

Karel Teige

Stavojevná rovnice slabě associovaných plynů a kapalin

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 49 (1920), No. 1, 1--25

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/121746>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1920

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>

Stavojevná rovnice slabě associazovaných plynů a kapalin.

Napsal Ph. Dr. **Karel Teige** v Praze.

Spojité přechod mezi stavem kapalným a plynným poznal nejprve Th. Andrews¹⁾. Jeho pokusy byly později theoreticky vysvětlovány, a hlavně to byl J. D. van der Waals²⁾, kterému se podařilo na základech kinetickomolekulárných sestrojiti rovnici stavojevnou, která vystihuje jak skupenství plynné, tak i kapalné, kterýmžto dvěma stavům dohromady se nyní říká stav fluidní. Jelikož obraz o melekulách ve stavu fluidním je u van der Waalse dosti jednoduchý, je přirozeno, že jeho rovnice jeví se skutečnosti jistý nesouhlas. Proto byla jeho rovnice zlepšována. To dělo se jednak cestou theoretickou, jednak empirickou na základě experimentálního materiálu. Cestou theoretickou dělo se to většinou pouze u plynů, při čemž kontinuita byla puštěna se zřetele. Byl to hlavně Reinganum³⁾ a jeho žáci, kteří pracovali na kinetické theorii řídkých plynů.

Dále byla rovnice zlepšována korekcí na vlastní objem molekul. Šem patří práce Boltzmannova,⁴⁾ Happelova⁵⁾ a Nabelova⁶⁾.

Rovnice pro celý stav fluidní byla zlepšována většinou pouze empiricky. Hlavní potíž při theoretickém odvozování

¹⁾ Phil. Trans. 159 str. 575 (1869). Německý překlad Ostwalds-Klassiker. Čís. 132.

²⁾ Die Kontinuität des Gasförmigen und flüssigen Zustandes. Dissert. Leiden 1873.

³⁾ Reinganum: Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung. Inaug. Diss. Göttingen 1899.

⁴⁾ Boltzmann: Vorlesungen über Gastheorie. Svaz. II., str. 51.

⁵⁾ Happel, Ann. der Phys. 21, 342; 1906.

⁶⁾ Nabel Wien. Ber. (IIa) 120, 851 (1911).

stavojevné rovnice pro stav kapalný tvoří problém, který můžeme nazvat problémem tří molekul.

Při odvozování rovnice van der Waalovy činí se supposice, že počet míst, kde tři molekuly přijdou blízko sebe je k zanedbání. To je splněno však pouze v plynech řídkých za vysoké teploty. Avšak v kapalině se jistě utvoří shluky vždy dvou molekul, a vznikají též srážky mezi těmito dvojmolekulami a molekulami jednoduchými. Tyto srážky dosavadní theoretická odvození rovnice stavojevné nechávají nepovšimnuty. Jsou sice vybudovány theorie, které vysvětlují odchylky od rovnice van der Waalovy polymerisací molekul, leč nikde nebyly brány v úvahu veškeré veličiny, které polymerisací se mění.

V této práci problém tří molekul budeme řešiti tak, že plyn budeme považovati za směs jednoduchých molekul a dvojmolekul. Poměr jich určíme dle zákona asociace. Jednoduchá molekula a dvojmolekula budou míti určitou potenciální energii a určitý objem. Za těchto supposic odvodíme novou rovnici

stavojevnou, která průběh funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ v jistém oboru, totiž od nekonečně velkého objemu až do objemu, při kterém nastává maximum této funkce, popíše tak přesně, jako dosud žádná jiná rovnice stavojevná, a to bez ohledu na nějakou snad nově zavedenou konstantu. Za maximum však nastává nový pokles funkce. Ten však již naše theorie nedovede vysvětliti.

Proti rovnici van der Waalově hlavní změna bude v tom, že se v naší rovnici vyskytne člen přibližně tvaru $\frac{c}{T^2 v^3}$, kterýžto člen empiricky do stavojevné rovnice zavedl Wohl. Rovnice Wohlova⁷⁾ totiž zní

$$\left[p + \frac{a}{T v (v - b)} - \frac{c}{T^2 v^3} \right] (v - b) = RT.$$

Podobně integrací empirického výrazu pro

$$\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right) v^2$$

⁷⁾ A. Wohl, ZS. f. phys. Chem. 87, 1—40 (1914), viz také Jellinek, Lehrbuch der phys. Chemie, (1915) díl druhý, str. 127.

při isopentanu dospěl Reinganum⁸⁾ k rovnici

$$p + k\rho^2 + \left[k_2 + k_3 \frac{k_4 - \rho}{1 + k_5 \rho^2} \right] \rho^2 T \int_T^\infty \frac{e^{-k_6 T^4}}{T^2} dT = \frac{RT}{M} \rho \cdot C(\rho)$$

při čemž $C(\rho)$ dá se rozvinouti v řadu, která souhlasí s rozvojem objemové korekce. Tato rovnice je ještě podobnější rovnici, kterou odvodíme, leč průběh funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_\rho$ nevystihuje tak dobře.

Co se týče rozvoje objemové korekce v předešlé rovnici je důležité uvésti výsledek, k němuž dospěl Vogel⁹⁾ pro isopentan a který zní:

„Spokojíme-li se v rozvoji řady objemové korekce $C(\rho)$ již s quadratickým členem a vypočítáme-li veličinu b pro objem $v = 5$, obdrží objemová korekce tvar

$$1 + 3.445 \rho + \frac{5}{8} 3.445^2 \rho^2.$$

Tato řada udává funkci $C(\rho)$ pro $v = 2.5$ a větší objemy s velkou přesností, odchylky jsou mnohem menší než 1%. Přece však tato funkce nevystihuje objemovou korekci pro nejmenší objemy, tedy až asi do $v = 1.6$. Zde je objemová korekce poněkud malá. Přiblížíme-li pak ještě k dalšímu členu objemové korekce $0.286b^3 \rho^3$, tu je dobrý souhlas pro velké a malé objemy, avšak mezi $v = 2.5$ a $v = 4$ jeví se systematická odchylka mezi 5% až 10%“.

To znamená, že nehledíme-li k nejmenším objemům přibráním členu $0.286b^3 \rho^3$ souhlas s pozorováním se zhoršuje. Tuto okolnost vysvětlíme v této práci tím, že další člen objemové korekce je záporný, a tedy, běříme-li místo něho nějakou kladnou hodnotu, tu nutně objemová korekce se zhoršuje, místo aby se zlepšovala. Proč objemová korekce má asi třetí člen záporný o tom promluvíme na vhodném místě. Tím ovšem se zhorší výsledek pro nejmenší objem. To je však pochopitelné z toho důvodu, poněvadž při odvození naší nové rovnice, která je podobná předcházející empirické rovnici, děláme supposici, že

⁸⁾ Phys. ZS. 11 (1910) 735.

⁹⁾ Vogel: ZS. f. phys. Chem. 73, 477 (1910).

poměr associazovaných molekul k jednoduchým je tak malý, že čtverec tohoto poměru možno zanedbatí. To bude také patrnó z toho důvodu, že křivka hodnot $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ naměřených souhlasí s křivkou vypočtenou z rovnice naší pouze pro hodnoty větší než $v = 2.8$. Co se týče zákona, který užijeme pro poměr dvojmolekul a molekul jednoduchých nutno uvéstí toto: My užijeme zákona asociace resp. dissociace. Tyto zákony jsou všeobecně dosti složité a to proto, poněvadž dissociace je ovládána zákonem quant. Jelikož však v našem případě molekuly jsou zcela volně vázány ve dvojmolekuly, nebude asi v tomto případě theorie quant hrátí žádnou úlohu. Proto si zvolíme pro asociaci ten nejjednodušší zákon, který jsem našel a který budeme považovati spíše pouze za nejjednodušší aproximaci než za přesný zákon. Přes to však uvidíme, že má větší platnost než pouhý vzorec interpolační, neboť derivující ho dle teploty dospějeme ku výsledkům souhlasícím s měřením.

I. Odvození stavojevné rovnice.

Dle toho, co bylo řečeno v úvodu, budeme považovati plyn za směs jednoduchých a associazovaných molekul. Jelikož poměr associazovaných molekul k jednoduchým je velmi malý, budeme brátí zřetel pouze na první mocninu tohoto poměru. Rovnice van der Waalsova¹⁰⁾ pro směs dvou plynů zní

$$p + \frac{v^2 [(1-x)^2 \alpha_1 + 2 \alpha_{12} x (1-x) + \alpha_{22} x^2]}{v^2} = \quad (1)$$

$$= \frac{RTv}{vN} \left[1 + \frac{v [(1-x)^2 \beta_1 + 2 \beta_{12} x (1+x) + \beta_2 x^2]}{2v} \right],$$

kde v značí součet všech molekul, N Avogadrovo číslo, R plynovou konstantu grammolekuly.

Je-li q_1 poloměr molekuly prvního plynu, q_2 pak druhého tu je

$$\beta_1 = \frac{4}{3} \pi (2q_1)^3, \beta_{12} = \frac{4}{3} \pi (q_1 + q_2)^3, \beta_2 = \frac{4}{3} \pi (2q_2)^3. \quad (2)$$

¹⁰⁾ Wassmuth: Statische Mechanik, (Sammlung Vieweg), str. 53.

Konstanty α souvisí s potenciální energií ε_q vztahem

$$\varepsilon_q = - \frac{v^2 (1-x)^2 \alpha_{11} + 2 v^2 x (1-x) \alpha_{12} + v^2 x^2 \alpha_{22}}{v}.$$

Budiž y poměr počtu molekul, které associovaly ku všem molekulám, či-li ku Avogadrovu číslu N , pak je $1/2 y N$ počet dvojmolekul v grammolekule a $(1-y) N$ počet jednoduchých molekul. Součet jednoduchých molekul a dvojmolekul

$$r = (1 - 1/2 y) N.$$

Poměr počtu dvojmolekul ku počtu jednoduchých molekul x bude dán výrazem

$$x = \frac{1/2 y}{1 - y} = \frac{1}{2} y.$$

To, vloženo do rovnice (1), dává

$$\begin{aligned} p + \frac{(1 - 1/2 y)^2 N^2}{v^2} \left[\alpha_{11} (1 - 1/2 y)^2 + \alpha_{12} y (1 - 1/2 y) + 1/4 \alpha_{22} y^2 \right] &= \\ &= \frac{RT}{v} (1 - 1/2 y) \left[1 + \frac{(1 - 1/2 y) N}{2v} (1 - 1/2 y)^2 \beta_1 + \right. \\ &\quad \left. + \beta_{12} y (1 - 1/2 y) + 1/4 \beta_2 y^2 \right]. \end{aligned}$$

Zanedbáním druhých mocností y -onu, dostaneme

$$\begin{aligned} p + \frac{N^2}{v^2} \left[\alpha_{11} + y (\alpha_{12} - 2 \alpha_{11}) \right] &= \frac{RT}{v} \left[1 + \frac{N}{2v} (\beta_1 + y (\beta_{12} - \right. \\ &\quad \left. - 3/2 \beta_1)) \right] - \frac{RT}{2v} y \left(1 + \frac{N \beta_1}{2v} \right). \end{aligned}$$

Vytčením y -onu dostaneme

$$\begin{aligned} p + \frac{\alpha_{11} N^2}{v^2} + y \left[\frac{N^2 (\alpha_{12} - 2 \alpha_{11})}{v^2} - \frac{RTN}{2v^2} (\beta_{12} - 3/2 \beta_1) + \right. \\ \left. + \frac{RT}{2v} \left(1 + \frac{N \beta_1}{2v} \right) \right] &= \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{N \beta_1}{2v} \right). \end{aligned}$$

Učiníme supposici, že y je dáno vztahem

$$y = \frac{k}{v T^2},$$

jak plyne z theorie asociace ¹¹⁾.

¹¹⁾ Winkelmann: Handbuch der Physik, vyd. 2. Svazek 3. Str. 729 a 733.

Tato rovnice, ačkoli má pouze jednu konstantu, jak se zdá, vystihuje asociaci nějlépe, nehledíme-li ovšem k velmi nízkým teplotám; nemá té vady, kterou má vzorec Planckův ¹²⁾, který zní

$$y = A \frac{p}{TC} \cdot e^{\frac{B}{T}}.$$

Při tom C při asociaci jednoduchých molekul ve dvojmolekuly je v prvním přiblížení ¹³⁾ dáno vzorcem

$$C = \frac{2C_{p1} - C_{p2}}{R},$$

kde C_{p1} značí molekulární teplo jednoduchých molekul, C_{p2} dvojmolekul při konstantním tlaku.

Při volném spojení molekul ve dvojmolekuly možno předpokládati, že

$$2C_{p1} - C_{p2} = 0,$$

a tedy i

$$C = 0.$$

Tím pak jest

$$y = Ap e^{\frac{B}{T}}.$$

Jelikož tento výraz pro vysoké teploty konverguje k hodnotě Ap , znamená to, že pro velmi vysoké teploty má asociace určitou na teplotě téměř nezávislou hodnotu. To s představou asociace dá se ztěží srovnati a proto je zřejmo, že vzorec

$$y = \frac{k}{vT^2},$$

alespoň pro vyšší teploty popisuje asociaci lépe.

Naše rovnice stavovelná pak dostane po malém upravení tvar

$$p + \frac{\alpha_{11} N^2}{v^2} + \frac{kR}{v^3 T^2} \left[\frac{\alpha_{11} N^2}{R} \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 2 \right) - \frac{TN\beta_2}{2} \left(\frac{\beta_{12}}{\beta_1} - \frac{3}{2} \right) + \frac{Tr}{2} \left(1 + \frac{N\beta_1}{2v} \right) \right] = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{N\beta_1}{2v} \right).$$

Jelikož člen násobený k je pouze jakýmsi členem korekčním, dosadíme tam za $\alpha_{11} N^2$ a $\beta_1 N$ hodnoty plynoucí z rovnice

¹²⁾ Planck: Thermodynamik. 2. vyd. 1911, str. 221.

¹³⁾ Jona: Phys. ZS. 20, 19 (1919).

van der Waalsovy; totiž

$$b = \frac{N\beta_1}{2} = \frac{1}{3} v_k, \quad \frac{\alpha_{11} \cdot N^2}{Rb} = \frac{27}{8} T_k,$$

kde v_k značí kritický objem, T_k kritickou teplotu.

Tím dostaneme

$$p + \frac{\alpha_{11} N^2}{v^2} + \frac{kR\frac{1}{3}v_k}{v^3 T^2} \left[\frac{27}{8} T_k \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 2 \right) - T \left(\frac{\beta_{12}}{\beta_1} - \frac{3}{2} \right) + \frac{3Tr}{2v_k} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{v_k}{r} \right) \right] = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{N\beta_1}{2v} \right).$$

Kdybychom chtěli vzít ohled na vyšší mocnosti objemové korekce, bylo by nutno vyjít ze stanovené rovnice pro směs dvou plynů, kde se bere ohled na vyšší mocnosti objemové korekce. Dosud však je známá pouze taková rovnice, kde se bere ohled jenom na druhou mocninu objemové korekce. Teorii této rovnice podali téměř současně Happel¹⁴⁾ a Ornstein¹⁵⁾. Avšak omezíme-li se na plyny, kde asociace je velmi malá, tedy na příklad menší než $\left(\frac{b}{v}\right)^2$, kterážto veličina v kapalině může být až rovna jedné čtvrtině, byla by změna objemové korekce v druhé mocnině této korekce řádu $\left(\frac{b}{v}\right)^4$, tedy téhož řádu jako by byla druhá mocnost asociace, kterou již zanedbáváme.

Tím do třetí mocnosti objemové korekce nebude sahati ještě vliv asociace a proto objemovou korekci píšeme ve tvaru

$$1 + \frac{b}{v} + \alpha_2 \left(\frac{b}{v}\right)^2 + \alpha_2 \left(\frac{b}{v}\right)^3,$$

při čemž v případě, kdy molekuly mají tvar koule, by bylo

$$\alpha_1 = \frac{5}{8}, \quad \alpha_2 = 0.2869.$$

Nemají-li však molekuly tvar koule, budou mít tyto veličiny asi jiné hodnoty. K této otázce se podrobněji ještě vrátíme. Při tom nutno ještě poznamenati, že brátí ohled na vyšší mocnosti objemové korekce má jen tehdy smysl, je-li asociace vskutku malá.

¹⁴⁾ Happel: Ann. der Phys. 26, 95 (1908).

¹⁵⁾ Orenstein: Amsterdam Akad. Versl. Juni 19. 8, str. 107.

II. Průběh funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$.

Derivováním rovnice (4.) dostaneme

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = & -\frac{1}{3} \frac{Rk r_k}{v^3 T^3} \left[\frac{81}{4} \frac{T_k}{T} \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 2 \right) - 2 \left(\frac{\beta_{12}}{\beta_1} - \frac{3}{2} \right) + \right. \\ & \left. + 3 \frac{v}{r_k} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{r_k}{v} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Nullový bod funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$, který označíme r_0 , splňuje tedy rovnici

$$\frac{81}{4} \frac{T_k}{T} \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 2 \right) - 2 \frac{\beta_{12}}{\beta_1} + 3 \frac{r_0}{r_k} + 4 = 0. \quad (6)$$

Směrnice tečny funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ je

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = \frac{Rk v_k}{v^4 T^3} \left[\frac{81}{4} \frac{T_k}{T} \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 2 \right) - 2 \frac{\beta_{12}}{\beta_1} + 4 + 2 \frac{r_0}{v_k} \right]$$

V bodě r_0 bude směrnice tečny

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \right]_{r_0} = -\frac{Rk}{r_0^3 T^3}. \quad (7)$$

Minimum funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ budiž v bodě v_1 . Ten je dán rovnici

$$\frac{81}{4} \frac{T_k}{T} \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 2 \right) - 2 \frac{\beta_{12}}{\beta_1} + 4 + 2 \frac{v_1}{r_k} = 0. \quad (8)$$

Jeikož

$$\frac{\partial^2}{\partial v^2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = -\frac{4Rk v_k}{v^5 T^3} \left[\frac{81}{4} \frac{T_k}{T} \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 2 \right) - 2 \frac{\beta_{12}}{\beta_1} + 4 + \frac{3v}{2v_k} \right]$$

je bod obratu funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$, který označíme v_2 ; dán výrazem

$$\frac{81}{4} \frac{T_k}{T} \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 2 \right) - 2 \frac{\beta_{12}}{\beta_1} + 4 + \frac{3}{2} \frac{v_2}{v_k} = 0. \quad (9)$$

Z rovnic (6), (8) a (9) plyne vztah mezi r_0 , r_1 , v_2

$$\frac{3}{2} v_2 = 2 r_1 = 3 r_0.$$

z čehož
$$v_1 = \frac{3}{2} v_0, r_2 = 2r_0. \quad (10)$$

Hodnota funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ v bodech v_1 a v_2 je

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{v_1} = -\frac{1}{3} \frac{k k}{v_1^2 T^3},$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{v_2} = -\frac{1}{2} \frac{R k}{v_2^2 T^3}.$$

Poměr obou hodnot je

$$\frac{\frac{1}{3} \frac{1}{v_1^2}}{\frac{1}{2} \frac{1}{v_2^2}} = \frac{2}{3} \left(\frac{4}{3}\right)^2 = \frac{32}{27} = 1.2. \quad (11)$$

Pro poměr směrnice tečny v bodě v_0 a hodnoty funkce v bodě v_1 , dostáváme

$$\frac{\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v\right]_{v_0}}{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{v_1}} = \frac{\frac{1}{v_0^3}}{\frac{1}{3} \frac{1}{v_1^2}} = 3 \left(\frac{3}{2}\right)^2 \frac{1}{v_0} = \frac{27}{4} \cdot \frac{1}{v_0}. \quad (12)$$

Tím získali jsme pro funkci $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ řadu vztahů, z nichž většina je nezávislá na konstantách k, α, β ; a tím, že ukážeme, že tyto vztahy na křivce pozorovaných hodnot jsou splněny, je správnost naší rovnice v jistých mezích zaručena, neboť shoda není docílena snad větším počtem konstant.

Pohledneme-li na graf funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ pro isopentan, vidíme¹⁶⁾, že nullový bod je v okolí $v = 5$, minimum v okolí $v = 7$, bod obratu $v = 8$, což při nepřesnosti pozorovaných hodnot je shoda s rovnicí (10) dobrá. Směrnice tečné grafu v nullovém bodě je $-\frac{2.4}{3}$, minimum -0.6 , podíl pak

$$\frac{2.4}{1.8} = \frac{4}{3} = 1.33,$$

¹⁶⁾ M. Reinganum. Ann. der Phys. 18, (1905), 1015.

což je shoda s hodnotou 1·35, danou rovnicí (12), kam jsme položili $v_0 = 5$, velmi dobrá.

Hodnota funkce v bodě obratu je asi $-0\cdot5$, podíl pak hodnoty v minimu a v bodě obratu je 1·2, tedy přesně *tatáž hodnota*, která plyne z theorie dle rovnice (11).

K horšímu výsledku přijdeme, určíme-li ze směrnice křivky $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ v bodě v_0 stupeň asociace v kritickém bodě. Zde vychází hodnota větší než deset, která je dle naší theorie již neoprávněná. Leč tato neshoda pochází od toho, že směrnice funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ v bodě v_0 je velmi citlivá na tvar zákona associačního, neboť má ve jmenovateli $v_0^3 T^3$, daleko citlivější než projektivní vlastnosti této křivky, a proto volbou našeho pouze aproximáčního zákona pro asociaci nelze lepší shody očekávat. Potom také není u isopentanu splněn dokonale požadavek, že počet dvojmolekul je velmi malý proti počtu molekul. To je patrné z toho, že pro menší tlaky je objemová korekce $b = 3\cdot445$, naproti čemuž za velikých tlaků možno isopentan stlačit na objem ještě menší.

Avšak z diskuse křivky $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ zdá se, že průběh této křivky, který jsme odvodili nejprve pouze pro plyny slabě asociované, bude týž i u plynů silně asociovaných. Nyní obrátíme se k závislosti nullových bodů funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ na teplotě daných rovnicí (6). Rovnice tato v redukováných veličinách teploty τ a objemu ν má tvar

$$\frac{81}{4} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \left(2 - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}\right) = 4 + 3\nu - 2 \frac{\beta_{12}}{\beta_1}.$$

Zavedeme-li pak sem místo teploty τ redukováný tlak π redukovanou rovnicí van der Waalsovou

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2}\right)(3\nu - 1) = 8\tau,$$

dostaneme

$$\frac{81}{4} \cdot \frac{8}{\left(\pi + \frac{3}{\nu^2}\right)(3\nu - 1)} \cdot \left(2 - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}\right) = 4 + 3\nu - 2 \frac{\beta_{12}}{\beta_1}$$

Tuto rovnici porovnáme s diagramem $\pi\nu$ nullových bodů unkece $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\nu$, který sestrojili Kammerlingh Onnes a Keesom¹⁷⁾ na základě empirické rovnice stavovejvné. Z diagramu je viděti, že pro nepřilíš veliké tlaky se ν neliší příliš od jedné. Položme proto $\nu = 1 - \varepsilon$, při čemž ε budeme považovat za velmi malou veličinu.

Známe-li pak dva páry hodnot $\pi_1, \varepsilon_1; \pi_2, \varepsilon_2$, dostaneme rovnici pro $\frac{\beta_{12}}{\beta_1}$ ve tvaru

$$\frac{\left(\pi_2 + \frac{3}{1 - 2\varepsilon_2}\right) (2 - 3\varepsilon_2)}{\left(\pi_1 + \frac{3}{1 - 2\varepsilon_1}\right) (2 - 3\varepsilon_1)} = \frac{7 - 2\frac{\beta_{12}}{\beta_1} - 3\varepsilon_1}{7 - 2\frac{\beta_{12}}{\beta_1} - 3\varepsilon_2}.$$

Počítáme-li s ε jako s veličinou velmi malou, dostaneme

$$\begin{aligned} & \frac{[\pi_2 + 3(1 + 2\varepsilon_2)](2 + 3\varepsilon_2)}{[\pi_1 + 3(1 + 2\varepsilon_1)][2 - 3\varepsilon_2 + 3(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)]} = \\ & = \frac{7 - 2\frac{\beta_{12}}{\beta_1} - 3\varepsilon_1}{7 - 2\frac{\beta_{12}}{\beta_1} - 3\varepsilon_1 + 3(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}. \end{aligned}$$

To je dále

$$\frac{\pi_2 + 3}{\pi_1 + 3} \left\{ 1 + \frac{6\varepsilon_2}{\pi_2 + 3} - \frac{6\varepsilon_1}{\pi_1 + 3} - \frac{3}{2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \right\} = 1 + 3 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{7 - 2\frac{\beta_{12}}{\beta_1}}.$$

Dosadíme-li sem hodnoty z uvedeného diagramu

$$\pi_1 = 1, \varepsilon_1 = \frac{1}{12}, \pi_2 = 4, \varepsilon_2 = \frac{2}{17}, \text{ dostaneme}$$

$$\frac{7}{4} \left(1 + \frac{1}{7} - \frac{1}{8} - \frac{1}{8} \right) = 1 + \frac{1}{4(7 - 2\frac{\beta_{12}}{\beta_1})},$$

z čehož

$$\frac{\beta_{12}}{\beta_1} = 3 \frac{5}{18} = 3 \cdot 3.$$

¹⁷⁾ Encyklopädie der mathem. Wis. Svaz. V., díl 1., str. 756.

Supponujeme-li, že poloměr dvojmolekuly je zrovna dva-kráté větší než poloměr molekuly, bude

$$\frac{\beta_{12}}{\beta_1} = \frac{(1+2)^3}{2^3} = 3,38.$$

Veličina pak $2 - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}$ bude velmi malá, což znamená, že bude přibližně

$$\alpha_{12} = 2\alpha_{11}.$$

Tedy associazované molekuly budou míti poloměr dvakráté tak veliký jako molekuly jednoduché, a ku potenciální energii budou přispívati tak, jako dvě molekuly jednoduché.

To poukazuje k tomu, že jsou to dvojice molekul volně pohromadě jsoucích, nevázaných silou chemickou. Jelikož pak tyto dvojmolekuly rotují, je pochopitelno, že jich poloměr je rovný průměru molekuly. Jelikož dále jich chemické síly navzájem se nijak nenasyčují, budou se sčítati jich příspěvky ku potenciální energii, pouze malá část bude absorbována volným spojením molekul v dvojmolekuly. Tím liší se naše dvojmolekuly podstatně od chemické sloučeniny dvou molekul, pro které, jak dokázal van der Laar, ¹⁸⁾ by platilo

$$\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} = \sqrt{2}, \quad \frac{\beta_{12}}{\beta_1} = \frac{(\sqrt{2}+1)}{2^3}$$

Diagramm, kterého jsme pro nullové body funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ užili, je kreslen dle empirické rovnice Kamerlingh-Onnesovy na základě měřených hodnot pro H_2 , O_2 , N_2 , C_4 , H_{10} , O (aethyl-aether) a isopentan. Zde chci upozorniti na jednu věc. Z theorie dielektrické konstanty dospěl jsem k závěru, že nutno rozeznávati dvojí způsob asociace molekul.

Při prvním způsobu je elektrický moment dvojmolekuly zrovna dvakrát tak veliký jako moment molekuly jednoduché. Naproti tomu při druhém způsobu asociace elektrický moment dvojmolekuly rovná se nulle. Molekuly plynů, které sestávají ze dvou stejných atomů, nemají žádného elektrického momentu, jak

¹⁸⁾ Van der Laar: Versl. K. Akad. van Wet. 24, 1284 (1915); Journal Chem. Phys. 14, 3 (1915).

Jona ¹⁹⁾ zjistil u vzduchu a jak ostatně plyne z modelů molekul naznačených u Kossela ²⁰⁾. Takové molekuly budou jistě vázány velmi volně, takže hořejší supposice o poloměru těchto dvojmolekul jest zcela oprávněná. Podobně bude to asi oprávněno u plynů, které asociují prvním způsobem.

Něco jiného je u aethylaetheru. O tom ukáží v práci o „dielektrické konstantě“, že asociuje tak, že elektrické momenty molekul ve dvojmolekule se navzájem ruší. Při této asociaci molekuly jsou těsněji u sebe a proto pro tuto látku bude asi jinak vypadati diagramm hodnot $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ i jich nullových bodů, než jak je uvedeno v citované práci Reinganumově; leč nullový bod, minimum a bod obratu budou míti tytéž poměry souřadnic jako isopentan, stejně pořadnice v těchto bodech budou vykazovati týž poměr; jsou to jaksi invariantní vlastnosti této křivky.

Že redukováná rovnice pro nullové body funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ aethylaetheru může vypadati jinak, než jak je v uvedeném grafu zakreslená, je přípustno z toho důvodu, že výsledky měření u aethylaetheru jsou příliš daleko od křivky nullových bodů funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$, takže neměly asi vlivu na kreslení této křivky.

Že tato křivka není u všech látek stejná, má příčinu v tom, že zákon korrespondujících stavů ²¹⁾ je pouze první hrubé přiblížení, od kterého jsou odchylky až přes 1000‰.

III. Určení konstant z hodnot v kritickém bodě.

Stavojevnou rovnici (4) pišme ve tvaru

$$p + \frac{\alpha_{11} N^2}{v^2} + \frac{1}{3} \frac{R k v_k}{v^3 T} \left[\frac{2T}{8} T_k M_1 - T M_2 + \frac{3}{2} \frac{v}{v_2} T \right] = \\ = RT \left[\frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^3} + \alpha_2 \frac{b^3}{v^4} \right], \quad (14)$$

¹⁹⁾ Jona: Phys. ZS. 20, 15 (1919).

²⁰⁾ Kossel: Ann. der Phys. 49, 359 (1916).

²¹⁾ Jellinek: Lehrbuch der Phys. Chem. sv. II., str. 81 a násled.

při čemž

$$M_1 = \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 1, \quad M_2 = \frac{\beta_{12}}{\beta_{11}} - 2.$$

Derivováním plyne

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_T = \frac{2\alpha_{11}N^2}{r^3} + \frac{Rkvr_k}{v^4T^2} \left[\frac{27}{8} T_k M_1 - T M_2 + \frac{v}{r_k} T \right] - \\ - RT \left[\frac{1}{v^2} + \frac{2b}{r^3} + \alpha_1 \frac{3b^2}{v^4} + \alpha_2 \frac{4b^3}{v^5} \right], \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial v^2}\right)_T = -\frac{6\alpha_{11}N^2}{v^4} - \frac{4Rkvr_k}{v^5T^2} \left[\frac{27}{8} T_k M_1 - T M_2 + \frac{3}{4} \frac{v}{v_k} T \right] + \\ + RT \left[\frac{2}{v^3} + \frac{2 \cdot 3b}{r^4} + \alpha_1 \frac{3 \cdot 4b^2}{v^5} + \alpha_2 \frac{4 \cdot 5b^3}{v^6} \right].$$

V kritickém bodě v_k , p_k , T_k , mimo stavovnou rovnici musí být splněny ještě rovnice

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\hat{T}} \right]_k = 0, \quad \left[\left(\frac{\partial p^2}{\partial v^2} \right)_{\hat{T}} \right]_k = 0.$$

Tím jsme obdrželi tyto tři rovnice

$$p_k + \frac{\alpha_{11}N^2}{v_k^2} + \frac{1}{3} \frac{Rk}{v_k^2T_k} \left[\frac{27}{8} M_1 - M_2 + \frac{3}{2} \right] - \\ - RT_k \left[\frac{1}{v_k} + \frac{b}{v_k^2} + \alpha_1 \frac{b^2}{v_k^3} + \alpha_2 \frac{b^3}{v_k^4} \right] = 0, \quad (16)$$

$$\frac{2\alpha_{11}N^2}{v_k} + \frac{Rk}{v_kT_k} \left[\frac{27}{8} M_1 - M_2 + 1 \right] - \\ - RT_k \left[1 + \frac{2b}{v_k} + \alpha_1 \frac{3b^2}{v_k^2} + \alpha_2 \frac{4b^3}{v_k^3} \right] = 0, \quad (17)$$

$$-\frac{6\alpha_{11}N^2}{v_k} - \frac{4Rk}{v_kT_k} \left[\frac{27}{8} M_1 - M_2 + \frac{3}{4} \right] + \\ + RT_k \left[2 + \frac{2 \cdot 3b}{v_k} + \alpha_1 \frac{3 \cdot 4b^2}{v_k^2} + \alpha_2 \frac{4 \cdot 5b^3}{v_k^3} \right] = 0. \quad (18)$$

V rovnicích (16), (17) a (18) jsou koeficienty u $\frac{\alpha_{11}N^2}{v_k^2}$ a $RT \frac{b}{v_k}$ v poměru 1:2:—6. Proto musí i zbývající části těchto

rovníc býti v témž poměru, čili musí býti

$$2 \left[p + \frac{1}{3} \cdot \frac{Rk}{v_k^2 T_k} \left(\frac{27}{8} M_1 - M_2 + \frac{3}{2} \right) - \frac{RT_k}{v_k} \cdot \left\{ 1 + \alpha_1 \left(\frac{b}{v_k} \right)^2 + \alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3 \right\} \right] = \frac{Rk}{v_k^2 T_k} \left(\frac{27}{8} M_1 - M_2 + 1 \right) - \frac{RT_k}{v_k} \left\{ 1 + 3\alpha_1 \cdot \left(\frac{b}{v_k} \right)^2 + 4\alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3 \right\} = \frac{4}{3} \cdot \frac{Rk}{v_k^2 T_k} \left(\frac{27}{8} M_1 - M_2 + \frac{3}{4} \right) - \frac{RT_k}{3v_k} \left\{ 2 + 12\alpha_1 \left(\frac{b}{v_k} \right)^2 + 20\alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3 \right\}.$$

Odtud upravením obdržíme tyto dvě rovnice

$$\frac{1}{3} \frac{Rk}{v_k^2 T_k} \left(\frac{27}{8} M_1 - M_2 \right) - 2p_k + \frac{RT_k}{v_k} \left\{ 1 - \alpha_1 \left(\frac{b}{v_k} \right)^2 - 2\alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3 \right\} = 0, \quad (19)$$

$$\frac{1}{3} \frac{Rk}{v_k^2 T_k} \left(\frac{27}{8} M_1 - M_2 \right) + \frac{RT_k}{v_k} \left\{ \frac{1}{3} - \alpha_1 \left(\frac{b}{v_k} \right)^2 - \frac{8}{3} \alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3 \right\} = 0. \quad (20)$$

Odečtením druhé z těchto rovnic od první je

$$\frac{RT_k}{v_k p_k} \cdot \left[1 + \alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3 \right] = 3. \quad (21)$$

Podobně v rovnicích (16), (17) a (18) jsou koeficienty u $\frac{27}{8} M_1 - M_2$ a $\alpha_1 \left(\frac{b}{v_k} \right)^2$ v poměru 1:3:-12. Proto musí býti

$$\begin{aligned} 3 \left[p_k + \frac{\alpha_{11} N^2}{v_k^2} + \frac{1}{2} \frac{Rk}{v_k^2 T_k} - \frac{RT_k}{v_k} \left\{ 1 + \frac{b}{v_k} + \alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3 \right\} \right] &= \\ &= \frac{2\alpha_{11} N^2}{v_k^2} + \frac{Rk}{v_k^2 T_k} - \frac{RT_k}{v_k} \left\{ 1 + 2 \frac{b}{v_k} + 4\alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3 \right\} = \\ &= \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_{11} N^2}{v_k^2} + \frac{3}{4} \frac{Rk}{v_k^2 T_k} - \frac{RT_k}{4v_k} \left\{ 2 + 6 \frac{b}{v_k} + 20\alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3 \right\}. \end{aligned}$$

Upravením obdržíme tyto dvě rovnice

$$\frac{\alpha_{11} N^2}{v_k^2} + \frac{1}{2} \frac{Rk}{v_k^2 T_k} + 3p_k - \frac{RT_k}{v_k} \left\{ 2 + \frac{b}{v_k} - \alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3 \right\} = 0, \quad (22)$$

$$\frac{\alpha_{11} N^2}{v_k^2} + \frac{1}{2} \frac{Rk}{v_k^2 T_k} - \frac{RT_k}{v_k} \left\{ 1 + \frac{b}{v_k} - 2\alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3 \right\} = 0. \quad (23)$$

Odečtením druhé z těchto rovnic od první je zase

$$RT_k \left[1 + \alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3 \right] = 3,$$

což je důkazem, že rovnice (16), (17) a (18) nejsou ve sporu, neboť bylo by možno, že bychom přišli ke sporu, poněvadž při odvozování naší rovnice vyšli jsme z rovnice van der Waalsovy, která vlastně při určování konstant z kritických hodnot vede ke sporu, neboť pro výraz $\frac{RT_k}{p_k v_k}$ dospívá ke dvěma různým hodnotám.

Dosadíme-li nyní do rovnice (20) a (23) za $\alpha_2 \left(\frac{b}{v_k} \right)^3$ z rovnice (21), dostaneme

$$\frac{1}{3} \frac{Rk}{p_k v_k^2 T_k} \left(\frac{27}{8} M_1 - M_2 \right) + \frac{RT_k}{p_k v_k} \left[3 - \alpha_1 \left(\frac{b}{v_k} \right)^2 \right] - 8 = 0, \quad (25)$$

$$\frac{\alpha_1 N^2}{p_k v_k^2} + \frac{1}{2} \frac{Rk}{p_k v_k^2 T_k} - \frac{RT_k}{p_k v_k} \left(3 + \frac{b}{v_k} \right) + 6 = 0. \quad (26)$$

Z rovnice (25) odvodíme nejprve jeden již dříve empiricky nalezený vztah. Zanedbáme-li $\alpha_1 \left(\frac{b}{v_k} \right)^2$ proti 3, obdrží rovnice (25) tvar

$$\frac{k}{v_k T_k^2} \left[\frac{27}{8} M_1 - M_2 \right] = \frac{24}{RT_k} - 9. \quad (27)$$

Faktor $\frac{k}{T_k^2 v_k}$ značí stupeň asociace v kritickém bodě. Dá se čekat, že asociace v tomto korrespondujícím bodě bude tím větší, čím v něm bude větší potenciální energie plynu, která při platnosti rovnice van der Waalsovy je úměrna výrazu

$$\frac{a}{Rv_k} = \frac{a}{3bR} = T_k.$$

Nazveme-li faktor úměrnosti 3λ , dostaneme

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3 - \lambda T_k \left(M_2 - \frac{27}{8} M_1 \right)}.$$

Druhý člen ve jmenovateli pravé strany je veličina malá, pročež máme dále

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3} (1 + n T_k), \quad (28)$$

kde

$$n = \frac{z}{3} \left(M_2 - \frac{27}{8} M_1 \right).$$

Předpokládáme-li, že M_1 a M_2 jsou u všech látek stejné, je n universální konstantou. Tím jsme dospěli k rovnici (28), kterou s konstantou 3 místo $\frac{8}{3}$, empiricky již r. 1891 odvodil Guye.²²⁾

Jelikož tento vztah byl učiněn za mnohých předpokladů, dá se čekat, že bude mnoho odchylek od něho, čemuž vskutku tak je. Proto zdá se, že k určení stupně asociace lépe se hodí rovnice (26), při čemž nutno takto postupovati: Nejprve je patrné, že naše rovnice pro veliké teploty a objemy přejde v rovnici van der Waalsovou, kterou píšme ve tvaru

$$\left(p + \frac{a'_{11} \lambda^a}{v^2} \right) (v - b') = RT,$$

odkud je

$$b' = v - \frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}, \quad \alpha_{11}' N^2 = v^2 \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right].$$

Budou tedy v naší rovnici konstanty b a α_{11} určeny vztahy

$$b = \lim_{T=z, v=z} \left[v - \frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v} \right], \quad \alpha_{11} \lambda^2 = \lim_{T=z, v=z} v^2 \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right].$$

Speciálně pro isopentan tyto dvě hodnoty jsou²³⁾

$$\alpha_{11} N^2 = 5100 \times 10^3, \quad b = 3.445.$$

Jelikož pak

$$p_k v_k^2 = 1394 \times 10^3, \quad \frac{RT_k}{p_k v_k} = 3.762, \quad v_k = 4.266$$

²²⁾ Guye. C. R. 112, 1257 (1891).

²³⁾ Vogel: ZS. f. phys. Chem. 73, str. 461 a 477 (1910).

máme pro $\frac{k}{v_k T_k^2}$ rovnici

$$\frac{3372}{1394} + 1.881 \frac{k}{v_k T_k^2} - 3.762 \left(3 + \frac{3.445}{4.266} \right) + 6 = 0,$$

odkud je

$$\frac{k}{v_k T_k^2} = 3.2.$$

Hodnota tato je příliš veliká, leč ne již tak veliká, jako ta, která plyne ze směrnice funkce $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$ v bodě v_0 . Přes to užíjeme této rovnice k určení k .

Známe-li již tyto hodnoty, nutno určit ještě α_1, α_2 .

α_2 plyne z rovnice (20), α_1 určíme pak z rovnice (25).

Z rovnice (20) je patrné, že α_2 musí býti záporné, neboť u všech plynů je splněna nerovnost

$$3 < \frac{RT_k}{\rho_k v_k}.$$

To u plynů, kde vskutku asociace je malá, poukazuje k tomu, že tvar molekul není kulový, neboť tu by muselo býti $\alpha_2 = 0.2869$. Bylo by tedy nutno vypočísti koeficienty α_1, α_2 pro molekuly za supposice, že tvar jejich není kulový, nýbrž, že je to na př. ellipsoid.

Leč tato úloha je tak obtížná, že dosud na její řešení není ani pomysleno. Proto nutno koeficienty α_1, α_2 považovati za konstanty látky, které s veličinami jinými jsou určeny právě uvedenými rovnicemi.

Kdybychom předpokládali, že molekula má tvar ellipsoidu, tu je možno, že dvě molekuly po rázu se ihned od sebe nevzdálí, nýbrž, že budou následovati další rázy, což bude účinkovati jako dočasná asociace těchto dvou molekul, zvláště když k sobě budou lnouti ještě silou affinity, jejíž měrou je potenciální energie plynu, která v kritickém bodě je úměrná kritické teplotě T_k . Naopak zase je možno, že associazované molekuly budou se více lišiti od tvaru kulového než molekuly jednoduché; proto se dá také očekávati, že čím větší bude asociace, tím menší bude α_2 a tím větší poměr $\frac{RT_k}{\rho_k v_k}$.

Ku konci této kapitoly učiníme ještě jednu důležitou poznámku o naší rovnici. Vogel²⁴⁾ dospěl k empirické rovnici pro isopentan ve tvaru

$$p + 3372 \times 10^3 \rho^2 + \left[1216 \times 10^3 + 75710 \times 10^3 \frac{0.166 - \rho}{1 + C\rho^9} \right] \cdot \rho^2 T \int_T^{\infty} \frac{e^{-bT^4}}{T^2} dT = \frac{R}{M} \cdot T \cdot \rho \frac{1 + 6.631 \rho^{1.2}}{1 - 2.113 \rho^{3.2}}, \quad (29)$$

ze které je patrné, že pro veliké objemy nepřechází v rovnici van der Waalovu, nýbrž v rovnici, kde koeficient a je funkci teploty T ; a teprve pro velmi vysoké teploty přechází v rovnici van der Waalovu. Totéž plyne z rovnice (4), která pro veliké objemy přechází v rovnici

$$p + \frac{\alpha_{11} N^2}{v^2} + \frac{1}{2} \frac{Rk}{v^2 T} = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{h}{v} \right). \quad (30)$$

Tuto shodu s výsledky měření nevykazuje žádná jiná až dosud theoreticky odvozená rovnice stavojevná.

IV. Tvar charakteristické křivky Jouleovy dle naší rovnice.

Schames²⁵⁾ nazývá charakteristickými křivkami takové křivky, na nichž určité vlastnosti ideálních plynů jsou splněny. Jest to zákon Boyleův, Gay-Lussacův a Jouleův. Tím dostává křivku Boyleovu, Gay-Lussacovu a Jouleovu. Rovnice prvních dvou křivek lze odvodit z rovnice van der Waalovy, a srovnáním s empirickými hodnotami²⁶⁾ je patrné, že rovnice van der Waalova aspoň tvar těchto křivek dosti dobře určuje.

Jinak je tomu s křivkou Jouleovou. Ta za supposice zákona van der Waalova nemůže existovati. Také vskutku Schames²⁷⁾ dříve existenci této křivky popíral, až výsledky měření Bridgmanových²⁸⁾ dokázaly existenci této křivky. My ukážeme, že z naší rovnice stavojevné možno odvodit rovnici Jouleovy křivky. Ta bude míti poněkud jiný průběh, než jaký Schames²⁹⁾ určil.

²⁴⁾ Vogel: ZS. f. phys. Chem. 73, 477 (1910).

²⁵⁾ Schames: Ann. der Phys. 57, str. 322, 1918.

²⁶⁾ Schames: Phys. ZS. 18, str. 30, 1917.

²⁷⁾ Schames: Elster und Geitel-Festschrift, str. 287.

²⁸⁾ Bridgman: Proc. Amer. Acad. XLIX. Boston, 1913.

²⁹⁾ Schames: Ann. der Phys. 57, str. 329, 1918.

Jouleova křivka, je křivka splňující rovnici

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}. \quad (31)$$

Derivací rovnice (4) dostaneme

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = & \frac{R}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right) + \frac{2}{3} \frac{k R v_k}{v^3 T^3} \left[\frac{27}{8} T_k \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 2\right) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} T \left(\frac{\beta_{12}}{\beta_1} - \frac{3}{2}\right) + \frac{3}{4} \frac{T v}{v_k} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{v_k}{v}\right) \right]. \end{aligned}$$

Za výraz $\frac{R}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right)$ dosadíme z původní rovnice (4).

Tím po upravení obdržíme

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = & \frac{1}{T} \left[p + \frac{a}{v^2}\right] + \frac{k R v_k}{v^3 T^3} \left[\frac{27}{8} T_k \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 2\right) - \right. \\ & \left. - \frac{2}{3} T \left(\frac{\beta_{12}}{\beta_1} - \frac{3}{2}\right) + \frac{T v}{v_k} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{v_k}{v}\right) \right]. \end{aligned}$$

Má-li tato rovnice splňovati podmínku (31), musí býti

$$\begin{aligned} \frac{1}{2T} \left\{ a + \frac{k R v_k}{v T^2} \left[\frac{27}{8} T \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 2\right) - \frac{2}{3} T \left(\frac{\beta_{12}}{\beta_1} - \frac{3}{2}\right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{T v}{v_k} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{v_k}{v}\right) \right] \right\} = 0 \quad (32) \end{aligned}$$

Nejprve budeme předpokládati, že výraz v prolamované závorce je roven nulle.

Mimo tuto rovnici musí však býti splněna ještě rovnice stavojevná (4). Jelikož však jde pouze o jakýsi korekční člen, užijeme místo ní rovnice van der Waalsovy. Vyloučením pak teploty T z těchto dvou rovnic dostaneme

$$\begin{aligned} \left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = & R \left[\frac{k R v_k}{a v^2} \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{\beta_{12}}{\beta_1} - \frac{3}{2}\right) - \frac{v}{v_k} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{v_k}{v}\right) \right\} \right. \\ & \left. \pm \sqrt{\left(\frac{k R v_k}{2 a v}\right)^2 \cdot \left\{ \frac{2}{3} \left(\frac{\beta_{12}}{\beta_1} - \frac{3}{2}\right) - \frac{v}{v_k} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{v_k}{v}\right) \right\}^2 - \frac{k R v_k}{a v} \frac{27}{8} T_k \left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} - 2\right)} \right]. \end{aligned}$$

Jelikož výraz pod odmocninou je kladný, neboť první člen je čtverec, druhý pak je kladný, poněvadž $\alpha_{12} < 2\alpha_{11}$, a dále, je-

likož člen v prolamované závorce je záporný, nemá záporné znaménko před odmocninou významu. Tím máme

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{kRv_k}{2av} \left\{ \frac{2\beta_{12}}{3\beta_1} - \frac{v}{v_k} - \frac{4}{3} \right\} \cdot \left\{ 1 - \sqrt{1 + \frac{\frac{kRv_k}{av} \cdot \frac{27}{8} T_k \left(2 - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}\right)}{\left(\frac{kRv_k}{2av}\right)^2 \left\{ \frac{2}{3} \frac{\beta_{12}}{\beta_1} - \frac{v}{v_k} - \frac{4}{3} \right\}^2}} \right\}.$$

Omezíme-li se na případ velmi velikého v , stává se druhý člen pod odmocninou malým. Proto možno rozvésti výraz pod odmocninou v konvergentní řadu, z níž podržíme pouze první člen, čímž máme

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k \frac{27}{8} \frac{T_k \left(2 - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}\right)}{\frac{4}{3} + \frac{v}{v_k} - \frac{2}{3} \frac{\beta_{12}}{\beta_1}}.$$

Zavedeme-li sem redukované hodnoty

$$v = 2br, \quad p = \frac{a}{27b^2} \cdot \pi, \quad T = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \Gamma,$$

dostaneme

$$\left(\frac{a}{27b^2} \pi + \frac{a}{9b^2v^2}\right) b(3r - 1) = \frac{\frac{a}{b} \left(2 - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}\right)}{\frac{4}{3} + \frac{1}{\delta} - \frac{2}{3} \frac{\beta_{12}}{\beta_1}}.$$

Po upravení je

$$\frac{1}{27} \left(\pi + \frac{3}{r^2}\right) (3r - 1) = \frac{2 - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}}{\frac{4}{3} + \frac{1}{\delta} - \frac{2}{3} \frac{\beta_{12}}{\beta_1}},$$

odkud

$$\pi r = \frac{27 \left(2 - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}\right)}{\frac{4}{3} + \frac{1}{\delta} - \frac{2}{3} \frac{\beta_{12}}{\beta_1}} \cdot \frac{1}{3 - \delta} - 3\delta. \quad (33)$$

Dle měření Bridgmanových čtyři body této křivky jsou patrný na diagramu u Schamese.³⁰⁾

³⁰⁾ Schames: Ann. der Phys. 57, str. 329, 1918.

Nejprve nutno poznamenati, že jeho theoreticky konstruovaná křivka se značně liší od naší, která je rovnicí (33) dána. To je pochopitelné, neboť Schames kreslí svou křivku bez nějakých zvláštních důkazů, při čemž je mu východiskem jediná měřená hodnota pro vodík, o jejíž správnosti však na jiném místě silně pochyboval.³¹⁾ My užijeme pouze čtyř jím naznačených bodů pro aethylaether.

Ty vskutku poukazují na asymptotu funkce πv , leč ne však pro $\delta = 3 \cdot 0$, nýbrž asi pro $\delta = 3 \cdot 8$. To je pochopitelné, poněvadž jsme již velmi daleko od oblasti platnosti rovnice van der Waalsovy, která činí předpoklad, že vlastní objem molekul je třetina objemu kritického, kterýžto předpoklad existencí bodu $\delta = 3 \cdot 5$ je vlastně vyvrácen. Proto píšeme rovnici (33) pro aethylaether empiricky

$$\pi v = \frac{27 (2 - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}})}{\frac{4}{3} + \frac{1}{\delta} - \frac{2}{3} \frac{\beta_{12}}{\beta_1}} \cdot \frac{1}{3 \cdot 8 - \delta} - 3\delta.$$

Z této rovnice ná základě měřených hodnot zkusme, zda veličiny $2 - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}$ a $\frac{\beta_{12}}{\beta_1}$ vyhovují tomu, co jsme o nich řekli na straně 12. Nejprve pro určení hranic pro tyto veličiny uvedu již zmíněný výsledek práce van der Laara³²⁾.

Ten ukázal, že při sloučeninách chemických platí pro veličiny rovnice van der Waalsovy

$$\sqrt{a_{st}} = \Sigma \sqrt{a_{ij}}, \quad b_{st} = \Sigma b_{ij},$$

kde zkratky značí sloučeninu a látku jednoduchou. Kdyby tedy associované molekuly byly sloučeninou, bylo by

$$\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} = \sqrt{2}, \quad \frac{\beta_{12}}{\beta_1} = \frac{(\sqrt{2} + 1)^3}{2^3} = 1 \cdot 13^3.$$

Když však nejde o sloučeninu, nebudou se jistě síly od molekul navzájem tak nasycovati a objemy budou větší, čímž také budou větší poměry

$$\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}, \quad \frac{\beta_{12}}{\beta_1}.$$

³¹⁾ Schames: Elstel und Geitel Festschrift, 1915, str. 301.

³²⁾ Van der Laar: Versl. K. Ak. van Wet. 24, str. 1284 (1915).

Dá se proto očekávat, že budou splněny nerovnosti

$$\sqrt{2} < \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} < 2, 1 \cdot 13^3 < \frac{\beta_{12}}{\beta_1}.$$

Ze Schamesova diagrammu je patrna tato hodnota

$$\partial = 3 \cdot 5, \pi v = 49 \cdot 5.$$

Tím z rovnice dostaneme

$$2 - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}} = \frac{20}{27} \left(\frac{4}{3} - \frac{2}{3} \frac{\beta_{12}}{\beta_1} + \frac{1}{3 \cdot 5} \right).$$

Na str. 12. jsme řekli, že je přibližně $\alpha_{12} = 2\alpha_{11}$, proto musí být také přibližně

$$\frac{4}{3} - \frac{2}{3} \frac{\beta_{12}}{\beta_1} + \frac{1}{3 \cdot 5} = 0,$$

z čehož

$$\frac{\beta_{12}}{\beta_1} = 2 \cdot 5.$$

Shoda s hodnotou 3·3 vypočítanou na str. 12. je vzhledem k tomu, že jsme již daleko od oblasti platnosti rovnice van der Waalsovy, jakož i vzhledem k tomu, že aethylaether je silně asociován, dosti dobrá.

Zajímavá je při tom ještě ta okolnost, že konstanta k z rovnice pro křivku πv v tomto případě úplně vymizela. Zdálo by se snad proto, že vlastně křivky Jouleovy by měly být nezávislé na asociaci a plynouti již z rovnice van der Waalsovy, což pravda není.

Leč tato neshoda má příčinu v tom, poněvadž supponujeme, že k je tak veliké, že závorka v rovnici (32) je skutečně rovna nulle.

Dále z rovnice (32) plyne, že Jouleova křivka existuje, je-li

$$\frac{1}{v^2 T} = 0,$$

tedy pro velmi velké objemy a teploty. To však je samozřejmo, neboť tehdy plyn se řídí zákonem ideálních plynů.

(Z ústavu pro theoretickou fysiku čes. university Karlovy.)

Sur l'équation d'état des gaz et des liquides faiblement associés.

Par Phil. Dr. Charles Teige à Prague.

(Sommaire.)

La déduction de l'équation de van der Waals se fait sous la supposition que dans un gaz le nombre de points où trois molécules se choquent à la fois est négligeable vis à vis du nombre de points où ne participent à un choc que deux molécules. Cette supposition n'est juste que dans le cas des gaz raréfiés sous une haute température. Si la température est basse, il se forme dans les gaz et surtout dans les liquides par la force d'affinité moléculaire des complexes binaires des molécules, et des chocs entre ces molécules doubles et molécules simples prennent place. Pour éviter alors la supposition citée plus haut sur le nombre de points où trois molécules se choquent ou plus généralement arrivent à se trouver simultanément l'une près de l'autre, nous regarderons le gaz comme un mélange de simples molécules et de molécules doubles.

Nous arrivâmes en supposant que le quotient du nombre de molécules doubles par le nombre de molécules simples est si petit que l'on peut négliger son carré, à une nouvelle équation d'état. (No. 4).

L'exactitude de cette équation qui est voisine aux équations empiriques des MM. Wohl et Reinganum est prouvée par les raisons suivantes :

D'abord cette équation traduit les propriétés de la fonction $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)$ dans un domaine donné à un tel point d'accord avec les résultats de la mesure que ne le fait aucune autre équation d'état soit-elle déduite empiriquement ou théoriquement.

De plus elle se transforme pour de grands volumes en une telle équation de van der Waals où la constante a est fonction de la température T (voir No. 30), ce qui est en accord parfait avec l'équation empirique de M. Reinganum pour l'isopentane.

Enfin on peut déduire de cette équation pour les grandeurs critiques la relation

$$\frac{RT_c}{p_c v_c} = c_1 (1 + nT_c) \quad (23)$$

qui a été trouvée empiriquement par M. Guye déjà en 1891. Dans cette relation c_1 et n représentent des constantes universelles.

Quant à la grandeur et l'énergie potentielle des molécules doubles, une comparaison avec les résultats des mesures fait voir que le rayon d'une molécule double est sensiblement le double du rayon de la molécule simple et que une molécule double livre à l'énergie potentielle du gaz autant que deux molécules simples. Cela montre que ces doubles molécules là sont des couples de molécules qui s'y trouvent librement l'une auprès de l'autre.

La forme de la courbe caractéristique de Joule (No. 33) fondée sur l'équation d'état est représentée à la fin de ce travail.

Příklad funkce spojitě nemající v žádném bodě derivace.

Napsal K. Petr.

První příklad funkce spojitě nemající v žádném bodě derivace podal, jak známo, *Weierstrass* ve svých přednáškách (počínaje rokem 1861). Po prve uveřejněn byl od *P. du Bois-Reymonda* v *Journal für r. u. a. Math.*, sv. 79. str. 29 (roku 1875) a od té doby jest často vykládán v učebnicích počtu infinitesimálního. Pokládán jest obyčejně za nejjednodušší z četných od té doby uveřejněných příkladů,*) jak ku př. výslovně praví *N. Nielsen* **).

G. Peano uveřejnil v *Math. Annalen*, sv. 36 (r. 1890) práci (Sur une courbe, qui remplit toute une aire plane), ve které ukazuje, že existují křivky o rovnici

$$x = f(t), \quad y = g(t),$$

*) Jsou to zejména práce: *Schwarz* (Beispiel einer stetigen, nicht differentierbaren Funktion z r. 1873), *Darboux* (Annales de l'Ecole normale, t. 4., 1875, str. 57.- 112.), *Dini*, Fondamenti per la teoria di funzioni di variabili reali, r. 1878, str. 147 a násl.), *Lerch* (Journal für r. u. a. Math. sv. 103., str. 126.—138., r. 1888).

***) V *Elemente der Funktionentheorie* (z r. 1911) praví doslovně na str. 101. citovaný spisovatel: Das erste vollständig behandelte und gewisz auch das einfachste Beispiel solcher Funktionen verdankt man *Weierstrass*