

Al. Wangler

Stavová rovnice. [II.]

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 55 (1926), No. 4, 361--403

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/121966>

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.

II. Rovnice van der Waalsova.

(Van der Waalsovi předchůdci. Van der Waalsova teorie. Metoda virálu sil. Teoretické isotermy v diagramech $p v$, p a p , v . Redukovaná rovnice. Kvalitativní souhlas, kvantitativní nesouhlas. Kalorické důsledky. Gibbsova fundamentální rovnice a plocha.)

1. Známé základní předpoklady kinetické teorie plynů¹⁾ vedou ke stavové rovnici ideálních plynů

$$p v = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \frac{m \bar{c}^2}{2} = RT, \quad (1)$$

kteřá pro plyn skutečný má jen význam zákona limitního. K odvození stavové rovnice platné i za větších hustot třeba tyto představy doplniti; je třeba přiblížeti ke vlivům, které za malých hustot jsou nepatrné a s klesající hustotou stále klesají (v limitě mizí). Již *D. Bernoulli* (1738)²⁾, který prvý kineticky vysvětlil zákon Boyle-Mariotteův, upozornil, že při větších hustotách nelze nedbatí vlastního objemu molekul (k němuž kinetická teorie ideálních plynů nepřihlíží) a pokusil se odvoditi vzorec, který by vystihl vliv jeho na tlak. Podobně i *M. V. Lomonossov* (1749)³⁾ vykládal správně menší stlačitelnost silně komprimovaných plynů konečnými, byť i nepatrnými rozměry molekul.

Nestačí však základní úvahy kinetické doplniti jen tím, že se běře zřetel k vlastnímu objemu molekul. Třeba také zavésti předpoklad vysvětlující, že plyny (pod teplotou Boyleovou), až do jisté meze tlakové jsou více stlačitelně než by měly býti podle (1). Přisuzuje se proto i jednotlivým molekulám obdobné vzájemné přitažlivé působení, jaké se jeví u hmot rozměrů konečných. Již brzo po publikování Regnaultových experimentálních výsledků, pokusil se *E. Ritter*³⁾ (1846) vysvětliti odchylky od zákona Boyle-Mariotova za malých tlaků molekulární atrakcí a našel, že její úhrnný účinek projevuje se jako zdánlivý tlak³⁾ směrem dovnitř (kohesní tlak), o který se zmenšuje kinetický tlak na stěny.

¹⁾ D str. 92—110. B kap. II.

²⁾ B str. 204.

³⁾ V prvém přiblížení jest podle něho tento zdánlivý tlak úměrný čtverci hustoty, takže jest $p = RT \cdot h - a h^2$. To vede k stavové rovnici tvaru $(p + \frac{a}{v^2}) \cdot v = RT$, které Ritter použil k vyjádření pokusů Regnaultových. Empiricky ji upravil *Rankine* (1854). B str. 205.

*R. Clausius*⁴⁾ (1857) upozornil, že je třeba současně přihlížeti i k vlastnímu objemu molekul i k molekulární atrakci a *A. Dupré*⁴⁾ (1864) při pokusu odvoditi z termodynamických vztahů stavovou rovnici skutečně již k oběma vlivům současně přihlížel. Dospěl tak k stavové rovnici

$$[p + f(T, v)] \cdot (v + B) = RT.$$

Jiné⁴⁾ do r. 1873 odvozené rovnice stavové zavádějí většinou empirické opravy rovnice $pv = RT$; jejich autoři jsou si více méně vědomi molekulárně teoretického významu korekčních členů. Zvláště zmínky zasluhuje *Hirn*⁵⁾, který dospěl k rovnici

$$(p + D)(v - b) = RT,$$

v níž nazývá *D* „vnitřním tlakem“ kohesí molekul způsobeným a *b* vlastním objemem molekul.

Odvození stavové rovnice na základě soustavného propracování teorie reálných plynů se zřetelem k vlastnímu objemu molekul i k molekulární atrakci věnována byla r. 1873 uveřejněná práce *J. D. van der Waalsova*⁶⁾, která se stala základem téměř všech pozdějších prací o stavové rovnici. Van der Waals představuje si v prvním přiblížení molekuly jako koule nepatrných, avšak konečných rozměrů u všech molekul téže látky stejných. Proto nastává ráz po uražení kratší dráhy než jest vzdálenost středů dvou molekul. Střední volná dráha se tím zmenšuje (při centrálním rázu o průměr molekuly δ), počet rázů se v obráceném poměru zvětšuje a tím tedy i kinetický tlak na stěny. Pro tento poměr lze nalézt hodnotu $\Phi = \frac{v}{v - b}$, kde *b* značí 4 násobný vlastní objem molekul⁷⁾, takže

$$p = \frac{RT}{v} \cdot \Phi = \frac{RT}{v} \cdot \frac{v}{v - b}, \quad (2)$$

nebo-li

$$p(v - b) = RT:$$

Úhrnný vliv molekulární atrakce vystihl van der Waals tím, že přenesl Laplaceovu úvahu o kapalinách na plyny. Laplace sice představuje si kapalinu složenou z molekul v těsné blízkosti ležících, kdežto kinetická teorie plynů pracuje s představou rychle a neuspořádaně se pohybujících molekul prostor poměrně řídkce vyplňujících; avšak právě neuspořádanost pohybu molekul způsobuje, že střední hodnota atrakčního působení pro všechny možné

⁴⁾ B str. 206.

⁵⁾ G. A. Hirn Ann. chim.-phys. (4) 11, str. 5, 1867.

⁶⁾ J. D. Van der Waals: Kontinuität I. (Die Continuität des Gasförmigen und flüssigen Zustandes I. Diss. Leiden 1873. Německý překlad Leipzig 1899).

⁷⁾ Jednoduché odvození podle G. Jäger; Fortschritte der Gastheorie, Braunschweig 1906, str. 54 viz v D str. 120.

vzájemné polohy je ekvivalentní s kohesí molekul prostor spojitě vyplňujících. V takovém systému ruší se všestranné a stejné (v průměru) vzájemné působení uvnitř a projevuje se jen ve vnější povrchové vrstvě, kde jest jednostranný, jako povrchová síla dovnitř směřující (vnitřní neb kohesní tlak p'). Poněvadž počet molekul přitahujících i přitahovaných je úměrný hustotě, je nasnadě předpokládati, že vzájemným působením podmíněný úhrnný účinek je úměrný čtverci hmoty: $p' = ah^2 = \frac{a}{v^2}$. O tento tlak třeba zmenšiti tlak kinetický (2), takže vnější výsledný tlak

$$p = \frac{RT}{v-b} - p' = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (3)$$

Upravíme-li tuto rovnici na

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT, \quad (4)$$

obdržíme nyní nejobvyklejší tvar stavové rovnice van der Waalsovy.

Volíme-li za jednotku tlaku 1 atm, za jednotku objemu skutečný objem za tlaku 1 atm a teploty 0° C, jest patrně za normálních podmínek

$$(1+a)(1-b) = R \cdot 273 \cdot 09$$

a tedy

$$R = \frac{1}{273 \cdot 09} \cdot (1+a)(1-b). \quad (5)$$

Možno tedy (4), hledíme-li k významu $T = 273 \cdot 09 + t$, psáti

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = (t+a)(1-b) \left(1 + \frac{1}{273 \cdot 09} \cdot t\right),$$

což jest tvar, ve kterém van der Waals rovnici psal. Je z něho nejjasněji patrné, že rovnice obsahuje jen 2 nezávislé individuální konstanty a a b ; R jest pro plyny reálné při uvedených jednotkách sice též individuální konstantou, avšak vztahem (5) na a a b závislou.

2. Van der Waals používá již ve své disertaci k odvození své rovnice metody viriálu sil, které Clausius⁹⁾ (1870) použil v kinetické teorii k přesnému odvození rovnice ideálních plynů $p v = RT$, avšak jen formálně; neboť účinek dvou vlivů, k nimž se v kinetické teorii ideálních plynů nepřihlíží, určuje a zavádí do rovnice odděleně, každý zvlášť, veden jsa spíše intuicí, než přesným postupem matematickým. Jistě, že měl na zřeteli tvar isoterem v diagramu p, v , které mají průběh křivek stupně ve v třetího, i tvar

⁹⁾ R. Clausius, Pogg. Annalen 141, str. 124 (1870).

isotermem Amagatových, které za velkých tlaků se blíží přímkám o rovnici;

$$p v = b \cdot p + f(T),$$

a nebo, jinak psáno,

$$p(v - b) = f(T) = R \cdot T.$$

(Pro velká v lze skutečné $\frac{a}{v^2}$ v (4) zanedbat.) *Maxwell, Lorentz* a *Boltzmann*⁹⁾ pokusili se dospěti k téže rovnici důsledným použitím metody viriálu a *Boltzmann*¹⁰⁾ došel tak ke vztahu, který v prvním přiblížení zní

$$\begin{aligned} \left(p - \frac{a}{v^2}\right)v &= R T \frac{v + b}{v} \\ &= R T \left(1 - \frac{b}{v}\right). \end{aligned}$$

Násobíme-li obě strany $\left(1 + \frac{b}{v}\right)$, jest

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T \left(1 - \frac{b^2}{v^2}\right);$$

líší se tedy Boltzmannova rovnice od (4) jen o člen malý druhého řádu $\frac{b^2}{v^2}$.

Jádro metody viriálu jest v podstatě toto:

Clausius nazval viriálem síly součet $\Sigma(Xx + Yy + Zz)$, kde X, Y, Z , značí složky síly působící na hmotnou částku (molekulu) o souřadnicích x, y, z . Jest tedy

$$\begin{aligned} Xx &= m \cdot x \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} = m \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt}\right) - m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \\ &= \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{1}{2} m x^2\right) - m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \end{aligned}$$

a obdobně Yy a Zz .

$$\begin{aligned} \Sigma(Xx + Yy + Zz) &= \frac{d^2}{dt^2} \Sigma \frac{1}{2} m (x^2 + y^2 + z^2) - \\ &- \Sigma m \left\{ \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 \right\}. \end{aligned}$$

Pohyb určité molekuly plynu jest sice velmi komplikovaný, avšak

⁹⁾ B str. 325.

¹⁰⁾ L. Boltzmann: Gastheorie II. str. 149 (1898).

celkové rozdělení všech molekul jest za stejných vnějších podmínek v celku stejné, to jest časovou změnu veličiny $\Sigma \frac{1}{2} m x^2$ (a obdobných) lze zanedbat

$$\frac{d^2}{dt^2} \Sigma \frac{1}{2} m (x^2 + y^2 + z^2) = 0.$$

Výraz v $\{ \}$ jest patrně c^2 a tedy viriál

$$\Sigma (Xx + Yy + Zz) = - \Sigma m c^2 = - N \cdot m \bar{c}^2 = - 2 L v, \quad (6)$$

značí-li L kinetickou energii jednotky objemové $\left(= \frac{N \cdot m \bar{c}^2}{2 \cdot v} \right)$, N počet molekul, \bar{c} průměrnou rychlost.

Síly, které na molekuly plynu působí a jichž viriál třeba určit, jsou: vnější tlak, vzájemné atrakce a síly, kterými působí na sebe molekuly během krátké doby trvání rázu (síly nárazové).

Viriál vnějšího tlaku určíme jednoduše pro prostor tvaru kvádru, jehož hrany jsou osy souřadnicové. Pak patrně $\Sigma Xx = - p v$ a stejně i ΣYy a ΣZz ; jest tedy viriál vnějšího tlaku $- 3 p v$. (Kdybychom nehleděli k ostatním vlivům, bylo by podle (6) $- 3 p v = - N \cdot m \bar{c}^2$, což jest totožno s (1).) Dvě molekuly nechť se přitahují silou, která jest určitou funkcí jejich vzdálenosti $f(r)$. Viriál pro každý pár jest pak $- r f(r)$. V objemovém elementu $d v_1$ jest celkem $\frac{N}{v} d v_1$ molekul, v jiném $d v_2$ jest jich $\frac{N}{v} d v_2$; viriál pro oba elementy jest $-\frac{N^2}{v^2} d v_1 d v_2 r f(r)$, viriál molekul v $d v_1$ vzhledem k celému ostatnímu prostoru $-\frac{d v_1}{d v_2} \cdot N^2 \int r f(r) d v_2$. Poněvadž k hodnotě výrazu $N^2 \cdot \int r f(r) d r$ přispívají jen molekuly v nejbližším (molekulárném) sousedství, jest možno jej položit nezávisle na $d v_1$, třeba rovno $3 a$. Celkový viriál kohesních sil obdržíme integrací přes všechny elementy $d v_1$

$$\int - 3 a \frac{d v_1}{v^2} = - \frac{3 a}{v}.$$

Nejobtížnější jest určení viriálu sil nárazových. *Lorentz*¹¹⁾ a *Boltzmann* dospěli různou cestou k výsledku (v prvním přiblížení) stejnému: $\frac{2}{3} \frac{\pi \delta^3 N^2 m c^2}{v} = + 2 L b$ (položili-li se $\frac{2}{3} \pi \delta^3 N = b$).

Celkem tedy přejde (6) — sečteme-li viriály všech sil —

$$- 3 p v - 3 \frac{a}{v} + 2 L b = - 2 L v,$$

¹¹⁾ H. A. Lorentz: Ann. d. Phys. 12, str. 127, 630 (1891). A. str. 222.

neboli

$$\begin{aligned} \left(p + \frac{a}{v^2}\right) &= \frac{2}{3} L \left(1 + \frac{b}{v}\right) \\ &= \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right), \end{aligned}$$

což je dříve uvedená rovnice *Boltzmannova*.¹⁰⁾

Van der Waals podal jiné odvození viriálních sil nárazových.¹²⁾ Celkový účinek nárazů okolních molekul na jednu zvolenou lze považovati za tlak na ni vykonávaný, obdobně jako tlak na stěny je úhrnný účinek nárazů molekul. Viriál tlaku — jak ukázáno — se vypočte, násobíme-li trojnásobný tlak objemem prostoru, na který působí. To jest zde objem, až na který by bylo možno molekuly nejvýše stěsnati (b). Úhrnný tlak je $p + \frac{a}{v^2}$ a tedy viriál sil nárazových $3\left(p + \frac{a}{v^2}\right)b$. Dosadíme-li do (6) tuto hodnotu, je nyní

$$-3pv - 3\frac{a}{v} + 3\left(p + \frac{a}{v^2}\right)b = -2Lv$$

neboli

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

Zdokonalením úvah o průběhu nárazu dvou molekul a podrobnějším matematickým zpracováním lze stavovou rovnici zdokonaliti. Jak se tu postupovalo, bude vyloženo v odd. III.

3. Přihlédněme, jak rovnice *van der Waalsova* (4) vystihuje experimentální poznatky, jak byly v odd. I. uvedeny.

Třeba jen ji psáti ve tvaru

$$\left(pv + \frac{a}{v}\right)\left(1 - \frac{b}{v}\right) = RT,$$

aby bylo patrné, že s rostoucím objemem (pro malé hustoty) přechází v limitě (ve stavu Avogadrově) v rovnici ideálních plynů $pv = RT$.

K určení průběhu teoretických isoterem *van der Waalsových* v diagramu pv , p pišme (4) ve tvaru

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = RT \left(\frac{1}{v-b} - \frac{1}{T} \cdot \frac{a}{Rb} \cdot \frac{b}{v^2} \right) \quad (7a)$$

¹²⁾ J. D. van der Waals: *Kontinuität I.* str. 60 (1899).

$$a \quad p v = R T \left(\frac{v}{v-b} - \frac{1}{T} \cdot \frac{a}{R b} \cdot \frac{b}{v} \right) \quad (7b)$$

a utvořme

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial v} &= -R T \left[\frac{1}{(v-b)^2} - \frac{2}{T} \cdot \frac{a}{R b} \cdot \frac{b}{v^2} \right], \\ \frac{\partial (p v)}{\partial v} &= -R T b \left[\frac{1}{(v-b)^2} - \frac{1}{T} \frac{a}{R b} \cdot \frac{1}{v^2} \right], \\ \frac{\partial (p v)}{\partial p} &= \frac{\partial (p v)}{\partial v} : \frac{\partial p}{\partial v} = b \frac{1 - \frac{1}{T} \cdot \frac{a}{R b} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2}{1 - \frac{2}{T} \cdot \frac{a}{R b} \cdot \frac{b}{v} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2}, \quad (8) \end{aligned}$$

$$\lim_{\substack{p=0 \\ v=a}} \frac{\partial (p v)}{\partial p} = b \left(1 - \frac{1}{T} \frac{a}{R b} \right).$$

Jest tedy pro

$$\begin{aligned} T > \frac{a}{R b} \quad \lim \frac{\partial (p v)}{\partial p} &> 0, \\ T < \frac{a}{R b} &< 0, \\ T_B = \frac{a}{R b} &= 0. \quad (9) \end{aligned}$$

Značí tedy $T_B = \frac{a}{R b}$ teplotu Boyleovu, nad níž součin $p v$ hned od počátku stoupá a pod níž $p v$ s prvu klesá (až k jistému minimu). Pro mnohé úvahy jest výhodným zavést T_B do rovnic (7 a) a (7 b) místo konstanty a , takže jest

$$\begin{aligned} p &= R T \left(\frac{1}{v-b} - \frac{T_B}{T} \cdot \frac{b}{v^2} \right), \\ p v &= R T \left(\frac{v}{v-b} - \frac{T_B}{T} \cdot \frac{b}{v} \right) \end{aligned}$$

a v rovnici vyskytující se individuální konstanty mají obě bezprostřední fyzikální význam.¹³⁾

Podle (8) jest $\frac{\partial (p v)}{\partial p} = 0$ pro v , které činí

$$1 - \frac{T_B}{T} \cdot \left(1 - \frac{b}{v} \right)^2 = 0, \quad (10a)$$

¹³⁾ A. Wangler: Rozpravy Č. Akad. XXXII. Tř. II. Čís. 7. (1922).

t. j. pro

$$v_{1,2} = \frac{b}{1 \mp \sqrt{\frac{T}{T_B}}}, \quad (10b)$$

($v_1 > b$ odpovídá minimu, $v_2 < b$ maximu — jak snadno lze se přesvědčiti). Avšak v nemůže podle (4) býti menší než b (RT je kladné, rovněž $p + \frac{a}{v^2}$, neboť $a = RT_B b$ je vždy kladné!). Neleží tedy v_2 v té části teoretické křivky, která odpovídá isothermě experimentální. Avšak i v_1 , k němuž přísluší $(pv)_{\min}$, má význam jen pokud $T < T_B$ (pokud je kladné). Pro $T = T_B$ jest $v_1 = \infty$. Tedy až do teploty Boyleovy vyskytuje se na teoretické isothermě minimum hodnoty pv , které za teploty Boyleovy přísluší k $v = \infty$, t. j. $p = 0$. Eliminací T z rovnic (7 b) a (10b) lze obdržeti rovnici křivky Boyleovy, již jest parabola.¹⁴⁾

Pro velká v , při nichž lze již člen $\frac{a}{v^2}$ zanedbat, přechází (4) v

$$p(v - b) = RT, \quad \text{t. j. } pv = RT + pb,$$

čili v systém rovnoběžných přímek. Jest tedy průběh teoretických isotherm v diagramu pv , p stejný, jako průběh isotherm Amagatových.

4. Význam rovnice van der Waalsovy nejlépe vynikne, srovnáme-li teoretické (podle ní sestojené) isothermy s isothermami experimentálními v diagramu p, v . Násobíme-li (4) v^2 a srovnáme podle mocnin, obdržíme rovnici třetího stupně ve v a prvního v p

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 + av - ab = 0. \quad (11)$$

Přísluší tedy pro jakoukoliv hodnotu parametru T k libovolnému v jen jedno p , naopak však k jistému p jsou teoreticky možny 3 hodnoty v — kořeny rovnice (11) v_1, v_2, v_3 . Pro dosti malé T v určitých mezích tlakových jsou všechny tři reálné (viz obr. 3), pro dosti velká T jsou dva imaginární, pro určité $T = T_k$ splývají všechny v jeden kořen trojnásobný. Tu musí (11) býti identická s rovnicí $p(v - v_k)^3 = 0$, značí-li v_k hodnotu trojnásobného kořenu. Srovnáním koeficientů obdržíme (označíme-li k T_k a v_k příslušný tlak p_k) vztahy

$$p_k b + RT_k = 3p_k v_k \quad a = 3p_k v_k^2 \quad ab = p_k v_k^3,$$

a z nich

$$v_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27b \cdot R}. \quad (12)$$

¹⁴⁾ A str. 170.

Bod p_k, v_k na isothermě T_k je patrně bodem inflexním s tečnou rovnoběžnou s osou v a lze jeho souřadnice určit také z podmínky $\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$.¹⁵⁾

Van der Waalsova isoterma T_k i isotermy k větší hodnotě parametru T příslušné, mají tvar stejný jako nadkritické isotermy Andrewsova diagramu. Inflexní bod p_k, v_k, T_k odpovídá patrně kritickému bodu (proto stejně označen). Avšak podkritické isotermy van der Waalsovy se podstatně liší od experimentálních. Tyto probíhají částečně rovnoběžně s osou v , ony však z části téměř kolmé k ose v přecházejí přes minimum, bod inflexní a maximum v část málo skloněnou k ose v (obr. 3, čára přerušená). Avšak již před van der Waalsovou disertací vyslovil Thomson (1871),¹⁶⁾ že třeba si mysliti obě křivočaré části isoterem Andrewsových spojeny křivkou, tak jak v obr. 3. vyznačeno. A podařilo se také experimentálně uskutečnit tak zvané (dle Ostwalda) metastabilní stavy,¹⁷⁾ které odpovídají pokračování experimentální isotermy přes bod B resp. A ve směru tečkovaném. (Část E C odpovídá stavům labilním). Ovšem stav dvou koexistujících fází, vyjádřený přímočarou heterogenní isothermou A B jest stabilnější a proto pravidelným úkazem.

Teoretická isoterma tedy vyznačuje homogenní stavy metastabilní a labilní a jest třeba doplniti ji částí heterogenní, odpovídající koexistenci fází plynné a kapalné. Podle základní termodynamické věty při isothermickém kruhovém procesu je celková práce $\int dQ = 0$; představíme-li si kruhový proces vedený po homogenní části isotermy jedním směrem a po heterogenní části zpět, ($B_1 E D_1 C A_1 D_1 B_1$) jest

$$\int_{\circ}^{\circ} p dv = \int_{v_1}^{v_2} p dv - p_{1,2} (v_2 - v_1) = 0$$

a tedy

$$\int_{v_1}^{v_2} p dv = p_{1,2} (v_2 - v_1), \quad (13)$$

kde $p_{1,2}$ značí napětí nasycených par, v_2 a v_1 objemy koexistujících fází. Poněvadž integrál v levo značí plochu omezenou pořadnicemi příslušnými k v_1 a v_2 a teoretickou (homogenní) isothermou, a součin v pravo stejně širokou plochu obdélníka o výšce $p_{1,2}$, lze tuto podmínku také vyjádřiti tak, že úsečku rovnoběžnou s osou v třeba vésti v takové výši, aby plochy $B_1 E D$ a $B C A_1$ byly stejné. Tato

¹⁵⁾ A str. 58, B str. 215.

¹⁶⁾ James Thomson, Proc. Roy. Soc. 20, str. 1 (1871); B str. 213. C str. 674.

¹⁷⁾ B str. 222.

podmínka sluje *Maxwellova* věta.¹⁸⁾ Později *Clausius* (1880) a *Planck* (1880)¹⁹⁾ nezávisle k ní došli.

Doplníme-li van der Waalovy isotermy přímočarou částí podle věty *Maxwellovy* sestrojené, obdržíme v diagramu p, v síť isoterem stejného vzhledu jaký poskytují isotermy experimentální. A tak podařilo se van der Waalovi vystihnouti kontinuitu plynného a kapalného stavu co nejpřegnantněji: jedinou rovnicí stavovou pro obě fáse. Jen hodnotou parametru T liší se rovnice „permanentního“ plynu od rovnice kapaliny, nasycených a nenasyčených par téže látky. Teoretické předpoklady, zavedené k vysvětlení odchylek plynu reálného od zákona plynu ideálního, stačily k odvození stavové rovnice platné i pro kapalinu i pro přechody obou fází. Jest tedy rovnice van der Waalova *stavovou rovnicí stavu fluidního*.

5. Rovnic (12) možno použítí k vyjádření individuálních konstant stavové rovnice veličinami kritickými. Jest podle nich

$$b = \frac{v_k}{3} \quad a = 27 p_k \cdot \frac{v_k^2}{9} = 3 p_k v_k^2 = \frac{9 R T_k v_k}{8} \quad (14a)$$

a tedy

$$\frac{R T_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3}, \quad (14b)$$

a proto také

$$b = \frac{R T_k}{8 p_k} \quad a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_k^2}{p_k} \quad (14c)$$

Dosadíme-li tyto hodnoty do (4), obdržíme

$$\left(p + 3 p_k \frac{v_k^2}{v^3} \right) \left(v - \frac{v_k}{3} \right) = R T,$$

$$\left[\frac{p}{p_k} + 3 \left(\frac{v_k}{v} \right)^2 \right] \left(\frac{v}{v_k} - \frac{1}{3} \right) = \frac{R T_k}{p_k v_k} \cdot \frac{T}{T_k}.$$

Použijeme-li dřívějšího označení (I. 7.)

$$\frac{p}{p_k} = \pi, \quad \frac{v}{v_k} = \varphi, \quad \frac{T}{T_k} = \vartheta \quad \text{a} \quad \frac{R T_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3},$$

jest

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \left(\varphi - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \vartheta. \quad (15)$$

V redukovaných souřadnicích napsaná *redukováná rovnice stavová* neobsahuje tedy žádných individuálních koeficientů — jest pro všechny látky stejná a vyjadřuje tak zákon souhlasných stavů.²⁰⁾

¹⁸⁾ J. C. Maxwell, Nature 11, str. 357 (1875).

¹⁹⁾ B. str. 222.

²⁰⁾ Na redukovaný tvar lze převést každou rovnici, která neobsahuje více než 3 individuální konstanty. G. Meslin, Compt. rend. 116, str. 135 (1893).

K odvození obecných vztahů jest neuvýhodnější použití rovnice redukované. Tak ku př. má-li se použití Maxwellovy věty, která v redukovaných souřadnicích zní

$$\pi_{1,2}(\varphi_2 - \varphi_1) = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \pi d\varphi. \quad (16)$$

k určení tlaku nasycených par a objemů koexistujících fází při různých teplotách. Tu dosadíme do integrálu v (16) za π podle (15), provedeme integraci a obdržíme

$$\left(\pi_{1,2} + \frac{3}{\varphi_1 \varphi_2}\right)(\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{8}{3} \log \frac{3\varphi_2 - 1}{3\varphi_1 - 1}. \quad (17)$$

Poněvadž současně platí

$$\left(\pi_{1,2} + \frac{3}{\varphi_1^2}\right)\left(\varphi_1 - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \vartheta \quad \text{a} \quad \left(\pi_{1,2} + \frac{3}{\varphi_2^2}\right)\left(\varphi_2 - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \vartheta,$$

máme 3 rovnice určující $\pi_{1,2}$, φ_1 a φ_2 jako funkce teploty. Nelze však z nich současně φ_1 a φ_2 eliminovati a nelze tedy dosáhnouti explicitního výrazu pro $\pi_{1,2}$. Lze jen různými metodami²¹⁾ sestrojiti tabulku, která pro zvolená ϑ udává příslušná φ_1 , φ_2 a $\pi_{1,2}$. Ku př. graficky: podle (15) narýsovaná redukovaná isoterma se přetne rovnoběžkou s osou v tak, aby vznikly 2 stejné plochy (změří se planimetrem), jak žádá Maxwellova věta. Nejúplnější takovou tabulkou jest tabulka Daltonova.²²⁾

Je však výhodné naléztí aspoň přibližné analytické vyjádření závislosti na ϑ , které s dostatečnou přesností nahrazuje vztah implicitně daný rovnicemi (17). Částečně graficky, částečně počtem bylo odvozeno,²³⁾ že je v prvním přiblížení

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varphi_1} + \frac{1}{\varphi_2} \right) = \frac{1}{2} (\delta_1 + \delta_2) = 1 + \beta(1 - \vartheta) \quad (18)$$

$$\text{a} \quad \log \pi_{1,2} = f \cdot \left(1 - \frac{1}{\vartheta} \right) \quad (19)$$

$\left(\delta = \frac{1}{\varphi}\right)$. Rovnice (16) vyjadřuje *Cailletet-Mathiasův* zákon přímého diametru a (17) jest *van der Waalsovou* rovnicí křivky nasycených par v redukovaném tvaru.

Pro určitou, konstantní hodnotu v jest podle (4) p lineární funkcí T , $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$ jest na teplotě nezávislé. Jsou tedy *van der Waalsovy isochory* v diagramu p, T přímky o sklonu $\frac{R}{v-b}$.

²¹⁾ A kap. VIII., B str. 275.

²²⁾ J. P. Dalton, Phil. Mag. (6) 13, str. 517. (1907); B 279.

²³⁾ H. Kamerling Onnes, Com. Leiden Nr. 66 (1900) a J. D. van der Waals Amsterodam Akad. Verl. Julí 1903. C str. 685.

6. Mají tedy isotermy sestrojené podle van der Waalovy rovnice všechny dříve vyčtené vlastnosti isoterem experimentálních. Sítě obojích isoterem dávají kvalitativně stejný obraz. Třeba nyní blíže přihlédnouti, jaký je souhlas kvantitavní.

Z rovnic (9)

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad \text{a} \quad z_i(12) \quad T_k = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb}$$

plyne

$$\vartheta_B = \frac{T_B}{T_k} = \frac{27}{8} = 3.375.$$

Jak bylo v I. 7. (pozn. 63.) uvedeno, jest redukováná teplota u řady plynů pod 3, u vodíku 3.3, u helia 3.8.

Podle (14b) má býti $s = \frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3} = 2.6$ pro každou látku, tab. č. 2. v I. 6. však ukazuje, že s u látek normálních má značně větší hodnotu průměrně asi $3 \frac{2}{3}$. Tedy nejen, že nejsou ϑ_B a s absolutními konstantami, jak žádá rovnice van der Waalova (zákon souhlasných stavů platí ve skutečnosti jen přibližně, podle (15) měl by platiti absolutně): teoretická hodnota pro s nesouhlasí ani s průměrnou hodnotou experimentální, jsou c značně nižší.

Konstanty rovnice (4) lze vždy určit tak, aby pro určitou část zvolené isotermy rovnice dobře souhlasila s experimentem. Van der Waals v původní své práci určil pro CO_2 a a b tak, aby vyjadřovaly Regnaultovy pokusy, a obdržel $a = 0.00874$, $b = 0.0023$. Když pak podle rovnic (12) vypočetl kritické souřadnice, dospěl k číslům, která uspokojivě souhlasila s Andrewsovými experimentálními výsledky. Podobně určil kritický bod etylénu experimentálně souhlasně s předchozím svým výpočtem. Byla to však jen šťastná náhoda.²⁴⁾ Nelze naléztí takové hodnoty konstant a , b a R , aby pro všechna T a pro všechny tlakové obory rovnice (4) uspokojivě vyjadřovala experiment. Pro různé tepelné a tlakové obory vhodně určené a , b , R jsou různé; proto také rovnice (12) dávají hodnoty závislé na oboru, který byl vzat za podklad odhadu.

Právě tak vzorce (14c), podle kterých z experimentálně určených kritických souřadnic možno vypočísti a a b , nedávají čísla vhodná pro všechny obory, nýbrž jen čísla orientační.²⁵⁾ Užívá se (14c), poněvadž (14a) obsahují v_k , jehož určení je obtížné. Budiž upozorněno, že (14a) a (14c) nedávají stejných výsledků, poněvadž vztah $\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3}$, kterým jsou vzájemně poutána, není u látek

²⁴⁾ C str. 675.

²⁵⁾ Viz Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab. IV. vyd. (1912), tab. č. 129.

splněn. Jako příklad budtež uvedeny a a b podle (14c) vypočítané pro plyny:²⁶⁾

kyslík	$a = 0\cdot00265$	$b = 0\cdot001392$
vodík	039	0977
dusík	259	1655
kysl. uhličitý	716	1905
kysl. siřičitý	1338	2516

Nejnápádnější rozdíl jeví se mezi teorií a experimentem podél mezní křivky a to i u látek normálních. Tab. č. 3. obsahuje jednak (ve výtahu) tabulku Daltonovu, jednak experimentální data pro fluorobenzol podle Younga.²⁷⁾

Tabulka č. 3.

ϑ	Stavová rovnice			Fluorebenzol		
	π	φ_1	φ_2	π	φ_4	φ_2
1	1	1	1	1	1	1
0·95	0·812	0·684	1·73	0·678	0·570	2·82
0·90	0·647	0·603	2·35	0·472	0·507	4·16
0·85	0·504	0·553	3·13	0·308	0·463	8·12
0·80	0·383	0·517	4·17	0·180	0·435	13·10
0·75	0·282	0·490	5·64	0·115	0·415	23·72
0·70	0·200	0·467	7·81	0·055	0·396	44·00

Je z ní patrné, že u fluorobenzolu tlak nasycených par mnohem rychleji klesá a kondenzační body rychleji se rozcházejí, než jak by mělo býti podle stavové rovnice. Takový nápadný nesouhlas se jeví i u jiných látek. Již z toho je patrné, že nemůže býti souhlasu ani u rovnice (18), v níž β (reduková směrnice diametru) u různých látek má hodnoty značně různé. U látek normálních s kritickou teplotou nepřilis hlubokou jest v průměru $\beta = 0\cdot93$; ačkoliv i u nich se jeví značné rozdíly. S klesající kritickou teplotou klesají však β ; tak pro H_2 našel Mathias²⁸⁾ $\beta = 0\cdot28$, pro H_e Kamerling Onnes²⁹⁾ $\beta_1 = 0\cdot255$. Přesně sestrojený diametr teoretický odchyluje se od přímého směru za teplot hluboko pod kritickou více, než diametr empirický.

Ani u rovnice (19)

$$\log \pi_{1,2} = f \cdot \left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right) \quad (19)$$

²⁶⁾ D str. 125.

²⁷⁾ S. Young, Trans. Chem. Soc. 55. str. 486 (1889). B str. 283.

²⁸⁾ A Mathias, Rapp. 1^{er} Congr. intern. du froid, Paris 1908, II. str. 145.

²⁹⁾ H. Kamerlingh Onnes, Com. Leiden Nr. 119 (1911).

nelze docílit kvantitativního souhlasu s experimentem. Při přesném určení podle stavové rovnice není f konstantním, nýbrž od hodnoty okrouhle 1·5 (pro dekadický logaritmus) stoupá s teplotou až k 1·74 pro $\vartheta = 1$. (V přirozených logaritmech 1·74 odpovídá 4.) Ve skutečnosti jest f méně závislým na teplotě, avšak má hodnoty mnohem vyšší: nejnižší u H_2 $f = 2\cdot10$, u látek normálních až 3, u disociovaných 3·3 (voda) až 4·2 (isobutyl-alkohol).³⁰⁾

Význam faktoru f vysvitne takto: Derivováním rovnice (19) podle ϑ obdržíme

$$\frac{\vartheta}{\pi_{1,2}} \frac{d\pi_{1,2}}{d\vartheta} = f \cdot \frac{1}{\vartheta};$$

pro kritický bod, t. j. pro $\vartheta = 1$, jest

$$\left(\frac{\vartheta}{\pi_{1,2}} \frac{d\pi_{1,2}}{d\vartheta} \right)_k = \left(\frac{d\pi_{1,2}}{d\vartheta} \right)_k = f \text{ neredukovaně } \left(\frac{T}{p_{1,2}} \frac{dp_{1,2}}{dT} \right)_k = f,$$

nezávisle na individuálních konstantách látky, tedy nezávisle na látce.

Z Maxwellovy věty (16) dospějeme derivací podle ϑ k rovnici

$$\begin{aligned} & - \frac{d\pi_{1,2}}{d\vartheta} (\varphi_2 - \varphi_1) + \pi_{1,2} \left(\frac{d\varphi_2}{d\vartheta} - \frac{d\varphi_1}{d\vartheta} \right)_k = \\ & = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} d\varphi + \pi_{1,2} \left(\frac{d\varphi_2}{d\vartheta} - \frac{d\varphi_1}{d\vartheta} \right), \end{aligned}$$

kteřá pro kritický bod přejde v rovnici

$$\left(\frac{d\pi_{1,2}}{d\vartheta} \right)_k = \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} \right)_k \quad \text{[(20)]}$$

(vlevo směrnice křivky nasycených par v bodě kritickém, vpravo směrnice isochory v bodě kritickém). Rovnice (20) — jako důsledek termodynamické věty — platí nezávisle na stavové rovnici. Podle van der Waalovy rovnice jest

$$\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} = \frac{8}{3 \left(\varphi - \frac{1}{3} \right)} \quad \text{a} \quad \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} \right)_k = 4 \quad (\varphi = 1),$$

$$\text{tedy i } \left(\frac{d\pi_{1,2}}{d\vartheta} \right)_k = 4, \text{ neredukovaně } \frac{T_k}{p_k} \left(\frac{dp_{1,2}}{dT_k} \right) = 4. \quad \text{[(21)]}$$

Avšak průměrná hodnota experimentální u látek normálních je přibližně 7 (v dekadických logaritmech ≈ 3).

³⁰⁾ A str. 142.

³¹⁾ J. D. van der Waals, Kontinuität II. str. 163 (1900); A str. 63, B str. 287.

Položíme-li v (21) podle (14b) $\frac{T_k}{p_k} = \frac{8}{3} \frac{v_k}{R}$, dostaneme $\left(\frac{dp_{1,2}}{dT}\right)_k = \frac{3}{2} \frac{R}{v_k}$, avšak *Dieterici*³²⁾ našel, že $(\)_k = 2 \frac{R}{v_k}$.

Je zajímavé, že ani rovnost (20) (nezávislá na stanové rovnici) se experimentálně nepotvrzuje. Z pokusů Amagatových (I. pozn. 9) vyplývá pro CO_2 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_k = 7.3$ a $\left(\frac{dp_{1,2}}{dT}\right) = 6.5$, z ještě přesnějších měření *Keesomových*³³⁾ 7.12 resp. 6.71. Stejně rozdíly zjistili i *Brinkman*³⁴⁾ u CO_2 a CH_3Cl , *Mills*³⁵⁾ u etylénu, isopentanu a normalpentanu, *Crommelin*³⁶⁾ u argonu (zde jen nepatrný). *Kamerlingh Onnes* a *Keessom*³⁷⁾ z toho usuzují, že v okolí kritického bodu uplatňují se jisté dosud teoreticky nevysvětlené vlivy, čili přistupuje tu „rušivá funkce“, která deformuje v kritickém okolí teoretické isotermy.

7. Z van der Waalsovy rovnice lze odvodit a srovnáním s experimentem zkoušet i řadu vzorců *kalorických*.

Vyjděme z termodynamických vzorců pro vnitřní energii³⁸⁾ ε

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T \frac{\partial p}{\partial T} - p = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T} \quad (22)$$

$$\text{a} \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_T = -T \frac{\partial v}{\partial T} - p \frac{\partial v}{\partial p} \quad (23)$$

a dosadíme v nich za p podle stavové rovnice (4). Tu přejde (22) v

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}, \quad \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \int_{v_2}^{v_1} \frac{a}{v^2} dv = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} \quad (24)$$

Pro ideální plyn $\left(p = \frac{RT}{v}\right)$ dává (22) $\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = 0$, t. j. u ideálního plynu jest vnitřní energie na objemu nezávislá. Avšak u plynu řídicího se rovnici van der Waalsovou jest isotermické zvětšení objemu podle (24) spojeno se vzrůstem vnitřní energie, která je patrně ekvivalentem práce vykonané proti atrakci molekul.

³²⁾ C. Dieterici, *Annalen d. Physik* 12, str. 144 (1903).

³³⁾ W. H. Keesom, *Comm. Leiden* Nr. 88 (1903).

³⁴⁾ C. H. Brinkman, *Diss. Amsterdam* 1904; B str. 287.

³⁵⁾ J. E. Mills, *Z. phys. Chem.* 8, str. 594, 635, 9, str. 402 (1905).

³⁶⁾ C. A. Crommelin, *Comm. Leiden* Nr. 118 a, 1910.

³⁷⁾ H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, *Comm. Leiden* Nr. 104 a, 1908; C. § 50.

³⁸⁾ Viz na př. M. Planck: *Thermodynamik* 5. vyd. 126, 129, Berlin 1917.

Výraz $T \frac{\partial p}{\partial T} - p$ lze určití přímo (nezávisle na stavové rovnici); třeba jen z experimentálních isochor vyvoditi hodnotu koeficientu $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ (tepelný koeficient rozpínavosti za stálého objemu). Jak již v I. 8. řečeno, jsou isochory v diagramu p, T křivky málo se od přímek lišící a tedy $\frac{\partial p}{\partial T}$ málo na teplotě závislé. (*Young a Ramsay, Amagat, Barus a Mack*).³⁹⁾ Jen při velmi přesných měřeních lze zjistiti jistou zákonitost. *Young*⁴⁰⁾ u pentanu (jím velmi přesně zkoumaném jako vzor látky normální) našel, že při malých hustotách jest $\frac{\partial p}{\partial T}$ na teplotě nezávislé, při větších klesá s teplotou, při vysokých zase stoupá s teplotou. Obrat nastává asi při hustotě kritické. *Keesom*⁴¹⁾ shledal obdobný průběh u CO_2 . Ani u jednoatomového argonu⁴²⁾ není $\frac{\partial p}{\partial T}$ konstantní, jak žádá (4), podle které

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}.$$

*Amagat*⁴³⁾ v řadě prací o vnitřním tlaku (1894—1912) ukázal, že $T \frac{\partial p}{\partial T} - p$ u $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2$ a vzduchu není obráceně úměrně čtverci objemu, jak žádá (22) a (24), čili že $\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ není konstantou = a . Výraz $\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right)$ stoupá s počátku rychle se stoupanou hustotou, dosahuje však minima a pak klesá, ba u vodíku stává se až záporným. Z toho lze souditi, že při enormním tlaku se molekuly odpuzují. Výraz $\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2$ jest proměnný i s teplotou i objemem; závislost na objemu je větší a složitější, jak patrné z tab. č. 4., v níž v značí specifický objem.

I teplo spotřebované (po příp. uvolněné) při expansi plynu lze ovšem měřiti; lze určití experimentálně jeho závislost na teplotě a tlaku a tak s použitím termodynamických rovnic (22) a (23) zkoušetí platnost rovnice (24).

³⁹⁾ B str. 248.

⁴⁰⁾ S. Young, Proc. Phys. Soc. 13 str. 602 (1894/5).

⁴¹⁾ viz pozn. 33.

⁴²⁾ H. Kamerlingh Onnes a C. A. Crommelin, Comm. Leiden 131 c (1912). B str. 250.

⁴³⁾ B str. 254.

Tabulka č. 4.

$$\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) v^2 \times 10^{-3} \text{ pro isopentan.}^{43)}$$

v	T						
	433	463	473	493	523	533	543
4.0	—	2631	2779	2848	2960	—	—
4.3	—	2817	2905	2904	3034	—	—
4.6	—	3070	3021	2981	3116	—	—
5.0	—	3280	3188	3105	3152	3078	—
5.5	—	3509	3340	3255	3240	3222	—
6.0	—	3621	3534	3377	3325	3274	—
6.5	—	3759	3565	—	3421	—	3334
7.0	—	3885	3842	—	3508	—	3353
8.0	—	3906	3878	—	3654	—	3446
9.0	—	4080	3860	—	3780	—	3592
10	—	4244	4200	—	3930	—	3595
15	4961	4562	4350	—	4025	—	3773
20	5083	4650	4465	—	4260	—	—
24	5217	—	4465	—	4608	—	—
30	5560	—	4493	—	4732	—	—
35	5546	—	4900	—	4857	—	—
45	4828	—	4857	—	4665	—	—

První měřili expansivní teplo *Joule* a *W. Thomson (Kelvin)*⁴⁴⁾; vatovou zátkou protlačili plyn a měřili rozdíl teploty plynu před a za zátkou. Pozorované ochlazení (nejčastěji) není však způsobeno jen zvětšením vnitřní energie, nýbrž také prací vykonanou přetlakem plynu před zátkou proti tlaku za zátkou. Označíme-li vnitřní energii plynu za většího tlaku (p_1) ϵ_1 , za menšího tlaku (p_2) ϵ_2 — a obdobně příslušné objemy v_1, v_2 , teploty T_1, T_2 — a představíme-li⁴⁵⁾ si, že by plyn nejprve při konstantní teplotě se rozpjal na objem v_2 a pak za tohoto objemu se na teplotu T_2 ochladil, jest patrně (děj je adiabatický)

$$v(T_1 - T_2) = \epsilon_2 - \epsilon_1 + p_2 v_2 - p_1 v_1 \quad (25)$$

ochlazením uvol. teplo
zvětšení vnitřní energie
vnější práce
za stálé teploty

⁴³⁾ B 252.

⁴⁴⁾ J. P. Joule a W. Thomson, Phil. Trans. 143, str. 357 (1853); 144, str. 321 (1854); 152, str. 579 (1862).

⁴⁵⁾ Je možno i jinak celý děj rozložit. Viz A str. 109, B str. 301.

a tedy

$$T_1 - T_2 = \frac{1}{c_v} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1 + p_2 v_2 - p_1 v_1).$$

Dosadíme-li za $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ podle (24), za p_2 a p_1 podle stavové rovnice (4), jest

$$T_1 - T_2 = \frac{1}{c_v} \left(\left[\frac{2a}{v_1} - \frac{2a}{v_2} - R \left(\frac{T_2 v_2}{v_2 - b} - \frac{T_1 v_1}{v_1 - b} \right) \right] \right). \quad (26)$$

Tato rovnice dovoluje naléztí nejvýhodnější počáteční hustotu, aby ochlazení $T_1 - T_2$ bylo co největší (za dané teploty T_1); před, stavíme-li si, že expanse se děje vždy v též konečný objem v_2 , jest $T_1 - T_2$ maximum, když $\frac{a(T_1 - T_2)}{d v_1} = 0$, to jest když

$\frac{d T_2}{d v_1} = 0$, tedy podle (26) když

$$\left(\frac{v_1}{v_1 - b} \right)^2 = \frac{2a}{b R T_1} \quad (27)$$

Podle téže rovnice (26) jest ochlazení $= 0$ ($T_1 = T_2$), když

$$\frac{2a}{v_1 v_2} = R T_1 \frac{b}{(v_1 - b)(v_2 - b)},$$

nebo-li

$$2a \frac{v_1 - b}{v_1} = R T_1 b \frac{v_2}{v_2 - b}.$$

Předpokládáme-li, že se expanse děje z velkého tlaku až na 1 atm (v_2 velké proti b), lze položit $\frac{v_2}{v_2 - b} = 1$, takže

$$\frac{v_1}{v_1 - b} = \frac{2a}{R T_1 b} \quad (28)$$

Při větším počátečním objemu, než v_1 v (28), jest ochlazení pozitivní, při menším negativní.

S rostoucí teplotou roste i toto $v_1 = \frac{b}{1 - \frac{R b T_1}{2a}}$; za teploty

$T_1 = \frac{2a}{R b}$ jest přechodný objem $v_1 = \infty$, za vyšší teploty je možné při expansi již jen zahřátí. Dosadíme-li za a a b do (27) podle (14 c), dostaneme, že tato teplota

$$T_1 = \frac{27}{4} T_k ; \quad (29)$$

řiká se jí *teplota inverse Joule - Thomsonova efektu*.

I tyto důsledky van der Waalsovy rovnice jsou experimentem kvalitativně potvrzeny. Natanson⁴⁶⁾ pozoroval u CO_2 v souhlase s (27), že při vyšších tlacích není ochlazení úměrno tlaku, jak se zdálo podle pokusů Joule - Thomsonových, které sahaly jen do 6 atm. Kamerlingh Onnes⁴⁷⁾ při skapalňování helia shledal, že se nejvíce ochlazuje při jistém nepřilíš vysokém přetlaku a že ochlazení přestane při použití příliš velkých tlaků. Při teplotě obyčejné se helium při expansi otepluje a teprve při velmi nízké se ochlazuje.

Pro vzduch určil Rose - Innes⁴⁸⁾ extrapolací empirických vzorců inverzní teplotu $360^\circ C$, redukovaná $\frac{273 + 360}{278 - 141} = 4.8$; u vodíku je podle Daltona⁴⁹⁾ — $72.5^\circ C$ (redukováná 6.3), podle Olszewski-ho⁵⁰⁾ — $80^\circ C$ (red. 6.0). Kvantitativního souhlasu tedy není, neboť podle (29) má být redukováná teplota inverse $\frac{27}{4} = 3.75$.

8. S vnitřní energií souvisí úzce obě specifická tepla c_v (při konstantním objemu) a c_p (při konstantním tlaku) termodynamickými vztahy⁵¹⁾

$$c_v = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v, \quad c_p = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

kteřé podle (22) a (23) mají za důsledek

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v, \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$$

$$c_p - c_v = - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 : \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T. \quad (30)$$

I těchto rovnic lze užítí ke zkoušce stavové rovnice. Pro ideální plyny ($p v = R T$) přecházejí v

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = 0, \quad c_p - c_v = R$$

⁴⁶⁾ E. Natanson: Ann. d. Physik (4) 31, str. 502 (1907); Viz též B str. 303¹⁾.

⁴⁷⁾ H. Kamerlingh Onnes: Comm. Leiden 108 (1908).

⁴⁸⁾ J. Rose Innes: Phil. Mag (5) 45 p. 217 (1898).

⁴⁹⁾ J. P. Dalton: Comm. Leiden 109 (1909)

⁵⁰⁾ K. Olszewski: Ann. d. Physik (4) 7, str. 818 (1902)

⁵¹⁾ M. Planck: Thermodynamik V. vyd. str. 27.

(R zde se vztahuje na specifický objem), pro látku řídící se rovnicí van der Waalsovou v

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0 \quad c_p - c_v = R : \left(1 - \frac{2a(v-b)^2}{RTv^3}\right) \quad (31^a, b)$$

Van der Waals⁵²⁾ srovnával (31^b) s Amagatovým měřením a našel celkový souhlas. Avšak při zkoušce v širším rozsahu objeví se kvantitativní nesouhlas. Materiál poskytují určení závislosti rozdílu $c_p - c_v$ a podílu $\frac{c_p}{c_v}$ ⁵³⁾ na teplotě, která provedli Margules Witkowski, Amagat, Reinganuan, Wigand, Worting,⁵⁴⁾ Eucken, Scheel a Heuse a nejnověji Frantz a Hebbel (Ann. d. Physik (4) 74, str. 285 (1924)).

Rovnici (31^a) experiment nepotvrzuje: c_v není při stejné teplotě na objemu nezávislé. Je jiné u kapaliny a jiné u jejích nasycených par, jak ukazuje tabulka Reinganumova⁵⁵⁾

	C_v kap.	C_v par.
éter	0·358	0·346
C S ₂	0·160	0·131 Regnault
		0·105 E. Wiedemann
C H Cl ₃	0·156	0·140 Regnault
		0·115 E. Wiedemann

Ještě jedna kalorická veličina úzce souvisí se stavovou rovnicí. Je to latentní teplo vypařování, které provází přechod z fáse do fáse. K isothermickému vypařování potřebné teplo (L) spotřebuje se jednak k vykonání vnější práce (následkem zvětšení objemu), jednak k zvětšení vnitřní energie (podle rov. (22)), takže

$$L = p_{1,2}(v_2 - v_1) + \int_{v_1}^{v_2} \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv$$

⁵²⁾ I. D. van der Waals: Kontinuität. I. str. 131 (1899).

⁵³⁾ Přímou lze experimentálně určit jen c_p ; c_v se stanoví podle rovnice (30) tak, že se určí experimentálně na pravé straně se vyskytující koeficienty isochorické rozptinavosti a isothermické stačitelnosti.

⁵⁴⁾ Viz B str. 315.

⁵⁵⁾ M. Reinganum: Disertace Göttingen str. 76 (1899).

anebo (podle rov. (13) a (22))

$$L = T \int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial p}{\partial T} dv.$$

Dosadíme-li tu za p podle rovnice van der Waalsovy, jest

$$L = p_{1,2} (v_2 - v_1) + \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} = (v_2 - v_1) \left(p_{1,2} + \frac{a}{v_1 v_2} \right) \quad (32)$$

a

$$L = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v-b} = RT \log \frac{v_2 - b}{v_1 - b} \quad (56)$$

Odečteme-li od latentního tepla vnější práci, obdržíme pro tak zv. „vnitřní teplo vypařování“ výraz

$$\begin{aligned} L' &= a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) = a (h_1 - h_2) \quad (33) \\ &= RT \log \frac{v_2 - b}{v_1 - b} - p_{1,2} (v_2 - v_1). \end{aligned}$$

Ke vztahu $L' = a (h_1 - h_2)$ dospěl *Balcker*⁵⁷⁾ též na základě úvah o potenciální energii nezávisle na stavové rovnici a zjistil (též *Fuchs* a *Mathias*⁵⁸⁾, že jen přibližně souhlasí s pozorováním *Cailleteta* a *Mathiase*).

Při teplotách hluboko pod kritickou, kde v_2 jest vzhledem k v_1 velké, lze $\frac{a}{v_2}$ vůči $\frac{a}{v_1}$ zanedbat, takže pak jest

$$L = \frac{a}{v_1} + RT, \quad L' = \frac{a}{v_1}.$$

Zavedeme-li za a kritické veličiny podle (14^c) a vztahujeme-li rovnici na jednu grammolekulu, jest

$$L_M = R_M T + \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2_M T^2_k}{p_k v_1 M}.$$

Tento vzorec dává příliš malé hodnoty.

Rovnice (32) po příp. (33) lze též použít k určení hodnoty konstant a a b pozorováním latentního tepla. Opět se ukazuje, že nevychází a a b na teplotě nezávislé (*Reinganum*, *Hall*, *Friedrich*⁵⁹⁾).

⁵⁶⁾ Lze také obdržeti z termodynamického *Clapeyronova* vzorce

$$L = (v_2 - v_1) T \frac{dp}{dT}$$

⁵⁷⁾ G. Bakker, *Disertace* Amsterdam 1888. P str. 126.

⁵⁸⁾ B str. 313.

⁵⁹⁾ B str. 293.

9. Rovnice van der Waalsova dovoluje také konkrétně řešiti úkol, který vytkl *Gibbs*: naléztí vztah mezi termodynamickými veličinami, z něhož by bylo možno odvoditi všechny termické a kalorické veličiny. *Gibbs* nazývá takový vztah *fundamentální rovnici*. Ku př. předpokládáme-li, že jest známo $\varepsilon = f(\eta, v)$ (vnitřní energie jako funkce entropie a objemu), pak jest podle termodynamického vztahu

$$d\varepsilon = T d\eta - p dv^{60)}$$

$$T = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta}\right)_v \quad \text{a} \quad p = -\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\eta;$$

dále jest $c_v = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_v$ atd.

K odvození funkce $\varepsilon = f(\eta, v)$ můžeme použití termodynamických rovnic

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_v = c_v, \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T \frac{\partial p}{\partial T} - p^{61)}$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}, \quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{62)}$$

z nichž plyne,

$$\varepsilon = \int c_v dT + \int \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv$$

a

$$\eta = \int \frac{c_v}{T} dT + \int \frac{\partial p}{\partial T} dv.$$

Známe-li závislost veličin pod integrálními znameními na T a v , dospějeme po provedené integraci a eliminaci p a T k hledanému vztahu $\varepsilon = f(\eta, v)$.

Takto všeobecně na podkladě experimentálních nelze zatím dospěti k cíli. Předpokládáme-li však platnost rovnice van der Waalsovy (a že c_v je konstantní), můžeme všechny integrace provéstí a obdržíme, že

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + c_v(T - T_0) + \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v} = k + c_v T - \frac{a}{v}$$

$$\eta = \eta_0 + c_v \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{2-b}{v_0-b} = k' + c_v \log T + R \log (v-b)$$

⁶⁰⁾ M. Planck: *Thermodynamik*, V. vyd. str. 100.

⁶¹⁾ M. Planck: *Thermodynamik*, V. vyd. str. 57, 126.

⁶²⁾ M. Planck: *Thermodynamik*, V. vyd. str. 126.

Eliminace T vede k

$$\varepsilon = k + c_v e^{\frac{\eta - k'}{c_v}} (v - b) - \frac{c_v}{R} - \frac{a}{v}. \text{ } ^{63)}$$

Planck⁶⁴⁾ uvádí vztah $\eta = f(\varepsilon, v)$ jako základní a nazývá jej *kanonickou stavovou rovnicí*.

Podobně jako plochu p, v, T lze sestrojiti v prostorovém diagramu o osách ε, η, v plochu $\varepsilon = f(\eta, v)$, která sluje *Gibbsovou*⁶⁵⁾. Tato má záhyb, takže lze vésti k ní roviny dvojnásobného doteku; dotykové body odpovídají bodům mezní křivky, začátek záhybu bodu kritickému.

III. Jiné rovnice stavové.

(Vývoj teorie. Korekce objemu za tlaku kohesního i za předpokladu obecnějších sil. Teoretické funkce za konstanty a, b, R . Empirické opravy van der Waalsovy rovnice. Zjišťování závislosti „konstanty“ b na teplotě. Empirické rovnice a potenční rozvoj.)

1. Rovnice van der Waalsova vystihuje v hlavních rysech obraz, který experiment podává. Tím se potvrzuje oprávněnost teoretických představ, z nichž byla vyvozena. Avšak značné odchylky v podrobnostech a nesouhlas kvantitativní ukazují, že je třeba tyto představy zdokonaliti a při početním odvození podrobněji přihlížeti ke všem vlivům. Již *van der Waals* sám upozornil, že je třeba považovati b za závislé na objemu, soudil však zprvu, že pro objemy větší než $2b$, lze tuto závislost zanedbati a že k vyjádření vlivu konečného objemu molekul na zmenšení střední volné dráhy dostačí násobiti rovnici plynu korekčním faktorem $\Phi = \frac{v}{v - b}$ s konstantním b . (Viz II. 1.)

*Kamerlingh Onnes*¹⁾ však již r. 1881 pokusil se o přesnější vystižení tohoto vlivu zavedením faktoru Φ ve tvaru

$$\Phi = 1 + \varphi_1 \frac{b_A}{v} + \varphi_2 \left(\frac{b_A}{v} \right)^2 + \dots,$$

ke kterému by vedlo obecné řešení problému rázu úplně elastických tuhých molekul stejného tvaru (b_A značí tu limitní hodnotu b ve stavu Avogadrově), takže by rovnice stavová zněla

⁶³⁾ B. m. 323.

⁶⁴⁾ M. Planck, Berl. Sitz. Ber. 1918 str. 633. Viz též A. Wassmuth, Ann. der. Physik (4) 30, str. 381 (1909)

⁶⁵⁾ C § 10, B str. 324, A str. 134.

¹⁾ H. Kamerlingh Onnes: *Algemeene theorie der vloeistoffen*, Amsterdam Akad. Verh. 21 (1881) *Eerste stuh. Arch. Neérl* 30. str. 128 (1896). C str. 701. Φ nazývá „Stossfunktion“.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = RT \cdot \Phi = RT \left(1 + \varphi_1 \frac{b_A}{v} + \varphi_2 \left(\frac{b_A}{v}\right)^2 + \dots\right). \quad (1)$$

Lze ovšem také psát

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

kde pak

$$\frac{v}{v - b} = \Phi$$

a tedy

$$b = v \left(1 - \frac{1}{\Phi}\right) = b_A \varphi_1 \cdot \left[1 + b_1 \cdot \frac{b_A}{v} + b_2 \cdot \frac{b_A}{v} + \dots\right].$$

Za předpokladu kulových²⁾ molekul lze odvodit teoreticky hodnoty koeficientů φ_2, φ_3 atd. (φ_1 se klade = 1, aby pro malé hustoty bylo b_A totožno s van der Waalsovým konstantním b). Jäger³⁾ uvažuje i možnost současného rázu 3 molekul, našel $\varphi = \frac{5}{8}$, Boltzmann⁴⁾ jinou metodou totéž číslo; pro φ_3 našel

Boltzmann⁵⁾ hodnotu 0·2868. Rovnice pak zní (omezíme-li se na členy druhého řádu)

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = RT \left(1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8} \frac{b^2}{v^2}\right), \quad (2^a)$$

anebo

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \left[v - b_A \left(1 - \frac{3}{8} \frac{b}{v}\right)\right] = RT. \quad (2^b)$$

Vliv rostoucí hustoty jest tedy ekvivalentní zmenšení b („Quasi-verkleinerung“).⁶⁾

Při jiném tvaru než kulovém, nutno ovšem předpokládati jiné hodnoty pro φ_2, φ_3 atd. (závislé na různém tvaru různých látek), čímž možno vysvětliti odchylky od zákona souhlasných stavů. Pak ovšem i příslušné koeficienty b_1, b_2 atd. mají jiné hodnoty téhož znaménka jako v (2^b).

Rovnice (1^b) použil Brinkmann⁷⁾ k vyjádření Amagatových isoterem vzduchu při 15·7°C; aby však obsáhl i obor tlaku až do 3000 atm., byl nucen přibrati další dva korekční členy, takže rovnice nabyla tvaru

²⁾ b jest 4násobek vlastního objemu molekul jen při kulovém tvaru; obecně jen určitým, na tvaru molekul závislým, násobkem.

³⁾ G. Jäger: Wien. Sitz. Ber. 62^a) 105 str. 15, 97 (1896).

⁴⁾ L. Boltzmann: dtto. str. 695. Též ve Wissen. Abh. 3, str. 547.

⁵⁾ L. Boltzmann: Amsterdam Akad. Versl. 1899, str. 477. Též ve Wissen. Abh. 3., str. 658.

⁶⁾ C str. 703.

⁷⁾ C. H. Brinkmann: Amsterdam Akad. Versl. 1904, str. 758. A str. 168.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \left(v - b_A + \alpha_1 \frac{b_A^2}{v} + \alpha_2 \frac{b_A^3}{v^2} + \alpha_3 \frac{b_A^4}{v^3}\right) = RT$$

a bylo

$a = 0.00$	23586	$\alpha_1 = 0.3616$
$b = 0.00$	1852	$\alpha_2 = -0.1325$
		$\alpha_3 = 0.05083,$

v úzkém intervalu tepelném (až do 25° C) nezávisle na T . Podobně Rij⁸⁾ pro O_2 a H_2 zjistil mezi 0° až 200° C dobrý souhlas.

Pro $s = \frac{RT_k}{p_k v_k}$ sice z rovnice (2) vyplývá hodnota vyšší než $\frac{8}{3}$, avšak ne vyšší než 3 (i když se přiběře více členů ze Φ), jak ukázal Dieterici a Happel.⁹⁾ Volíme-li však v (2^b) místo $\frac{3}{8}$ koeficient 0.361 vychází $s = 3.75$. Pro $\left(\frac{T}{p} \frac{dp_{1,2}}{dT}\right)_k$ dostaneme 8.¹⁰⁾

Jiný tvar korekční funkce Φ udali:

van der Waals¹¹⁾

$$\Phi = \frac{1 + \alpha \frac{b_A}{v}}{1 - (1 - \alpha) \frac{b_A}{v}}$$

Boltzmann¹²⁾

$$\Phi = \frac{1 + \frac{2}{3} \frac{b_A}{v} + \frac{7}{24} \frac{b_A^2}{v^2}}{1 - \frac{1}{3} \frac{b_A}{v}}$$

kteřý zkoušel s Machem¹³⁾ u CO_2 po vynechání členu $\frac{7}{24} \frac{b_A^2}{v^2}$, a Kohnstamm¹⁴⁾

$$\Phi = 1 + \frac{b}{v} \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b}{v} + \dots}{1 - 2 \frac{b}{v} + \frac{17}{16} \frac{b^2}{v^2} + \dots}$$

⁸⁾ G. van Rij, Disertace, Amsterdam 1908.

⁹⁾ C. Dieterici: Ann. d. Phys. 69, str. 685, 1899; H. Happel: Ann. d. Phys. (4) 13, str. 340, 1904.

¹⁰⁾ J. D. van der Waals: Boltzmann-Festschrift 1904, str. 305.

¹¹⁾ J. D. van der Waals: Kontinuität I., str. 180.

¹²⁾ L. Boltzmann: Vorlesungen über Gastheorie I., str. 153 (1896).

¹³⁾ L. Boltzmann a Mache: Ann. d. Physik 68, str. 350 (1899). Též Boltzmanns Wissen. Abh. 3., str. 651.

¹⁴⁾ Ph. Kohnstamm: Amsterdam Akad. Versl., str. 948 (1904, IV.).

2. Okolnost, že $s = \frac{RT_k}{p_k v_k}$ je značně menší než $\frac{8}{3}$ a $\left(\frac{T}{p} \frac{\partial p}{\partial T}\right)_k$ resp. $\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}\right)_k$ značně větší než 4, pokusil se *van der Waals*¹⁵⁾ také vysvětliti skutečným zmenšením objemu molekuly a odvodil z teorie cyklických pohybů stavovou rovnici molekuly ve tvaru

$$\left[p + \frac{a}{v^2} + \alpha (b - b_0) \right] (b - b_0) = f \cdot RT,$$

v níž b_0 značí limitní hodnotu b , f číslo závislé na počtu atomů a stupni volnosti (pro dvojjatomové látky = 1, jinak nejvýše = 2); aby pro s vycházelo správné číslo, třeba položit α úměrno teplotě. Na základě této rovnice lze odvoditi i správnou hodnotu konstanty f v rovnici napětí nasycených par. [II., (19)].

Po všech dosavadních opravách dává stavová rovnice $\frac{\partial p}{\partial T}$ nezávislé na teplotě, $\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0$ a isochovy v diagramu v p , T přímočaré. Rovněž pro

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \text{ jako dříve } \frac{a}{v^2}.$$

3. Další zevšeobecnění teorie vyžaduje opustiti i předpoklad, že atrakcí molekul podmíněné síly se uvnitř ruší, a že jejich účinek lze vystihnouti představou sil povrchových. Složitý problém rázu molekul lze pak řešiti jen za předpokladu jistého zákona, podle kterého molekuly vzájemně na sebe působí. Síly, které působí v těžišti molekul, mají směr spojnice těžišť a jsou funkcí jen vzájemné vzdálenosti, nazývají se *Boltzman — van der Waalsovy*. Aby bylo možno určití viriál takovýchto sil, jest třeba znáti rychlosti a vzdálenosti molekul v jistém okamžiku. Kromě zákona *Maxwellova*¹⁶⁾ o rozložení rychlostí (známého z kinetické teorie plynů; viz ku př. B str. 23.) třeba použiti *Boltzmannova* zákona, podle něhož pravděpodobnost určitého individuálního rozložení těžišť jest úměrna výrazu

$$e^{-\frac{u_\omega}{kT}} d\omega_1 \cdot d\omega_j \dots,$$

ve kterém značí $d\omega_i$, $d\omega_j$ určité objemové elementy, v nichž těžiště vytčených molekul leží a u_ω totální potenciální energii systému vzhledem k vzájemné atrakci molekul.

Počet jest mnohem komplikovanější, jestliže upustíme i od těchto předpokladů o silách atrakčních a nárazových.¹⁷⁾

¹⁵⁾ J. D. van der Waals: Amsterdam Akad. Versl., str. 586, 614, 701 (1901, II. III. IV.).

¹⁶⁾ J. C. Maxwell: Nature 8, str. 537 (1873).

¹⁷⁾ M. Planck: Acht Vorlesungen über theoret. Physik, Leipzig 1910.

Lze však také určití stavovou rovnici bez určení viriálu sil pomocí Boltzmannova¹⁸⁾ vztahu mezi entropií systému a pravděpodobností jeho stavu, podle něhož

$$S = k_p \ln W^{19)}$$

Těmito úkoly se zabývá *statická mechanika*.²⁰⁾

Vyřešeny jsou takto některé speciální případy, ku př. odvození stavové rovnice systému sestávajícího z kulových, tuhých, elastických koulí, v němž lze nahraditi působení kohesních sil kohesním tlakem. Boltzmann²¹⁾ našel jeho entropii, Planck²²⁾ jeho kanonickou rovnici (viz II. 9.) a našel tak pro funkci Φ (viz rovnici (1))

$$\Phi = -\frac{v}{2b_A} \ln\left(\frac{2b}{v}\right),$$

kteřá s původní van der Waalsovou rovnicí souhlasí v členech prvního řádu v $\frac{b}{v}$.

Všeobecné výsledky uvedených metod lze vyjádřiti takto: a , b i R ve van der Waalsově rovnici nutno považovati za funkce v i T .

Boltzmannův zákon však dovoluje vyzvednouti tuto závislost jen u některé — kterékoliv — z těchto „konstant“ a připouští i možnost, že změny dvou z nich (po případě i všech tří) v určitých oborech se vyrovnají, takže možno tu vystačiti s předpokladem, že jedna, nebo dvě (i všechny tři) jsou na v i T nezávislémi. Nejčastěji opravuje se rovnice jen s jednoho hlediska zavedením závislosti jen jedné z těchto „konstant“.

Modifikace b (korekční faktor Φ). Již Lorentz²³⁾ uvažoval o možnosti, že se atrakční síly uvnitř neruší a upozornil, že vliv toho jeví se nejen ve viriálu sil atrakčních, ale i sil nárazových. Sutherland²⁴⁾ pak jejich viriál vypočetl a našel, že

$$\Phi = 1 + \left(1 + \frac{c}{T}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{b}{v-b}.$$

¹⁸⁾ B str. 58.

¹⁹⁾ $k_p = \frac{RM}{N} = 1.346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{1^\circ}$ podle M. Plancka: Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig 1906, str. 162.

²⁰⁾ Ku př. A. Wassmuth: Statistische Mechanik (Sammlung Vieweg) II. vyd. 1922. Artur Haas: Einführung in die theoret. Physik II. kap. XIII. Berlin 1921. Cl. Schaefer: Einführung in die theor. Physik II. 1. kap. XII. Berlin 1921. C. str. § 46. B str. 376.

²¹⁾ L. Boltzmann: Vorles. über Gastheorie II. § 61. Leipzig 1898

²²⁾ M. Planck: Berlin. Sitz. Ber. 32 str. 633 (1908).

²³⁾ H. A. Lorentz: Annalen d. Physik 12 str. 135, (1881).

²⁴⁾ Sutherland: Phil. Mag. (5) 36. str. 507 (1893).

Reinganum²⁵⁾ určil týž viriál pro menší hustoty a našel, že

$$\Phi = 1 + \frac{b}{v} e^{\frac{c}{T}},$$

takže jeho rovnice zní

$$\left(p + \frac{a(T)}{v^2}\right) v = RT \left(1 + \frac{b}{v} e^{\frac{c}{T}}\right).$$

c , které svým významem úzce souvisí s vnitřním třením, volil tak, aby byl splněn zákon souhlasných stavů. Rovnice jest však jen 2^{ho} stupně ve v a nemůže tedy vystihnouti isotermy podkritické.

Modifikace a . Viriál molekulární atrakce jak obecně (i za předpokladu Boltzmann-van der Waalsových sil) velmi složitou funkcí objemu a teploty. Základem pro jeho odvození třeba učiniti nějaký zákon nebo teorii kohesních sil. Nejčastěji se rychle se vzdáleností klesající atrakční síla vyjadřuje zákonem $F = \frac{k}{r^n}$, kde je $n > 4$. Reinganum²⁶⁾; van der Waalsovu členu $\frac{a}{v^2}$ odpovídá $n = 4$.²⁷⁾

Van der Waals²⁸⁾ klade potenciál atrakčních sil

$$P = -f \cdot \frac{e^{-\frac{r}{L}}}{r}.$$

Reinganum²⁵⁾ určil

$$a = \frac{Rbc(n-1)}{n-4} \left\{ 1 + \frac{n-4}{2n-5} \cdot \frac{c}{T} + \frac{(n-4)c^2}{21(3n-6)T^2} + \frac{(n-4)c^3}{31(4n-7)T^3} \right\}$$

Turmlirz²⁹⁾ určil

$$a = \frac{A - B(T - 273)^2}{T^{0.3}} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{b^2}{4\sqrt{2}v^2}} \right)$$

Smoluchowski³⁰⁾

$$a = a_0 \left(1 + \frac{b}{h + \varepsilon h^2 + \xi h^3 - \gamma h^2 \cdot T^{-1}} \right)$$

²⁵⁾ M. Reinganum: Annalen d. Physik (4) 6 str. 549 (1901).

²⁶⁾ M. Reinganum: Disertace Göttingen 1899 str. 69.

²⁷⁾ A str. 181. Reinganum a Sutherland ukázali, že i elektronová teorie

vede v prvním přiblížení k zákonu $\frac{k}{r^4}$. Viz A str. 187.

²⁸⁾ J. D. van der Waals: Z. S. phys. Chemie 13, str. 706 (1894).

²⁹⁾ O. Turmlirz, Wien, Sitz. Ber. 111, str. 524 (1902).

³⁰⁾ M. v. Smoluchowski: Boltzman — Festschrift str. 626 (1904).

I *van der Waals jr.*³¹⁾, považuje molekuly za elektrické bipoly, našel složitou závislost na teplotě. Celkem však dosud teorie nedospěla k výsledku, který by byl dosti jednoduchý pro praktické použití v stavové rovnici. Různé používané modifikace *van der Waalsova a* jsou jen empiricky odůvodněné. (viz III. 4)

Modifikace R. Vznikají-li dočasné konglomeráty molekul, tím, že tyto k sobě těsněji se přiblíží a po nějakou dobu opisují kolem sebe uzavřené dráhy (po příp. u sebe zůstávají), jeví se i *R* závislým na *v* a *T* (*asociace molekul*). Tu možno považovati látku za směs proměnlivého na *T* (po případe i *v*) závislého složen³²⁾ *Natanson* dospel tak k

$$pv = RT \left(1 - \frac{aTe}{v} \frac{m}{T} + \frac{b}{Tv^2} \right)$$

pro mírné hustoty, *Boltzmann* a *Mache*³³⁾ k

$$pv = \frac{v-b}{RT} - \frac{A}{(v-b)^2},$$

rovněž pro malé hustoty. Podle *van der Waalse*³⁴⁾ jest vliv z dá n-
livé asociace dvojn. Jednak jest

$$R = R_0 \left(1 - \frac{n-1}{n} x \right), \text{ jednak } a = a_0 \{ 1 - (1-k)x \},$$

kde *x* značí poměrnou část molekul v konglomeráty spojených, *n* počet spojených molekul, *k* číslo přibližně $= \frac{1}{2}$ (jistě menší než 1).

Teorii asociace vypracoval též *Laar*,³⁵⁾ který kromě vlivu na *R* uvažuje i její vliv na *b*; *de Boissondy*³⁶⁾ zase vyjadřuje vliv asociace na *a* stavovou rovnici tvaru

$$\left(p + \frac{ae^{\frac{k}{T}}}{v^2 T^{\frac{1}{2}}} \right) (v-b) = RT.$$

Z českých autorů *Teige*³⁷⁾ odvodil teoreticky stavovou rovnici slabě asociových plynů a kapalin ve tvaru

³¹⁾ J. D. van der Waals jr.: Amsterdam Akad. Verl. 1900. V. str. 46, 1908. VI. X. str. 130, 391.

³²⁾ L. Natanson: Ann. d. Physik u. Ch. 33, str. 693 (1888).

³³⁾ L. Boltzmann a Mache: Cambridge Trans. Phil. Soc., str. 91 (1899).
Též v Boltzmann Wissen. Abh. 3, str. 654.

³⁴⁾ C str. 790 a 792.

³⁵⁾ J. J. van Laar: Amsterdam Akad. 20, str. 367, 445, 608, 777. 1911/12).
(Viz též jeho: Die Zustandsgleichung, Leipzig 1924.

³⁶⁾ J. de Boissondy: Comptes Rendus 155, str. 704 (1912); 153, str. 61 (1913).

³⁷⁾ Karel Teige: Časopis pro pěstování mat. a fys. XLIX., str. 1 (1920).

$$p + \frac{\alpha_{11} N^2}{v^2} + \frac{1}{3} \frac{Rk v_k}{v^3 T^2} \left[\frac{27}{8} T_k M_1 - T M_2 + \frac{3}{2} \frac{v}{v_k} T \right] =$$

$$= RT \left[\frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} + \alpha_1 \frac{b^2}{v^3} + \alpha_2 \frac{b^3}{v^4} \right].$$

4. Teoretické úvahy objasnily příčiny, pro které van der Waalsova rovnice jen kvalitativně vystihuje skutečnost a ukázaly, že konstanty a , b , a R je třeba — při zachování jejich fundamentálního významu — nahradit funkcemi T a v . Současně byl hledán tvar těchto funkcí i jinou cestou: vhodným srovnáváním experimentálních isoterem s teoretickými. Lze ku př. v jistém oboru tlakovém každou jednotlivou isotermu vyjádřit van der Waalsovou rovnicí s vhodně volenými — pro každou isotermu jinými — konstantami a_T , b_T a R_T a pak se pokusit jednoduchou analytickou funkcí vyjádřit závislost jejich na teplotě. Oprávněnost takto empiricky upravené rovnice spočívá v její praktické ceně.

Obyčejně se postupuje tak, že se hledí voliti tvar funkce a hodnoty jejich konstant tak, aby se docílilo souhlasu ve významných bodech (diagramu). Při větším počtu konstant lze ovšem lépe funkci přizpůsobiti experimentálnímu průběhu (lze předepsati souhlas ve více bodech). Proběheme několik rovnic, které nahrazují konstanty a , b a R empirickými funkcemi, omezivše se na ty, které mají historickou nebo praktickou cenu.

Clausius⁸⁰⁾ (1880) zavedl do členu atrakčního závislost na teplotě a novou konstantu c . Jeho rovnice zní

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

Z podmínek pro kritický bod $\left(\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 \right)$, obdržíme

$$v_k = 3b + 2c, \quad RT_k^2 = \frac{8}{27(b+c)}, \quad \frac{RT_k}{p_k} = 8(b+c) \quad (4^a, b, c)$$

a tedy

$$s = \frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8(b+c)}{3b+2c}.$$

Je patrné, že s je konstantou na látce nezávislou jen tehdy, je-li pro každou látku $\frac{c}{b} = k$ (k na látce nazávislé). $s = 3.75$ odpovídá $k = 6.5$. Mění-li se k od 0 do ∞ , nabývá s hodnot od $\frac{8}{3}$ do 4. Poněvadž s je pro různé látky různé, je také k různé; ku př. pro CO_2 $k = 3.5$. Pak kritická isoterma Clausiusova souhlasí

⁸⁰⁾ R. Clausius: Ann. d. Physik u. Ch. 9, str. 337 (1880).

dobře s experimentální až do tlaku kritického, avšak ze tlaků větších se od ní nápadně odchyluje. Rovnice (4^a) přechází pro $k=3.5$ v $v_k=10b$, což je zřejmě nesprávné; měrný objem b jest asi $\frac{v_k}{4}$. Jest tedy Clausiusova rovnice upotřebitelná jen pro menší tlaky, než kritický. Výraz

$$f = \left(\frac{T}{p} \frac{dp_{12}}{dT} \right)_{12} = \left(\frac{T}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \right)_k = \left\{ \frac{R}{v_k - b} + \frac{1}{T^2(v_k + c)^2} \right\} \cdot \frac{8(b+c)}{R} = 7$$

souhlasně s experimentem. (Viz II.)

Pro ϑ_B (viz II. 6.) dává tato rovnice $\vartheta_B = \sqrt{\frac{27}{8}(1+k)}$; při $k=3.5$ (pro CO_2) jest $\vartheta_B = 3.89$. Souhlasně s experimentem by se docílilo $\vartheta_B = 2.98$ při $k=1.54$, jemuž by však zase odpovídalo $s=3.34$. I v jiných oborech jeví se nesouhlas a to někde větší, než u původní rovnice van der Waalovy. Tak ku př. podél mezní křivky na straně fáze kapalné.³⁹⁾

Řada jiných stavových rovnic vznikne, když v Clausiusově rovnici při zachování konstanty c v atrakčním členu zavede se místo $\frac{a}{T}$ jiná, složitější funkce teploty $f(T)$. Tak ku př. Clausius sám použil též

$$f(T) = \frac{a}{T^n} - d \cdot T$$

Batteli⁴⁰⁾

$$f(T) = \frac{a}{T^n} - d \cdot T^m$$

Sarrau⁴¹⁾

$$f(T) = a \cdot e^{-T}$$

Jäger⁴²⁾

$$f(T) = \frac{a}{T} e^{-\frac{d}{T}}$$

van. der Waals⁴³⁾

$$f(T) = a \cdot e^{1 - \frac{T}{T_k}}$$

$$a \quad f(T) = a \cdot e^{\frac{T_k}{T-1}}$$

I tyto funkce dávají v kritickém bodě správnou křivku nasycených pár.⁴⁴⁾

³⁹⁾ A str. 195, B str. 284.

⁴⁰⁾ A. Batteli: Ann. chim. phys. (6) 25, str. 38 (1992); 39, str. 239 (1893).

⁴¹⁾ E. Sarrau: Compt. rend. 101, str. 941, 994, 1145 (1885); 110, str. 880 (1890).

⁴²⁾ G. Jäger: Wien. Ber. 101, str. 1675, (1892).

⁴³⁾ J. D. van der Waals: Kontinuität II., str. 174 (1900).

⁴⁴⁾ A str. 198.

Berthelot⁴⁵⁾ chtěl rovnici van der Waalsovou nejprve opravit zavedením b závislého na teplotě a psal ji proto v redukováném tvaru

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) \left(\varphi - \frac{n}{3}\right) = \frac{8}{3} \vartheta, \quad (4)$$

kde n značí na teplotě závislé číslo, které pro $\vartheta = 1$ jest $= 1$. Pro chlorbenzol a sírouhlik našel srovnáním s experimentálními isotermami, že

pro $\vartheta = 1$,	0.7	0.6	0.9
jest $n = 1$,	0.890	0.868	0.850.

n blíží se zvolna limitní hodnotě, kterou klade Berthelot $= \frac{3}{4}$, aby pak rovnice (4) dávala limitní objem (b) při nízkých teplotách $\frac{v_k}{4}$, což lépe souhlasí než $\frac{v_k}{3}$ podle van der Waalsových rovnic.

Později se snažil opravit stavovou rovnici zavedením složitější závislosti a a b jen na objemu a psal

$$\left(\pi + \frac{l}{\varphi^2 + 2m\varphi + n}\right) \left(\varphi - \frac{1}{A + \frac{1}{B \cdot \varphi}}\right) = \varphi \vartheta, \quad (5)$$

kde l, m, n, A, B, C značí čísla, která podle zákona souhlasných stavů mají být absolutními konstantami. Pro φ , které patrně má význam $s = \frac{RT_k}{p_k v_k}$, volil $\frac{32}{9} = 3.5$, A a B určil tak, aby v bodě kritickém bylo $\frac{1}{A + \frac{1}{B\varphi}} = \frac{1}{3}$ (jako ve van der Waalsově) a aby mezní

objem pro $\vartheta = 0$ byl $\frac{v_k}{4}$ (redukováný $\frac{1}{4}$) — tedy z rovnic

$$\frac{1}{A + \frac{1}{B}} = \frac{1}{3} \qquad \frac{1}{1 + \frac{1}{\frac{1}{4}B}} = \frac{1}{4},$$

z nichž vychází $A = 2 \frac{2}{3}$, $B = 3$. Možno ovšem vzít zřetel k odchylkám od zákona souhlasných stavů a považovati A a B za in-

⁴⁵⁾ D. Berthelot: Arch. Néerl. (2) 5, str. 417 (1900).

dividuelní konstanty; tak ku př. pro CO_2 užil Berthelot $A = 2\cdot735$, $B = 3\cdot775$. Ostatní konstanty určují podmínky pro kritický bod $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ a $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$. Ačkoliv je rovnice značně komplikovaná, jeví se

přece ještě potřeba zavést za konstantu l vhodnou funkci teploty. Pro malé hustoty upravil Berthelot⁴⁶⁾ (1902) rovnici na tvar

$$\left(\pi + \frac{16}{3} \frac{1}{\vartheta \varphi^2}\right) \left(\varphi - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9} \vartheta.$$

Tato rovnice neplatí již v okolí kritického bodu, neboť pro $\pi = 1$, $\varphi = 1$, $\vartheta = 1$ jest levá strana $= \frac{19}{3} \cdot \frac{3}{4} = 4\frac{1}{2}$, pravá $= \frac{32}{9} = 3\frac{5}{9}$, koná však dobré služby jako extrapoláční vzorec při převádění reálného plynu na stav ideálně plynný. Dá se převést na přibližný tvar

$$\pi \varphi = \frac{32}{9} \vartheta \left[1 + \frac{9\pi}{128 \vartheta} \left(1 - \frac{6}{\vartheta^2}\right)\right],$$

nebo-li

$$p v = RT \left[1 + \frac{9\pi}{128 \vartheta} \left(1 - \frac{6}{\vartheta^2}\right)\right].$$

Označíme-li objem který by plyn zaujímal, kdyby při téže teplotě a tlaku řídil se rovnicí ideálních plynů v' (ideální objem; viz I. 4.), pak jest $p v' = RT$ a

$$\frac{p v}{p v'} = \frac{v}{v'} = \frac{h'}{h} = 1 + \frac{9}{128} \frac{\pi}{v} \left(1 - \frac{6}{\vartheta^2}\right) \text{ a tedy}$$

$$h' = h \cdot \left[1 + \frac{9}{128} \frac{\pi}{v} \left(1 - \frac{6}{\vartheta^2}\right)\right].$$

Tento vzorec umožňuje přepočítati hustotu na hustotu ideální, známe-li p_k a T_k . Je důležitý pro výpočet plynové konstanty ($R = \frac{\lim p v}{T} = \frac{p v'}{T}$) a molekulové hmoty (ve spojení se zákonem Avogadrovým).

Dieterici⁴⁷⁾ změnil exponent v členu atrakčním na $\frac{5}{3}$ a pak

$$\left(p + \frac{a}{v^{\frac{5}{3}}}\right) (v - b) = RT.$$

Důvod je patrný, vyjádříme-li kritické souřadnice konstantami a ,

b z $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$ plyne

⁴⁶⁾ D. Berthelot: Trav. et Mém. Bur. Intern. de Poids et Mesures 13, str. 113 (1902). D. str. 131.

⁴⁷⁾ C. Dieterici: Ann. d. Phys. 69, str. 685 (1899); 5, str. 51 (1901).

$$v_k = 4b, RT_k = \frac{15ab}{4(4b)^{\frac{5}{3}}}, p_k = \frac{a}{4(4b)^{\frac{5}{3}}}$$

a tedy

$$s = \frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{15}{4} = 3.75.$$

I pro mezný objem $b = \frac{v_k}{4}$ i pro s vycházejí správné hodnoty.

Rovnice dobře souhlasí s experimentem až do hustoty kritické, za velkých hustot však hůře než van der Waalsova. Výraz $f = \left(\frac{T}{p} \frac{dp_{1,2}}{dT} \right)_k = 5$.

Jiná stavová rovnice *Dieterichova*⁴⁸⁾ (teoreticky odůvodněná) je

$$p(v-b) = RT e^{-\frac{a}{RTv}},$$

z které sice správně vyplývá $\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{1}{2} e^2 = 3.695$, avšak chybně $b = \frac{v_k}{2}$. Proto ji přeměnil na tvar

$$p\left(v - b + \frac{1}{4} \frac{b}{v^2}\right) = RT e^{-\frac{a}{RTv}},$$

podle kterého $s = 3.836$, $v_k = \left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{2}}\right)b$ a tedy $b = 0.414 v_k$.

Tyto rovnice dobře vyjadřují Joule — Thomsonův efekt.

Různých stavových rovnic, které vznikly nahražením van der Waalsových konstant nějakou empirickou funkcí, je velká řada⁴⁹⁾. Některé z nich budtež uvedeny příkladem:

*Starkweatherova*⁵⁰⁾ (1899):

$$\left[p + \frac{a}{T v^{\frac{1}{2}} (v^{\frac{1}{2}} + \gamma)} \right] (v - b) = RT,$$

*Kleemanova*⁵¹⁾ (1910):

$$\left[p + \frac{a - cT}{v^{\frac{1}{2}}} \right] \left(v - b + \frac{d}{v} \right) = RT$$

⁴⁸⁾ C. Dieterici: Ann. d. Phys. 66, str. 826 (1898).

⁴⁹⁾ Viz B str. 376—380, kde je seznam přes 100 různých stavových rovnic. Též: Jellinek: Lehrbuch der phys. Chemie. II díl ... 1915.

⁵⁰⁾ G. P. Starkweather: Am. J. of Sc. (4) 7 str. 129 (1899).

⁵¹⁾ S. D. Kleeman: Phil. Magazin (6) 20 str. 665 (1910); 24 str. 391 (1912).

*Thorhelsson-ova*⁵²⁾ (1911):

$$\left(p + \frac{a}{v^{\frac{2}{3}}}\right)(v - b)RT$$

*Schames-ova*⁵³⁾ (1912):

$$\left(p + \frac{a_k}{v^2} \cdot \frac{T_k}{T} \frac{c-1}{c_k-1}\right)\left(v - b_k \frac{c_k}{c}\right) = \frac{RT}{cM}$$

(c_k značí hodnotu konstanty c v bodě kritickém; obdobně a_k , b_k)
*Daltonova*⁵⁴⁾ (1914) (redukována):

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} e^{1-\vartheta}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \vartheta$$

*Davis-ova*⁵⁵⁾ (1915):

$$\left(\pi + \frac{f(\vartheta)}{\frac{m-1}{m+1} \varphi^m}\right)\left(\varphi - \frac{m-1}{m+1}\right) = \frac{4m}{m^2-1} \vartheta$$

*Suttonova*⁵⁶⁾ (1915):

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

*Boynton — Bramley-ova*⁵⁷⁾ (1922):

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \cdot \frac{1}{1 + \frac{\psi^2}{T^2}}$$

Rovněž *J. J. van Laar*⁵⁸⁾ snažil se odstraniti kvantitativní neshody mezi rovnicí van der Waalsovou a experimentem zavedením vhodných funkcí objemu a teploty za konstanty a a b .

5 Ukázal jsem⁵⁹⁾, že hodnotu b příslušnou určité isotermě lze určití nezávisle na tom, zda a jakou funkcí teploty jsou a a R . Podle van der Waalsovy rovnice jest

⁵²⁾ Th. Thorhelsson: Phys. Zeit. 12, str. 633 (1911).

⁵³⁾ L. Schames: Phys. Zeit. 14, str. 117 2, (1913).

⁵⁴⁾ J. P. Dalton: Trans. Roy. Soc. S. Afrika 4, str. 123 (1914).

⁵⁵⁾ H. N. Davis: Phys. Rev. 6, str. 50 (1915).

⁵⁶⁾ T. C. Sutton: Phil. Mag. (6) 29, str. 593 (1915).

⁵⁷⁾ W. B. Boynton a Bramley: Phys. Rev. (2) 20, č. 1. (1922).

⁵⁸⁾ J. J. van Laar: Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten mit besonderer Berücksichtigung der Veränderlichkeiten der Werte von a und b usw. Leipzig 1924.

⁵⁹⁾ Al. Wangler: Rozbor nadkritické isotermy, Rozpravy České akademie věd XXXII, tr. II. čís. 7 a Rozbor podkritické isotermy, tamtéž XXXIII, čís. 15 (1924).

$$\frac{\partial(pv)}{\partial p} = \frac{\partial(pv)}{\partial v} : \frac{\partial p}{\partial v} = b \cdot \frac{1 - \frac{a}{Rb} \cdot \frac{1}{\tau} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2}{1 - \frac{a}{RT} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{2b}{v} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2}$$

Pro $v = 2b$ jest patrně $\frac{\partial(pv)}{\partial v} = b - a$ a tedy $2 \frac{\partial(pv)}{\partial v} = 2b - a$ a současně jest i $\frac{pv}{p} = v = 2b$, obojí nezávisle na a a R . Vyhledáme-li tedy v pv , p diagramu na isotermě bod, v němž

$$2 \frac{\partial(pv)}{\partial p} = \frac{pv}{p}$$

(bod „2^a“), jest příslušný k němu objem $v = 2b$ nezávisle na a a R , jichž hodnoty při tom netřeba znáti. Určíme-li pak takto b pro každou isotermu zvlášť, můžeme nalézt empiricky závislost b na teplotě. Ukazuje se, že b mírně s teplotou stoupá a blíží se nad teplotou kritickou mezi, která je přibližně $= \frac{v_k}{3}$. V diagramu pv^2 , $h \left(= \frac{1}{v} \right)$ jsou isotermy křivkami souměrnými (v prvním přiblížení) podle osy $h = \frac{1}{2b}$ (mají vrchol v bodě „2^a)⁶⁰

6. Na základě různých teorií dospěli mnozí autoři⁶¹⁾ i k stavovým rovnicím tvarů od van der Waalsova úplně odlišným. Zase jen příkladem budtež uvedeny:

Rovnice *Batschinski-ho*⁶¹ (1906)

$$pv = RT - \frac{\left(A - \frac{B}{v}\right) \left(\frac{v}{k} - 1\right)}{v^2 - s}$$

$$pv = RT - \frac{\left(A - \frac{B}{v}\right) \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{v}\right)}{v - \lambda}$$

$$pv = RT - \frac{A \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{v}\right)}{v - \lambda - c}$$

*Wobsova*⁶² (1908)

$$v - b = \frac{RT + A}{p} - \frac{c}{T^2}$$

⁶⁰⁾ Al. Wangler, Časopis mat. a fys. LIV, str. 157 (1925).

⁶¹⁾ A. Batschinski: Ann. d. Phys. 19, str. 310, 21 str. 1001 (1906).

⁶²⁾ G. Wobsa: Z. kompr. u. fl. Gase 14, str. 5 (1908).

Vogelova⁶³⁾ (1910)

$$p + \frac{\alpha}{v^2} + \left[\beta + \gamma \frac{v^6(v-v_0)}{v_0(v^9+c)} \right] \frac{T}{v^2} \int_T^\infty \frac{e^{-bT^4}}{T^2} dT = R T v \frac{v^{1.2} + \delta}{v^{3.2} - \epsilon}$$

R. Plankova⁶⁴⁾ (1910)

$$p v = R T - \frac{a p}{T^2}$$

Pochhammer-ova⁶⁵⁾ (1912)

$$\left(p + \frac{k \cdot H}{(v+A)^2} \right) (v-b) (1+Bp) = R T$$

7. Jako příklad ryze empirické rovnice, která se od van der Waalsovy podstatně liší, budiž uvedena rovnice Wohlva⁶⁶⁾

$$\left(p - \frac{c'}{v^3} \right) (v-b') = R T - \frac{a'}{v},$$

do níž se ještě zavádí závislost na teplotě vztahy

$$a = \frac{c}{T}, \quad c' = \frac{c}{T^2},$$

takže pak zní

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

Rovnice jest 4ho stupně ve v a Wohl určuje její kritický bod z podmínky, aby všechny 4 její kořeny v něm splyvaly v jeden, t. j. aby rovnice

$$p v - (p b + R T) v^3 + \frac{a}{T} v^2 - \frac{c}{T^2} v + \frac{c b}{T^2} = 0$$

(upravená předchozí) byla identická s

$$p_k (v - v_k)^4 = 0.$$

Srovnáním koeficientů (obdobně jako dříve) obdržíme

$$b = \frac{v_{1.2}}{4}, \quad s = \frac{R T_k}{p_k v_k} = \frac{15}{4} = 2.75, \quad a = c v_k^2 p_k T_k, \quad c = 4 v_k^3 p_k T_k^2.$$

Wohl ukázal, že jeho rovnice v širokém rozsahu dobře souhlasí s experimentem u fluorobenzolu, pentanu, etylalkoholu, kys. uhlíčí-tého, argonu, kyslíku, vodíku, helia. Nernst⁶⁷⁾ považuje ji za velmi

⁶³⁾ G. Vogel: Z. phys. Chem. 73, str. 429 (1910).

⁶⁴⁾ R. Planck: Phys. Zeit. 11, str. 633 (1910).

⁶⁵⁾ L. Pochhammer: Ann. d. Phys. 37, str. 103 (1912).

⁶⁶⁾ A. Wohl: Z. phys. Chem. 87, str. 1 (1914).

⁶⁷⁾ Nernst: Theoretische Chemie, str. 259. Vyd. 10. (1921).

praktickou, avšak Wegscheider⁶⁸⁾ dokázal, že vede k nemožným důsledkům teoretickým.

8. Praktická cena dobré, empirické rovnice spočívá v tom, že shrnuje veškeré experimentální výsledky a umožňuje porovnání různých látek ku př. s hlediska souhlasných stavů. Na tvaru analytického vyjádření při tom patrně nezáleží, je-li jen pro všechny látky a pro všechny stavy stejný. Proto se rozhodl Kamerlingh Onnes⁶⁹⁾ výsledky systematických měření jím (a řadou jeho žáků) prováděných vyjadřovati potenční řadou

$$p v = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^4} + \frac{F}{v^5} \right).$$

Čísla A, B, \dots nazývá viriálními koeficienty; jsou i u téže látky při různých teplotách různé.

Poněvadž tepelná stupnice Avogadrova souhlasí s termodynamickou (viz I. 3), jest $A = RT (= \lim pv)$. Pro podkritické isothermy jsou B, C, \dots voleny tak, aby splněn byl zákon Maxwellův (II. (13)), takže souhlas s experimentem podél mezní křivky je zaručen. V redukovaném tvaru zní rovnice Kamerlingh-Onnesova — položíme-li podle něho

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = K_4 -$$

$$\pi \varphi = K_4 \cdot \vartheta \left\{ 1 + \mathfrak{B} \frac{K_4}{\varphi} + \mathfrak{C} \frac{K_4^2}{\varphi} + \mathfrak{D} \frac{K_4^4}{\varphi} + \mathfrak{E} \frac{K_4^6}{\varphi^6} + \mathfrak{F} \frac{K_4^8}{\varphi} \right\} \quad (5)$$

Koeficienty

$$\mathfrak{B} = \frac{p_k}{RT_k} \cdot B, \quad \mathfrak{C} = \frac{p_k^2}{R^2 T_k^2} C, \text{ atd.}$$

jeví se funkcemi teploty, které Kamerlingh Onnes opět vystihuje

$$\mathfrak{B} = b_1 + \frac{b_2}{\vartheta} + \frac{b_3}{\vartheta^2} + \frac{b_4}{\vartheta^4} + \frac{b_5}{\vartheta^6}$$

$$\mathfrak{C} = c_1 + \frac{c_2}{\vartheta} + \frac{c_3}{\vartheta^3} + \frac{c_4}{\vartheta^4} + \frac{c_5}{\vartheta^6}$$

a. t. d.

Jest tedy celkem zapotřebí (a také dostačí) 25 konstant k úplnému reprodukování dosavadních experimentálních dat speciální empirickou redukovanou rovnicí tvaru 5). Redukované koeficienty jsou pro různé látky — vzhledem k neúplné platnosti zákona souhlasných stavů — různé. Avšak pro skupinu látek, pro které tento zákon je exaktněji splněn (individuální redu-

⁶⁸⁾ R. Wegscheider: Z. phys. Chem. 99. str. 361 (1921).

⁶⁹⁾ H. Kamerlingh Onnes: Comm. Leiden Nr. 71, 74 (1921). C 2. str. 728.

kované koeficienty jsou málo různé), lze napsati střední empirickou redukovanou rovnicí tvaru (5) (zvoliti střední hodnoty koeficientů). *Amagatovy*⁷⁰⁾ ($H_2, O_2, N_2, C_4H_{10}O$), *Ramsay-Youngovy*⁷¹⁾ ($C_4H_{10}O$) a *Youngovy*⁷²⁾ (isopentan) výsledky lze vyjádřiti střední rovnicí o koeficientech:

	1	2	3	4	5
$10^3 \cdot b$	117·796	-228·038	-172·891	-72·765	-3·1718
$10^4 \cdot c$	135·580	-135·788	295·908	160·949	51·1090
$10^5 \cdot d$	66·0235	-19·9678	-137·1572	55·8508	-27·1218
$10^7 \cdot e$	-179·9908	648·5830	-490·6830	97·9402	4·58195
$10^9 \cdot f$	142·3482	-547·2487	508·5362	-127·7356	12·21046

Všechna v Comm. Leiden publikovaná měření leidenské laboratoře, která jsou toho druhu nejpřesnější a stále systematicky doplňována, jsou vyjadřována speciální empirickou rovnicí Kamerlingh Omesovou. Rozdíly v iridividuelních redukováných koeficientech různých látek vyjadřují odchylky od zákona souhl. stavů

IV. Dodatky.

(Stavové rovnice směsi, kapaliny a tuhého tělesa.)

1. V dosavadním byla věnována pozornost výhradně stavovým rovnicím fluidního stavu jednoduchých látek (soustavy o jedné komponentě), které mají přirozeně základní význam teoretický a jsou i základem stavových rovnic směsí.

*Van der Waals*¹⁾ rozšířil platnost svojí rovnice

$$\left(p + \frac{a_s}{v^2}\right)(v - b_s) = RT \quad (1)$$

i na směsi o 2 komponentách; pak jest však

$$a_s = a_1 x^2 + 2 a_{1,2} x(1 - x) + a_2 (1 - x)^2$$

(x značí poměrné množství jedné složky — a tedy $1 - x$ druhé složky — v grammolekulách, a , konstantu atrakčního členu jedné, a_2 druhé látky, $a_{1,2}$ novou konstantu) a

$$b_s = b_1 x + b_2 (1 - x).$$

⁷⁰⁾ Viz I. 2, pozn. 9.

⁷¹⁾ W. Ramsay a S. Young: London Phil. Trans. A 178, str. 57 (1887)

⁷²⁾ S. Young: Z. ph. Chemie 29, str. 193 (1899)

¹⁾ I. D. van der Waals: Arch. Néerl. 24, str. 1, 1890, Z. phys. Chem. 5, str. 135, 1890, Kontinuität II. 1900.

Avšak Lorentz²⁾ metodou viriálu sil odvodil pro

$$b_s = b_1 x^2 + 2b_{1,2} x(1-x) + b_2 (1-x)^2,$$

(b_1 a b_2 mají obdobný význam jako a_1 a a_2 a

$$\sqrt{b_{1,2}} \text{ pro koule} = \frac{\sqrt{b_1} + \sqrt{b_2}}{2}.$$

Koeficienty koreční funkce Φ (II) pro směs odvodil Happel³⁾ a Ornstein⁴⁾. Hodnota R (pro grammolekuly) zůstává pro směsi stejnou, neboť

$$R(1-x) + R \cdot x = R.$$

Podle rovnice (1) určený kritický bod směsi nemá dřívějšího přímého významu (leží v nestabilní části diagramu; viz C § 66). Lze však i jeho souřadnic použití k převedení rovnice na tvar redukovaný a zkoušet tak i u směsi zákon souhlasných stavů, který v homogenní části plochy p, v, T i tu platí.⁵⁾

2. Objemové změny kapaliny jsou i při velkém rozdílu tlakovém nepatrné; lze proto stavovou rovnici, používáme-li ji jen pro skupenství kapalné, zjednodušiti. Tumlriz⁶⁾ použil k vyjádření Amagatových⁷⁾ měření stlačitelnosti kapalin rovnice van der Waalsovy, v níž nahradil atrakční člen konstatou K nezávislou na objemu, avšak závislou na teplotě, takže psal

$$(p+k)(v-b) = RT$$

(R ztrácí tu význam plynové konstanty). Rovnice vyhovuje při vyšších tlacích lépe. Tammann⁸⁾ dospěl k rovnici stejné a použil ji i pro skupenství tuhé.

Mie⁹⁾ vyvinul zvláštní teorii kapaliny. Představil si, že postupný pohyb molekul kapaliny jest již zanedbatelný a že vzájemné působení molekul má již jen vliv na kmitání kolem rovnovážné polohy. Za předpokladu van der Waalsova kohesního tlaku odvodil tak metodou viriálu sil pro jednoatomové látky stavovou rovnici

$$pv = \frac{n+2}{2} RT + \frac{n}{3} \frac{b}{v^{\frac{n}{3}}} - \frac{a}{v},$$

které použil s dobrým výsledkem i pro kovy (tu bylo $n = 5$).

²⁾ H. A. Lorentz: Ann. Phys. Ch. 12, str. 127 (1881).

³⁾ H. Happel: Ann. Phys. Ch. (4) 26, str. 95 (1908).

⁴⁾ L. S. Ornstein: Amsterdam Akad. Versl. 1908. VI. str. 107.

⁵⁾ C str. 716.

⁶⁾ O. Tumlriz: Wien. Sitz. Ber. 109, str. 837 (1900); 110, str. 437 (1901); 118, str. 203 (1909).

⁷⁾ A. H. Amagat: Ann. chin. phys. (6) 29, str. 68, 505 (1893).

⁸⁾ G. Tammann: Ann. d. Phys. (4) 37, str. 975 (1912).

⁹⁾ G. Mie: Ann. d. Phys. (4) 11, str. 659, (1903).

K vyjádření závislosti objemu kapalin na teplotě za tlaku atmosférického užívá se empirických vzorců

$$v_t = v_0 (1 + at + b t^2 + c t^3 + d t^4 + e t^5).^{10)}$$

Novější experimentální materiál o stlačitelnosti a tepelné roztaživosti kapalin přináší autoři: *Seitz, Lechner, Alterthum*¹¹⁾, použití van der Waalsovy rovnice speciálně pro kapaliny jsou věnovány práce *Bergerovy*¹²⁾, závislosti koeficientu roztaživosti kapalin na teplotě práce *Saslowsky-ho*¹³⁾.

3. Ze skupenství kapalného přecházejí látky do skupenství tuhého dvojím způsobem: s klesající teplotou buď přibývá spojitě viskozity až kapalina přejde v tuhou látku *amorfní*, nebo při dosažení určité (u čisté látky) teploty kapalina náhle počne *krystalovat*. Tato teplota tuhnutí je pro látku charakteristickou; jen při ní jsou za určitého tlaku fáze kapalná a krystalicky tuhá v rovnováze. Je závislá na tlaku. Při ní tlak nasycených par obou fází je stejný. (Trojitý bod v diagramu p, T ; viz D str. 354). Mnohé látky vyskytují se v různých tuhých modifikacích¹⁴⁾ krystalických (polymerie), není-li polymerie vlastností společnou všem látkám.¹⁵⁾

Vzhledem k úplné analogii v tuhnutí a kapalnění látek, soudí mnozí,¹⁶⁾ že existuje kontinuita skupenství kapalného a krystalicky tuhého (a tudíž i amorfní a krystalické modifikace, neboť podle *Tammanna* se považuje látka amorfní za přechlazenou kapalinu o velkém vnitřním tření. Naproti tomu *Tammann*)¹⁴ a *Bakhuis Roozeboorn*¹⁷⁾ považují krystalicky tuhé skupenství za podstatně odlišné od fluidního.

Nejstarší termickou stavovou rovnicí tuhé látky jest rovnice *Guldberg-ova*¹⁸⁾ (1868).

$$p v = R T - k \log \frac{v}{v_0}$$

nebo

$$p v = R T - k \frac{v - v_0}{v}$$

v níž značí v_0 objem za absolutní nulové teploty. Z ní vyvodil *Guldberg* 3 vztahy

$$\alpha_p T_k = \text{konst.}, \quad \beta_T p_k = \text{konst.}, \quad \frac{ML}{T_k} = \text{konst.}$$

¹⁰⁾ Landolt-Börnstein: Phys. Chem. Tab. IV. vyd. (1912) tab. č. 102.

¹¹⁾ W. Seitz, H. Alterthum a G. Lechner: Ann. Phys. () 49, str. 85, 93, 1916 a 64; str. 616, 1921.

¹²⁾ J. Berger: Z. phys. Chem. 111, str. 129 (1924).

¹³⁾ J. J. Saslowsky: Z. phys. Chem. 113, str. 111 (1924).

¹⁴⁾ G. Tammann: Kristallisieren und Schmelzen. str. 100. Leipzig 1903.

¹⁵⁾ C § 72.

¹⁶⁾ Ostwald, Poyting, Planck, Kamerlingh Onnes, Happel. Viz C str. 876.

¹⁷⁾ H. W. Bakhuis-Roozeboorn: Die heterogenen Gleichgewichte von Standpunkte der Phasenlehre I. Braunschweig 1901.

¹⁸⁾ C. M. Guldberg: Z. phys. ch. 1, str. 231 1878 (před tím r. 1868).

(α_p koeficient tepelné roztaživosti, β_T stlačitelnosti, L latentní teplo tání, které vlastně vyjadřují zákon souhlasných stavů v tuhém skupenství. Byly přibližně potvrzeny¹⁹⁾).

Traube²⁰⁾ (1903—1907) zkoušel pro tuhé skupenství zjednodušenou rovnici van der Waalsovu ve tvaru

$$\frac{a}{v^2}(v - b) = R T,$$

v níž však konstanty látky a , b , R mají jiné hodnoty než ve fluidním stavu.

Kamerlingh Onnes a Happel²¹⁾ (1903) si předsavují, že v tuhém stavu skupenství jest b menší, a že je spojitý přechod od jeho hodnoty ve stavu fluidním k jeho hodnotě ve skupenství tuhém.

Laar²²⁾ vypracoval teorii tuhého stavu, v níž jsou molekuly považovány komplexy vzniklé asociací.

4. Zvláštní teorie - speciálně tuhého skupenství vycházejí většinou z představy, že molekuly jsou v prostoru pravidelně rozděleny a na své místo silami poutány. Sutherland²³⁾ dospěl z této představy metodou viriálu sil k rovnici

$$\frac{2D}{3e^3(e-E)} - p - \frac{1}{6e^3} \sum r \varphi(r) = 0,$$

v níž značí D střední hinetickou energii molekul, e střední vzdálenost, E nejmenší vzdálenost. jest tedy $e^3 = \frac{v}{N}$, $D = m c T$ (N

počet molekul, c specifické teplo). (O rovnici Mie²⁴⁾-ově viz hořeji).

Přehledně o stavových rovnic tuhých těles pojednává Weinstein²⁴⁾. Z českých autorů stavovou rovnici tuhého tělesa odvodil Teigl²⁵⁾

Novější rovnice toho druhu vycházejí z Einsteinovy²⁶⁾ teorie specifických tepel, která se opírá o Planckovu²⁷⁾ hypotese kvant. Dle Einsteina jest vnitřní energie

$$\varepsilon = 3 R \sum \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1},$$

¹⁹⁾ B str. 372, C str. 892.

²⁰⁾ J. Traube: Ann. d. Phys. 22, str. 519 (1907); Phys. Z. 10, str. 667, (1909).

²¹⁾ H. Kamerlingh Onnes a H. Happel: Comm. Leiden No. 86 (1903).

²²⁾ J. J. van Laar: Amsterdám Akad. Versl. 17, str. 828. 956 (1909); 18, str. 27, 98; 19, str. 405, 675; 20, str. 3 (1910).

²³⁾ W. Sutherland. Phil. Mag. (5) 32, str. 524 (1891).

²⁴⁾ M. x B. Weinstein: Ann. d. Phys. (4) 51, str. 465 (1916); 52, str. 203 (1917).

²⁵⁾ K. Teige: Rozpravy Čes. akad. věd XXV. tř. II. čís. 29 (1916).

²⁶⁾ A. Einstein: Ann. d. Phys. (4) 22, str. 180 (1907). Viz ku př. K. Jellinek: Physikal. Chemie, str. 365, Leipzig 1916.

²⁷⁾ M. Planck: Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung Leipzig 1916.

$$c_v = 3R \Sigma \frac{\left(\frac{\beta v}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta v}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta v}{T}} - 1\right)}.$$

Termické rovnice pro tuhé skupenství na tomto podkladě odvodili: *Ratnowsky*:²⁸⁾

$$p v + \frac{a}{v} - m \frac{b}{v^m} = \frac{3m+2}{6} \cdot \frac{3R \beta v}{e^{\frac{\beta v}{T}} - 1}$$

a *Eisenmann*²⁹⁾

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{k \cdot T}{v - b} + \frac{k}{v} \cdot \frac{\beta v}{e^{\frac{\beta v}{T}} - 1}.$$

Jiné teorie tuhých látek podali *Nernst*, *Lindemann*, *Debye* a *Lorentz*.

²⁸⁾ S. Ratnowsky: Ann. d. Phys (4) 34, str. 665 (1912).

²⁹⁾ K. Eisenmann: Verh. d. D. Phys. Ges. 14, str. 769 (1912); 16, str. 41 (1914).