

# Časopis pro pěstování matematiky a fysiky

---

Bohuslav Mašek

Úchyvky od zákona Boyleova

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 26 (1897), No. 2-3, 190--207

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/121613>

## Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1897

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>

vztahy, jež se dají mnohonásobně specialisovati, a to nejen pro libovolný trojúhelník, na jehož výšce jakožto průměru opíšeme kružnici, k němuž vedeme různé transversály a na nichž volíme libovolné body, nýbrž i pro jisté konfigurace na kuželosečkách jakož i zvláštních křivkách třetího, čtvrtého a šestého stupně.

*Poznámka redakce.* Promítneme-li obrazec k tomuto pojednání připojený kolmo neb šikmo do libovolné roviny, bude průmětem trojúhelníka rovnostranného  $abc$  trojúhelník zcela obecný; naopak lze jakýkoli trojúhelník pokládati za průmět trojúhelníka rovnostranného.\*) Jelikož pak rovnoběžným promítáním nemění se ani poměr úseček téže přímky ani poměr obsahů dvou útvarů téže roviny, zůstávají veškeré relace vyvozené v článku předcházejícím platnými nejen pro trojúhelník rovnostranný, nýbrž pro trojúhelník vůbec. Vycházejíce od mediany  $\overline{cd}$  a bodů  $e, f$  stanovených vztahy (1a) a (1c), mohli bychom (s některými nepodstatnými změnami) celé další vyvinutí relací (2) až (49) vztahovati k trojúhelníku obecnému.

## Úchylky od zákona Boyleova.

Referuje Dr. Boh. Mašek, s. prof. v Praze.

Stav každého tělesa, pokud hledíme jen ke stavu tepelnému, ostatní na př. magnetické a elektrické stranou nechávajíc, závisí na třech důležitých činitelích, na *teplotě* ( $t$ ), jež rozhoduje o stavu tepelném, na *objemu* ( $v$ ) a na *tlaču* ( $p$ ).

Veličiny tyto jsou, jak učí zkušenost, spolu spojeny tak, že změnou jedné z nich mění se určitým způsobem ostatní dvě. Známe-li naopak mathematický tvar této vzájemnosti, můžeme, dány-li dvě veličiny určití přímo třetí jako neznámou. Takovouto souvislost veličin  $p, v, t$ , vyjádřenou mathematicky nazveme *rovnicí stavu* tělesa a symbolicky napíšeme

\*) Viz V. Jeřábek, „O perspektivní souvislosti trojúhelníka nerovnostranného a trojúhelníka rovnostranného.“ Archiv matematiky a fysiky, I. Praha 1876, str. 225. Od téhož „Sur un problème de perspective. Mathesis. II., 1882, str. 80.

$$F(p, v, t) = 0.$$

Při studiu otázek sem hledících zjednodušíme svoji úlohu v tom způsobu, že jednu z veličin za stálou považujeme, ostatní dvě měníce. Hledáme tedy

- buď 1. závislost *tlaku* a *teperatury* při *stálém objemu*,
- buď 2. závislost *objemu* a *teperatury* při *stálém tlaku*,
- aneb 3. závislost *tlaku* a *objemu* při *stálé teperaturě*.

Kdežto při tělesích skupenstva tuhého a kapalného jest závislost tato složitá, a tedy i vyjádřena mathematickými výrazy méně stručnými, které nemají ráz jednoduchých zákonů, nýbrž spíše vzorců empirických, jest u skupenstva vzdušného tomu jinak; zde dějí se změny s význačnou pravidelností, takže zákony, jimiž plyny se řídí, jsou jednoduché a přehledné. Skupenstvo plynné, ač stalo se předmětem vědeckého bádání nejpozději, a dosud v životě obecném nemá stejné pozornosti jako ostatní dvě skupenstva, jest pro mnohé otázky vědecké nesmírně důležité, zvl. pokud jde o konstituci těles, v theorii tepla atd., právě pro jednoduché své zákony.

U plynů měrou velmi značnou rozhodují uvedené tři veličiny a četnými experimenty seznány tyto základní zákony empirické:

1. *Změna objemu* plynu  $\Delta v = v_t - v_0$ , značí-li  $v_t$  objem při teperaturě  $t^0$ ,  $v_0$  objem při temp. tajícího ledu, jest *úměrna změně teperatury*;  $\Delta v = \text{Const}_1 (t - 0)$ .

2. *Změna tlaku* plynu  $\Delta p = p_t - p_0$ , značí-li  $p$  tlaky při teperaturách  $t$  a  $0$ , jest *úměrna změně teperatury*

$$\Delta p = \text{Const}_2 (t - 0).$$

3. Objem  $v$  jest *nepřímo úměrný tlaku*;  $pv = \text{Const}_3$ .

*Pozn.* 1. Věta první *není* zákonem v obyčejném slova smyslu; jest *definicí* pro měření teperatury, kterou objektivně ze změny objemu vzdušiny při stálém tlaku měříme.

Avšak zákonem Gay-Lussacovým jest to poznání, že změna tato u všech plynů děje se stejně, t. j. že koeficient roztaživosti definovaný rovnicí

$$\frac{v_t - v_0}{v_0} = \alpha t$$

jest pro všechny plyny číselně stejný, rovný  $\frac{1}{273}$  a nezávislý na teplotě i tlaku.

2. Zákon druhý analogicky praví totéž o tlaku a teplotě; i zde koeficient tlakový  $\pi$  definovaný rovnicí

$$\frac{p_t - p_0}{p_0} = \pi t$$

jest neodvislý na teplotě i tlaku.

Zákon tento plyne také přímo spojením zákonů 1. a 3., přičemž ukazuje se, že  $\alpha = \pi$ , což i zkušenost stvrzuje.

3. Věta třetí vyjadřuje zákon Boyleův (Mariotte-ův) a lze ji formulovati vzhledem ke vztahu  $v \cdot s = \text{const.}$  také takto:

Tlak plynu  $p$  jest úměrný jeho specifické hmotě  $s$ ;

$$p = \text{const.} \cdot s.$$

Konstanty úměrnosti závisí jak na množství plynu, tak i na volbě jednotek pro tlak a objem.

Aby i v prvních dvou větách nebylo třeba hleděti jen k relativním změnám (vzhledem k jistému stavu normálnímu) zaveden pojem *absolutní teploty*, teploty o  $273^0$  větší než jak udává teploměr stodílný;  $T = t + 273$ .

$$\text{Na př. ze vzorce } v_t = v_0 (1 + \alpha t) = v_0 \alpha \left( \frac{1}{\alpha} + t \right)$$

plyne

$$v_t = \text{const.} \cdot T;$$

lze tedy říci:

1. Objem jest úměrný absol. teplotě.
2. Tlak jest úměrný absol. teplotě.

Formulací touto velmi přehledně řeší se četné úlohy plynů se týkající na př.: při které teplotě nabude plyn objemu dvojnásobného, má-li při teplotě  $t$  objem  $v$ , atd.

Všechny tři uvedené věty lze shrnouti známým způsobem v jediný zákon tvaru

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) = RT,$$

jenž praví:

Konstanta Boyleova zákona jest přímo úměrná absolutní teplotě.

Tento spojený zákon Boyle-Gay-Lussacův vyjadřuje *rovnici stavu plynu*.

Číselnou hodnotu konstanty R určíme pro daný případ snadno počtem, opíraje se o chemický zákon *Avogadrův*, jenž říká:

Za stejných tlakových i teplotních poměrů mají rovné objemy plynů stejný počet molekul t. j. hmoty rovných objemů dvou plynů za zcela stejných poměrů jsou v poměru přímém příslušných molekulárních vah.

Víme-li tedy, že 1 L vodíku o molekul. váze  $\mu_1 = 2$  má hmotu 0.08956 g čili, že 22.38 L vodíku váží 2 g, víme ihned, že též objem plynu jiného vyjádřen je *tolika* gramy, kolik jednotek obsahuje jeho molekul. váha. Na př. pro kyslík najdeme 32 g, pro dusík 28 g, pro kysličník uhličitý 44 g atd. Tato množství slují *molekuly gramové*. Všechny plyny, obsahující množství hmoty rovné molekule gramové za stejných poměrů jsou aequivalekulární t. j. mají stejný počet molekul.

Určíme R pro molekulu gramovou při vodíku:

Zde jest  $p_0 = 1 \text{ Atm.}$   $v_0 = 22.38 \text{ L,}$   $T = 273^\circ,$

$$R = \frac{p_0 v_0}{T_0} = 0.0819;$$

vyjádříme-li  $p_0$  v gramech váhy  $= 1033.3 \text{ g,}$   $v_0 = 22380 \text{ cm}^3,$   $T = 273,$  bude

$$R = 84700,$$

kdežto v absol. systému (*cm-g-sec*), kde 1 g váhy  $= 981 \text{ dyn,}$  bude

$$R = 83,190.700.$$

Táž hodnota platí pro každou gramovou molekulu kteréhokoliv plynu. Pro jiné množství určí se R snadno, násobíme-li každou z udaných hodnot příslušným poměrem skut. množství v gramech ku molekule gramové.

\* \* \*

Vše, co dosud, jako celkem známé výsledky čtenáři na paměť bylo uvedeno, platí jen do *jistého stupně* přiblížení. Když pozorovatelé opatření nástroji dokonalejšími a methodami přes-

nějšími zkoušeli za různých temperatur a tlaků při četných plynech platnost těchto zákonů, dospěli k poznání, že tyto srovnávají se se skutečností v hlavních rysech, ale že jeví se tu úchytky na mnohých okolnostech závislé.

O úchytkách těchto a výkladu jich podáváme v následujících řádcích čtenáři stručnou zprávu, na předním místě hledíce k zákonu Boyleovu.

*A. Experimentální výsledky o úchytkách od Boyleova zákona.*

Zákon Boyleův lze studovati pokusem methodami dvěma, buď přímo měříme tlak, jemuž plyn jest podroben, a to obyčejně po způsobu manometrů sloupcem rtuťovým určité výše, aneb srovnáváme dva plyny podrobené tlaku stejnému, chování jednoho plynu za známé považujeme.

Robert Boyle (1662) i Mariotte (1679) užili metody prvé u vzduchu přístrojem dosud k demonstraci užívaným, jenž má rouru kratší zavřenou obsahující plyn, a rouru delší, která drží stlačující rtuť.

Pokusy těmi poprvé dovozen zákon o stlačování vzduchu, a dlouho trvalo, než také jiné plyny byly zkoušeny, tak že až do dob Regnaultových (1847) bylo všeobecné přesvědčení, že vzduch řídí se zákonem tímto bez výjimky. Dle toho jak chemie pokračovala objevujíc nové plyny dosud neznámé, počaly se objevovati úchytky od zákona Boyleova, který nejen pro všechny plyny, ale i pro páry přehřáté měl platiti. Ke konci minulého století našli značné úchytky *Van Marum* při ammoniakku ( $\text{NH}_3$ ) a *Oerstedt* při kysličníku siřičitém ( $\text{SO}_2$ ) a to v tom smyslu, že tyto plyny zaujmají menší objem než by jim příslušel, že jsou tedy více stlačitelné než vzduch. *Despretz* z pokusů *Oerstedtových* a *Swendsenových* soudě vyslovil názor, že plyny, které blízké jsou svému skapalnění valně od zákona B. se liší, ba ukázal svými pokusy do 20 atmosfér, že i vzduch se chová ve stejném smyslu. Tím poprvé víra v neomezenou platnost zákona B. byla otřesena, a od té doby počínají četné, nákladné a obtížné práce provedené pozorovateli na slovo vzatými.

První důležitá práce podniknuta byla z nařízení královské akademie věd v Paříži při příležitosti studia napjetí par vodních při vysokých temperaturách. Byli to hlavně *Arago* a *Dulong* (r. 1831), kteří studovali vzduch až do 27 atm. methodou první,

avšak z pokusů svých usoudili, že úchylek *není* žádných, ač z čísel jejich vysvitá, že ubývá součinu  $pv$  s rostoucím tlakem. Příčinou toho byl hlavní nedostatek této metody, že totiž při značných tlacích, kdy objemy jsou malé, chyby v odečtení objemů jsou procentuálně velmi značné.

K výsledku zcela podobnému přišel také *Pouillet* (1837), jenž dle metody druhé srovnával vzduch a jiné t. zv. „permanентní“ plyny až do 100 atm., ač pro plyny ostatní rozdílly značné se jevily.

Teprvé klassické práce geniálního fysika *Regnaulta* (1847) přivedly otázku o stlačitelnosti vzduchu do nového světla. Metodou svojí (v podstatě stejnou s první) obešel nedostatky dřívější tím způsobem, že vždy stlačoval plyn z objemu 1 na objem poloviční vycházející od různých tlaků původních, čímž chyby pozorovací byly na tlaku neodvislé.

Byl-li tlak a objem v prvním případě  $p_0, v_0$ , ve druhém  $p_1 v_1$ , mělo by dle B. zákona býti  $\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = k = 1$ , avšak u vzduchu součinu toho přibývá s tlakem, takže na př. pro 12·6 atm. jest  $k = 1·0062$ . Výsledek jeho velmi pečlivých pozorování, která týkala se vzduchu, dusíku, vodíku a kysličníku uhličitého jest tento.

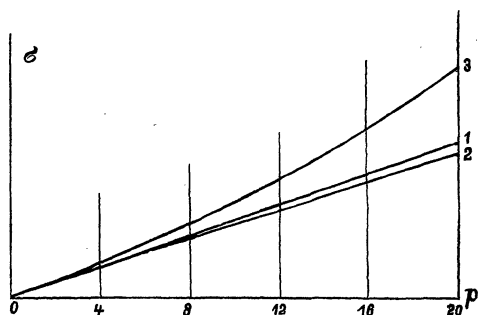
1. Žádný plyn neřídí se přesně zákonem Boyleovým.
2. Poměr  $\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1}$  není roven 1, nýbrž mění se s tlakem u různých plynů různě.
3. Plyny studované lze rozdělití ve dvě skupiny: mimo u vodíku poměru  $k$  přibývá, a to asi pro 13 atm. jest u vzduchu  $k = 1·0062$ , u dusíku 1·0048, u  $\text{CO}_2$  1·109, jeli pro 1 atm.  $k = 1$ , naopak pro vodík  $k$  s tlakem se menší (pro 13·6 atm.  $k = 0·9924$ ).

Jsou tedy plyny vyjma vodík více stlačitelný, tento méně stlačitelný, čili hustota ( $\sigma$ ) v prvním případě nemění se dle zákona přímky (obr. 1. 1) s tlakem, jak by bylo při ideálním plynu nýbrž u vodíku znázorněna jest křivkou pod přímkou (2), u ostatních plynů křivkou (3) nad přímkou ležící (obr. 1.).

Číselně jeví se hustota  $\sigma$  plynu v závislosti na tlaku  $p$  v atmosférách dle *Regnaultových* pozorování pro obyč. teplotu

$p$	$H_2\sigma$	$CO_2\sigma$
1	1	1
2	1·9989	2·0178
4	3·9931	4·2009
8	7·9662	8·9393
12	11·916	13·256
16	15·844	18·383
20	19·735	23·945.

Regnault, jenž pozoroval při obyčejné teplotě s tlaky do 30 atm. soudil z pokusů svých, že plyny čím jsou zředěnější, tím více blíží se k vodíku t. j. že pro tlaky pod 1 atm. křivka (2) (obr. 1.) pod přímkou klesá, kdežto vodík nad přímkou vystupuje; dle toho existoval by tlak, kdy plyny dokonale řídí se zákonem Boyleovým, ovšem pro různé plyny různý. Tato domněnka ukázala se býti nesprávná.



Obr. 1.

Výsledky i vývoody Regnaultovy byly vesměs uznávány dlouho za správné, až při otázce jiné, o zkapalnění plynů, přišlo se na zvláštní neshody. Bylo všeobecné mínění, že analogicky s mnohými jinými plyny i všechny ostatní bez výjimky dají se stuziti tlakem dostatečně velikým. *Natterer* (1850—1854), užívaje tlaků do 3600 atm. první přišel k tomu, že hustota plynů tak značně stlačených jest menší, než by se čekalo, že plyny jsou



tedy méně stlačitelné souhlasně jako vodík. Překvapující tato neshoda byla později zvýšena ještě pracemi *Andrewsovými* při  $\text{CO}_2$ , kdy ukázalo se, že nad jistou teplotou, zvanou *kritická*, se také tento plyn stejně chová jako vodík, že zprvu jeví úchytky v jednom, pak ve druhém směru od zákona Boyleova.

Všechny tyto úchytky tak zdánlivě si odporující byly pracemi *Cailletetovými* a hlavně *Amagatovými* (1880) velmi důkladně prostudovány a náležitě objasněny.

Kdežto *Natterer* přímo počal tlaky značnými (nad 100 atm.), šel *Cailletet* od 1 atm. do 700 atm. a spojil oba dosavadní výsledky vysloviv větu, že poměr  $k$  u plynů vyjma vodík nejprve se zvětšuje, pak nabyv *maxima* pro určitý tlak se zmenšuje.

Jest zajímavá metoda, jak docílil tlaků tak značných, která nejen umožnila tlak  $p$ , ale i objem  $v$  přesně stanovit. Myšlenka jeho úpravy jest společná s *piezometrem*. V širší rouře kovové, která zavěšena jest na drátě 4 mm silném, naplněné rtuť in vacuo jest skleněná roura kapillární uvnitř jemně pozlacená s plynem, jenž má se stlačit. Piezometr jest spojen s rourou dole ústící z ohebného plechu ocelového, 250 m délky, 3 mm v průměru, která navinuta jest na válci 2 m v průměru na způsob rumpálu. Pokus proveden tak, že piezometr spuštěn po drátě do hluboké šachty v *Buttes-aux-Cailles*, při čemž část roury se odvinula, a pak vtlačena do roury rtuť zvl. kompresními pumpami do určité výše. Tlakem tím zmenšil se objem vzduchu v rouře kapillární, rtuť vystoupila a část stěn pozlacených rozpustila, čímž dán byl objem vzduchu při známém tlaku.

Že při pokusech užito všech možných opatření a hleděno ke všem korekcím jak kalibru roury tak i k stlačitelnosti skla, rtuti, ke vlivům teploturním netřeba připomínati. *Cailletet* experimentoval s dusíkem a našel minimum  $p$ .  $v$  (tedy maximum  $k$ ) asi při 60 m Hg. Při tomto tlaku jest dusík *nejvíce* stlačitelným, při nižším i vyšším tlaku  $v$  *menší* míře.

Po *Cailletetovi* opakoval pokusy s vysokými tlaky *Amagat* s přístrojem podobným, s tím rozdílem, že objem plynu odečítán přímo v rouře kapillární velmi malého průřezu, aby jednostranný tlak vnitřní mohla vydržeti, a výška rtuti měřena v rouře skleněné zasazené ve vhodné výši na konec roury ocelové, kterou bylo lze našroubováním rour jiných prodloužití neb zkrátiti.

Amagat pracoval dílem v Lyoně, dílem v *St. Etienne* v šachtě Verpilloux a to s tlaky do 430 atm.

Za základ pro další své práce volil *Amagat* studium dusíku, jenž měl býti normálem, k němuž by se všechny ostatní plyny vztahovaly.

Ostatní plyny studovány pak methodou druhou přístrojem, jenž skládal se ze dvou rour křišťálových, v jedné z nich byl dusík, ve druhé buď vzduch, kyslík, kysličník uhelnatý (CO) ethylen ( $C_2H_4$ ) a methan ( $CH_4$ ). Oba plyny podrobeny značným tlakům stejným do 500 atm., kterých docíleno šroubem.

Výsledky Amagatovy při obyčejných teplotách ( $20^\circ$ ) jsou tyto:

Plyny uvedené všechny chovají se tak, jak našel Cailletet: *pv* zprvu se menší do jistého minima, odtud stále vzrůstá.

Minimum *pv* závisí na kvalitě plynu a jest u

$N_2$	50 m Hg	CO	50 m Hg
$O_2$	100 " "	$CH_4$	120 " "
Vzduch	65 " "	$C_2H_4$	65 " "

Velmi značně se mění *k* u ethylenu: mezi 2·213 — 0·337.

V novější době\*) rozšířil Amagat svá pozorování až do tlaků 3000 atm. v teplot. mezích  $0^\circ$  —  $50^\circ$ , aby další průběh součinnu *pv* sledoval; avšak nedalo se říci, zdali součinnu tento asymptoticky se blíží k jisté mezi, aneb zdali jeví se tu při křivkách (viz obr. 2.) nějaké stálé zakřivení.

Dosud seznána závislost konstanty Boyleova zákona jen na tlaku a bylo nutno rozšířiti pozorování na jiné teploty zvl. velmi značné. V této otázce podal *Amagat* opět práce velmi obsáhlé. Předně shledal, že pro stejné tlaky, ale různé teploty veličiny *k* ubývá.\*\*) U vzduchu na př.

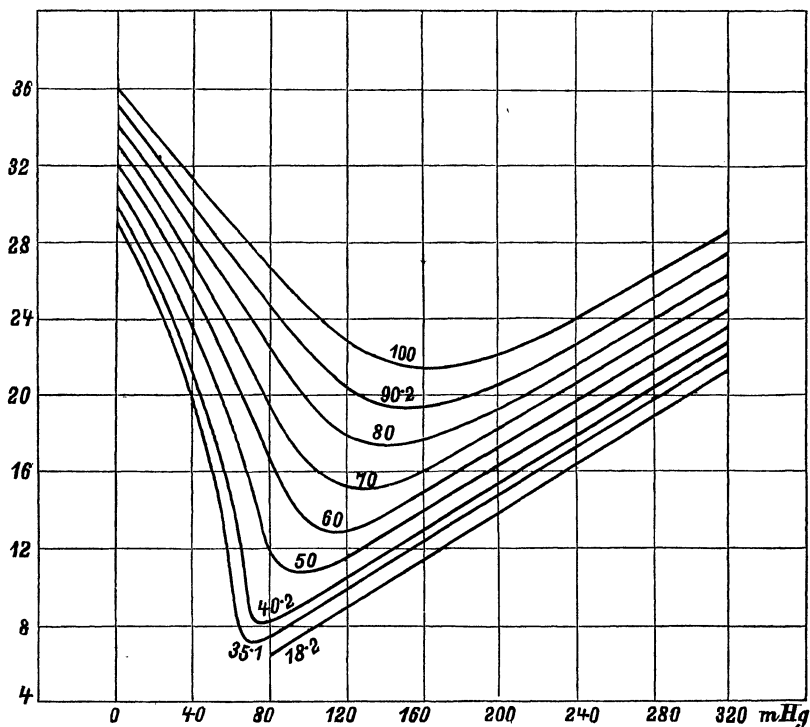
jest pro	$0^\circ$	$k = 1\cdot0015$
	100	$= 1\cdot0001$
	250	$= 1\cdot0003$

\*) v. C. R. 111. 1890 a C. R. 57. 1888.

$p_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $p_1 = 2 \text{ atm}$ .

u CO <sub>2</sub> pro 8°	$k = 1\cdot0065$
100°	$= 1\cdot0023$
250°	$= 1\cdot0006$ .

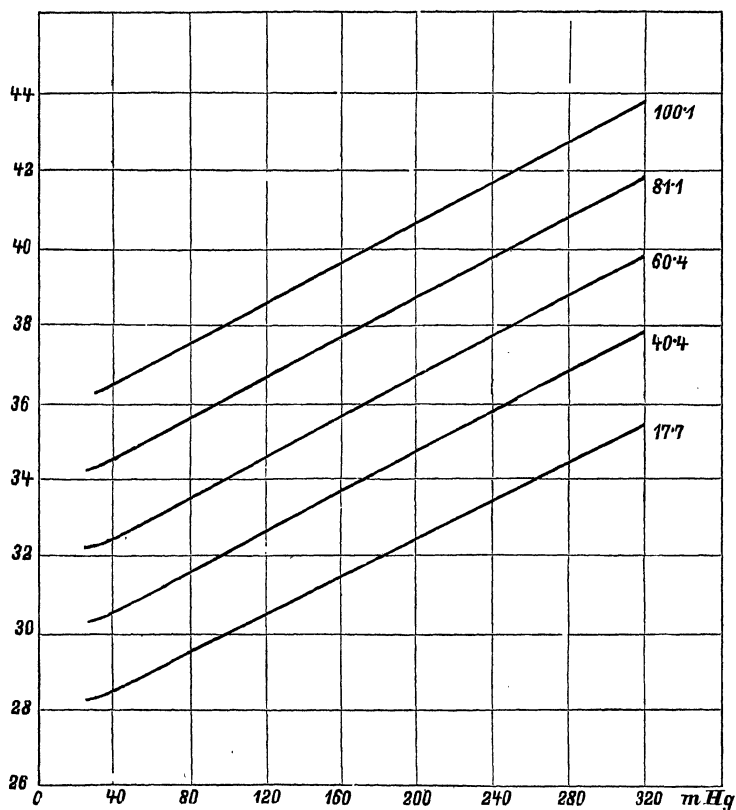
Z toho jde, že plyny tyto s rostoucí teplotou doznávají menších úchylek, blíží se tedy stavu dokonalému, kdy platí zákon Boyleův. U vzduchu i u vodíku blíží se  $k$  stále

Obr. 2. CO<sub>2</sub>.

$k$  hodnotě 1, takže zvýšení teploty má zcela jiný účinek než zvýšení tlaku. V prvním případě se úchytky dějí ve smyslu stejném jako u vodíku, ve druhém případě úchytky se stále zmenšují.

Kdežto Amagat pracoval dosud dletem při nižších teplotách s tlaky značnými, dletem při vyšších teplotách s tlaky malými, Roth r. 1880 uveřejnil práce s různými plyny

stlačenými do 100 atm., při teplotách značných (do 200°). Ukázala se tu nová neshoda; součin  $pv$  u  $\text{CO}_2$  nejevil minima jako při obyčejné temp., nýbrž stále se umenšoval. Avšak i tato zvláštnost se objasnila r. 1881. pokusy Amagatovými, jenž pozoroval plyny nejen až do tlaků 320  $m\text{Hg}$ , ale i v intervallu tempera-

Obr. 3.  $\text{H}_2$ .

turním od 17–100°. Výsledky jeho znázorněny graficky na obr. (2 a 3.), v nichž značí úsečky tlaky s  $m\text{Hg}$ , pořadnice sta součinů  $pv$ .

Z křivek těchto provedených pro dva charakteristické případy, kysličník *uhličitý* a vodík, seznáváme, že pro tento součin

$p_v$  má minimum závislé na teplotě a to tak, že minimum se posunuje ve směru tlaků větších, takže Roth při svých tlacích u  $\text{CO}_2$  minima ani nedosáhl.

Mimo to jeví se toto minimum méně význačně při teplotách vyšších. Na př. u  $\text{CO}_2$  jest minimum

pro $t$	35·1	40·2	50·0	60·0	70	80	90·2	100·0
při tlaku	70 m	80 m	98 m	115 m	130 m	140 m	150 m	160 m

A. W. Witkowski (1891) pro temp. velmi nízké našel i u vzduchu závislost minima  $p_v$  na teplotě a to v tom smyslu, že pro  $-135^\circ$  minimum jest u 57 atm., pro  $-78\cdot5^\circ$  u 123 atm., pro  $0^\circ$  u 95 atm., pro  $16^\circ$  u 76 atm., pro  $100^\circ$  u méně než 10 atm., tedy celkem závislost velmi komplikovaná.

Zbývá ještě se zmíniti o novějších pracích týkajících se vodíka. Dle Wroblewského zdá se, že i vodík pro velmi nízké teploty ( $-180^\circ$ ) jeví také minimum  $p_v$ , a pod touto chová se jako jiné plyny v obyč. teplotách, máje vždy jisté minimum, ovšem v teplotách velmi nízkých. Ovšem podrobnějších prací dosud ve předmětu tomto tak obtížném není.

Shrneme-li tedy vše, co dosud řečeno o zákonu Boyleově, vidíme, že s rostoucí teplotou změny a úchyly od B. zákona jsou méně význačné, tak, že plyny blíží se jistému stejnému stavu, který jeví se při obyčejných teplotách u vodíka. Jest tedy diagramm pro vodík platný také pro ostatní plyny, ovšem jest-li teplota i tlak příslušně zvětšen.

Ještě zmíniti se jest o průběhu křivek Amagatových v intervallu do 1 atm. Dříve bylo mínění nijak odůvodněné, že pro velmi nízké tlaky Boyleův zákon platí zcela přesně; až r. 1874. Mendělejev s jedné a Siljöstrem s druhé strany přišli k výsledkům experimentálním právě opačným. Mendělejev tvrdí, že součin  $p_v$  (u vzduchu atd.) má právě tak maximum jako minimum, ovšem daleko ne tak význačné. Siljöstöm pak soudí, že  $p_v$  od 0—1 atm. ubývá právě tak jako nad 1 atm.

Avšak ani nejnovější práce mnoho nového světla do této otázky nepřinesly. Nutno podotknouti, že pozorování tlaků velmi malých samo sebou činí dosti značné obtíže, ale mnohem více modifikují výsledky chyby systematické zvl. absorpce plynů rtuti a uchycování shuštěných plynů na stěnách, jakož i vliv

vnějšího tlaku na objem nádoby. Tak *Amagat* r. 1883. nenašel úchylek v žádném směru, *Fuchs* r. 1889 seznal, že u vzduchu součinu  $pv$  od 100·25 *cm* ubývá, avšak jen o 0·12%, a to maximum zdá se býti blízko pod 1 atm. (tedy souhlasně s Mendělejevem), kdežto u plynů  $\text{CO}_2$  a  $\text{SO}_2$  součinu s menším tlakem přibývá, tím rychleji, čím plyn dá se snadněji kondensovati. U vodíku nebylo žádných rozdílů. *E. Van der Ven* (1892) také soudí, že úchylek není ani do 0·04 atm, když se co možná všechny rušivé chyby eliminují, ač by nejnovější práce *Melanderovy* z r. 1892. o koef. roztažnosti plynů zdály se stvrzovati výsledky *Fuchsovy*.

Přistupujice nyní k druhým dvěma větám, které jsme pro plyny z počátku uvedli, pokusíme se přímo s dosavadních výsledků závislost koeficientů objemového  $\alpha$  a tlakového  $\pi$  na tlaku, teplotě a kvalitě plynů odvoditi.

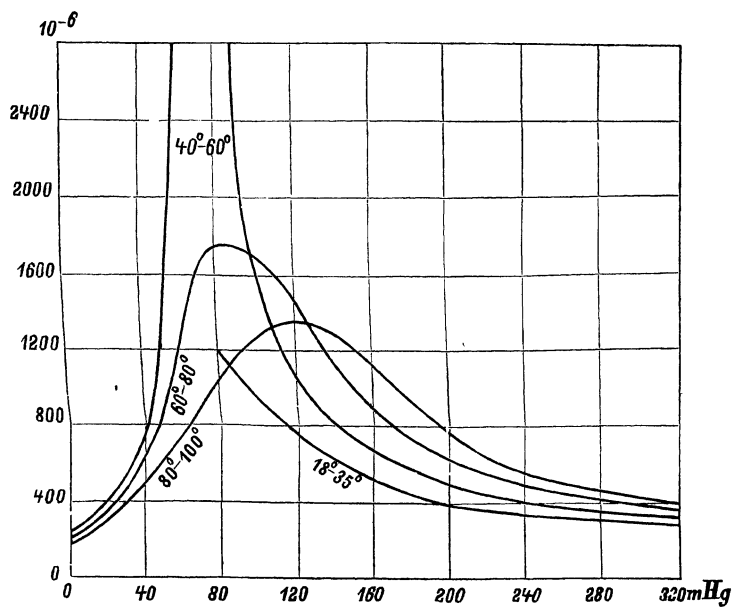
Koeficient při stálém tlaku  $\alpha$ , jenž je definován výrazem  $\alpha = \frac{1}{v_0} \frac{\Delta v}{\Delta t}$ , mění se jak s tlakem, tak i s teplotou. Vede-li ve křivkách *Amagatových* přímkou rovnoběžnou s osou vedlejší, která protíná všechny křivky v jistých bodech, tu, ješto křivky vedeny jsou pro teploturní intervally téměř stejné, est možno snadno seznati, jak pořadnic ( $pv$ )<sub>t</sub> přibývá.

Děje-li se toto přibývání pro stejný počet stupňů stejné, jsou-li tedy průseky s křivkami *aequidistantní*, značí to, že koeficient  $\alpha$  se s rostoucí teplotou nemění; zmenšují-li se tyto přírůstky, zmenšuje se i  $\alpha$ .

Tak lze snadno ovšem jen v hlavních rysech graficky řešiti otázku tuto.

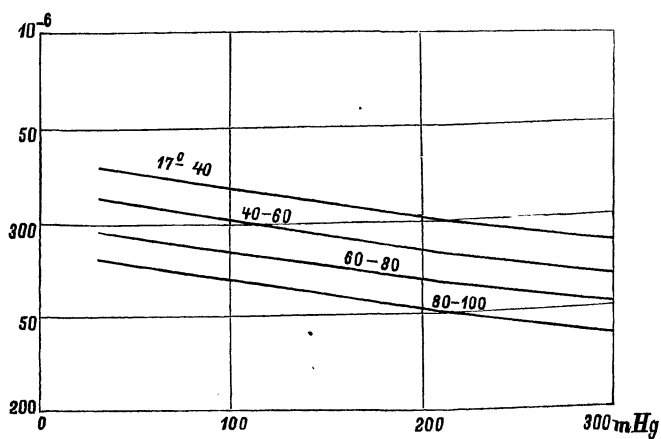
Ponecháme-li rozdíl teploturný stejný, měníce tlak jediné, třeba srovnati jen různé vertikálné vzdálenosti mezi oběma sousedními křivkami a tu seznáme na obr. 2. na prvý pohled, že vzdáleností těch z počátku přibývá, až k minimu  $pv$ , kdy  $\alpha$  má hodnotu největší, odtud pak se umenšují; totéž platí tedy o koeficientu  $\alpha$ .

Diagram (obr. 4.) jeví graficky tento průběh pro  $\text{CO}_2$ ; je tu souhlas s větami *Amagatovými*: 1. koeficient  $\alpha$  má jisté maximum, které patří k tlaku, kde  $pv$  je minimum; 2. s teplotou toto maximum mizí.



Obr. 4.

U vodíku sledujeme se jen (na obr. 5.) s tou partií křivek (obr. 4.), která odpovídá vysokým tlakům a teplotám.



Obr. 5.

Křivky skoro přímé a aequidistantní spolu trochu se sblíží; nemění se tedy  $\alpha$  při vodíku mnoho ani s teplotou ani s tlakem.

Pokud jleme ke tlakům ještě vyšším, tu koeficient  $\alpha$  ještě ještě více se zmenšuje. *Amagat* (Compt. Rend. 1888) uvádí čísla tato pro vodík při 15°

tlak v atm.	$\alpha 10^6$
1000—1500	41
1500—2000	27
2000—2500	20
2500—3000	16

Ne tak snadno lze přehlédnouti z křivek Amagatových změny týkající se koeficientu  $\pi$ . Jest třeba najíti na křivkách sousedních body, které odpovídají stejnému objemu, pak přírůstek tlakový  $\Delta p$ , dělený teploturní odlehlostí dvou křivek  $\Delta t$  a tlakem  $p$  tedy výraz  $\frac{\Delta p}{p \Delta t}$  dává  $\pi$ .

Lze však takto graficky řešiti úlohu: vedeme počátkem souřadnic ( $p = 0, pv = 0$ ) přímkou, která protne křivky v bodech ( $p_1, v_1 p_1$ ) a ( $p_2, v_2 p_2$ ); z vlastnosti přímky plyne poměr

$$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{p_1}{p_2}$$

t. j.  $v_1 = v_2$ .

Tedy: určíme-li při různě skloněných přímkách jdoucích počátkem pořadnice ( $pv$ ) a úsečky  $p$  pro body průsečné, pak rozdíl pořadnic  $\Delta pv$ , a dělíme součinem  $pv$  na př. průměrem ( $p_1 v_1$  a  $p_2 v_2$ ) a  $\Delta t$ , obdržíme numerickou hodnotu pro  $\pi$ .

Výsledek, který podrobněji nepodáváme, jest ten, že  $\pi$  při kysl. uhlíčitěm stále se zvětšuje, kdežto u vodíku mění se velmi málo.

Pokud tlaky jsou jen malé a blízké jedné atmosféře jest číselná hodnota obou koeficientů v mezích 0°—100° dána tabulkou následující:



Plyn	$\alpha 10^6$	$\pi 10^6$
H <sub>2</sub>	366·7	366·1
vzduch	366·5	367·0
N <sub>2</sub>	366·8	367·0
CO	366·7	366·9
CO <sub>2</sub>	368·8	371·0
NO	367·6	371·9
CN	382·9	387·7

Koefficient  $\pi$  mimo při vodíku je vždy větší než  $\alpha$ . Plyny t. zv. dokonalé, jeví tedy koefficienty téměř stejné.

#### B. Rozšíření Boyleova zákona.

Z předcházejícího vyplývá, že Boyleův zákon přísně vzato neplatí leč pro plyn ideální; plyny skutečné jeví odchylky od něho v určitých případech velmi značné.

Bylo snahou fysiků vystihnouti tyto úchytky a to dvojm směrem: jednak stanoviti třeba jen *empirický* interpolační vzorec, z něhož by bylo možno počítati jednu neznámou veličinu, jsou-li ostatní dány.

Uvedeme tu empirické vzorce tyto:

$$a) \frac{p v}{p_0 v_0} = 1 + A \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right) + B \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right)^2 \text{ (Regnault),}$$

A, B, jsou stálé;

$$b) \frac{p(v+c)}{p_0(v_0+c_0)} = 1 \text{ (Despretz),}$$

$c, c_0$  je stálá;

$$c) (p+S)(v-\psi) = RT \text{ (Hein),}$$

kde S,  $\psi$ , R jsou stálé.

Správnější a vědě vítanější je ovšem cesta druhá, totiž z theoretických úvah odvoditi přímo takový vzorec, který by i úchytky v sobě choval je nenuceně vykládal.

Tu třeba připomenouti stručně, jak jednoduchá theorie

odvozuje Boyleův zákon. Jádro výkladu spočívá v tom, jaký je *původ* tlaku plynu — jeho expanse.

Myšlénka, že by molekuly byly v klidu a se vzájemně odpuzovaly, odpírá větě o zachování energie, kterou máme za postulát vědecký. Dejme tomu, že by molekuly se odpuzovaly, tu při zvětšení objemu, zmenšila by se potenciální energie plynu, její equivalent objevil by se tu v energii tepelné; plyn při náhlém roztažení by se *oteplil*, ale pozorování jeví pravý opak.

Proto zbudována *Krönigem*, a dále zdělávána Maxwellem, Clausiem a j. theorie jiná, dle níž tlak plynu jest podmíněn stálými nárazy molekul plynových, které mysliti si třeba v neustálém, živém pohybu.

Na základě této theorie odvozuje se více méně jednoduše zákon Boyleův.\*)

Konstanta zákona  $pv = c$  objevuje se tu ve tvaru

$$c = \frac{nmv^2}{3} = \frac{2n}{3} \frac{mv^2}{2} = \frac{2}{3} \text{ kin. energie,}$$

značí-li  $m$  hmotu,  $c$  prům. rychlost molekul,  $n$  pak jich počet.

Při tom molekuly nijak na sebe nepůsobí a považují se za hmotné body.

*Van der Waals*, který velmi důkladně zabýval se theoretickými úvahami o složení molekulovém hmot, seznal, že třeba výklad jednoduchý prohloubiti ve dvojím směru: nesmí se dle jeho vyšetření zanedbati přitažlivost molekul, která působí jako rozmnožení tlaku vnějšího; ke tlaku pozorovanému nutno přidati korekci  $\pi$ , ale nikoliv stálou, nýbrž závislou na objemu. Jest patrné: čím menší je objem plynu  $v$ , tím blíže jsou molekuly a tím větší je vliv přitažlivých sil mezi nimi; tuto korekci vyjádřil Van der Waals vzorcem  $\pi = \frac{a}{v^2}$ .

Za druhé: molekuly nesmí se přijmouti za „hmotné body“, ale třeba přihlédnouti i k jich objemu. Tím ovšem prostor, v němž molekuly se pohybují, se zmenší a to o veličinu  $b$ .

Tak dospěl Van der Waals k novému tvaru Boyleova zákona

\*) Srov. Reiss-Theurer p. 92.

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

který nejen výborně podrobnosti pokusů provedených vykládá, ale mnoho jiných okolností na př. kritickou temperaturu a tlak přímo počítati dovoluje.

Mimo to vězí v něm jedna z cest, jak aspoň přibližně můžeme vypočítati velikost molekul u plynů a par.

Podobný vzorec, ač složitější podal *Clausius* ve tvaru

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

## Poznámka o číslech sudých.

Napsal

Dr. F. J. Studnička.

Jakož známo, vyskytuje se v korespondenci *Eulera s Goldbachem* poučka, že každé číslo sudé vyjádřiti možná aspoň jedním způsobem jako součet dvou čísel kmenných, kteráž se v theorii čísel i spojeným jménem „Euler-Goldbach“ označuje.

Nejnověji obrátil k ní svou pozornost slavný matematik *Sylvester* \*), kterýž jí dal ostřejší znění dodatkem: *z nichž první jest menší nežli  $\frac{3}{2}n$ , druhé pak větší nežli  $\frac{1}{2}n$* , značí-li se číslo sudé výrazem  $2n$ , a vyjme-li se nejmenší číslo kmenné 2, jež arci samo jest sudé. Z čehož pak plyne, že rozdíl obou jest menší nežli  $n$ , a že jsou obě čísla kmenná rázu *stejného*, jest-li  $2n$  číslo *lichosudé*, rázu však *nestejného*, jest-li  $2n$  číslo *sudosudé*, užívá-li se označení v theorii čísel obvyklého, dle něhož jest číslo

\*) Viz „Nature“ č. 1418 ze dne 31. prosince 1896.