

Al. Wangler

Vlastní objem molekul plynů

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 54 (1925), No. 2, 157--168

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/122365>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1925

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>

Vlastní objem molekul plynů.

Napsal Dr. A. Wangler.

1. V kinetické teorii plynů hraje důležitou roli otázka, jak velký je minimální objem, na který nejdříve by se určitá látka dala stlačit bezmezne stupňovaným tlakem, t. j. objem, při němž by byly molekuly co možno nejtěsněji u sebe. Aby tento objem určil, měřil Amagat¹⁾ objemy kyslíku, dusíku, vodíku a vzduchu za tlaků 100—1000 atm. a zobrazil v diagramu závislost součinu $p\nu$ na p .

V tomto diagramu je dán objem směrnici tečny k isothermě $\left(\frac{p\nu}{p} = \nu\right)$

a je patrné, že směrnice asymptoty, k níž by se isoterma s rostoucím p blížila, by určovala minimální objem. Avšak Amagat takto cíle nedosáhl (l. c. str. 875); jeho křivky — i když později²⁾ je doplnil až k tlaku 3000 atm. — zůstávají zřetelně konkávními k ose p a neblíží se ještě asymptoticky určitému směru. Nelze tedy tímto způsobem z experimentálně určené části extrapolací určit

$\lim_{p=\infty} \frac{p\nu}{p}$, t. j. mezný objem.

Jinak určován byl mezný objem plynů na základě rovnice van der Waalsovy

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

v níž b má význam minimálního objemu. Poněvadž však při konstantním a a b nelze touto rovnicí vyjádřit dosti přesně experimentální isothermu, byla při zvolené hodnotě a vyjadřována empiricky závislost „konstanty“ b na objemu a z ní extrapolací odvozována limitní hodnota b pro $p = \infty$. Příkladem jsou práce Laarovy.³⁾ Tato určení mezného objemu plynu jsou závislá na předpokladech, jichž správnost není zaručena a nelze ji zkoušet.

C. M. Guldberg⁴⁾ určil minimální objem mnoha látek tak, že extrapoloval empirické vzorce pro stlačitelnost a tepelnou roztaživost. Jeho metody lze však použít jen v oboru podkritickém.

2. Experimentálních dat Amagatových lze však využít k určení mezného objemu způsobem vhodnějším, než je jeho dříve zmíněný. Zvolíme-li za nezávisle proměnnou převratnou hodnotu

¹⁾ Comptes Rendus 111, p. 871, 1890.

²⁾ Annales chimie et de physique (6) 29, p. 68, 1893.

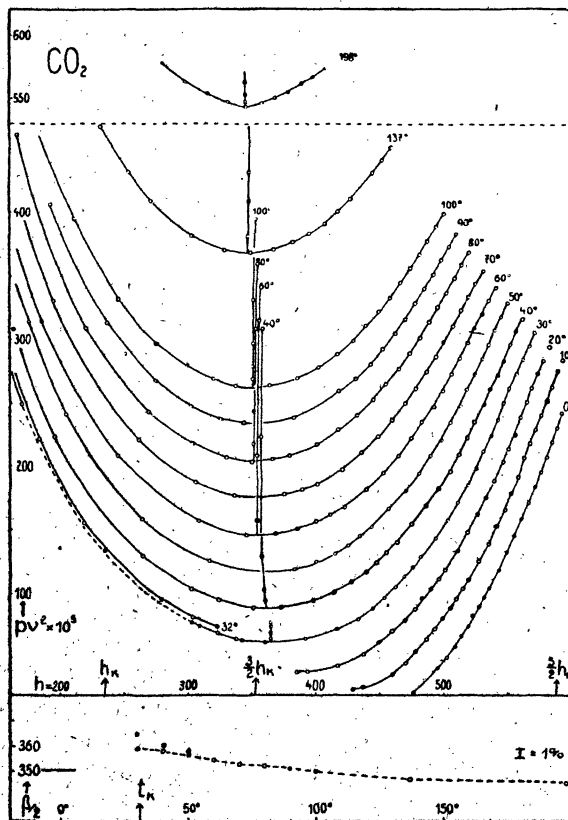
³⁾ Die Zustandsgleichung der Gasen und Flüssigkeiten, kap. I, 13—16, 1924. Viz recenzi v tomto čísle.

⁴⁾ Zeitschrift für physikal. Chemie 32, s. 116, 1900.

objemu⁵⁾ ($\frac{1}{v} = h$, jak budeme v dalším označovat) a graficky znázorníme, jak na ni závisí při konstantní teplotě veličina

$$y = pv^2,$$

obdržíme na obr. č. 1 ($C O_2$), č. 2. ($C_2 H_4$) a č. 4 (N_2, O_2) nakres-



Obr. 1.

lené křivky. (K výpočtu pv^2 a h bylo tu použito pozdějších měření Amagatových²⁾ z r. 1893.) Poněvadž jeho objemová čísla značí, kolikrát je jest objem větší než skutečný objem stejného množství téže látky při teplotě $0^\circ C$ a tláku 1 atm., jest patrně h poměr hustoty k hustotě za normálních podmínek — tedy relativní hustota. (V dalším budeme prostě říkat hustota.)

²⁾ Prvým ukázal na výhodnost této nezávislé proměnné L. Schames, Elster-Geitel Festschrift, s. 287.

Experimentálně určené body jsou vyznačeny kroužky. Poně-
vadž na pravé větvi leží tyto body vždy hustěji (je možná přesnější
insepolace), bylo použito bodů v levé části za východisko, z nich
vedeny s osou úseček rovnoběžné tětivy a rozpůleny. Spojnice
takto získaných středů tětív („diameter“) jsou u CO_2 a C_2H_4 takřka
přímocáré a s osou Y rovnoběžné. U O_2 odklánějí se od směru
rovnoběžného s Y velmi brzy, u N_2 hned od počátku probíhají
přímocáře sice, avšak šikmo. Průsečíky jejich s příslušnou křivkou
stanoví přesně bod, v němž dosahuje křivka minima. Jeho souřad-
nice budeme v dalším značiti $\frac{\beta}{2}$, y_{\min} . Na levo jsou kresleny
křivky jen až k části souměrné poslednímu experimentálně stano-
venému bodu v pravo. Jest však snadno udati průběh jejich až
k bodu $h=0$. Neboť

$$yh = pv^2 \quad h = pv$$

a tedy

$$\lim_{h=0} (yh) = \lim_{v=\infty} (pv) = RT.$$

Křivky se tedy pro dosti malé h liší libovolně málo od hyper-
boly ($yx = \text{konst.}$) a mají s nimi za společnou asymptotu osu Y .
Isotermy ideálního plynu byly by v tomto diagramu hyperbolami,
které za druhou asymptotu by měly osu X . Odchylna plynů
reálných od ideálních jeví se tu velmi markantně: druhá asymptota
je stočena do polohy téměř vertikální.

Všimněme si blíže těchto isoterem nejprve u CO_2 a C_2H_4 .
Zde jsou to takřka úplně souměrné křivky; jen u teplot velmi
blízkých kritické, jest začátek diameteru ohnutý směrem v pravo.
Patrně se tu jeví účinek tak zvané rušivé funkce, na jejíž působ-
nost v blízkosti kritické teploty poukázali K. Onnes a Keesom.⁶⁾
Aby obrázek zůstal zřetelným, byly zakresleny diametry jen ně-
kterých isoterem (každé 2. resp. 3.). Nezakreslené probíhají v úzkém
prostoru mezi zobrazenými, jak zjištěno v diagramu většího měřítka.

Pro křivky tohoto tvaru lze patrně předpokládati rovnici

$$y = \frac{f(h)}{h(\beta - h)}, \quad (1)$$

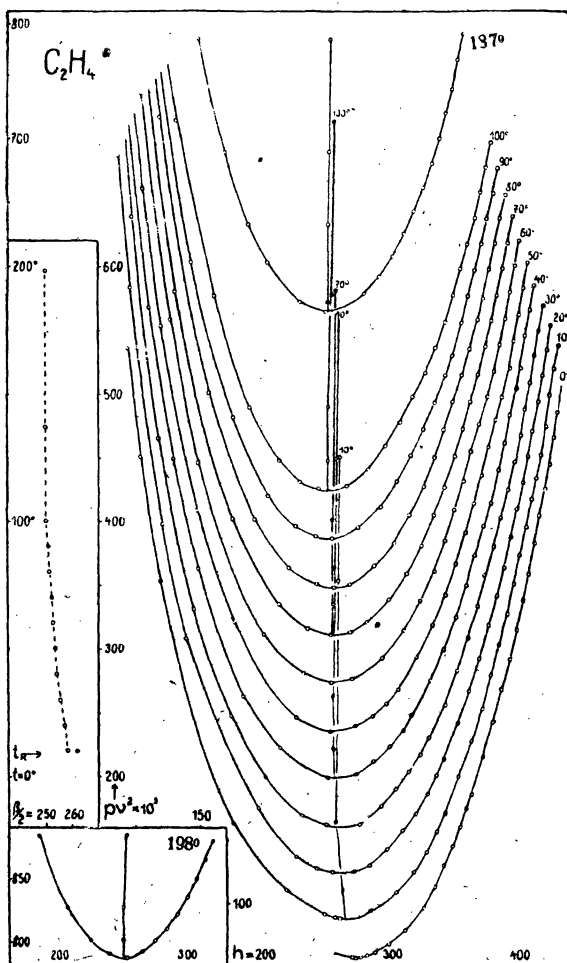
kdež $f(h)$ značí funkci hustoty, která pro $h=0$ má konečnou, od
nuly různou hodnotu, pro $h = \frac{\beta}{2}$ má extrém ($f'(\frac{\beta}{2}) = 0$) a pro-
bíhá v okolí tohoto bodu symetricky podle přímky $h = \frac{\beta}{2}$. Neboť
pak v souhlase se skutečností

$$yh = pv^2 \quad h = pv = \frac{f(h)}{\beta - h}$$

⁶⁾ Enc. d. math. Wiissenschaften V. 10, § 50 a, b. 1912.

a

$$\lim_{h \rightarrow 0} y_h = \lim_{v \rightarrow \infty} (pv) = \frac{f(0)}{\beta} = RT;$$



Obr. 2.

$$y'_h = \frac{f'(h)}{h(\beta-h)} - \frac{f(\beta-2h)}{h^2(\beta-h)^2}$$

a

$$y'_{\beta/2} = 0 - 0.$$

Funkce $\frac{1}{h(\beta-h)}$ jest souměrná dle $h = \frac{\beta}{2}$, neboť

$$\frac{1}{h(\beta-h)} = \frac{1}{\left(\frac{\beta}{2}\right)^2 - \left(\frac{\beta}{2} - h\right)^2}$$

a má pro $h = \frac{\beta}{2}$ minimum. Poněvadž dle předpokládu i $f(h)$ je v okolí $\frac{\beta}{2}$ symetrickou, jest i součin

$$\frac{1}{h(\beta-h)} \cdot f = y$$

symetrickým.

Průběh funkce $f(h)$ lze snadno znázorniti. Z (1) plyne

$$f = y h(\beta-h) = pv^2 h(\beta-h) = p(v\beta - 1).$$

Vytkneme-li ještě β a zavedeme značku $b = \frac{1}{\beta}$, jest

$$f = \beta p(v-b).$$

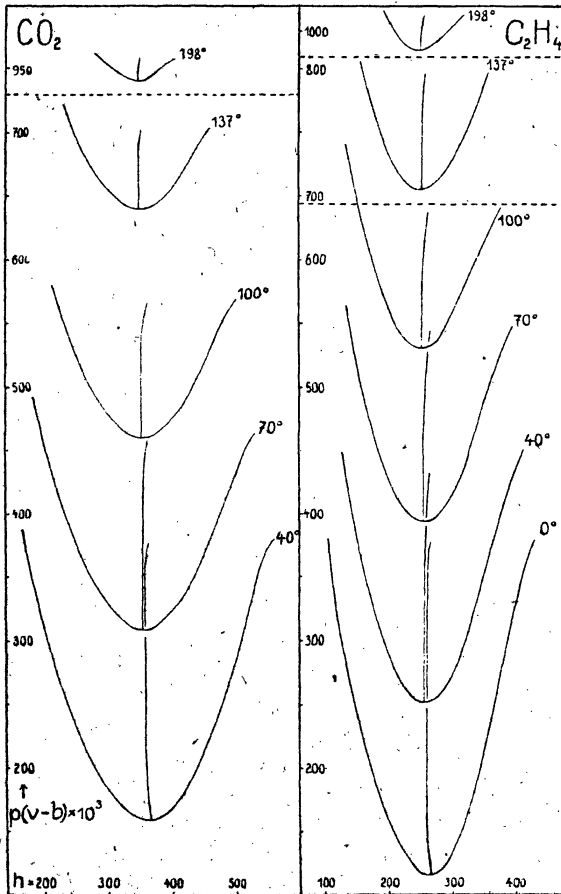
$p(v-b)$ v závislosti na h jest zobrazeno v obr. č. 3; obdržíme skutečně křivky v okolí $h = \frac{\beta}{2}$ souměrné, ne však v odlehlejších částech. (Aby tato okolnost vynikla, byly i zde obdobně jako v obr. č. 1 a č. 2 sestrojeny diametry tětív rovnoběžných s osou X .) Kdežto v intervalu od 0 do $\frac{\beta}{2}$ směrnice tečny monotoně roste od $-\infty$ do 0, v části za $\frac{\beta}{2}$ je patrný bod inflexní. Tato neúplná souměrnost funkce f způsobuje, že i diametr v diagramu pv^2 , h se ke konci mírně prohýbá na pravo. Avšak faktor f násobící funkci $\frac{1}{h(\beta-h)}$ a splňující podmínky vytčené a zjištěné, byl i porušoval úplnou souměrnost křivky

$$y = \frac{1}{h(\beta-h)} \cdot f,$$

nemění význam veličiny β , která znamená patrně maximální hustotu a $b = \frac{1}{\beta}$ minimální objem, který při určité teplotě (a v uvažovaných mezích tlakových) látce přísluší. Dle teorie van der Waalsovy jest b rovno čtyřnásobnému skutečnému vlastnímu objemu molekul. Značí tedy $\frac{b}{4}$ skutečný objem molekul při určité teplotě v mezích uvažovaných tlaků.⁷⁾

⁷⁾ Nelze předem vyloučiti možnost, že mnohonásobné enormní stupňování tlaku zmenšilo by i skutečný vlastní objem molekul.

Z diagramů č. 1 a 2 jest patrné, že závislost β a tudíž i b na teplotě je — zvláště výše nad teplotou kritickou — nepatrná. Zdá se, že β dosahuje se stoupající teplotou brzo minima (b maxima), na němž setrvává, a že jest



Obr. 3.

$$\text{u } CO_2 \quad \beta_{\min} = 688 \quad b_{\max} = \frac{1}{\beta_{\min}} = 0.00145$$

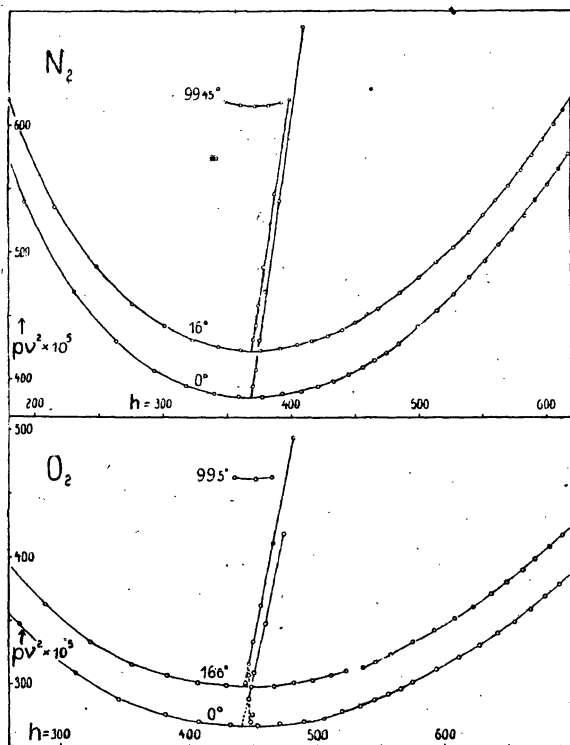
$$\text{u } C_2H_4 \quad = 498 \quad = 0.00201.$$

Abychom tyto relativní hustoty přepočítali na hustoty v ob-

vyklém slova smyslu, třeba jen násobiti hustotou za normálních podmínek, která jest

u CO_2 0·0019768⁸⁾

u C_2H_4 0·001252⁹⁾.



Obr. 4.

Tak obdržíme

pro CO_2 $\beta = 1.359$ $\frac{\beta}{3} = 0.453$ $s_k = 0.464$ ⁹⁾

pro C_2H_4 $= 0.624$ $= 0.208$ $s_k = 0.21$ ¹⁰⁾.

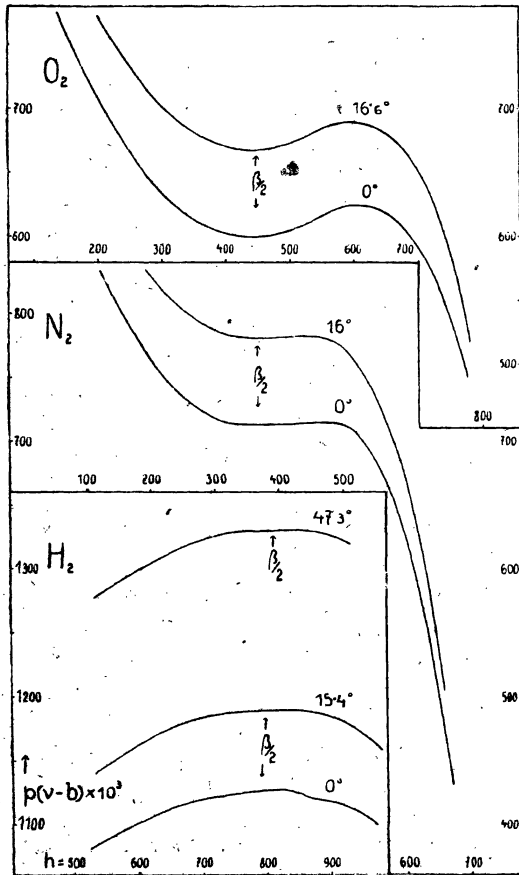
Jak patrné, jsou tyto mezní hustoty velmi přibližně trojnásobek hustot kritických.

⁸⁾ Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab. IV. vyd. 1912, tab. 104.

⁹⁾ Amagat i. c.

¹⁰⁾ Cailletet a Mathias v Landolt-Brönstein, tab. 129.

Odlíšný průběh diametru křivek $y = pv^2$ u O_2 a N_2 (obr. č. 4) vysvětluje tvar křivek $p(v-b)$ u těchto látek (obr. č. 5), které u O_2 mají v blízkosti $h = \frac{\beta}{2}$ nejen bod inflexní, nýbrž i maximum. Poněvadž jen v úzkém okolí $\frac{\beta}{2}$ v prvním přiblížení jsou sou-



Obr. 5.

měrný, ohýbá se diametr velmi brzo. Význačné jest, že dále probíhá přímočaře. U N_2 křivky $p(v-b)$ mají maximum velmi málo větší minima. Proto diametr křivek $y = pv^2$ u této látky hned od počátku jde šikmo, avšak zase přímočaře.

Srovnávání křivek $p(v-b)$ u CO_2 , C_2H_4 , O_2 a N_2 ukazuje,

že čím vyšší redukovaná teplota $\left(\frac{T}{T_k}\right)$, tím menší je rozdíl mezi maximem a minimem. U CO_2 a C_2H_4 v oboru experimentálně prozkoumaném objevuje se jen bod inflexní.

V souhlase s tím, co bylo řečeno o závislosti β na teplotě, jest u O_2 a N_2 již β konstantní a sice

$$\text{u } O_2 \quad \beta = 896 \quad \frac{1}{\beta} = b = 0.00111_6$$

$$\text{u } N_2 \quad \quad \quad = 738 \quad \quad \quad = 0.00135_6.$$

Připočteme-li zase β na hustotu v běžném slova smyslu, obdržíme

$$\text{pro } O_2 \quad \beta = 896 \times 0.0014296^8) = 1.279$$

$$\text{pro } N_2 \quad \beta = 738 \times 0.0012514^8) = 0.920.$$

I zde jsou mezní hustoty velmi přibližně trojnásobek hustot kritických; neboť

$$\text{u } O_2 \quad \frac{\beta}{3} = 0.426 \quad s_k = 0.4299^{10)}$$

$$\text{u } N_2 \quad \quad \quad = 0.307 \quad \quad \quad = 0.311^{11)}.$$

Teploty, při nichž byl v odík Amagatem komprimován, jsou relativně (vzhledem k teplotě kritické) nejvyšší. Proto křivky $y = pv^2$ probíhají v okolí minima již velmi ploše¹²⁾ a bylo třeba při zobrazení užití ve směru osy y $10\times$ většího měřítka než dříve, aby jejich zakřivení bylo zřejmé. Jednotka tohoto měřítka je však již stejně velká, jako meze přesnosti. Proto experimentálně stanovené body jsou poněkud nepravidelně seskupeny a bylo upuštěno od vkreslení interpolační křivky. Ze stejného důvodu lze pro středy tetiv rovnoběžných s osou X udati jen meze, v nichž leží. Jest při

$$0^\circ \quad \frac{\beta}{2} = 791 \pm 3 \quad b = 0.000632 \pm 2 \cdot 10^{-6}$$

$$15.4^\circ \quad = 797 \pm 5 \quad = 0.000628 \pm 4 \cdot 10^{-6}$$

$$47.3^\circ \quad = 811 \pm 3 \quad = 0.000616 \pm 2 \cdot 10^{-6}.$$

Zdá se, že zde β stoupá s teplotou. Tomu nasvědčuje i to, že hustota β (průměrná a přepočtena) není tu trojnásobek hustoty kritické, nýbrž je $4.6\times$ větší.

$$\beta = 2.801 \cdot 0.00008987^8) = 0.144$$

$$\frac{\beta}{3} = 0.048 \quad s_k^{13)} = 0.0310 \quad \frac{\beta}{s_k} = 4.6.$$

¹¹⁾ Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 145^b.

¹²⁾ U CO_2 a C_2H_4 (obr. č. 1 a 2) lze jasně viděti, že tyto křivky při vyšší teplotě probíhají plošeji.

¹³⁾ K. Onnes, Verslagen der Afdeeling Naturh Dl. XXVI. s. 124 1917/18.

Křivky $p(v-b)$ (viz obr. č. 5. dole) mají na rozdíl ode všech ostatních uvažovaných látek v bodě $h = \frac{\beta}{2}$ maximum. Jejich nepravidelnost se vysvětluje opět tím, že měřítko je (procentuálně) 2× větší než u O_2 .

3. Zajímavé jest srovnati tyto experimentální křivky s teoretickými dle rovnice van der Waalsovy (s konstantním R , a a b). Dle ní

$$y = pv^2 = \frac{RTv^2}{v-b} - a = \frac{\beta RT}{h(\beta-h)} - a, \quad (2)$$

kde klademe zase $\beta = \frac{1}{b}$, $h = \frac{1}{v}$.

Dvě různá h (h_1 a h_2), k nimž přísluší stejná y ($y_1 = y_2$) hoví patrně rovnici

$$h_1(\beta - h_1) = h_2(\beta - h_2),$$

z níž plyne

$$\frac{h_1 + h_2}{2} = \frac{\beta}{2}.$$

Žádá tedy rovnice van der Waalsova, aby diametr křivky $y = pv^2$ byl přesně přímočarý. Dále jest dle ní

$$\begin{aligned} p(v-b) &= RT - a \frac{v-b}{v^2} \\ &= RT - a b h (\beta - h) \\ &= RT - a b \left[\left(\frac{\beta}{2}\right)^2 - \left(\frac{\beta}{2} - h\right)^2 \right] \\ &= RT - \frac{a\beta}{4} + \left(\frac{\beta}{2} - h\right)^2. \end{aligned}$$

Má tedy býti křivka $p(v-b)$, zobrazená v závislosti na h , parabolou, jejíž vrchol má souřadnice $\frac{\beta}{2}$, $RT - \frac{a\beta}{4}$; tak tomu je

jen v prvním přiblížení v jistém okolí bodu $h = \frac{\beta}{2}$ při teplotách blízkých kritické. Celkový tvar těchto křivek však prozrazuje, že jsou stupně nejméně 3ho; ukazují tedy obr. č. 3 a hlavně č. 5 velmi jasně odchylku plynu reálného od plynu, který by se řídil rovnicí van der Waalsovou. Důležité jest, že je větší — i kvalitativně — při teplotách vyšších.

Průběh křivek $p(v-b)$ nás poučuje, že stavojevná rovnice — která by vyjadřovala isotermu od hustot nepatrných až do maximálních, musí býti nejméně stupně 4ho ve v .

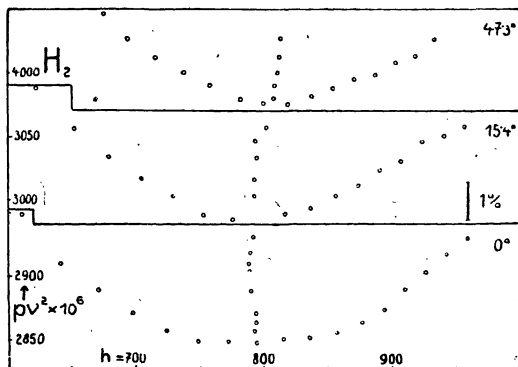
4. Dříve¹⁴⁾ jsem ukázal, že b rovnice van der Waalsovy lze určit z isotermy v pv, p diagramu — nezávisle na a a hodnotě členu RT — vyhledáním bodu („2^a“), jehož souřadnice p, pv vyhovují diferenciální rovnici

$$2 \frac{d(pv)}{dp} = \frac{pv}{p} (=2b).$$

Integrál této rovnice, jak separaci proměnných snadno lze odvodit, zní:

$$(pv)^2 = k p, \text{ čili } pv^2 = k.$$

Jest tedy v příslušné bodu „2^a“ v pv, p diagramu identické s $v = \frac{2}{\beta}$ v pv^2, h diagramu. Proto také dříve určená b jsou stejná.



Obr. 6.

Nyní však určen mezný objem bez předpokladu rovnice van der Waalsovy a s přesností o tolik větší, že bylo možno zjistiti malou závislost na teplotě.

I pro podkritické isotermy určil jsem¹⁵⁾ b van der Waalsovo nezávisle na a a hodnotě členu RT . Za účelem srovnání bylo v obr. č. 1 dole v levo toto konstantní, podkritické b kysličníku uhlíkatého vyznačeno úsečkou. I u ostatních látek — vyjma opět vodík — jest podkritické b van der Waalsovo v tom tepelném intervalu, v němž je konstantním, rovno b nadkritickému. Z toho lze souditi, že dosavadní snahy, opravit rovnici jeho zavedením značné závislosti b na objemu a teplotě, nebyly cestou šťastně volenou, třebaže formálně lze závislost jiné konstanty této rovnice vždy převést na závislost b .

¹⁴⁾ Rozpravy Čes. Akad. XXXII. tř. II. čís. 7., 1923.

¹⁵⁾ Rozpravy Čes. Akademie XXXIII. tř. II. čís. 15., 1924.

Sur le volume propre des molécules des gaz.

(Extrait de l'article précédent.)

En se basant sur les mesures faites par M. Amagat, l'auteur exprime par des courbes la quantité $y = p v^2$ en fonction de la densité h . Ces courbes possèdent un minimum pour

$$h = \frac{\beta}{2},$$

où β désigne la densité maximum, sa valeur réciproque le volume minimum. Ce volume croît lentement pour des températures voisines à la température critique, pour atteindre bientôt son maximum, et reste, ensuite, constant. C'est l'hydrogène qui fait une exception de cette règle.

La forme des courbes $p (v - b)$, où

$$b = \frac{1}{\beta},$$

fait voir qu'on ne peut pas exprimer l'isotherme par une équation cubique en v telle que l'équation de van der Waals.