

O poměru tensí par nad fází stabilní a metastabilní.*)

Viktor Trkal.

Před 40 lety uveřejnil prof. F. Kolářek pojednání¹⁾ „Über die Beziehung des Gefrierpunktes von Salzlösungen zu deren Spannkraftgesetze“, kde použil kruhového procesu, pomocí něhož se dala konstruovati křivka napětí par nad vodními roztoky solí pro každou temperaturu ležící pod bodem mrazu čisté vody, byl-li znám její průběh nad tímto bodem. Brzo potom poukázal H. Hertz²⁾ na to, že by se pomocí téhož procesu dalo vypočítati napětí páry nad přechlazenou vodou ze známého průběhu napětí páry nad ledem.

Tato poznámka dala popud prof. Kolářkovi k další práci³⁾ „Über Dampfspannungen“, v níž Kolářek (před 36 lety) — prvý, pokud mi známo, — odvodil vzorec pro poměr tensí (napětí, tlaků) nasycených par nad vodou (přechlazenou) a ledem při téže teplotuře, v tomto tvaru:⁴⁾

$$\frac{p_w}{p_e} = \left(\frac{T}{T_1} \right)^n e^{m \frac{T_1 - T}{T}},$$

kdež p_w značí napětí nasycených par nad přechlazenou vodou za

*) Předneseno (ve zkrácené formě) na týdenní schůzi Jednoty československých matematiků a fysiků 12. listopadu 1921.

1) Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. 15, pp. 38—45, (1882).

2) Wied. Ann. 17, p. 197 (pozn. pod čarou), (1882).

3) Wied. Ann. 29, pp. 347—352, (1886).

4) Wied. Ann. 29, p. 349, (1886). — Do tohoto vzorce se vloudila v originále tisková chyba; místo správné hodnoty zde v textu uvedené jest v originále chybně vytištěno: $p_w/p_e = (T/T_1)^n e^{\frac{m}{T_1} \frac{T - T_1}{T}}$.

temperatury T , p_e napětí nasycených par nad ledem za téže teploty, $T_1 = 273^\circ \text{C}$, $e = 271828 \dots$ základ přirozených logaritmů, dále pak⁵⁾

$$n = \frac{c_e - c_w}{A p_1 v_1} T_1, \quad m = \frac{A}{A p_1 v_1} [s + (c_e - c_w) T_1],$$

při čemž $s = 79.25 \text{ cal}$. jest skupenské teplo tání ledu, $A = 1/424$ kalorický ekvivalent práce, $p_1 = (p_e)_{T_1} = (p_w)_{T_1} = 4.6 \text{ mm Hg}$ napětí nasycených par nad vodou (ledem) v bodě tuhnutí (tání) T_1 , $c_w = 1$ (specifické teplo vody při teplotě T_1), $c_e = 0.5037$ (spec. teplo ledu při teplotě T_1 dle Persona⁶⁾) a $v_1 = R_1 T_1 / p_1 = 1000 : 4.9$.

Později r. 1899 zabýval se tímtéž thematem M. Thiesen⁷⁾ a odvodil prvé (nejhrubší) přiblížení obecného vzorce (a také Kolářkovy formule), t. j. formuli (18).

V r. 1920 uveřejnil J. Narbutt práci „Reduzierte Umwandlungs- und Schmelztemperaturen“, v níž mimo jiné dochází k jiné formuli⁸⁾ pro tentýž poměr tensí.

Účelem této práce jest odvoditi obecný vzorec⁹⁾ (jehož jedním přiblížením jest formule Kolářkova a jiným přiblížením vzorec Narbuttův) pro poměr tensí nasycených par nad fází tuhou a fází tekutou přechlazenou ve tvaru (17) a z něho několik aproximací, z nichž nejvýhodnější jest (22), dále poukázati na platnost jeho pro poměr tensí allotropických látek tuhých nad fází stabilní a metastabilní (anebo, co jest totéž, pro poměr rozpustností obou fází v libovolném rozpustidle) jakož i pro poměr „elektrolytických rozpouštěcích tensí“ dvou fází kovu a srovnati theoretické hodnoty s experimentálními.

1. Základní vztahy. Pro tlak nasycené páry nad tekutinou odvodil Clapeyron z Carnotovy theorie rovnici¹⁰⁾

$$(1) \quad r' = T (v_1 - v') \frac{dp_1}{dT},$$

kteřou později poprvé přesně odvodil Clausius. Při tom r' značí

⁵⁾ Za jednotku práce běže zde prof. Kolářek kilogramometr a za jednotku délky metr.

⁶⁾ Person, Mousson Physik. 2. p. 59 (1872).

⁷⁾ Wied. Ann. 67, p. 693, form. (15); (1899).

⁸⁾ Phys. Ztschr. 21, p. 348, form. (30); (1920).

⁹⁾ Viz form. (17) v této práci.

¹⁰⁾ M. Planck: Vorlesungen über Thermodynamik. 5. Aufl. Berlin u. Leipzig 1917 (Vereinigung wissenschaftlicher Verleger), p. 149, form. (111).

vypařovací teplo jednoho gramu tekutiny, t. j. ono množství tepla, kterého jest potřebí zvenčí dodati jednomu gramu tekutiny, aby se úplně vypařil za stálé teploty a za stálého tlaku nasycené páry; dále v_1 jest specifický objem (t. j. objem jednoho gramu) nasycené páry nad tekutinou za teploty T , v' specifický objem tekutiny, nad níž má tato nasycená její pára tlak p_1 .

Ve mnohých případech¹¹⁾ lze specifický objem tekutiny (v') zanedbat vůči specifickému objemu nasycené páry (v_1) a kromě toho předpokládati pro tuto nasycenou páru platnost stavojevné rovnice ideálních plynů

$$(2) \quad m p_1 v_1 = R T,$$

kde m značí molekulární váhu páry a R absolutní plynovou konstantu. Potom rovnice (1) přejde ve tvar

$$(3) \quad r' = \frac{R}{m} \frac{T^2}{p_1} \frac{dp_1}{dT}.$$

Pro rozdíl specifických tepel páry a tekutiny platí známý vztah¹²⁾

$$c_p - c_p' = \frac{dr'}{dT} - \frac{r'}{T} + \frac{r'}{v_1 - v'} \left\{ \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial v'}{\partial T} \right)_p \right\},$$

kde c_p resp. c_p' značí specifické teplo páry při konstantním tlaku resp. specifické teplo tekutiny při konstantním tlaku.

Z tohoto vztahu plyne jednoduchá aproximace, jestliže opět zanedbáme objem v' tekutiny vůči objemu v_1 nasycené páry a použijeme opět stavojevné rovnice (2). Potom

$$(4) \quad c_p - c_p' = \frac{dr'}{dT}.$$

Odtud plyne integrací, pokládáme-li c_p za konstantu,

$$(5) \quad r' = c_p T - \int^T c_p' dT + r_0',$$

kde r_0' značí integrační konstantu,¹³⁾ anebo

$$(6) \quad r' = r_{\theta}' - c_p (\theta - T) + \int_T^{\theta} c_p' dT,$$

kde r_{θ}' znamená vypařovací teplo tekutiny při teplotě θ tuhnutí tekutiny.

¹¹⁾ M. Planck: l. c., p. 151, § 178, form. (112).

¹²⁾ M. Planck: l. c., p. 154, § 180, form. 115.

Dosadíme-li (5) do (3) resp. (6) do (3), obdržíme

$$(7) \quad d \log p_1 = \frac{m}{R} \frac{dT}{T^2} \left\{ c_p T - \int^T c_p' dT + r_0' \right\}$$

resp.

$$(8) \quad d \log p_1 = \frac{m}{R} \frac{dT}{T^2} \left\{ r_0' - c_p (\theta - T) + \int_T^\theta c_p' dT \right\},$$

při čemž $\log$ značí přirozený logaritmus.

Integrací rovnice (7) resp. (8) obdržíme

$$(9) \quad \log p_1 = \frac{m}{R} \left\{ c_p \log T - \int^T \frac{dT}{T^2} \int^T c_p' dT - \frac{r_0'}{T} \right\} + I_1$$

resp.

$$(10) \quad \log p_1 = \frac{m}{R} \left\{ \frac{c_p \theta - r_0'}{T} + c_p \log T + \int^T \frac{dT}{T^2} \int_T^\theta c_p' dT \right\} + I_1$$

při čemž J_1 resp. I_1 značí integrační konstanty.

2. Obecný vzorec pro případ přechlazené tekutiny a její pevné fáze. O mnohých tekutinách jest známo, že se dají přechladiti, t. j. schladiti pod temperaturu tuhnutí aniž tuhnou; nejznámější příklad tohoto poskytuje voda. Při teplotě nižší bodu tuhnutí kapaliny neobdržíme u některých tekutin za vhodných podmínek fázi tuhou (stabilní); látky tyto zůstávají i pod bodem tuhnutí kapalnými (fáze metastabilní).

Tlak nasycené páry nad fází kapalnou jsme v předešlém odstavci označili p_1 ; označme dále tlak nasycené páry nad fází tuhou p_2 a budiž r'' vypařovací teplo jednoho gramu fáze tuhé, v_2 specifický objem nasycené páry tuhé za teploty T , v'' specifický objem fáze tuhé. Za týchž předpokladů jako svrchu dospějeme k rovnici úplně podobné rovnici (9) resp. (10), t. j.

$$(11) \quad \log p_2 = \frac{m}{R} \left\{ c_p \log T - \int^T \frac{dT}{T^2} \int^T c_p'' dT - \frac{r_0''}{T} \right\} + J_2,$$

resp.

$$(12) \quad \log p_2 = \frac{m}{R} \left\{ \frac{c_p \theta - r_0''}{T} + c_p \log T + \int^T \frac{dT}{T^2} \int_T^\theta c_p'' dT \right\} + J_2,$$

kde r_0'' , J_2 , I_2 jsou integrační konstanty, r_0'' vypařovací teplo fáze tuhé při teplotě θ jejího tání a c_p'' specifické teplo fáze tuhé při konstantním tlaku.

¹³⁾ Znak $\int^T c_p' dT$ značí neurčitý integrál bez integrační konstanty, na rozdíl od znaku $\int c_p' dT$, jenž značí zde neurčitý integrál plus integrační konst. Tohoto dvojího označení užívá se v dalším důsledně.

Odečtením rovnice (11) od (9) resp. (12) od (10) obdržíme

$$(13) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \frac{r_0'' - r_0'}{T} - \int \frac{dT}{T^2} \int^T (c_p' - c_p'') dT \right\} + I_1 - I_2$$

resp.

$$(14) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \frac{r_\theta'' - r_\theta'}{T} + \int \frac{dT}{T^2} \int_T^\theta (c_p' - c_p'') dT \right\} + I_1 - I_2$$

Při teplotě θ tání fáze tuhé (= tuhnutí fáze kapalně) tlak obou nasycených par (jak nad fází tuhou tak nad fází kapalnou) jest týž, t. j. $p_1 = p_2$ pro $T = \theta$; označíme-li rozdíl $r'' - r'$ písmenem q , bude skupenské teplo tání fáze tuhé

$$(15) \quad q_\theta = r_\theta'' - r_\theta'.$$

Zavedeme-li ještě zkratku

$$(16) \quad c_p' - c_p'' = \gamma,$$

tu z rovnice (14) obdržíme tento vzorec:

$$(17) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ q_\theta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) - \int_T^\theta \frac{dT}{T^2} \int_T^\theta \gamma dT \right\}$$

pro poměr tlaku nasycené páry nad fází kapalnou k tlaku nasycené páry nad fází tuhou. Známe-li tudíž křivku pro tlak nasycené páry pod jednou fází, můžeme ze vzorce (17) obdržeti křivku pro tlak nacené páry nad druhou fází.

3. Platnost předešlého vzorce pro stabilní a metastabilní fázi allotropických látek tuhých (krystalických). Při odvození vzorce (17) není nijak podstatné, že (kondensovaná) metastabilní fáze musí býti tekutinou; proto musí uvedený vzorec platiti i v případě, že metastabilní fáze jest tuhá. Fysikální chemie učí nás o četných případech, kdy jsou schopny existence metastabilní fáze hluboko pod teplotou zvratu, t. j. pod teplotou, při níž obě fáze mohou koexistovati a nad níž jest stabilní pouze jedna fáze, jež stává se metastabilní pod touto teplotou. Máme tu tedy analogický případ systému „přechlazená voda — led“, s tím rozdílem, že obě fáze mohou existovati i nad teplotou zvratu (přechodu). Thermodynamika těchto allotropických přeměn učí, že tense metastabilní fáze jest vždy větší nežli tense stabilní fáze, z čehož nutně plyne, že i rozpustnost metastabilní fáze musí býti v téměř poměru větší než rozpustnost stabilní fáze a to v kterémkoli rozpustidle. Proto v (17) můžeme stejně dobře místo poměrů tensí $p_1 : p_2$ psáti poměr rozpustností $c_1 : c_2$. Experimentálně lze daleko snáze určit rozpustnost nějaké látky (methodami analyticko-chemickými) než tensi její páry; můžeme tudíž s výhodou použití údajů rozpustnosti k verifikaci odvozených vzorců.

Jelikož dále poměr tensí dvou fází kovu musí býti identický s poměrem „elektrolytických rozpouštěcích tensí“ P_1, P_2 těchto fází, musí vzorec (17) platiti i pro poměr $P_1 : P_2$ právě jako pro poměr tensí $p_1 : p_2$.

Ve všech těchto případech skupenskému teplu tání tuhé fáze odpovídá teplo provázející přeměnu jedné allotropické modifikace ve druhou.

Známe-li tudíž křivku rozpustnosti nebo tense pro jednu z obou allotropických modifikací (stabilní a metastabilní fáze tuhá) pod i nad bodem zvratu (teperaturou přechodu), nalezneme ze vzorce (17) křivku rozpustnosti nebo tense pro druhou modifikaci pod i nad bodem zvratu.

4. Různé stupně přiblížení. Ježto neznáme, jak závisí $\gamma = c_p' - c_p''$ na teplotě, jsme nuceni omeziti se na několik prvních přiblížení.

První přiblížení. Nejhrubší aproximaci obdržíme, když vůbec zanedbáme integrál na druhé straně rovnice (17), t. j. když se spokojíme vzorcem

$$(18) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R\theta} \cdot \varrho_\theta \cdot \frac{\Delta T}{T},$$

kde $\Delta T = \theta - T$, což jest vzorec Thiesenův.⁷⁾

Druhé přiblížení. Považujme $\gamma = c_p' - c_p'' = \gamma_\theta$ za konstantu; pak ze vzorce (17) plyne

$$(19) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R\theta} \left\{ [\varrho_\theta - \theta \gamma_\theta] \frac{\Delta T}{T} + \theta \gamma_\theta \log \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \right\},$$

což jest přesně vzorec Koláčkův, uvedený na počátku této práce. Pro malé hodnoty poměru $\Delta T/T$ jest

$$\log \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \cong \frac{\Delta T}{T} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2$$

a tedy

$$(20) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R\theta} \left\{ \varrho_\theta - \frac{1}{2} \varrho_\theta \theta \frac{\Delta T}{T} \right\} \frac{\Delta T}{T}.$$

Třetí přiblížení. Položme

$$(21) \quad \gamma = c_p' - c_p'' = kT$$

kde k značí konstantu; pak $k = \gamma_\theta : \theta$, kde γ_θ jest hodnota γ pro $T = \theta$. Dosazením do (17) obdržíme po snadné úpravě

$$(22) \quad \boxed{\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R\theta} \left\{ \varrho_\theta - \frac{1}{2} \gamma_\theta \Delta T \right\} \frac{\Delta T}{T}.}$$

Pro malé hodnoty ΔT , t. j. v okolí bodu $T' = \theta$ vzorec (20) souhlasí velmi přibližně se vzorcem (22).

Čtvrté přiblížení. Položme

$$(23) \quad \gamma = c_p' - c_p'' = \alpha - 2\varepsilon T,$$

kde α , ε jsou konstanty. Potom, užijeme-li zkratky

$$(24) \quad r_0'' - r_0' = q_0,$$

obdržíme ze vzorce (13) rovnici

$$(25) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \frac{q_0}{T} - \alpha \log T + \varepsilon T \right\} + J_1 - J_2$$

Porovnáme-li tento výraz se vzorcem Nernstovým¹⁴⁾ pro tlak nasycené páry, uvidíme, že integrační konstanty J_1 , J_2 nejsou nic jiného než Nernstovy „chemické konstanty“ (až na číselnou additivní a multiplikativní konstantu). Avšak chemická konstanta každé látky jest nezávislá na povaze kondensačního produktu, t. j. na př. pro led a vodu má tutéž hodnotu,¹⁵⁾ tudíž v rovnici (25) jest nutně

$$(26) \quad J_1 = J_2,$$

tak že rovnice (25) nabude jednoduššího tvaru

$$(27) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \frac{q_0}{T} - \alpha \log T + \varepsilon T \right\}.$$

Z rovnice (5) a (23) obdržíme vztah

$$(28) \quad q = r'' - r' = q_0 + \int_T^T \gamma dT = q_0 + \alpha T - \varepsilon T^2$$

a podobně z rovnice (6) (23)

$$(29) \quad q = r'' - r' = q_0 - \int_T^{\theta} \gamma dT = (q_0 - \alpha\theta + \varepsilon\theta^2) + \alpha T - \varepsilon T^2.$$

Porovnáním (28) a (29) plyne

$$(30) \quad q_0 = q_0 - \alpha\theta + \varepsilon\theta^2.$$

Dosazením (23) do (17) budeme mít

$$(31) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \frac{q_0 - \alpha\theta + \varepsilon\theta^2}{T} - \alpha \log T + \varepsilon T - \frac{q_0}{\theta} + \right. \\ \left. + \alpha(1 + \log \theta) - 2\varepsilon\theta \right\}$$

Rovnice (31) a (27) musí býti identické; povšimneme-li si rovnice (30), bude tomuto požadavku vyhověno jen tehda, když bude

$$(32) \quad \alpha(1 + \log \theta) - 2\varepsilon\theta = \frac{q_0}{\theta}.$$

¹⁴⁾ W. Nernst: Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle (Saale), [W. Knapp], 1918; p. 108, form. (84).

¹⁵⁾ W. Nernst, l. c., p. 104 (posl. věta v § 3), p. 136 (druhý odstavec shora).

Označíme-li γ_θ hodnotu γ plynoucí z rovnice (23) pro $T = \theta$, t. j.

$$(33) \quad \gamma_\theta = \alpha - 2\varepsilon\theta,$$

můžeme z těchto dvou posledních rovnic (32) a (33) určit α , ε , totiž

$$(34) \quad \alpha = \frac{1}{\log \theta} \left\{ \frac{q_\theta}{\theta} - \gamma_\theta \right\}, \quad \varepsilon = \frac{1}{2\theta \log \theta} \left[\frac{q_\theta}{\theta} - \gamma_\theta (1 + \log \theta) \right].$$

Dosadíme-li tyto hodnoty a za q_0 z rovnice (30) do (27), nalezneme

$$(36) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \left[q_\theta - \frac{\theta}{2 \log \theta} \left(\frac{q_\theta}{\theta} - \gamma_\theta (1 - \log \theta) \right) \right] \frac{1}{T} - \frac{1}{\log \theta} \left(\frac{q_\theta}{\theta} - \gamma_\theta \right) \log T + \frac{1}{2\theta \log \theta} \left[\frac{q_\theta}{\theta} - \gamma_\theta (1 + \log \theta) \right] T \right\}.$$

Jiné vyjádření pro $\log p_1/p_2$ obdržíme z rovnice (27); položíme-li v ní $T = \theta$, bude $p_1 = p_2$, a tedy

$$(37) \quad 0 = \frac{m}{R} \left\{ \frac{q_\theta}{\theta} - \alpha \log \theta + \varepsilon \theta \right\}$$

Odečtením (37) od (27) vznikne vzorec

$$(38) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ q_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) + \alpha \log \frac{\theta}{T} - \varepsilon (\theta - T) \right\},$$

anebo, zavedeme-li označení

$$(39) \quad \Delta T = \theta - T,$$

a dosadíme-li z rovnic (30) a (34) za q_0 , α , ε ,

$$(40) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \left[\frac{q_\theta}{\theta} \left(1 - \frac{1}{2 \log \theta} \right) - \frac{1}{2} \gamma_\theta \left(1 - \frac{1}{\log \theta} \right) \right] \frac{\Delta T}{T} + \frac{1}{\log \theta} \left(\frac{q_\theta}{\theta} - \gamma_\theta \right) \log \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right) - \frac{1}{2\theta \log \theta} \left[\frac{q_\theta}{\theta} - \gamma_\theta (1 + \log \theta) \right] \Delta T \right\}.$$

Páté přiblížení. Položme

$$(41) \quad \gamma = \mu T + 2\nu T^2.$$

Pak

$$(42) \quad q = \int \gamma dT = \frac{1}{2} \mu T^2 + \frac{2}{3} \nu T^3 + q_0,$$

kde (viz (24))

$$(43) \quad q_0 = r'' - r'.$$

Dále

$$(44) \quad \int \frac{T dT}{T^2} \int \gamma dT = \frac{1}{2} \mu T + \frac{1}{3} \nu T^2 - \frac{q_0}{T}.$$

Avšak výraz

$$(45) \quad -T \int^T \frac{dT}{T^2} \int \gamma dT = q_0 - \frac{1}{2} \mu T^2 - \frac{1}{3} \nu T^3$$

není nic jiného než rozdíl „volných energií“¹⁶⁾ obou fází, jenž zmizí pro temperaturu θ (bod přechodu). Tudíž ze (45) obdržíme

$$(46) \quad 0 = q_0 - \frac{1}{2} \mu \theta^2 - \frac{1}{3} \nu \theta^3;$$

mimo to ze (42) a (41) plyne

$$(47) \quad q_\theta = q_0 + \frac{1}{2} \mu \theta^2 + \frac{2}{3} \nu \theta^3,$$

$$(48) \quad \gamma_\theta = \mu \theta + 2 \nu \theta^2.$$

Z těchto tří posledních rovnic (46), (47), (48) najdeme

$$(49) \quad q_0 = \frac{4 q_\theta - \gamma_\theta \theta}{6}, \mu = \frac{2 \gamma_\theta - \gamma_\theta \theta}{\theta^2}, \nu = -\frac{q_\theta - \gamma_\theta \theta}{\theta^3}.$$

Dosadíme-li tyto hodnoty do (47) a do (41) a potom takto nalezené výrazy pro q_θ , γ do (17), po krátké úpravě nalezneme

$$(50) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R \theta} \left\{ \frac{4 \gamma_\theta - \gamma_\theta \theta}{6 T} + \frac{1}{2 \theta} (2 \gamma_\theta - \gamma_\theta \theta) - \frac{1}{3 \theta^2} (q_\theta - \gamma_\theta \theta) (2 T + \Delta T) \right\} \Delta T.$$

Tomuto vzorci můžeme dáti ještě jiný tvar, zavedeme-li si zkratku

$$(51) \quad T : \theta = \vartheta$$

a to:

$$(52) \quad \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{R} \left\{ \frac{q_\theta}{3 \theta} \left(\frac{2}{\vartheta} - 3 \vartheta + \vartheta^2 \right) - \frac{\gamma_\theta}{6} \left(\frac{2}{\vartheta} - 3 \vartheta + 2 \vartheta^2 \right) \right\},$$

což jest přesně vzorec Narbuttův, s tím toliko rozdílem, že Narbutt píše p_1 resp. p_2 místo zde užívaného p_2 resp. p_1 ; dále pak jeho γ resp. U_θ jest totéž, co zde $m \gamma_\theta$ resp. $m q_\theta$.

5. Souhlas s měřeními.

I. Voda (přechlazená) — led. [H_2O].

Použijeme-li těchto číselných dat:

$$R = 1.986 \pm (0.001) \text{ cal}_{15}/\text{grad. mol.}^{17)}, \theta = 273.1,$$

$$q_\theta = 79.67 \text{ cal.}^{18)}, (c'_p)_\theta = 1.007 \text{ cal. (pro vodu)}^{19)},$$

¹⁶⁾ W. Nernst: l. c., p. 191, form. (39).

¹⁷⁾ F. Henning, Der Zahlenwert d. Gaskonstante ZS. f. Phys. 5, p. 72, (1921)..

¹⁸⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. 1912; tab. 184 (W. A. Roth).

¹⁹⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. 1912; tab. 171 (Bousfield 1911; Barnes a Cooke 1902).

$$(c''_p)_{\theta} = 0.505 \text{ cal. (pro led)}^{20)},$$

$\gamma_{\theta} = 0.502 \text{ cal.}$, $m = 16 + 2 \times 1.008 = 18.016$ a dále hodnoty pro tensi par, které změřili Scheel a Heuse [Ann. d.

Phys. (4), 29, pp. 723–737; 1909].:

t p	0° C	–2°	–4°	–6°	–8°	–10°	–12°	–14°	–16°	Pra- men
p_1 (vo- da) po- zorov.	4.579 (mmHg)	3.952	3.404	2.928	2.509	2.144	1.826	1.551	1.315	Landolt-Börn- stein, Tabellen, 4. Aufl. (1912) tab. 103 a, 106.
p_2 (led), pozo- rované	4.579 (mmHg)	3.879	3.277	2.762	2.322	1.947	1.627	1.356	1.127	

obdržíme tuto tabulku:

t	0° C	–2°	–4°	–6°	–8°	–10°	–12°	–14°	–16°	Pra- men
$p_1 : p_2$ pozo- rované	1	1.019	1.039	1.060	1.080	1.101	1.123	1.145	1.168	z hořej- ších hodnot
$p_1 : p_2$ vypo- čítané	1	1.020	1.040	1.061	1.083	1.105	1.128	1.153	1.179	dle Thie- sen-ova vzor. 18
$p_1 : p_2$ vypo- čítané	1	1.019	1.039	1.060	1.079	1.102	1.124	1.146	1.169	dle našeho vzorce (22)

Ostatní vzorce, totiž vzorec Koláčkův (19), vzorec (20), (40) a vzorec Narbuttův (52) dávají téměř přesné tytéž hodnoty jako náš vzorec (22), který jest však pro numerické počítání ze všech právě uvedených a stejné hodnoty dávajících formulí nej-pohodlnější.

II. Benzol (tekutý – tuhý) [C_6H_6].

Jestliže použijeme těchto číselných dat:

$$R = 1.986,^{17)} \quad \theta = 273.1 + 5.44 = 287.54,^{21)} \quad \varrho_{\theta} = 30.39,^{22)}$$

$$c'_p = 0.0986 + 0.001043 T \text{ (v mezích } T = 273.1 \text{ až } 333.1)^{23)},$$

²⁰⁾ H. Abraham et P. Sacerdote, Recueil de constantes physiques (1913), tab. 103a [Person 1874]. V intervallu zde uvažovaném dá se velmi přibližně specifické teplo vody resp. ledu vyjádřiti takto: $c'_p = 1.280 - 0.00100 T$, $c''_p = 1.280 - 0.00284 T$; c'_p souhlasí v tomto intervallu 0° C až –16° C dobře s hodnotami, které našli Barnes a Cooke; c''_p pro $T = 263.1$ dává velmi přibližně hodnotu, kterou uvádí Nernst (Ann. d. Phys. 36, (1911), p. 432).

²¹⁾ H. Abraham et P. Sacerdote, Recueil de constantes physiques (1913), tab. 111 a (G. Tammann).

²²⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. (1912), tab. 184 b (J. Meyer, 1910).

²³⁾ O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, (Braunschweig, Vieweg & Sohn), III, (1905), p. 265, (Schiff).

$c''_p = 0.0986 + 0.000456 T$,²⁴⁾ $\gamma_\theta = 0.1553$, $m = 6 \times 12 + 6 \times 1.008 = 78.05$ a dále hodnot pro tensi par, kterou změřil Ferche (Wied. Ann. 44, 1891).

$\begin{matrix} t \\ p \end{matrix}$	0° C	1°	2°	3°	4°	5°	5.3°	5.44°	Pramen
$\begin{matrix} p_2 \\ \text{(tuhý)} \end{matrix}$	24.42 mm	26.18	28.08	30.03	32.32	34.65	35.41	36.06	Landolt-Börnstein, l. c., tab. 114h
$\begin{matrix} p_1 \\ \text{(te-} \\ \text{kutý)} \end{matrix}$	26.48 mm	28.00	29.80	31.24	33.02	34.88	35.41	36.06	

obdržíme tuto tabulku:

$\begin{matrix} t \\ p \end{matrix}$	0° C	1°	2°	3°	4°	5°	5.3°	5.44°	Pramen
$\begin{matrix} p_1 : p_2 \\ \text{poz or.} \end{matrix}$	1.084	1.072	1.061	1.040	1.022	1.007	1.000	1	z hořejších hodnot dle vzorce (22)
$\begin{matrix} p_1 : p_2 \\ \text{vypoč.} \end{matrix}$	1.087	1.071	1.055	1.038	1.022	1.007	1.002	1	

III. Paradichlorbenzol $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (tekutý – tuhý).

Použijeme-li těchto číselných dat:

$$R = 1.986$$
,²⁵⁾ $\theta = 273.1 + 53.03 = 329.13$,²⁶⁾ $\varrho_\theta = 29.5$,²⁷⁾

$m = 6 \times 12 + 4 \times 1.008 + 2 \times 35.45 = 146.932$ a dále hodnot pro tensi par, které naměřil Speranski:

t	p_1	p_2	Pramen
52.3° C	125.5 mm	123.3	A. Speranski: Ztschr. f. phys. Chemie, 51, p. 48 (1905).
51.3° C	116.9 mm	113.2	

²⁴⁾ Získáno extrapolací hodnot Nernstových (1911), H. Abraham et P. Sacerdote, l. c. tab. 105.

²⁵⁾ Viz pozn. 17.

²⁶⁾ A. Speranski, Ztschr. f. phys. Chemie, 51, (1905), p. 48, 3. řádek zdola.

²⁷⁾ Hodnota o 0.4 menší než v tabulkách Landolt-Börnstein, l. c., tab. 180 b; srov. Speranski, l. c., p. 53.

najdeme tyto hodnoty:

t	p_1/p_2 pozor.	p_1/p_2 vypočt. dle (18)
52·3° C	1·018	1·014
51·3° C	1·033	1·035

IV. Parachlorbrombenzol $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ (tekutý—tuhý).

Jestliže použijeme těchto číselných dat:

$R = 1\cdot986$,¹⁷⁾ $\theta = 273\cdot1 + 65\cdot1 = 338\cdot2$,²⁸⁾ $\varrho_\theta = 23\cdot42 + 0\cdot09 = 23\cdot51$,²⁹⁾ $c''_p = 0\cdot17066 + 0\cdot0004998\,t$,³⁰⁾ $c'_p = 0\cdot17066 + 0\cdot0008733\,t$,³¹⁾ (v mezích od 64·3° C do 58·3° C), $\gamma_\theta = 0\cdot023$, $m = 6 \times 12 + 4 \times 1\cdot008 + 35\cdot45 + 79\cdot96 = 191\cdot442$ a dále hodnot pro tensi par, které naměřil Speranski (Ztschr. f. phys. Chemie, 51, pp. 49, 50):

t	58·3°	60·3°	62·7°	63·3°	64·3° C	Pramen	32)
p_1	75·4 mm	85·3	95·5	98·5*	103·5*	* tabulka 5 (p. 50), ostatní viz tab. 4. (p. 49)	
p_2	66·1*mm	77·1	91·2	95·1*	101·6*		

obdržíme tuto tabulku:

t	58·3°	60·3°	62·7°	63·3°	64·3° C	Pramen
p_1/p_2 pozor.	1·142	1·107	1·048	1·035	1·018	z hořejších hodnot
p_1/p_2 vypočt.	1·147	1·101	1·049	1·037	1·016	dle vzorce (22)

²⁸⁾ A. Speranski, l. c., p. 50.

²⁹⁾ J. Narbutt, Ztschr. f. Elektrochemie, 24 (1918), p. 340.

³⁰⁾ Ibidem, form. (3).

³¹⁾ Ibidem; tvořeno analogicky formuli (5).

³²⁾ A. Speranski, l. c., pp. 49, 50.

V. Ftalylfenylhydrazid (temně žlutý monoklinický – bledě žlutý orthorhombický). $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N.N \begin{smallmatrix} H \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$
 (Chattaway a Lambert³³) určili rozpustnosti obou jeho modifikací. Dle odst. 3. této práce poměr rozpustností c_1 , c_2 jest též jako poměr tensí par nad oběma modifikacemi. Použijeme-li naměřených hodnot a vzorce (18), můžeme vypočítati teplo zvratu q_θ , jež experimentálně nelze změřiti. Z hodnot rozpustností:

$c \backslash t$	5°	8°	9°	10°	11°	15°	25° C
c_1 (temně žlutý)	2·894	3·047	3·104	3·148	3·207	3·449	4·324
c_2 (bledě žlutý)	2·864	3·034	3·097	3·158	3·220	3·494	4·484

a teploty zvratu $\theta = 273 \cdot 1 + 9 \cdot 43 = 282 \cdot 53$ vypočteme teplo zvratu a odtud zpět zase poměr tensí par nad každou z obou modifikací:

$p_1/p_2 \backslash t$	5°	8°	9°	10°	11°	15°	25° C
$c_1/c_2 = p_1/p_2$ pozorováno	1·011	1·004	1·002	0·997	0·996	0·987	0·964
$c_1/c_2 = p_1/p_2$ vypočteno	1·011	1·004	1·001	0·999	0·996	0·986	0·963

Teplo zvratu jest $m q_\theta = 402 \cdot 64$ cal. pro 1 mol čili $q_\theta = 1 \cdot 69$ cal pro 1 gr, neboť molekulární váha činí $m = 238 \cdot 17$.

VI. Ftalylfenylmethylhydrazid (oranžový triklinický-bledě žlutý monoklinický) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N.N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$

Oba právě jmenovaní autoři naměřili pro rozpustnosti obou modifikací této látky tyto hodnoty:³⁴)

$c \backslash t$	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35° C
c_1 (oranžový)	0·913	1·028	1·213	1·523	1·931	2·474	3·205
c_2 (bledě žlutý)	0·705	0·819	0·999	1·302	1·697	2·239	2·922

³³) F. D. Chattaway a W. J. Lambert, Journal of the Chemical Society, (London), 107, pp. 1773--1781; (1915).

³⁴) Ibidem, p. 1779.

Temperatura zvratu jest zde dle jich údaje $\theta = 273 \cdot 1 + 55 \cdot 1 = 328 \cdot 2$. Použijeme-li vzorce (22), lze z poměru těchto rozpustností vypočítati teplo zvratu $m q_{\theta} = 642 \cdot 36$ cal pro 1 mol čili $q_{\theta} = 2 \cdot 557$ cal pro 1 gr., neboť molekulární váha $m = 251 \cdot 18$ a rozdíl specifických tepel obou modifikací při teplotě zvratu, totiž $\gamma_{\theta} = -0 \cdot 04731$ cal pro 1 pr. Tak obdržíme tuto tabulku:

$p_1/p_2 \backslash t$	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35° C
$c_1/c_2 = p_1/p_2$ pozorováno.	1·295	1·256	1·214	1·170	1·138	1·105	1·079
$c_1/c_2 = p_1/p_2$ vypočt. (dle (22))	1·297	1·250	1·208	1·170	1·136	1·106	1·079

VII. Cín. Sn (bílý–šedý).

E. Cohen³⁵⁾ změřil poměr „elektrolytických rozpouštěcích tensí“ obou modifikací cínu a obdržel tato čísla:

t	5°	10°	15°	18·7° C
P_1/P_2	1·067	1·043	1·017	1·000

Bod přechodu (temperatura zvratu) jest mezi 18° C a 20° C.³⁶⁾

Ze vzorce (22) lze vypočítati teplo zvratu a rozdíl specifických tepel obou modifikací cínu při teplotě přechodu (za kterou zde přijmeme 18·7° C), neboť dle odst. 3. této práce jest poměr „elektrolytických rozpouštěcích tensí“ P_1, P_2 obou fází kovu identický s poměrem tensí jejich par. Tak najdeme tyto hodnoty (při čemž index 1 se vztahuje k bílému a index 2 k šedému cínu):

$p_1/p_2 \backslash t$	5°	10°	15°	18·7° C
$P_1/P_2 =$ p_1/p_2 poz	1·067	1·043	1·017	1
$P_1/P_2 =$ p_1/p_2 vyp. dle (22)	1·067	1·041	1·017	1

³⁵⁾ Ztschr. f. phys. Chemie 30, p. 625 (1899).

³⁶⁾ Cohen, l. c., udává teplotu přechodu 20° C, později však též autor ve stati o cínu, kterou napsal do díla: Abbe's Handbuch der anorganischen Chemie III. 2. p. 547, posl. odst. (r. 1909) uvádí pro tuto teplotu asi 18° C.

$mq_0 = 763.40$ cal, $m = 118.7$, $q_0 = 6.43$ cal, $\gamma_0 = -0.0056$ cal; přijmeme-li za specifické teplo bílého cinu při teplotě zvratu hodnotu Gaede-ovu³⁷⁾ 0.0541 cal, bude specifické teplo šedého cinu při téže teplotě 0.0597 cal, což jest v dobrém souhlasu s hodnotou Wigandovou,³⁸⁾ jenž našel pro střední specifické teplo šedého cinu mezi 0°C a 18°C číslo 0.0589 cal. Dle toho bylo by, jak výše již uvedeno, teplo zvratu asi 6.43 cal. (při 18.7°C , což jest teplota zvratu).

Ke konci pak konám milou povinnost vyslovuje vřelý dík za zvláštní zájem, radu a pomoc, kterou provázeli tuto práci pánové: Dr. Sophus Holst-Weber, továrník v Lejdě, jakož i profesori Karlovy university Dr. F. Závíška a Dr. J. Heyrovský.

Ústav pro theoretickou fysiku Karlovy university v Praze v červnu 1922.

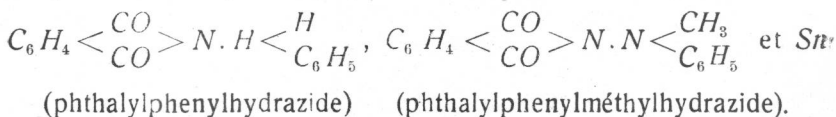
Sur le rapport des tensions des vapeurs au-dessus de la phase stable et métastable.

Par V. Trkal.

L'auteur déduit, pas des considérations de thermodynamique, la formule générale (17) (p_1 = tension de la vapeur au-dessus de la phase stable [métastable], p_2 = tension de la vapeur au-dessus de la phase métastable [stable], m = poids moléculaire, R = constante absolue de l'équation des gaz parfaits, q_0 = chaleur de transformation, T = température absolue, Θ = température de transformation, γ_0 = différence entre les chaleurs spécifiques des deux modifications d'une substance au point de transformation).

Les approximations diverses (I–V) de cette formule donnent les formules (18), (19), (22), (40), (52); la formule la plus pratique parmi ces approximations est l'expression nouvelle (22).

La comparaison de la formule (22) avec les résultats expérimentaux confirment très bien la théorie. Grâce à l'équation (22), on peut calculer q_0 et γ_0 pour les substances suivantes:



³⁷⁾ Ch. D. Hodgman, M. F. Coolbaugh and C. E. Senseman: Handbook of Chemistry and Physics, 8th ed., London (Chapman and Hall Ltd.); 1921; p. 399.

³⁸⁾ Ibidem, p. 400.