

Viktor Trkal

O poměru tensí par nad fází stabilní a metastabilní

Časopis pro pěstování matematiky a fyziky, Vol. 51 (1922), No. 4, 278--292

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/109011>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1922

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Tabulku dělení, nalézající se na destičce z Nineve, popsané Bezoldem a vyložené Hilprechtem ve zmíněném již díle na str. 27., pokládá Hilprecht za dělení čísla 7. 10. 60². Vyskytá se tu řada otázek, na něž Hilprecht neodpovídá. Proč byly hledány díly tohoto čísla? Má ono v souhlase s Hilprechtovou teorií nějaký magický význam? Jest pravda, že 7 takový význam mělo, než proč pak nevoleno 7. 60²? Co tam značí činitel 10²? Použijeme-li výkladu Ungnadova na tuto tabulku, měli bychom tu dělení čísla 70, po případě zlomky s tímto čitatelem. Nešlo by tu tedy o pomůcku při dělení podle návodu Ungnadova. Či jest to snad destička z celého díla nějakého, provádějící dělení čísel jednoduchých, jež nejsou však součiny mocnin 2, 3 a 5? Také volba dělitelů docela zcela jasná. Některé řádky dávají jednoduché aspoň jedno z obou čísel dělitele a podílu, jiné činí tak v soustavě dekadické, o které netze předpokládati, že by jí užívání soustavy sexagesimální, v jistém ohledu těžkopádně, bylo z vědomí Babyloňanů docela vytisklo. Ostatně tomu odporují Hilprechtem nalezené destičky, patrně žakovská cvičení, na nichž vidíme, jak se Babyloňané učili užívání sexagesimální soustavy na základě soustavy dekadické. Avšak někteří dělitelé (na př. v 16. řádku) voleni velmi složitě a řada jiných mnohem jednodušších vynechána. Proč to? Všecky tyto otázky čekají ještě na svou odpověď.

O poměru tensí par nad fází stabilní a metastabilní.*)

Viktor Trkal.

Před 40 lety uveřejnil prof. F. Kolářek pojednání¹⁾ „Über die Beziehung des Gefrierpunktes von Salzlösungen zu deren Spannkraftgesetze“, kde použil kruhového procesu, pomocí něhož se dala konstruovati křivka napětí par nad vodními roztoky soli pro každou temperaturu ležící pod bodem mrazu čisté vody, byl-li znám její průběh nad tímto bodem. Brzo potom poukázal H. Hertz²⁾ na to, že by se pomocí téhož procesu dalo vypočítati napětí páry nad přechlazenou vodou ze známého průběhu napětí páry nad ledem.

Tato poznámka dala popud prof. Kolářekovi k další práci³⁾ „Über Dampfspannungen“, v níž Kolářek (před 36 lety) — prvý, pokud mi známo, — odvodil vzorec pro poměr tensí (napětí, tlaků)

*) Předneseno (ve zkrácené formě) na týdenní schůzi Jednoty československých matematiků a fyziků 12. listopadu 1921.

¹⁾ Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. 15, pp. 38—45, (1882).

²⁾ Wied. Ann. 17, p. 197 (pozn. pod čarou), (1882).

³⁾ Wied. Ann. 29, pp. 347—352, (1886).

nasyčených par nad vodou (přechlazenou) a ledem při téže teplotě, v tomto tvaru:⁴⁾

$$\frac{p_w}{p_c} = \left(\frac{T}{T_1}\right)^n e^{m \frac{T_1 - T}{T_1}}$$

kdež p_w značí napětí nasyčených par nad přechlazenou vodou za teploty T , p_c napětí nasyčených par nad ledem za téže teploty, $T_1 = 273^\circ \text{C}$, $e = 2.71828 \dots$ základ přirozených logaritmů, dále pak⁵⁾

$$n = \frac{c_c - c_w}{A p_1 r_1} T_1, \quad m = \frac{A}{A p_1 c_1} [s + (c_c - c_w) T_1]$$

při čemž $s = 79.25 \text{ cal}$ jest skupenské teplo tání ledu, $A = 1/424$ kalorický ekvivalent práce, $p_1 = (p_c)_{T_1} = (p_w)_{T_1} = 4.6 \text{ mm Hg}$ napětí nasyčených par nad vodou (ledem) v bodě tuhnutí (tání) T_1 , $c_w = 1$ (specifické teplo vody při teplotě T_1), $c_c = 0.5037$ (spec. teplo ledu při teplotě T_1 dle *Person*⁶⁾) a $v_1 = R_1 T_1 / p_1 = = 1000 : 4.9$.

Později r. 1899 zabýval se tímžž thematem *M. Thiesen*⁷⁾ a odvodil prvé (nejhrubší) přiblížení obecného vzorce (a také *Koláčkovy* formule), t. j. formuli (18).

V r. 1920 uveřejnil *J. Narbutt* práci „Reduzierte Umwandlungs- und Schmelztemperaturen“, v níž mimo jiné dochází k jiné formulaci⁸⁾ pro tentýž poměr tensí.

Účelem této práce jest odvoditi obecný vzorec⁹⁾ (jehož jedním přiblížením jest formule *Koláčkova* a jiným přiblížením vzorec *Narbuttův*) pro poměr tensí nasyčených par nad fází tuhou a fází tekutou přechlazenou ve tvaru (17) a z něho několik aproximací, z nichž nejvýhodnější jest (22), dále poukázati na platnost jeho pro poměr tensí allotropických látek tuhých nad fází stabilní a metastabilní (anebo, co jest totéž, pro poměr rozpustnosti obou fází v libovolném rozpustidle) jakož i pro poměr „elektrolytických rozpouštěcích tensí“ dvou fází kovu a srovnati theoretické hodnoty s experimentálními.

⁴⁾ *Wied. Ann.* 29, p. 349, (1896). — Do tohoto vzorce se vloudila v originále tisková chyba; místo správné hodnoty zde v textu uvedené jest v originále chybně vytištěno: $p_w/p_c = (T/T_1)^n e^{m \frac{T-T_1}{T}}$.

⁵⁾ Za jednotku práce běže zde prof. *Koláček* kilogramometr a za jednotku dějky metr.

⁶⁾ *Person*, *Mousson Physik.* 2. p. 59 (1872).

⁷⁾ *Wied. Ann.* 67, p. 693, form. (15); (1899).

⁸⁾ *Phys. Ztschr.* 21, p. 348, form. (30); (1920).

⁹⁾ Viz form. (17) v této práci.

1. Základní vztahy. Pro tlak nasycené páry nad tekutinou odvodil Clapeyron z Carnotovy teorie rovnicí¹⁰⁾

$$(1) \quad r' = T (v_1 - v) \frac{dp_1}{dT},$$

kteřou později poprvé přesně odvodil Clausius. Při tom r' značí vypařovací teplo jednoho gramu tekutiny, t. j. ono množství tepla, kterého jest potřebí zvenčí dodati jednomu gramu tekutiny, aby se úplně vypařil za stálé teploty a za stálého tlaku nasycené páry; dále v jest specifický objem (t. j. objem jednoho gramu) nasycené páry nad tekutinou za teploty T , v' specifický objem tekutiny, nad níž má tato nasycená její pára tlak p_1 .

Ve mnohých případech¹¹⁾ lze specifický objem tekutiny (v') zanedbatí vůči specifickému objemu nasycené páry (v_1) a kromě toho předpokládati pro tuto nasycenou páru platnost stavovné rovnice ideálních plynů

$$(2) \quad m p_1 v_1 = R T,$$

kde m značí molekulární váhu páry a R absolutní plynovou konstantu. Potom rovnice (1) přejde ve tvar

$$(3) \quad r' = \frac{R}{m} \frac{T^2}{p_1} \frac{dp_1}{dT}.$$

Pro rozdíl specifických tepel páry a tekutiny platí známý vztah¹²⁾

$$c_p - c_p' = \frac{dr'}{dT} - \frac{r'}{T} + \frac{r'}{v_1 - v'} \left\{ \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial v'}{\partial T} \right)_p \right\},$$

kde c_p resp. c_p' značí specifické teplo páry při konstantním tlaku resp. specifické teplo tekutiny při konstantním tlaku.

Z tohoto vztahu plyne jednoduchá aproximace, jestliže opět zanedbáme objem v' tekutiny vůči objemu v_1 nasycené páry a použijeme opět stavovné rovnice (2). Potom

$$(4) \quad c_p - c_p' = \frac{dr'}{dT}.$$

Odtud plyne integrací, pokládáme-li c_p za konstantu,

$$(5) \quad r' = c_p T - \int c_p' dT + r_0',$$

kde r_0' značí integrační konstantu,¹³⁾ anebo

$$(6) \quad r' = r_0' - c_p (\theta - T) + \int_T^\theta c_p' dT,$$

¹⁰⁾ M. Planck: Vorlesungen über Thermodynamik. 5. Aufl. Berlin u. Leipzig 1917 (Vereinigung wissenschaftlicher Verleger), p. 149, form. (111).

¹¹⁾ M. Planck: l. c., p. 151. § 178, form. (112).

¹²⁾ M. Planck: l. c., p. 154, § 180, form. 115.

kde r_{θ}' znamená vypařovací teplo tekutiny při teplotě θ tuhnutí tekutiny.

Dosadíme-li (5) do (3) resp. (6) do (3), obdržíme

$$(7) \quad d \log p_1 = \frac{m}{R} \frac{dT}{T^2} \left\{ c_p T - \int^T c_p' dT - r_{\theta}' \right\}$$

resp.

$$(8) \quad d \log p_1 = \frac{m}{R} \frac{dT}{T^2} \left\{ r_{\theta}' - c_p (\theta - T) + \int_T^{\theta} c_p' dT \right\},$$

při čemž \log značí přirozený logaritmus.

Integrací rovnice (7) resp. (8) obdržíme

$$(9) \quad \log p_1 = \frac{m}{R} \left\{ c_p \log T - \int^T \frac{dT}{T^2} \left(\int^T c_p' dT - r_{\theta}' \right) \right\} + I_1$$

resp.

$$(10) \quad \log p_1 = \frac{m}{R} \left\{ \frac{c_p \theta - r_{\theta}'}{T} + c_p \log T + \int^T \frac{dT}{T^2} \left(\int_T^{\theta} c_p' dT \right) \right\} + I_1$$

při čemž J_1 resp. I_1 značí integrační konstanty.

2. Obecný vzorec pro případ přechlazené tekutiny a její pevné fáze. O mnohých tekutinách jest známo, že se dají přechladit, t. j. schladit pod teplotu tuhnutí aniž tuhnou; nejznámější příklad tohoto poskytuje voda. Při teplotě nižší bodu tuhnutí kapaliny neobdržíme u některých tekutin za vhodných podmínek fázi tuhou (stabilní); látky tyto zůstávají i pod bodem tuhnutí kapalnými (fáze metastabilní).

Tlak nasycené páry nad fází kapalnou jsme v předešlém odstavci označili p_1 ; označme dále tlak nasycené páry nad fází tuhou p_2 a buďž r'' vypařovací teplo jednoho gramu fáze tuhé, v_2 specifický objem nasycené páry tuhou za teploty T , v'' specifický objem fáze tuhé. Za týchž předpokladů jako svrchu dospějeme k rovnici úplně podobné rovnici (9) resp. (10), t. j.

$$(11) \quad \log p_2 = \frac{m}{R} \left\{ c_p \log T - \int^T \frac{dT}{T^2} \left(\int^T c_p'' dT - r_{\theta}'' \right) \right\} + J_2,$$

resp.

$$(12) \quad \log p_2 = \frac{m}{R} \left\{ \frac{c_p \theta - r_{\theta}''}{T} + c_p \log T + \int^T \frac{dT}{T^2} \left(\int_T^{\theta} c_p'' dT \right) \right\} + J_2,$$

kde r_{θ}'' , J_2 , I_2 jsou integrační konstanty, r_{θ}'' vypařovací teplo fáze tuhé při teplotě θ jejího tání a c_p'' specifické teplo fáze tuhé při konstantním tlaku.

¹³⁾ Znak $\int^T c_p' dT$ značí neurčitý integrál bez integrační konstanty, na rozdíl od znaku $\int c_p' dT$, jenž značí zde neurčitý integrál plus integrační konst. Tohoto dvojího označení užívá se v dalším důsledně.

Odečtením rovnice (11) od (9) resp. (12) od (10) obdržíme

$$(13) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \frac{r_0'' - r_0'}{T} - \int_T^T \frac{dT}{T^2} (c_p' - c_p'') \right\} + I_1 - I_2$$

resp.

$$(14) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \frac{r_0'' - r_0'}{T} + \int_T^T \frac{dT}{T^2} (c_p' - c_p'') \right\} + I_1 - I_2$$

Při teplotě θ tání fáze tuhé (= tuhnutí fáze kapalně) tlak obou nasycených par (jak nad fází tuhou tak nad fází kapalnou) jest týž, t. j. $p_1 = p_2$ pro $T = \theta$; označíme-li rozdíl $r'' - r'$ písmenem q , bude skupenské teplo tání fáze tuhé

$$(15) \quad q_0 = r_0'' - r_0'$$

Zavedeme-li ještě zkratku

$$(16) \quad c_p' - c_p'' = \gamma,$$

tu z rovnice (14) obdržíme tento vzorec:

$$(17) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ q_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) - \int_T^{\theta} \frac{dT}{T^2} \gamma \right\}$$

pro poměr tlaku nasycené páry nad fází kapalnou k tlaku nasycené páry nad fází tuhou. Známe-li tudíž křivku pro tlak nasycené páry pod jednou fází, můžeme ze vzorce (17) obdržeti křivku pro tlak nacené páry nad druhou fází.

3. Platnost předešlého vzorce pro stabilní a metastabilní fázi allotropických látek tuhých (krystalických). Při odvození vzorce (17) není nijak podstatné, že (kondensovaná) metastabilní fáze musí být tekutinou; proto musí uvedený vzorec platit i v případě, že metastabilní fáze jest tuhá. Fyzikální chemie učí nás o četných případech, kdy jsou schopny existence metastabilní fáze hluboko pod teplotou zvratu, t. j. pod teplotou, při níž obě fáze mohou koexistovati a nad níž jest stabilní pouze jedna fáze, jež stává se metastabilní pod touto teplotou. Máme tu tedy analogický případ systému „přechlazená voda — led“, s tím rozdílem, že obě fáze mohou existovati i nad teplotou zvratu (přechodu). Thermodynamika těchto allotropických přeměn učí, že tense metastabilní fáze jest vždy větší nežli tense stabilní fáze, z čehož nutně plyne, že i rozpustnost metastabilní fáze musí být v téměř poměru větší než rozpustnost stabilní fáze a to v kterémkoli rozpustidle. Proto v (17) můžeme stejně dobře místo poměrů tensí $p_1 : p_2$ psáti poměr rozpustností $c_1 : c_2$. Experimentálně lze daleko snáze určit rozpustnost nějaké látky (methodami analyticko-chemickými) než tensi její páry; můžeme tudíž s výhodou použítí údajů rozpustnosti k verifikaci odvozených vzorců.

Jelikož dále poměr tenzí dvou fází kovu musí býti identický s poměrem „elektrolytických rozpouštěcích tenzí“ P_1, P_2 těchto fází, musí vzorec (17) platiti i pro poměr $P_1: P_2$ právě jako pro poměr tenzí $p_1: p_2$.

Ve všech těchto případech skupenskému teplu tání tuhé fáze odpovídá teplo provázející přeměnu jedné allotropické modifikace ve druhou.

Známe-li tudíž křivku rozpustnosti nebo tense pro jednu z obou allotropických modifikací (stabilní a metastabilní fáze tuhá) pod i nad bodem zvratu (teperaturou přechodu), nalezneme ze vzorce (17) křivku rozpustnosti nebo tense pro druhou modifikaci pod i nad bodem zvratu.

4. Různé stupně přiblížení. Ježto neznáme, jak závisí $\gamma = c_p' - c_p''$ na teplotě, jsme nuceni omeziti se na několik prvních přiblížení.

První přiblížení. Nejhrubší aproximaci obdržíme, když vůbec zanedbáme integrál na druhé straně rovnice (17), t. j. když se spokojíme vzorcem

$$(18) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R\theta} \cdot \varrho_0 \cdot \frac{\Delta T}{T},$$

kde $\Delta T = \theta - T$, což jest vzorec Thiesenův.⁷⁾

Druhé přiblížení. Považujme $\gamma = c_p' - c_p'' = \gamma_0$ za konstantu; pak ze vzorce (17) plyne

$$(19) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R\theta} \left\{ [\varrho_0 - \theta \gamma_0] \frac{\Delta T}{T} + \theta \gamma_0 \log \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \right\},$$

což jest přesně vzorec Kolářkův, uvedený na počátku této práce. Pro malé hodnoty poměru $\Delta T/T$ jest

$$\log \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \sim \frac{\Delta T}{T} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2$$

a tedy

$$(20) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R\theta} \left\{ \varrho_0 - \frac{1}{2} \varrho_0 \theta \frac{\Delta T}{T} \right\} \frac{\Delta T}{T}.$$

Třetí přiblížení. Položme

$$(21) \quad \gamma = c_p' - c_p'' = kT$$

kde k značí konstantu; pak $k = \gamma_0 : \theta$, kde γ_0 jest hodnota γ pro $T = \theta$. Dosazením do (17) obdržíme po snadné úpravě

$$(22) \quad \boxed{\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R\theta} \left\{ \varrho_0 - \frac{1}{2} \gamma_0 \Delta T \right\} \frac{\Delta T}{T}.}$$

Pro malé hodnoty ΔT , t. j. v okolí bodu $T = \theta$ vzorec (20) souhlasí velmi přibližně se vzorcem (22).

Čtvrté přiblížení. Položme

$$(23) \quad \gamma = c_p' - c_p'' = \alpha - 2\varepsilon T,$$

kde α , ε jsou konstanty. Potom, užijeme-li zkratky

$$(24) \quad r_0'' - r_0' = \varrho_0,$$

obdržíme ze vzorce (13) rovnici

$$(25) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \frac{\varrho_0}{T} - \alpha \log T + \varepsilon T \right\} + J_1 - J_2$$

Porovnáme-li tento výraz se vzorcem Nernstovým¹⁴⁾ pro tlak nasycené páry, uvidíme, že integrační konstanty J_1 , J_2 nejsou nic jiného než Nernstovy „chemické konstanty“ (až na číselnou additivní a multiplikativní konstantu). Avšak chemická konstanta každé látky jest nezávislá na povaze kondensačního produktu, t. j. na př. pro led a vodu má tutéž hodnotu,¹⁵⁾ tudíž v rovnici (25) jest nutně

$$(26) \quad J_1 = J_2,$$

tak že rovnice (25) nabude jednoduššího tvaru

$$(27) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \frac{\varrho_0}{T} - \alpha \log T + \varepsilon T \right\}.$$

Z rovnice (5) a (23) obdržíme vztah

$$(28) \quad \varrho = r'' - r' = \varrho_0 + \int_T^T \gamma dT = \varrho_0 + \alpha T - \varepsilon T^2$$

a podobně z rovnice (6) (23)

$$(29) \quad \varrho = r'' - r' = \varrho_0 - \int_T^{\theta} \gamma dT = (\varrho_0 - \alpha\theta + \varepsilon\theta^2) + \alpha T - \varepsilon T^2.$$

Porovnáním (28) a (29) plyne

$$(30) \quad \varrho_0 = \varrho_0 - \alpha\theta + \varepsilon\theta^2.$$

Dosažením (23) do (17) budeme mít

$$(31) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \frac{\varrho_0 - \alpha\theta + \varepsilon\theta^2}{T} - \alpha \log T + \varepsilon T - \frac{\varrho_0}{\theta} + \alpha(1 + \log \theta) - 2\varepsilon\theta \right\}$$

Rovnice (31) a (27) musí býti identické; povšimneme-li si rovnice (30), bude tomuto požadavku vyhověno jen tehda, když bude

$$(32) \quad \alpha(1 + \log \theta) - 2\varepsilon\theta = \frac{\varrho_0}{\theta}.$$

¹⁴⁾ W. Nernst: Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle (Saale), [W. Knapp], 1918; p. 108, form. (84).

¹⁵⁾ W. Nernst, l. c., p. 104 (posl. věta v § 3), p. 136 (druhý odstavec shora).

Označme-li γ_0 hodnotu γ plynoucí z rovnice (23) pro $T = \theta$, t. j.

$$(33) \quad \gamma_0 = \alpha - 2\varepsilon\theta,$$

můžeme z těchto dvou posledních rovnic (32) a (33) určit α , ε , totiž

$$(34) \quad \alpha = \frac{1}{\log \theta} \left(\frac{\varrho_0}{\theta} - \gamma_0 \right), \quad \varepsilon = \frac{1}{2\theta \log \theta} \left[\frac{\varrho_0}{\theta} - \gamma_0(1 + \log \theta) \right].$$

Dosadíme-li tyto hodnoty a za ϱ_0 z rovnice (30) do (27), nalezneme

$$(36) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \varrho_0 - \frac{\theta}{2 \log \theta} \left(\frac{\varrho_0}{\theta} - \gamma_0(1 - \log \theta) \right) \right\} \frac{1}{T} - \frac{1}{\log \theta} \left(\frac{\varrho_0}{\theta} - \gamma_0 \right) \log T + \frac{1}{2\theta \log \theta} \left[\frac{\varrho_0}{\theta} - \gamma_0(1 + \log \theta) \right] T \left\}.$$

Jiné vyjádření pro $\log p_1/p_2$ obdržíme z rovnice (27); položíme-li v ní $T = \theta$, bude $p_1 = p_2$, a tedy

$$(37) \quad 0 = \frac{m}{R} \left\{ \frac{\varrho_0}{\theta} - \alpha \log \theta + \varepsilon \theta \right\}.$$

Odečtením (37) od (27) vznikne vzorec

$$(38) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \varrho_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) + \alpha \log \frac{\theta}{T} - \varepsilon(\theta - T) \right\},$$

anebo, zavedeme-li označení

$$(39) \quad \Delta T = \theta - T,$$

a dosadíme-li z rovnic (30) a (34) za ϱ_0 , α , ε ,

$$(40) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \left[\frac{\varrho_0}{\theta} \left(1 - \frac{1}{2 \log \theta} \right) - \frac{1}{2} \gamma_0 \left(1 - \frac{1}{\log \theta} \right) \right] \frac{\Delta T}{T} + \frac{1}{\log \theta} \left(\frac{\varrho_0}{\theta} - \gamma_0 \right) \log \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right) - \frac{1}{2\theta \log \theta} \left[\frac{\varrho_0}{\theta} - \gamma_0(1 + \log \theta) \right] \Delta T \right\}$$

Páté přiblížení. Položme

$$(41) \quad \gamma = \mu T + 2\nu T^2.$$

Pak

$$(42) \quad \varrho = \int \gamma dT = \frac{1}{2} \mu T^2 + \frac{2}{3} \nu T^3 + \varrho_0,$$

kde (viz (24))

$$(43) \quad \varrho_0 = r'' - r'.$$

Dále

$$(44) \quad \int \frac{T dT}{T^2} \int \gamma dT = \frac{1}{2} \mu T + \frac{1}{3} \nu T^2 - \frac{\varrho_0}{T}.$$

Avšak výraz

$$(45) \quad -T \int \frac{T dT}{T^2} \gamma dT = \varrho_0 - \frac{1}{2} \mu T^2 - \frac{1}{3} \nu T^3$$

není nic jiného než rozdíl „volných energií“¹⁰⁾ obou fází, jenž zmizí pro teplotu θ (bod přechodu). Tudíž ze (45) obdržíme

$$(46) \quad 0 = \varrho_0 - \frac{1}{2} \mu \theta^2 - \frac{1}{3} \nu \theta^3;$$

mimo to ze (42) a (41) plyne

$$(47) \quad \varrho_\theta = \varrho_0 + \frac{1}{2} \mu \theta^2 + \frac{2}{3} \nu \theta^3,$$

$$(48) \quad \gamma_\theta = \mu \theta + 2\nu \theta^2.$$

Z těchto tří posledních rovnic (46), (47), (48) najdeme

$$(49) \quad \varrho_0 = \frac{4}{6} \varrho_\theta - \frac{\gamma_\theta \theta}{6}, \quad \mu = \frac{2\gamma_\theta - \gamma_\theta \theta}{\theta^2}, \quad \nu = -\frac{\varrho_\theta - \gamma_\theta \theta}{\theta^3}.$$

Dosadíme-li tyto hodnoty do (47) a do (41) a potom takto nalezené výrazy pro ϱ_θ , γ do (17), po krátké úpravě nalezneme

$$(50) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R\theta} \left\{ \frac{4\gamma_\theta - \gamma_\theta \theta}{6T} + \frac{1}{2\theta} (2\gamma_\theta - \gamma_\theta \theta) - \frac{1}{3\theta^2} (\varrho_\theta - \gamma_\theta \theta) (2T + \Delta T) \right\} \Delta T.$$

Tomuto vzorci můžeme dát ještě jiný tvar, zavedeme-li si zkratku

$$(51) \quad T: \theta = \vartheta$$

a to:

$$(52) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \frac{\varrho_\theta}{3\theta} \left(\frac{2}{\vartheta} - 3\vartheta + \vartheta^2 \right) - \frac{\gamma_\theta}{6} \left(\frac{2}{\vartheta} - 3\vartheta + 2\vartheta^2 \right) \right\},$$

což jest přesně vzorec Narbuttův, s tím toliko rozdíl, že Narbutt píše p_1 resp. p_2 místo zde užívaného p_2 resp. p_1 ; dále pak jeho γ resp. U_θ jest totéž, co zde $m\gamma_\theta$ resp. $m\varrho_\theta$.

5. Souhlas s měřeními.

1. Voda (přechlazená) — led. [H_2O].

Použijeme-li těchto číselných dat:

$$R = 1.986 \pm (0.001) \text{ cal}_{16} \text{ grad. mol.}^{17)}, \quad \theta = 273.1,$$

$$\varrho_\theta = 79.67 \text{ cal.}^{18)}, \quad (c'_p)_\theta = 1.007 \text{ cal. (pro vodu)}^{19)},$$

¹⁰⁾ W. Nernst: l. c., p. 191, form. (39).

¹⁷⁾ F. Henning, Der Zahlenwert d. Gaskonstante ZS. f. Phys. 5, p. 72, (1921).

¹⁸⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. 1912; tab. 184 (W. A. Roth).

¹⁹⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. 1912; tab. 171 (Bousfield 1911; Barnes a Cooke 1902).

$$(c''_p)_n = 0.505 \text{ cal. (pro led)}^{20)},$$

$\gamma_n = 0.502 \text{ cal.}$, $m = 16 \cdot 2 \times 1.008 = 18.016$ a dále hodnoty pro tensi par. které změřili Scheel a Heuse [Ann. d. Phys. (4), 29, pp. 723–737; 1909]:

t	0° C	-2°	-4°	-6°	-8°	-10°	-12°	-14°	-16°	Prámen
p_1 (voda) pozorov.	4.579 (mmHg)	3.952	3.404	2.928	2.509	2.144	1.826	1.551	1.315	Landolt-Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. 1912, tab. 105 a, 106.
p_2 (led) pozorované	4.579 (mmHg)	3.879	3.277	2.762	2.322	1.947	1.627	1.356	1.127	

obdržíme tuto tabulku:

t	0° C	-2°	-4°	-6°	-8°	-10°	-12°	-14°	-16°	Prámen
$p_1 : p_2$ pozorované	1	1.019	1.039	1.060	1.080	1.101	1.123	1.145	1.168	z hořejších hodnot
$p_1 : p_2$ vypočítané	1	1.020	1.040	1.061	1.083	1.105	1.128	1.153	1.179	dle Thiesenova vzor. 18
$p_1 : p_2$ vypočítané	1	1.019	1.039	1.060	1.079	1.102	1.124	1.146	1.169	dle našeho vzorce (22)

Ostatní vzorce, totiž vzorec Koláčkův (19), vzorec (20), (40) a vzorec Narbuttův (52) dávají téměř přesně tytéž hodnoty jako náš vzorec (22), který jest však pro numerické počítání ve všech právě uvedených a stejné hodnoty dávajících formulí nejpohodlnější.

II. Benzol (tekutý – tuhý) $[C_6H_6]$.

Jestliže použijeme těchto číselných dat:

$$R = 1.986,^{17)} \quad \theta = 273.1 + 5.44 = 287.54,^{21)} \quad q_\theta = 30.39,^{22)}$$

$$c'_p = 0.0986 + 0.001043 T \text{ (v mezích } T = 273.1 \text{ až } 333.1)^{23)},$$

²⁰⁾ H. Abraham et P. Sacerdote, Recueil de constantes physiques (1913), tab. 103 a [Person 1874]. V intervalu zde uvažovaném dá se velmi přibližně specifické teplo vody resp. ledu vyjádřit takto: $c'_p = 1.280 - 0.00100 T$, $c''_p = 1.280 - 0.00284 T$; c'_p souhlasí v tomto intervalu 0° C až -16° C dobře s hodnotami, které našli Barnes a Cooke: c''_p pro $T = 263.1$ dává velmi přibližně hodnotu, kterou uvádí Nernst (Ann. d. Phys. 56, (1911), p. 432).

²¹⁾ H. Abraham et P. Sacerdote, Recueil de constantes physiques (1913), tab. 111 a (G. Tammann).

²²⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. (1912), tab. 184 b (J. Meyer, 1910).

²³⁾ O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, (Braunschweig, Vieweg & Sohn), III, (1905), p. 265, (Schiff).

$c''_p = 0.0986 + 0.000456 T$,²⁴⁾ $\gamma_\theta = 0.1553$, $m = 6 \times 12 + 6 \times 1.008 = 78.05$ a dále hodnot prg tensi par, kterou změřil Ferche (Wied. Ann. 44, 1891).

t	0° C	1°	2°	3°	4°	5°	5.3°	5.44°	Pramen
p_2 (tuhý) mm	24.42	26.18	28.08	30.03	32.32	34.65	35.41	36.06	Landolt- Börnstein, l. c., tab. 114h
p_1 (te- kutý) mm	26.48	28.00	29.80	31.24	33.02	34.88	35.41	36.06	

obdržíme tuto tabulku:

t	0° C	1°	2°	3°	4°	5°	5.3°	5.44°	Pramen
$p_1 : p_2$ pozor.	1.084	1.072	1.061	1.040	1.022	1.007	1.000	1	z hořejších hodnot dle vzorce (22)
$p_1 : p_2$ vypoč.	1.087	1.071	1.055	1.038	1.022	1.007	1.002	1	

III. Paradichlorbenzol $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (tekutý – tuhý).

Použijeme-li těchto číselných dat:

$$R = 1.986^{25)} \quad \theta = 273.1 + 53.03 = 329.13^{26)}$$

$m = 6 \times 12 + 4 \times 1.008 + 2 \times 35.45 = 146.932$ a dále hodnot pro tensi par, které naměřil Speranski:

t	p_1	p_2	Pramen
52.3° C	125.5 mm	123.3	A. Speranski: Ztschr. f. phys. Chemie, 51, p. 48 (1905).
51.3° C	116.9 mm	113.2	

²⁴⁾ Získáno extrapolací hodnot Nernstových (1911), H. Abraham et P. Sacerdote, l. c. tab. 105.

²⁵⁾ Viz pozn. 17.

²⁶⁾ A. Speranski, Ztschr. f. phys. Chemie, 51, (1905), p. 48, 3. řádek zdola.

²⁷⁾ Hodnota o 0.4 menší než v tabulkách Landolt-Börnstein, l. c., tab. 180 b; srov. Speranski, l. c., p. 53.

najdeme tyto hodnoty:

t	p_1/p_2 pozor.	p_1/p_2 vypočt. dle (18)
52.3° C	1.018	1.014
51.3° C	1.033	1.035

IV. Parachlorbrombenzol p - C_6H_4ClBr (tekutý-tuhý).

Jestliže použijeme těchto číselných dat:

$R = 1.986$,¹⁷⁾ $\theta = 273.1 + 65.1 = 338.2$,¹⁸⁾ $q_0 = 23.42 + 0.09 = 23.51$,¹⁹⁾ $c''_p = 0.17066 + 0.0004998 t$,²⁰⁾ $c'_p = 0.17066 + 0.0008733 t$,²¹⁾ (v mezích od 64.3° C do 58.3° C), $\gamma_0 = 0.023$, $m = 6 \times 12 + 4 \times 1.008 + 35.45 + 79.96 = 191.442$ a dále hodnot pro tensi par, které naměřil Speranski (Ztschr. f. phys. Chemie, 51, pp. 49, 50):

t	58.3°	60.3°	62.7°	63.3°	64.3° C	Pramen
p_1	75.4 mm	85.3	95.5	98.5*	103.5*	* tabulka 5 (p. 50), oslatni viz tab. 4. (p. 49)
p_2	66.1*mm	77.1	91.2	95.1*	101.6*	

obdržíme tuto tabulku:

t	58.3°	60.3°	62.7°	63.3°	64.3° C	Pramen
p_1/p_2 pozor.	1.142	1.107	1.048	1.035	1.018	z hořejších hodnot
p_1/p_2 vypočt.	1.147	1.101	1.049	1.037	1.016	dle vzorce (22)

¹⁷⁾ A. Speranski, l. c., p. 50.

¹⁸⁾ J. Narbutt, Ztschr. f. Elektrochemie, 21 (1918), p. 340.

¹⁹⁾ Ibidem, form. (3).

²⁰⁾ Ibidem; tvořeno analogicky formuli (5).

²¹⁾ A. Speranski, l. c., pp. 49, 50.

V. Ftalylfenylhydrazid (temně žlutý monoklinický – bledě žlutý orthorhombický). $C_6H_4 \langle CO \rangle N \cdot N \langle C_6H_5 \rangle$
 Chattaway a Lambert³³⁾ určili rozpustnosti obou jeho modifikací. Dle odst. 3. této práce poměr rozpustností c_1, c_2 jest týž jako poměr tensí par nad oběma modifikacemi. Použijeme-li naměřených hodnot a vzorce (18), můžeme vypočítati teplo zvratu q_0 , jež experimentálně nelze změřiti. Z hodnot rozpustností:

c \ t	5°	8°	9°	10°	11°	15°	25° C
c_1 (temně žlutý)	2·894	3·047	3·104	3·148	3·207	3·449	4·324
c_2 (bledě žlutý)	2·864	3·034	3·097	3·158	3·220	3·494	4·484

a teploty zvratu $\theta = 273 \cdot 1 + 9 \cdot 43 = 282 \cdot 53$ vypočteme teplo zvratu a odtud zpět zase poměr tensí par nad každou z obou modifikací:

p_1/p_2 \ t	5°	8°	9°	10°	11°	15°	25° C
$c_1/c_2 = p_1/p_2$ pozorováno	1·011	1·004	1·002	0·997	0·996	0·987	0·964
$c_1/c_2 = p_1/p_2$ vypočteno	1·011	1·004	1·001	0·999	0·996	0·986	0·963

Teplo zvratu jest $m q_0 = 402 \cdot 64$ cal. pro 1 mol čili $q_0 = 1 \cdot 69$ cal pro 1 gr, neboť molekulární váha činí $m = 238 \cdot 17$.

VI. Ftalylfenylmethylhydrazid (oranžový triklinický-bledě žlutý monoklinický) $C_6H_4 \langle CO \rangle N \cdot N \langle CH_3 \rangle$

Oba právě jmenovaní autoři naměřili pro rozpustnosti obou modifikací této látky tyto hodnoty:³⁴⁾

c \ t	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35° C
c_1 (oranžový)	0·913	1·028	1·213	1·523	1·931	2·474	3·205
c_2 (bledě žlutý)	0·705	0·819	0·999	1·302	1·697	2·239	2·922

³³⁾ F. D. Chattaway a W. J. Lambert, Journal of the Chemical Society, (London), 107, pp. 1773-1781; (1915).

³⁴⁾ Ibidem, p. 1779.

Temperatura zvratu jest zde dle jich údaje $\theta = 273 \text{ l} + 55 \cdot 1 = 328 \cdot 2$. Použijeme-li vzorce (22), lze z poměru těchto rozpustností vypočítati teplo zvratu $m \varrho_0 = 642 \cdot 36$ cal pro 1 mol čili $\varrho_0 = 2557$ cal pro 1 gr., neboť molekulární váha $m = 251 \cdot 18$ a rozdíl specifických tepel obou modifikací při teplotě zvratu, totiž $\gamma_0 = -0 \cdot 04731$ cal pro 1 pr. Tak obdržíme tuto tabulku:

$p_1 p_2$	t	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35° C
$c_1/c_2 = p_1/p_2$ pozorováno.		1·295	1·256	1·214	1·170	1·138	1·105	1·079
$c_1/c_2 = p_1/p_2$ vypočt. (dle (22))		1·297	1·250	1·208	1·170	1·136	1·106	1·079

VII. Cín. Sn (bílý—šedý).

E. Cohen³⁵⁾ změnil poměr „elektrolytických rozpouštěcích tensí“ obou modifikací cínu a obdržel tato čísla:

t	5°	10°	15°	18·7° C
P_1/P_2	1·067	1·043	1·017	1·000

Bod přechodu (temperatura zvratu) jest mezi 18° C a 20° C.³⁶⁾

Ze vzorce (22) lze vypočítati teplo zvratu a rozdíl specifických tepel obou modifikací cínu při teplotě přechodu (za kterou zde přijmeme 18·7° C), neboť dle odst. 3. této práce jest poměr „elektrolytických rozpouštěcích tensí“ P_1, P_2 obou fází kovu identický s poměrem tensí jejich par. Tak najdeme tyto hodnoty (při čemž index 1 se vztahuje k bílému a index 2 k šedému cínu):

$p_1 p_2$	t	5°	10°	15°	18·7° C
$P_1/P_2 = p_1/p_2$ poz		1·067	1·043	1·017	1
$P_1/P_2 = p_1/p_2$ vyp. dle (22)		1·067	1·041	1·017	1

³⁵⁾ Ztschr. f. phys. Chemie 30, p. 625 (1899).

³⁶⁾ Cohen, l. c., udává teplotu přechodu 20° C, později však též autor ve stati o cínu, kterou napsal do díla: Abbe's Handbuch der anorganischen Chemie III. 2. p. 547, posl. odst. (r. 1909) uvádí pro tuto teplotu asi 18° C.

$m\varrho_p = 763.40$ cal, $m = 118.7$, $\varrho_p = 6.43$ cal, $\gamma_p = -0.0056$ cal; přijmeme-li za specifické teplo bílého cínu při teplotě zvratu hodnotu Gaede-ovu³⁷⁾ 0.0541 cal, bude specifické teplo šedého cínu při téže teplotě 0.0597 cal, což jest v dobrém souhlasu s hodnotou Wigandovou,³⁸⁾ jenž našel pro střední specifické teplo šedého cínu mezi 0° C a 18° C číslo 0.0589 cal. Dle toho bylo by, jak výše již uvedeno, teplo zvratu asi 6.43 cal. (při 18.7° C, což jest teplota zvratu).

Ke konci pak konám milou povinností vyslovuje vřelý dík za zvláštní zájem, radu a pomoc, kterou provázeli tuto práci pánové: Dr. Sophus Holst-Weber, továrník v Lejdě, jakož i profesoři Karlovy university Dr. F. Závěrka a Dr. J. Heyrovský.

Ústav pro theoretickou fyziku Karlovy university v Praze.

Příspěvek k teorii elektromagnetického pole.

N. Raševský.

Nedávno*) jsem uveřejnil stručný výklad myšlenek předčasně v r. 1918 zemřelého svého přítele N. Pašského. Základní předpoklad jeho teorie jest tento:

Rychlost světla, vyslaného bodovým světelným zdrojem, pohybujícím se rychlostí v , vůči souřadnému systému spolu se zdrojem se pohybujícím dána jest vztahem

$$\sigma_\varphi = \frac{\sigma}{1 \pm k \cos \varphi}, \quad k = \sqrt{\frac{\psi}{\sigma + \psi}}$$

Při tom φ značí úhel sevířený světelným paprskem a směrem pohybu; ψ a σ jsou funkce rychlosti v vázané jediné těmito podmínkami:

$$\psi(0) = 0, \quad \sigma(0) = c \quad (\text{obvyklá hodnota rychlosti světelné}).$$

Geometricky jest tento předpoklad rovnocenný s výrokem, že hodograf rychlosti světelné v pohyblivém systému jest rotační elipsoid, jehož rotační osou jest velká osa a v jehož jednom ohnisku tkví světelný zdroj.

Jest patrné, že tímto předpokladem se dá vyložiti výsledek Michelsonova pokusu. Značí-li totiž l poloměr pohybující se koule, v jejímž středu tkví světelný zdroj, jest doba potřebná k tomu,

³⁷⁾ Ch. D. Hodgman, M. F. Coolbaugh and C. E. Senseman: Handbook of Chemistry and Physics, 8th ed., London. (Chapman and Hall Ltd.); 1921, p. 399.

³⁸⁾ Ibidem, p. 400.

*) Physical Review, November 1921, p. 369.