij is wel dat de Franse wetenschapshistoricus Maurice Daumas nu geen voorkeur voor een Franse - Mariotte - boven een Engelse - Boyle - experimentator hoeft uit te drukken. Charles en Gay-Lussac zijn beiden Fransen en Daumas, hoewel hij het werk van Charles kent, geeft toch aan Gay-Lussac de eer. De Amerikaanse wetenschapshistoricus Florian Cajori laat de naamgeving in het midden, terwijl de Duitser Hoppe spreekt van de Boyle-Charles wet.

De scheikunde-historicus James Riddick Partington (1886-1965) gaat zelfs zover om ook nog John Dalton (1766-1844) als ontdekker van deze gaswet te pousseren vanwege zijn onderzoekingen en uitspraken, eveneens in 1802. Partington spreekt zo van de "wet van Charles, Dalton en Gay-Lussac". Daarbij merkt hij op dat de wet niet naar Volta genoemd mag worden, zoals wel eens geschiedde. Het lijkt me op deze plaats te vergaan om deze onderzoeksrivaliteiten met experimentele bewijzen uit de doeken te doen.

Theorie-intermezzo en ontdekking tweede gaswet

Het is aan het begin van de 19de eeuw niet alleen een hoogtepunt in het onderzoek naar de eigenschappen van gassen, ook de samenstelling en de opbouw van gassen gaan een diepgaande bestudering tegemoet. De eerst bekende theoreticus werd Dalton. Met zijn befaamde atoomtheorie kon hij eerder begrijpen dat de expansie voor alle gassen gelijk was dan dat Gay-Lussac dit deed. Vandaar dat Dalton

eigenlijk als eerdere ontdekker van de eerste gaswet zou kunnen worden genoemd.

Evenwel volgde uit de atoomtheorie direct een tweede gaswet. En het is daarom vreemd dat, deze door Gay-Lussac¹ in 1808 beschreven wet - dat volumina van gassen zich verbinden als eenvoudige gehele getallen - nooit door Dalton erkend is. Trouwens Gay-Lussac moet op zijn beurt niet veel hebben van Dalton's atoomtheorie!. En laten we hier direct aan vastknopen dat niettegenstaande Amadeo Avogadro (1776-1856) reeds in 1811 zijn hypothese lanceerde - dat gelijke volumina van gassen bij dezelfde druk en temperatuur evenveel atomen of moleculen bevatten - het zo'n halve eeuw duurde voor iedere geleerde daarvan overtuigd was. Het was inderdaad een hypothese die eerst door middel van de kinetische gastheorie bewezen kon worden. En eerst in de zestigerjaren kon dan zonder twijfel geschreven worden bv. $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$!



Amadeo Avogadro

¹ De physicus Kurt Jellinek dicht in het oude - vertrouwde - Händwörterbuch der Naturwissenschaften (1913) deze wet ook aan de befaamde Alexander von Humboldt toe en noemt deze zo de "Gay-Lussac-Humboldscher Vereinigungsgesetz"

Van 1860 begint de gastheorie haar victorie eerst goed

In 1860 werd het eerste congres voor scheikundigen in Europa samengeroepen in Karlsruhe. En hier werd de aanwezigen "groten der chemie" veel duidelijk en kwam er een eind aan de verschillende visies o.m. op de atoomtheorie en de daaruit afgeleide atoomgewichten van de elementen. En in dit zelfde jaar stelde de 29-jarige James Clerk Maxwell (1831-1879), hoogleraar in de wis- en natuurkunde in Aberdeen, de verdelingswet van de molecuulsnelheden vast en grondvestte daarmee in wezen de kinetische gastheorie. Hieruit bewijst hij dat bij gassen een inwendige wrijving bestaat en welke wetten deze volgen moet.

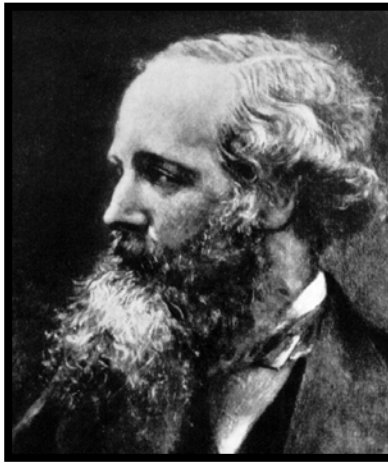
We mogen echter niet verzuimen te vermelden dat de hoogleraar in Zürich aan de Polytechnische School, Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888) - in wezen theoretische fysicus - drie jaar eerder de gemiddelde snelheid van de gasmoleculen berekende in termen van de druk. Deze berekening verwaarloosde moleculaire botsingen en nam aan dat alle moleculen met dezelfde snelheid zich voortbewogen. Een jaar later, dus in 1858 introduceerde Clausius het belangrijke begrip van de vrije weglengte en de effectieve straal van een molecuul.

In 1856 had hij tezamen met de gymnasiuumleraar in Berlijn August Karl Krönig (1822-1879) een hypothese opgesteld over de rechtlijnig voortgaande beweging van de gasmoleculen.

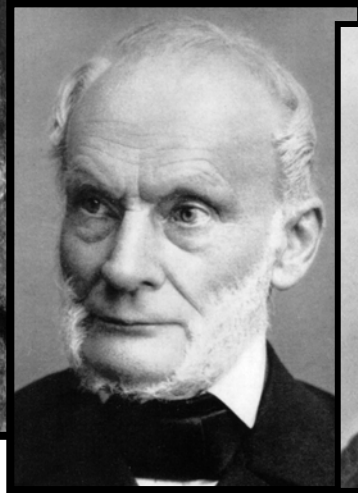
Hierbij hadden zij veel steun aan de vele en langdurige onderzoeken over gassen van Daltons leerling James Prescott Joule (1818-1889), die in 1852 bekroond werd met de ontdekking van -wat we nu noemen- het bekende "Joule-Thomson-effect".

En hierop borduurde Maxwell in 1860 voort waarbij hij enkele uitkomsten van Clausius corrigeerde.

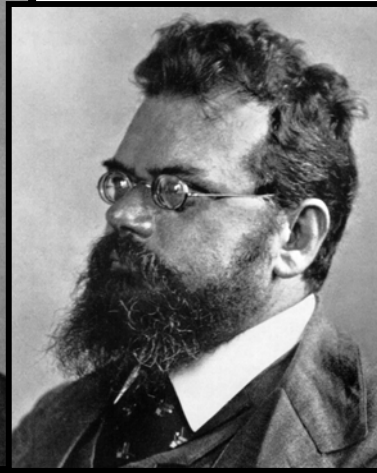
Vooraleer we de onderzoeking van Maxwell verder gaan volgen dienen we, om de



James C. Maxwell



Rudolf J.E. Clausius



Ludwig von Boltzman

historiek geen geweld aan te doen, de uitspraken van Daniel Bernouilli (1700-1782) van meer dan een eeuw eerder (in 1738) te reveleren. Hij² was de eerste die de wet van Boyle-Mariotte theoretisch trachtte te verklaren. Hij nam aan dat gassen uit een reusachtig aantal zeer kleine deeltjes bestonden, wier snelheden en de daarbij behorende botsingen op de wand van het vat - afhankelijk van de temperatuur - de druk in een gas bepaalden. Hij paste hierop de waarschijnlijkheids-rekening toe die Pascal opgezet had. Bernouilli stelde een hypothese op, die nog veel onderzoek vereistte. Eerst Joule, Krönig, Clausius, Maxwell en Boltzmann houden Bernouilli's kinetische gastheorie, waarin hij als eerste de atomistiek toe paste, van hechter wiskundig werk voorzien.

Bernouilli kwam in 1738 tot deze formule van de druk:

² De befaamde Nederlandse wetenschapshistoricus Prof.dr. Reijer Hooykaas vond in 1948 in de Comm.Acad.Sci.Imp. Petropol (Tome II - 1717 - p. 347) een artikel waar Leonhard Euler een formule geeft van de elasticiteit van een gas in evenredigheid met het soortelijk gewicht ervan (alleen in verdunde toestand). Hooykaas vindt dat de kinetische gastheorie dan ook bij Euler moet aanvangen.

$$p = \frac{n \cdot m \cdot c^2}{3}$$

waarin

n = aantal gasdeeltjes per volume-eenheid

m = massa van zo'n deeltje

c = snelheid ervan

Even verder voortbordurend.

Als $n = \frac{N}{V}$ (N= aantal deeltjes per Mol en

V= volume van 1 Mol), dan is

$$PV = \frac{N \cdot m \cdot c^2}{3}$$

En als we dan de wet van Boyle - Charles van zo'n 50 jaar later erop toepassen, dus

$$PV = RT = \frac{N \cdot m \cdot c^2}{3},$$

is hiermee het "getal van Avogadro", te berekenen.

Evenwel was in die tijd het nog niet mogelijk om de massa van de gasdeeltjes te bepalen en evenmin de (gemiddelde) snelheid ervan.

Zo bleef het getal van Avogadro in 1811 hypothetisch en onbepaald. Loschmidt kon dit pas in 1865 exact berekenen ($6,02 \times 10^{23}$).

Doch nu zijn we beland in de zestigerjaren van de vorige eeuw waarin, zoals we reeds op wezen, het onderzoek van de kinetiek der gassen pas goed begon, door

Clausius, Maxwell en later door Boltzmann. Wat de benaming van hun theorieën betreft, werden oorspronkelijk de termen kinetisch en dynamisch door elkaar heen gebruikt. Pas in de zeventigerjaren ging men meer spreken over de "kinetische theorie der gassen" vlak voor de dood van Maxwell in 1879.

Het voert te ver om deze theorieën met de betreffende experimenten, om dus zowel de snelheid van de gasmoleculen en hun afhankelijkheid van de temperatuur en van de massa van de deeltjes te bepalen, te volgen. Meer dan een halve eeuw heeft dit alles de gemoderen bezig gehouden. En toen kon men inderdaad bewijzen dat de formule $P \cdot V = R \cdot T$, met R de te berekenen en te meten constante waaraan de naam van Boltzmann verbonden werd. Hij stelde namelijk dat de gemiddelde kinetische energie van een gasmolecuul gelijk is aan

$$\frac{3}{2} \frac{RT}{N} = \frac{3}{2} k \cdot T$$

En deze k kreeg dan de naam "constante van Boltzmann". De waarde ervan was $1,38 \times 10^{-23}$ joule/graad.

$R = k \cdot N$ bedraagt dan $1,38 \times 10^{-23} \times 6,025 \times 10^{23} = 8,32$ joule/graad

Het niet - ideale gas

Doch dit alles geldt alleen voor verdunde-ideale-gassen. Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), in die dagen hoogleraar in Amsterdam, slaagde erin een exactere vergelijking op te stellen met een zo te zien kleine

verandering nl. $p = \frac{RT}{v - b}$

Hij kon dit reeds doen in zijn dissertatie uit 1873, niet lang nadat Maxwell en Boltzmann hun visies hadden gegeven. Er was wel heel wat denkwerk en experimenten nodig om het werkelijke volume van een gas aan dat van een ideaal gas aan te passen. En dat mondde uit in de wat ingewikkeldere formule

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

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

zodat de correctie op de $-$ laten we nu maar weer noemen - de Wet van Boyle-Gay-Lussac, in één oogopslag duidelijk wordt.

Populair zouden we kunnen zeggen: Had je maar gedacht. De "constanten" a en b bleken toch nog van zowel temperatuur als volume af te hangen. En daarom gaat de gasgeschiedenis verder. Clausius stelde reeds in 1880 voor de term

$$\frac{a}{v^2} \text{ te vervangen door } \frac{a}{(v + c)^2} \cdot \frac{1}{T}$$

waarbij a en c nu wel constanten zijn en b evenzo.

Eenentwintig jaar later stelde de minder bekende natuurkundige C. Dieterici de

formule $p(v - b) = RT \left(1 - e^{-\frac{A}{RTv}}\right)$ voor,

een logaritmische uitdrukking dus, en wilde daarmee het laatste woord hebben. En zullen wij dat nu ook maar doen.

Eventueel te lezen:

- *Edmund Hoppe*, Geschichte der Physik, Braunschweig 1926 (reprint 1965), Gas blz. 96-125
 - *Kurt Jellinke* in Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Jena 1913, Band 4, Gase blz. 560-579.
 - *William H. Brock*, The Fontana History of Chemistry, London 1992
 - *Maurice P. Crosland*, The Science of Matter, Middlesex, Baltimore, Victoria 1971. Gases, too, Are Matter blz. 161-171, Gases and Molecules blz. 220-228, Molecules in Motion blz. 229-238.
 - *Sir. William Ramsay*, ed. Text-Books of Physical Chemistry by William C. Mc C. Lewis, Vol. 1, London 1916, blz. 94-128.
-