

Al. Wangler

Stavová rovnice. [I.]

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 55 (1926), No. 3, 283--302

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/124047>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1926

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>

Stavová rovnice.

Referuje dr. Al. Wangler.

Úvod.

(Pojem stavové rovnice termické a kalorické, empirické a teoretické.
Rozvrh výkladu. Literatura.)

Rovnovážný stav určité látky (soustavy o jedné komponentě) jest určen — vyloučíme-li vlivy gravitační, elektrické a magnetické — teplotou (t), tlakem (p) a hustotou (h) nebo její převrácenou hodnotou specifickým objemem ($v = 1/h$). Z těchto veličin jsou jen 2 nezávisle proměnné; skutečnost, že třetí jest jejich funkcí, nazýváme matematicky buď implicitně rovnicí tvaru

$$F(p, v, t) = 0, \quad (1)$$

nebo explicitně ve tvaru

$$p = f(v, t), \quad (2)$$

zvolíme-li, jak je zvykem, za nezávisle proměnné v a t , a říkáme, že pro každou látku existuje její stavová¹⁾ rovnice (1) resp. (2).

Úkolem, naléztí analytické vyjádření této funkcionální závislosti, zabývá se věda intensivně po více než půl století a dosud je otázka stavové rovnice denním problémem teoretické i praktické fyziky i chemie. Lze sledovati 2 hlavní podstatně různé směry: 1. empirický, 2. teoretický.

1. V jistých mezích tlakových a tepelných lze experimentálně určenou závislost (2) vždy vyjádřiti nějakou jednoduchou funkcí empirickou (na př. potenční řadou) s přesností, odpovídající přesnosti měření. Empirický vzorec platí ovšem jen v oboru, jemuž byl přizpůsoben, a má pouze cenu funkce interpolační. Pro různé stavy téže látky možno takto naléztí empirické vzorce různé — buď hodnotou konstant, nebo i tvarem. (Na př. jiný pro plynné skupenství za malých tlaků a vysokých teplot, jiný pro stlačenou kapalinu.) Podaří-li se však naléztí analytickou funkci, která s dostatečnou přesností vyjadřuje všechny jednotlivé experimentální výsledky různých oborů, získá se empirická stavová rovnice této látky.

Empirická stavová rovnice má praktickou cenu jednak pro srovnávání teorie s pozorováním, jednak pro porovnání různých látek. Pro tento účel jsou zvláště výhodné empirické rovnice, které pro

1) Též stavovějná, podle dosud užívané staré terminologie.

řadu látek jsou téhož tvaru, liší se jen různými hodnotami konstant (individuálními parametry); na př. stejné mocninové řady jen s různými koeficienty u různých látek.²⁾

2. Při teoretickém odvozování stavovské rovnice vychází se ze kladní představy o atomickém a molekulovém složení látky a z obecných zákonů mechanických. Přesné matematické odvození je proveditelné jen za zjednodušujících předpokladů, platných s dostatečnou přesností jen po jistý obor. Na př. jen pro malé hustoty lze zanedbat vlastní objem molekul plynu a jejich vzájemnou přitažlivost («ideální plyn»). Stavová rovnice, takto odvozená, souhlasí s experimentem ovšem jen pro omezený obor. (Stavová rovnice ideálních plynů jen pro málo stlačené plyny.) Jedná-li se však o to, odvoditi stavovou rovnici, platnou v širokém rozsahu — konečným, dosud nedosaženým cílem je rovnice, obsahující všechny možné stavy látky — nutno přihlížeti i ke vlivům, které se přesnému matematickému zpracování dosud vymykají. Tu nezbývá, než vyloučiti neproveditelné detailní výpočty zavedením další, nové představy, která vystihuje přímo úhrnný účinek těchto vlivů. Její oprávněnost může potvrditi jen souhlas výsledku s experimentální zkušeností — a obráceně ovšem: známá experimentální fakta, jevící ve svém souhrnu určité pravidelnosti a analogie, dávají tušiti³⁾ teoreticky hledaný výsledek a napovídají zjednodušující představu, která vlastně znamená přeskočení neproveditelného počtu. Vývoj postupuje k co možná nejdůslednějšímu a nejjemnějšímu zpracování základních představ, které zpětným působením dosavadních výsledků se vytřibují.

Rovnice (1) resp. (2) nazývá se často termickou na rozdíl od kalorické rovnice, která vyjadřuje závislost některé kalorické veličiny (na př. latentního tepla, specifického tepla, rozdílu vnitřní energie, entropie). Kombinováním⁴⁾ rovnice termické s kalorickými vzorci a termodynamickými větami je dána řada možností zkoušeti důsledky teoretické stavové rovnice a přesvědčiti se takto o přípustnosti základních představ i učiněných zjednodušujících předpokladů.

Aby se čtenář seznámil s problémy stavové rovnice tak, jak vznikaly, byly a jsou řešeny, zvolil jsem pro tuto informační práci tento postup:

Nejdříve uvedu v přehledu a účelném výběru experimentální výsledky, týkající se fluidního stavu (plynné a kapalné

²⁾ Názor Kamierling Onnesův: Encyklopädie der mathem. Wissenschaften. V. 10., str. 639. Leipzig 1912.

³⁾ L. Boltzmann: Vorlesungen über die Gastheorie. II., str. 154. Leipzig 1898.

⁴⁾ Ze známé závislosti jedné — kterékoliv — kalorické veličiny na teplotě a z termické stavové rovnice lze odvoditi termodynamicky vzorec pro kteroukoli jinou kalorickou veličinu. Encykl. der mathem. Wissensch. V. 10., str. 801.

skupenství) normálních látek, který jak experimentálně, tak teoreticky je nejpracovanější. Při tom upozorním, které společné pravidelnosti se v jistých oborech jeví a jak kvalitativně stejné vlastnosti u různých látek kvantitativně různě vystupují, aby vyniklo všechno to charakteristické, co stavová rovnice nutně musí reprodukovati. Omezím se jen na to, co jest k celkovému obrazu nutné; o jednotlivostech se zmíním až při zkouškách důsledků některé stavové rovnice. (I.)

Dále naznačím, jak tyto experimentální zkušenosti působily na vznik teoretických předpokladů (základních i odvození zjednodušujících), zvláště, jak vedly k rovnici van der Waalsově, v níž došly nejdříve kvalitativně správného vystižení. K tomu připojím srovnání kvantitativní a zkoušky důsledků kalorických. (II.)

Pak proberu pokusy docílití lepšího souhlasu kvantitativního, buď zdokonalením teorie nebo jen empirickou opravou van der Waalsovy rovnice a konečně jiné rovnice s van der Waalsovou nesusouvisející, zvláště ryze empirické. (III.) Ke konci uvedu různé významnější věci, na které v souvislosti dřívějšího výkladu nebylo příležitosti upozorniti (na př. rovnice skupenství tuhého). (IV.)

Rozsah práce nedovoluje zabývatí se příliš detaily. Namnoze bude nutno spokojiti se tím, že bude vyloženo jádro věci a naznačeno, kde čtenář nalezne podrobnosti. Učiním tak vždy v prvé řadě poukazem na některou z následujících monografií, které lze doporučiti k dalšímu studiu:

A. J. P. Kuenen: Die Zustandsgleichung. Braunschweig, Vieweg, 1907.

B. J. P. Kuenen: Die Eigenschaften der Gase, kinetische Theorie, Zustandsgleichung. Leipzig, Akadem. Verlagsges. 1919.

C. H. Kamerlingh Onnes a W. H. Keesom: Die Zustandsgleichung (Encykl. der mathem. Wissenschaften, Art. V. 10.). Leipzig, Teubner, 1912.

V novější české literatuře o stavové rovnici a otázkách příbuzných jedná

D. Jiří Baborovský: Theoretická a fyzikální chemie. Praha, Chemická společnost, 1919.

Tyto prameny citovati budu stručně *A*, *B*, *C* nebo *D* str. . . . I jinak budu kromě původní publikace uváděti podle možnosti snadno přístupné kompendium, v němž lze podrobnosti naléztí.

I. Část experimentální.

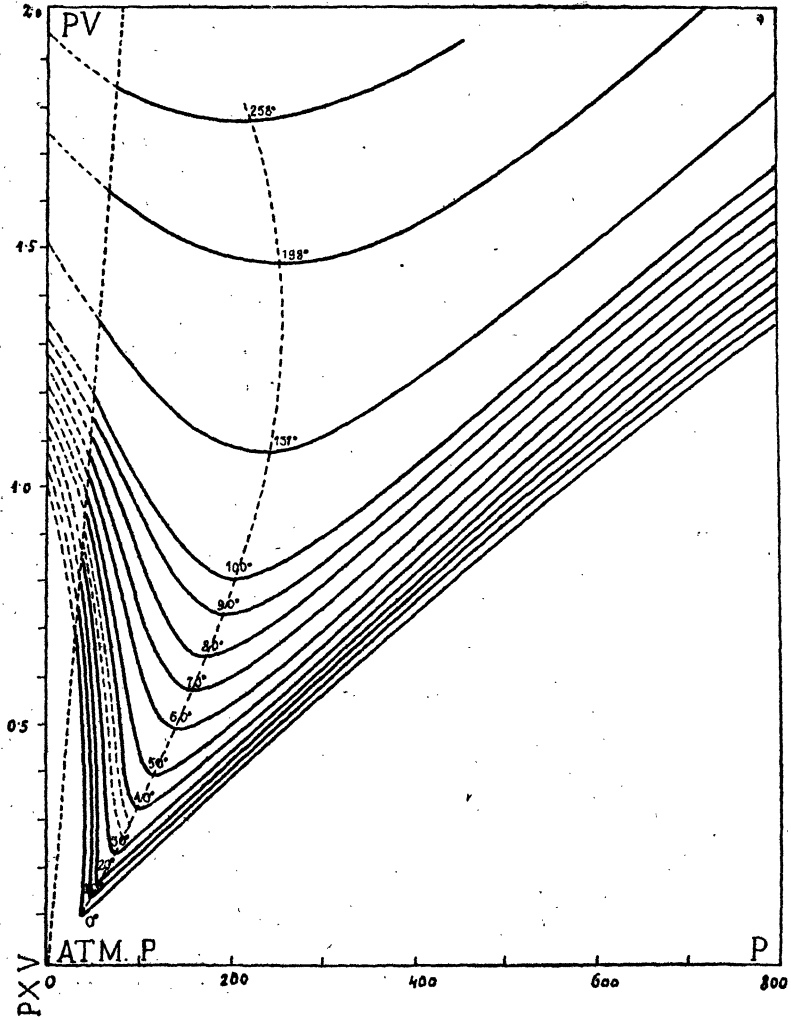
(Odchyly od zákona Boyle-Mariotteova a Gay-Lussacova. Jednotky. Diagramy p v , p a p , v . Kritický stav. Kontinuita skupenství plynného a kapalného. Souhlasné stavy. Plocha p , v , T .)

1. Boyle (r. 1662) a Mariotte (r. 1679) dospěli na základě svých pokusů s plyny za mírných tlaků nezávisle k zákonu podle

nich nazvanému

$$(pv)_t = \text{konst.}^5) \quad (3)$$

Hodnota konstanty závisí jednak na jednotkách, v nichž je p a v měřeno, jednak na teplotě.



Obr. 1.

⁵⁾ Indexem k závorce připojeným vyjadřujeme, která z veličin p , v , t je konstantní. Zvyk ten se zachovává i u značky pro parciální derivaci a píše se $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t$ místo $\partial p/\partial v$.

Tlak se nejčastěji udává v atmosférách. Normální (internacionální) atmosférou stanovilo Comité International des Poids et Mesures r. 1887 tlak 760 mm vysokého sloupce rtuti o normální hustotě 13·59593 a při normálním zrychlení tíže 980·665 cm/sec^2 .⁶⁾ Jindy uvádí se tlak prostě v mm nebo v m Hg. Užívání absolutní jednotky v soustavě CGS se dosud nevžilo. Byl pro ni navržen název barye; 1 norm. atm. = 1·01321 × 10⁶ barye = 1·01321 megabarye.⁷⁾

Objem udává se buď specifický (t. j. objem 1 g) nebo molekulární (t. j. objem 1 grammolekuly), anebo relativní. Relativním objemem, jenž je zvláště vhodný pro plyny, rozumí se poměr určitého objemu k objemu stejného množství téže látky za tlaku 1 atm. a teploty 0° C, který sluje normálním.⁸⁾

Budeme důsledně označovati písmenou p tlak v atm. a písmenou v objem relativní. (Pokud různé autoři udávají experimentální výsledky v jiných jednotkách, bude to výslovně vytkeno, po případě budou jejich číselné údaje přepočítány.) V těchto jednotkách tedy konstanta rovnice (3) pro teplotu 0° C — kteréhokoliv plynu, nezávisle na jeho množství — je rovna 1.

2. Pokusy Nattererovy (z r. 1844) s plyny velmi stlačenými (až 3600 atm.) ukázaly nápadnou odchylku od zákona Boyle-Mariotteova za vyšších tlaků, přesnější pokusy Regnaultovy (z r. 1847) i za tlaků mírných. (Stlačitelnost většiny plynů byla nalezena větší, než jaká plyne z (3).) Zvláště důležitými jsou Amagatovy⁹⁾ pokusy se silně stlačenými plyny H₂, O₂, N₂, C₂H₄ a vzduchem, které dosud jsou nejrozsáhlejšími toho druhu. Amagat, aby ukázal, jak se plyny odchylují od zákona Boyle-Mariotteova, znázornil graficky závislost součinu pv na tlaku p (>diagram pv , p « nebo Amagatův). Kdyby platil tento zákon přesně, byly by tu isotermy přímkami rovnoběžnými s osou p ; ve skutečnosti však isotermy v Amagatově diagramu — v obr. č. 1., jsou narýsovány pro CO₂ — nejprve se stoupajícím tlakem klesají až k určitému minimu a pak stoupají, za velkých tlaků téměř přímočaře. Jen u vodíku za teploty 0° C a vyšších stoupá hodnota součinu pv hned od počátku. Je tedy stlačitelnost většiny plynů za obyčejných tlaků a teplot (0°—200° C) větší než plyne z (3), za velkých tlaků však již nepatrná. (Konstantnímu objemu odpovídá v diagramu pv , p patrně přímka, ježto $pv/p = v$). Toliko v okolí bodu, v němž $(pv)_t$ dosahuje minima, platí v prvním přiblížení $(pv)_t = konst.$ (t. j. $[\partial(pv)/\partial p]_t = 0$).

Tento bod se proto nazývá Boyleovým a křivka, spojující body Boyleovy na jednotlivých isotermách, křivkou Boyle-

⁶⁾ Jen při velmi přesných měřeních třeba místní atm. přepočítati na normální.

⁷⁾ C, str. 628.

⁸⁾ Přesněji normální reálný na rozdíl od normálního teoretického.

Viz I. 4.

⁹⁾ E. H. Amagat, Annales de chimie et de physique, 29, str. 68. (1893.)

ovou¹⁰⁾ (v obr. č. 1. přerušovaná čára). Ovšem hodnota (pv) min je menší, než ta, které se součin blíží za stálého zmenšování malého tlaku (lim (pv)). Rozdíl $\lim_{p=0} (pv) - (pv)$ min se však se stoupající teplotou zmenšuje. Ani za malých tlaků neprobíhá isoterma rovnoběžně s osou p . Sklon je však malý a proto zákon Boyle-Mariotteův přibližně platí.

Výjimečné chování se vodíku osvětleno bylo přesnými měřeními Wróblenskiho¹¹⁾ za teplot 99·14°, 0° C, —103·55° C a —183° C. Z nich je patrné, že $\lim_{p=0} \partial(pv)/\partial v$ klesá s klesající teplotou; za teploty —183° C objevilo se již — ačkoliv jen málo význačné — minimum. Witkovski¹²⁾ (r. 1905) našel, že za teplot ještě nižších — jak ukazuje tabulka č. 1. z jeho publikace — pv u vodíku probíhá právě tak, jako u jiných látek za teplot obyčejných (Amagatových).

Tabulka čís. 1.

Atm	0°	—77°	—104°	—147°	—183°	—190°	—205°	—212°
1	1·0000	0·7180	0·6189	0·4611	0·3283	0·3023	0·2470	0·2207
5	24	201	208	622	284	20	452	180
10	55	228	232	635	284	15	427	145
15	86	255	255	648	279	04	401	106
20	118	282	279	661	272	0·2991	373	065
25	150	309	303	674	270	84	345	029
30	181	336	327	689	270	77	321	0·1997
35	213	364	352	705	270	73	301	68
40	245	391	376	721	270	70	288	46
45	277	418	402	739	273	70	280	33
50	309	445	427	758	278	72	275	28
55	341	473	452	779	286	77	273	26
60	373	501	478	801	296	84	275	28

A obráceně; při dosti vysokých teplotách každý plyn chová se analogicky jako H₂ při 0° C. Pro každý plyn existuje teplota, nad níž $\lim_{p=0} \partial(pv)/\partial p > 0$ a pod níž $\lim_{p=0} \partial(pv)/\partial p > 0$; ta pak sluje teplota Boyleova. Příslušná k ní isoterma má minimum součinu pv na ose pv v bodě, ve kterém protíná touž osu křivka Boyle-ova. Za této teploty plyn nejlépe (tlakově nejdále) řídí se zákonem Boyle-Mariotteovým. Na př. helium podle Holborna a H. Schultze¹³⁾

¹⁰⁾ Křivkou Boyle-ovou se zabýval S. v. Wróblenski, Sitzungsberichte der Wiener Akad. 97, IIa, str. 1321 (1888).

¹¹⁾ l. c. Asi 1% vzduchu.

¹²⁾ Witkovski, Krakauer Anz. 1905, str. 105.

¹³⁾ L. Holborn a H. Schultze: Annalen d. Physik. 47, str. 1089 (1915).

za teploty 0° až 100° C chová se jako vodík, argon (podle týchž) za teploty 100° C má ještě minimum součinu $p\nu$ za tlaku asi 46 atm., avšak za teploty 150° již $p\nu$ stoupá hned od počátku a stále.

Z autorů, kteří nejnověji velmi přesně stanovili experimentálně závislost součinu $p\nu$ na velmi malém tlaku a tak určili koeficient $\lim_{p=0} \partial(p\nu)/\partial p$ za různých teplot, zasluhují zmínky: Holborn¹⁴⁾ (H₂ při 0°, 50°, 100° C), Cath a Kamerlingh Onnes¹⁵⁾ ($\lim_{p=0} \partial(p\nu)/\partial p$ pro N₂, O₂, Ne, Ar při 0°, — 10°, — 20° atd. až — 220° C), Holborn a Otto¹⁶⁾ (N₂, Ar, He při — 50°, — 100°, — 150°, — 180° C). Tito našli, že závislost koeficientu $\lim_{p=0} \partial(p\nu)/\partial p$ na teplotě dá se vyjádřiti empirickým vzorcem

$$\lim_{p=0} \frac{\partial(p\nu)}{\partial p} \cdot 10^5 = a + bT + \frac{c}{T} + \frac{e}{T^3},$$

v němž konstanty mají tyto hodnoty:

	a	b	c	e
He	87.01	— 3.81	— 18.77	—
N ₂	357.46	— 9.36	— 1044.84	— 242.53
Ar	251.00	— 2.40	— 972.00	— 345.6

U helia ještě při — 183° C jest $\lim_{p=0} \partial(p\nu)/\partial p > 0$.

Kamerlingh Onnes, vybudovatel a ředitel velké fyzikální laboratoře v Leiden, zařízení r. 1904 zvláště pro práce za velmi nízkých teplot (až — 271° C), a jeho spolupracovníci (Keesom, Crommelin a j.) užívají místo diagramu $p\nu$, p diagramu $p\nu$, h ($h = 1/\nu$). I v něm je průběh isoterem podobný jako v Amagatově. Je patrné, že za teploty Boyleovy je i $\lim_{p=0} \partial(p\nu)/\partial h = 0$. Při systematických pokusech s jedno- a dvojatomovými plyny za teplot běžných i velmi nízkých stanoví se v leidské laboratoři¹⁷⁾ i závislost tohoto koeficientu na teplotě a tak i teplota Boyleova.

Boyleova teplota CO₂ je 636° C (určili De Heen a Dwelshauvers-Dery¹⁸⁾ extrapolací Amagatových isoterem), dusíku 45° C,¹⁹⁾ vodíku — 165.72°,²⁰⁾ helia — 253°.²¹⁾

¹⁴⁾ L. Holborn: Annalen d. Physik. 63, str. 674 (1920).

¹⁵⁾ P. G. Cath a H. Kamerlingh Onnes: Communications f. th. phys. Lab. Leyden. 156 (1924).

¹⁶⁾ L. Holborn a J. Otto: Zeitschrift f. Physik. 30, str. 320 (1924).

¹⁷⁾ Práce leidské laboratoře jsou publikovány kromě v Amsterdam Akad. Versl. i ve zvláštních Communications f. th. phys. Lab. Leiden. Přehled jich a souborné výsledky jsou ve sborníku na počest Kamerlingha Onnese: »Het natuurkundig laboratorium der rijksuniversiteit te Leiden in de jaren 1904—1922.« (V dalším stručně: Sborník K. Onnese.)

¹⁸⁾ C, str. 897.

¹⁹⁾ Comm. Leiden 169 e.

²⁰⁾ Sborník K. Onnese, str. 101.

²¹⁾ Sborník K. Onnese, str. 103.

3. Jako nejstarší, málo přesná a na malé tlaky omezená měření vedla k jednoduchému zákonu isothermické komprese plynu (3), tak byla za stejných okolností nalezena nejprve jednoduchá závislost na teplotě objemu za konstantního tlaku a tlaku za konstantního objemu. Je to známý zákon Gay Lussacův z r. 1802²²⁾

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t) \quad \text{při } p = \text{konst}, \quad (4)$$

který praví, že objem plynu za konstantního tlaku roste lineárně s teplotou a že koeficient tepelné roztažnosti α je pro všechny plyny stejný. Pokud lze předpokládati současně s jeho platností i platnost zákona Boyle-Mariotteova, platí stejně i

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t) \quad \text{při } v = \text{konst}, \quad (5)$$

kde α značí koeficient tepelné rozpínivosti číselně stejný²³⁾ a $p v$ tlak, pod kterým plyn za teploty 0°C měl objem v_0 . Vztah (5) předpokládáme za přesně platný pro vodík a definujeme jím teplotu: normální²⁴⁾ (internacionální) stupnice teploty jest stupnice vodíkového teploměru s konstantním objemem, který za teploty tání ledu je pod tlakem 1000 mm Hg ($p_0 = 1.3158 \text{ atm.}$). Ponevadž druhý základní bod stupnice — normální teplota varu vody — je označen 100°C , je normální teploměrná stupnice Celsiova definována rovnicí

$$t = \left[\frac{p_t - p_0}{p_{100} - p_0} \right]_{\text{H}_2} \cdot 100.$$

Odchytky stupnice tohoto teploměru od termodynamické stupnice, která je nezávislá na teploměrné látce, mezi 0°C a 100°C (v těchto základních bodech ovšem obě splývají) jsou nepatrné (menší než 0.001° ²⁵⁾). Avšak při velmi nízkých teplotách nelze jich zanedbat. Tu je výhodný přechod k teploměru heliovému.²⁶⁾

Nutným důsledkem nepřesné platnosti zákona Boyle-Mariotteova již za malých tlaků jest, že koeficient tepelné roztažnosti α_p byl přesnými měřeními nalezen odlišný od koeficientu tepelné rozpínivosti α_v na př. u vzduchu je prvý 0.0036698 , druhý 0.0036706 . U vodíku $\alpha_p = 0.0036617$, u helia 0.0036616 ; u jiných plynů nutno vzít zřetel k závislosti α_p na tlaku a určití limitní hodnotu, již se blíží s klesajícím tlakem, která na př. u dusíku je 0.00366180 .²⁷⁾ Tak dospěl D. Berthelot²⁸⁾ k hodnotě

²²⁾ S ním současně, avšak nezávisle, našel jej Dalton, znal, avšak neuveřejnil, 15 let před tím Charles. Amontons již r. 1699 vyslovil podobný zákon o vzduchu. Viz o tom C, str. 661, pozn. 136.

²³⁾ D, str. 18 ***.

²⁴⁾ Comité International des Poids et Mesures r. 1887.

²⁵⁾ Vl. Novák, Fysika I., str. 351.

²⁶⁾ O redukci teploměrů vodíkového, dusíkového, kyslíkového, neonového a argonového na heliový a na termodynamickou stupnici viz T. G. Cath a H. Kamerling Onnes, Comm. Leiden 156 (1924).

²⁷⁾ D, str. 18.

²⁸⁾ Zeitschrift f. Elektrotechnik 10, str. 621 (1904). Viz B, str. 201.

$$\alpha = 0\ 0036618 = \frac{1}{273\cdot09},$$

keré α u všech plynů nabývá za dosti malých tlaků. Dosaďme-li tuto hodnotu za α do (4) a (5), jest

$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{t}{273\cdot09}\right) = \frac{v_0}{273\ 09} (273\cdot09 + t) \quad (4')$$

a

$$p_t = \frac{p_0}{273\cdot09} (273\cdot09 + t). \quad (5')$$

Z tohoto tvaru obou vzorců je patrna výhodnost zavedení absolutní stupnice teploty²⁹⁾ (T), v níž bod tání ledu označuje číslo 273·09, bod varu 373·09. Pak praví tyto vzorce: Za dosti malých tlaků (hustot) jest objem za stálého tlaku i tlak za stálého objemu úměrný absolutní teplotě ($T = t + 273\cdot09$). Stav plynu, v němž tato úměrnost platí, nazývá se stav Avogadrova³⁰⁾.

4. Spojením zákonů Boyle-Mariotteova a Gay-Lussacova známým způsobem dospějeme k rovnici

$$pv = \alpha p_0 v_0 \cdot T = RT, \quad (6)$$

kerá sluje stavovou rovnicí ideálních plynů a její konstanta R plynová konstanta. Platí ovšem jen jako zákon mezný (v Avogadrově stavu), právě jako (4') a (5'), z nichž vyplývá; tedy přesně psáno

$$\lim_{p=0} pv = \lim_{h=0} pv = RT. \quad (6')$$

Řada autorů³¹⁾ skutečně potvrdila, že hodnota součinu pv za velmi malých tlaků (až 0·01 mm Hg) je absolutní teplotě úměrná; odchylky, které jiní sdělovali, byly vysvětleny adsorpcí plynu na stěnách nádob.

Číselná hodnota konstanty R v (6) závisí na jednotkách, v nichž p a v vyjadřujeme, a na množství plynu. Kdyby při teplotě 0° C ještě za tlaku 1 atm. nelišila se hodnota součinu pv od $\lim_{p=0} (pv)$ 0°C, bylo by v našich jednotkách číselně

$$R = \alpha = \frac{1}{273\ 09}.$$

Poněvadž však za tlaku 1 atm. při 0° C jest již pv u většiny plynů menší (u H₂ a He větší), než $\lim_{p=0} pv$, zavádí se někdy za jednotku objemu teoretický³²⁾ normální objem (v_0') na rozdíl od

²⁹⁾ Absolutní stupnice termodynamická se též nazývá Kelvinova. Viz C, str. 630.

³⁰⁾ C, str. 629 a 744.

³¹⁾ C, str. 774 a B, str. 198 a 199.

³²⁾ První zavedl teoretický objem Sarrau: Compt. rendus 94, str. 639

reálného normálního objemu (viz I. 1. pozn. 8.). To jest objem, který by uvažované množství plynu při 0°C a 1 atm. zaujalo, kdyby za této teploty ze stavu Avogadrova bylo přesně podle zákona Boyle-Mariotteova uvedeno na tlak 1 atm. ($1 \cdot v_0' = \lim_{t=0} (pv)$).

Teoretický normální objem lze pro určité množství látky vypočítati podle zákona Avogadrova, podle něhož 1 grammolekula libovolného plynu zaujímá stejný objem. I tento zákon je jen zákon mezný. Za tlaku 1 atm. a 0°C zaujímá³³⁾ grammolekula t. j.

2·016 g H ₂	22·432 l (málo pod teplotou Boyleovou),	
28·02 » N ₂	22·410 » (nad teplotou Boyleovou),	
32·00 » O ₂	22·397 »	} pod teplotou Boyleovou.
28·004 » CO	22·402 »	
44·004 » CO ₂	22·266 »	
44·02 » N ₂ O	22·254 »	
26·016 » C ₂ H ₂	22·223 »	
64·06 » SO ₂	21·889 »	

Z experimentálně určené odchylky od zákona Boyle-Mariotteova lze extrapolací určit pro tyto látky $\lim_{p=0} pv$ a tak i v_0' ($1 \cdot v_0' = \lim_{p=0} (pv)_{0^\circ\text{C}}$) grammolekuly. Berthelot (1904)³⁴⁾ našel takto pro teoretický objem grammolekuly za normálních podmínek 22·412 l. Laar³⁴⁾ z velké řady (228) měření určuje též objem pro kyslík (jehož molekulová hmota se klade přesně = 32) na 22·416 cm³. Je tedy teoretický objem normální 1 g libovolného plynu = $22416/M$ cm³ (M molekulová hmota), čili teoretická hustota $h_0 = M/22416$.

Obráceně lze užiti vztahu $\lim_{p=0} (pv)/T = R$ ke zkoušce zákona Avogadrova.

Je-li jednotkou reálný, normální objem (v_0), jsou příslušná objemová čísla (v) k číslům (v'), která vyjadřují relativní velikost téhož objemu vzhledem k normálnímu objemu teoretickému (v_0'), v obráceném poměru těchto jednotek ($v : v' = v_0' : v_0 = h_0 : h_0'$). R je pak ku $1/273\cdot09$ ve stejném poměru a tedy

$$R : \frac{1}{273\cdot09} = h_0 : \frac{M}{22\cdot416}$$

$$R = \frac{22\cdot416}{273\cdot09} \cdot \frac{h_0}{M} = 82\cdot08 \frac{h_0}{M}.$$

Na př. pro CO₂ jest podle Berthelota³⁵⁾ $M/h_0 = 22\cdot263_5$ a tedy $R > 1/273\cdot09$ a $\lim_{p=0} (pv)_{0^\circ\text{C}} > 1$, jak ostatně patrné z obr. č. 1.; součin

³³⁾ D, str. 50, 135.

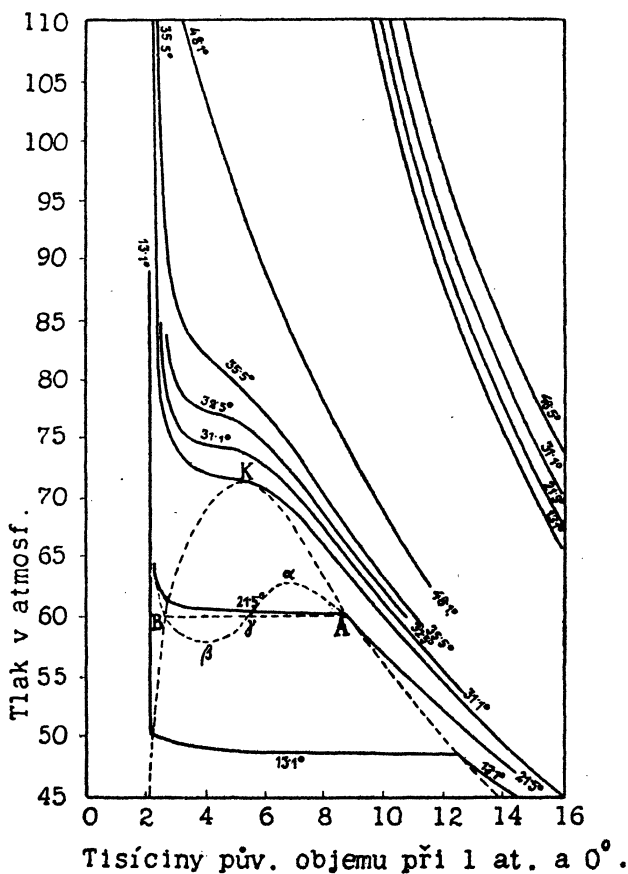
³⁴⁾ J. J. van Laar, Die Zustandgleichung, str. 9, Leipzig, Voss, 1904.

³⁵⁾ A, str. 13.

$(pv)^{0^\circ C}$ od $p=0$ do $p=1$ atm. klesá a při $p=1$ atm. podle volby jednotek jest $pv=1$.

Je-li jednotkou molekulární objem, má R hodnotu

$$R = 0.0036618 \times 22.416 = 82.08^{30}) \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{g mol}} = 0.08208 \frac{\text{liter atm}}{\text{g mol}},$$



Obr. 2.

v absolutním systému jednotek

$$R = 82.08 \times 1.01321 \times 10^6 = 83.166 \cdot 10^6 \frac{\text{Erg}}{\text{g mol}}$$

a konečně — položíme-li mechanický ekvivalent gramové kalorie

³⁰⁾ Při Berthelotově hodnotě 22.412 je $R = 82.07$.

(15° C) = 41·89 megaergů (internacionální hodnota z r. 1910 podle Nernsta³⁷⁾)

$$R = 1\,985 \frac{\text{g kal } 15^\circ}{\text{g mol}} \text{ (intern. hodnota).}$$

5. Plyny, jejichž vlastnostem jsme doposud věnovali pozornost, byly do počátku minulého století považovány za zvláštní skupinu látek, zcela odlišnou od par kapalin a tím spíše od kapalin samých. Když však po zkapalnění amoniaku (který dříve byl znám jen jako plyn) tlakem r. 1782 van Marumem,³⁸⁾ podařilo se roku 1823 Faradayovi³⁸⁾ v uzavřené nádobě se vyvinující chlor zkapalnití jeho vlastním tlakem a r. 1835 Thilorierovi³⁸⁾ stejným způsobem větší množství CO₂ a když r. 1845 Faraday³⁸⁾ zkapalnil skoro všechny tehdy známé plyny — vyjma H₂, N₂, O₂, CO, NO, CH₄ a vzduch — ochladiv je zkapalněným CO₂, bylo nutno rozlišovati plyny, které tlakem a ochlazením lze zkapalnit, a plyny permanentní.

Na druhé straně Cagniard de la Tour³⁸⁾ (1822) ukázal, že je spojitý přechod od heterogenní soustavy kapalina—pára k homogenní plynné. V zatavené rource zahřál etyléter a jeho nasycené páry na vysokou teplotu; se stoupající teplotou roste tlak nasycených par a s ním jejich hustota, avšak klesá hustota kapaliny, až konečně obě stanou se stejnými a není rozdílu mezi kapalinou a parami (meniskus zmizí).

Všechna tato známá fakta vysvětlil svými soustavnými, tepelně i tlakově rozsáhlými, pokusy s CO₂ Andrews³⁹⁾ který výsledek jejich znázornil isotermami v diagramu p, v (obr. č. 2.). V něm isotermy ideálních plynů ($p v = \text{konst.}$) byly by hyperbolami (v pravém horním rohu jsou isotermy vzduchu, který za týchž teplot je bližší stavu ideálních plynů); skutečné isotermy CO₂ za teplot pod 40° C mají průběh zcela jiný. Na př. plynný CO₂ za teploty 35·5° C až do tlaku 85 atm. je více stlačitelný než za teploty 48·1° (koeficient stlačitelnosti $\partial v / \partial p$ je v diagramu znázorněn tangentou úhlu, který svírá tečna s osou p !), za velkých tlaků je však již stlačitelnost nepatrná. Na isotermě 31·1° je inflexní bod K , v němž tečna je rovnoběžná s osou v , na isotermě 21·5° (a nižších) část odpovídající fázi plynné (v pravo od bodu A), přechází v část s osou v rovnoběžnou⁴⁰⁾ (AB) a pak v část k ose p nepatrně skloněnou; AB patrně vyznačuje stav, v němž je tlak na objemu nezávislý, t. j. rov-

³⁷⁾ Novější a přesnější hodnota ekvivalentu je 41·84 (podle Jaegera a Steinwehra). Viz Laar, l. c., str. 11.

³⁸⁾ C, str. 662.

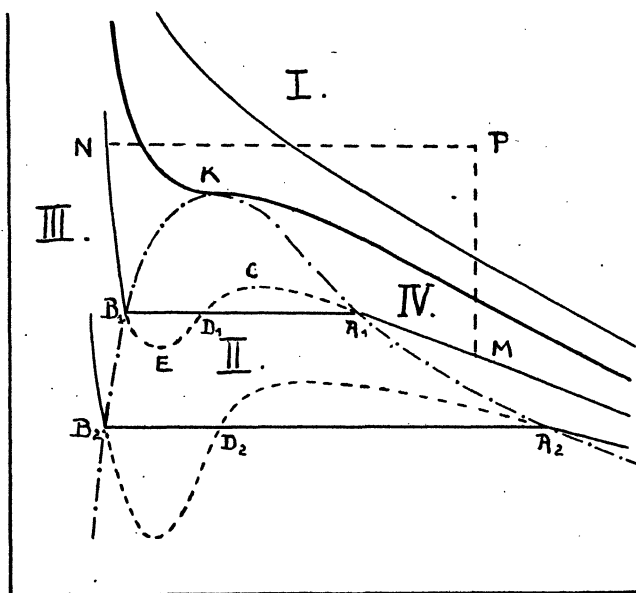
³⁹⁾ Th. Andrews, London Phil. Trans. 159 (1869) a 166 (1876). Německý překlad ve Sbírce Ostwaldových klasiků čís. 132.

⁴⁰⁾ V Andrewsově diagramu stoupá i v této části isoterma nepatrně, poněvadž jeho CO₂ obsahovalo něco přimíšeného vzduchu (viz C 664, pozn. 150). Týmž diagram podle pokusů Amagatových této chyby nemá. Isoterma probíhá tu přesně rovnoběžně a je v B ostře zlomena.

novázný stav kapaliny koexistující s nasycenými parami (heterogenní isoterma), část nad B kapalinu téměř nestlačitelnou.

Bod K sluje kritický a isoterma, na níž leží, kritická, stejně i příslušný objem a tlak. Nad teplotou kritickou existuje látka jen ve fázi plynné, pod ní každá isoterma má část heterogenní. Křivka, která prochází body AB jednotlivých isoterem a vrcholí v bodě K , sluje mezná.

Z diagramu je patrné, že plyn komprimovaný za teploty o něco vyšší než je kritická, sice jeví v různých mezích tlakových různou stlačitelnost — za velkých tlaků nepatrnou — že však jej nelze



Obr. 3.

žádným tlakem zkapalnit. Při kompresi za teploty 21.5° při dosažení tlaku 60 atm. počne CO_2 zkapalnit; za tlaku nasycených par lze úhrnný objem obou fází zmenšiti s 8.7 tisícín až na 3 tisícín, kdy vymizí úplně plynná fáze a zbyvá jen nepatrně stlačitelný kapalný CO_2 . Možno tedy CO_2 zkapalnit tlakem za teploty místnosti, poněvadž jeho kritická teplota je 31°C ; jiný plyn jen za teploty nižší, než je jeho kritická.

Meznou křivkou a kritickou isotermou dělen je diagram ve čtyři části (obr. č. 3.):

1. nad kritickou isotermou je obor »permanentního« plynu;
2. uvnitř mezní křivky je obor nasycených par (dvoufázový);

3. v levo od mezné křivky a pod kritickou isotermou je obor skupenství kapalného;

4. v pravo od mezné křivky a pod kritickou isotermou obor »nasycených« par. Tak označujeme stav, z něhož lze látku isotermickou kompresí převést v nasycené páry a kapalinu.

Z jistého bodu oboru čtvrtého (M) do bodu oboru třetího lze přejít po isotermě jen přes obor druhý, Tato cesta znázorňuje isotermickou kompresi za teploty nižší než kritické. Je však též možno dojít do téhož bodu takto: po isochoře (přímce stejného objemu) do bodu P , stejně vysoko položenému jako N , a pak po isobaře (přímce stejného tlaku) do N . (Isochorické zahřátí nenasyčených par až na tlak p_N a pak isobarické ochlazení na objem v_N .) S viditelnou změnou je spojen pouze přechod přes meznou křivku, ne však přechod přes kritickou isotermu, tedy ani přechod ze stavu »nasycených« par do stavu »permanentního« plynu, ani přechod z tohoto stavu v kapalinu za tlaku vyššího než kritického. Obecně libovolné křivce z A do B kolem K vedené odpovídá řada stavů, jimiž lze převést látku z plynného stavu do kapalného spojitě, bez viditelné změny (»neviditelně zkapalnit«). Takto Andrews došel k přesvědčení, že »stav plynný a kapalný jsou jen dvě formy jednoho skupenství, které lze spojitě v sebe převést«. Z toho důvodu užívá se pro obě tato skupenství společného označení fluidní stav.

Po Andrewsových pokusech byl na snadě názor, že »permanentní« plyny vzdorují zkapalnění proto, že mají kritické teploty nižší, než za kterých byly do té doby komprimovány. Tak van der Waals⁴¹⁾ vypočetl podle Regnaultových pokusů z odchylek isoterem v diagramu p, v od hyperbol $pv = RT$, že zkapalnění vzduchu by se podařilo při teplotě -158°C , Sarrau⁴²⁾ (1882) podle Amagatových pozorování, že kritická teplota O_2 je -105.4°C . Současně Cailletet⁴²⁾ objevil v zkapalněném etylénu, jehož bod varu je -104°C , výbornou chladicí lázeň. Wróblewski a Olszewski⁴²⁾ (1883) dosáhli rychlejším jeho odpařováním ve vakuu teploty -119°C , později až -146°C , z nichž prvá je menší než kritická O_2 , druhá než kritická N_2 ; tak se podařilo tyto plyny, vzduch a CH_4 , CO , NO zkapalnit a kapalných pak použití (obdobným způsobem jako dříve etylénu) k získání teplot mezi -164°C až -217°C (Olszewski 1890, Dewar 1893, Kamerlingh Onnes⁴²⁾ 1894). Dewar vynálezem jeho adiabatických nádob umožnil chování zkapalněných plynů v otevřených nádobách, K. Onnes zařídil stálou chladicí lázeň, udržovanou stálým vypařováním a opětným zkapalňováním (leydenská kaskáda), která umožňovala pracovat za teploty až -200°C .

⁴¹⁾ J. D. van der Waals: Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leiden 1873, II. vydání, Leipzig 1899.

⁴²⁾ C, str. 677.

Ukázalo se však, že vodík nelze zkapatnit ani za teplot, kterých bylo dosaženo vypařováním jiných, již zkapatlněných »permanenčních« plynů. O l s z e w s k é m u ⁴³⁾ (1895) se však podařilo dosáhnouti, že vodík ochlazený a silně komprimovaný při prudkém rozpětí se srazil v mlhu (»dynamické zkapatnění«), a určití tak jeho kritickou teplotu na -234.5°C (chybně). Ve větším množství kapalný vodík vyrobiti a udržeti podařilo se však teprve r. 1898, když D e w a r ⁴³⁾ zhotovil stroj obdobný známému Lindeově stroji (z r. 1896) na zkapatnění vzduchu.⁴⁴⁾ V něm silně stlačený vodík byl předchlazován tekutým vzduchem a protiproudová spirála umístěna v Dewarově dvojtěnné, evakuované a postříbené nádobě. Výrobu kapalného vodíku zdokonalil T r a v e r s ⁴⁵⁾ (1901).

Vodíková lázeň skýtala teploty -252.5°C až -259°C (bod tání H_2). K a m e r l i n g h O n n e s ⁴⁶⁾ (1906) sestrojil vodíkovou kaskádu, která trvale dávala lázeň (až na 0.01°C konstantní) velmi nízké teploty. Tu zbýval již jen jediný nezkapalněný plyn: r. 1895 R a m s a y e m ⁴⁷⁾ objevené helium. D e w a r o v y ⁴⁸⁾ (1901—1906) pokusy se silně stlačeným a na -259°C předchlazeným heliem nevedly k cíli. Také O l s z e w s k i ⁴⁹⁾ (1905), ačkoliv odhadoval nejnižší při svých pokusech dosaženou teplotu na 1.7° absol., marně se o to pokoušel. Až teprve r. 1908 podařilo se K a m e r l i n g h O n n e s o v i ve zvláštním stroji, podobném Dewarovu, zkapatnit i na -259°C přechlazené helium s použitím tlaku 60 atm. Heliovou lázní dosáhlo se teploty mezi 4° až 1.15° absolutně, jak odhaduje K. Onnes nejnižší vůbec získanou teplotu⁴⁹⁾ (r. 1911).

Za těchto velmi nízkých teplot všechny kapaliny i plyny tuhnou vyjma helium, které ještě za nejnižší teploty (1.15° absol.) i při odpařování za tlaku 0.2 mm Hg je snadno pohyblivou kapalinou. Tak se potvrdila hypotéza již Faradayem vyslovená, že všechny látky existují ve všech 3 skupenstvích. Avšak přechody dějí se u různých látek za různých podmínek.

6. Kritické veličiny $T_k, p_k, h_k (= 1/v_k)$ charakterisují látku a proto je znalost jich velmi důležitou. (Viz tab. č. 2.) Nejobtížnějším je určení kritické hustoty, které nelze provéstí přímo.⁵⁰⁾ Užívá se tu grafické metody v diagramu h, T . Za různých podkritických teplot určí se hustoty obou koexistujících fází (h_1 a h_2 ; kapaliny a nasycených par), nanášejí se jako funkce teploty a sestrojí se tak v tomto diagramu mezná křivka, která se podobá parabole.⁵¹⁾ Spojnice půlčích bodů řetiv rovnoběžných s osou h — diametr — jest

⁴³⁾ C, str. 678.

⁴⁴⁾ Podobný stroj sestrojil současně Hampson, C, str. 678, pozn. 206.

⁴⁵⁾ D, str. 112.

⁴⁶⁾ C, str. 679.

⁴⁷⁾ Před tím spektrálně na slunci Lockyerem.

⁴⁸⁾ C, str. 680.

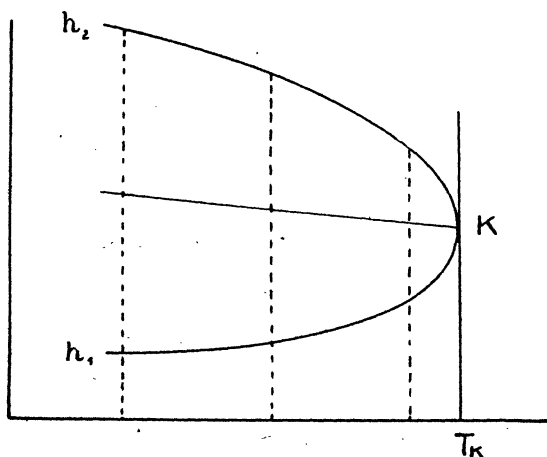
⁴⁹⁾ C, str. 681.

⁵⁰⁾ O určení p_k a T_k viz na př. D, str. 117.

⁵¹⁾ E. Mathias udává pro h_1 a h_2 empirické vzorce parabolické. Viz C,

podle Mathiasa a Cailleteta⁵²⁾ přímkou. (Viz obr. č. 4.) Prodloužením jejím až k teplotě T_k určí se h_k . Mathias-Cailletetův zákon příímého diametru potvrdil Young⁵³⁾ (1900) pro normální pentan; u jiných látek bylo však dokázáno, že se diametr v blízkosti kritického bodu ohýbá směrem dolů a že je třeba užití složitějšího extrapoláčního vzorce

$$\frac{1}{2} (h_1 + h_2) = a + bT + cT^2 \text{ po případě } i + dT^3;$$



Obr. 4.

do nejbližšího okolí kritického bodu sledoval diametr Gardosa⁵⁴⁾ u SO_2 a našel, že podle M. C.-ova zákona určená $h_k = 0.520$ jest chybná a že ji třeba nahraditi správnou $h_k = 0.513$.

7. Diagramy různých látek skýtají celkem stejný obraz, jen jakoby v různém měřítku; vhodnou volbou rozměrů lze docíliti, že isothermy různých látek se téměř kryjí. Amaga⁵⁵⁾ (1896) to dokázal prakticky tím způsobem, že diagramy různých látek promítal na tutéž desku; různým sklonem promítaných diagramů dokázal, že projekce jejich se kryly. Je patrné, že většímu nebo menšímu sklonění odpovídá větší nebo menší zmenšení rozměrů. Jinou metodou ukázal totéž Raveau⁵⁶⁾ (1897). Zmíněná transformace v určitém

str. 920, pozn. 995. Pro různé látky h a h_2 v Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab., IV. vyd. (1912), tab. 63.

⁵²⁾ C, str. 920.

⁵³⁾ S. Young Phil. Mag. (5) 50, str. 291 (1900).

⁵⁴⁾ Compt. Rendus 153, str. 257 (1911).

⁵⁵⁾ E. H. Amaga C. R. 123, str. 30 (1896); C, str. 715.

⁵⁶⁾ C. Raveau, Journal de phys. (3) 6, str. 432 (1897). Viz C 715.

poměru jest patrně totožnou s násobením souřadnic určitou konstantou. Logaritmy původních a transformovaných souřadnic liší se tedy o konstanty. Proto Raveau nakreslil na průhledné papíry diagramy různých látek, nanášeje na jednu osu $\log v$, na druhou $\log p$.

Látka	Značka	T_k	p_k	h_k	s	Pra- men
Helium . . .	He	5·25	2·26	0·066	3·13	Sborník K. Onese str. 131 a 197
Vodík . . .	H ₂	33·18	12·80	0·03102	3·276	
Neon . . .	Ne	44·74	26·86	0·483	3·268	
Dusík . . .	N ₂	125·96	33·490	0·31096	3·421	
Argon . . .	Ar	150·65	47·996	0·53078	3·424	
Kyslík . . .	O ₂	154·27	49·713	0·4299	3·419	
Xenon	X	289·6	58·2	1·155	3·62	
Kysl. uhličitý	CO ₂	304·10	73·00	0·449	3·486	
Kysl. dusný	N ₂ O	311·8	77·5	0·454	3·401	
J.-pentan . .	C ₅ H ₁₂	460·8	32·92	0·2343	3·734	
N.-pentan . .	C ₅ H ₁₂	470·2	33·04	0·2323	3·762	
Benzol . . .	C ₆ H ₆	561·5	47·89	0·3045	3·755	
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	632·2	44·64	0·3654	3·776	
Jodbenzol	C ₆ H ₅ J	721	44·64	0·5814	3·778	
Fluorbenzol .	C ₆ H ₅ F	559·55	44·62	0·3541	3·797	
Brombenzol .	C ₆ H ₅ Br	670·0	44·64	0·4853	3·813	
Etyléter	(C ₂ H ₅) ₂ O	466·8	35·61	0·2625	3·814	
Etylpropionát	C ₅ H ₁₀ O ₂	545·9	33·18	0·2965	3·922	
Propylalkohol	C ₃ H ₇ OH	536·7	50·16	0·2734	3·997	
Etylalkohol	C ₂ H ₅ OH	516·1	62·96	0·2755	4·115	
Metylalkohol	CH ₃ OH	513·0	78·50	0·2722	4·559	
Kys. octová .	CH ₃ COOH	594·6	57·11	0·3506	4·991	

K. Jellinek: Physik. Chemie, Stuttgart 1915,
II. díl, str. 27, tab. č. 3.

Tyto diagramy lze dvojitou translací ve směru os převést do takové polohy, že se isotermy kryjí. Kamerlingh Onnes a Reinganum⁵⁷⁾ (1900) užili diagramů, v nichž jen na jednu osu se nanášejí \log (buď $\log v$ nebo $\log p$) a ve směru druhé osy veličina bez rozměru pV/RT (částečně invariantní diagramy). V nich se docílí splynutí isoterem posunutím jen v jednom směru.

Známe-li kritické veličiny a vyjádříme-li u každé látky absolutní teplotu, tlak a objem jich násobkem — tato čísla se nazývají redukovanou teplotou ($\vartheta = T/T_k$), redukováným tlakem ($\pi = p/p_k$) a redukováným objemem ($\varphi = v/v_k$) látky — dostaneme též pro

⁵⁷⁾ Comm. Leiden 59^e (1900); C, str. 715.

všechny látky celkem shodné diagramy⁵⁸⁾ (na př. diagram π , φ nebo $\pi\varphi$, π). Ty stavy látek, které jsou určeny stejnými redukovanými souřadnicemi, slují souhlasné (korespondující). Látky se tedy chovají za souhlasných stavů stejně. (Zákon souhlasných stavů.)

Ačkoliv tento zákon platí pro velký počet látek a v širokých mezích, není přece u všech látek splněn stejně přesně. Young, Nernst a Mathias⁵⁹⁾ podle různých hledisek zařadují látky do skupin takových, že u látek téže skupiny je zákon souhlasných stavů přesněji splněn než u látek skupin různých. Young, který zkušel tento zákon u více než třiceti organických látek, rozeznává 4 takové skupiny.

Při posuzování odchylek od zákona souhlasných stavů třeba rozeznávat látky normální od asociovaných. Asociovanými slují ty látky, které termicky chovají se podobně jako polymerisované, ačkoliv jinak změn polymerisaci prozrazujících nelze pozorovati. Jejich molekuly se spojují v komplexy čím složitější, čím teplota je nižší. Na př. voda (kapalina) při 0° C tvoří molekuly $(\text{H}_2\text{O})_{1.7}$ při 140° C (kapalina pod tlakem) $(\text{H}_2\text{O})_{1.3}$. Kromě ní patří k asociovaným látkám alkoholy, kyseliny řady mastné a j.⁶⁰⁾ Asociované látky odchyľují se (pokud se zákona souhlasných stavů týče) od látek normálních tím více, čím větší je stupeň asociace.

Avšak i u látek normálních jeví se jisté odchylky, podle nichž lze je uspořádati v řadu, ve které sousední látky nejlépe korespondují, vzdálenější hůře. Zdá se, že tato řada se řídí kritickou teplotou.

Na př. hodnota bezrozměrného výrazu $R T_k / p_k v_k = s$ (podle Younga) = K_4 (čtvrtý viriální koeficient podle Kamerlingh Onnesa), která podle zákona souhlasných stavů by patrně měla býti stejná pro všechny látky, i u látek normálních je poněkud různá. (Viz tab. č. 2.) Podle Guye⁶¹⁾ platí přibližně lineární závislost $s = A (1 + B T_k)$ Podle Waldena⁶²⁾ je

$$\frac{R}{s} = \frac{p_k v_k}{T_k \log T_k} + 0.004 T_k.$$

Boyleova redukovaná teplota byla určena u řady plynů = 2.93 (Leduc a Sacerdote), u jiných 2.45 až 2.56 (Berthelot podle Chappiuse), u vodíku 3.3 (Kamerlingh Onnes a

⁵⁸⁾ Když experimentální isotermy dvou srovnávaných látek neodpovídají právě stejným redukovaným teplotám (což je zřídka), nekryjí se obě sítě isoterem, zapadají však vhodně mezi sebe. Viz na př. D, str. 127, obr. 25.

⁵⁹⁾ C, str. 718.

⁶⁰⁾ D, str. 145. U kapalin neasociovaných jest tepelný koeficient v Ramsay-Shieldseově vzorci pro molekulární energii = 2.1, u asociovaných 0.8 až 1.8; D, 143—145.

⁶¹⁾ Ph. A. Guye, C. R. 112, str. 1257 (1891); B, str. 407.

⁶²⁾ P. Walden Z. phys. Chemie 66, str. 385 (1909); B, str. 407.

Braak), u helia 38 (Kamerlingh Onnes).⁶³⁾ Zdá se, že Boyleova redukovaná teplota roste s klesající kritickou teplotou.

Redukované teploty varu (normální) jsou jen přibližně souhlasné teploty (lépe tenkrát, jsou-li kritické tlaky přibližně stejné) a proto nelze čekat, než že budou jen přibližně stejné. Kolísají v mezích 0·57 až 0·73.⁶⁴⁾

I zákona přímého diametru lze použití ke zkoušení zákona souhlasných stavů. Mathias⁶⁵⁾ píše redukovanou rovnici diametru ve tvaru

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varphi_1} + \frac{1}{\varphi_2} \right) = 1 + \beta (1 - \vartheta)$$

pro pentan a pro ostatní látky připojuje členy $(1 - \vartheta)^2$, po případě i $(1 - \vartheta)^3$. U látek s kritickou teplotou nepřilíši nízkou jest β přibližně stejné (u pentanu 0·9280); avšak s klesající kritickou teplotou klesá až na 0·23 (u vodíku).

Nejpodrobněji zkoušel zákon souhlasných stavů Young⁶⁶⁾ a zjistil, že lepší je souhlas za stejných redukovaných tlaků než za stejných redukovaných teplot.

Někteří autoři pokusili se zlepšiti souhlas zavedením ještě jiných individuálních konstant kromě kritických veličin (Kristine Meyer-Bjerrum, D. Berthelot, Batschinski).⁶⁷⁾

8. Kromě zmíněných již diagramů užívá se ke znázornění jistých vlastností ještě mnohých jiných. Tak na př. diagramu p, T, v , v němž se vyznačují čáry stejných objemů, zvané isochory (též isopykny, isoplery, isomery).⁶⁸⁾ Jejich sklon značí koeficient rozpínatosti $[(\partial p / \partial T)_v]$. Experimentální isochory jsou křivky o velmi malé křivosti (málo se lišící od přímek). Všechny vycházejí věřfovitě z křivky nasycených par.

Obdobně lze v diagramu v, T vyznačiti isobary (čáry stejného tlaku), jejich sklon udává koeficient roztažnosti $[(\partial v / \partial T)_p]$

Rovinné diagramy p, v, p, T a v, T lze chápati jako projekce čar konstantního T , resp. v nebo p , vedených na ploše v prostorovém diagramu p, v, T . Plochu tuto sestrojíme, když k osám v diagramu p, v připojíme kolmo vzhůru osu T a isotermy sestrojíme v rovinách na osu T kolmo vedených ve výškách úměrných T . Heterogenní části isoterem vytvářejí rozvinutelnou část plochy p, v, T , která do roviny p, T se promítá jako křivka, znázorňující závislost napětí nasycených par na teplotě. (Současně je to průmět mezní křivky.)

⁶³⁾ B. str. 237.

⁶⁴⁾ B str. 421.

⁶⁵⁾ E. Mathias, J. de (3) 8, str. 407 (1899); B str. 408.

⁶⁶⁾ S. Yong Phil. Mag. (5) 33, str. 153. (1892); B 403—416.

⁶⁷⁾ B 418, C str. 755.

⁶⁸⁾ C, str. 754.

Že napětí nasycených par ($p_{1,2}$) závisí jen na teplotě, dokázali Young, Tammann a Julius, když před tím někteří autoři (Wüllner, Grotrian a Batteli) vyslovili o tom pochybnost.⁶⁹⁾

K vyjádření této závislosti bývá používáno empirických vzorců různých tvarů. Nejčastěji se udává rozvoj $\log p_{1,2}$ v řadu postupující podle mocnin převrácené hodnoty teploty

$$\log p_{1,2} = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^3}$$

(Rankine podržuje jen 2 členy, Keesom 3, Bose 4, jiní připojují i člen logaritmický); jindy se užívá řady

$$\log p_{1,2} = a + b \beta^{(t-t_0)} + c \gamma^{(t-t_0)}.$$

(Biot, Regnault).⁷⁰⁾

Nernst⁷¹⁾ ze svého termodynamického teorému dospěl ke vzorci

$$\log p_{1,2} = -\frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\epsilon}{4571} T + C,$$

v němž λ_0 , ϵ , C značí individuální konstanty určitého významu.

Experimentálních určení křivek nasycených par jest velké množství.⁷²⁾ Lze jich použít ke zkoušení zákona souhlasných stavů jako velmi citlivého kriteria.

⁶⁹⁾ C, str. 910.

⁷⁰⁾ C, str. 914.

⁷¹⁾ W. Nernst, Theoretische Chemie, 10. vyd., str. 798. (1921.)

⁷²⁾ Viz Landvet-Börnstein, Phys. Chem. Tab. IV. vyd. (1912), tab. č. 112, 113, 114.