SBORNÍK
JEDNOTY ČESKÝCH MATHEMATIKŮ
V PRAZE
XI.

Dr. Č. Strouhal:

THERMIKA.



XIII
53

K19,-

SBORNÍK
JEDNOTY ČESKÝCH MATHEMATIKŮ
V PRAZE.

Číslo XI.

Č. STROUHALA

THERMIKA.

V PRAZE.
NÁKLADEM JEDNOTY ČESKÝCH MATHEMATIKŮ.

RF 5X
[aleph/sys. č. 634150-digiO
na kázn. neuvedeno]
II 24979
54 E 2241
54 E 3207

THERMIKA.

Sepsal

c. k. dvorní rada
DR. ČENĚK STROUHAL,
professor exp. fysiky na české universitě K. F.

894

Vydáno podporou české Akademie císaře Františka Josefa pro vědy, slovesnost a umění.

KNIHOVNA PROF. c. k. gymnasia v Domažlicích
Čís. inv. 3009
r. 1909/10
XIII. 53
J. Š. Baars Realgymnasium in Taus
Reál. gymnasium J. Š. Baara v Domažlicích

V PRAZE 1908.
NÁKLADEM JEDNOTY ČESKÝCH MATHEMATIKŮ.

Pospíšil

Knihtiskárna B. Stýbla v Praze.

Předmluva.

Vydání Thermiky, kterouž tuto naší vědecké veřejnosti předkládám, opozdilo se více, než bych sám byl kdy očekával. Příčiny toho byly mimořádné. Rok 1903/4, kdy jsem byl rektorem našeho vysokého učení Karlo-Ferdinandova, byl rokem neklidným a přinesl mi mnohé nemilé práce a starosti. Řízení zkušebních kommissí pro učitelství na gymnasiích a školách reálných, na dívčích lyceích, jakož i na školách obchodních, kteréž jest mi svěřeno, stává se při stále a neobyčejně vzrůstajícím počtu kandidátů rok od roku obtížnějším a namáhavějším. A konečně stavba nového ústavu fysikálního přinesla mi rovněž četné práce, kteréž vyžadovaly mnoho píle a času. Jest mi velikou radostí a velikým zadostučiněním, že v době, kdy tuto předmluvu píši, mají se v novém ústavu pravidelné přednášky a práce v laboratořích právě zahájiti, třebas že není dosud úprava vnitřní úplně dokončena. Oč jsem dlouhá léta usiloval, stalo se nyní skutkem. Universitě naší dostane se ústavu fysikálního, který i svou velikostí, jež jest frekvenci na naší universitě přiměřena, i svým vnitřním zařízením se bude moci po bok postaviti nejlepším ústavům u nás i v cizině. To vše podotýkám, aby čtenář uvěřil, že to byly příčiny závažné, kteréž mne v sepisování Thermiky zdržely.

Zásady, jež jsem sobě vytkl při sepsání Mechaniky a Akustiky, zůstaly v platnosti též při sepsání Thermiky. Nechtěl jsem napsati dílo rozměrů velikých, jako jest na př. Thermika *O. D. Chwolsona* (62 tiskových archů) nebo Dra. *A. Winkelmanna*

(74 tiskové archy velikého formátu) a j., k nimž jsem jakožto k výborným rukovětem mnohdy přihlížel. Kniha má obsahuje jen výběr látky, při čemž hleděl jsem hlavně k části experimentální a praktické, méně k části mathematické a theoretické, kde jsem přestal na pouhém skizzování věcí hlavních. Jednalo se mi o to, aby knihu četli především kandidáti professury jakožto odborníci, ale také mnozí jiní čtenáři, přátelé fysiky, alespoň v jakémsi výběru látky. Různým písmem (garmondem a borgisem) oddělil jsem důležité věci od méně důležitých, od poznámek, jež lze při prvém čtení přejíti. Také výklady mathematické, pokud zasahují do počtu differenciálního a integrálního, jsou sázeny písmem menším. Výklady tyto jsou připojeny pro odborníky a jsou jim přípravou a úvodem pro hlubší studium theoretické fysiky.

Individualita spisovatelova může se při učebnici, jež obsahuje věci známé, jeviti jen ve formě, jak látka byla pojata a zpracována. Čtenář nalezne tu mnoho od jiných učebnic odchylného. Četné diagrammy a skizzy schematické jsou nové. V obrazcích apparátů vypomohlo mi ochotně nakladatelství *Vieweg & Sohn* v Brunšvíku. Jinak kresleny obrazce dle originálů chovaných ve sbírkách fysikálního ústavu.

Milou vykonávám povinnost, vzdávaje upřímné díky všem, kteří ke zdaru díla přispěli. Na prvém místě *Jednotě českých mathematiků* v Praze, kteráž na vydání Thermiky přejala náklad, jakož i všem členům *Výboru Jednoty*, kteří o pěknou úpravu knihy měli péči a zájem. Dále p. prof. *Aug. Pánkovi*, jenž mi při korrektuře radou i skutkem byl vždy laskavě nápomocen, jakož i assistentu mému doc. Dru. *B. Kučerovi*. S opravdovým uznáním vzpomínám též knihtiskárny *B. Stýbla* a zejména faktora knihtiskárny p. *V. Seidla*, jenž o formální úpravu tiskovou projevoval vždy velikou péči a ochotně vyhovoval každému přání, jež jsem v té příčině projevil. Obrazce geometrické, skizzy apparátů a diagrammy prováděl dle mých údajů p. Ing. Stud. *Vojtěch Pařízek* velmi pečlivě. Reprodukci obrazů obstaral osvědčený závod *Unie-Vilím*.

Na konec budiž mi ještě dovoleno připojiti několik slov o *Akustice*, kterou jsem sepsal před Thermikou. Akustika, o níž kritiky české (Koláček a j.), polské (Smoluchowski) i německé (Lampa) vyslovily se k mému velikému potěšení s největším uznáním, byla poctěna (1904) cenou (400 K) Filipa Čermáka Tuchoměřického. Za vyznamenání, jehož se také tímto rozhodnutím práci mé dostalo, děkuji Svatoboru a všem zúčastněným činitelům srdečně. Rovněž i *české Akademii cís. Františka Josefa pro vědy, slovesnost a umění*, která k vydání Thermiky summou 600 K přispěla, budiž vzdán dík upřímný.

V PRAZE dne 12. ledna 1908.

Dr. **Čeněk Strouhal.**

Obsah.

Strana

§ 1. Úvod 1

I. Thermometrie.

§ 2. Rozvoj historický 3
§ 3. Teploměry rtuťové 4
§ 4. Základní body teploměrné. Bod mrazu a varu. Graduace . 7
§ 5. Účinek tlaku vzduchového na základní body teploměrné . . . 9
§ 6. Jak se určuje bod mrazu a varu 10
§ 7. Význam kalibru 15
§ 8. Trvalé změny základních bodů teploměru rtuťového . . . 19
§ 9. Přechodní změny základních bodů teploměru rtuťového . . . 20
§ 10. Účinek tlaku vnitřního a vnějšího 22
§ 11. Korrekce způsobená vyčníváním sloupečku rtuťového z prostředí, jehož teplota se měří, do vzduchu 23
§ 12. Teploměr plynový. Vědecká definice teploty 24
§ 13. Teplota absolutní 27
§ 14. Redukce teploměrů rtuťových na normální teploměr plynový . 28
§ 15. Teploměry rtuťové pro teploty vysoké 30
§ 16. Teploměry lihové, toluolové, pentanové a petrolaetherové pro teploty nízké 31
§ 17. Teploměry hypsometrické 32
§ 18. Teploměry maximální a minimální 33
§ 19. Thermografy 35
§ 20. Citlivost teploměrů 36
§ 21. Jak se měří teplota na základě thermoelektrickém 36
§ 22. Jak se měří teplota změnou galvanického odporu 40
§ 23. Jak se měří teplota na základě kalorimetrickém 43
§ 24. Optické pyrometry 43

II. Změna objemu.

§ 25. Úvahy všeobecné 47
§ 26. Koefficient roztažnosti 48
§ 27. Roztřídění úkolů 53

Roztažnost těles pevných.

Strana

§ 28. Roztažnost délková 53
§ 29. Vztah mezi koefficientem objemovým a délkovým 55
§ 30. Pokusy o roztažnosti objemové 56
§ 31. Pokusy o roztažnosti délkové 57
§ 32. Jak se stanoví koefficient lineární z měření délkových 60
§ 33. Jak se stanoví koefficient lineární methodou interferenční . . 64
§ 34. Příklady číselné 69
§ 35. Pokračování. Tepelná anisotropie 73
§ 36. Jak se užívá koefficientu roztažnosti 78

Roztažnost kapalin.

§ 37. Přehled method pozorovacích 89
§ 38. Methoda dilatometrická 91
§ 39. Methoda densimetrická 93
§ 40. Methoda hydrostatická 94
§ 41. Roztažnost rtuti 96
§ 42. Anomalie vody 105
§ 43. Pokračování; roztažnost vody 110
§ 44. Roztažnost ostatních kapalin 118
§ 45. Účinek tlaku na roztažnost kapalin 120

Roztažnost a rozpínavost plynů.

§ 46. Přehled úkolů 124
§ 47. Zákon Gay-Lussac-ův 125
§ 48. Důsledky ze zákona Boyle-Mariotte-ova 127
§ 49. Spojený zákon Boyle-Mariotte-Gay-Lussac-ův 128
§ 50. Absolutní teplota 128
§ 51. Konstanta rovnice stavojevné 129
§ 52. Grafické znázornění rovnice stavojevné 135
§ 53. Pokusy 137
§ 54. Výpočet koefficientu rozpínavosti 139
§ 55. Teploměr plynový 141
§ 56. Jak se provádějí redukce objemu nebo specifické hmoty na určitou teplotu a určitý tlak 145
§ 57. Odchylky od spojeného zákona Boyle-Mariotte-Gay-Lussac-ova . 147
§ 58. Stavojevná rovnice van der Waalsova 150
§ 59. Koefficienty rozpínavosti a roztažnosti plynů dle stavojevné rovnice van der Waalsovy 152

III. O teple specifickém.

Strana

§ 60. Výklady úvodní 156
§ 61. Jednotka tepelného množství 158
§ 62. Tepelná kapacita a teplo specifické 160
§ 63. Specifické teplo vody 163
§ 64. Všeobecné poznámky o methodách kalorimetrických 167

Tělesa pevná.

§ 65. Kalorimetr na směšování 167
§ 66. Kalorimetr ledový 173
§ 67. Kalorimetr parní 179
§ 68. Kalorimetr na chladnutí 181
§ 69. Výsledky; úvahy všeobecné; vlivy vedlejší 183
§ 70. Závislost na teplotě 186
§ 71. Zákon Dulong-Petitův 192
§ 72. Zákon Neumannův 196
§ 73. Zákon Joule-Koppův 203
§ 74. Zákon o slitinách 205
§ 75. Jak se užívá výsledků kalorimetrických k účelům thermometrickým a chemickým 207

Kapaliny.

§ 76. Úprava method kalorimetrických pro kapaliny 209
§ 77. Kalorimetry elektrické 211
§ 78. Výsledky 213
§ 79. Specifické teplo kapalných směsí a roztoků 217

Plyny.

§ 80. Základní definice; C_p a C_v 222
§ 81. Hodnota rozdílu $C_p - C_v$ 223
§ 82. Jak se stanoví teplo specifické C_p 225
§ 83. Jak se stanoví teplo specifické C_v 228
§ 84. Význam specifických tepel C_p a C_v při adiabatických změnách objemových 229
§ 85. Hodnota poměru $\frac{C_p}{C_v} = k$ 231
§ 86. Výsledky 236

IV. Změna skupenství.

§ 87. Úvahy všeobecné 241

Tavení a tuhnutí.

Strana

§ 88. Bod tavení; skupenské teplo tavení 242
§ 89. Bod tavení u slitin a směsí 247
§ 90. Přechlazení kapalin 253
§ 91. Změna objemu při tavení 257
§ 92. Účinek tlaku 263
§ 93. Bod mrazu u roztoků 268

Vypařování a kapalnění.

§ 94. Úkazy základní 270
§ 95. O parách nasycených 270
§ 96. O parách přehřátých 275
§ 97. Páry přehřáté v nejširším slova smyslu 277
§ 98. O směsi par různých kapalin 282
§ 99. Zákon Daltonův 287
§ 100. O varu kapalin 290
§ 101. Přehřáté kapaliny 295
§ 102. Stav sféroidální 297
§ 103. Bod varu roztoků a směsí kapalných 299
§ 104. O methodách, jimiž se určuje napětí par nasycených . . . 301
§ 105. Napětí nasycených par vodních 303
§ 106. Vzorce mathematické pro napětí nasycených par, zejména vodních, v závislosti na teplotě 306
§ 107. O hutnotě par; definice základní 312
§ 108. Přehled method, jimiž se stanoví hutnota par 314
§ 109. Methoda Dumasova 316
§ 110. Methoda Gay-Lussac-Hofmannova 318
§ 111. Methoda Meyerova 321
§ 112. Jak se stanoví hutnota plynů 323
§ 113. O vztahu mezi hutnotou plynů a par a vahou molekulovou 323

Vlhkoměrství (hygrometrie).

§ 114. Jak se měří množství vody spadlé 328
§ 115. Jak se měří množství vody vypařené 335
§ 116. Vlhkost absolutní a relativní, rosný bod 337
§ 117. Úlohy vlhkoměrné 339
§ 118. Vlhkoměry kondensační 342
§ 119. Psychrometr 345
§ 120. Hygrometr vlasový 350
§ 121. Všeobecné poznámky o vlhkosti vzduchu 352

Zkapalňování plynů.

Strana
§ 122. O základech, na nichž spočívají methody zkapalňovací . . . 353
§ 123. Skizza historická. První pokusy 354
§ 124. Pokračování. Kritické poměry plynů 357
§ 125. Doba nová. Zkapalnění plynů permanentních 362
§ 126. Dokončení. Princip regenerativní 369
§ 127. Kritická data 373
§ 128. Rovnice stavojevná a poměry kritické 375
§ 129. Stavy plynů souhlasné 377
§ 130. Kritické poměry směsí a roztoků 379

V. O teple skupenském.

§ 131. Roztřídění úkolů 380
§ 132. O teple tavení 380
§ 133. Jak se určuje skupenské teplo tavení 382
§ 134. Výsledky 385
§ 135. Pravidlo Personovo 386
§ 136. O teple vypařovacím 389
§ 137. Teplo vypařovací u vody 392
§ 138. Teplo vypařovací u jiných kapalin 397
§ 139. Teplo vypařovací u zkapalněných plynů 399
§ 140. Jak se stanoví teplo specifické kalorimetrem na kapalný vzduch 401
§ 141. Úkazy a pokusy zakládající se na teple skupenském 403

VI. Základy thermochemie.

§ 142. Výklad úvodní 409
§ 143. Základní pojmy a definice 411
§ 144. Zákon Hessův 415
§ 145. Methody pozorovací 417
§ 146. Příklady 422
§ 147. Tepelné zabarvení při míchání kyseliny sírové s vodou nebo sněhem 426
§ 148. Směsi mrazivé 431

VII. Vedení tepla.

§ 149. Přehled úkazů 435

Vedení tepla v tělesech pevných.

§ 150. Skizza historická 437
§ 151. Zákony o vnitřní vodivosti tepelné 438
§ 152. Zákony o vnější vodivosti tepelné 443

Strana

§ 153. Vedení tepla v tyčích 446
§ 154. Vodivost relativní 453
§ 155. Vodivost absolutní 461
§ 156. Vodivost látek tepelně anisotropních 464
§ 157. Výsledky 466

Vedení a proudění tepla v kapalinách.

§ 158. Pokusy úvodní 469
§ 159. Způsoby pozorovací. Methody sloupcové 471
§ 160. Pokračování. Methody lamellové 475
§ 161. Výsledky 477

Vedení a proudění tepla v plynech.

§ 162. Význam úkolu 482
§ 163. Methody pozorovací 485
§ 164. Výsledky 490
§ 165. O temperaturním skoku na stykové ploše různých těles . . . 493

VIII. **Záření tepla.**

§ 166. Skizza historická 495
§ 167. O přístrojích a methodách, jimiž se zkoumá záření tepelné . 500
§ 168. Methoda thermoelektrická 500
§ 169. Methoda bolometrická 503
§ 170. Methoda radiometrická 511
§ 171. Zdroje tepelné 512
§ 172. Zákon Lambertův 514
§ 173. Odraz záření tepelného 516
§ 174. Lom a rozklad záření tepelného 519
§ 175. Diathermansie a absorpce. (Prostupování a pohlcování paprsků tepelných) 525

Absorpce tepelná.

§ 176. Absorpce integrální u těles pevných 531
§ 177. Absorpce integrální u kapalin 532
§ 178. Absorpce integrální u plynů a par 533
§ 179. Absorpce spektrální; methody pozorovací 539
§ 180. Absorpce spektrální u těles pevných 540
§ 181. Absorpce spektrální u kapalin 543
§ 182. Absorpce spektrální u plynů a par 546

Emisse tepla.

Strana

§ 183. Emisse spektrální; zákon Kirchhoffův 548
§ 184. Emisse integrální; modifikace zákona Kirchhoffova 553
§ 185. Zákony emisse integrální; skizza historická 558
§ 186. Zákon Stefanův pro integrální emissi tělesa černého 559
§ 187. Zákon Wienův pro spektrální emissi tělesa černého . . . 561
§ 188. Zákony pro spektrální emissi tělesa černého 564
§ 189. Jak se pokusem zkoumá záření tělesa absolutně černého . . 570
§ 190. Číselné hodnoty konstant 580
§ 191. Měření teploty na základě záření 585
§ 192. Záření těles obyčejných 587
§ 193. Záření těles pevných 588
§ 194. Záření plynů a par 594
§ 195. Záření sluneční 596

IX. Základové thermodynamiky.

§ 196. Úvod historický 603
§ 197. Teplo jako energie, rozvoj principu o zachování energie . 606
§ 198. Mechanický aequivalent tepla 610
§ 199. O methodách, jimiž se stanoví mechanický aequivalent tepla 612
§ 200. První hlavní věta thermodynamiky 624
§ 201. Isothermické a adiabatické změny objemové u plynů 627
§ 202. Práce plynu při expansi isothermické a adiabatické 632
§ 203. Princip Carnotův 634
§ 204. Processy zvratné a nezvratné 640
§ 205. Rozšířený princip Carnotův 643
§ 206. Druhá hlavní věta thermodynamiky 645
§ 207. Pokračování. Formulace W. Thomsonova 650
§ 208. Význam entropie 652

§ 1. Úvod.

Denní život přivádí nás do rozmanitých poměrů, kteréž způsobují v nás pocity, jež všeobecně *tepelnými* zoveme. Tyto nevznikají prostřednictvím zvláštního orgánu, jako pocity zvukové a světelné, nýbrž cítíme *teplo* celým tělem svým, každou jeho částí. Stýkáme-li se s jinými tělesy, míváme dojem, jako by nám, — jak se vyjadřujeme, — tepla ujímala anebo zase přidávala, a to různou měrou. Naznačujíce tuto různost říkáme, že jsou chladná, studená, mrazivá, anebo zase vlažná, teplá, horká a pod. Tak působí vzduch, v němž žijeme a jejž dýcháme, tak i tělesa pevná a kapalná, kterých požíváme, na která saháme, neb s kterými se jakkoli stýkáme. Mnohdy, i když takového přímého styku s nimi nemáme, mohou v nás buditi dojmy tepelné. Cítíme blízkost ohně, cítíme teplo slunce, i když vzduch, který nás obklopuje, jest sebe chladnější.

Přečetné zkušenosti takové a podobné vedly záhy k poznání, že pocity tepelné se dají *stupňovati*, že lze mluviti o *vyšším* neb *nižším stupni* tepla. Tělo naše jest pak při posuzování toho přirozeným *thermoskopem*.

Avšak přirozený tento orgán tepelný ukazuje četné zvláštnosti. Tepelný účinek týchž těles — na př. vzduchu, vody anebo slunce — posuzují lidé velmi různě dle své individuální povahy, dle svého věku, zdraví, dle své nálady, otužilosti a pod. Rozhoduje též doba, po jakou účinky tepelné trvají anebo v jaké se střídají; neboť uvykáme teplu i zimě. Rozhoduje též, jaký dojem tepelný právě předcházel, zdali kontrast je ve smyslu jednom neb druhém. Známý jest pokus, že tatáž voda jeví se býti pravé ruce teplou a současně levé chladnou, když před tím pravá ruka byla ve vodě studené a levá ve vodě horké. Má tudíž přirozený náš orgán tepelný všechny známky subjektivismu; rozhodujícím jest též *jeho vlastní stav*. Proto jest při posuzování tepelného stavu těles, pokud tento jest způsoben podmínkami fysikálními, thermoskopem nespolehlivým, ač subjektivně ovšem

autoritativním. Rozsahem svým pak thermoskop tento nikterak nestačí; neboť teplotami jak velmi nízkými, tak velmi vysokými byl by ohrožen neb dokonce zničen*).

A přece, jak dlouho to trvalo, než lidstvo dospělo k tomu, aby jiným než subjektivním způsobem posuzovalo zimu i teplo! Úprava *thermoskopu*, který by dle své povahy byl *objektivním*, připadá až do 17. století po Kr. Dle veškeré pravděpodobnosti byl to *Galileo Galilei* (1564—1642), jemuž přísluší zásluha o vynález thermoskopu, ačkoli základ tohoto důležitého přístroje tepelného, totiž roztažnost vzduchu teplem, znal již a používal *Heron Alexandrijský* v 2. století před Kr. Postupným zdokonalením stal se pak přístroj ten základním přístrojem *měřicím*; thermoskop přeměněn v *thermometr*, teplojev přešel v *teploměr*. Při všech pracích v oboru tepla jest teploměr pozorovateli stálým průvodcem. Tím jest odůvodněno, že soustavným výkladům thermickým se předesílá stať jednající ve všech podrobnostech o teploměru. Veliký a stále ještě se zvětšující rozsah měření teploměrných, jakož i snaha o vědeckou přesnost a jemnost těchto měření způsobily, že v základních definicích teploměrných a ještě více v úpravě a zařízení teploměrů nastaly během dob změny důležité. Tyto změny sahají ještě do let nejnovějších a odůvodňují tím více, aby se o thermometrii jednalo v oddílu zvláštním, kterýž se jeví býti dosti obšírným, ale při tom přece přehledným a celkově uzavřeným.

---

*) Přes to nelze pochybovati, že teplota vzduchu »cítěná« má též i ve vědecké meteorologii svůj význam, kde ovšem jest výsledkem nejen teploty nýbrž též vlhkosti vzduchu. Proto navrhl *Hann*, aby se záznamy o této teplotě též přijaly mezi pozorování pravidelná. Viz zajímavý o předmětu tom článek: Dr. *St. Hanzlík*, O cítěných teplotách, Živa 16, pag. 292, 1906.

I.

Thermometrie.

§ 2. Rozvoj historický.

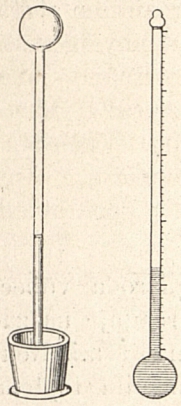
Nejen tělo naše, tělo zvířat a organická příroda vůbec, nýbrž též hmota anorganická pociťuje teplo, t. j. reaguje na zahřívání neb ochlazování a to způsoby velmi rozmanitými. Není téměř žádné vlastnosti fysikální, jež by se neměnila teplem. Kterou z nich volíme ku posuzování stavu tepelného, tudíž za *fundamentální*, pokládajíce ostatní za *derivativní*, jest věcí úmluvy. Postupem rozvoje historického zvolena k účelům thermometrie *změna objemu* těles teplem jakožto zjev, který lze přímo a snadno pozorovati. Tělesa, jež hmatu jeví se býti teplejšími, ukazují větší objem*). Můžeme tudíž naopak z přibývání neb ubývání objemu souditi na stoupání neb klesání teploty té látky, kterou pozorujeme. Zkušenost ukazuje dále, že tělesa různě teplá, jsou-li v doteku, po uplynutí jakési doby jeví se býti stejně teplými. Z obou těchto zkušeností plyne již možnost thermometrie. Volíme určitou *látku* za *thermometrickou* a upravíme vhodný přístroj jakožto teploměr. Dle objemu látky té posuzujeme nebo měříme teplotu nejen teploměru samého, nýbrž jakékoli látky jiné, jakéhokoli prostředí, se kterým teploměr *udržujeme ve styku* po dobu dostatečně dlouhou.

Dle toho udává — přesně vzato — každý teploměr teplotu daného prostředí nikoli jak byla, když se teploměr s ním uvedl ve styk, nýbrž jak jest, když se teploty vyrovnaly. Obyčejně se však předpokládá, že tato teplota jest s onou identická. K otázce, kdy úsudek tento jest správným anebo jak dalece není pochybeným, vrátíme se později.

U prvních teploměrů, jak je sestrojil *G. Galilei* koncem století 16., bylo užito *vzduchu* za látku teploměrnou. Jich

*) K některým výjimkám od tohoto pravidla zde ovšem prozatím nepřihlížíme.

úpravu*) znázorňuje obr. 1. *a*). Vzduch byl uzavřen v baňkovité nádobce s úzkou svisle postavenou trubičkou, do níž zasahal sloupeček vodní; tento tvořil pohyblivý index, kterým se dle změny objemu vzduchu naznačovalo stoupání nebo klesání teploty. Úsudek byl však správným jenom při pozorováních krátce po sobě následujících; neboť jinak mohly býti změny v objemu vzduchu způsobeny též změnou tlaku vzduchu vnějšího. Přístroj byl thermo-baroskopem. Tato okolnost nebyla ovšem v dobách Galileových známou; neboť objev tlaku vzduchu připadá do posledního roku života Galileova. Ačkoliv nebylo nesnadno změnou úpravy tlak vzduchu vnějšího odstraniti, přece záhy již nahrazen vzduch jinou látkou thermometrickou, která nepodléhala tlaku vzduchu, totiž kapalinou. Již žáci Galileovi, členové „akademie pokusu“ („Accademia del Cimento“) ve Florencii, užívali ve století 17. teploměrů lihových formy podobné, jako v obr. 1. *b*), ovšem graduace nahodilé, a v témže století již navrhována také rtuť (Halley, 1693) za látku teploměrnou. Přes nepopiratelné výhody, jež poskytují kapaliny jakožto látky teploměrné, jest zajímavo, že první volba vzduchu za látku teploměrnou byla vlastně nejlepší. Za dnů našich, kdy ke kapalinám již uvedeným přistoupily také ještě toluol, pentan a j., vracíme se přece opět ke vzduchu, anebo všeobecněji ku plynům, pokládajíce z určitých důvodů vnitřních *teploměr plynový* za vlastní *teploměr normální*. Tím však ony teploměry s kapalinou jakožto látkou teploměrnou nepozbývají nikterak své důležitosti; neboť jsouce jednoduché ve své úpravě a pohodlné ve svém užívání, mají pro praxi i pro vědu tím větší význam jakožto teploměry *manipulační*.



Obr. 1.
Teploměry ze století 17., *a*) vzduchový, *b*) lihový.

§ 3. Teploměry rtuťové.

Z kapalin, jež mohou za látky teploměrné býti voleny, vyniká nad jiné *rtuť*. Již proto, že jest prvek, že se dá poměrně velmi snadno čistiti, že nelne ke sklu a že má značnou vodivost

*) Viz *E. Mach*, Die Prinzipien der Wärmelehre, 2. vyd. 1900, pag. 6., kdež podán obšírný a zajímavý historický výklad (pag. 3—39) o rozvoji thermometrie.

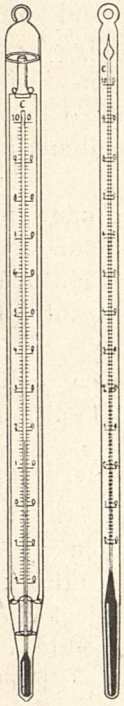
tepelnou. Vedle toho však hodí se k měření právě takových teplot, jaké v obecném životě i při pracích vědeckých jsou nejobvyklejší; jich meze — dané mrznutím a varem rtuti — dají se od sebe velmi značně oddáliti opatřením zvláštním, o němž později bude jednáno. Ačkoli tedy, jak řečeno, teploměry plynové jsou teploměry *normálními* v praegnantním slova smyslu, lze oproti tomu teploměry rtuťové v témže smyslu zváti *manipulačními prvého řádu*. Teploměry s jinými kapalinami, jako lihové, toluolové, pentanové a j. jsou jakoby *akcessorní*, přidružené, ježto je doplňují ve směru k teplotám nižším. Vzhledem k tomu jest odůvodněno jednati především o teploměrech rtuťových, kteréž jsou ostatně typem všech teploměrů s kapalinami vůbec.

Ke zhotovení rtuťových teploměrů dlužno především vybrati vhodnou trubičku kapillární. Bývá buď silnostěnná nebo tenkostěnná. Dle toho hotoví se teploměry rtuťové — a rovněž tak i teploměry o jiných kapalinách — ve dvojí dosti různé úpravě.

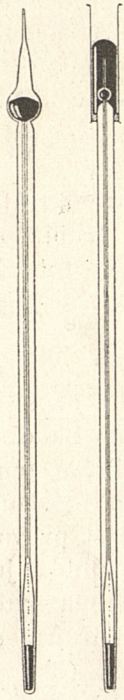
Je-li kapillára silnostěnná, vyfoukne se z ní nádobka teploměrná, a dělení se nanese přímo na kapilláře (obr. 2. na pravo, teploměr Baudinův). Tak jednoduše nelze však postupovati, je-li kapillára tenkostěnná; dlužno ji skleněným obalem chrániti před poškozením a zároveň doplniti stupnicí na proužku skleněném zvlášť provedenou. Takový teploměr jest tedy složen ze tří částí; nádobka je z kapilláry vyfouknuta, k této nádobce jest dole přitavena trubička obalová, do ní jest vložena stupnice těsně za kapillárou a upevněna vhodně ve skle, celek pak jest nahoře uzavřen (obr. 2. na levo, teploměr Fuessův). Nelze upříti, že teploměry prvého způsobu svou jednolitostí se více doporučují, zejména pro účely vědecké; ale odčítání pouhým okem bývá obtížné, tak že nutno užívati odčítacího dalekohledu. Oproti tomu jsou teploměry druhého způsobu výhodnější pro účely praktické; dělení na zvláštní dosti široké stupnici lze provésti velmi zřetelně tak, že odčítání již pouhým okem jest zcela pohodlné. Proto jsou tyto (obalové) teploměry oblíbenější a rozšířenější; avšak pro účely nejpřesnější způsobilé nejsou. Ústavy metronomické k vědeckému prozkoumání jich nepřipouštějí, přijímají jenom teploměry způsobu prvého (tyčovité).

Plnění teploměru rtutí děje se nejlépe v poloze vertikální pomocí druhé otevřené nádobky, jež se na druhém konci kapilláry buď přímo z kapilláry vyfoukne anebo korkem ke ka-

pilláře připojí (obr. 3.) a naplní rtutí. Na to se nádobka dolejší zahřívá plaménkem lihovým; vzduch uniká v bublinkách skrze rtuť v nádobce hořejší; při ochlazení stéká rtuť shora dolů a naplní nádobku až na malý zbytek vzduchový. Zahřívání se pak opakuje, až se rtuť uvede ve var; páry rtuťové vypudí vzduch



Obr. 2.
Teploměry rtuťové ve dvojí úpravě, s kapillárou tenkostěnnou a silnostěnnou.



Obr. 3.
Jak se naplňuje teploměr rtutí.

úplně, načež při ochlazení se již naplní celý teploměr rtutí. Hořejší nádobka se potom odstraní a trubička vytáhne v jemnou kapiláru a připraví tak k zatavení. Jest však výhodno nahoře opatřiti teploměr malou rozšířeninou (ampullou), aby byl pojištěn před roztržením následkem eventuálního přehřátí. Zatavení teploměru provede se, když byl teploměr regulován, což znamená, když dle nejvyšší teploty, kterou teploměr ještě má

udávati, se přebytečná rtuť přiměřeným zahřátím odstraní. Po zatavení a ochlazení jest nade rtutí v trubičce vakuum. Zbývá pak provésti graduaci teploměru.

§ 4. Základní body teploměrné. Bod mrazu a varu. Graduace.

Teploměry století 17. měly graduaci nahodilou; byl proto každý teploměr přístrojem individuálním; uvésti jich údaje v souhlas zdálo se býti nemožným. Důležitým pokrokem bylo tudíž zavedení „*základních bodů*“ teploměrných, totiž určitých základních *teplot*, dle nichž byla pak provedena graduace. Tímto způsobem docíleno souhlasu mezi teploměry různé formy i velikosti, ba i o různých látkách teploměrných, aspoň v mezích přesnosti obyčejné. Zásluhu o tento důležitý pokrok má *D. G. Fahrenheit**). Při volbě svých základních bodů řídil se požadavky meteorologickými; obyčejné teploty volného vzduchu měly býti obsaženy v jejich intervallu. Za první základní bod volil teplotu, při níž taje směs ledu a salmiaku, v tom konkretním složení, jak si ji připravil, za druhý základní bod pak teplotu lidského těla. Intervall obou těchto bodů rozdělil na $2 . 12 = 24$ díly a později připojil dělení na polovice a čtvrtiny, v duchu soustavy duodecimální, čímž vznikla stupnice $4 . 24 = 96$. Fahrenheit stanovil též teplotu, při níž taje led a sníh, kterouž určil na 32^0; znal asi též teplotu, při níž se vaří voda, a kteráž připadá na stupeň 212^0. Jest velmi pravděpodobno, že sám se přesvědčil o výhodách, jakéž vznikají, když se pozoruje bod tání ledu neb sněhu a bod varu vody, a že sám těchto teplot užíval za základní, což se později všeobecně ujalo. Avšak číslování své původní podržel. Tak vznikla *stupnice Fahrenheitova*, kteréž dosud užívá více než polovice vzdělaného světa (Anglie a Amerika), stupnice, při níž mezi bodem mrazu a varu vody jest 180 stupňů**).

---

*) *Daniel G. Fahrenheit* (1686—1736) narodil se v Gdansku, žil však hlavně v Hollandsku, kde hotovil fysikální přístroje, zejména tlakoměry a teploměry. Před ním již navrhoval *Carlo Rinaldini*, professor filosofie a mathematiky na universitě Pisanské, použíti teplot, při nichž voda mrzne a vře, za základní, jak *E. Mach* ve spise již citovaném uvádí. Přes to má Fahrenheit nepopiratelnou zásluhu, že věc *skutečně provedl* a tak kolem roku 1714 první teploměry vespolek dobře souhlasící sestrojil, původně lihové, později též rtuťové. Methodu svou uveřejnil v roce 1724 v pojednání ve Philosophical Transactions.

**) Tedy tolik, jako stupňů úhlových v polokruhu, shoda sotva obmýšlená, nýbrž nahodilá.

Číslování decimální navrhl *A. Celsius**), jenž však bod varu vody označil číslem 0 a bod tání ledu číslem 100; měřila se tedy touto škálou „zima“. Obrácené číslování zavedl *M. Strömer***), a tak vznikla stupnice tak zvaného *teploměru Celsiova* čili centimálního, jehož užívá druhá polovice vzdělaného světa. Tento dualismus není vědě na prospěch; bude snad odstraněn všeobecným zavedením soustavy metrické, ač při známém konservatismu oněch národů, kteří teploměru Fahrenheitova užívají, nelze říci, že se tak stane v době blízké.

Dlužno ještě zmíniti se o stupnici, kterou zavedl *R. Réaumur* (1683—1757), rozděliv odlehlost bodu mrazu a varu na 80 dílů. Číslo toto volil pro svůj teploměr lihový, poněvadž shledal vlastním pozorováním (ne zcela přesným), že při zvýšení teploty od bodu mrazu k bodu varu stoupne objem lihu o 80 tisícin objemu původního. Domníval se tedy, že číslo 80 jest přírodou samou naznačeno, čili že jeho stupeň jest přirozeným. Teploměru Réaumurova se ještě u nás tu i tam užívá, ač jeho nevhodnost a zastaralost jest zřejmou.

Pro přepočítávání údajů teploměrných užívá se relací

$$180\ F = 100\ C = 80\ R$$
$$18\ F = 10\ C = 8\ R,$$

při čemž dlužno pamatovati, že nullový bod teploměru Fahrenheitova jest o 32 stupňů Fahrenheitových níže položen než nullový bod teploměru Celsiova nebo Réaumurova. Proto, když se přepočítávají stupně Fahrenheitovy, nutno především 32 odečísti, aby se vyšlo od nullového bodu druhých teploměrů, a co zbude, násobiti koefficientem buď $\frac{10}{18}$ nebo $\frac{8}{18} = \frac{4}{9}$ dle toho, zdali se přepočítává na Celsia či na Réaumura. Při převodu zpátečním násobí se dané stupně Celsiovy koefficientem $\frac{18}{10}$, Réaumurovy koefficientem $\frac{18}{8} = \frac{9}{4}$, a co vyjde, zvětší se o 32, aby se přešlo k níže položenému nullovému bodu Fahrenheitově.

Označíme-li tedy teplotu nějakého prostředí písmenou t, připojíce index F, C, R k naznačení, že se teplota tato měří ve

---

*) *Anders Celsius* (1701—1744), narodil se v Upsale, kdež byl od roku 1730 professorem astronomie.

**) *Märten Strömer* (1707—1770), vrstevník Celsiův. Když tento v mladém věku zemřel, přejal po něm professuru astronomie na universitě v Upsale.

Mnozí autorové (E. Mach nikoliv) udávají, že to byl vrstevník Strömerův *Karel Linné* (1707—1778), jenž číslování od 0° do 100° zavedl.

stupních dle Fahrenheita, Celsia, Réaumura, obdržíme přehlednou relaci

$$\frac{t_F - 32}{180} = \frac{t_C}{100} = \frac{t_R}{80}$$

čili

$$\frac{t_F - 32}{18} = \frac{t_C}{10} = \frac{t_R}{8}.$$

Se stanoviska historického jest zajímavo poznamenati, že to byl geniální *Ch. Huygens*, jenž první pojal myšlenku zavésti bod mrazu a varu vody za základní teploty teploměrné. Vysvítá to z listu, d. d. $^2/_1$. 1665 (Huygens, Oeuvres complètes V, obsahující jeho korrespondenci z roku 1664 a 1665), kterýž psal Rob. Moray-ovi, prvnímu praesidentovi Royal Society v Londýně, a ve kterémž se nalézá místo: „Je vous remercie du thermometre . . . . Il seroit bon de songer a une mesure universelle et determinee du froid et du chaud . , . en prenant pour commencement le degrè de froid par le quel l'eau commence a geler, ou bien le degrè de chaud de l'eau bouillante, a fin que sans envoier de thermometres l'on peut se communiquer les degrez du chaud et du froid, qu'on auroit trouué dans les experiences, et les consigner a la posterité.“ Z posledních slov jest patrno, že chtěl návrhem svým docíliti, aby údaje různých teploměrů bylo lze mezi sebou srovnávati, a aby nebylo třeba určité teploměry za účelem opakování měření tepelných z jednoho místa na druhé posílati (jako se zde stalo z Londýna do Haagu). Co zde Huygens navrhoval, provedl 50 let později Fahrenheit.

§ 5. Účinek tlaku vzduchového na základní body teploměrné.

Základní body teploměrné byly dosud — provisorně — stanoveny teplotou, při níž led taje a voda vře, tudíž teplotou, při níž se mění skupenství vody. Avšak změna skupenství, jak později bude vyloženo, jest vždy podmíněna tlakem. V našem případu rozhoduje tlak atmosférický, který jest v jakýchsi mezích měnlivým. Proto dlužno při definování základních bodů teploměrných též udati, jaký tlak atmosférický se předpokládá. Stanoví se *tlak jedné atmosféry* jakožto normální *). Poněvadž pak var vody vůbec nastává, když nasycené páry vodní mají napětí rovnající se tlaku atmosférickému, může se bod varu definovati jakožto *teplota nasycených par vodních o napětí jedné atmosféry.*

V zákoně ze dne 12. ledna 1893, publik. v Z. Ř. IV. 31. ledna 1893 Nro. 10, kterým se pro Rakousko zavedla soustava metrická, praví

*) Viz Mechaniku, pag. 523, 1901

se o základních bodech teploměrných: „Za body základní platí 0^0 *C*, t. j. teplota tajícího ledu, a 100^0 *C*, t. j. teplota nasycených par vodních pod tlakem jedné atmosféry. Atmosférou označuje se tlak sloupce rtuťového, 760 *mm* vysokého, hustoty 13·59598 za působení normální intensity tíže. Za tuto normální intensitu platí intensita tíže v „Bureau international des poids et mesures“ (Niveau du Pavillon de Bréteuil) dělená koefficientem 1·0003322.“ Zákon, jenž musí býti konkretním, udává hustotu rtuti číselně, na místě jak se obyčejně poukazuje na hustotu při teplotě 0^0 *C*; v příčině pak intensity tíže poukazuje na *určité místo* a udává zároveň, kterým koefficientem se intensita tíže na tomto určitém místě působící *přepočítá* na obvykle udávané normální poměry, totiž geografickou šířku 45^0 a výšku 0 *m* nad hladinou mořskou. Schematicky označuje se atmosféra:

$$76\ cm\ Hg\ 0^0,\ 45^0,\ 0\ m.$$

Příslušná intensita tíže jest

$$g^* = 980{\cdot}606\ \frac{cm}{sec^2}.$$

V absolutní soustavě měr jest však normálním tlakem

$$1\ \frac{megadyna}{cm^2}.$$

Tlak jedné atmosféry, vyjádřený v této jednočce tlakové, činí *)

$$1{\cdot}01321\ \frac{megadyna}{cm^2}.$$

Jest tedy o 1·3 procenta větší. Kdyby se byla v duchu nynější absolutní soustavy měr pro definici bodu varu zavedla ona absolutní jednotka tlaková, — k čemuž byla vhodná příležitost při zákonitém stanovení teploměru vodíkového jakožto normálního, — byl by se tím bod varu proti nynějšímu snížil o $0{\cdot}37^0$ *C*, jakož plyne z číselných dat níže uvedených.

§ 6. Jak se určuje bod mrazu a varu.

Po předchozích definicích přejděme již k výkladu, jaká jest praxis určování základních bodů teploměrných, jednostejně, zdali se jedná o teploměry nové, při nichž se body ty ponejprv určují, anebo o teploměry již hotové, při nichž se prvotní určení má kontrolovati.

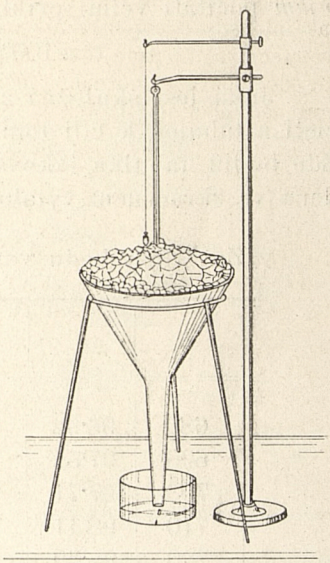
a) Při určování *bodu mrazu* má se teploměr (rtuťový, lihový, toluolový a pod.) vložiti do čistého tajícího sněhu nebo ledu. Nejlépe vyhovuje sníh právě napadlý; jinak čistý, škrabaný led. Je-li obava, že by led (zejména umělý) nebyl čistým,

*) Viz Mechaniku l. c.

že by měl přimíšeny soli, použije se ledu takového k utvoření směsi mrazivé s kuchyňskou solí, a touto směsí přechladí se ve zvláštní kádince *destillovaná voda*, jež pak mícháním mrzne v ledovou tříšť k vlastnímu pokusu velmi dobře se hodící. Jak lze pokus jednoduchými prostředky improvisovati, objasňuje obr. 4.

Teplota síně má býti při pokusu několik stupňů nad nullou; tím jest dána záruka, že led — po jisté době — taje. Teploměr se do ledu vloží až po bod nullový a *těsně* se ledem obloží, aby v okolí teploměrné nádobky nezůstal teplejší vzduch. Teploměr postaví se dle olovničky vertikálně a odečítá dalekohledem zařízeným horizontálně*).

Tlak vzduchu má býti normální. Zde však není závadou, je-li od normálního odchylný v mezích obyčejných; neboť změna bodu mrazu tlakem jest velice malá. Vzroste-li tlak o celou atmosféru, sníží se bod mrazu jen o 0·0075°.



Obr. 4.
Jak se u teploměrů určuje bod mrazu.

Obyčejné změny tlaku barometrického mívají amplitudu 50 *mm*, největší změny vůbec na zemi pozorované 100 *mm* **); vzhledem k tlaku 760 *mm* činí i tato největší amplituda jenom 13 procent, tudíž dává v bodu mrazu změnu 0·001°. Větší změny tlakové vznikají polohou místa nad mořem. Tak na př. na vrcholu Sonnblicku, 3106 *m*, kde jest nejvyšší meteorologická stanice rakouská, byl v roce 1902 průměrný tlak barometrický 518·9 *mm*; zde tedy taje čistý sníh neb led při teplotě + 0·003°.

b) Při určování *bodu varu* má se teploměr (rtuťový) vložiti do nasycené páry vodní, mající napětí jedné atmosféry. Podmínce této bylo by nesnadno vyhověti, poněvadž tlak barometrický zřídka bývá právě 760 *mm Hg* 0° (ani nehledíc k intensitě tíže). Lze však pokus prováděti i při tlaku barometrickém od normálního více méně odchylném, je-li předběžnými pokusy

*) Srovnej Mitteilungen der kais. Normal-Eichungs-Kommission, II. Reihe Nro. 12, pag. 149, 1902 Berlin.

**) Viz Mechaniku, pag. 521, 1901.

na jisto postaveno, jak se napětí nasycených par vodních mění teplotou poblíže normálního bodu varu, čili jinak řečeno, je-li známo, při jaké teplotě se čistá voda vaří, je-li tlak barometrický jiný než normální. Ukazuje se, že účinek tlaku na bod varu čisté vody jest dosti značný; v mezích 715 *mm* až 770 *mm Hg* 0^0 činí *průměrně* 0·0375 na 1 *mm*. Dle toho lze bod varu t při tlaku b *mm* počítati velmi přibližně ze vzorce

$$t = 100^0 + 0{\cdot}0375^0 (b - 760).$$

Jaká jest skutečná změna bodu varu tlakem, lze lépe vyčísti z tabulek k cíli tomu na základě pozorování počítaných *). Zde budiž tabulka taková, jak ji vypočítal Wiebe 1894, uvedena ve zkráceném výtahu.

Závislost bodu varu t na tlaku barometrickém.

b	t	diff.	b	t	diff.
680	96·92		740	99·25	
690	97·32	0·40	750	99·63	0·38
700	97·71	0·39	760	100·00	0·37
710	98·11	0·40	770	100·37	0·37
720	98·49	0·38	780	100·73	0·36
730	98·88	0·39	790	101·99	0·36
740	99·25	0·37	800	101·44	0·35

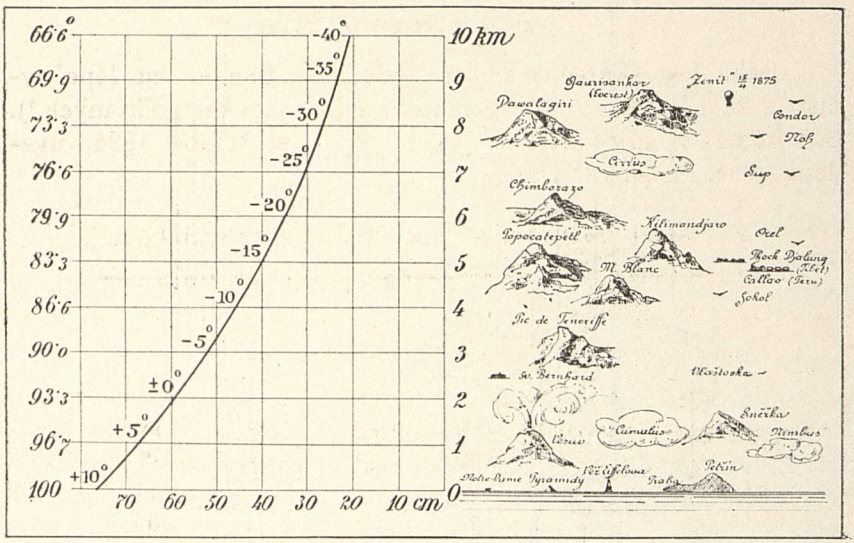
V příkladu dříve uvedeném, na vrcholu Sonnblicku, za průměrného tlaku 518·9 *mm*, jest příslušný průměrný bod varu 89·64°, nehledíc k odchylné intensitě tíže.

Jak se tlak barometrický a tím i bod varu mění s výškou, přehlédneme jediným pohledem z diagramu hypsometrického (obr. 5.). Srovnej Mechaniku, pag. 543, 1901.

Obr. 6. znázorňuje jednoduchý, ze zinkového plechu zhotovený přístroj, jehož se užívá v laboratořích fysikálních k provedení pokusu. Nádoba, v níž se destillovaná voda uvede ve var, nese dvojí válcový plášť, užší a širší, který se uzavře příklopem ve výšce pošinovatelným, ale tak, aby pára vystupující do užšího válce mohla prouditi zpět do prostoru mezi užším

*) Viz na př. F. Kohlrausch, Prakt. Physik, 1905. Tab. 14 a), Valouch, Logarithmické tabulky, pag. 142, 1904.

a širším válcem, odkud otvorem vychází na venek. Teploměr se vkládá do páry v celé délce až nad bod 100°, k odčítání se poněkud vytáhne. Topiti dlužno dostatečně prudce, aby proudění páry bylo živé a ochlazování okolním vzduchem aby nevnikalo i do prostoru vnitřního, kde je teploměr. Malý manometr kontroluje, zdali nenastane přetlak proti tlaku vnějšímu.



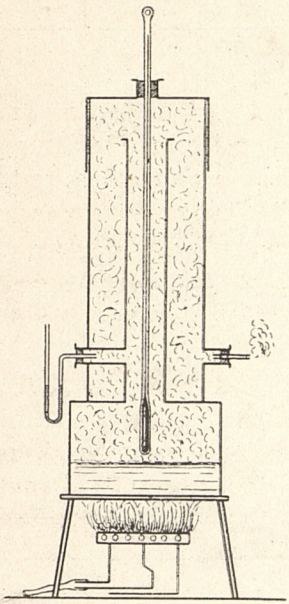
Obr. 5.
Teplota a tlak vzduchu jakož i bod varu v různých výškách.

Teploměr se vkládá do páry a nikoli do vařící vody. Užívá-li se totiž vody obyčejné, tvrdé, může se bod varu vody účinkem rozpuštěných solí poněkud zvýšiti, kdežto pára jeví teplotu nezměněnou. Ostatně i při destillované vodě mohl by nastati úkaz tak zvaného přehřátí vody, kdyby se var dál na př. v nádobách skleněných. Když by se stanovil bod varu a unikající do síně páry by byly na obtíž, anebo, když by se měla celá serie teploměrů zkoušeti, tak že by bylo žádoucno, aby se voda tak brzo nevyvařila, připojí se k přístroji v obr. 6. znázorněnému chladič (na proudící chladnou vodu), kterým se páry kondensují a kondensované stékají do zásoby vodní zpět. Jak se věc dá jednoduše upraviti, objasňuje obr. 7., v němž jest též naznačen pozorovací (slabý) mikroskop (model *Guillaume*).

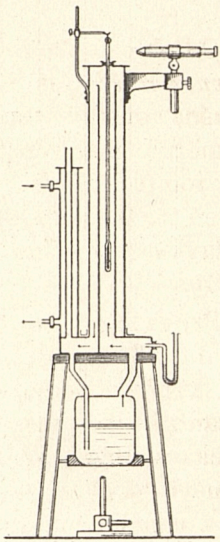
V ústavech metronomických, kde se provádí kontrola bodu varu s přesností co největší, užívá se přístrojů dokonalejších, při nichž lze jednak

zvláštním okénkem odečísti stav teploměru přímo v páře a při nichž lze stejnost tlaku vnějšího a napětí páry spolehlivěji zaručiti.

Jedná-li se při určování bodu varu o to, aby ještě setiny stupně byly zabezpečeny, dlužno při stanovení tlaku přihlížeti též k intensitě tíže a provésti redukci na intensitu normální.



Obr. 6.
Jak se u teploměrů určuje bod varu.



Obr. 7.
Přístroj Guillaumeův ke stanovení bodu varu.

V Praze 50°5′ geogr. šířky, 200 metrů nad hladinou moře (Klementinum), jest intensita gravitační

$$g = 981{\cdot}0 \frac{cm}{sec^2}.$$

Intensita normální pro 45° geogr. šířky, při hladině mořské, jest

$$g^* = 980{\cdot}6 \frac{cm}{sec^2}.$$

Činí tedy redukce

$$\frac{g}{g^*} = 1 + \frac{0{\cdot}4}{980{\cdot}6} = 1 + 0{\cdot}00041,$$

tedy 0·041%. Při středním tlaku barometrickém 744·5 *mm Hg* 0° činila by tato redukce

$$744{\cdot}5 \times 0{\cdot}00041 = 0{\cdot}31 \; mm,$$

což odpovídá změně bodu varu o

$$0{\cdot}0375 \,.\, 0{\cdot}31 = 0{\cdot}012^{0}.$$

Účinek rozdílné intensity gravitační jeví se tedy v setinách stupně, tudíž u jemných teploměrů znatelně, ačkoli poloha Prahy od polohy normální jen málo jest odchylnou.

§ 7. Význam kalibru.

Odlehlost obou základních bodů teploměrných rozděluje se *rovnoměrně**) na 100 neb 180 neb 80 dílů čili stupňů, dle příslušné soustavy teploměrné. To však předpokládá, že trubička teploměrná má veskrze průřez čili *kalibr konstantní*; neboť jen v tomto případě lze rovnoměrné dělení *délkové* pokládati zároveň za rovnoměrné dělení *objemové*. Jak dalece jest tomuto požadavku vyhověno, o tom se lze přesvědčiti *kalibrováním trubičky*.

Provádějíce kalibraci trubičky kapillární jakékoli, vpravíme do ní sloupeček rtuťový a pošinujíce jej v trubičce od místa k místu, určujeme jeho délku. Jeví-li se tato délka býti konstantní, jest také průřez trubičky čili kalibr konstantní, trubička tudíž bezvadná. Jinak, mění-li se délka, jest kalibr více neb méně závadný. Na tomto základě lze *před zhotovením teploměru* z daného množství kapillárních trubiček učiniti *výběr nejlepších* a jen těchto užíti pro účely teploměrné. To jest úkolem *hotovitele*, a jak patrno, úkolem snadným, poněvadž při trubičce na obou stranách otevřené lze pohodlně vhodné množství rtuti do trubičky vessáti a v trubičce od místa k místu pošinovati. Odčítání délky může se díti na millimetrovém měřítku skleněném, nejlépe zrcadlovém, aby pozorovatel dle obrazu svého oka kolmo k měřítku nazíraje, uvaroval se chyby parallakční. Velmi přesně určuje se délka komparatorem nebo přístrojem jednodušším, jemu podobným**).

V principu stejně provádí se kalibrace na rtuťovém *teploměru* již *hotovém*, při čemž se délka sloupečku odčítá přímo na

---

*) Aspoň zpravidla. Jsou však také teploměry, při nichž chod kalibru jest vyrovnán dělením, jež pak není rovnoměrné.

**) Mechanika, pag. 47, 1901. Takových přístrojů jednodušších, s odčítáním buď lupou nebo (slabým) mikroskopem, uvádí se dosti mnoho. V laboratořích, kde se kalibrují teploměry již hotové, postačí přístroje improvisované úplně.

dělení teploměrném, tedy na stupně a jeho díly, předpokládajíc, že dělení lineární jest přesně rovnoměrné. Práce tato jest úkolem *pozorovatele*, jenom že úkolem daleko nesnadnějším. Neboť zde nejedná se jen o to, přesvědčiti se, zdali kalibr je správný čili nic, nýbrž též o to, chyby kalibru uvésti v počet, vypracovati korrekční tabulku. Nemá-li však počet tento býti velmi obtížný a nepřehledný, musí sloupeček rtuťový býti *určité délky*, nejlépe alikvotní částí intervallu obou bodů základních. Sloupeček takový obdržeti jest však velmi nesnadno, a právě u teploměrů jinak velmi dobrých a jemných, při nichž kalibrace jest žádoucí, tím nesnadnější.

V čem tato nesnáz záleží, poznáme z pokusu následujícího. Vezměme do jedné ruky nějaký *obyčejný* teploměr a držíce jej vodorovně učiňme druhou rukou náraz ve směru podélném na hořejší konec teploměru. Pozorujeme, že se sloupeček rtuťový v trubičce teploměrné nárazem roztrhl na několik kusů. Příčinou toho jest, že u takových obyčejných teploměrů nebývá trubička teploměrná naprosto čistou a že vzduch nebývá tak úplně vypuzen, tak že se na některých místech uvnitř trubičky drží těsně na skle malinké, mikroskopické bublinky vzduchové, kteréž dávají k roztržení rtuťového sloupečku podnět. Takovéto bublinky zůstávají na svém místě i když se teploměr zahřívá neb chladí; rtuť protéká vedle nich. Dle toho jest pak snadno odtrhnouti nárazem sloupeček *určité délky*. Když si pozorovatel dle dělení stupňového povšiml, kde se rtuť odtrhla, nechá sloupeček zase splynouti s ostatní rtutí, pak, byl-li na př. sloupeček kratší než žádoucno, zahřívá teploměr o tolik stupňů, mnoholi ještě scházelo, a učiní opět náraz; byl-li sloupeček příliš dlouhý, chladí teploměr, až se rtuť o tolik stupňů vtáhla dovnitř, o mnoholi byl sloupeček příliš dlouhý; opětným nárazem odtrhne se pak sloupeček délky žádoucí. Avšak čím trubička teploměrná jest čistší, čím lépe jest vzduch vyvařením vypuzen, zkrátka čím jest teploměr dokonalejší, tím nesnadněji vede tato manipulace k cíli. Rtuť se neroztrhne, přetéká sem tam jako celek, a když nahodile se přece sloupeček odtrhne, není tak snadno dáti mu žádoucí délku. Zejména zcela krátké sloupečky, jichž délka by byla alikvotním dílem odlehlosti bodů základních, a jimiž by kalibrace byla nejjednodušší, lze velmi nesnadno obdržeti. V případech takových nelze chyby v kalibru jinak vystihnouti nežli srovnáváním daného teploměru s jiným teploměrem, který se označuje jakožto „normální“. Označení má se přikládati pouze takovým teploměrům rtuťovým, kteréž, nehledíc k jinaké jemnosti práce, zhotoveny jsou z trubiček *bezvadného kalibru*, což dlužno zjistiti pečlivou kalibrací *před zhotovením* teploměru.

Podaří-li se odloučiti sloupeček rtuťový délky takové, aby se *přibližně* rovnala n-tému dílu odlehlosti 100° obou základních bodů, tedy délce

$$a = \frac{100}{n},$$

jest kalibrace velmi jednoduchou. Sloupeček pošinuje se od 0 do a, od a do $2a$, od $2a$ do $3a$ atd. až do 100° a určí se pokaždé jeho délka $a + \delta_1$, $a + \delta_2$, $a + \delta_3$ atd. ve stupních a jich dílech. Jedná se pak o to, vypočísti temperaturní hodnotu $a + \delta^*$ tohoto sloupečku rtuťového.

Položí-li se n-krát vedle sebe, vyplní trubičku teploměrnou od 0 do 100 a pak ještě o malou další část $\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \ldots + \delta_n$. Kdyby základní body teploměrné byly zcela přesné, znamenalo by vyplnění trubičky od 0 do 100 přírůstek temperaturní 100°, a měli bychom pak rovnici

$$n(a + \delta^*) = 100^0 + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \ldots + \delta_n$$

čili

$$\delta^* = \frac{\Sigma\delta}{n}.$$

Jinak řečeno: temperaturní hodnota $a + \delta^*$ sloupečku byla by arithmetickým průměrem jednotlivých odečtených hodnot $a + \delta_1$, $a + \delta_2$, $a + \delta_3$ atd. Všeobecně budou však základní body míti malé korrekce; bod mrazu jest na př. při p_0, bod varu při p_1. Pak značí vyplnění sloupečku od 0° do 100° přírůstek temperaturní

$$100 + p_0 - p_1$$

a hořejší rovnice přejde v následující

$$n(a + \delta^*) = 100 + p_0 - p_1 + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \ldots + \delta_n,$$

z čehož

$$\delta^* = \frac{p_0 - p_1 + \Sigma\delta}{n}.$$

Korrekční tabulku obdržíme, odčítajíce pokaždé nominální temperaturní hodnotu $a + \delta$ sloupečku od faktické $a + \delta^*$, při čemž a se ruší. Bude tedy:

při stupni	korrekce
0	$-p_0$
a	$-p_0 + \delta^* - \delta_1$
$2a$	$-p_0 + \delta^* - \delta_1 + \delta^* - \delta_2$
$3a$	$-p_0 + \delta^* - \delta_1 + \delta^* - \delta_2 + \delta^* - \delta_3$
⋮	⋮
$na = 100$	$-p_0 + \delta^* - \delta_1 + \delta^* - \delta_2 + \delta^* - \delta_3 + \ldots + \delta^* - \delta_n$.

Početní kontrola spočívá v tom, že korrekce při 100° musí vyjíti $= -p_1$.

Má-li teploměr dělení další přes 100°, na př. do 200° nebo 300°, kalibruje se týmže způsobem dále a určí tabulka korrekční stejným postupem početním, a to na základě temperaturní hodnoty $a + \delta^*$, jak se určí z kalibrace mezi 0 a 100°.

Za příklad, jak veliké bývají korrekce kalibru i u teploměrů jinak velmi dobrých, budiž uvedena kalibrace (autorova) teploměru „Geissler". Dělení na $\frac{1}{10}°$ začínalo od několika stupňů pod 0° a pokračovalo až na jeden stupeň nad 100°. Při kalibrování ($n = 10$) se odčítala délka sloupečku dalekohledem, při čemž bylo lze setiny stupně odhadnouti. Stav základních bodů byl

$$p_0 = -0{\cdot}03 \qquad p_1 = -0{\cdot}15.$$

Hodnoty δ jakožto výsledek kalibrace jsou sestaveny v tabulce následující. Z nich vychází

$$\Sigma\delta = 0{\cdot}26 \qquad p_0 - p_1 = 0{\cdot}12 \qquad \delta^* = 0{\cdot}038.$$

Počítají se pak differences $\delta^* - \delta$ a z nich hned korrekce; počet se vede o jednu decimálu dále a ve výsledku se zaokrouhlí na setiny stupně.

Příklad kalibrace jemného teploměru (Geissler).

při	δ	$\delta^* - \delta$	Korrekce	Definit.
0			+ 0·030	0·03
10	0·03	0·008	0·038	0·04
20	0·03	0·008	0·046	0·05
30	0·05	— 0·012	0·034	0·03
40	0·03	0·008	0·042	0·04
50	0·07	— 0·032	0·010	0·01
60	0·02	0·018	0·028	0·03
70	0·02	0·018	0·046	0·05
80	0·01	0·028	0·074	0·07
90	0·00	0·038	0·112	0·11
100	0·00	0·038	0·150	0·15

Výsledek kalibrace jakož i korrekční tabulku lze dobře přehlédnouti grafickým znázorněním, jehož zde neuvádíme.

Podrobné předpisy kalibrační náležejí do fysiky praktické; viz na př. F. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik 1905, pag. 157, L. Pfaundler,

Physik 1898, II. 2. pag. 15, a j. Dlužno však doznati, že za dnů našich veškeré tyto dosti komplikované methody kalibrační jsou antikvované. Ústavy metronomické určují chyby teploměrů, jež se jim ke kontrole zašlou, jenom tak, že je srovnávají se svým vlastním rtuťovým teploměrem normálním; chyby tohoto určují se však nikoli kalibrací, nýbrž přímým srovnáváním s teploměrem vodíkovým, jenž je normálním v praegnantním smyslu slova (viz níže). Tímto srovnáváním se pak určují chyby kalibru i základních bodů i jinaké, v povaze rtuti a skla ležící, všechny najednou. Proto jsme zde přestali jen na vylíčení oné nejjednodušší methody kalibrační, kteréž se ještě zhusta v laboratořích užívá.

§ 8. Trvalé změny základních bodů teploměru rtuťového.

Užívajíce teploměru rtuťového měříme teplotu změnou objemu rtuti, ale nikoli změnou *absolutní*, nýbrž *relativní*, vzhledem ke sklu. Kdyby se sklo roztahovalo právě tak jako rtuť, ukazoval by teploměr při každé teplotě stejně. Pozorujeme tedy toliko *přebytek* roztažnosti rtuti nad roztažností skla. K posouzení toho, jak veliký tento přebytek jest, budiž předběžně uvedeno, že zahřátím z 0° na 100° mění se — absolutně počítáno — objem rtuti o 1·81%, objem skla o $^1/_4$%. Číslo pro rtuť jest určité, poněvadž rtuť jakožto látka jednoduchá a kapalná jest přesně charakterisovanou, kdežto číslo pro sklo jest pouze okrouhlé, poněvadž sklo jakožto látka pevná, složení rozmanitého, má roztažnost poněkud měnlivou. Z čísel těch jest patrno, že sklo se teplem roztahuje méně než rtuť, ale jeho roztažnost činí přece téměř 14% roztažnosti rtuti, tak že neustupuje tak zcela do pozadí. Tím jest vysvětleno, proč některé *zvláštnosti skla* mají na údaje teploměrné znatelný účinek, kterýž se jeví nejzřetelněji v poloze základních bodů, zejména bodu nullového.

Když se totiž bod nullový krátce po zhotovení teploměru určí a pak po nějaké době kontrolluje, jeví se býti poněkud vyšším. Pravíme, že nullový bod stoupl. Opakuje-li se kontrolla v dobách dalších, ukazuje se, že stoupání pokračuje, ač vždy volněji a volněji, tak že po uplynutí doby dostatečně dlouhé nastane konečně ustálení. Toto se uspíší, když se mezitím teploměru užívá při teplotách vyšších, nebo když se úmyslně delší dobu nechává v teplotě vysoké; zahřívání působí tu tak jako dlouhý čas; pravíme, že zahříváním teploměr též (uměle) stárne. Úkaz sám vysvětluje se nenáhlým stlačováním tenké nádobky teploměrné vnějším tlakem vzduchovým, proti němuž z vnitřka teploměru, kde jest vakuum, nepůsobí protitlak žádný. S bodem

mrazu stoupá ovšem též bod varu. Změny tyto jsou *trvalé*. U obyčejných teploměrů činívají mnohdy více než 1°.

Jak veliké bývají trvalé změny bodu nullového i u teploměrů velmi jemných, ukazují na př. pozorování, jež byla na mnoha teploměrech konána od cís. norm. cejch. kommisse Berlínské v letech nedávných *). Uvádíme jen hodnoty průměrné. Stoupání činilo

po	50	měsících	0·0363°,	tudíž měsíčně	0·000726°,
„	85	„	0·0506	„ „	0·000595,
„	153	„	0·0676	„ „	0·000442.

Viděti z čísel těchto, že stoupání jest čím dále tím mírnější. Přibližně jest úměrno logarithmu času (Sidney Young 1893).

Poněvadž se stoupání ukazuje hlavně v první době po naplnění teploměru, jest pravidlem základní body neurčovati *hned po zhotovení* teploměru, nýbrž teprve po uplynutí doby dostatečně dlouhé, na př. po 3 až 6 měsících neb i více, a pak teprve teploměr definitivně graduovati.

§ 9. Přechodní změny základních bodů teploměru rtuťového.

Mějmež teploměr rtuťový dostatečně starý, jehož nullový bod se tedy již ustálil. Když se takový teploměr zahřívá na př. na 50°, 100°, 200° atd., a když se po zahřátí opětně určí nullový bod, jeví se býti *nižším* než byl před zahřátím; pravíme, že nastala *depresse* bodu nullového. Tato jest však jen dočasná, přechodní; po nějaké době mizí, a bod nullový jest opět tak, jak byl původně. Zahřátím teploměru roztahuje se totiž nejen rtuť, nýbrž i skleněná nádobka teploměrná. Když se pak zase teploměr chladí, stahuje se rtuť i nádobka, ale tato s jakýmsi *opožďováním*. Proto, když se dá teploměr do tajícího sněhu, trvá ještě nějakou dobu, jakožto následek předchozího zahřátí, malé zvětšení objemu nádobky, čímž bod nullový se jeví býti nižším. Úkaz jest tedy způsoben thermickou zvláštností skla, kteráž jest analogickou s dopružováním těles pevných a pružných. Tam jest to deformace, která s deformující silou nepřestává náhle, nýbrž v jakési míře ještě po nějakou dobu trvá. Zde pak

*) Mitteilungen der kais. Normal-Eichungs-Kommission, Berlin, II. Nro. 12, 1902.

jest to zvětšení objemu, kteréž rovněž poněkud se ještě udržuje, i když zahřátí již působiti přestalo.

Pozoruhodno jest však, že přechodní tato depresse nullového bodu závisí nejen na výši t předchozího zahřátí, nýbrž též na době, po jakou zahřátí trvalo, a na rychlosti, s jakou se dálo ochlazení. Přece však existuje určité *maximum* *) oné depresse, kteréž závisí *jenom* na výši teploty t. V tomto smyslu mluví se o „nullovém bodu při teplotě t *maximálně deprimovaném*“. Zavedením tohoto pojmu zjednodušuje se patrně otázka, poněvadž tato *maximální* depresse závisí pak *jenom* na teplotě t — ovšem *určitý druh skla* předpokládajíc. Obyčejně se vyjadřuje rovnicemi kvadratickými, formy

$$z_t = z_0 - at - bt^2,$$

kdež značí z_0 nullový bod stabilní, z_t při teplotě t maximálně deprimovaný **). Konstanty a, b této empirické rovnice jsou význačné pro ten druh skla, z něhož teploměr jest zhotoven. Tak udává *Ch. Ed. Guillaume* (1888) pro teploměr z tvrdého francouzského skla (verre dur) rovnici

$$z_t = z_0 - 0{\cdot}0008886\, t - 0{\cdot}00000108\, t^2,$$

ze kteréž plyne

pro $t = 50^0$ $\quad z_{50} = z_0 - 0{\cdot}047$

$t = 100^0$ $\quad z_{100} = z_0 - 0{\cdot}100$ atd.

Pro účely teploměrné jest patrně žádoucí, aby thermická retardace byla co možná malou. Tomuto požadavku vyhovuje velmi dobře tak zvané normální sklo Jenské (s označením 16^{III}), jehož chemické složení v procentech jest následující:

Na_2O (14·0%), ZnO (7·0), CaO (7·0), B_2O_3 (2·0), Al_2O_3 (2·5), Mn_2O_3 (0·2), SiO_2 (67·3%).

Pro depressi nalezena rovnice ***)

$$z_t = z_0 - 0{\cdot}0006484\, t - 0{\cdot}000003104\, t^2,$$

---

*) Označení »*maximum depresse*« jest již všeobecně zavedeno, ač zde nejde vlastně o maximum ve smyslu mathematickém, nýbrž o *limitu*, o mez, přes kterou účinek nesahá.

**) Označování z nullového bodu jest přijato (z pojednání francouzských) dle slova »zéro« = nulla.

***) *Thiesen, Scheel* und *Sell*, Thermische Ausdehnung, Zeitschrift für Instrumentenkunde 16. pag. 58. 1896.

ze kteréž plyne

pro $t = 50$ $z_{50} = z_0 - 0{\cdot}040$
$t = 100$ $z_{100} = z_0 - 0{\cdot}096$ atd.

Z uvedených příkladů jest patrno, že i pro druhy skla thermicky nejvýhodnější nelze o *stabilním* nullovém bodu mluviti. Nullový bod není tedy, přísně vzato, *určitým* základním bodem, nýbrž dle teploty *proměnlivým*. Vzhledem k tomu žádá se pro nejjemnější práce thermometrické, aby teplota t na teploměru pozorovaná byla počítána *od toho nullového bodu, který jí přísluší*, čili aby odečtení teploměrné dle maximální depresse teplotě t příslušící bylo korrigováno. Ale pak dlužno důsledně i k bodu varu 100° přidružiti nullový bod pro tuto teplotu maximálně deprimovaný a definovati stupeň jakožto stý díl intervallu mezi bodem varu a tímto příslušným maximálně deprimovaným bodem nullovým, kterýž by tudíž bylo dlužno určiti *hned* po bodu varu, kdežto *stabilní* bod nullový se určuje *před* bodem varu. Dodatečné korrekce odečtení teploměrného usnadní se vhodnými tabulkami.

Jak z výkladu celkového patrno, působí sklo jakožto materiál pro thermometry svými zvláštnostmi dosti značné obtíže pro nejpřesnější měření temperaturní. Vzhledem k tomu jest zajímavo učiniti zmínku o teploměru rtuťovém, jehož nádobka byla z platiny *). U tohoto teploměru osvědčil se bod nullový býti neproměnným.

§ 10. Účinek tlaku vnitřního a vnějšího.

U teploměrů velmi jemných není jednostejno, zdali se jich užívá v poloze vertikální či horizontální neb jakkoli šikmé, poněvadž dle polohy se mění tlak vnitřní, který vzniká sloupcem rtuťovým a který poněkud mění objem nádobky. Vkládá-li se teploměr do kapalin, není zase vzhledem k hydrostatickému tlaku kapaliny samé, tedy tlaku vnějšímu, jednostejno, zdali se teploměr ponoří více nebo méně hluboko. Z téže příčiny mohou malinké rozdíly vzniknouti též změnami tlaku barometrického. Všechny účinky takové dlužno u každého teploměru vyšetřiti zvlášť, poněvadž zde rozhoduje individuálnost teploměru, na př. způsob, jak nádoba teploměrná byla vyfouknuta, jak stěny jsou silné atd.

*) L. Marchis, Journ. de phys. (3) 4, pag. 217, 1895.

§ 11. Korrekce způsobená vyčníváním sloupečku rtuťového z prostředí, jehož teplota se měří, do vzduchu.

Teploměr má býti do prostředí (kapaliny, páry a pod.), jehož teplotu určujeme, úplně ponořen, anebo aspoň až tam, kde končí sloupeček rtuťový. Často nelze požadavku tomuto vyhověti. Nádobka teploměrná a malá část sloupečku bývá ponořena do prostředí obyčejně značně teplejšího než okolní vzduch, avšak zbývající větší část sloupečku vyčnívá do vzduchu chladnějšího. Odečtení na teploměru jest pak o jakousi chybu δ menší než by bylo, kdyby do prostředí zasahal teploměr celý, a chyba tato může býti velmi značnou, když rozdíl teplot prostředí a vzduchu jest veliký a sloupeček do vzduchu vyčnívající dlouhý, jak to bývá právě u jemnějších teploměrů s podrobným dělením.

Budiž t teplota prostředí, τ střední teplota sloupečku vyčnívajícího do vzduchu, n délka sloupečku, vyjádřená ve stupních. Ochlazením o $(t - \tau)$ stupňů stáhne se sklo i rtuť, avšak rtuť více, o délku α na každý stupeň teploty a na každou jednotku délkovou, tudíž při rozdílu $(t - \tau)$ stupňů a při n jednotkách délkových celkem o

$$\delta = n\alpha(t - \tau).$$

Číslo α zoveme relativním koefficientem roztažnosti rtuti vzhledem ke sklu. Mění se poněkud dle druhu skla; zde postačí voliti hodnotu průměrnou

$$\alpha = 0{\cdot}000181 - 0{\cdot}000026 = 0{\cdot}000155.$$

Délku n (počet stupňů) lze odečísti na teploměru, za t možno (velmi přibližně) přijmouti teplotu, kterou udává teploměr, se zanedbáním — neznámé — korrekce δ.

Obtíž působí však střední teplota τ sloupečku. K odhadnutí jejímu může se za základ vzíti teplota vzduchu, ale jest třeba ji poněkud zvýšiti, vzhledem k tomu, že se tepelnou vodivostí teplo z prostředí šíří do té části teploměru, která do vzduchu vyčnívá. Dle konkretních poměrů dovede zkušený pozorovatel teplotu τ dosti dobře odhadnouti. K usnadnění tohoto odhadu doporučuje se zavěsiti malý teploměr nádobkou do střední výšky vyčnívajícího sloupečku. Vždy však zůstává korrekce δ poněkud nejistou.

Přímou cestou určil korrekci δ *E. Rimbach* *) pro některé teploměry určitých typů. Pozoroval totiž, mnoholi ukazovaly v parách některých

*) E. Rimbach, Zeitschrift für Instrumentenkunde 10, pag. 153, 1890.

vroucích kapalin (chloroformu 60°, vody 100°, xylolu 140°, anilinu 184°, thymolu 233°), když tam byly ponořeny nejprve celou svou délkou a pak jen částečně, tak že do vzduchu vyčnívaly sloupečky rtuťové o délce 10°, 20°, 30° atd.; konstatoval, oč teploměry za těchto poměrů ukazovaly méně. Methoda tato jest poněkud pracná, ale vede aspoň k výsledkům spolehlivějším. Propracováním svého pozorovacího materiálu mohl grafickou interpolací korrekce δ pro všechny jiné možné případy již napřed určiti.

Jak značné tyto korrekce mohou někdy býti, poznáme z příkladu tohoto. V baňce se vaří anilin. Teploměr ukazuje 181°, vyčnívá však do vzduchu počínajíc od 38°, tedy sloupečkem délky 143°; vzduch má teplotu 20°. Odhadne-li se průměrně teplota sloupečku na 35°, obdržíme korrekci

$$\delta = 0{\cdot}000155 \,.\, 143 \,.\, (181 - 35)$$

čili

$$\delta = 3{\cdot}2.$$

Jiné methody udali *Ch. E. Guillaume*, *Mousson* a *Wüllner*, *A. Mahlke* a j.

§ 12. Teploměr plynový. Vědecká definice teploty.

Uvedli jsme, historický rozvoj thermometrie vykládajíce, že první látkou, jež byla za thermometrickou volena, byl vzduch (Galilei). Jest zajímavo, že první volba tato byla theoreticky nejlepší, ač prakticky nikoli nejvhodnější. Novější doba, kteráž přivedla reformu měr ve všech oborech vědeckých, upravila též thermometrii dle zásad nových, ač nikoli důsledně provedených, a to tím, že za normální látku thermometrickou přijala *dokonalý plyn*; při tom však podržela definici základních bodů teploměrných, přes to, že v definici té byla pro normální tlak ustanovena jednotka do nové soustavy měr se nehodící, a také graduaci podržela, jak byla dříve, totiž centesimální. Moderní thermometr normální jest tudíž jen tím charakterisován, že jest za látku teploměrnou stanoven dokonalý plyn.

Při konkretní však volbě tohoto plynu vznikají nesnáze, o nichž později ještě pojednáme. V sedění internacionálního komitétu konvence metrické dne 15. října 1887 přijat byl *vodík*.

Mějmež tedy jakési množství vodíku. Při teplotě 0° budiž v_0 jeho objem, p_0 jeho napětí. Zahřívá-li se vodík, zvětšuje se povšechně i jeho objem i jeho napětí. Můžeme však zařídit podmínky pokusu tak, že buď napětí zůstává konstantním, a zvětšuje se objem (změny isobarické), anebo že objem zůstává konstantním, a zvětšuje se napětí (změny isochorické). Vzhledem k tomu, že jest snáze konstantním zachovati objem nežli napětí,

rozhodl onen komitét, aby teplota byla definována *změnou napětí* vodíku při konstantním objemu a to tak, aby napětí iniciální při teplotě 0° bylo dáno tlakem sloupce rtuťového nullstupňového, výšky 1 *m*, za normální intensity tíže. Zahřívá-li se vodík, stoupá jeho napětí. Při druhé teplotě základní, 100°, jest p_1. Relativní přírůstek zahřátím o tepelný intervall 0° až 100° činí tedy $\frac{p_1 - p_0}{p_0}$. Zaveďme stý díl tohoto přírůstku, připadající na jeden stupeň,

$$\frac{1}{100} \cdot \frac{p_1 - p_0}{p_0} = \gamma.$$

Pozorujeme-li pak, že při teplotě libovolné má vodík napětí p, pravíme, že teplota obnáší t stupňů, činí-li relativní přírůstek tlakový t-krát γ, je-li tedy

$$\frac{p - p_0}{p_0} = t \cdot \gamma$$

čili

$$p = p_0 (1 + \gamma t).$$

Rovnice tato obsahuje tudíž vědeckou definici temperatury; nevyjadřuje — aspoň pro onu normální látku thermometrickou — žádného zákona, nýbrž platí „ex definitione“.

V Rakousku zaveden byl normální teploměr vodíkový zákonem d. d. 12. ledna 1893, publ. v Z. R. IV. 31. ledna 1893, No. 10, ve znění následujícím: „Pokud jest při měření a vážení nutno stanoviti teplotu, platí za stupnici teploměrnou stupnice teploměru vodíku o konstantním objemu a iniciálním napětí 1·3158 atmosfér při teplotě 0° *C*. Za body základní platí 0° *C*, t. j. teplota tajícího ledu, a 100° *C*, t. j. teplota nasycených par vodních pod tlakem jedné atmosféry. Atmosférou označuje se tlak sloupce rtuťového 760 *mm* vysokého, hustoty 13·59598 za působení normální intensity tíže.“ Vzhledem k tomu, že koefficient γ, jak přesné pokusy ukázaly, na tlaku velmi nepatrně jest závislý, nemá ono přesné stanovení iniciálního napětí tak veliké důležitosti. Hořejší číslo 1·3158 atmosfér vzniká, když se přepočte tlak sloupce rtuťového, nullstupňového, výšky 1 metru, za normální intensity tíže, na atmosféry (1 : 0·76 = 1·3158).

Volba vodíku za normální látku teploměrnou stala se s tou supposicí, že tím zaručena jest největší extensita, největší rozsah měření teploměrných směrem k teplotám nejnižším i nejvyšším. Avšak zkušenost ukázala, že pro vyšší teploty vodík se neosvědčuje, poněvadž k materiálu teploměrné nádobky, v níž se nalézá (sklo, porculán, křemen, platina a j.), není chemicky zcela passivní a mimo to stěnami diffunduje. Proto metro-

nomické ústavy užívají vodíku jen do 100°, nad tuto teplotu *dusíku*. Ale také pro velmi nízké teploty se vodík již neosvědčuje, poněvadž v blízkosti těch poměrů, při nichž se kondensuje, přestávají údaje jeho býti spolehlivými. Zde vyhovuje daleko lépe *helium*, kteréž se nekondensuje ani při teplotě —260° a při tlaku 60 atmosfér; ona teplota jest teplotou varu vodíku za tlaku 5 *mm*. Ostatně by i pro teploty velmi vysoké helium bylo výhodnější než vodík již z té příčiny, že u helia, jakožto plynu jednoatomového, odpadává možnost dissociace při vysokých teplotách. Přechod od vodíku k heliu nečiní žádných nesnází zásadních, poněvadž koefficient rozpínavosti γ jest u obou plynů identický. *Chappuis* nalezl pro vodík

$$\gamma = 0{\cdot}00366254,$$

Travers, Senter a *Jaquerod* v době nedávné (1902) nalezli

pro vodík $\gamma = 0{\cdot}00366256$,
pro helium $\gamma = 0{\cdot}00366255$.

Ale obtíže diffundování stěnami teploměrné nádoby zůstávají u helia též. Tak zejména zmařeny naděje, kteréž ještě nedávno se kladly do skla křemenového, jinak pro vysoké teploty velmi vhodného; helium začíná jím diffundovati již při teplotě 200°. Z těchto důvodů jeví se dle nynějšího stavu věcí býti dusík plynem pro teploty vysoké ještě nejvhodnějším.

U helia činí obtíže zbaviti jej plynů, s nimiž současně z příslušných materialií (na př. z minerálu Cleveitu) se dobývá, jako kryptonu, argonu, neonu. Nejlépe se osvědčilo frakcionování směsi při teplotě varu vodíku. Také vodík zbaví se plynů přimíšených (incl. vodních par) nejlépe tím, že se vede (při zmenšeném tlaku) skleněnou spirálou vnořenou do tekutého vzduchu anebo ještě vydatněji skleněnou koulí vnořenou do tekutého vodíku.

Co se *úpravy* teploměru plynového týče, budiž zde předběžně uvedeno následující. Rozeznáváme dvě hlavní části teploměru, totiž nádobu teploměrnou a zařízení manometrické. Nádoba může býti do 500° ze skla (na př. Jenského 59), do 1100° z porculánu, vně i uvnitř polévaného, do 1700° z platiny nebo ze slitiny platiniridiové; avšak nádoby tyto dlužno velmi pečlivě chrániti před plyny (na př. žárem, spalováním vznikajícími), kteréž by při těchto teplotách pronikaly skrze stěny dovnitř. Nádoba mívá formu podélného válce, aby se kladla vodorovně do lázně. Objem bývá na př. 1 litr, nebo jakkoli menší. Kapillární trubičkou jest připojena k přístroji manometrickému, zpravidla rtuťovému,

kde se odčítání děje kathetometrem. Tlak vzduchu se buď béře v počet zvlášť anebo se z manometrického odčítání vymýtí. Roztažnost nádoby dlužno určiti zvlášť a vzíti v počet. O manipulaci a způsobu počítání pojednáme obšírněji ve stati o roztažnosti plynů.

§ 13. Teplota absolutní.

Normální teploměr plynový určuje teplotu t dle definice

$$\gamma \,.\, t = \frac{p - p_0}{p_0}$$

čili

$$p = p_0 (1 + \gamma t),$$

při čemž se koefficient γ zavedl na základě *stupně centesimálního*, t. j. toho stupně, který jest *stým dílem* intervallu obou základních temperatur, bodu mrazu a bodu varu. Jinak jest v hořejší rovnici obsažen jenom bod mrazu, jakožto nullový, na který se vztahuje napětí p_0. Tento bod lze však nahraditi jiným jakožto východním dle úvahy následující.

Pišme poslední rovnici ve formě

$$p = \gamma \,.\, p_0 \left(\frac{1}{\gamma} + t\right).$$

V této formě přistupuje k teplotě t additivní konstanta $\frac{1}{\gamma}$, kteráž má též význam teploty. Položíme-li

$$\frac{1}{\gamma} + t = T,$$

znamená T teplotu, která jest proti obyčejné o $\frac{1}{\gamma}$ větší, čili, která jest počítána od nullového bodu ležícího o $\frac{1}{\gamma}$ stupňů níže než bod nullový obyčejný.

Číselně jest

$$\gamma = 0{\cdot}00366255,$$

tudíž

$$\frac{1}{\gamma} = 273{\cdot}034,$$

tedy velmi přibližně 273°. Definitorická rovnice teploty t poukazuje tudíž k jinému nullovému bodu, proti obyčejnému o 273°

níže ležícímu, jakožto novému východisku pro počítání teploty T. Zoveme jej *absolutním bodem nullovým*, a teplotu T od něho počítanou *teplotou absolutní*. Tato jest přímo úměrná expansi p, dle rovnice

$$p = \gamma \cdot p_0 \cdot T$$

čili

$$p = const. \, T,$$

kdež značí „*const.*“ konstantu úměrnosti. Při teplotě — 273° absolutního bodu nullového stane se tudíž expanse plynu nullovou. Číselná hodnota konstanty úměrnosti jest známa, poněvadž iniciální napětí p_0 jest při normálním teploměru plynovém přesně určeno, jak jsme dříve vyložili.

§ 14. Redukce teploměrů rtuťových na normální teploměr plynový.

Stanovením teploměru plynového za normální ve vědeckém slova smyslu nepozbývají teploměry rtuťové ničeho na své důležitosti, zůstávajíce *manipulačními* prvního řádu. Ale ovšem jest třeba jich údaje připojiti na teploměr plynový, což se děje pečlivým srovnáváním obou. Práce takové provádějí příslušné ústavy metronomické a vydávají pak pro teploměry zkoumané *redukční tabulku*, obyčejně na základě grafické interpolace. Výsledků takových srovnávání, jež by všeobecně byly platnými, ovšem uvésti nelze; závisí na druhu skla, z něhož teploměr je zhotoven, a i tu jest každý teploměr více méně individuálním. Jen tolik lze říci, že redukce teploměrů rtuťových na normální plynový v intervallu tepelném — 30° až 130° jsou malé, při — 30° asi + 0·3°, při 0° mění znamení, kolem 50° činí — 0·2° až — 0·3°, při 100° opět mění znamení, stávají se positivními a malými, ale přejdou záhy opět v negativní a stoupají značně mezi 200° až 300°, kde mohou činiti několik stupňů.

Za příklad buďtež uvedeny tabellárně redukce (průměrné) teploměrů zhotovených ze skla Jenského (druh XVI), a to intervallu 0° . . . 100° na teploměr vodíkový, nad 100° na teploměr vzduchový *):

*) Obšírnější tabulky tohoto druhu viz na př. F. Kohlrausch, Prakt. Physik X, p. 621, 1905.

0° . . .	∓ 0	100° . . .	∓ 0	200 . . .	— 0·04
20	— 0·09	120	+ 0·05	220	— 0·21
40	— 0·12	140	+ 0·09	240	— 0·47
60	— 0·10	160	+ 0·10	260	— 0·83
80	— 0·06	180	+ 0·06	280	— 1·30
100	∓ 0	200	— 0·04	300	— 1·91.

Pro teploty negativní máme redukce

0° . . . ∓ 0, — 20° . . . + 0·19, — 40° . . . + 0·49.

Při všech pozorováních, jež se konají teploměry rtuťovými, nutno z důvodů principiálných, aby jednotnost stupnice teploměrné byla zachována, předpokládati, že údaje teploměrů těch jsou redukovány na teploměr plynový.

Požadavku tomuto, naprosto nutnému, lze vyhověti pro futuro, ale ne tak snadno pro praeterito. Kdo dnes zamýšlí vědecké práce tepelné konati, musí svůj rtuťový teploměr především upraviti na normální teploměr vodíkový; ale pro vědecké práce v minulosti již vykonané jest velmi nesnadno žádati totéž. Jen tehda jest to možno, když originální teploměry rtuťové, jež tehda pozorováním byly základem, ještě existují. Tím vzniká v našich dobách nutnost starší pozorování revidovati, po případě doplniti nebo nahraditi novými, jež by se na normální teploměr vodíkový vztahovaly. Mnohé takovéto práce provádějí se v internacionálním ústavu pro míry a váhy (bureau international des poids et mesures) v Bréteuilu a v říšském fysikálně-technickém ústavu v Charlottenburku. Tyto ústavy, jakož i příslušné normální kommise cejchovní (na př. ve Vídni neb v Berlíně) přejímají též úkol, srovnati zaslaný jim teploměr rtuťový s vodíkovým a dávají ke každému exemplář redukční tabulky. Neproměnlivost těchto tabulek jest zaručena ovšem jen tehda, je-li rtuťový teploměr dosti starým. Opatřením tímto stala se zbytečnou úloha teploměry kalibrovati a tak chyby jejich počítati; neboť srovnáním s teploměrem vodíkovým, jak již dříve (§ 7.) bylo řečeno, se všechny chyby teploměru rtuťového, nechť mají původ jakýkoli, jedinou korrekcí již odstraňují.

Praesidentem normální cejchovní komise ve Vídni jest dv. rada dr. *Viktor v. Lang*. Praesidentem ústavu v Charlottenburku byl do nedávna dr. *F. Kohlrausch*; nyní (od 1. dubna 1905) jest jím dr. *Emil Warburg*, před tím professor university berlinské. F. Kohlrausch žije nyní v Marburku (okres Kasselský).

Při srovnávání teploměrů jest žádoucno realisovati teploty co možná stálé. K tomu hodí se nejlépe teploty tavení nebo varu některých vhodných látek, zejména, když jsou tyto teploty dle *teploměru plynového* přesně určeny. Doporučují se *) látky následující:

*) Landolt a Börnstein, pag. 197, 1905.

Bod tavení:		Bod varu:	
rtuť	— 38·8	vodík	— 252·5 *)
cín	232	dusík	— 195·6
vismut	268	kyslík	— 182·7
kadmium	321	kysl. uhličitý	— 78·2
olovo	327	alkohol	+ 78·2
zinek	419	anilin	184·1
antimon	630	naftalin	218·0
stříbro	961	benzophenon	306·0
zlato	1063	rtuť	357·0
měď (čistá)	1083	síra	444·6
		zinek	917.

Uvedli jsme zde též teploty velmi nízké a velmi vysoké, kteréž ovšem nejsou míněny pro teploměry rtuťové, nýbrž pro teploměry elektrické (thermočlánkové, odporové), o nichž jednáno bude později. Připojme k tomu ještě jako poznámku, že teplota hořáku Bunsenova (plamen natriový) činí 1871° a teplota plamene vodíkového ve vzduchu 1900° (Ch. Féry 1903).

§ 15. Teploměry rtuťové pro teploty vysoké.

Teploměrů rtuťových obyčejných, vzduchu prostých, lze směrem k teplotám nízkým užívati až do — 39°. Chtějíce zkoumati, jak daleko jsou teploměry ty spolehlivy směrem k teplotám vyšším, vkládáme je do lázně, na př. lněného oleje, který zahříváme, a pozorujeme, zdali se sloupeček rtuťový udržuje v celosti. Velmi často se stává, že se sloupeček na některých místech trhá, a to vlivem malinkých bublinek vzduchových, jež se usadily na stěnách teploměrné trubičky a zahřátím se rozepialy na větší objem. Pak lze poněkud odpomoci, když se teploměr z lázně vyndá, nechá schladnouti nejprve na teplotu obyčejnou a pak (mrazivou směsí neb podobně) na teplotu velmi nízkou, aby celá rtuť se vtáhla do nádobky. Tím přijdou bublinky vzduchové *nad* rtuť, kdež, vyplňujíce celý prostor, jsou neškodnými. Teploměrů takových lze pak užívati až do 300°. Při teplotě ještě vyšší blížíme se varu rtuti, a údaje jsou nespolehlivé.

Varu rtuti lze však brániti *velkým tlakem*. K cíli tomu naplní se teploměr nade rtutí plynem silně stlačeným, na př. dusíkem nebo kysličníkem uhličitým, o napětí 10 až 15 atmosfér. Sklo, z něhož teploměr je zhotoven, nesmí však při značnějším zahřátí měknouti, aby větším tlakem vnitřním se nádobka ne-

*) Teploměr heliový.

roztáhla. Teploměry ze skla Jenského (číslo 59) vydrží ještě teplotu až do 550°.

To však jsou meze nejzazší. Jde-li o měření teplot ještě vyšších, o měření *žáru* (πῦρ = oheň), nutno na jiném základě sestrojiti tak zvané žaroměry čili *pyrometry*.

Byl učiněn pokus teploměry rtuťové pro vysoké teploty zhotoviti z křišťálu (skla křemenového). Avšak látka tato se neosvědčila. Ze zpráv fysik. techn. říšského ústavu německého za rok 1904 se dovídáme, že jeden takový teploměr při zkoušce v lázni roztaveného ledku (550°) náhle praskl — následkem značného tlaku vnitřního — při čemž větší množství červenožhavé látky bylo rozmetáno. Proto se v onom ústavu pro budoucnost teploměry takové ke zkoušce již nepřipouštějí.

§ 16. Teploměry lihové, toluolové, pentanové a petrolaetherové pro teploty nízké.

Pro teploty velmi nízké, při nichž rtuť již tuhne, nutno voliti kapaliny jiné. K lihu ($C_2H_5 . OH$), jehož užívání jest již staré, přistoupily v novější době toluol C_7H_8 a pentan C_5H_{12}. Obě kapaliny jsou uhlovodíky; pentan náleží do skupiny C_nH_{2n+2} a přísluší hodnotě $n = 5$ (odtud jeho jméno, πέντε pět); toluol pak do skupiny C_nH_{2n-6}, jejížto prvním členem, $n = 6$, jest benzol, druhým pak, $n = 7$, toluol (methylbenzol). Obě kapaliny jsou bezbarvé, čiré, jako líh. Teploměru lihového lze užíti asi do — 70°, toluolového do — 100°, pentanového do — 190°. Konečně navrhuje se též (F. Kohlrausch) t. zv. petrolaether, který ani v kapalném vzduchu netuhne a má roztažnost značnou. Jest tmavohnědý, což při odčítání teploměru jest výhodno. Všechny tyto teploměry vyžadují však velmi pečlivého srovnání s teploměrem plynovým. U toluolu, který vře teprve při 110°, jest možno provésti graduaci samostatnou, jako u teploměru rtuťového, dle bodu mrazu a varu, a lze pak dělení prodloužiti pod 0° směrem k teplotám nízkým. Ale pak jeví se proti teploměru plynovému odchylky velmi značné; když tento udává na př. — 20°, — 40°, — 60°, . . . ukazuje toluolový — 16·9, — 33·2, — 48·9 . . ., tedy číselně značně méně (Chappuis). Jinak dlužno vzhledem k špatné vodivosti tepelné oněch kapalin u všech těchto teploměrů déle čekati, než se teploty vyrovnají. Omáčení skla uvnitř trubičky teploměrné nutno při srovnání s teploměrem plynovým vzíti též, pokud to možno, v korrekci.

§ 17. Teploměry hypsometrické.

Bod varu vody závisí na tlaku atmosférickém (§ 5.). Závislost tato jest na základě četných a přesných pozorování podrobně vyšetřena; úkol jest jen částí jiného všeobecného, vyšetřiti totiž vztah mezi napětím nasycených par vodních a jich teplotou. Možno tudíž z tabulek vhodně upravených ke každému danému tlaku atmosférickému nalézti bod varu vody, ale také naopak dle toho, jaký byl pozorován bod varu vody, souditi na tlak barometrický. Je-li tudíž teploměr na přesné pozorování tohoto bodu varu účelně zařízen a prozkoumán, může nahraditi barometr. Odtud jeho jméno thermobarometr (nebo barothermometr), aneb hypsothermometr, poněvadž dle tlaku barometrického na dvou stanicích současně pozorovaného lze počítati rozdíl výškový obou stanic*).

Ku posouzení otázky, jaké požadavky dlužno na hypsothermometr klásti, slouží obr. 5., v němž jest vyjádřeno graficky ubývání tlaku barometrického s výškou, číselně též (pro geograf. šířku 45°) ubývání střední roční teploty s výškou, a v němž ke stupnici výškové jest též připojena stupnice udávající bod varu vody. Jest pozoruhodno, že obě tyto stupnice postupují — aspoň v mezích výkresem udaných — rovnoměrně; na každých 100 metrů umenší se bod varu vody o $\frac{1}{3}^0$. Proto přísluší pozorované změně bodu varu o τ^0 výškový rozdíl 300 τ metrů**).

Možno-li tudíž bod varu vody odečísti přesně na $\frac{1}{100}^0$, lze výšku počítati přesně na 3 metry. Pro účely obyčejné to dojista stačí. Ale není nemožno odečtení na teploměru zaříditi ještě přesněji, na $\frac{1}{500}^0$ neb i $\frac{1}{1000}^0$. Teploměrná trubička jest pak úzkou, nádobka objemnější. Bod nullový nemá nikdy scházeti, již ke kontrole jeho eventuální proměnlivosti. Nad tímto bodem se pak trubička teploměrná rozšiřuje, čímž celá řada stupňů se přeskočí; dělení pokračuje teprve stupněm 80°, po případě již 70°. K vlastnímu pozorování slouží pak přístroje podobné úpravy, jak v § 6. bylo popsáno, jenom že rozměrů vzhledem ke transportu co nejmenších.

Hypsothermometr jakožto zástupce barometru rtuťového vyznačuje se tou zvláštností, že jeho údaje nejsou závislé na

*) τό ὕψος, — εος výška. Srovnej Mechanika, pag. 519, 1901.

**) Jinde se udává 286 τ nebo též 291 τ. Avšak dle počtu provedeného v Mechanice, pag. 542, 1901, souhlasí okrouhlé číslo 300 τ velmi dobře.

intensitě gravitačního pole. Užívá-li se ho jako přístroje praecisního, což jest zcela dobře možné, pak dlužno též přihlédnouti, zdali tabulky, jichž se užívá, udávající, jak napětí nasycených par vodních závisí na teplotě, předpokládají teplotu obyčejného teploměru rtuťového nebo normálního vodíkového; dle téhož teploměru musí pak býti hypsothermometr prozkoumán.

§ 18. Teploměry maximální a minimální.

Jest mnohdy žádoucno zjistiti, jaká byla v určitém časovém intervallu (na př. v meteorologii za jeden den) teplota největší a nejmenší. Za tím účelem byly již záhy sestrojeny teploměry, rtuťové pro maximum, lihové pro minimum teploty, při nichž extrémy teploměrné měly býti udávány vhodným pohyblivým indexem do trubičky teploměrné vpraveným.

1. U teploměru maximálního byl indexem tímto váleček železný (Rutherford), který rtutí se pošinoval vpřed a zůstal ležeti na tom místě, až kam při stoupající teplotě *nejdále* byl pošinut. Po odečtení jeho polohy, jímž byla určena teplota maximální, mohl magnetem (nebo poklepáváním) býti přiveden zpět. Jednoduchá tato myšlenka v praxi se osvědčila málo. Je-li váleček *snadno* pošinovatelný, — v kterémžto případu teploměr vodorovně umístěn býti musí, — pošine se často již *nahodilým* otřesením; pakli je *nesnadno* pošinovatelný, vniká rtuť mezi váleček a sklo. V obou případech jest odečtení teploty maximální chybným.

2. Proto jest lépe jakožto indexu užívati sloupečku rtuťového, který jest od ostatní rtuti oddělen nepatrným množstvím vzduchu. Při stoupající teplotě stlačuje se vzduch ten až na malou bublinku, která má dostatečné napětí, aby při dalším stoupání teploty onen sloupeček pošinovala ku předu. Tento sloupeček počítá se však svou délkou k ostatní rtuti, tak že teplota maximální jest stanovena polohou druhého konce sloupečku (tedy jinak, než při zařízení 1.). Teploměry tohoto druhu osvědčují se dosti dobře; užívá se jich mnoho k účelům lékařským při stanovení tělesné teploty nemocných, při čemž se nádobka teploměrná klade pod paži. Mají tu výhodu, že netřeba teplotu nemocného odečísti v jeho blízkosti a hned, nýbrž dodatečně, když již teploměr byl odložen. Jsou opatřeny stupnicí s podrobným dělením (na desetiny stupně) kolem 37°, v intervallu

na př. 33° až 43°. Do nižší polohy, za účelem nového pozorování, přivede se sloupeček prudším švihnutím teploměru rukou, působením síly centrifugální, jež při švihnutí vzniká.

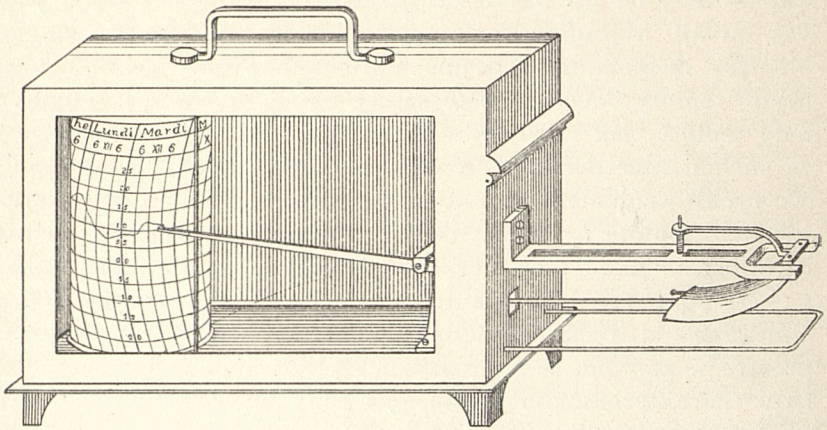
3. Jiný způsob, použíti sloupce rtuťového samého k odčítání maximální teploty, záleží v tom, že trubička teploměrná v blízkosti nádobky jest silně zúžena. Při stoupání teploty protlačí se rtuť touto zúženinou, zpátky však, při klesání teploty, sloupeček se nevrací; rtuť se při zúženině odtrhne a stahuje se jen v nádobce, sloupeček zůstává ležeti a ovšem udává teplotu maximální. Teploměr se umísťuje vodorovně pro jistotu, aby se odtržení rtuti tím určitěji stalo. Spojení sloupečku po odčítání tepelného maxima s ostatní rtutí provede se opět nejjistěji švihnutím (opakovaným) teploměru — méně se doporučuje poklepávání, kterým se může teploměr poškoditi.

4. U teploměru minimálního jest indexem malá tyčinka skleněná, na obou koncích malými, temnými kuličkami opatřená a do trubičky teploměrné vpravená. Teploměr jest umístěn vodorovně. Stoupá-li teplota, rozlévá se sloupeček alkoholický přes tyčinku nechávaje ji ležeti. Klesá-li teplota a přijde-li sloupeček alkoholický svým koncem až k tyčince, táhne ji povrchová blanka sloupečku s sebou až k místu nejzazšímu, tak že druhý konec tyčinky udává minimum teploty. Při novém zařizování teploměru postačí teploměr obrátiti a postaviti vertikálně; skleněná tyčinka klesá v alkoholu volně až k povrchové blance, kde se zastaví.

Jsou jiné ještě způsoby takovýchto extrémních teploměrů, jakož i kombinace obou, tak že jediným teploměrem — alkoholickým — se pomocí sloupce rtuťového a dvou indexů stanoví extrémy tepelné, jako na př. teploměr Sixův (Six-Bellani). Jiný takový teploměr, kovový, seznáme později. Dříve měly teploměry extrémní v meteorologii svůj význam; dnes ho již nemají; neboť na stanice meteorologické zavádějí se vesměs *thermografy*, t. j. přístroje, které registrují nejen extrémy teploty, nýbrž vůbec průběh teploty během doby, tak že lze stav teploty pro každou dobu z diagrammu odečísti.

§ 19. Thermografy.

Přístrojem nyní velmi rozšířeným a dobře se osvědčujícím jest *thermograf Richard-Frères* (v Paříži). Úprava podobná jako barografu od téže firmy*). Obr. 8. ukazuje větší model. Teplo-



Obr. 8.
Thermograf.

měrnou částí jest zde tenkostěnná trubice Bourdonova naplněná alkoholem aethylnatým. Průřez její jest čočkovitý, forma kruhového oblouku délky 6 *cm*, šířky $3^1/_2$ *cm*; objem činí 3·3 cm^3, povrch 42 cm^2, vodní hodnota alkoholu jest 1·7 gramm-kalorie. Jedním koncem jest trubice upevněna na skříncе stroje, druhým souvisí pomocí tyče s převodem pákovým a registračním perem. Stoupá-li teplota, roztahuje se alkohol a trubice zmenšuje své zakřivení, tlačí tyč dolů, čímž registrační pero jde nahoru. Papír s přiměřeným dělením dle doby a stupňů jest navinut na válci, který se hodinovým strojem za týden jednou kolem otáčí.

Thermografy konají dobrou službu ve vědě meteorologické, při výpravách v ballonu a j. Závadou přesnosti jest ovšem tepelná setrvačnost a tím zaviněná retardace jak při stoupání tak při klesání teploty, kteráž zejména jest značná, dějí-li se tyto změny rychle, náhle.

*) Mechanika, § 343, obr. 259, 1901.

§ 20. Citlivost teploměrů.

O citlivosti teploměrů možno mluviti ve smyslu dvojím, který bychom mohli krátce označiti jakožto statický neb kinetický. Ve smyslu statickém nazveme teploměr citlivějším, lze-li teplotu — když se ustálila — odečísti na malou ještě část stupně, tedy na př. na desetiny, setiny nebo i tisíciny stupně. Tak mívají hypsothermometry, teploměry kalorimetrické, teploměry Beckmannovy a jiné úpravu takovou, že lze v okolí určité teploty odečísti ještě setiny i tisíciny stupně, stanoviti tedy teplotu, jak říkáme, velmi citlivě. Naproti tomu nazveme ve smyslu kinetickém teploměr více méně citlivým dle toho, jak rychle teploměr, vložený z prostředí o teplotě t_1 do prostředí o teplotě t_2 na př. vyšší, tuto novou teplotu přijme. Rychlost, s jakou teploměr stoupá, možno za úměrnou rozdílu $t_2 - t_1$ pokládati; konstantu λ této úměrnosti nazývá *Ch. E. Guilleaume* citlivostí teploměru. Ale ta závisí též na povaze prostředí, na tom, je-li prostředí v klidu nebo pohybu a j., není tedy charakteristickou jenom pro daný teploměr. Ve vodě na př. každý teploměr rychleji přijme novou teplotu než ve vzduchu, a to zase rychleji, je-li voda nebo vzduch v pohybu. Jakousi setrvačnost má každý teploměr, menší rtuťový, větší alkoholický, toluolový, pentanový a j. a to zase menší, je-li množství teploměrné kapaliny menší, a má-li nádoba teploměrná velký povrch. Když se však teplota prostředí rychle mění, jako na př. při výstupu v ballonu, neukazuje žádný teploměr teplotu, jaká v určitém okamžiku byla, poněvadž jakousi retardaci jeví teploměr každý *).

§ 21. Jak se měří teplota na základě thermoelektrickém.

Přístrojem teploměrným jest zde *thermočlánek*, jejž obdržíme spájíce dva různé kovy I a II dané ve formě tyčinek neb drátů, k nimž svorkami připojíme vedení na př. k voltmetru. Je-li t teplota na místě, kde kovy jsou spájeny, t' pak teplota svorek, vzniká růzností obou teplot elektromotorická síla e, kterou přímo udává voltmetr o velikém odporu. Početně určuje ji vzorec Avenariův ve formě

$$e = a(t - t') + b(t^2 - t'^2)$$

*) Zajímavou studii o této otázce uveřejnil H. Hergesell v Meteorol. Z. XIV. p. 433. 1897.

anebo též

$$e = (at + bt^2) - (at' + bt'^2).$$

Zde jde o to, z pozorované elektromotorické síly e souditi na teplotu t, je-li teplota t' známa. K zjednodušení úkolu volí se zpravidla $t' = 0$. Pak jest prostě

$$e = at + bt^2.$$

Z několika známých, vhodně volených teplot t a ze současně pozorovaných příslušných hodnot e počítají se konstanty a, b, a když tyto jsou známy, propočítá se tabulka tak obšírná, aby naopak ke každé pozorované hodnotě e se interpolací ihned určila teplota t, anebo se sestrojí diagramm a použije interpolace grafické. Konečně lze i voltmetr opatřiti stupnicí podle t zařízenou, tak že se stane přímo indikatorem příslušné teploty t. Není-li při tom $t' = 0$, pak se pro odchylné t' ona hodnota t přiměřeně korriguje, dle zvláštní vhodně upravené tabulky.

Kovy, jichž se k účelům thermometrickým v rozmanitých kombinacích užívá, jsou antimon, vismut, železo, měď, nikl, platina; dále slitiny: konstantan (60% mědi a 40% niklu), patentní nikl (75% mědi a 25% niklu, kov niklových německých peněz), zvláště pak slitiny platiny (90%) s iridiem, rhodiem, rutheniem (10%). Elektromotorická síla e různých kombinací v Mikrovoltech (10^{-6} Volt) na každý stupeň, v intervallu 0 ... 100°, přibližně též mimo tento intervall, udává se následovně.

Orientační údaje
o elektromotorické síle některých thermočlánků
(v intervallu 0 . . . 100°).

Kombinace	e Mikrovolt pro 1°
Sb . . . *Bi*	100
Fe . . . [0·6 *Cu* + 0·4 *Ni*]	53
Fe . . . [0·75 *Cu* + 0·25 *Ni*]	45
Cu . . . [0·6 *Cu* + 0·4 *Ni*]	40
Fe . . . *Ni*	32
Pt . . . [0·75 *Cu* + 0·25 *Ni*]	28
Cu . . . *Ni*	22
Pt . . . [0·9 *Pt* + 0·1 *Ir*]	7
Pt . . . [0·9 *Pt* + 0·1 *Ru*]	stoupá pak až
Pt . . . [0·9 *Pt* + 0·1 *Rh*]	na 10 a více.

Posledních tří článků užívá se zejména při teplotách velmi vysokých; zde pak stoupá e na každých 100° až na 1 Millivolt a více.

Ze všech těchto kombinací užívá se v technické praxi zvláště hojně jenom dvou. Pro teploty nízké neb mírně vysoké, v intervallu — 200° až + 500° kombinace měď — konstantan. Pro teploty vysoké až velmi vysoké, v intervallu 400° až 1600° kombinace platina — platinrhodium (Le Chatelier), nebo též platina — platiniridium (Barus), ač kombinace tato pro velmi značný žár se méně osvědčila. Thermoelementy Le Chatelierovy rozšířila v Německu firma *W. C. Heraeus* v Hanavě; ke zkoušení je přijímá fysikálně-technický říšský ústav v Charlottenburku*). Na místě horkém jde proud od platiny k slitině platinrhodiové. Zajímavost kombinace Le Chatelierovy oproti jiným příbuzným spočívá v tom, že elektromotorická síla e stoupá s teplotou t v mírných intervallech tepelných téměř úměrně. Pro velký intervall 300° až 1600° stanovili *Holborn* a *Wien* interpolační vzorec pro e v Mikrovoltech, jak následuje:

$$e = - 310 + 8{\cdot}084\, t + 0{\cdot}00172\, t^2.$$

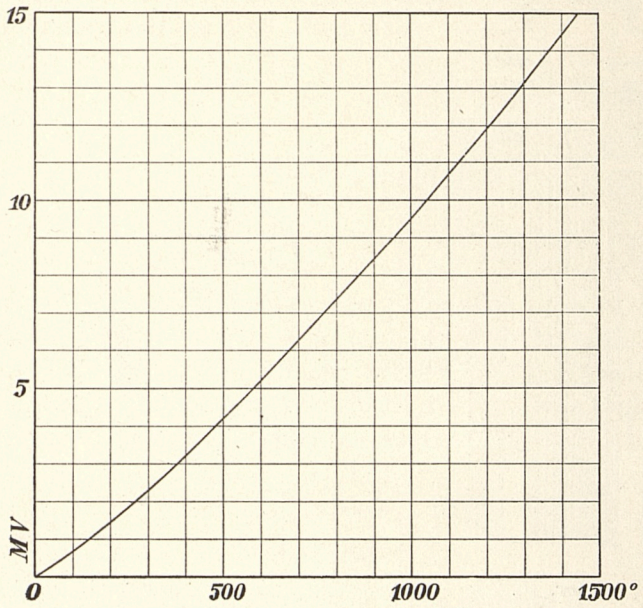
Dle vzorce tohoto, vyjádříce e raději v přehlednější jednotce Millivolt, obdržíme:

	Millivolt		Millivolt
pro $t = 300$	$e = 2{\cdot}27$,	pro $t = 1000$	$e = 9{\cdot}50$
400	3·20	1100	10·67
500	4·17	1200	11·88
600	5·17	1300	13·11
700	6·20	1400	14·38
800	7·27	1500	15·69
900	8·37	1600	17·03.

Stoupá tedy elektromotorická síla s teplotou urychleně, ale jen mírně urychleně; v grafickém znázornění (obr. 9.) vychází křivka, která jest jen mírně konvexní k ose temperaturní, což jest pro grafickou interpolaci k účelům thermometrickým výhodné. Dráty thermočlánku Le Chatelierova v úpravě Heraeově bývají 0·5 neb 0·6 *mm* silné, musí však býti — vzhledem k vodivosti tepelné — dostatečně dlouhé, nejméně $^1/_2$ metru, lépe však 1 až $1^1/_2$ metru. Jeden drát prochází úzkou trubičkou

*) V roce 1904 bylo thermočlánků těchto zkoumáno 735.

porculánovou, ta pak je vložena do druhé širší trubice porculánové, která chrání a isoluje drát druhý; celek pak spočívá v ochranné trubici ocelové (Mannesmannově) nebo čistě niklové (obr. 10.). Mezery jsou vyplněny asbestem. Část ochranné trubice, která za žáru vyčnívá ven, chladí se na př. ledovou vodou. Mimo trubici mohou jíti dráty ještě dále v délce až $2^1/_2$ metru, aby nebylo třeba připojování drátů jiných. Voltmetr (obr. 11.) bývá aperiodický soustavy *Deprez-d'Arsonval*; vedle

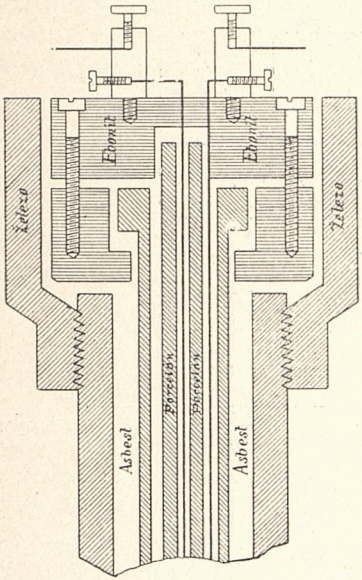


Obr. 9.
Jak roste u článku Le Chatelierova elektrom. síla s teplotou.

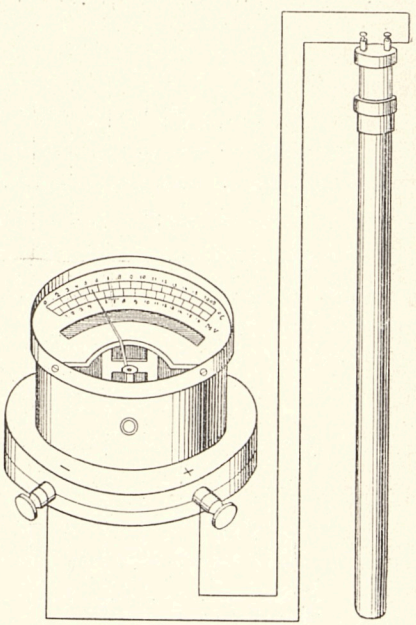
dělení na Millivolty mívá hned stupnici teploměrnou připojenu. Jde-li o velmi přesné určení elektromotorické síly e, lze užíti methody *kompensační* (Dr. Lindeck). K mnohým účelům používá se s výhodou methody *autoregistrační* (Siemens a Halske). Při užívání pyrometru v žáru výhní, pecí a pod. vzniká vždy nebezpečí, aby se žárem ocelová (neb niklová) obalující trubice neprohnula, čímž by vnitřní porculánové trubice popraskaly. Proto se ochranná trubice obaluje hlinou (chamottovou) a klade na rovné podložky. Pozoruhodno jest, jak veliký intervall tepelný se ovládá thermočlánky, totiž od -200^0 do $+1600^0$.

V novější době (1905) doporučuje *A. de Forest-Palmer* thermočlánek železo-advance, který se v intervallu 0° . . . 200° dobře osvědčil. „Advance“ jest slitina 55% *Cu*, 44·4% *Ni*, 0·6% *Fe*.

Pro nejnižší teploty poblíže absolutního bodu nullového osvědčil se thermočlánek argentan-platina; tímto určoval *J. Dewar* (1905) teplotu pevného (13·5 abs.) a tajícího (15·0 abs.) vodíku. Argentan čili nové stříbro je slitina složení měnlivého; střední hodnoty komponent jsou 55% *Cu*, 30% *Zn*, 15% *Ni*.



Obr. 10.
Průřez článku Le Chatelierova v úpravě pro účely technické.



Obr. 11.
Článek Le Chatelierův ve spojení s voltmetrem.

S jiné strany (*H. Kamerlingh Onnes* a *C. A. Crommelin*, Leiden 1903) doporučuje se pro velmi nízké teploty thermoelement železo-konstantan v takové úpravě, že spájecí místo je vnořeno do obalu měděného a tím chráněno, ježto ochlazení se sdílí v první řadě mědi a pak teprve elementu.

§ 22. Jak se měří teplota změnou galvanického odporu.

Galvanický odpor vodičů mění se s teplotou; stoupá-li teplota, přibývá odporu u vodičů metallických a ubývá u vodičů elektrolytických. Je-li tedy vzájemný vztah mezi odporem a teplotou vyšetřen, lze z odporu pozorovaného souditi na ne-

známou teplotu. Základní této myšlenky (Will. Siemens) užito speciálně při platině a to jak pro teploty velmi nízké tak i velmi vysoké. Jemný drátek ve spirálu stočený z čisté platiny jeví k účelu tomu nejlepší stálost a neproměnlivost jak oproti silnému ochlazování tak i zahřívání.

Odporu platiny přibývá s teplotou téměř úměrně. Je-li w_0, w_t odpor při teplotě 0, t, platí relace lineární

$$w_t = w_0 (1 + \alpha t).$$

Koefficient α se určí, když se stanoví ještě odpor w_{100} při druhé základní teplotě 100°. Jest pak

$$w_{100} = w_0 (1 + 100\alpha).$$

Z obou rovnic plyne

$$\frac{w_t - w_0}{w_{100} - w_0} = \frac{t}{100},$$

z čehož lze t počítati. Teplota takto určená zove se zkrátka „platinová“ (Callendar) a označuje se *) t_p. Byla by to teplota t skutečná dle normálního teploměru plynového, kdyby ona lineární relace mezi odporem w a teplotou t byla zcela přesná. Fakticky jest však jen přibližná; přesnější byla by relace kvadratická. Jest však výhodnější, rozdíl $t - t_p$ obou teplot vyjádřiti vzorcem zvláštním. Udává se vzorec **)

$$t - t_p = \delta \left[\left(\frac{t}{100}\right)^2 - \frac{t}{100}\right],$$

$$\delta = 1{\cdot}54.$$

Dle toho jsou hodnoty k sobě příslušné na př.

$t =$	0,	50,	100,	200,	300,	400 atd.,
$t - t_p =$	0,	−0·4,	0,	3·1,	9·2,	18·5 „

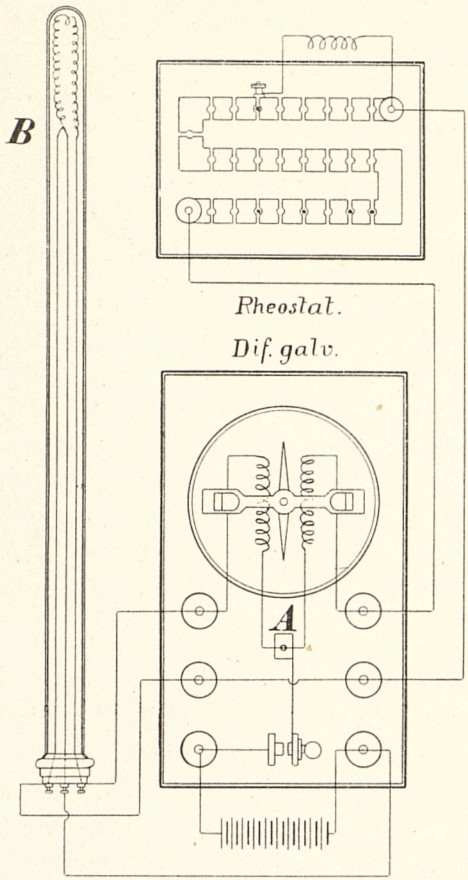
Odpor platinové spirály, jenž při obyčejné teplotě (14°) bývá 10 Ohm, určuje se methodou differenciální ***). Aby se eliminoval odpor dlouhých připojovacích drátů, jež jsou též platinové ale tlustší než spirála, jsou v trubici, do níž spirála je vložena, upraveny tři stejné připojovací dráty. Obr. 12. ukazuje schematicky uspořádání pokusu dle methody differenciální.

*) Také někdy p_t, méně vhodně.

**) Nejnovější data viz Travaux et Mémoires de Bureau international des poids et mesures. Tome XII. 1902. P. Chappuis a J. A. Harker. Platnost uvedeného vzorce o konstantě $\delta = 1{\cdot}54$ udána v mezích — 23° až 450°.

***) anebo též methodou Wheatstoneova můstku.

Proud hlavní se rozvětvuje v bodě *A*; v jedné větvi jest spirála a jeden připojovací drát (krajní na pravo), v druhé jest rheostat a opět připojovací drát (krajní na levo); proudy se spojí v bodě *B*, a prostředním připojovacím drátem jde již proud hlavní k batterii zpět. Jest patrno, že tímto způsobem účinek obou



Obr. 12.
Úprava teploměru platinového na měření galv. odporu.

připojovacích drátů se kompensuje a že rheostatem se vyvažuje odpor spirály samotné. Tato vzájemná kompensace jest tím důležitější, poněvadž teplota drátů těch po celé jich délce jest velmi různá a nelze ji ani odhadem určiti.

Platinového teploměru užívá se zejména pro teploty velmi nízké ale též vysoké (do 1200°). Dle toho bývá úprava rozličná.

Tenký drátek platinový se na př. navíjí na skřížené dvě destičky slídové a vkládá se do trubice z tvrdého skla, při vyšších teplotách navíjí se na válec, na př. chamottový, který se zase vkládá do železných, 2 *m* dlouhých ochranných trubic. Drátek, jehož užíval *Callendar* (ponejprv r. 1887, Phil. Trans.), měl 0·17 *mm* v průměru a 1 *m* délky, a byl spirálovitě navinut na skleněnou trubičku, ke spirále pak, odporu asi 5 Ohm, byly připojeny dráty platinové tloušťky 0·73 *mm*.

Teploměr platinový vyznačuje se velkou extensitou pozorování a dosti velikou citlivostí. Jen toho pamatovati dlužno, zdali užíváním zejména při extrémních teplotách odpor platiny se ponenáhlu nemění. Proto dlužno tento odpor na př. při teplotě nullové čas od času kontrolovati. Také jinak osvědčil se princip, ze změn odporových souditi na změny teploty, a to u tak zvaných *bolometrů*, přístrojů, jimiž se měří teplo zářící.

§ 23. Jak se měří teplota na základě kalorimetrickém.

V kalorimetru z tenkého leštěného plechu niklového, nebo zlaceného mosazného, jest odváženo vhodné množství M_1 (gramm) vody teploty t_1 a specifického tepla C_1. Vedle toho jest připraven váleček platinový (do 1500°) nebo niklový neb měděný (do 1000°) hmoty M_2 a specifického tepla C_2. Váleček vloží se do prostředí na př. výhně, žáru, roztaveného kovu a pod., jehož teplotu t_2 dlužno stanoviti. Pozorování záleží pak v tom, že se horký váleček vhodí do vody v kalorimetru a že se pozoruje, na jaké teplotě τ se voda (po náležitém promíchání) ustálí. Rovnice kalorimetrická

$$M_2 C_2 (t_2 - \tau) = M_1 C_1 (\tau - t_1)$$

vyjadřuje, že teplo, kteréž váleček ochlazením ztrácí, voda ohřátím získává. Z rovnice té lze pak t_2 počítati. V podrobnostech dlužno při pozorování tomto šetřiti mnohých pravidel, o nichž teprve při kalorimetrii bude jednáno. Proto se k tomuto způsobu měření teploty později ještě vrátíme.

§ 24. Optické pyrometry.

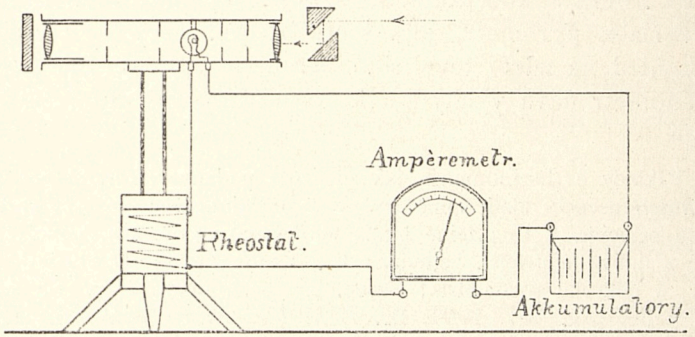
Tepelný zdroj, jehož teplota stoupá nad 500°, počíná vedle paprsků tepelných, neviditelných, vysílati též paprsky viditelné, počíná svítiti, s počátku, při teplotě 500°—600° světlem tmavočerveným, 600°—800° vždy jasněji červeným, 800°—900° oran-

žovým, 900°—1100° žlutým, 1100°—1300° žlutobílým, 1300°—1500° jasně bílým. Udaná čísla jsou vzhledem k neurčitosti přechodů jen orientační. Díváme-li se na takový žár dalekohledem, s nímž jest spojen přímohledný spektroskop, pozorujeme při znenáhla stoupající teplotě žáru spektrum, jež začíná barvou červenou, k níž se přidruží postupně část oranžová, žlutá, zelená, modrá a konečně i fialová. Dle tohoto postupného rozšiřování spektra lze též na teplotu světelného zdroje souditi. K cíli tomu připojí se ve spektrálním apparátu na místě, kde se spektrum pozoruje, stupnice a zařídí tak, aby na kraji, až kam spektrum se rozšíří, se odčítala přímo teplota. Tak jest upraven spektrální pyrometr *Hempelův*. Lze ho užíti od 700° do 1350°, pro oči zvlášť citlivé až i do 1600°. Přesnost měření není však veliká, již proto, že onen kraj spektra není dosti určitý, a mimo to, že spektrum jest podmíněno též povahou tělesa v žár uvedeného. Užívá se pyrometru toho v praxi technické pro posouzení teploty v pecích dle žáru chamottek, jimiž pec jest obyčejně obložena.

Jest však též možno z tohoto spektra vybrati a pozorovati jen určitou, malou část, nejlépe červenou, aby totiž bylo lze pozorování již od mírného žáru začíti. Stoupající teplotou zvyšuje se pak *intensita* tohoto určitého záření červeného; k jejímu měření lze použíti methody fotometrické, t. j. srovnávati ji s intensitou jiného konstantního záření, na př. lampy žárové, amylacetové a j., jejíž světlo rovněž spektrálně se rozloží. V pozorovacím přístroji jeví se pak červené zorné pole ve dvou polovičkách, jedna od lampy, druhá od tepelného zdroje. Tato bude zpravidla intensivnější; nutno tedy tuto intensitu vhodně seslabiti, aby se rovnala intensitě druhé. U pyrometru *Wannerova* děje se to na základě polarisace. Světlo od daného zdroje se polarisuje a pozoruje analysátorem, který se otáčí o úhel takový, aby obě polovičky zorného pole měly intensitu stejnou. Z úhlu soudí se pak na teplotu zdroje. Pyrometru tohoto, jenž jest přesnější než předešlý, užívá se od 900° počínajíc až do žáru bílého.

Bez spektrálního rozboru lze červenou část záření vybrati absorbováním ostatních částí spektra, nejlépe červenými skly, jež jsouce zabarveny kysličníkem měďnatým (Cu_2O) dávají světlo dosti homogenní. Seslabovati neb sesilovati lze pak obráceně než u pyrometru předešlého intensitu srovnávací lampy žárové. Na těchto základních myšlenkách upravili pyrometr *L.*

Holborn a *F. Kurlbaum* *). Jest to pozorovací dalekohled (obr. 13.), v němž na místě nitkového kříže jest umístěno vlákno žárovky (4-voltové), spojené s akkumulátory, regulačním odporem (na stativu) a ampèremetrem. Ve schematickém obrazci jest kreslena přehledně žárovka jako o 90° otočená. Před okulárem jest červené sklíčko, dvou- neb čtyrmillimetrové. Pod 800° netřeba sklíček žádných. Při pozorování obrátí se pyrometr na zdroj žáru. Na zorném poli — jež jest přiměřeně zúženo diafragmaty, promítá se vlákno lampičky černě na ploše ohnivé. Na to se nechá lampička svítiti při znenáhla stoupající intensitě proudu. Jest viděti, jak vlákno se jako by rozplývá na oné ploše červeně zářící, až konečně úplně zmizí; v okamžiku tom se odečte ampèremetr. Intensita proudu a teplota vlákna souvisí kvadratickou rovnicí, jejíž konstanty dlužno empiricky určiti, a pak



Obr. 13.
Optický pyrometr Holborn-Kurlbaumův.

sestaviti tabulku. Je-li žár zdroje příliš silný, — tak že žár lampičky nestačí k rovnosti, — seslabí se odrazem na dvou hranolech (v obrazci před dalekohledem naznačeno). Lampičky se totiž užívá zpravidla jen do žáru asi 1500°, toliko výjimečně nejvýše do 1900°, čímž však stálost jejího světla bývá již ohrožena.

Budiž uveden konkretní příklad. *Waidner* a *Burgess* zkoumali (1906, v Bureau national of Standards ve Washingtonu) optickým pyrometrem, o němž se zde jedná, teplotu vyzařování lampiček žárových a to uhlíkových tantalových a wolframových. Pro souvislost intensity J proudu a teploty t pro lampičku wolframovou nalezli rovnici (pro $\lambda = 0{\cdot}66\ \mu$)

$$J = -0{\cdot}0285 + 0{\cdot}0001041\ t + 0{\cdot}000000099\ t^2.$$

*) Annalen d. Physik, 10. pag. 225, 1903. Pyrometr hotoví firma Siemens a Halske. Skizza v obr. 12. jest reprodukována dle cenníku této firmy.

Číselné vztahy mezi napětím, spotřebou elektrické práce (za sek.) na normální svíčku přepočtenou a mezi teplotou jevily se u jednotlivých lampiček následovně:

Lampička	Volt	Watt / svíčka	approx. teplota
uhlíková	50	4	1800°
„	118	3·5	1850
„	118	3·1	1950
tantalová . . .	110	2·0	2000
wolframová . .	100	0·95	2300

Bod tavení wolframu určen na 3200° *C.*

Konečně lze na místě nitkového kříže do pozorovacího dalekohledu vložiti přímo thermoelement, na př. z jemných drátků železa a konstantanu, a spojiti jej s galvanometrem. Tak jest zařízen pyrometr, jejž sestrojil *Ch. Féry* *). Obrátí-li se dalekohled na zdroj tepelného záření, oteplí se thermočlánek, galvanometr dává výchylku, která jest úměrná absolutní teplotě zdroje.

Výklady o thermometrii, jak zde byly podány, vyčerpán jest předmět v hlavních věcech dosti úplně, avšak v podrobnostech bylo by možno ještě mnoho připojiti. V té příčině budiž poukázáno na některé články česky napsané z doby nejnovější, zejména: Dr. *Vlad. Novák*, O elektrickém teploměru; o pokroku pyrometrie; Časop. pro pěst. math. a fys. 25. pag. 204, 1896 a 30. pag. 161, 1901. Dr. *Boh. Kučera*, O fysikálních vlastnostech hmoty za velmi nízkých teplot; tamtéž, 30. pag. 184, 1901. Dr. *Jan Koutný*, O rozvoji teploměrství, Programm st. gymnasia ve Val. Meziříčí 1903 (referát dra Petíry, Časop. pro pěst. math. a fys. 33. pag. 280, 1904) a ovšem též Přehledy pokroků fysiky, ročníky nejnovější.

*) Ch. Féry, Bull. soc. chim. (3) $^{31}/_{32}$ p. 701, 1904. Referováno dle Beiblätter d. Ph. 29. p. 228, 1905.

II.

Změna objemu.

§ 25. Úvahy všeobecné.

Teplem mění se objem těles. Zkoumajíce u daného tělesa změny tyto, vycházíme od jeho objemu v_0 při teplotě 0^0 jakožto základní a pozorujeme, jaký jest jeho objem v při teplotě vyšší t. Zpravidla jest $v > v_0$, t. j. teplem se tělesa *roztahují*, jich objem se zvětšuje.

Na místě objemu můžeme stanoviti též specifickou hmotu tělesa s_0 při teplotě 0^0 a s při teplotě t. Vzhledem k relaci

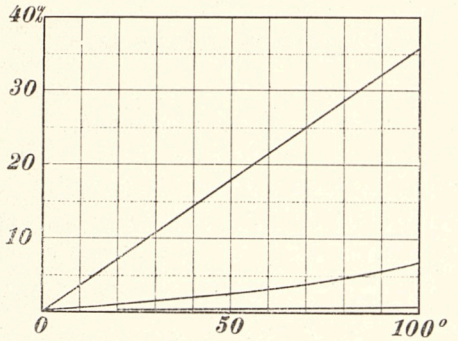
$$v \,.\, s = m,$$

dle níž součin z objemu a hmoty specifické jest (ex definitione) veličina stálá, totiž hmota tělesa, soudíme, že, co řečeno o objemu v, platí *obráceně* o hmotě specifické s. Proto jest zpravidla $s < s_0$, hmoty specifické s teplotou ubývá, tělesa stávají se zahříváním specificky lehčími, *řidšími*.

Dle toho jest jednostejno, zdali studujeme účinek tepla na objem v nebo na specifickou hmotu s. Způsob prvý jest *názornější*; objem dá se přímo *pozorovati*, specifickou hmotu nutno *počítati*; způsob druhý může však v některých případech býti pohodlnější, jakož na svém místě později vyložíme. Zde ve výkladu přidržíme se způsobu prvého.

Abychom vystihli, dle kterého *zákona* se objem s teplotou mění, zjednáme sobě pozorováním číselný materiál, určujíce objem v pro jednotlivé teploty t četně a vhodně volené. Na základě tohoto pozorovacího materiálu můžeme pak ihned výsledek graficky znázorniti, nanášejíce teplotu za úsečku a objem za pořadnici; obdržíme tolik bodů, kolik podvojných hodnot (v, t) jest dáno; interpolujíce pak graficky, obdržíme určitou *křivku* jakožto obraz závislosti $v = f(t)$ objemu v na teplotě t, a to pro ten konkretní případ, pro který pozorování platila.

K objasnění toho, co zde řečeno, jsou v obr. 14. některé takové křivky rýsovány, a to pro olovo, alkohol aethylnatý a vzduch, jakožto zástupce těles pevných, kapalných a plynných; při tom jest stupeň znázorněn délkou $^1/_2$ *mm*, objem teplotě nullové příslušný délkou 1 *dm*. Změna objemu jednoho procenta dána tudíž délkou 1 *mm*.



Obr. 14.
Roztažnost olova, alkoholu aethylnatého a vzduchu teplem.

V obrazci 14. vystupují zřetelně některé zvláštnosti, jimiž se vyznačují *skupenství*. Již dle velikosti změn. Tělesa pevná jeví změny malé, kapaliny větší, plyny však největší; pro relativní změnu $\frac{v_{100} - v_0}{v_0}$ v intervallu tepelném 0° až 100° ukazuje olovo sotva 1%, alkohol aethylnatý 13%, vzduch však 36·7%. Ale také dle způsobu změn. Čára pro tělesa pevná a plynná jest přímkou, pro kapaliny křivkou; tělesa pevná a plyny roztahují se s teplotou rovnoměrně, kapaliny nerovnoměrně, urychleně.

§ 26. Koefficient roztažnosti.

Grafické znázornění jest vhodným orientačním základem pro mathematické řešení úkolu. Funkci $v = f(t)$ vyjádříme mathematicky velmi jednoduše, děje-li se roztahování *rovnoměrně*. Zvýšíme-li teplotu z 0° na 1°, zvětší se každá jednotka objemová z 1 na $1 + \alpha$. Je-li roztahování rovnoměrné, stoupá jednotka objemová při každém dalším zvýšení teploty o 1° stejně, na $1 + 2\alpha$, $1 + 3\alpha$, . . . , $1 + \alpha t$; značí-li tedy v_0 počet

takových objemových jednotek při teplotě nullové jakožto základní, obdržíme objem závěrečný

$$v = v_0(1 + \alpha t).$$

Roztažnost jest tudíž charakterisována *jediným* číselným koefficientem α, který se nazývá *koefficient roztažnosti.*

Jinak vystihneme jeho význam úvahou následující. Relativní změna objemu při zvyšování teploty z 0^0 na t^0 činí $\frac{v - v_0}{v_0}$. Děje-li se roztahování rovnoměrně, na každý stupeň o touž část, obdržíme tento relativní přírůstek objemu na jeden stupeň připadající, když počtem stupňů dělíme. Máme tedy výraz

$$\alpha = \frac{1}{t} \cdot \frac{v - v_0}{v_0},$$

jenž jest ovšem s hořejší rovnicí v souhlasu.

Týmž způsobem můžeme však výklad vésti, je-li roztažnost *nerovnoměrná*; koefficient α jest pak *průměrným* pro temperaturní *intervall* $0^0 \ldots t$. Všeobecněji, pro temperaturní intervall $t \ldots t'$, obdržíme průměrný koefficient analogicky výrazem

$$\alpha = \frac{1}{t' - t} \cdot \frac{v' - v}{v_0}$$

čili

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{v' - v}{t' - t}.$$

V tomto smyslu závisí hodnota α koefficientu průměrného jednak na teplotě t, od níž vycházíme, jednak na temperaturním intervallu $t' - t$ samém.

Chceme-li míti koefficient, jenž by byl charakteristický *jenom* pro *teplotu* t, nesmíme se od této teploty oddáliti než jen velmi málo, na př. (jak pro praxis vždy stačí) o 1^0, tak že změny

$$t' - t = \Delta t, \qquad v' - v = \Delta v$$

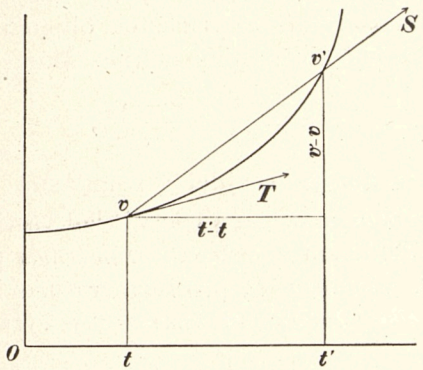
jsou *velmi malé.* Jest pak

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta t}$$

tak zvaný koefficient roztažnosti *pravý.*

Význam obou koefficientů, průměrného i pravého, lze dobře objasniti methodou grafickou. V obr. 15. znázorňuje křivka nerovnoměrné roztahování nějakého tělesa, na př. aetheru aethyl-

natého, tedy roztahování, jak vskutku jest. Koefficientem *průměrným* vyznačuje se roztahování, jak by v intervallu $t \ldots t'$ bylo, kdyby se dálo dle *sečné* S, položené příslušnými body (t, v) a (t', v') křivky; koefficient jest úměrný tangentě úhlu, určujícího odchylku této sečné od osy úseček. Zmenšuje-li se intervall $t' - t$ vždy více a více, až se stane velmi malým, přechází sečná S více a více k tečné T, položené v bodu (t, v) ke křivce dané. Udává tudíž *pravý* koefficient roztahování, jak by od bodu



Obr. 15.
Geometrický význam koefficientu roztažnosti průměrného a pravého.

(t, v) — při teplotě t — se dálo podél *tečné* T k teplotě nejblíže vyšší. Koefficient α jest úměrný tangentě úhlu, udávajícího odklon této tečné od osy úseček. Dle toho jest pravý koefficient určen *stoupáním křivky* a mění se od teploty jedné ke druhé, tak jako pokračuje toto stoupání, tečnou určené, od bodu jednoho k sousednímu.

Přechod od koefficientu průměrného k pravému znamená ve smyslu počtu differenciálního přechod od kvocientu differenčního $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ k jeho limitě, t. j. ke kvocientu differenciálnímu $\frac{dv}{dt}$; koefficient pravý jest tedy

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{dv}{dt}.$$

Dělení differenciálního kvocientu $\frac{dv}{dt}$ objemem původním (při teplotě 0^0) poukazuje k tomu, že koefficient, ve smyslu fysikálním, se *vždy* vztahuje ke změnám objemu *relativním* a to vzhledem k objemu při teplotě

nullové. Proto také není koefficient pravý *rovným* tangentě úhlu, který tečná, ke křivce $v = f(t)$ v bodě daném vedená, svírá s osou temperaturní, nýbrž jest jemu *úměrným.* Kdyby se koefficient pravý při teplotě t vztahoval na objem v při *téže* teplotě t, byl by jeho význam zcela jiný. Z rovnice

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt} = const. = \alpha$$

by na př. následovalo integrací

$$v = v_0 e^{\alpha t},$$

tedy vztah exponenciální na místě lineárního.

Theoreticky jest změna dt a tudíž i dv *nekonečně* malá. Prakticky však při poměrech, jak fysikálně vskutku jsou, *postačí úplně* bráti pro změnu dt jednoduše změnu o 1°, čímž koefficient pravý nabude významu velmi jasného; jest to relativní změna objemu při oteplení o jeden stupeň, počítaná vzhledem k původnímu objemu při teplotě nullové.

Forma hořejší relace

$$v = v_0 (1 + \alpha t)$$

zachovává se ve fysice i také v těch případech, kdy roztahování teplem jest *nerovnoměrné*; k lineárnímu členu připojuje se pak člen kvadratický, po případě*) ještě člen kubický, což má tu výhodu, že dle akcessorních koefficientů ihned můžeme posouditi, jak značně roztahování jest nerovnoměrným. Tím vzniká relace formy

$$v = v_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3),$$

kteráž má význam formule interpolační; koefficienty A, B, C dlužno počtem určiti tak, aby objem v pro určitou teplotu t dle hořejší formule vypočtený co možná souhlasil s objemem při této teplotě pozorovaným.

Průměrný koefficient pro intervall temperaturní $t' - t$ počítá se pak z rovnic

$$v = v_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3),$$

$$v' = v_0 (1 + At' + Bt'^2 + Ct'^3),$$

$$\frac{v' - v}{t' - t} = v_0 (A + B[t' + t] + C[t'^2 + tt' + t^2]),$$

čili

$$\frac{1}{v_0} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta t} = A + B[t' + t] + C[t'^2 + tt' + t^2].$$

Tento průměrný koefficient přejde v pravý pro teplotu t, když se od teploty t vzdálíme velice (nekonečně) málo, tedy v limitě, když položíme

*) Člen kubický postačí úplně; jen výjimečně, u některých kapalin, připojuje se ještě člen $D \cdot t^4$.

$t' = t$. Poměr differenční $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ přejde pak v poměr differenciální $\frac{dv}{dt}$ a pro koefficient pravý vyjde výraz

$$\frac{1}{v_0} \cdot \frac{dv}{dt} = A + 2Bt + 3Ct^2,$$

kterýž se ovšem z rovnice původní pro v rychleji odvodí přímou differenciací.

Budiž ještě poznamenáno, jak se přepočítává při rovnoměrné roztažnosti objem v při teplotě t na objem v' při teplotě t' na př. vyšší. Máme tu vztahy:

$$v = v_0(1 + \alpha t)$$
$$v' = v_0(1 + \alpha t'),$$
$$\frac{v'}{v} = \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}$$
$$= 1 + \alpha(t' - t) - \alpha^2 t(t' - t) + \ldots .$$

Koefficient α jest zpravidla číslo tak malé, že jeho čtverec proti jedničce mizí. Vzhledem k tomu lze v posledním výrazu přestati na členu lineárním a psáti

$$\frac{v'}{v} = 1 + \alpha(t' - t)$$

čili

$$v' = v(1 + \alpha[t' - t]).$$

Přepočítávání objemu z teploty t na t' se pak děje dle téhož způsobu jako z teploty nullové na teplotu t.

Jde-li o změny *specifické hmoty* s s teplotou t, pak platí všechny relace dosud odvozené s tím jen rozdílem, že násobení přejde v dělení v souhlasu s tím, že specifické hmoty s teplotou ubývá. Máme tedy výrazy

$$s = \frac{s_0}{1 + \alpha t}$$

anebo

$$s' = \frac{s}{1 + \alpha[t' - t]}$$

anebo při roztahování nerovnoměrném

$$s = \frac{s_0}{1 + At + Bt^2 + \ldots},$$

při čemž pojmy koefficient průměrný nebo pravý i zde zůstávají v přiměřeném smyslu v platnosti.

§ 27. Roztřídění úkolů.

Předběžné výklady dosud podané platí pro tělesa všech skupenství všeobecně. Při studiu podrobném jest výhodno úkol všeobecný roztříditi ve tři zvláštní dle skupenství pevného, kapalného a plynného. Při tom dlužno zkoumati, jak dalece ono roztahování *rovnoměrné*, jež jsme v úvodních úvahách vytkli pro tělesa pevná a plynná, ve skutečnosti přesně platí. Ukazuje se, že tomu přesně tak není ani u těles pevných, kde rovnoměrnost jenom pro úzké meze temperaturní možno připustiti, a také ne u plynů, kde ovšem rovnoměrnost platí velmi přibližně. Poněvadž pak objem těles se mění též *tlakem*, nutno k účinku tlaku přihlížeti zvlášť. U těles pevných a kapalných ustupuje účinek tento do pozadí, jeví se býti značným jen za tlaků mimořádně velikých, jinak má význam podřízený. Naproti tomu u plynů jest účinek tlaku na objem rovnocenným s účinkem teploty; tím vzniká u plynů problém zvláštní, zkoumati totiž při daném množství plynu vzájemné vztahy, jakéž platí mezi jeho objemem, teplotou a tlakem. Dvě z těchto veličin lze voliti, třetí jest na nich závislá; způsob pak této závislosti určují zákony pro plyny význačné.

Roztažnost těles pevných.

§ 28. Roztažnost délková.

Objem těles pevných mění se teplem. Jest však *zvláštností pevného skupenství*, že můžeme tento účinek tepla pozorovati, jak se jeví v *jediném pouze směru*. Zahříváme-li na př. mosaznou pravoúhlou tyč, mění se její délka, šířka i tloušťka současně; můžeme však stopovati každou tuto změnu zvlášť, na př. změnu délky, nevšímajíce sobě změny šířky a tloušťky. Znamená-li tudíž l_0 délku tyče při teplotě 0^0, l při teplotě t, jest podobně jako při objemu $l - l_0$ roztažnost absolutní, $\frac{l - l_0}{l_0}$ relativní, a to délková. Veškeré vztahy a definice, jež jsme při roztažnosti objemové uvedli, můžeme podobně pro roztažnost délkovou stanoviti. Píšeme tedy

$$l = l_0(1 + \beta t)$$

při roztažnosti *rovnoměrné* a nazýváme β *koefficientem roztažnosti délkové.*

Pro teploty t a t' jest všeobecněji:

$$l = l_0 (1 + \beta t)$$
$$l' = l_0 (1 + \beta t'),$$

tudíž

$$l' - l = l_0 . \beta (t' - t)$$

čili

$$\Delta l = l_0 . \beta . \Delta t,$$

a odtud

$$l_0 \beta = \frac{\Delta l}{\Delta t}.$$

Podobně platí při roztažnosti nerovnoměrné vztah

$$l = l_0 (1 + at + bt^2).$$

Při tom nastává zde, u těles pevných, tak dalece zjednodušení, že úplně postačí připojiti jenom člen kvadratický, poněvadž nerovnoměrnost v roztahování těles pevných jest velmi skrovná.

Průměrný koefficient pro intervall $t' - t$ jest analogicky

$$\frac{1}{l_0} \cdot \frac{l' - l}{t' - t} = a + b[t' + t]$$

čili

$$\frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta t} = a + b[t' + t],$$

tudíž pravý koefficient, při $t' = t$,

$$\frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dt} = a + 2bt.$$

Často psává se vzorec

$$l = l_0 (1 + at + bt^2)$$

ve formě

$$l = l_0 (1 + [a + bt]\, t),$$

a klade se

$$\beta = a + bt.$$

Pak má koefficient β takto stanovený význam *koefficientu průměrného* v intervallu tepelném od 0^0 do t. Oproti tomu jest

$$\beta_t = a + 2bt$$

koefficient pravý pro teplotu t.

§ 29. Vztah mezi koefficientem objemovým a délkovým.

Oba koefficienty, objemový a délkový, souvisí vespolek jednoduchou relací, kterou odvodíme uvážíce, že objem tělesa lze vždy vyjádřiti součinem tří na sobě kolmých rozměrů a, b, c. Jest tedy při teplotě t

$$v = abc$$

a podobně při teplotě nullové

$$v_0 = a_0 b_0 c_0.$$

Značí-li β délkový koefficient roztažnosti materiálu, o který se jedná, pak jest dle odstavce předešlého

$$a = a_0 (1 + \beta t)$$
$$b = b_0 (1 + \beta t)$$
$$c = c_0 (1 + \beta t),$$

z čehož násobením vychází

$$v = v_0 (1 + \beta t)^3$$

čili

$$v = v_0 (1 + 3\beta t + 3\beta^2 t^2 + \beta^3 t^3).$$

U těles pevných jest však koefficient β číslo velice malé, tak že jeho druhá a tím více jeho třetí mocnost proti jedničce mizí. Není-li tudíž teplota t příliš veliká, můžeme členy $3\beta^2 t^2$ a $\beta^3 t^3$ zanedbávati proti členům zbývajícím a obdržíme pak jednoduše

$$v = v_0 (1 + 3\beta t).$$

Srovnáme-li s tímto výsledkem výraz

$$v = v_0 (1 + \alpha t),$$

vyjádřující rovnoměrnou roztažnost objemovou, obdržíme relaci

$$\alpha = 3\beta$$

mezi koefficientem objemovým α a lineárním β.

Odvození toto předpokládalo, že roztahování tělesa ve směrech a, b, c jest stejné, že těleso jest thermicky isotropní. Není-li tomu tak, pak jest nutno v každém z těchto tří směrů předpokládati jiný koefficient roztažnosti lineární, β_1, β_2, β_3, psáti tudíž

$$a = a_0 (1 + \beta_1 t)$$
$$b = b_0 (1 + \beta_2 t)$$
$$c = c_0 (1 + \beta_3 t).$$

Násobíce obdržíme:

$$v = v_0 (1 + \beta_1 t)(1 + \beta_2 t)(1 + \beta_3 t)$$

anebo

$$v = v_0 (1 + [\beta_1 + \beta_2 + \beta_3] t + [\beta_1\beta_2 + \beta_2\beta_3 + \beta_1\beta_3] t^2 + \beta_1\beta_2\beta_3 . t^3).$$

Uvážíme-li opět, že koefficienty β jsou velmi malé, tak že jich součiny dávají čísla velmi malá druhého, resp. třetího řádu, jež lze proti jedničce zanedbávati, obdržíme jednoduše

$$v = v_0 (1 + [\beta_1 + \beta_2 + \beta_3] t),$$

z čehož ve spojení s relací

$$v = v_0 (1 + \alpha t)$$

soudíme, že jest

$$\alpha = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3.$$

Případ dřívější, kde $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$, jest ovšem v tomto obecnějším obsažen.

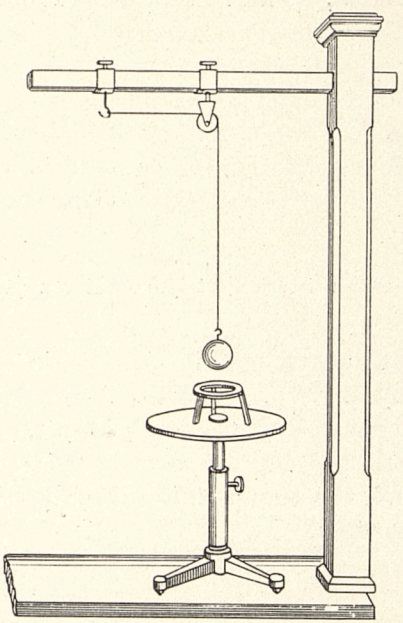
§ 30. Pokusy o roztažnosti objemové.

Známý a také v podrobnostech poučný jest pokus následující. Mosazná koule, na řetízku zavěšená (obr. 16.), prochází právě ještě kruhovým otvorem mosazného stolečku, když teploty koule a stolku jsou stejné. Zahřeje-li se koule mírně na př. plamenem Bunsenovým a spustí-li se řetízkem na stolek, neprojde jeho otvorem, nýbrž spočine na stolku na důkaz, že se její objem zahřátím zvětšil. Avšak za nějakou dobu propadne přece, neboť dotekem zahřeje se stolek též a roztáhne. Když se po chvilce koule na řetízku zvedne, neprojde otvorem stolku nýbrž stolek se s koulí vyzvedne; neboť zatím se ochladil více než koule. Za krátko však stolek spadne, když dotekem opět zahřátí stolku nastalo. Koule chladne velmi zvolna.

Budiž na tomto místě poznamenáno, že *dutiny*, utvořené uvnitř těles pevných, zvětšují svůj objem právě tak, jako kdyby byly vyplněny látkou těchto těles. Tak v našem příkladu změna průměru onoho kruhového stolečku vypočetla by se z koefficientu roztažnosti mosazi, tak jako změna průměru oné koule právě stolkem procházející. Proto také objem nádob vypočítáváme z koefficientu roztažnosti toho materiálu, z něhož nádoba jest vytvořena.

Pokus tento, v jiné poněkud formě, znali již členové akademie »del Cimento« a také jiné podobné pokusy. Viz na př. Paul La Cour a Jak. Appel, Fysika v rozvoji historickém. Brunšvík, 1905.

Roztažnost skla ukáže se na teploměrné nádobce, když se rychle ponoří do mírně horké vody; sklo, jsouc tenké, zahřeje se dříve než kapalina thermometrická, a proto v první chvíli



Obr. 16.
Demonstrování roztažnosti objemové.

sloupeček kapaliny klesne. Pokus se daří velmi pěkně teploměrem rtuťovým a ještě lépe lihovým, poněvadž líh má proti rtuti menší vodivost tepelnou; při tom jest pro pozorování výhodno, je-li líh zbarvený.

§ 31. Pokusy o roztažnosti délkové.

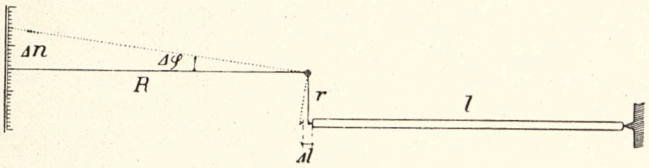
Změna délková Δl, způsobená změnou teploty Δt, jest velmi skrovná. Aby se učinila oku patrnější, dlužno ji vhodným zařízením zvětšiti. Jednoduchý jest způsob pákový (obr. 17.). Otočí-li se soustava o úhel $\Delta\varphi$, jest velmi přibližně

$$\Delta l = r \,.\, \Delta\varphi$$
$$\Delta n = R \,.\, \Delta\varphi,$$

tudíž

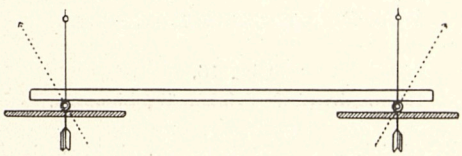
$$\frac{\Delta n}{\Delta l} = \frac{R}{r}.$$

Prodloužení Δl jeví se zvětšeně pošinutím ukazovatele R na stupnici o Δn dílců, při čemž koefficient zvětšení jest $\frac{R}{r}$. Výraz jest v platnosti, pokud lze předpokládati, že obloučeк,



Obr. 17.
Jak se znázorní roztažnost tyče soustavou pákovou.

který konce ramen r a R opisují, jest malou přímkou připadající do směru tyče, resp. stupnice. Tomu se dostatečně vyhoví, když se ramena r a R postaví k tyči, resp. k stupnici tak, aby průběhem pokusu zůstávala k nim téměř kolmými, tedy s počátku asi o polovici toho úhlu zpátky, o který se průběhem pokusu otočí.



Obr. 18.
Jak se znázorní roztažnost tyče otáčením jehel s ukazovateli.

Jiný způsob znázorňuje obr. 18. Tyč spočívá na dvou příčně položených tenkých drátcích, které leží na vodorovných (skleněných) podložkách a mají na jednom konci lehké (aluminiové) ukazovatele v těžišti příčně upevněné. Zahřívá-li se tyč uprostřed lihovým plamenem, roztahuje se na obě strany, a roztahování jeví se oku otáčením ukazovatelů. Když se tyč na jednom konci upevní, děje se roztahování jenom směrem ke konci druhému. Je-li r poloměr drátku, $\Delta\varphi$ úhel, o který se

ukazovatel otočí, jest

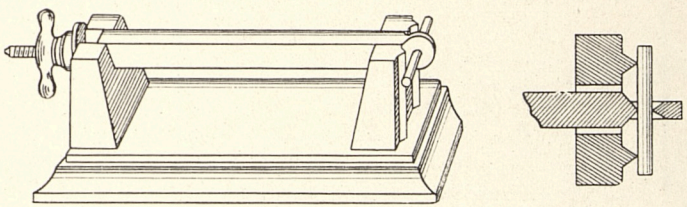
$$\Delta l = r \,.\, \Delta\varphi$$

čili

$$\Delta\varphi = \frac{1}{r} \,.\, \Delta l.$$

Koefficientem převodním jest tedy $\frac{1}{r}$ v míře obloukové.

Přístrojem v obr. 19. znázorněným lze ukázati, jakou silou se roztahování teplem, resp. stahování chladem děje. Tyč, o jejíž roztahování teplem se jedná, jest z kujného železa, délky 25 *cm*, průřezu čtverečného o straně $2^1/_2$ *cm*. Na jedné (v obr. levé) straně končí šroubem, k němuž náleží příslušná pákovitě prodloužená matice šroubová. Na druhé (v obr. pravé) straně má



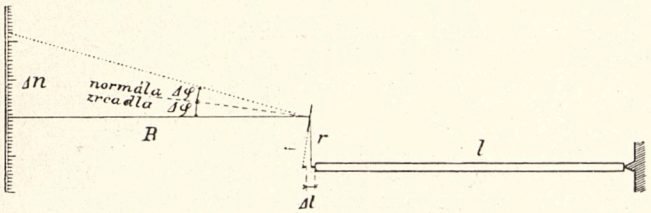
Obr. 19.
Mohutnost kontrakce při ochlazení tyče před tím zahřáté.

na konci kruh, s ostrou hranou uvnitř. Tyč se vkládá do výřezů dvou massivních sloupů silného litého stolu tak, že se na pravém konci tyčinkou z litiny asi 1 *cm* v průměru do kruhu vloženou uzavře a na levém konci šroubem prozatím jen málo dotáhne. Na to se velkým hořákem Bunsenovým rozpálí téměř do červeného žáru a šroubem pevně dotáhne. Když pak chladne, stahuje se, a stahování děje se silou tak značnou, že ona tyčinka z litiny praskne.

Mohutnosti, s jakou takové stahování se děje, lze použíti též k účelům technickým. Tímto způsobem zachránil inženýr *Humbert de Molard* v Paříži budovu konservatoře „des Arts et Métiers“, jejíž rozstupující se zdi soustavou silných horizontálních tyčí železných, střídavě (po dvou) zahřívaných a pak chlazených, stáhl, až zdi byly opět vertikálními.

§ 32. Jak se stanoví koefficient lineární z měření délkových.

V předešlém § bylo vyloženo, jak se dá zařízením pákovým malé prodloužení tyče Δl zvětšiti na Δn dílců stupnicových, při čemž jest $\frac{R}{r}$ koefficientem zvětšení. Methodu tuto učiníme jemnější a přesnější, když rameno pákové R nahradíme světelným paprskem, odraženým na malém rovinném zrcátku, kteréž upevníme podél osy O. Tím se docílí výhody dvojí; jednak lze paprsek R učiniti značně dlouhým, jednak zdvojnásobí se koefficient zvětšení na $2\frac{R}{r}$ vzhledem k tomu, že odražený paprsek R opíše úhel $2.\Delta\varphi$, když rameno pákové r se otočí



Obr. 20.
Princip methody při apparátu na roztažnost lineární.

o úhel $\Delta\varphi$ (obr. 20.). Jest tudíž

$$\Delta n = 2\frac{R}{r} . \Delta l$$

a naopak

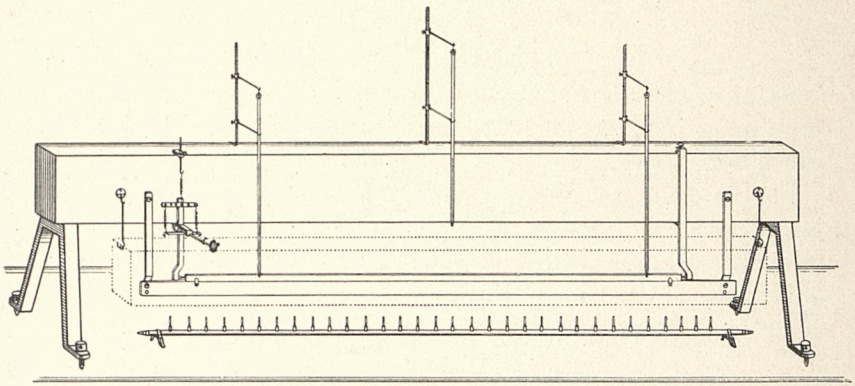
$$\Delta l = \frac{1}{2}\frac{r}{R} . \Delta n.$$

Výraz $\frac{1}{2}\frac{r}{R}$ má pak význam redukčního koefficientu, kterým se pošinutí světelného ukazovatele na stupnici o Δn dílců přepočítá na skutečné prodloužení tyče Δl. Koefficient roztažnosti lineární jest pak (§ 28.)

$$l_0 . \beta = \frac{\Delta l}{\Delta t}.$$

Obr. 21. ukazuje apparát (Edelmann, Mnichov) účelně zařízený pro pozorování laboratorní i pro pokusy přednáškové. Veškeré části k pozorování určené jsou montovány na dřevěném trámci,

spočívajícím na dvou silných dvojitých nohách železných. Na trámci jest zavěšen na dvou příčkách mosazný, něco přes metr dlouhý lineál, na který se klade*) tyč k pozorování určená. Jeden konec této tyče opírá se o pevný, druhý o pohyblivý bod, hrot to malého kužele; prvý náleží mosazné příčce, jež se dá v poloze libovolné na trámci upevniti; druhý tvoří konec pohyblivého ramene *r*, končícího válcovitou osou *O*, jež se pružným perem vtlačuje do ložiska na trámci upevněného. Pružné pero působí na malé páce tak, že se nejenom osa v ložisku drží, nýbrž rameno *r* též proti rovinné ploše tyčové kolmo tlačí, aby zde kontakt byl dokonalý. Na trámci jest zavěšena plechová



Obr. 21.
Apparát laboratorní (Edelmannův) ke stanovení koefficientu roztažnosti lineární.

nádoba, pro lázeň — vodní neb olejovou, — do níž se tyč vkládá. Zahřívání se děje řadou malých plynových (nesvítivých) plaménků. Teplota se určuje dvěma teploměry, jež bývají k pohodlnějšímu odčítání vertikálně zavěšeny; aby se posoudila teplota vyčnívajících z lázně sloupečků rtuťových a korrekce z toho vznikající (§ 11.), jest připojen uprostřed teploměr třetí, udávající teplotu vzduchu nad lázní. Korrekce tato odpadá, když se teploměry vloží v mírném sklonu úplně do lázně. Na ose jest nastrčeno malé rovné zrcátko. Pozorování může se díti buď subjektivně neb objektivně.

*) Dobře jest podložiti napříč dvě tenké skleněné tyčinky, aby tyč nespočívala celou plochou na lineálu, a učiniti opatření, aby s lineálu nespadla.

Při pozorování subjektivním postaví se proti zrcátku vodorovně odčítací dalekohled, mající po straně svislou stupnici. Nejprve zařídí se okulár dalekohledu tak, aby nitkový kříž se jevil zcela ostře; potom se namíří dalekohled téměř kolmo proti zrcátku, za nímž opticky se jeví stupnice vedle dalekohledu umístěná; dalekohled zařídí se pak na tento obraz stupnice tak, aby se též jevila zcela ostře, t. j. aby proti nitkovému kříži nebyla žádná parallaxa. Nitkový kříž v okuláru stanoví určitý dílec stupnice na millimetry rozdělené i jeho desetiny, jež se odhadnou. Zrcátko otočí se tak, aby světelný paprsek R v zamýšleném intervallu tepelném ukazoval blízko středního dílce stupnice, s počátku něco pod ním, později při vyšší teplotě něco nad ním. Přibližné formule dříve odvozené mají pak svou platnost.

Při pozorování objektivním vede se proti zrcátku od lampy elektrické (nebo Drummondské) v laterně*) svazek paprsků a to raději nikoli přímo, nýbrž pomocí totálně odrážejícího hranolu v úhlu 90°. Laterna stojí pak stranou a nepřekáží. Za kollimující čočkou laterny jest tmavý index, na př. šipka tmavá v jasném poli, který se čočkou, před totálně reflektujícím hranolem umístěnou, zobrazuje reálně na stupnici, jež jest v odlehlosti R od zrcátka vertikálně postavena.

Před pozorováním odměří se délky r a R, a počítá se napřed již redukční koefficient $\frac{1}{2}\frac{r}{R}$. Ustanoví se pak plán pozorování. Jest výhodno zvyšovati ponenáhlu **) teplotu na př. od 0° po 10 stupních, tedy zaříditi a udržovati co možná konstantně po nějakou dobu teploty blízko 0°, 10°, 20°, 30° atd. Odečítá se pak současně na teploměrech teplota t a dílec stupnice n. Tím se obdrží pozorovací materiál, kterého se hned použije ke grafickému znázornění. Eventuální korrekce teploměrů se ovšem k odečtené teplotě připojí. Grafické znázornění, při němž se teploty t nanášejí jako úsečky, dílce n jako pořadnice, orientuje pozorovatele ihned, zdali roztahování se děje rovnoměrně nebo urychleně. V prvém případu body (t, n) druží se k sobě v přímce, v druhém v křivce. Tak na př. kdyby se studovala roztažnost tyče ebonitové, ukázalo by se, že body svým seskupením naznačují rozhodně průběh křivky; roztahování ebonitu jest značně urychlené. Existují početní methody, — na př. methoda nejmenších čtverců — jimiž jest možno konstanty oné přímky neb křivky číselně určiti. Mnohdy jest však

*) Světlo Drummondské má proti elektrickému, (jež ovšem jest stkvělejší), zase tu výhodu, že jest klidnější, že svítící plocha se nikterak nepošinuje, což zejména při měření jest příjemné.

**) Při prudším zahřívání retarduje teplota tyče proti teploměrům a pozorování jest chybné.

neméně spolehlivou a při tom daleko jednodušší methoda grafické interpolace. Zkušený pozorovatel dovede soustavou bodů (t, n) vésti přímku neb křivku tak, aby pozorováním bylo co nejlépe (vzhledem k pozorovacím chybám) vyhověno. Je-li tato přímka vedena, určí se pro vhodně na diagrammu volený intervall Δt příslušné Δn, toto se přepočítá na Δl dle koefficientu $\frac{1}{2}\frac{r}{R}$, a počítá se pak ihned koefficient roztažnosti β, dle rovnic

$$\Delta l = \tfrac{1}{2}\frac{r}{R} \cdot \Delta n, \qquad l_0 \cdot \beta = \frac{\Delta l}{\Delta t}.$$

Je-li roztažnost nerovnoměrná, určí se dle těchto rovnic koefficient *průměrný*, platící pro tepelný intervall $\Delta t = t' - t$. Má-li se však propočítati rovnice kvadratická

$$l = l_0(1 + \beta t + \beta' t^2),$$

vyberou se z diagrammu tři teploty t_1, t_2, t_3, dvě krajní a jedna uprostřed, odměří se k nim příslušné n_1, n_2, n_3, počítá se dvojí Δt a Δn, a přejde se redukčním koefficientem od Δn ku Δl; konečně se vloží tyto hodnoty do rovnic, jež subtrakcí vyplynou, když se ona rovnice pro l napíše třikráte, pro teploty t_1, t_2, t_3, a když se prvá rovnice odečte od druhé, druhá pak od třetí. Tím lze pak dvě neznámé β a β' počítati. Tento způsob řešení jest rychlejší nežli ten, při němž se užívá na př. methody nejmenších čtverců, a výsledky jsou rovněž dobré. Ovšem že počítání dle methody nejmenších čtverců jest vědecky přesnějším a objektivně správnějším, poněvadž nepředpokládá grafické provedení příslušné křivky, kteréž jest přece do jisté míry subjektivní.

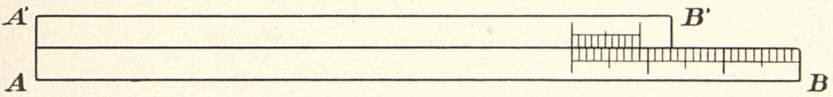
Methody zde uvedené, ovšem v podrobnostech poněkud odchylné, užívali ponejprv *Lavoisier* a *Laplace*, jak udává *Biot* ve své Traité de physique, Paris 1816.

Malé prodloužení Δl lze ostatně — bez jakéhokoli zvětšování zařízením mechanickým — měřiti též přímo, totiž mikroskopy, jež jsou opatřeny okulárním mikrometrem. Úprava přístrojů jest pak analogická té, kterou mají komparatory *). Tímto způsobem studují ústavy metronomické zejména roztažnost normálních étalonů metrových. Zahřívání děje se v lázni suché, vzduchové, přiměřené úpravy.

Jednoduchá svou základní myšlenkou jest methoda differenciální, jak ji navrhl *De-Luc* a prováděl (při francouzském měření meridiánovém) *Borda*, později (1816—1818) též *Dulong* a *Petit*. Vedle tyče platinové, AB (obr. 22.), jež slouží jako za základ, položí se tyč druhá, $A'B'$, na př. měděná tak, aby jich konečné plochy A, A' na jedné straně stále přesně splývaly a se nepošinovaly. Na druhých koncích B, B' mají tyče na plo-

*) Mechanika, § 31, pag. 47, 1901.

chách hořejších dělení, k sobě přiléhající, tyč platinová stupnici millimetrovou a tyč druhá k ní příslušný nonius. Při zahřívání pošinuje se nonius podél dělení a udává, oč se druhá tyč roztahuje více než platinová. Tyče, jichž užívali Dulong a Petit, byly 120 *cm* dlouhé, 2·5 *cm* široké, 0·4 *cm* tlusté *).



Obr. 22.
Jak se určuje roztažnost tyčí methodou differenciální.

§ 33. Jak se stanoví koefficient lineární methodou interferenční.

Optických zjevů interferenčních, jež, jak známo, vynikají svou jemností a citlivostí, použil r. 1864 *Fizeau* **), udav přístroj, kterým lze již i nejmenší prodloužení thermické daných těles citlivě studovati i měřiti. Touto methodou prováděl *Fizeau* (1866) a po něm *Benoit* (1881) v mezinárodním ústavu pro míry a váhy v Bréteuilu celé řady cenných prací. Později (1884) zdokonalil pozorovací přístroj *Abbe* ***), a přístrojem tím provedl četná pozorování jeho žák *G. Weidmann* (1889) zejména o thermických vlastnostech nových druhů skel, vyšlých z technické laboratoře skelné v Jeně. V novější době byl to *C. Pulfrich* (1892), jenž v optickém závodě *Karla Zeisse* v Jeně důležitému přístroji tomu dal úpravu jaksi definitivní, učiniv z něho apparát dosti složitý, ale zároveň tak zdokonalený, že se stal apparátem jednak velmi praecisním, jednak k pozorování velmi pohodlným †).

---

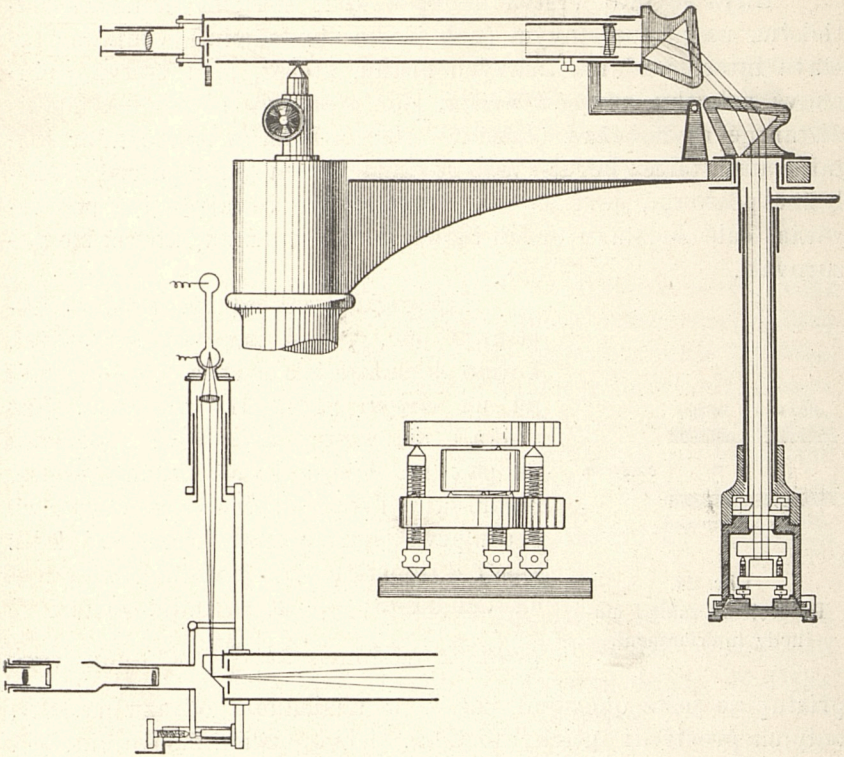
*) Rozměry 2·5 *cm* a 0·4 *cm* jsou souhlasné s rozměry, jež byly voleny pro platinový mètre des archives.

**) *Hippolyte Louis Fizeau* (1819—1896), proslulý fysik i astronom, člen Bureau des Longitudes v Paříži. Methodu popsal v Ann. de chim. et de phys. sv. 2, pag. 143, 1864, později ještě sv. 8, pag. 335, 1866.

***) *Arnošt Abbe* (1840—1905), professor astronomie a ředitel hvězdárny na universitě v Jeně, vynikl pracemi svými v oboru praktické optiky jako ředitel proslulé firmy Karel Zeiss v Jeně. Založil »nadaci Karla Zeisse« z prostředků vlastních k účelům vědeckým i sociálním.

†) Obšírný popis, kterýž zde ovšem v plném rozsahu nelze rekapitulovati, jest obsažen v Zeitschr. f. Instrum.-Kunde, ročník 13, pag. 365, 1893. Pokud však výklad zde podán, vztahuje se k tomuto modelu nejnovějšímu.

Podstatnou částí apparátu jest přístroj interferenční (obr. 23. uprostřed). Jest to tak zvaný *Fizeau-ův stolek*, ocelový, kulatý, rovinně hlazený, kterým prostupují tři stejné ocelové stavěcí šrouby, mající nahoře i dole hroty kuželové *). Ke stolku náleží krycí sklo, planparallelní **), kteréž se volně klade na hořejší



Obr. 23.
Interferenční přístroj Fizeau-Pulfrichův ke studiu roztažnosti lineární.

hroty šroubové. Těleso pak, kteréž se má zkoumati, na př. kus skla určitého druhu, upraví se tak, aby nahoře i dole mělo dvě rovinné rovnoběžné plochy, z nichž hořejší jest zvláště pečlivě

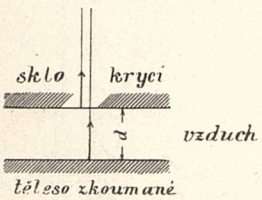
*) Stolek, kterým pracoval Benoit, jakož i jeho šrouby, byly vyhotoveny z téhož kusu slitiny platiniridiové (90% *Pt* a 10% *Ir*). Pro střední koefficient roztažnosti této slitiny od 0^0 do t^0 nalezl

$$10^6 . \beta = 8{\cdot}540 + 0{\cdot}0023 . t.$$

**) ne zcela, roviny svírají úhel 20'. Účel toho vyložen níže.

hlazena. Těleso toto položí se na stolek, a dle tloušťky jeho zařídí se šrouby tak, aby mezi spodní rovinnou plochou krycího skla a mezi vrchní rovinnou plochou tělesa se utvořila tenká vrstva vzduchová velmi slabě klínovitá. Aby se to provésti dalo s přesností co největší, jsou ony šrouby velmi jemně pracovány, majíce výšku otočky šroubové toliko 0·2 *mm.*

Když se tato vrstva shora osvětlí světlem monochromatickým, na př. natriovým (neb jiným vhodnějším), vznikne soustava interferenčních tmavých pruhů, kteréž, je-li vrstva vzduchová vskutku *přesně klínovitá*, jsou *přímočaré* a vespolek aequidistantně rovnoběžné. Jakmile oteplováním a současným roztahováním tělesa hořejší jeho rovinná plocha jen nepatrně rovnoběžně postoupí, jeví se toto postupování velmi citlivě pošinováním celé soustavy oněch interferenčních pruhů, kteréž lze pozorovati.



Obr. 24.
Theoretický základ methody interferenční.

Theoretický základ zjevu tohoto objasňuje obr. 24. Z paprsků světelných kolmo dopadajících některé *) se odrážejí již na *dolejší* ploše krycího skla, jiné vnikají do vrstvy vzduchové a odrážejí se pak na *hořejší* ploše daného tělesa, na př. skla. Tyto poslednější paprsky mají proti prvnějším dráhový rozdíl $2d$, kdež značí d tloušťku vrstvy vzduchové právě na tom místě; opozdí se tudíž ve fasi **) proti prvnějším o $2d \cdot \frac{2\pi}{\lambda}$; k tomu však přistupuje ještě opozdění fasové π následkem odrazu na skle, tedy na prostředí opticky hustším. Celé opozdění fasové činí pak

$$2d \cdot \frac{2\pi}{\lambda} + \pi.$$

*) Některé se ovšem odrážejí také na *hořejší* ploše krycího skla. Aby tyto paprsky z vlastního pole interferenčního vyšly, brousí se hořejší rovina krycího skla poněkud šikmo, jak již uvedeno, v úhlu 20′; malý tento sklon však stačí aby — ve větší vzdálenosti — tyto paprsky se oddělily stranou od těch, jež vespolek interferují.

**) Koefficient, kterým se rozdíl dráhový přepočítává na rozdíl fasový, jest $\frac{2\pi}{\lambda}$, kdež značí λ délku vlnitou. Paprsek, na prostředí hustším odražený, vrací se ve fasi opačné, tedy s fasovým rozdílem π. Viz *Akustiku*, § 28, pag. 85, 1902.

Oba paprsky, interferujíce vespolek, ruší se, činí-li tento fasový rozdíl lichý počet π, tedy je-li

$$2d \cdot \frac{2\pi}{\lambda} + \pi = (2k + 1)\,\pi,$$

což jinak psáno stanoví podmínku

$$d = 2k \cdot \frac{\lambda}{4}.$$

Interferenční pruhy spojují tedy místa stejné vrstevní tloušťky — mohli bychom čáry ty nazvati isopachické neb *isopachy* *) — a to místa, kde tloušťka vrstvy činí sudý počet čtvrtvln; změna Δd tloušťky od jedné čáry ke druhé činí tedy

$$2 \cdot \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda}{2},$$

a tolikéž činí změna tloušťky vrstevní na určitém místě, když se následkem thermického roztažení tělesa interferenční čáry o jednu pošinou. Pro světlo natriové jest na př. okrouhle $\lambda = 0{\cdot}6\,\mu$, tudíž $\frac{1}{2}\lambda = 0{\cdot}3\,\mu$, a lze-li ještě desetinu onoho pošinutí odhadnouti, znamená to stanovení thermické roztažnosti až na $0{\cdot}03\,\mu$, tedy neobyčejně citlivě. Pozoruje-li se pak, mnoho-li při zahřívání tělesa čar interferenčních na určitém místě přejde, násobí se počet tento f číslem $\frac{\lambda}{2}$ a obdrží se thermické roztažení tělesa.

Avšak jenom zdánlivé. Neboť roztahuje se netoliko těleso, nýbrž též ocelové šroubky. Je-li α lineární koefficient roztažnosti daného tělesa, β ocelových šroubů, L tloušťka tělesa, E délka ocelových šroubů **), Δt změna teploty, znamená

$$E \cdot \beta\Delta t, \qquad L \cdot \alpha\Delta t$$

thermické roztažení tělesa a šroubů, tudíž jest pozorovaná změna tloušťky vrstvové

$$\Delta d = E\beta\Delta t - L\alpha\Delta t,$$

odkudž plyne

$$\frac{\Delta d}{\Delta t} = E\beta - L\alpha.$$

E a L změří se sférometrem nebo kontaktním citlivým měřítkem. Methoda dává tudíž α, je-li znám koefficient β.

---

*) ἴσος stejný a παχύς adj. tlustý.

**) Užíváme téhož označení, jako v pojednání Pulfrichově nahoře citovaném.

Tento koefficient β určí se direktně touž methodou, když se krycí sklo odstraní, stolek obrátí, deska krycí opět přiloží a tak utvoří vrstva vzduchová, jejížto dolejší ohraničení dává rovina (hlazená) stolku samého.

Za délku λ dlužno bráti hodnotu, jež platí pro vzduch té teploty (průměrné), při jaké bylo pozorováno*).

Nedá-li se dané těleso rovinně hladiti, přikryje se pomocnou, dokonale hlazenou krycí deskou skleněnou nebo křišťálovou, jejíž roztažnost jest známa.

Na místo stolku Fizeau-ova užil *Abbe* též dutého válečku křišťálového, jehož osa souhlasí s osou krystallografickou. Váleček jest 10 *mm* vysoký a má vnitřní průměr 25 *mm*. Spočívá na desce křišťálové a kryje se rovněž deskou křišťálovou. Regulace ve výšce ovšem zde odpadává. Koefficient roztažnosti křišťálu dá se určiti s velkou přesností.

Interferenční přístroj tvoří prvou hlavní část celého apparátu. Druhá část jest vhodný přístroj oteplovací. Třetí pak jest pozorovací dalekohled s autokollimací, tak totiž zařízený, aby se jeho pole optické dalo osvětliti postranně umístěným zdrojem světla homogenního. Užívá se světla natriového, nebo raději světla Geisslerových trubic, naplněných vodíkem neb rtutí, čímž se obdrží několik tónů světla monochromatického. Jsou to tóny příslušející jasným čarám spektrálním:

H	$\lambda = 656{\cdot}3\ \mu\mu$	červená	(α)
H	$\lambda = 486{\cdot}1$ „	zelená	(β)
Hg	$\lambda = 577{\cdot}8$ „	žlutá	
Hg	$\lambda = 546{\cdot}1$ „	zelená	
Hg	$\lambda = 435{\cdot}8$ „	modrá.	

Obyčejně se volí k pozorování jen tóny barevné dva, na př. $H(\alpha)$ červená a Hg zelená. Dalekohled zařídí se vodorovně; paprsky světelné vedou se dvěma hranoly tak, aby pak ve směru svislém dopadaly na interferenční přístroj, umístěný v přístroji zahřívacím. Schematicky ukazuje úpravu apparátu obr. 23.; stolek a celé zařízení pozorovací jest kresleno v nárysu, vedle toho v půdorysu dalekohled pozorovací s postranním zdrojem světelným (trubičkou Geisslerovou); v úpravě této řadí se k nejdokonalejším a nejpřesnějším apparátům fysikálním.

*) Jeli λ_0 délka vlny ve vakuu, n exponent lomu vzduchu, jest $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ délka vlny ve vzduchu. Při tom stoupá $n - 1$ úměrně s hustotou vzduchu. Věc platí ovšem pro plyny vůbec.

§ 34. Příklady číselné.

Práce novější o změnách délkových účinkem teploty — a také mnohé starší — založeny jsou vesměs na vzorci kvadratickém

$$l = l_0 (1 + at + bt^2),$$

kterýž, jak již bylo řečeno, pro tělesa pevná úplně vystačí. Z materiálu pozorovacího pro určitý, konkretní případ počítají se konstanty a a b; těmito jest pak určen koefficient roztažnosti průměrný, na př. pro intervall tepelný 0^0 až t^0 dle vzorce

$$\beta = a + bt$$

a podobně koefficient pravý, pro teplotu t dle vzorce

$$\beta_t = a + 2bt.$$

V tabulkách udávají se buď konstanty a a b, nebo koefficient průměrný β obyčejně pro intervall 0^0 až 100^0 a vedle toho koefficient pravý obyčejně pro teplotu 18^0 (nebo 20^0), jež se pokládá za obvyklou teplotu laboratorní. Důležito jest, aby při konstantách a a b bylo udáno, v jakých mezích tepelných pozorování bylo konáno. Užiti výsledků pozorovacích značně přes tyto meze znamená *extrapolaci*, a tato jest vždy daleko méně bezpečnou než *interpolace*.

Jakožto příklad k tomu, co zde řečeno, buďtež uvedeny výsledky pozorování, jež v novější době o roztažnosti *platiny* provedli Benoit, Holborn a Day, Scheel. Teplota stanovena teploměrem vodíkovým.

Lineární roztažnost platiny.

Pozorovatel	a	b	β $0^0 \ldots 100^0$	β_{18}
	0·0000	0·000000	0·0000	0·0000
Benoit (1888)	08901	00121	09022	08945
Holborn a Day (1900)	08868	00132	09000	08915
Scheel (1903)	08806	00195	09001	08876

Jest zajímavo těchto výsledků si blíže povšimnouti. Shoda v číslech *a*, *b* mezi jednotlivými pozorovateli není právě nejlepší; různost jde až nad 1 procento v číslech *a*, jež jsou hlavními, v číslech pak *b*, jež mají význam korrekční, jeví se různost daleko větší. Avšak to vězí nejen v pozorování, nýbrž též v početním mechanismu. Kde je větší *a*, jest za to menší *b* a naopak. Tím se stává, že v průměrném koefficientu pro intervall $0^0 \ldots 100^0$ počítaném jest shoda daleko lepší; rozdíly jdou málo nad 0·2%, u obou novějších pozorování jest shoda téměř úplná. Také v koefficientech pravých jest shoda lepší. Různosti čísel *a* se kombinováním s čísly *b* poněkud umenšují.

Podobně jako pro platinu byly pro četné jiné látky odvozeny na základě pozorování vzorce pro roztažnost lineární*) v úpravě analogické. Pro účely obyčejné jest však pohodlnější a přehlednější, když se uvedou jen koefficienty průměrné β, na př. pro intervall obou základních bodů teploměrných $0^0 \ldots 100^0$. V tomto smyslu jest upravena následující tabulka, obsahující tyto koefficienty β v pořádku vzestupném pro obyčejné kovy**).

Koefficient roztažnosti lineární u kovů.

Kov	β $0^0 \ldots 100^0$	Kov	β $0^0 \ldots 100^0$
	0·0000		0·0000
Iridium . . .	067	Zlato	147
Rhodium . .	086	Měď	171
Platina . . .	090	Stříbro . . .	194
Antimon . .	105	Cín	230
Ocel	11	Magnesium .	23
Palladium . .	119	Aluminium .	242
Železo . . .	12	Olovo	290
Kobalt . . .	127	Zinek	297
Nikl . . .	135	Kadmium . .	316
Vismut . . .	137		

*) V tabulkách fysikálních, jež vydali 1905 Börnstein-Meyerhoffer, jsou výsledky takovýchto prací sestaveny na stránkách 206 a 207.

**) Viz F. Kohlrausch, Prakt. Physik, Tab. 11. 1905. Börnstein-Meyerhoffer, Physik. Tabellen. 1905.

Z důležitějších slitin budtež uvedeny:

Konstantan $\beta = 0{\cdot}00001521$
$60\ Cu + 40\ Ni$

Bronz fosforový (tvrdý) 1713
$97{\cdot}6\ Cu + 2{\cdot}2\ Sn + 0{\cdot}2\ Pb$

Bronz 1802
$81{\cdot}2\ Cu + 8{\cdot}6\ Zn + 9{\cdot}9\ Sn + 0{\cdot}2\ Pb$

Mosaz 1840
$73{\cdot}7\ Cu + 24{\cdot}2\ Zn + 1{\cdot}5\ Sn + 0{\cdot}6\ Pb$

Platina-Iridium 0883
$90\ Pt + 10\ Ir$

Roztažnost skla jest velmi různá dle jeho složení. Extremní hodnoty koefficientu β jsou zde

$$\beta = 0{\cdot}0000037 \text{ až } 0{\cdot}0000097.$$

Malou roztažnost má porculán, na př. Míšeňský

$$\beta = 0{\cdot}00000269,$$

podobně mramor

$$\beta = 0{\cdot}00000117.$$

Nejmenší dosud známou roztažnost jeví sklo křišťálové. V nádobách z čistého iridia dá se křemen roztaviti při teplotě od 1850° počínajíc. Žáru k tomu potřebného dociluje se ve výhni vodíko-kyslíkové, kde se spaluje vodík přímo v kyslíku, podobně jako se děje při světle Drummondském. Brasilské kusy křemene hodí se pro sklo křemenové nejlépe. Teplota měří se thermoelementem iridium-iridioruthenium. V tekutém stavu jest sklo toto velmi tuhé. Pro paprsky ultrafialové jest úplně propustné. Specifická jeho hmota jest $2{\cdot}2\ \frac{g}{cm^3}$ (Chappuis a Holborn). Koefficient roztažnosti jest 17kráte menší než u platiny a činí mezi 0° a 1000° (Holborn a Henning 1903)

$$\beta = 0{\cdot}00000054.$$

Baňky z tohoto materiálu lze rozpáliti do červeného žáru a pak vhoditi do studené vody, a neprasknou. Lze jich použíti i do 1330°; při 1500° začínají měknouti.

Budiž ke konci učiněna zajímavá poznámka následující. Položíme-li za základ lineární roztažnosti vzorec kvadratický

$$l = l_o\,(1 + at + bt^2),$$

jest koefficient pravý při teplotě t dán výrazem

$$\beta_t = a + 2bt.$$

Mathematicky stává se tento koefficient nullovým při teplotě

$$t^* = -\frac{a}{2b}.$$

Zdali tato vypočtená teplota má též fysikální smysl, nutno pro jednotlivé případy zvlášť vyšetřiti. Zpravidla připadá tato teplota do dalekých (negativních) hodnot, kam až extrapolaci nelze rozšířiti. Ale v některých případech vycházejí čísla fysikálně platná.

Tak nalezl *Fizeau* pro *diamant*

$$a = 0{\cdot}00000056243,\ b = 0{\cdot}0000000072385,$$

z čehož vypočítáme

$$t^* = -38{\cdot}8.$$

Podobně pro kysličník mědičnatý

$$a = -0{\cdot}00000009452,\ b = 0{\cdot}000000011531$$

z čehož vychází

$$t^* = +4{\cdot}1.$$

Z číselných hodnot a, b soudíme, že obě tyto látky, jež krystallisují v soustavě regulární, se roztahují velice nepatrně

Chlazením se smršťují až k teplotě t^*, při níž mají objem minimální a tudíž hustotu maximální. U kysličníku mědičnatého souhlasí tato teplota s tou, při níž také voda má objem minimální čili hustotu maximální, jak později vyložíme.

V nejnovější době studoval *K. Scheel**) roztažnost křemene (ve směru osy), platiny, palladia a křemenového skla při teplotě tekutého vzduchu, a odvodil příslušné formule. Jednu z nich, a to pro sklo křemenové, uvádíme; zní

$$l_t = l_0 (1 + 0{\cdot}217 \,.\, 10^{-6} \,.\, t + 0{\cdot}002379 \,.\, 10^{-6} \,.\, t^2).$$

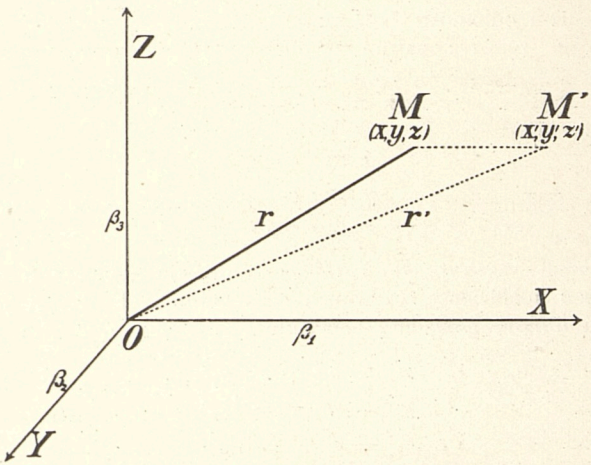
Z té vychází, že se sklo křemenové při zahřívání od — 190° do 16° neprodlužuje, nýbrž na každý metr délky o 0·041 *mm* stahuje. Křivka roztažnosti tohoto materiálu má tedy též minimum a to, jak z formule lze vypočísti, při — 46°. Baňka ze skla křemenového měla by tedy při této teplotě objem minimální.

---

*) K. Scheel, Verh. d. d. physik. Ges. 5, pag. 3. 1907.

§ 35. Pokračování. Tepelná anisotropie.

Látky dosud za příklad uvedené roztahují se ve všech směrech stejně; látky takové jsou thermicky *isotropní*, koefficient roztažnosti jest pro všechny směry *stejným*. Látky thermicky *anisotropní* jeví v různých směrech roztažnost různou, koefficient roztažnosti β jest dle *směru proměnlivým*. Po způsobu analytické geometrie určujeme každý takový směr OU úhly směrnými φ, ψ, χ, jež uzavírá se třemi základními směry OX, OY, OZ os souřadnicových (obr. 25.).



Obr. 25.
Roztažnost látek anisotropních.

Předpokládejme, že také u látek thermicky anisotropních lze pro *každý* směr OU vyjádřiti lineární roztažnost *stejným* zákonem

$$l = l_0(1 + \beta t),$$

při čemž jest jednostejno, zdali β znamená koefficient konstantní anebo průměrný, na př. pro relaci kvadratickou

$$\beta = a + bt.$$

Připustíme-li tento předpoklad, jehož smysl jest, že rovinné hraničné plochy tělesa zůstávají rovinnými i při zahřátí, pak lze lineární roztažnost tělesa ve všech směrech vystihnouti třemi koefficienty β_1, β_2, β_3, připadajícími do směrů oněch os souřadnicových OX, OY, OZ. Koefficient β pro směr libovolný OU

jest pak stanoven výrazem

$$\beta = \beta_1 \cos^2 \varphi + \beta_2 \cos^2 \psi + \beta_3 \cos^2 \chi,$$

kdež jsou φ, ψ, χ směrné úhly nahoře již vyznačené.

Vytkněme ve směru OU bod M, jehož souřadnice jsou x, y, z. Zahřátím tělesa z teploty nullové na t pošine se bod ten všeobecně ze směru OU poněkud málo stranou do polohy M', kteráž je určena souřadnicemi x', y', z'. Pak jest dle našeho předpokladu

$$x' = x(1 + \beta_1 t)$$
$$y' = y(1 + \beta_2 t)$$
$$z' = z(1 + \beta_3 t).$$

Zavedeme-li odlehlosti $OM = r$, $OM' = r'$, a máme-li na paměti, že bod M' jen velmi nepatrně ze směru OU se vyšine, můžeme psáti analogicky

$$r' = r(1 + \beta t).$$

Při tom jest

$$x = r \cos \varphi$$
$$y = r \cos \psi$$
$$z = r \cos \chi.$$

Povýšíme-li všechny tyto rovnice na druhou mocnost a máme-li na zřeteli, že jsou koefficienty roztažnosti čísla velmi malá, tak že jich čtverce lze téměř za nullové pokládati, obdržíme

$$x'^2 = x^2 + 2x^2\beta_1 t$$
$$y'^2 = y^2 + 2y^2\beta_2 t$$
$$z'^2 = z^2 + 2z^2\beta_3 t,$$

podobně

$$r'^2 = r^2 + 2r^2\beta t,$$

a konečně

$$x^2 = r^2 \cos^2 \varphi$$
$$y^2 = r^2 \cos^2 \psi$$
$$z^2 = r^2 \cos^2 \chi.$$

K tomu přistupují známé základní relace

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$
$$r'^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2$$
$$1 = \cos^2 \varphi + \cos^2 \psi + \cos^2 \chi.$$

Vzhledem k těmto rovnicím obdržíme, sečtouce výrazy pro x'^2, y'^2, z'^2,

$$r'^2 = r^2 + 2r^2 t(\beta_1 \cos^2 \varphi + \beta_2 \cos^2 \psi + \beta_3 \cos^2 \chi),$$

a když s tímto výrazem srovnáme hořejší výraz pro r'^2, obdržíme

$$\beta = \beta_1 \cos^2 \varphi + \beta_2 \cos^2 \psi + \beta_3 \cos^2 \chi,$$

tedy relaci nahoře uvedenou.

Jednodušeji a rychleji odvodíme tuto rovnici počtem differenciálním. Jest totiž

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$

z čehož differenciací

$$rdr = xdx + ydy + zdz.$$

Zavedouce sem za dx, dy, dz malé, oteplením vznikající přírůstky $x' - x$, $y' - y$, $z' - z$ a podobně za dr přírůstek $r' - r$ obdržíme:

$$\begin{aligned} xdx &= x \,.\, x\beta_1 t = r^2 \cos^2\varphi \,.\, \beta_1 t \\ ydy &= y \,.\, y\beta_2 t = r^2 \cos^2\psi \,.\, \beta_2 t \\ zdz &= z \,.\, z\beta_3 t = r^2 \cos^2\chi \,.\, \beta_3 t, \end{aligned}$$

a podobně

$$r \,.\, dr = r \,.\, r\beta t = r^2 \,.\, \beta t.$$

Dosazením obdržíme, vynechávajíce společný faktor r^2 a t, ihned

$$\beta = \beta_1 \cos^2\varphi + \beta_2 \cos^2\psi + \beta_3 \cos^2\chi$$

jako nahoře.

Užijme relace, kterou se koefficient β v jakémkoli směru OU stanoví, pro tři na sobě kolmé směry OU', OU'' a OU'''. Zavedouce souhlasná označení obdržíme:

$$\begin{aligned} \beta' &= \beta_1 \cos^2\varphi' + \beta_2 \cos^2\psi' + \beta_3 \cos^2\chi' \\ \beta'' &= \beta_1 \cos^2\varphi'' + \beta_2 \cos^2\psi'' + \beta_3 \cos^2\chi'' \\ \beta''' &= \beta_1 \cos^2\varphi''' + \beta_2 \cos^2\psi''' + \beta_3 \cos^2\chi'''. \end{aligned}$$

Při tom jest

$$\begin{aligned} \cos^2\varphi' + \cos^2\varphi'' + \cos^2\varphi''' &= 1 \\ \cos^2\psi' + \cos^2\psi'' + \cos^2\psi''' &= 1 \\ \cos^2\chi' + \cos^2\chi'' + \cos^2\chi''' &= 1. \end{aligned}$$

Vzhledem k těmto rovnicím vychází ihned

$$\beta' + \beta'' + \beta''' = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3.$$

Součet koefficientů roztažnosti pro jakékoliv tři na sobě kolmé směry jest tudíž konstantním. Dle § 29. jest tímto součtem stanoven koefficient roztažnosti objemový α.

Látkami tepelně anisotropními jsou všeobecně *krystally*. U těchto vynikají tři na sobě kolmé směry jakožto *hlavní*; jsou to ty, ve kterých molekuly při zahřívání setrvávají, nevybočujíce stranou. Právě tyto směry, jež také opticky jakožto základní se vyznačují, jest obyčejem voliti za osy souřadnicové OX, OY, OZ. Koefficienty β_1, β_2, β_3 do těchto směrů připadající zovou se pak *hlavními*.

Ze všech možných směrů OU vytkněme zvlášť ten, jenž s osami OX, OY, OZ uzavírá úhly stejné, t. j. pro který platí

$$\varphi = \psi = \chi.$$

Dle relace

$$\cos^2 \varphi + \cos^2 \psi + \cos^2 \chi = 1$$

vychází

$$\cos^2 \varphi = \cos^2 \psi = \cos^2 \chi = \frac{1}{3}.$$

Z toho vypočítá se hodnota společná

$$\varphi = \psi = \chi = 54^0 44{\cdot}2'.$$

Koefficient β^* do tohoto směru připadající jest pak dán výrazem

$$\beta^* = \frac{1}{3}(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3)$$

čili

$$\beta^* = \frac{1}{3}\alpha.$$

Nazývá se koefficientem *středním* (Fizeau). Vztah mezi tímto lineárním koefficientem β^* a objemovým koefficientem α jest tedy týž jako u těles thermicky isotropních.

Zkušenosti u krystallů učiněné ukázaly, že některý z koefficientů hlavních může někdy býti negativním, t. j. že v příslušném směru nastává kontrakce. Tím jest dána možnost, že by střední koefficient β^* byl nullovým anebo i negativním, t. j. že by objem krystallu při zahřívání buď se neměnil anebo dokonce se umenšoval. Případy takové jsou sice velmi vzácné, ale přece některé se vyskytují, jakož níže uvedeme. Za to však existují v krystallu takovéto směry, pro které příslušný koefficient lineární β jest nullovým. Směry tyto, vedeme-li je od začátku souřadnic, tvoří ve svém úhrnu kuželovou plochu, kteráž jest analyticky určena rovnicí

$$\beta_1 \cos^2 \varphi + \beta_2 \cos^2 \psi + \beta_3 \cos^2 \chi = 0.$$

Proužek krystallu v tomto směru vyříznutý měl by délku na teplotě nezávislou.

Výklady dosavadní platí pro krystally všech soustav. Opticky i thermicky roztřiďují se krystally na *isotropní*, soustavy krychlové, a *anisotropní*, soustav ostatních; tyto pak jsou opticky i thermicky buď *jednoosé* nebo *dvojosé*.

U krystallů jednoosých nastává zjednodušení v tom smyslu, že máme jen dva koefficienty hlavní, jeden β_1 ve směru osy,

druhý $\beta_2 = \beta_3$ ve směrech k ose kolmých. Koefficient střední jest pak

$$\beta^* = \frac{1}{3}\alpha = \frac{1}{3}(\beta_1 + 2\beta_2).$$

Koefficient β ve směru libovolném OU, který s osou svírá úhel φ, jest dán výrazem

$$\beta = \beta_1 \cos^2\varphi + \beta_2 \sin^2\varphi.$$

Je-li jeden z obou hlavních koefficientů negativním, jest β nullou pro směry φ určené rovnicí

$$tg\,\varphi = \sqrt{-\frac{\beta_1}{\beta_2}}.$$

Tyto směry, od bodu O vedené, tvoří plášť kruhového kužele, jehož osou jest osa krystallu.

Thermickou anisotropii krystallů objevil *Mitscherlich* *) (1824). Měře úhly krystallové dvojlomného vápence, konstatoval, že již zvýšením teploty o 3° úhly se zmenšily o 30″. Z výsledků takových soudil, že roztažnost tohoto jednoosého krystallu jest větší ve směru osy než kolmo k ose; výpočet pak ukázal, že kolmo k ose nastává dokonce kontrakce, tedy že koefficient příslušný jest negativní.

Číselně vyšlo:

$$\beta_1 = 0{\cdot}0000293, \qquad \beta_2 = -0{\cdot}00000487,$$
$$\alpha = 0{\cdot}0000196.$$

Mitscherlich rozšířil svá měření také na některé krystally jiných soustav, a odvodil věty o krystallech isotropních (soustavy regulární), thermicky jednoosých a dvojosých, jak v předeslaném výkladu byly uvedeny. V pokusech pokračoval *Pfaff* **) (1858 a 1859), jenž proměřil značný počet krystallů. Četná a velmi přesná měření provedl svým na interferenci spočívajícím přístrojem (§ 33.) *Fizeau* (1866), jenž při výpočtu položil za základ vzorec kvadratický

$$l = l_0(1 + at + bt^2)$$

a určil

$$\beta = a + bt,$$

pro hlavní směry thermické roztažnosti. V nové době vykonali zdokonaleným přístrojem Fizeau-ovým velmi přesná měření *Benoit*, *Scheel* a j.

---

*) *Eilhard Mitscherlich* (1794—1863), professor chemie na universitě Berlínské, původně orientalista. Příslušná pojednání vyšla v Rozpravách akademie Berlínské a v Annalech Poggendorffových, v letech 1824, 1825 a 1827.

**) *Friedrich Pfaff* (1825—1886), professor geologie v Erlangách. Studoval též v Praze. Práce jeho o tomto předmětu jsou uveřejněny v Pogg. Annalech, svazek 104 a 107, roku 1858 a 1859.

Za příklad uveďme především výsledky pro křišťál a dvojlomný vápenec, tyto repraesentanty jednoosých krystallů opticky positivních a negativních. *Benoit* nalezl pro křišťál

$$\beta_1 = 0{\cdot}000007161 + 0{\cdot}0000000081\ t$$
$$\beta_2 = 0{\cdot}000013255 + 0{\cdot}0000000116\ t$$

a pro vápenec

$$\beta_1 = 0{\cdot}000025135 + 0{\cdot}0000000118\ t$$
$$\beta_2 = -\ 0{\cdot}000005578 + 0{\cdot}0000000014\ t.$$

Teplota t vztahuje se na teploměr vodíkový. Ve směru osy roztahuje se tedy křišťál méně, vápenec pak více ve směrech k ose kolmých. Jinak jest pozoruhodnou malá roztažnost křišťálu a dosti značná vápence.

Zajímavý příklad podávají krystally jodidu stříbrnatého, jenž krystallisuje v soustavě hexagonální. Pro teplotu 40° nalezl *Fizeau*

$$\beta_1 = -\ 0{\cdot}00000397$$
$$\beta_2 = +\ 0{\cdot}00000065,$$

z čehož pro kubický koefficient plyne

$$\alpha = \beta_1 + 2\beta_2 = -\ 0{\cdot}00000267.$$

Krystally tyto se tudíž zahřátím stahují, ochlazením se jich objem zvětšuje. *Fizeau* usoudil dle změny koefficientu teplotou, že by při teplotě as — 60° jich objem byl maximální, hustota minimální.

Zajímavý případ thermické anisotropie podává kaučuk po délce své napiatý; oteplením, jak *Joule* první pozoroval, se podél stahuje, napříč roztahuje. Kaučuková trubice, závažím zatížená, se stáhne, když se oteplí proudem vodní páry trubicí vedené. Koefficient kontrakce roste s napětím. Celkově se však oteplením objem zvětšuje.

Jiný příklad thermické anisotropie ukazuje dřevo, jež zpravidla, jak *Villari* nalezl, napříč se značně více, 5 až 20kráte oteplením více roztahuje než podél.

§ 36. Jak se užívá koefficientu roztažnosti.

1. *Měřítka.* Jemné měřítko, přesným účelům vědeckým sloužící, udává jednotky délkové správně jen při určité teplotě t_0, kteráž jest jeho normální. Pracujeme-li při teplotě t na př. vyšší, má každá jednotka měřítková délku

$$1 + \beta\,[t - t_0]$$

a když jich — stanovíce odlehlost délkovou dvou bodů — odečteme l, jest skutečná odlehlost

$$l\,(1 + \beta\,[t - t_o])$$

čili

$$l + l\beta\,[t - t_o].$$

Dlužno tedy k odečtení připojiti korrekci $l\beta\,[t - t_o]$. Obyčejně bývá $t_o = 0$; měřítka na př. na kathetometrech, komparatorech, anebo normální metry bývají správné při teplotě nullové.

Korrekce nahoře udaná může při větších rozdílech tepelných býti dosti značnou. Je-li měřítko stříbrné, jest $\beta = 0{\cdot}000019$, tedy na př. pro $t = 30^0$, $\beta t = 0{\cdot}00057$, t. j. $0{\cdot}06\%$, což na délku jednoho metru činí $0{\cdot}6\ mm$.

Stříbro hodí se pro jemná měřítka velice dobře; jest měkké, dá se dokonale hladiti a na jeho bílé půdě vystupují tmavé jemné čárky i při mikroskopickém odčítání velice zřetelně, zvláště když se užije šikmé clonky z jemného bílého papíru k odstranění lesku. Stříbrné proužky zapouštějí se do mosazi; tato kombinace kovů chová se thermicky jednotně, poněvadž koefficienty pro oba kovy mohou při vhodné volbě mosazi býti zcela stejné.

Materiálem ovšem daleko dokonalejším jest slitina platino-iridiová ($90\%\ Pt + 10\%\ Ir$), kteréž však pro její velkou cenu lze užívati jen pro měřítka základní, jak je mají ústavy metronomické *). Pro takový normální prototyp metrový № 15, jenž připadl Rakousku, udává se jeho délka při teplotě t (teploměru vodíkového) vzorcem

$$1\,m + 0{\cdot}9^{\mu} + 8{\cdot}655^{\mu}\,t + 0{\cdot}00100^{\mu}\,t^2 \pm 0{\cdot}2^{\mu},$$

kdež značí μ tisícinu millimetru (mikron); $+\,0{\cdot}9$ jest stálá redukce na mètre des archives, $\pm\,0{\cdot}2$ pravděpodobná chyba srovnání obou.

Jakožto další příklad může sloužiti redukce, kterou se pozorování barometrická přepočítávají z teploty t na teplotu 0^0. Při této redukci **) přihlíží se k objemové roztažnosti rtuti, ale také k délkové roztažnosti měřítka.

2. *Nádoby kalibrované.* Co bylo řečeno o měřítkách ve smyslu délkovém, platí též o nádobách kalibrovaných ve smyslu objemovém. Normální jejich teplotou t_o bývá 0^0, ale také 15^0. Při teplotě t značí každá odečtená jednotka objemová vlastně objem

$$1 + \alpha\,[t - t_o];$$

když se tedy při teplotě t odečte objem v, jest skutečný objem

$$v\,(1 + \alpha\,[t - t_o]) = v + v\alpha\,[t - t_o],$$

*) Srovnej Mechaniku, § 18, pag. 26, 1901.

**) Mechanika, § 338, pag. 513, 1905.

tudíž korrekce odečtení $+ v\alpha\,[t - t_0]$. Zpravidla bývají kalibrované nádoby, mensury, byretty, pipetty a t. d. skleněné. Koefficient objemový α skla jest však dle složení skla dosti různý; určuje se pomocí rtuti způsobem, o němž níže pojednáme. Průměrná jeho hodnota jest

$$\alpha = \frac{1}{40000},$$

kteráž, není-li nic určitějšího známo, brává se za základ korrekce.

Dle toho nádoba kalibrovaná, při 15^0 správná, má při 35^0 objem $1 + \frac{20}{40000}$, tedy větší o $\frac{1}{20}\%$. Při 1000 cm^3 činí toto zvětšení 0·5 cm^3.

Velmi nepatrně mění se objem nádob ze skla křišťálového. Koefficient roztažnosti jest tu

$$\alpha = 0{\cdot}0000015.$$

V příkladě hořejším zvětšil by se objem takové nádoby od 15^0 do 35^0 na

$$1 + 0{\cdot}00003,$$

tedy o 0·003%. Při 1000 cm^3 činilo by toto zvětšení jen 0·03, cm^3 tedy 13kráte méně než když jest nádoba skleněnou.

3. *Zkouška nádob kalibrovaných.* Aby se zjistila správnost kalibrace, naplní se nádoba až po čárku označující určitý objem V kapalinou, jejížto specifická hmota s při každé teplotě t jest známa. Obyčejně se užívá vody nebo rtuti. Budiž M váha kapaliny netto, jak se obdrží vážením (na vahách rovnoramenných) ve vzduchu. Pak jest její váha absolutní t. j. na vakuum redukovaná (vlastně hmota)

$$\text{jednak } Vs, \text{ jednak } M + kM,$$

kdež značí k redukční faktor na vakuum*). Je-li σ specifická hmota vzduchu, δ specifická hmota závaží, jest

$$k = \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{\delta}\right)\sigma.$$

Máme tedy rovnici

$$Vs = M + kM,$$

z níž vychází

$$V = \frac{M + kM}{s}.$$

---

*) Mechanika, § 304, pag. 454, 1901.

Pro výpočet koefficientu k přijímají se hodnoty číselné

$$\delta = 8{\cdot}4 \frac{g}{cm^3}, \quad \sigma = 0{\cdot}00120 \frac{g}{cm^3}.$$

Užívá-li se tedy rtuti, na př. $t = 18^0$, jest

$$s = 13{\cdot}552, \quad k = -0{\cdot}000054.$$

Užívá-li se vody, což u velkých nádob jest pravidlem, lze k zjednodušení počtu použíti okolnosti, že specifická hmota vody s jest téměř $= 1$, tak že rozdíl $1 - s$ jest číslo velmi malé, právě tak jako k. Pak lze přibližně psáti:

$$\frac{V}{M} = \frac{1+k}{1-(1-s)} \doteq (1+k)[1+(1-s)]$$

$$\doteq 1 + k + (1-s) \doteq 1 + \varrho,$$

čímž nabýváme formy pro praxi pohodlné

$$V = M + \varrho M.$$

Koefficient k má pro $s = 1$ hodnotu*)

$$k = 0{\cdot}00106,$$

tak že jest

$$\varrho = 1{\cdot}00106 - s.$$

Tak jest na př.

pro t	$= 10^0$	15^0	20^0	25^0
s	$= 0{\cdot}99973$	$0{\cdot}99913$	$0{\cdot}99824$	$0{\cdot}99707$
ϱ	$= 0{\cdot}00133$	$0{\cdot}00193$	$0{\cdot}00282$	$0{\cdot}00399$.

Na každých 1000 g, jež vážením ve vzduchu pro M nalezneme, objem V obnáší 1000 cm^3 a korrekci, jež při teplotě 10^0, 15^0, 20^0, 25^0 činí okrouhle 1·3, 1·9, 2·8, 4·0 cm^3. Nádoba má tedy při těchto teplotách objem 1001·3, 1001·9, 1002·8, 1004·0 cm^3.

Mnohdy žádá se, aby bylo stanoveno, jaký objem má ta neb ona kalibrovaná nádoba při určité, normální své teplotě, na př. 18^0. Pak dlužno výsledek V měření při teplotě t pomocí koefficientu roztažnosti α ještě na tuto normální teplotu přepočítati.

4. *Kompensace kyvadel.* Tyč obyčejného kyvadla fysického prodlužuje se teplem, redukovaná délka l kyvadla a tím i doba kyvu roste. Mají tudíž variace teploty t na pravidelný chod hodin účinek rušivý.

*) Viz tabulku v Mechanice, pag. 456. Mění-li se s, mění se ovšem též k, ale velmi nepatrně. Jak se s mění teplotou, ukazuje tabulka pag. 459.

Jest poučno číselně se orientovati o tom, jak značný tento účinek teploty může býti. Pro dobu kyvu T_0 a T při teplotě 0^0 a t máme relativně

$$\frac{T}{T_0} = \sqrt{\frac{l}{l_0}} = \sqrt{1 + \beta t},$$

tudíž pro frekvenci N_0 a N v době libovolné relativně

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{\sqrt{1 + \beta t}}.$$

Počítáme-li frekvenci na jeden den, abychom obdrželi ihned denní chod hodin teplotou pozměněný, položíme

$$N_0 = 86400,$$
$$N = \frac{86400}{\sqrt{1 + \beta t}}.$$

Pro kyvadlovou tyč ocelovou a teplotu na př. 25^0 obdržíme:

$$\beta = 0{\cdot}000010, \qquad t = 25^0, \qquad N = 86400 - 10{\cdot}8.$$

Pro kyvadlovou tyč mosaznou a teplotu 25^0 podobně:

$$\beta = 0{\cdot}000018, \qquad t = 25^0, \qquad N = 86400 - 19{\cdot}4.$$

Na 1^0 změny teploty připadá tudíž změna denního chodu hodin okrouhle 0·4 sek. pro tyč ocelovou, 0·8 sek. pro tyč mosaznou. Změna jest tudíž dosti značnou; hodiny jsou oproti změnám teploty přístrojem dosti citlivým. Mohli bychom celou otázku obrátiti. Ze změny denního chodu hodin mohli bychom — u hodin dokonalého jinak mechanismu — souditi na změny teploty a to průměrné za celý den; a tato průměrná teplota byla by z denního chodu hodin vypočtena daleko spolehlivěji, než, jak se obyčejně děje, z časově aequidistantních pozorování teploměrných. U chronometrů nekompensovaných jest účinek teploty ještě větší. U mosazných vahadel chronometrů činí $+10$ až $+12$ sek. za den na 1^0 zvýšené teploty. Zde tedy chronometr jakožto »integrator« temperaturní udává denním chodem průměrnou teplotu denní ještě značně citlivěji.

Kompensaci kyvadel, kterou se účinek tepelný odstraňuje anebo aspoň značně seslabuje, udal *Harrison**) svým kyvadlem mřížkovým z roku 1725. Jest to kombinace tyčí ze dvou kovů různé roztažnosti, z nichž tyče hlavní se roztahují směrem dolů, tyče kompensující směrem nahoru, při čemž jich délka jest tak volena, aby střed kyvu málo jen vzdálený od těžiště kyvadlové čočky zůstával od osy v odlehlosti stálé. Původní kyvadlo

*) *John Harrison*, hodinář londýnský (1693—1776), vynálezce chronometru („time-keeper", jak stroj tento původně nazval). Za poslední velmi dokonalý stroj z roku 1761 obdržel velkou část ceny 20000 Lstrl., kterou anglický parlament stanovil na nejlepší způsob určovati zeměpisnou délku na moři.

Harrisonovo mělo 5 tyčí železných, 4 kompensující mosazné. Stačí však také kombinace jednodušší. Obr. 26. znázorňuje kyvadlo mřížkové, kteréž má 3 tyče železné a 2 kompensující zinkové, anebo, lépe vyjádřeno, jednu (dvojitou) tyč železnou A, kompensující (dvojitou) tyč zinkovou B a tyč železnou A', kteráž nese čočku. Spojení tyčí příčkami jest provedeno způsobem z obrazce patrným. Při teplotě t mají tyto tyče délku

$$A + A' = (A_0 + A'_0)(1 + at)$$
$$B = B_0 (1 + bt).$$

Žádá se, aby přírůstky délkové tyčí hlavních a kompensujících byly stejné. To vede k podmínce

$$a(A_0 + A'_0) = bB_0,$$

kdež postačí místo délek při teplotě nullové bráti délky při teplotě obyčejné, tedy psáti

$$a(A + A') = bB.$$

Tím obdržíme podmínku

$$\frac{A + A'}{B} = \frac{b}{a}$$

a podobně pro případ všeobecný, o větším počtu tyčí,

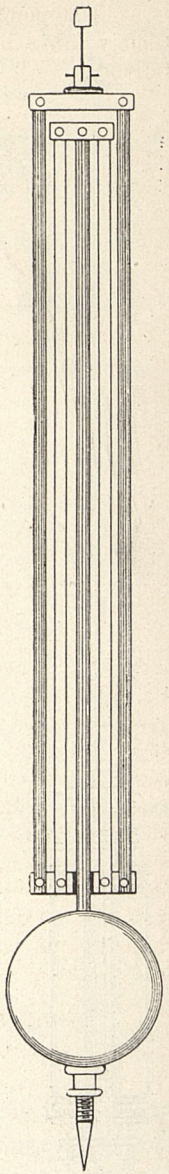
$$\frac{A + A' + A'' + \ldots}{B + B' + \ldots} = \frac{b}{a}.$$

Pro železo a zinek jest

$$a = 0{\cdot}000011, \quad b = 0{\cdot}0000286, \quad \frac{b}{a} = 2{\cdot}6,$$

železné tyče mají tedy míti délku něco více než dvojnásobnou, čemuž lze vyhověti dle kombinace v obr. 26. znázorněné. Pro železo a mosaz jest

$$a = 0{\cdot}000011, \quad b = 0{\cdot}000018, \quad \frac{b}{a} = 1{\cdot}64,$$



Obr. 26.
Kyvadlo mřížkové.

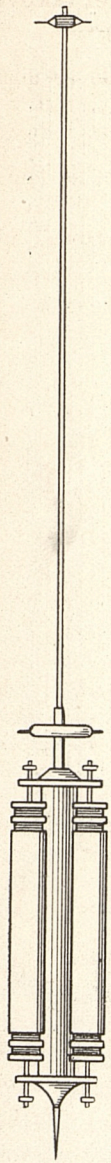
délka tyčí železných a mosazných jest zde v poměru přibližně 3 : 2, čemuž lze vyhověti dle kombinace nejblíže následující, kde

jest dvojtyč železná, pak kompensující dvojtyč mosazná, opět dvojtyč železná, opět kompensující dvojtyč mosazná a konečně tyč železná, která nese čočku kyvadla. Jinou volbu kovů navrhuje *V. Hoser* *), totiž ocel a aluminium, pro kterou jest, jak udává

$$\frac{b}{a} = 2{\cdot}0313,$$

tak že lze užíti jednodušší kombinace prvé.

Kyvadla mřížková mají tu vadu, že se na délkách tyčí, jakmile jednou kyvadlo jest zhotoveno, nedá ničeho dodatečně měniti. Proto také jest nutno, aby se průměrné koefficienty a, b pro tepelné intervally v našich meteorologických poměrech možné, tedy v observatořích exponovaných -25^0 až $+35^0$, přímo stanovily a to pro ty určité tyče, jichž k vypracování kyvadla se má užíti. Nestačilo by, aby se tyto koefficienty prostě z nějakých tabulek vypsaly, aspoň ne, jde-li o přesné účely vědecké.



Obr. 27.
Kyvadlo rtuťové.

Možnost dodatečné korrekce podává *kompensované kyvadlo Grahamovo* (1726) **). Hlavní kyvadlová tyč jest ocelová, na místě obvyklé kyvadlové čočky nese válcovou nádobu obyčejně skleněnou (nebo též ocelovou), do níž se naleje rtuti. Při stoupání teploty má roztahování ocelové tyče směrem dolů býti kompensováno roztahováním rtuti směrem nahoru, tak aby redukovaná délka kyvadla se neměnila. Rozměry kyvadla, jakož i zejména množství a výška rtuti, dají se předběžně stanoviti počtem ***), dodatečně pak jest možná korrekce jednak posouváním nádoby skleněné, jednak přiléváním neb ubíráním rtuti. Místo jedné nádoby o velikém průřezu lze lépe

*) V. Hoser, Beiblätter 21, pag. 684, 1897.

**) *George Graham*, hodinář a mechanik v Londýně (1675—1751), pracoval mnohé praecisní nástroje pro hvězdárnu Greenwichskou.

***) Viz Zenger-Čecháč, Mechanika, pag. 61, 1883, kdež o těchto otázkách jest pojednáno obšírněji.

voliti dvě anebo i čtyři o průřezu malém, čímž se spíše zamezí retardování ve změnách teploty. Obr. 27. ukazuje model takového kyvadla se čtyřmi nádobami z hvězdárny Lickovy *).

K rychlé orientaci o tom, jaké rozměry pro rtuťové kyvadlo sekundové dlužno voliti, stačí počet následující. Tyč ocelová má délku l, rtuť v nádobě výšku h. Střed kyvů jest velmi přibližně **) v těžišti rtuti, tedy v odlehlosti od osy $l - \frac{h}{2}$. Vzroste-li teplota o t stupňů, změní se tato odlehlost o $\left(l - \frac{h}{2}\right)\beta t$, kdež jest β koefficient délkové roztažnosti oceli. Současně vystoupí však těžiště rtuti o $\frac{h}{2}\alpha t$, kdež jest α koefficient objemové roztažnosti rtuti. Má tudíž býti

$$\left(l - \frac{h}{2}\right)\beta t = \frac{h}{2}\alpha t,$$

z čehož

$$\frac{h}{l} = 2\,\frac{\beta}{\alpha + \beta}.$$

Číselně jest

$$\beta = 0{\cdot}000011,$$
$$\alpha = 0{\cdot}000182,$$

$$\frac{h}{l} = \frac{22}{193} \text{ přibližně } = \frac{1}{9}.$$

Redukovaná délka kyvadla sekundového jest velmi přibližně 1 metr, tedy v centimetrech

$$l - \frac{h}{2} = 100\ cm.$$

Z posledních dvou rovnic vypočteme

$$h = 12\ cm, \qquad l = 106\ cm.$$

Čísla tato mají jen význam *orientační*, aby bylo viděti, v jakém asi poměru jest výška rtuti k celé délce kyvadla.

Vadou všech těchto kyvadel kompensovaných jest, že tyče různého materiálu, tudíž různé vodivosti a kapacity tepelné, nesledují eventuální náhlejší změny teploty současně, zejména,

*) Na hoře Mount Hamilton (1283 *m*) ve státu (nikoli poloostrově) Kalifornii blíže San Francisca (j. v.); založil ji James Lick (1796—1876) roku 1874. Ve výkresu kyvadla jsou ovšem viděti jen nádoby dvě. Závěs jest kreslen tak, jak ho vidí pozorovatel v rovině kývání, která tedy jest kolmá k rovině nákresné.

**) Válec pro rtuť mívá průměr značnější, tak že hmota rtuti převládá.

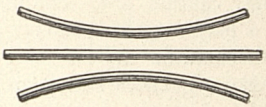
mají-li značnější průřez. Proto navrhuje *V. Hoser* (l. c.), aby místo massivních tyčí se užívalo kovových trubic. U kyvadla rtuťového bývá retardace rtuti proti kovové tyči dosti značná. Jest z toho viděti, že kompensace vystačí jen při změnách teploty nenáhlých. V novější době užívá se pro kyvadla též zvláštní tak zvané niklové oceli, jejíž roztažnost jest tak malá, že se délka téměř nemění; odtud jméno „invar“ (invariabilis), kteréž pro tuto zvláštní slitinu bylo voleno.

Chod hodin závisí též na tlaku vzduchu; když stoupá, stává se vzduch hustším, klade pohybu kyvadla větší odpor, hodiny retardují; udává se retardace asi o 0·1 *sec* denně, když tlak stoupl o 1 *cm Hg* 0°. Kompensace je zde možná rtuťovými manometry po způsobu barometrů dvojramenných upravenými; rtuť při větším tlaku stoupá v ramenu zataveném a klesá v otevřeném, čímž střed kývání se pošinuje výše, t. j. kyvadlo se zkracuje, tak že kývá rychleji. Trubičky kompensačních manometrů (obyčejně dvou souměrně umístěných) mají kalibr malý, asi 2 až 3 *mm* v průměru. Počtem lze napřed kompensaci vypočísti, ale definitivní regulaci dlužno přece jen empiricky zakončiti; věc se komplikuje tím, že kyvadlo jisté množství vzduchu s sebou jako vleče a udržuje v pohybu.

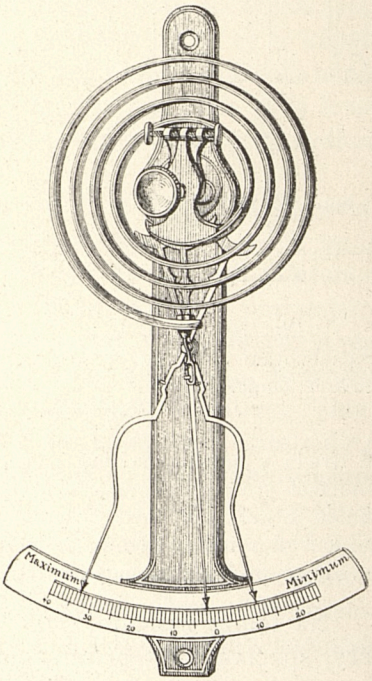
V nejnovější době zkoušel *Dr. Frt. Köhler* v obšírné práci, zdali zemský magnetismus nejeví účinek na hodiny, jichž kyvadlo jest z onoho (výše jmenovaného) invaru. Dochází závěrku: Změna intensity zemského magnetismu nemá patrného vlivu na dobu kyvu kyvadel užívaných nyní k relativnímu měření tíže a dá se k tomuto měření užívati kyvadel z niklové oceli. Viz Věstník král. č. Spol. nauk, třída mathem.-přírod., 1906.

5. *Teploměry kovové.* Když při teplotě *t* snýtujeme nebo spájíme dva tenké rovné proužky různých kovů v proužek jediný, a když jej pak zahříváme, zůstává rovným, mají-li oba kovy *týž* koefficient roztažnosti, jako na př. stříbro a mosaz; pakli mají *různý* koefficient roztažnosti, jako na př. železo a mosaz, nebo železo a zinek a pod., kroutí se proužek při zahřívání a to tak, že kov o roztažnosti větší zůstává při zahřívání na straně konvexní (obr. 28. nahoře), při ochlazování na straně konkavní (obr. 28. dole). Stočí-li se takový dvojproužek ve spirálu, jejíž jeden konec se upevní, pak při změnách teploty pozorujeme, jak se spirála svinuje neb rozvinuje, a jak se následkem toho druhý volný konec spirály pošinuje. Toto pošinování lze přenésti na ručičku, jež se pohybuje podél stupnice rozdělené empiricky na stupně teploměrné. Tak vzniká

teploměr kovový. Existuje několik modelů. Jednoduchý a přehledný jest teploměr, který konstruovali *Hermann* a *Pfister* v Bernu (obr. 29.), a který má tu výhodu, že se ručičkami volně s obou stran na pohyblivé rameno doléhajícími stanoví ještě také extrémy temperaturní, t. j. maximum a minimum teploty za určitý intervall časový, na př. za jeden den. Jak se takového teploměru dá užíti k elektrickému signalisování extrémů temperaturních napřed stanovených, mezi nimiž se má teplota v nějakém prostoru udržovati, objasňuje dostatečně obr. 30. Pohybem volného konce teploměru kovového vznikají kontakty, když teplota buď značně klesne neb značně vystoupí, tím se uzavře galvanický proud, kterým se uvede v činnost příslušný signálový zvonek.



Obr. 28.
Deformace teplem.

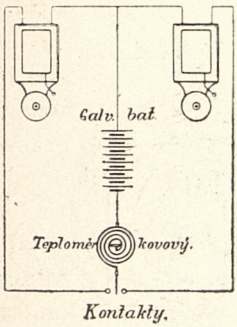


Obr. 29.
Teploměr kovový.

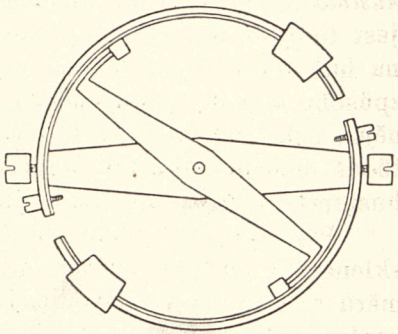
Teploměrů kovových užívá se, kde jde o přesné účely, dnes již málo. Vadou jejich jest jakási nehybnost, která způsobuje, že nereagují také na rychlejší změny teploty; teploměry kovové vždycky více méně retardují. Na hvězdárně Pražské byl roku 1871 na místě dřívějšího *Kreilova* thermografu postaven kovový thermograf *Hippův* s registrací elektrickou, kterýž pro tehdejší dobu znamenal velký pokrok. Záznamy jeho redukovaly se vždy dle přímých, současných odečtení na teploměru rtuťovém, v jeho blízkosti postaveném; při tom bylo lze onu retardaci častěji zjistiti *). Od roku 1901 není již ve funkci, ustoupiv thermografu *Richard frères* v Paříži, jenž spolehlivostí se mu vyrovnává a jednoduchostí úpravy ho předčí, zejména tím, že neužívá proudu elektrického a neruší tím blízké přístroje magnetické. Lépe hodí se teploměry kovové k zjištění *extrémů*

*) V letech 1872—1875 prováděl také autor redukci tohoto přístroje.

temperaturních. Tak udává *L. Pfaundler*, že zkoušel kovové teploměry lékařské, určené k pozorování teploty lidského těla zejména ve stavu horečném a že je shledal býti správnými a spolehlivými. Ale podotýká, že značnější jich cena brání většímu rozšíření. Že teploměry kovové zvláštní úpravy mohou také býti i proti náhlejším změnám teploty citlivými, ukázal *Breguet*. Spirála jeho teploměru skládá se z jemných proužků stříbrných, zlatých a platinových; proužky jsou spájeny, zlatý uprostřed mezi stříbrným, jenž se roztahuje nejvíce, a mezi platinovým, jenž se roztahuje nejméně. Z proužků s počátku silnějších se válcováním vytvoří velmi slabé. Teploměr byl zařízen též jako indikator proudu galvanického; neboť proudem vzniká zahřátí spirály, kteráž se následkem toho rozvine a tak ručičku nad stup-



Obr. 30.
Signalisování určitých extrémů temperaturních.



Obr. 31.
Airy-ho model kompensovaného vahadla u chronometrů.

nicí uvede v pohyb. Za dnů našich užívá se tohoto tepelného účinku též k indikaci proudů, zejména střídavých, ale proud se vede nikoli takovouto spirálou z několika kovů složenou, nýbrž prostě drátem platinovým nebo platino-iridiovým; oteplením se drát poněkud prodlouží, a toto prodloužení převádí se příčným napiatým drátkem přímo na ukazovatele.

Na témže základu, jako měření teploty kovovými teploměry, spočívá též tepelná kompensace na vahadle chronometrů. K ramenu vahadla (obr. 31.) jsou po obou stranách upevněny dva kruhové pásky složené z oceli (uvnitř) a mosazi (vně); na svých koncích nesou pásky tyto malá pošinovatelná závažíčka. Účelem celého zařízení jest, aby při stoupání teploty moment setrvačnosti celku se neměnil; vahadlo se roztahuje, jeho moment stoupá, ale současně svinují se poněkud ony pásky, čímž zase moment klesá; oba účinky mají se kompensovati. Vyrabitelé chronometrů mají své modely již empiricky vyzkoušené. V obr. 31. jest znázorněn model Airyho; má dvojí můstek, jeden hlavní,

pevný, druhý pomocný, otáčivý; tímto lze malá závažíčka na obvodu vahadla souměrně pošinovati a tak kompensaci hlavní ještě dodatečně korrigovati.

Roztažnost kapalin.

§ 37. Přehled method pozorovacích.

Teplotou mění se *objem* kapalin, mění se současně jejich *hustota*. Co již v § 25. všeobecně bylo řečeno, platí zde zvlášť: jest to jednostejno, studujeme-li účinek teploty na objem, nebo na hustotu čili specifickou váhu. Vskutku užívá se u kapalin způsobu jednoho i druhého; buď měříme objem, což jest názornější, nebo vážíme, což jest přesnější. Prvý způsob vede k methodě objemoměrné čili *dilatometrické*, druhý způsob k methodě hustoměrné čili *densimetrické*.

Při methodě objemoměrné užíváme zvláštních, zpravidla skleněných nádob, jež jsou upraveny na způsob větších teploměrů a jež se zovou *dilatometry*. Když se takový dilatometr naplní nějakou kapalinou a pak v lázni zahřívá, pozorujeme, jak kapalina v něm se roztahuje, jako rtuť v teploměru. Avšak současně roztahuje se též dilatometr sám. Jen proto, že roztažnost skla je malá, vyniká větší roztažnost kapaliny; jinak, kdyby roztažnosti byly stejné, pak by kapalina v dilatometru zaujímala při zahřívání i ochlazování objem stálý, neproměnný. Pozorujeme tedy vlastně jen přebytek roztažnosti, a nemůžeme následkem toho určiti roztažnost kapaliny skutečnou, nýbrž jen zdánlivou. Methoda vede k *relaci* mezi koefficienty roztažnosti kapaliny α a nádoby $\varkappa$; jenom když jest $\varkappa$ známo, lze počítati α; (ovšem také naopak). Vzhledem k tomu dlužno methodu dilatometrickou zváti methodou *relativní*.

Právě tak jest tomu při methodě hustoměrné. Jak známo *), určujeme hustotu kapalin buď pyknometrem nebo tělískem ponorným. V obou případech jedná se o to, určiti váhu nějakého objemu kapaliny; u pyknometru určujeme tuto váhu přímo, u ponorného tělíska nepřímo. Když vážení provedeme jednou při teplotě nižší, po druhé při teplotě vyšší, zvětší se zahřátím objem jak pyknometru tak tělíska ponorného, a tím základní

*) Mechanika, pag. 469 a 471, 1901.

předpoklad, stejnost objemu, jest porušen. Když se jedná o hustotu samou, při některé teplotě, jeví se účinek teploty na objem skla jen jako malá korrekce. Zde však jde o *změny* této hustoty, a tu změny objemové mají význam značnější. Opět obdržíme *relaci* mezi koefficienty roztažnosti kapaliny α a skla $\varkappa$, tak že nutno znáti $\varkappa$, má-li se obdržeti α. Jest tedy i methoda densimetrická methodou relativní.

K oběma těmto methodám, jichž relativnost jest ovšem závadou, přistupuje methoda třetí, která nemajíc této vady jest methodou *absolutní*. Spočívá na zákonu o spojitých nádobách; proto se zove *hydrostatickou*. Je-li spojitá nádoba naplněna kapalinami různými, jest poměr specifických hmot dán obráceným poměrem výšek. Totéž platí, je-li různost způsobena teplotou. Zákon není závislý na průměru nádoby, tudíž také ne na její roztažnosti. Methoda vede k rovnici, z níž lze přímo počítati α.

Základ této absolutní methody lze pro účely přednášek ukázati jednoduchým experimentem. Obyčejná spojitá nádoba skleněná naplní se vodou, jež jest indigokarminem modře zbarvena, a pak se jedno rameno zahřívá mírně plamenem Bunsenova hořáku. Voda se otepluje, a sloupec vody se zvětšuje, tak že již při mírném zahřátí rozdíl jest oku patrný. Také alkohol aethylnatý, zbarvený fuxinem červeně, lze k tomuto pokusu voliti, ale jen pro zahřátí mírné; při zahřátí větším vznikají bublinky páry alkoholické, jež větší svou expansí sloupec kapaliny zvedají. Na zápalnost alkoholu dlužno ovšem pamatovati.

Úkol, o který se v tomto odstavci jedná, lze tedy řešiti methodami třemi. První dvě mají společnou vadu nahoře vytčenou, totiž závislost na skle, ale jsou jednodušší, pohodlnější. Methoda třetí jest této vady prosta, ale jest obtížnější, nákladnější.

Všechny tyto methody dávají koefficient α *průměrný*, pro *tepelný intervall* $t \ldots t'$. Položíme-li u kapalin za základ roztažnosti rovnici kubickou

$$v = v_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3),$$

souvisí onen průměrný koefficient α s konstantami A, B, C relací (§ 26.)

$$\alpha = A + B(t + t') + C(t^2 + tt' + t'^2).$$

Ke stanovení tří konstant dlužno tedy α určiti aspoň pro tři tepelné intervally, vhodně volené. Když se vychází od teploty nullové a určuje α pro tepelný intervall $0^0 \ldots t$, zjednodušuje se relace hořejší na rovnici

$$\alpha = A + Bt + Ct^2.$$

Pak dlužno při měření postupovati aspoň ke třem teplotám t vhodně voleným. Když pak konstanty A, B, C jsou vypočítány, obdrží se koefficient pravý pro teplotu t vzorcem

$$\alpha_t = A + 2Bt + 3Bt^2,$$

jak v § 26. bylo vyloženo.

§ 38. Methoda dilatometrická.

Kapalina v dilatometru zaujímá při teplotě t objem v. Zahřátím na teplotu t' zvětší se tento objem na

$$v + v\alpha\,(t' - t),$$

kdež jest α průměrný koefficient roztažnosti kapaliny pro temperaturní intervall $t \ldots t'$. Dilatometr ukazuje objem kapaliny v'. To jest objem o něco menší než hořejší výraz udává, poněvadž se dilatometr při zahřátí též roztáhl (obr. 32.). Dlužno tedy počtem objem v' dilatometru redukovati dle jeho vlastního koefficientu*) roztažnosti $\varkappa$ z teploty t' na t, kterážto redukce činí

$$v'\varkappa\,(t' - t).$$

O tolik by dilatometr ukazoval větší objem kapaliny zahřáté, kdyby se neroztahoval. Pak máme základní relaci methody dilatometrické:

$$v' + v'\varkappa\,(t' - t) = v + v\alpha\,(t' - t)$$

čili

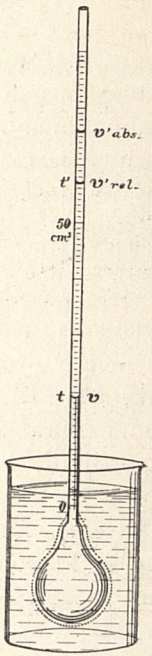
$$\frac{v'}{v} = \frac{1 + \alpha\,(t' - t)}{1 + \varkappa\,(t' - t)}.$$

Odtud odvodíme vztah

$$\frac{v' - v}{t' - t} = \alpha v - \varkappa v',$$

z něhož plyne, je-li známo $\varkappa$,

$$\alpha = \varkappa\,\frac{v'}{v} + \frac{1}{v}\,\frac{v' - v}{t' - t}.$$



Obr. 32. Methoda dilatometrická.

*) Přísně vzato též průměrného. Pro malé intervally tepelné, jichž zde užíváme, lze však koefficient $\varkappa$ za konstantní pokládati.

a ovšem též naopak, je-li známo α,

$$\varkappa = \alpha \frac{v}{v'} - \frac{1}{v'} \frac{v' - v}{t' - t}.$$

Dvojí této interpretace základní rovnice dilatometrické se vskutku v praxi užívá. Kapalinou, jejížto roztažnost dle třetí methody absolutní velmi dobře známe, jest rtuť. Postupuje se tedy tím způsobem, že se dilatometr nejprve pomocí rtuti prozkoumá, graduuje, aby se poznala jeho vlastní roztažnost $\varkappa$, a teprve potom se ho použije ke studiu roztažnosti rozmanitých kapalin jiných; předběžná ona práce jest vykonána jednou pro vždy. Jinak, je-li znám druh skla, počítá se $\varkappa$ z jeho koefficientu lineárního β podle vztahu

$$\varkappa = 3\beta^*).$$

Dilatometry účelům přednášek sloužící jsou skleněné a sestávají z baňky, k níž jest přímo přitavena delší trubice s dělením objemovým (obr. 32.). Baňka má kapacitu na př. 1 litru; trubice jest 110 *cm* dlouhá a má průměr 10 *mm*; dělení pokračuje v desetinách cm^3, při čemž odlehlost dělicích čárek jest 1·3 *mm*, tak že lze ještě setiny cm^3 velmi dobře odhadnouti. Objem dilatometru až k nullovému bodu dělení objemového určí se předběžně vážením s vodou (§ 36.). Na to se dilatometr vysuší a naplní kapalinou, jejíž roztažnost se má studovati. Pro účely přednášek jest nejjednodušším množství kapaliny voliti tak, aby při teplotě nullové vyplňovala dilatometr až k nullovému bodu dělení. K tomu cíli vloží se dilatometr s kapalinou do tajícího sněhu neb ledu a když se teplota nullová ustálila, doleje se kapaliny (dlouhou nálevkou) anebo odssaje (pijavým papírem), mnoho-li třeba. Pak se vloží dilatometr do vodní lázně, kterou lze zahřívati, a odčítá se přímo přírůstek objemový. Roztahování kapalin, zvláště jsou-li vhodně zbarveny, vyniká velice poučně, a také výsledky číselné bývají uspokojující. Ovšem dlužno zahřívati zvolna a čekati na vyrovnání teplot v lázni a dilatometru, aby nenastala retardace v chodu tepelném.

Velice poučný jest pokus, který provedeme se třemi takovými dilatometry, z nichž jeden je naplněn vodou, jež jest zbarvena na př. indigokarminem modře, druhý alkoholem aethyl-

*) F. Kohlrausch ve své Lehrbuch der prak. Physik píše všude 3β, kde my nahoře psali $\varkappa$; ale jeho způsobem psaní souměrnost výrazů trpí, což jest pochopitelno, poněvadž se dvě různé roztažnosti, objemová a lineární, kladou vedle sebe.

natým, který jest zbarven fuxinem červeně, a třetí aetherem, který je zbarven aurancií žlutě. Když se tyto tři dilatometry vloží do ledu neb sněhu na několik hodin, a upraví množství kapalin až do nullového bodu, jak bylo vyloženo, a když se pak přenesou všechny tři do téže lázně vodní 35stupňové, ukáže se velmi pěkně, jak voda se roztahuje velmi málo, alkohol daleko více, aether pak nejvíce.

Dilatometry k účelům vědeckým jsou malé, jemně pracované, a jsou opatřené zátkou skleněnou, aby vypařování kapaliny se zamezilo.

§ 39. Methoda densimetrická.

Methodu lze, jak již vyloženo, prováděti způsobem dvojím: buď pyknometrem nebo tělískem ponorným.

Budiž dána nádobka skleněná, pyknometr (teploměr na váhu). Naplníme ji při teplotě nižší t kapalinou a odvážíme; hmota netto kapaliny budiž p. Pak ji zahřejeme na teplotu vyšší t', při čemž něco kapaliny odteče; po ochlazení opět odvážíme; hmota netto kapaliny budiž p'. Značí-li v, v' objem nádobky, s, s' specifickou hmotu kapaliny, obé při teplotě t, t', jest

$$p = vs, \quad p' = v's'.$$

Budiž dále $\varkappa$ průměrný*) objemový koefficient nádobky a α průměrný objemový koefficient kapaliny pro tepelný intervall $t \ldots t'$. Pak jest

$$v' = v\,[1 + \varkappa\,(t' - t)],$$

$$s' = \frac{s}{1 + \alpha\,(t' - t)}.$$

Z těchto relací plyne ihned

$$\frac{p}{p'} = \frac{1 + \alpha\,(t' - t)}{1 + \varkappa\,(t' - t)}$$

jakožto základní rovnice methody densimetrické, ve formě souměrné a přehledné. Z ní pak odvodíme vztah

$$\frac{p - p'}{t' - t} = \alpha p' - \varkappa p,$$

*) Obyčejné kapaliny zahříváme tak mírně, že koefficient $\varkappa$ i zde za konstantní lze pokládati.

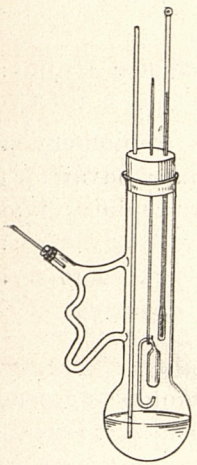
z něhož plyne, je-li známo $\varkappa$,

$$\alpha = \varkappa \frac{p}{p'} + \frac{1}{p'} \frac{p - p'}{t' - t}$$

a ovšem též naopak, je-li známo α,

$$\varkappa = \alpha \frac{p'}{p} - \frac{1}{p} \frac{p - p'}{t' - t}.$$

Srovnávajíce základní vzorce methody dilatometrické a densimetrické shledáváme úplnou analogii. Co tam jest v, v', to zde p', p, při čemž zůstává souhlas v tom, že jest $v < v'$, $p' < p$. Proto píšeme tam $v' - v$, zde pak $p - p'$. Při vyšší teplotě jest tam větší objem při téže hmotě, zde menší hmota při málo změněném objemu.



Obr. 33. Methoda pyknometrická.

Budiž dáno ponorné tělísko (na př. malý rtuťový teploměr vhodné formy). Ztráta na váze tohoto tělíska jednou v kapalině studenější, po druhé teplejší, značí totéž, co p, p' u pyknometru; souhlasný význam má též v, v'. Proto zůstávají všechny vzorce pro pyknometr odvozené úplně v platnosti též pro tělísko ponorné.

Methoda pyknometrická má oproti methodě ponorného tělíska tu přednost, že lze užívati nádobek malých a tak vystačiti s malým množstvím kapaliny. Jiná výhoda jest též v tom, že lze pyknometr zavěsiti do par, jež vystupují z nějaké vroucí kapaliny, čímž se docílí lázně o velmi konstantní teplotě. Mnohé práce byly provedeny též tak, že se pyknometr s kapalinou, na př. s methylalkoholem, vložil do par *téže kapaliny do varu zahřáté*, tedy na př. do par vařícího se methylalkoholu, čímž se obdržela specifická hmota, čili specifický objem nebo molekulový objem dané kapaliny při vlastním bodu varu a ovšem též její koefficient roztažnosti. Úpravu pokusu objasňuje obr. 33. Objemem molekulovým rozumíme specifický objem násobený vahou (hmotou) molekulovou. Své doby se právě těmto molekulovým objemům při bodu varu přikládal zvláštní význam, který však vzhledem k závislosti bodu varu na tlaku sotva má.

§ 40. Methoda hydrostatická.

Mějmež dvě různé kapaliny o specifické hmotě s_0 a s. Dva sloupce těchto kapalin o výšce h_0 a h jsou hydrostaticky aequivalentní, je-li

$$h_0 s_0 = hs.$$

Stejná rovnice platí pro případ, že jest dána kapalina jediná, že však v oněch sloupcích jest různě temperovaná, čímž vznikají též různosti ve hmotě specifické. Je-li teplota obou sloupců 0^0 a t a značí-li α průměrný koefficient objemové roztažnosti dané kapaliny pro tepelný intervall $0 \ldots t$, jest

$$s = \frac{s_0}{1 + \alpha t},$$

tudíž dosazením

$$h_0 = \frac{h}{1 + \alpha t},$$

odkud vychází

$$\alpha = \frac{1}{t} \frac{h - h_0}{h_0}.$$

Sloupce hydrostaticky aequivalentní máme u spojitých nádob. Naplníme tedy takové spojité nádoby kapalinou a udržujeme jedno rameno tajícím ledem neb sněhem na teplotě nullové, druhé pak vhodnou lázní na teplotě t, kterou třeba stanoviti teploměrem plynovým. Kdybychom pro teplotu t užili páry z vody při tlaku jedné atmosféry se vařící, byla by teplota t fundamentální 100^0 jako ona teplota nullová, a nebylo by pak třeba teploměru k jejímu zjištění. Koefficient α jest vždy průměrným pro intervall obou teplot.

Všeobecnější rovnice při libovolných teplotách t a t' jsou dle analogického označení

$$hs = h's',$$

$$s' = \frac{s}{1 + \alpha (t' - t)}$$

tudíž

$$h = \frac{h'}{1 + \alpha (t' - t)},$$

a odtud

$$\alpha = \frac{1}{t' - t} \frac{h' - h}{h},$$

kdež jest α průměrným koefficientem kapaliny pro intervall tepelný $t \ldots t'$.

Bylo již řečeno v úvodních výkladech, v čem záleží základní význam methody hydrostatické. Jest to jediná methoda *absolutní*, při níž koefficient roztažnosti kapaliny stanovíme přímo, nepotřebujíce znáti roztažnosti nádob, v nichž kapalina se nalézá. Touto methodou byla původně studována roztažnost rtuti, této pro četné účely metronomické důležité kapaliny.

Teprve v novější době studována touto methodou též roztažnost vody. Jakmile roztažnost rtuti byla určena, bylo lze užíti rtuti k předběžnému studiu roztažnosti dilatometrů na objem i na váhu a tak učiniti také obě ony methody relativní methodami i k přesným účelům způsobilými.

§ 41. Roztažnost rtuti.

Roztažnost rtuti studovali methodou hydrostatickou *Dulong* a *Petit**) v letech 1818 při práci, jejíž účelem bylo zkoumati základy thermometrie. Do té doby bylo jen přibližně známo, jak se rtuť teplem roztahuje. Zvětšení jejího objemu při zahřátí z 0° na 100° určil *Fahrenheit* na 1·61%, *Lavoisier* a *Laplace* na 1·75%; obě hodnoty byly malé. *Dulong* a *Petit*, užívajíce nádoby spojité, udržovali jeden sloupec rtuťový výšky H_0 na teplotě tajícího ledu, druhý pak sloupec výšky H zahřívali v lázni olejové, jejíž teplotu t určovali teploměrem vzduchovým. Uspořádání jejich pokusu objasňuje obr. 34. K měření malých rozdílů výškových $H - H_0$ sestrojili (1817) zvláštní přístroj, *kathetometr*, ovšem o rozměrech přiměřeně malých. Z relativního přírůstku $\frac{H - H_0}{H_0}$ výšek a z přírůstku t teploty od nully počínajíc vypočítali průměrný koefficient roztažnosti α dle vzorce (§ 40.)

$$\alpha = \frac{1}{t} \frac{H - H_0}{H_0}$$

a nalezli

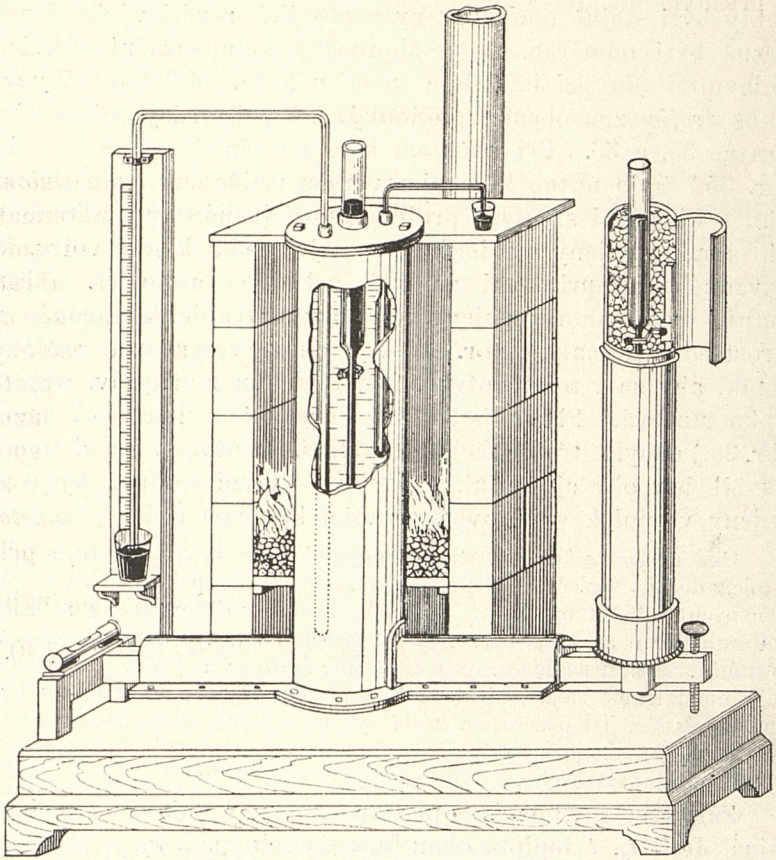
pro intervall	0 . . . . 100°	koefficient $\alpha =$	0·0001802
	0 . . . 200°	„	0·0001843
	0 . . . 300°	„	0·0001887.

Z výsledků těchto bylo tedy patrno, že rtuť se roztahuje s teplotou poněkud urychleně.

---

*) *Pierre Dulong* (1785—1838), professor a později ředitel polytechnické školy v Paříži, chemik a fysik. *Alexis Petit* (1791—1820), fysik, rovněž professor školy polytechnické na Lycée Bonaparte, později Collège roy. de Bourbon v Paříži. Společná jich práce vyšla ve zprávách akademie Pařížské a byla cenou poctěna. Titul její byl: Recherches sur la mesure des temperatures et sur les lois de la communication de la chaleur. Také v Annal. chim.-phys. 7, pag. 127, 1818 byla uveřejněna a vyšla též jako spis samostatný.

O čtvrt století později ujal se téže úlohy *H. Regnault**). Methoda jeho byla též hydrostatická, ale uspořádání pokusu lišilo se přece v podrobnostech dosti významných od té úpravy, kteréž



Obr. 34.
Methoda hydrostatická, jak ji upravili Dulong a Petit.

užívali Dulong a Petit. Také Regnault postavil proti sobě dva sloupce rtuťové, různě temperované a vespolek kommunikující,

*) *Henri Regnault* (1810—1878), slavný chemik a fysik, přednášel v letech 1847—1854 chemii na Ecole polytechnique a fysiku na Collège de France v Paříži, od roku 1854 byl ředitelem proslulé továrny na porculán v Sèvres, kteréhožto postavení se za války německo-francouzské vzdal. Příslušné pojednání má název: Sur la dilatation absolue de mercure, a vyšlo v Mém. de l'acad. des sciences 21. 1847 v Paříži.

ale o výškách H_0, H *stejných*. Sloupce tyto *nebyly* tudíž *hydrostaticky aequivalentní*, jich tlak byl různý. Tuto různost vyrovnal malými sloupečky rtuťovými o výškách h_0, h, umístěnými od hlavních sloupců dosti daleko, ale u sebe velmi blízko, aby mohly býti stejně temperovány a aby jich rozdíl výškový mohl přesně býti odměřen. Tyto sloupečky kompensační souvisely s hlavními sloupci buď dole, nebo nahoře. Měl tedy *Regnault* pokus *dvojím* způsobem uspořádaný, jak znázorňují schematicky obrazce 35. a 36. Při umístění kompensačních sloupečků dole (obr. 35.) bylo nutno komprimovaným vzduchem držeti rovnováhu s hlavními sloupci; proto byly příslušné skleněné trubičky dohromady spojeny trubicí kovovou, jež vedla k reservoiru, kde se vzduch komprimoval na tlak asi dvou atmosfér. Hlavní sloupce byly nahoře spojeny vodorovnou trubicí kovovou, v níž uprostřed byl malý otvor. Tlak v onom reservoiru reguloval se tak, aby se v tomto otvoru vystoupením rtuti právě objevila kapka rtuťová. Při umístění kompensačních sloupečků nahoře (obr. 36.) nebylo třeba těchto opatření, poněvadž na sloupečky působil jen obyčejný tlak vzduchu. Hlavní sloupce byly pak spojeny vespolek vodorovnou trubicí kovovou dole.

Ona myšlenka kompensačních sloupečků měla tu výhodu, že se mohlo při nich docíliti společné, stejné teploty. Poněvadž pak také kalibr obou skleněných trubiček byl stejný, byla také *kapillární depresse* rtuti v obou těch trubičkách *stejná*, tak že v differenci obou výšek se z pozorování *vyloučila*. Při uspořádání, jehož užívali *Dulong* a *Petit*, byl sice též kalibr obou trubic stejný, ale teplota byla velmi různá; proto účinek kapillární depresse z jich pozorování zcela vyloučen nebyl. Blízké umístění obou těch sloupečků kompensačních u sebe umožnilo mimo to též přesnější měření rozdílu výškového.

Základní rovnice jest pro oba způsoby pokusu v podstatě stejná. Je-li t_0, t teplota obou hlavních sloupců, α_0, α průměrný koefficient roztažnosti rtuti pro intervall $0^0 \ldots t_0$ a $0^0 \ldots t$, jsou tyto sloupce o výškách H_0, H aequivalentní se sloupci rtuti nullstupňové o výškách (redukovaných)

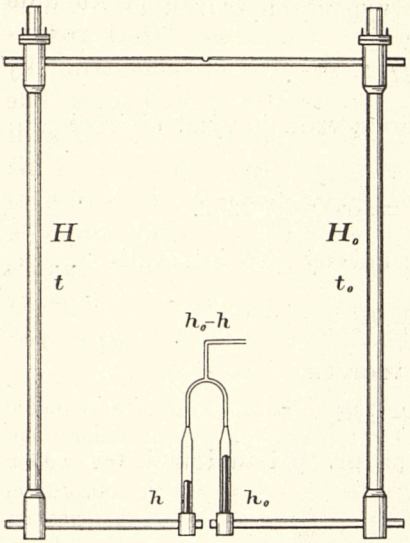
$$\frac{H_0}{1 + \alpha_0 t_0}, \quad \frac{H}{1 + \alpha t}.$$

Podobně, je-li t' společná teplota sloupečků kompensačních, α' průměrný koefficient roztažnosti rtuti pro intervall $0 \ldots t'$, jsou tyto sloupečky o výškách h_0, h aequivalentní sloupečkům rtuti nullstupňové o výškách (redukovaných)

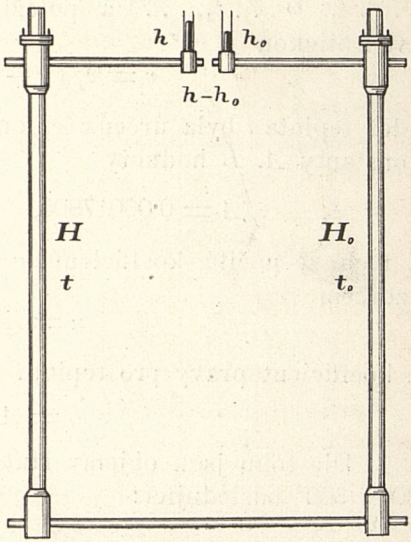
$$\frac{h_0}{1 + \alpha' t'}, \quad \frac{h}{1 + \alpha' t'}.$$

Tyto kompensační sloupečky připojují se k sloupcům hlavním, a to *subtraktivně* při *prvém* uspořádání pokusu, *additivně* při *druhém* uspořádání pokusu. Vyjádříme tedy hydrostatickou rovnováhu v obou případech rovnicí:

$$\frac{H_0}{1+\alpha_0 t_0} \mp \frac{h_0}{1+\alpha' t'} = \frac{H}{1+\alpha t} \mp \frac{h}{1+\alpha' t'},$$



Obr. 35.



Obr. 36.

Methoda hydrostatická v úpravě Regnaultově.

ze kteréž plyne pro prvé uspořádání

$$\frac{H}{1+\alpha t} = \frac{H_0}{1+\alpha_0 t_0} - \frac{h_0 - h}{1+\alpha' t'}$$

a pro druhé uspořádání

$$\frac{H}{1+\alpha t} = \frac{H_0}{1+\alpha_0 t_0} - \frac{h - h_0}{1+\alpha' t'}.$$

Při tom jest přibližně $H_0 = H$, až na malé rozdíly nahodilé, jak vznikají růzností oteplení.

Při pokusech Regnaultových byly teploty t_0, t' velmi blízké nulle; bylo k temperování užito studené proudící vody.

Proto mají součiny $\alpha_0 t_0$, $\alpha' t'$ význam malých korrekcí, pro kteréž bylo lze užíti aspoň provisorně těch hodnot koefficientu α, jež nalezli *Dulong* a *Petit*. Hlavní věcí bylo počítati koefficient α pro řadu *vyšších* teplot t_1, t_2, t_3, ... Po výpočtu těchto, již lepších hodnot koefficientu α bylo lze též pro α_0 a α' vzíti lepší hodnoty a počet provésti znovu. Tak obdržel Regnault postupnou approximací své definitivní hodnoty průměrných koefficientů α_1, α_2, α_3, . . . pro intervally temperaturní $0 \ldots t_1$, $0 \ldots t_2$, $0 \ldots t_3$, . . . a položiv výpočtům za základ rovnici kvadratickou

$$v = v_0 (1 + At + Bt^2),$$

kdež teplota t byla určena teploměrem vzduchovým, obdržel pro konstanty A, B hodnoty

$$A = 0{\cdot}00017905, \quad B = 0{\cdot}0000000252.$$

Z těch se počítá koefficient α průměrný pro intervall $0 \ldots t$ vzorcem

$$\alpha = A + Bt$$

a koefficient pravý pro teplotu t vzorcem

$$\alpha_t = A + 2Bt.$$

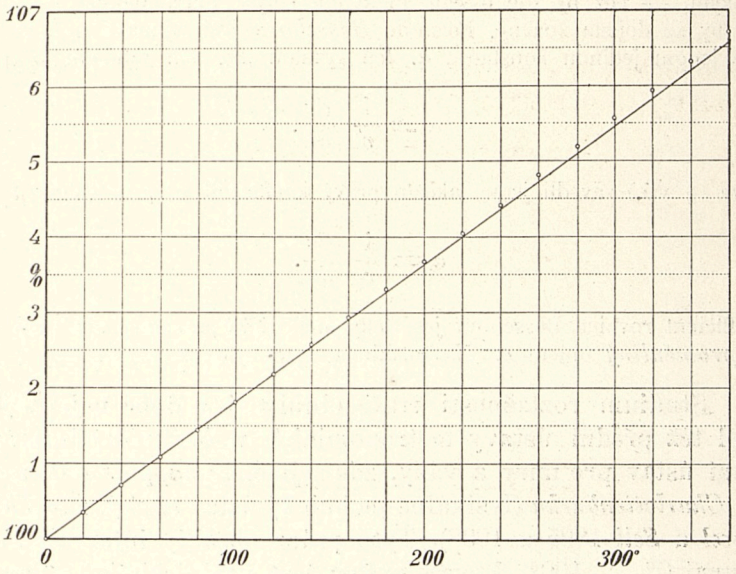
Dle toho jsou objemy rtuti na př. při teplotách 0°, 100°, 200°, 300° následující:

t	v_t	Přírůstek
0	1·000000	
		0·018157
100	1·018157	
		0·018661
200	1·036818	
		0·019165
300	1·055983	

Z této tabulky, jež v hlavních číslech dobře orientuje, poznáváme, že rtuť se s teplotou roztahuje urychleně, že však toto urychlení jest velmi mírné. Ještě lépe objasňuje věc diagramm (obr. 37.) pro roztažnost rtuti, v němž přímkou jest naznačeno, jak málo se skutečné roztahování rtuti odchyluje od toho, jež bychom extrapolací usoudili z průměrného roztahování mezi 0° a 100°. Právě tento (velmi přibližný) parallelismus mezi roz-

tahováním rtuti a vzduchu objasňuje, proč rtuťové teploměry, jakožto manipulační, jen malé jeví odchylky od teploměrů plynových jakožto normálních.

Fundamentální práce Regnaultovy vzbudily ve fysikálním světě vědeckém živý zájem a účastenství veliké. Důkazem toho jest diskusse, která již za živobytí Regnaultova vznikla a po jeho smrti dále vedena byla a která měla za účel číselné zpracování jeho výsledků pozorovacích podrobiti vědecké kritice a



Obr. 37.
Roztažnost rtuti.

zdokonaliti. Diskusse této zúčastnila se celá řada fysiků. Někteří, jako *Mendělějev**), přijímajíce pro objem vzorec kvadratický nalezli pro konstanty *A*, *B* na základě malých korrekcí hodnoty lepší; jiní, jako *Recknagel*, *Wüllner*, *Levy* a *Broch*, navrhovali pro objem vzorec kubický a počítali jeho konstanty *A*, *B*, *C*. Vedle toho ukázal *Bosscha*, že pozorováním vyhovuje též výraz

*) *Dimitrij Ivanovič Mendělějev* (1834—1907), slavný chemik ruský, ředitel normálního cejchovního ústavu v Petrohradě.

exponenciální, formy

$$v = v_0 e^{\alpha t},$$

kdež jest

$$\alpha = 0{\cdot}00018077.$$

Na první pohled překvapuje, že lze tatáž pozorování vyjádřiti interpolační formulí buď kvadratickou, nebo kubickou, nebo dokonce exponenciální. Avšak věc vysvětluje nejlépe diagramm roztažnosti obr. 37. Nerovnoměrnost v roztahování jest velmi malá, křivka v diagrammu jednotlivými body naznačená, končíc teplotou málo nad 300° má v tomto rozsahu zakřivení nepatrné. Kdyby se ony formule extrapolací rozšířily k teplotám vysokým, — což by zde ovšem mělo jen smysl mathematický — rozcházely by se dojista značně. Formule *Bosschova* jest zajímavá tím, že obsahuje jenom jedinou konstantu α. Její význam jest dán vztahem

$$\alpha = \frac{1}{v}\,\frac{dv}{dt}.$$

Dříve (§ 26.) zavedli jsme jakožto pravý koefficient α_t pro teplotu t výraz

$$\alpha_t = \frac{1}{v_0}\,\frac{dv}{dt}.$$

Koefficient rovnice Bosschovy jest tedy analogický pravému, ale vztahuje se na *proměnlivý* objem v. Na rozdílnost tuto bylo již upozorněno v § 26.

Studium roztažnosti rtuti obraly si v době nejnovější za úkol též přední ústavy metronomické v *Bréteuilu* (internacionální ústav pro míry a váhy, zde zejména *Chappuis* 1903 a 1905) a v *Charlottenburku* (fysikálně-technický ústav říšský, zde *Thiesen*, *Scheel* a *Sell* 1895 a 1898). Tyto práce obsáhly intervall teperaturní 0° . . . 100°, kterýž ovšem jest nejdůležitější. Pro celý intervall tepelný 0° . . . 300 přijímají se hodnoty, jak je z pozorování *Regnaultových* vypočítal *Broch**). Vzhledem k velikému významu, jaký má rtuť ve fysice, uvádíme v následujícím tabulku**) znázorňující číselně vše, co se k roztažnosti rtuti vztahuje.

---

*) *Ole Broch* (1818—1889), prof. university v Christianii, účastnil se četných prací v internat. ústavu Bréteuilském a měl vynikající účastenství při zavedení soustavy metrické v Norsku.

**) Landolt-Börnstein, Physik. chem. Tabellen, 1905.

Průměrný koefficient roztažnosti α, objem $1 + \alpha t$, specif. hmota s a specif. objem $\frac{1}{s}$ rtuti při teplotě $t = 0 \ldots 360^0$.

t	α	$1 + \alpha t$	s	$\frac{1}{s}$
0	0·00018179	1·000000	13·5955	0·0735540
10	180	01818	5708	36877
20	181	03636	5462	38215
30	183	05455	5217	39552
40	186	07274	4973	40891
50	189	09094	4729	42229
60	193	10916	4486	43569
70	198	12738	4244	44910
80	203	14563	4003	46252
90	209	16388	3762	47594
100	216	18216	3522	48939
110	224	20046	3283	50285
120	232	21878	3044	51633
130	241	23713	2805	52982
140	250	25551	2567	54334
150	261	27391	2330	55688
160	272	29235	2093	57044
170	284	31082	1856	58402
180	296	32933	1620	59764
190	309	34788	1384	61128
200	323	36646	1148	62495
210	338	38509	0913	63865
220	353	40377	0678	65239
230	369	42249	0443	66616
240	386	44126	0209	67996
250	403	46008	12·9975	69381
260	421	47895	9741	70769
270	440	49788	9507	72161
280	459	51686	9273	73558
290	480	53591	9039	74958
300	500	55502	8806	76364
310	522	57419	8572	77774
320	544	59342	8339	79189
330	567	61272	8105	80609
340	591	63210	7872	82033
350	616	65154	7638	83464
360	0·00018641	1·067106	12·7405	0·0784900

Pro intervall $0^0 \ldots 100^0$ vypočítal *Chappuis**) (1905) ze svých četných, methodou densimetrickou (teploměr na váhu) provedených pozorování následující formuli interpolační:

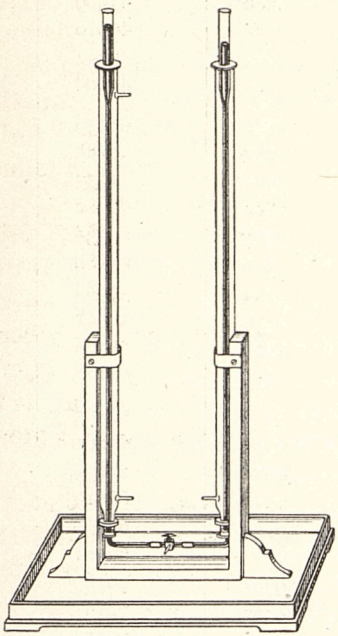
$$v = v_0 (1 + 0{\cdot}000181690\, t - 0{\cdot}000000002951\, t^2 + 0{\cdot}0000000011456\, t^3),$$

která jest zajímavou tím, že koefficient B členu kvadratického jest negativní.

Z formule této vycházejí hodnoty objemu poněkud málo odchylné, než jak jsou obsaženy v tabulce předcházející. Za příklad uveďme hodnoty objemu pro teploty 50^0 a 100^0:

	$t =$	50^0	100^0
(Regnault)	$v =$	1·009094,	1·018216,
(Chappuis)	$v =$	1·009091,	1·018254.

Nicméně jsou odchylky tak malé, že jsou spíše důkazem vzácné přesnosti obou pozorování, a to tím spíše, poněvadž *Regnault* užíval teploměru vzduchového, *Chappuis* vodíkového, tak že nepatrné odchylky již touto růzností teploměrů, jež úplně nekoincidují, mohou býti vysvětleny.



Obr. 38.
Apparát na roztažnost rtuti k účelům přednášek.

Obr. 38. ukazuje apparát na roztažnost rtuti k účelům přednášek zařízený, jímž se experimentuje pohodlně a dosti přesně. Apparát jest celý skleněný, což jest výhodou, poněvadž je úpravu pokusu dobře viděti. Obě spojité nádoby mohou zůstati stále rtutí naplněné. Jsou dole připojeny dobrou kaučukovou trubičkou k ocelovému kohoutu, který je tak vrtán, aby dle postavení kohoutu buď byly obě trubice spojeny vespolek, (když se pokus provádí), anebo jedna neb druhá aby vyústila ven (když se chce rtuť z jedné nebo druhé trubice vypustiti). Má-li se pokus provésti, obloží se jedna z nich tlučeným ledem, do druhé pak se žene z malého parního kotlíku horem pára vařící se vody, jež se pak dolem odvádí a kondensuje. Je-li proud páry prudký, netřeba se obávati

*) Journ. de phys. 4, pag. 12, 1905.

značnějšího ochlazení páry vnějším vzduchem. Odečtení rozdílu výškového provede se kathetometrem. Na bod varu vody (dle tlaku barometrického) má se ovšem vzíti zřetel. Výsledek tohoto měření na způsob methody Dulong-Petitovy upraveného bývá dosti dobrý a pro účely přednášek poučný.

§ 42. Anomalie vody.

Roztažnost vody byla studována zejména v době novější od přečetných badatelů, jichž práce tvoří samostatnou, dosti obsáhlou literaturu tohoto předmětu. Příčina toho jest především všeobecná; má zajisté voda veliký význam v přírodě organické i anorganické, jakož i velikou důležitost v meteorologii i v klimatologii. Vedle toho však rozhoduje příčina zvláštní, totiž význam, jaký má voda speciálně ve fysice; neboť zde jest látkou, na kterou vztahujeme hustotu těles pevných i kapalin a dle které stanovíme jednu z čelných fysikálních jednotek, totiž *jednotku hmoty*, a to na základě vlastnosti velice pozoruhodné a důležité, kterouž označujeme jakožto *anomalii**) vody.

Uvedli jsme v prvních výkladech tohoto oddílu (§ 25.) pravidlo, že tělesa, jsouce zahřívána, objem svůj zvětšují. Když však zahříváme vodu, jež na př. táním ledu neb sněhu právě vznikla, tedy od teploty nullové počínajíc, pozorujeme, že objem svůj stále *zmenšuje* až k určité teplotě t^*, při níž jest objem nejmenší, a teprve potom při dalším zahřívání že objem svůj zvětšuje. Má tedy voda při této *pro ni charakteristické* teplotě t^* *minimum* svého *objemu* čili *maximum* své *hustoty*.

Tuto zvláštnost vody poznali již kolem roku 1670 členové „Akademie pokusu“ ve Florencii; avšak teprve ve století 19. byly podniknuty četné práce zejména k tomu směřující, aby teplota t^* byla přesně určena. Práce nejnovější vedly k výsledku

$$t^* = 3{\cdot}98^0$$

a to dle teploměru vodíkového. Poněvadž mnohé výsledky, zejména starších měření, vedly k hodnotám poněkud větším, přijímá se dnes okrouhlá hodnota $4{\cdot}0^0$ dle normálního teploměru vodíkového jakožto pravdě nejpodobnější (až na málo setin

*) Z řeckého ἀνωμαλία ἡ od ὁμαλός rovný, pravidelný a negace ἀν —, tedy nepravidelnost.

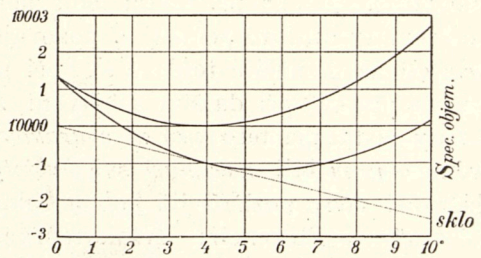
stupně); objem pak vody při této teplotě, jakož i její hustota a dle definice grammu i hmota specifická béře se za jednotku.

K číselnému posouzení objemových změn, jakéž ukazuje voda v okolí teploty 4°, slouží tabulka následující, tak uspořádaná, aby také eventuální souměrnost těchto změn vzhledem k nižším i vyšším teplotám vynikla.

Roztažnost vody v okolí 4°.
(Anomalie vody.)

t	v	t	v
0	1·000132	8	1·000124
1	073	7	071
2	032	6	032
3	008	5	008
4	1·000000	4	1·000000

Dle těchto čísel nakreslen jest v obr. 39. diagramm objemový (horní křivka), z něhož podstata anomalie ještě lépe a názorněji vyniká.



Obr. 39.
Anomalie vody, jak se jeví absolutně i relativně v dilatometru skleněném.

Změny objemové, jež i v celém intervallu $0^0 \ldots 4^0 \ldots 8^0$ jsou velmi malé, stávají se nepatrnými v bezprostředním sousedství teploty 4, jakož z povahy minima samého následuje. Tak na př. o *milliontinu* zvětší se objem teprve zahřátím na $4{\cdot}4^0$ nebo ochlazením na $3{\cdot}6^0$, při kterýchžto teplotách jest objem (plně) 1·000001. Vzhledem k tomu nelze se diviti, že ve výsledcích různých autorů pro teplotu t^* shledáváme variace dosti velké, v mezích 3·33 (Hope) až 4·44 (Lefevre-Gineau); neboť tyto jinak značné variace temperatury jeví se v objemu účinkem velice nepatrným, při celém litru variací pouze jednoho kubického millimetru.

Anomalii vody lze studovati všemi, v § 37. uvedenými methodami. Z nich nejnázornější, bezprostřední, jest ta, kteráž užívá *dilatometrů*, majících tvar jako poněkud větší teploměry rtuťové; nádobka jest naplněna čistou, vzduchu prostou vodou, a trubička jest pečlivě graduována. Vzhledem však k relativnosti methody dilatometrické pozorujeme celý zjev značně pozměněný; neboť když se, od teploty nullové počínajíc, dilatometr s vodou zahřívá, roztahuje se sklo, tudíž jeví se objem vody býti zmenšeným o tolik, mnoho-li činí zvětšení objemu dilatometru. Proto se zdánlivě voda stahuje prudčeji, a obrat v minimu nastává nikoli při 4°, nýbrž teprve při teplotě kolem 6°, tedy značně později. K objasnění toho jest v obr. 39. (dolní křivka) přesně nakresleno, jak se anomalie vody jeví v dilatometru, jehožto koefficient roztažnosti má hodnotu (průměrnou) $\frac{1}{40.000}$; minimum nastává tu při $5^3/_4{}^0$.

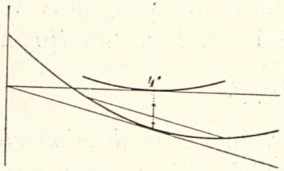
Stejná relativnost jeví se též v methodě *densimetrické*, ať již se užívá *pyknometru* nebo *ponorných tělísek*. Pozorování lze však přepočísti na absolutní, když se zná roztažnost skla, kteráž musí býti na témže materiálu skelném určena, z něhož pyknometr nebo tělísko ponorné je zhotoveno.

Výhodou je zde míti materiál o roztažnosti velmi malé. Proto bylo v novější době na místě skleněného tělíska ponorného užíváno koule křišťálové. Pro dilatometr nebo pyknometr hodilo by se velmi dobře sklo křišťálové, jehožto roztažnost jest nepatrná (§ 36.).

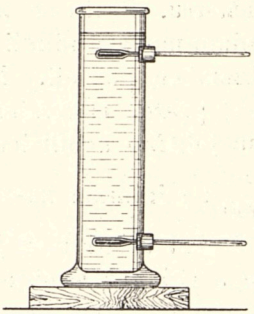
V obr. 40. je též naznačeno, jak se graficky nalezne teplota t^* *absolutního* minima, když jest sestrojena křivka pro *relativní* změny objemové. Vede se k této křivce tečná ve směru, jímž jest pro intervall asi $0^0 \ldots 10^0$ udána roztažnost skla. Anebo se v blízkosti relativního minima v tomtéž směru vede tětiva a rozpůlí se. Přímka bodem dotekovým oné tečné, anebo středním bodem této tětivy kolmo k ose temperaturní vedená vytkne zde teplotu t^*.

Jest však ještě jedna methoda, kteráž na vrstvení vody spočívajíc dovoluje teplotu t^* *přímo* určiti s přesností dosti značnou. Do vysoké, válcovité nádoby (obr. 41.), naplněné vodou, jsou se strany vodorovně zasazeny dva velmi jemné teploměry, sahající až do prostřed nádoby. Dolejší teploměr ukazuje teplotu t_1 vrstev dolních, hořejší teplotu t_2 vrstev horních. Začáteční teplota vody volí se několik stupňů nad t^* a nádoba se přenese do místnosti s teplotou několik stupňů pod t^*. Následkem toho voda

ponenáhlu chladne; vrstvy těžší sestupují dolů, lehčí vystupují nahoru. Než se voda prochladí na t^*, jest $t_1 < t_2$, když se voda prochladí pod t^*, jest $t_1 > t_2$; přechod nastává při $t_1 = t_2$, kdež oba teploměry ukazují teplotu t^*. Dlužno tedy v pravidelných intervallech časových odčítati oba teploměry, znázorniti dle těchto odečtení časový postup teplot t_1 a t_2 graficky a hledati průsek obou křivek; tímto průsekem jest určena teplota t^*. Definitivní hodnota z častějších pozorování pro teplotu t^* nalezená přepočítá se ještě na teploměr vodíkový.



Obr. 40.
Jak se konstrukcí nalezne z relativních měření teplota absolutního minima.



Obr. 41.
Anomalie vody, jak se jeví ve vrstvení a jak se určuje.

Methody na vrstvení vody založené užívali již počátkem století 19. *Hope* a *Rumford* (1805), později *Tralles* (1807) a *Hallström* (1827). K docílení větší přesnosti užil *Despretz* (1836) čtyř pod sebou umístěných teploměrů, a *F. Exner* (1873) thermočlánků. V nejnovější době pozorovali dle methody této *L. Weber* (1878) a zejména *L. Coppet* (1893 a 1903).

Výklady zde podané platí pro vodu, jak se rozumí samo sebou, dokonale čistou. Avšak voda na povrchu zemském nebývá zcela čistou, má v sobě obyčejně rozpuštěné mnohé soli, jest více méně tvrdá, voda mořská pak jest značně slaná. Vzhledem k tomu jest velice důležito zkoumati, jaký účinek takovéto soli vodě v malém množství přimíšené mají na zjev anomalie. Otázkou touto zabývali se mnozí badatelé, zejména *Despretz* (1836 a 1839), *Karsten* (1846), *Marignac* (1870), *Rosetti* (1871) a *Ermann* (1872). Výsledky jsou jednoduché. Přidáváme-li do 100 grammů vody 1, 2, 3, . . . m grammů soli, sníží se každým grammem soli teplota t^* maximální hustoty konstantně o k stupňů, a bod tání Θ současně o $\varkappa$ stupňů. Jest tudíž

$$t^* = 4^0 - km, \qquad \Theta = 0^0 - \varkappa m.$$

V grafickém znázornění (obr. 42.) obdržíme pro snížené teploty t^* a Θ v závislosti na m přímky, na důkaz, že účinek jest množství přiměřené soli úměrný. Avšak přímky tyto postupují v různém sklonu, přímka pro t^* klesá prudčeji než pro Θ, koefficient k jest větší než $\varkappa$. Proto jest s počátku $t^* > \Theta$, pro určité m stává se $t^* = \Theta$, a potom jest $t^* < \Theta$; maximální hustota jeví se pak u vody již přechlazené.

Koefficienty k a $\varkappa$ jsou různé dle látek ve vodě rozpuštěných. Následující tabulka udává některé příklady, a to pro chlorid sodnatý (kuchyňskou sůl) a vápenatý, síran draselnatý a síran sodnatý (Glauberovu sůl), uhličitan draselnatý (potaš) a sodnatý (sodu).

Koefficienty k a $\varkappa$, jimiž se stanoví, jak se bod maxim. hustoty a bod tavení snižuje přidáváním některých solí do vody.

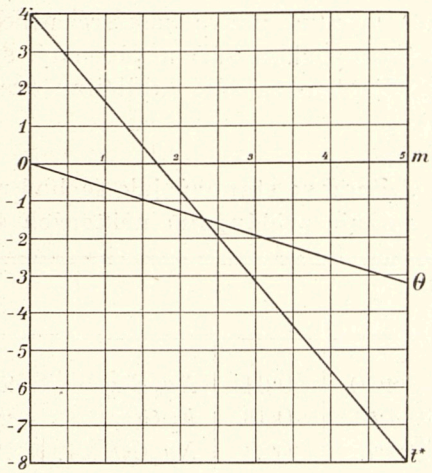
	k	$\varkappa$		k	$\varkappa$
$NaCl$ . . .	2·40	0·64	Na_2SO_4 .	2·27	0·30
$CaCl_2$ . .	1·61	0·43	K_2CO_3 . .	2·21	0·30
K_2SO_4 . .	1·70	0·23	Na_2CO_3 . .	2·93	0·39

Pro vodu slanou ($NaCl$) obdržíme:

m	t^*	Θ
0	4°	0°
1	1·60	— 0·60
2	— 0·80	— 1·24
3	— 3·20	— 1·88
4	— 5·60	— 2·52
5	— 8·00	— 3·16

Při $m = 2{\cdot}3$ jest $t^* = \tau = -1{\cdot}5°$. Voda mořská mívá více kuchyňské soli; proto jest zde zpravidla $t^* < \Theta$. Rosetti nalezl v moři Adriatickém, dle počasí ročních, $t^* = -3{\cdot}2°$ až $-3{\cdot}9°$ a $\Theta = -1{\cdot}9°$ až $-2{\cdot}1°$.

Pravili jsme, že změna teplot t^* a Θ s množstvím m soli se děje dle zákona přímky. To jest ovšem jen approximace. Ve skutečnosti jsou to křivky, jež však ve svém počátečním průběhu jsou téměř přímočarými, jak to při fysikálních zjevech často bývá; odtud pak ono formální zjednodušení zákona. V obrazci 42. jest dle hořejších dat pro sůl kuchyňskou průběh oněch přímek znázorněn. Pro t^* obdržel Rosetti přímým pozorováním hodnoty 4^0, $1{\cdot}77^0$, $— 0{\cdot}58^0$, ... Tyto jsou poněkud vyšší než ony hodnoty, jež by z přímkového průběhu následovaly, a naznačují, že čára jest k ose úseček poněkud konkávní.



Obr. 42.
Jak se sníží teplota maxim. hustoty a tuhnutí při vodě účinkem kuchyňské soli ve vodě rozpuštěné.

Účinek podobný, jako soli, mají též jiné přimíšeniny, jako: alkoholy, aethery, některé kyseliny, glycerin a pod., ovšem vždy jen v tak malém množství přidané, aby voda značně převládala. Pozoruhodno jest, že přidáváním alkoholu aethylnatého, jakož i methylnatého teplota t^* s počátku při malém m o několik desetin stupně stoupá a pak teprve při větším m klesá. (De Coppet, 1892 a 1893.)

§ 43. Pokračování; roztažnost vody.

Jako anomalie vody tak byla i roztažnost vody studována od velmi četných badatelů, zvláště pečlivě v tom intervallu tepelném, ve kterém se vody užívá při určování hustot, tedy 0^0 . . . 35^0, ale také při dalších teplotách vyšších, až do 100^0, ba až do 300^0, zde ovšem za vyššího tlaku než atmosférického.

V dobách nynějších bylo nutno výsledky dosavadní revidovati a to vzhledem k tomu, že teplota dle norem nynějších má býti stanovena teploměrem vodíkovým. Poněvadž pak takovéto přepočítávání vždy jest více méně nejisté, ježto není známo, z jakého druhu skla byly zhotoveny ony teploměry rtuťové, jichž při starších měřeních bylo užíváno, podnikly přední ústavy metronomické nové měření, velmi pečlivě založené a provedené, aby se docílilo výsledků definitivních. V internacionálním ústavu Bréteuilském byl to *Marek* a *Chappuis*, u cís. normální cejchovní kommisse v Berlíně *Plato*, *Domke*, *Harting*, zejména pak v říšském fysikálně-technickém ústavu v Charlottenburku *Thiesen*, *Scheel* a *Diesselhorst*. Tito provedli svá měření methodou absolutní, hydrostatickou, a to v té modifikaci, kteréž užil Regnault. Sloupce vodní, různě temperované, byly *stejně dlouhé* a nahoře vespolek spojeny; různý pak jich tlak byl měřen dole sloupečky vodními stejně temperovanými. Zahřívání dělo se lázní vodní, při čemž cirkulace vody za účelem zajištění teplot konstantních velmi účelně byla upravena. Teplota byla měřena jemnými teploměry rtuťovými, jež byly s teploměrem vodíkovým pečlivě srovnány, jich údaje byly pak přepočteny na tento teploměr normální. Intervall tepelný, v němž bylo pozorováno, činil $0^0 \ldots 40^0$. Veškerá pozorování shrnuta pak v jedinou interpolační formuli:

$$1 - \varepsilon = \frac{(t - 3{\cdot}98)^2}{503570} \frac{t + 283^0}{t + 67{\cdot}26^0},$$

ve kteréž ε značí hustotu vody, kteráž jest jedničkou při $t^* = 3{\cdot}98$; účelně jest pak formule tato založena tak, aby udávala nikoli ε, nýbrž rozdíl $1 - \varepsilon$ v závislosti na rozdílu $t - 3{\cdot}98$, jehož čtverci jest odchylka $1 - \varepsilon$ zejména při vyšších teplotách přibližně úměrnou.

Dle formule této počítána pak obšírná tabulka*) jak pro hustotu ε, tak pro objem $\frac{1}{\varepsilon}$. Obě tabulky, pro intervall tepelný $0^0 \ldots 35^0$, jsou zde uvedeny obšírně, a to vzhledem k tomu, že hodnoty v nich obsažené za nejspolehlivější a zajisté již za definitivní lze pokládati.

*) uveřejněná v Zeitschr. f. Instrumentenkunde 17, pag. 332 a 333, 1897, a přijatá též do tabulek Landolt-Börnsteinových 1905. Obšírně jest o celé práci pojednáno ve vědeckých rozpravách říšského fysik.-techn ústavu 3, 68 a 69; 1900.

Objem vody
při teplotě 0^0 . . . 35^0 dle teploměru vodíkového.

	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
0	1·000 132	126	119	113	107	101	095	089	084	079
1	073	069	064	059	055	051	047	043	039	035
2	032	029	026	023	020	018	016	013	011	009
3	008	006	005	004	003	002	001	001	000	000
4	000	000	000	001	001	002	003	004	005	007
5	008	010	012	014	016	018	021	023	026	029
6	032	035	039	042	046	050	054	058	062	066
7	071	075	080	085	090	096	101	107	112	118
8	124	130	137	143	149	156	163	170	177	184
9	192	199	207	215	223	231	239	247	256	264
10	273	282	291	300	309	319	328	338	348	358
11	368	378	388	399	409	420	431	442	453	464
12	476	487	499	511	522	534	547	559	571	584
13	596	609	622	635	648	661	675	688	702	715
14	729	743	757	772	786	800	815	830	844	859
15	874	890	905	920	936	951	967	983	999	*015
16	1·001 031	048	064	081	098	114	131	148	165	183
17	200	218	235	253	271	289	307	325	343	361
18	380	399	417	436	455	474	493	513	532	551
19	571	591	610	630	650	671	691	711	732	752
20	773	794	815	836	857	878	899	921	942	964
21	985	*007	*029	*051	*073	*096	*118	*140	*163	*186
22	1·002 208	231	254	277	300	324	347	370	394	418
23	441	465	489	513	538	562	586	611	635	660
24	685	710	735	760	785	810	835	861	886	912
25	938	964	990	*016	*042	*068	*094	*121	*147	*174
26	1·003 201	227	254	281	308	336	363	390	418	445
27	473	501	529	556	585	613	641	669	698	726
28	755	783	812	841	870	899	928	957	987	*016
29	1·004 046	075	105	135	165	194	225	255	285	315
30	346	376	407	437	468	499	530	561	592	623
31	655	686	717	749	781	812	844	876	908	940
32	972	*005	*037	*070	*102	*135	*167	*200	*233	*266
33	1·005 299	332	365	399	432	465	499	533	566	600
34	634	668	702	736	771	805	839	874	908	943
35	978	*013	*047	*082	*118	*153	*188	*223	*259	*294

Hustota vody
při teplotě $0^0 \ldots 35^0$ dle teploměru vodíkového.

	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
0	0·999 868	874	881	887	893	899	905	911	916	922
1	927	932	936	941	945	950	954	957	961	965
2	968	971	974	977	980	982	985	987	989	991
3	992	994	995	996	997	998	999	999	*000	*000
4	1·000 000	000	000	*999	*999	*998	*997	*996	*995	*993
5	0·999 992	990	988	986	984	982	979	977	974	971
6	968	965	962	958	954	951	947	943	938	934
7	929	925	920	915	910	904	899	893	888	882
8	876	870	864	857	851	844	837	830	823	816
9	808	801	793	785	778	769	761	753	744	736
10	727	718	709	700	691	681	672	662	652	642
11	632	622	612	601	591	580	569	558	547	536
12	525	513	502	490	478	466	454	442	429	417
13	404	391	379	366	353	339	326	312	299	285
14	271	257	243	229	215	200	186	171	156	141
15	126	111	096	081	065	050	034	018	002	*986
16	0·998 970	953	937	920	904	887	870	853	836	819
17	801	784	766	749	731	713	695	677	659	640
18	622	603	585	566	547	528	509	490	471	451
19	432	412	392	372	352	332	312	292	271	251
20	230	210	189	168	147	126	105	083	062	040
21	019	*997	*975	*953	*931	*909	*887	*864	*842	*819
22	0·997 797	774	751	728	705	682	659	635	612	588
23	565	541	517	493	469	445	421	396	372	347
24	323	298	273	248	223	198	173	147	122	096
25	071	045	019	*994	*968	*941	*915	*889	*863	*836
26	0·996 810	783	756	730	703	676	648	621	594	567
27	539	512	484	456	428	400	372	344	316	288
28	259	231	202	174	145	116	087	058	029	000
29	0·995 971	941	912	882	853	823	793	763	733	703
30	673	643	613	582	552	521	491	460	429	398
31	367	336	305	273	242	211	179	148	116	084
32	052	020	*988	*956	*924	*892	*859	*827	*794	*762
33	0·994 729	696	663	630	597	564	531	498	464	431
34	398	364	330	296	263	229	195	161	126	092
35	058	023	*989	*954	*920	*885	*850	*815	*780	*745

K tabulkám těmto druží se další, jež udávají objem a hustotu vody pro tepelný intervall 30° . . . 100° dle normálního teploměru vodíkového*). Jsou zde uvedeny zkráceně, od stupně ke stupni, což pro obyčejné účely fysikální v tomto intervallu tepelném postačí.

Objem vody

při teplotě 30° . . . 100° dle teploměru vodíkového.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	1·00 435	466	497	530	563	598	633	669	706	743
40	782	821	861	901	943	985	*028	*072	*116	*162
50	1·01 207	254	301	349	398	448	498	548	600	652
60	705	758	813	867	923	979	*036	*093	*151	*210
70	1·02 270	330	390	452	514	576	639	703	768	833
80	899	965	*032	*099	*168	*237	*306	*376	*447	*518
90	1·03 590	663	736	810	884	959	*035	*111	*188	*265
100	1·04 343	422	501							

Hustota vody

při teplotě 30° . . . 100° dle teploměru vodíkového.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0·99 567	537	505	473	440	406	371	336	299	262
40	224	186	147	107	066	025	*982	*940	*896	*852
50	0·98 807	762	715	669	621	573	525	475	425	375
60	324	272	220	167	113	059	005	*950	*894	*838
70	0·97 781	723	666	607	548	489	429	368	307	245
80	183	121	057	*994	*930	*865	*800	*734	*668	*601
90	0·96 534	467	399	330	261	192	122	051	*981	909
100	0·95 838	765	693							

Uvedenými tabulkami jest úkol o roztažnosti vody řešen v těch mezích teploty, 0° . . . 100°, ve kterých voda za obyčejného tlaku zůstává kapalnou. Jest zajímavo studovati kontinuitu výsledků také přes tyto meze. Vodu lze přechladiti, tak že i při

*) *M. Thiesen*, Vědecké rozpravy říšského fysik.-techn. ústavu v Charlottenburku 4. 1, 1904.

teplotě několika stupňů pod 0° zůstává kapalnou. Vysokým tlakem lze vodu také nad 100° udržeti kapalnou. Pozorování ukazují úplnou kontinuitu výsledků, číselně přehlédneme je z obou tabulek, jež zde k zakončení jak pro objem tak pro hustotu uvádíme. První tabulka obsahuje výsledky pozorování, jež provedli *Pierre*, *Weidner* a *Rosetti*; druhá výsledky, jež obdrželi *Ramsay*, *Young*, *Waterston* a *Hirn**).

Objem a hustota vody přechlazené.

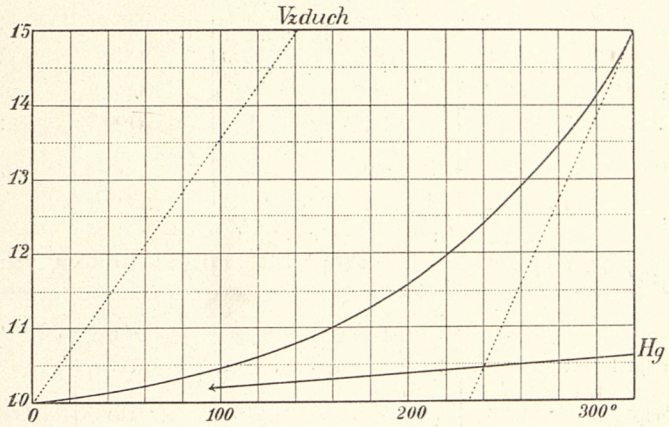
t	Objem	Hustota	*t*	Objem	Hustota
—10	1·00186	0·99815	—5	1·00070	0·99930
— 9	157	843	—4	055	945
— 8	131	869	—3	042	958
— 7	108	892	—2	031	970
— 6	088	912	—1	021	979
			0	013	987

Objem a hustota vody nad obyčejným bodem varu.

t	Objem	Hustota	*t*	Objem	Hustota
100	1·0433	0·9585	220	1·195	0·837
110	1·0515	0·9510	230	1·215	0·823
120	1·0601	0·9434	240	1·236	0·809
130	1·0693	0·9352			
140	1·0794	0·9264	250	1·259	0·794
			260	1·283	0·779
150	1·0902	0·9173	270	1·308	0·765
160	1·1019	0·9075	280	1·34	0·75
170	1·1145	0·8973	290	1·38	0·72
180	1·1279	0·8866			
190	1·1429	0·8750	300	1·42	0·70
			310	1·46	0·68
200	1·1590	0·8628	320	1·51	0·66
210	1·177	0·850			

*) Landolt a Börnstein, Tabulky 1905.

Velmi dobře vynikne roztažnost vody grafickým znázorněním. V obr. 43. jest proveden diagramm v mezích teploty 0° až 320°, kterým se velmi dobře ukazuje, jak křivka pro roztažnost vody stoupá vždy rychleji. Přírůstek objemu při 100° činí 4·3%, při 200° již 15·9%, při 300° však 42%, při 320° přibylo objemu o více než polovičku. Koefficient roztažnosti v intervallu 310° . . . 320° činí 0·005, jest značně větší, než koefficient roztažnosti plynů, který, jak později shledáme, obnáší 0·00367. Ke srovnání jest proto v diagrammu přikresleno, jak se roztahuje vzduch a také jak se roztahuje rtuť. Tečna, v bodě 320° ke křivce pro roztažnost vody vedená, ukazuje od osy temperaturní větší odklon než přímka, jež platí pro plyny.



Obr. 43.
Roztažnost vody v přirovnání s roztažností rtuti a vzduchu.

Uvedli jsme pro roztažnost vody jen výsledky prací nejnovějších. Práce starší měly svůj význam v době, kdy byly provedeny; dnes o nich v učebnici obšírně referovati nebylo by vhodno. Přece však buďtež aspoň uvedena jména těchto dřívějších badatelů. Methodou dilatometrickou pracovali *Despretz* (1836), *Pierre* (1845), *Kopp* (1854), *Jolly* (1864), *Rosetti* (1868), *Kreitling* (1897), *Scheel* (1897), *Landesen* (1902). Methodou densimetrickou a sice ponorným tělískem pracovali *Hallström* (1824) a *Matthiessen* (1866), v novější pak době *Thiesen* (1889) a *Marek* (1891), kteří užívali tělíska křišťálového. Pyknometrem měřil hustotu vody *Henrici* (1845).

Každý z těchto pozorovatelů zpracoval svá pozorování dle nějaké formule interpolační, platící buď pro objem nebo pro hustotu. V nejčetnějších případech měly na př. pro objem tyto vzorce formu

$$v = v_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3 + Dt^4).$$

Konstanty takovýchto vzorců byly vypočteny pro určitý intervall tepelný, v němž bylo pozorováno. Tak na př. vypočítal *Scheel* (1897) pro intervall $0^0 \ldots 33^0$ číselné hodnoty:

$$A = -6{\cdot}427 \cdot 10^{-5}$$
$$B = 8{\cdot}5053 \cdot 10^{-6}$$
$$C = -6{\cdot}7898 \cdot 10^{-8}$$
$$D = 4{\cdot}0121 \cdot 10^{-10},$$

z nichž pro teplotu t^* maximální hustoty vody vychází

$$t^* = 3{\cdot}96.$$

Podobné úpravy jsou vzorce postupující dle mocnosti rozdílu $(t - 4)$.

Výpočty o hustotě vody konal též *Mendělějev*. Zajímavou jest formule, kterouž uvádí pro intervall tepelný velmi veliký, totiž $-10^0 \ldots 200^0$, a kterou se stanoví hustota vody ε následovně:

$$1 - \varepsilon = \frac{(t - 4)^2}{A(B + t)(C - t)};$$

konstanty její mají číselné hodnoty

$$A = 1{\cdot}9, \quad B = 94{\cdot}1, \quad C = 703{\cdot}5.$$

Ze vzorce toho se na př. vypočítá

pro $t =$	0^0	100^0	200^0
$\varepsilon =$	0·99987	0·95859	0·86346.

V hořejších tabulkách se udává

$\varepsilon =$	0·99987	0·95838	0·86280.

Souhlas jest jenom v hlavních decimálách; přes to jest ona formule pro veliký svůj intervall pozoruhodnou.

Příklady uvedené postačí, aby se objasnilo, jak lze pozorování jakoby shrnouti v jediný výraz. Jinak však jest řešení tabellární daleko přehlednější a pro praxis pohodlnější.

Dlužno ještě zmíniti se o otázce, jaký účinek má na hustotu vody vzduch vodou absorbovaný. Otázku tuto studoval podrobně *Marek**). Účinek jeví se jen při teplotách nižších, kdež se absorbovaným vzduchem hustota umenšuje, mezi $0^0 \ldots 14^0$ o 3 milliontiny (maximum 3·4 při 7^0), mezi $16^0 \ldots 17^0$ jen o 2 milliontiny, mezi $18^0 \ldots 20^0$ již jen o 1 milliontinu, nad 20^0 účinek mizí. Patrně souvisí věc s tím, že koefficient absorpce s teplotou se rychle umenšuje. Data dříve uvedená platí pro vodu vzduchu zbavenou.

---

*) *Marek Václav*, narozený 1853 v Bechyni v Čechách, pracoval jako adjunkt internacionálního ústavu pro míry a váhy v Bréteuilu v letech 1878—1883 na základech absolutní soustavy měr, stal se pak 1883 inspektorem, 1890 vrchním inspektorem c. k. norm. cejch. kommisse ve Vídni, kdež od roku 1904 žije v. v.

§ 44. Roztažnost ostatních kapalin.

Vzhledem k velikému počtu rozmanitých kapalin jest pozorovací materiál o tomto předmětu velice rozsáhlý. Každý z pozorovatelů hleděl svá pozorování shrnouti v jediný vzorec, jehož konstanty číselně propočítal. Užíváno vesměs vzorců formy

$$v = v_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3),$$

a pozorování prováděna v určitém intervallu temperaturním, obyčejně až k blízkosti teploty, při níž se kapalina vaří. U některých kapalin byla však provedena měření roztažnosti také přes tuto teplotu, užitím většího tlaku. Celkově lze říci, že roztažnosti u kapalin přibývá urychleně s teplotou, t. j. konstanty A, B, C jsou obyčejně všechny positivní. Jde-li o to, aby se kapaliny vespolek srovnávaly, jak která se roztahuje více než jiná, počítají se *pravé* koefficienty na př. pro 18°. Dobrý přehled podávají *diagrammy* roztažnosti, přehled nejlepší a nejpohodlnější pak *tabulky* objemu od stupně ke stupni propočítané. Tabellární toto řešení úkolů není dosud povšechně provedeno. Pro počítání logarithmické jest výhodno konstanty A, B, C udávati v jednotkách s faktorem 10^n, aby tím ihned vynikla charakteristika logarithmu; n jest ovšem číslo negativní.

Buďtež zde uvedeny jen některé příklady, a to kapalin, jež ve fysice mají větší význam.

Pro *alkohol aethylnatý* C_2H_6O, hustoty 0·8095, (tedy 94%, jak v obchodě přicházívá), nalezl Kopp (0° . . . 79·8°)

$$A = 1{\cdot}04139 \,.\, 10^{-3}, \quad B = 7{\cdot}836 \,.\, 10^{-7}, \quad C = 1{\cdot}7618 \,.\, 10^{-8}.$$

Pro *sirouhlík* (CS_2) nalezl Pierre (— 34° . . . 60°)

$$A = 1{\cdot}11398 \,.\, 10^{-3}, \quad B = 1{\cdot}37065 \,.\, 10^{-6}, \quad C = 1{\cdot}91225 \,.\, 10^{-8}.$$

Pro *aether aethylnatý* ($C_4H_{10}O$) nalezl Pierre (−15° . . . 38°)

$$A = 1{\cdot}51324 \,.\, 10^{-3}, \quad B = 2{\cdot}35918 \,.\, 10^{-6}, \quad C = 4{\cdot}00512 \,.\, 10^{-8}.$$

Z hlavních konstant A jest tu viděti, že z těchto tří kapalin se roztahuje aether nejvíce, sirouhlík méně a alkohol ještě méně. Lépe vynikne rozdíl z pravých koefficientů α_{20} pro teplotu 20°, počítaných dle vzorce (§ 26.)

$$\alpha_t = A + 2Bt + 3Ct^2.$$

Zde vychází

$$C_2H_6O \ldots \alpha_{20} = 0{\cdot}001094,$$
$$CS_2 \ldots \alpha_{20} = 0{\cdot}001218,$$
$$C_4H_{10}O \ldots \alpha_{20} = 0{\cdot}001656.$$

Tabellárně, v udaných mezích, pro které vzorce platí, vypočítají se výsledky následující:

Roztažnost alkoholu, sirouhlíku a aetheru.

t	v $C_2H_5.OH$	v CS_2	v $C_2H_5.O.C_2H_5$
— 30°		0·96730	
— 20		0·97812	0·97036
— 10		0·98898	0·98506
0	1·00000	1·00000	1·00000
10	1·01051	1·01130	1·01541
20	1·02100	1·02298	1·03153
30	1·03242	1·03517	1·04860
40	1·04404	1·04788	1·06687
50	1·05623	1·06152	
60	1·06911	1·07590	
70	1·08278		
80	1·09734		

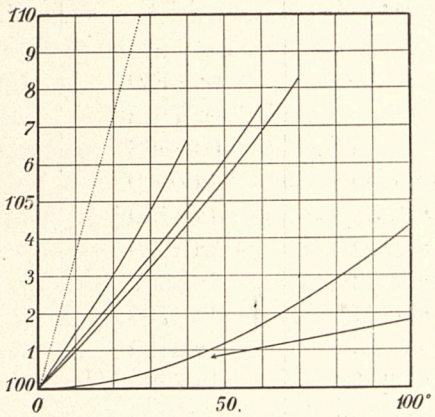
Na základě těchto výsledků jest v obr. 44. proveden diagramm a připojena ke srovnání čára udávající roztažnost rtuti (téměř přímka) a vzduchu (přímka).

Pro ostatní kapaliny, pokud byly zkoumány, jsou hodnoty konstant A, B, C nejúplněji sestaveny v tabulkách Landolt-Börnsteinových 1905.

Velmi značnou roztažnost a při tom značné urychlování této roztažnosti s teplotou jeví ztužené plyny. Za příklad uvádíme:

O_2, $\alpha = 0{\cdot}00385$ v intervallu $-205^0 \ldots -184^0$,
N_2 558 „ $-205 \ldots -184$,
CO 491 „ $-205 \ldots -184$,
CO_2 495 „ $-50 \ldots 0$,
991 $0 \ldots 50$.

NH_3	$\alpha = 0{\cdot}00193$	v intervallu	$-50^0 \ldots$	0^0,
	271	„	0 ...	50,
	470	„	50 ...	100,
SO_2	170	„	$-50 \ldots$	0,
	215	„	0 ...	50,
	335	„	50 ...	100.



Obr. 44.
Roztažnost rtuti, vody, alkoholu, sirouhlíku, aetheru a vzduchu.

Oproti tomu jest koefficient roztažnosti plynů 0·00367; kysličník uhličitý jeví roztažnost téměř 3kráte větší. První, jenž na tuto okolnost poukázal, byl *Thilorier* (1835), týž, jemuž se podařilo ztužiti kapalný kysličník uhličitý ve sníh, tedy ve skupenství pevné.

§ 45. Účinek tlaku na roztažnost kapalin.

Objem v kapalin mění se teplotou t, mění se též tlakem p. Jest tudíž zřejmo, že oba tyto účinky jsou vespolek v souvislosti. Uvažujíce o tom blíže, vytkněme objemy $v_{t,p}$ a $v_{t',p'}$, jaké zaujímá kapalina jednou při teplotě t a tlaku p, po druhé při teplotě t' a tlaku p', při čemž rozdíly $t' - t = \Delta t$, $p' - p = \Delta p$ buďtež malé. Pak lze objem prvý převésti na druhý způsobem dvojím: buď napřed při konstantním tlaku a pak při konstantní teplotě, anebo naopak, napřed při konstantní teplotě a pak při

konstantním tlaku. Tedy schematicky

buď

$$v_{t,p} \ldots v_{t',p} \ldots v_{t',p'},$$

nebo

$$v_{t,p} \ldots v_{t,p'} \ldots v_{t',p'}.$$

Nazveme pravé koefficienty roztažnosti α a stlačitelnosti *) (kompresse) k a naznačme indexy, pro jaký tlak p nebo p' a pro jakou teplotu t neb t' koefficient platí. V souhlasu s oním schematickým označením pochodů isobarických nebo isothermických obdržíme

buď

$$v_{t,p}\,(1 + \alpha_p \,.\, \Delta t)\,(1 - k_{t'} \,.\, \Delta p),$$

nebo

$$v_{t,p}\,(1 - k_t \,.\, \Delta p)\,(1 + \alpha_{p'} \,.\, \Delta t).$$

Poněvadž oba tyto výrazy značí týž objem $v_{t'p'}$, obdržíme srovnáním:

$$\frac{1 + \alpha_p \,.\, \Delta t}{1 + \alpha_{p'} \,.\, \Delta t} = \frac{1 - k_t \,.\, \Delta p}{1 - k_{t'} \,.\, \Delta p}.$$

Je-li tedy

$$k_{t'} < k_t,$$

jest

$$\alpha_{p'} > \alpha_p,$$

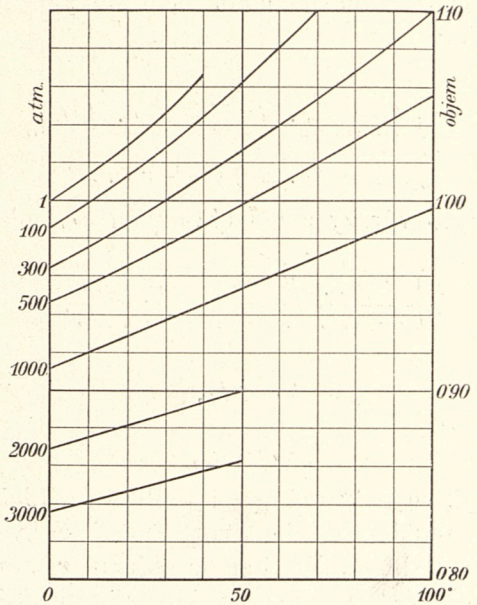
a naopak. Když se tedy při vyšší teplotě koefficient stlačitelnosti umenšuje, musí koefficient roztažnosti se zvětšovati. Věc jest vlastně samozřejmou. Má-li se od objemu $v_{t,p}$ přijíti k témuž objemu $v_{t',p'}$ dvojí cestou, musí menší stlačitelnost býti kompensována větší roztažností a naopak.

Pokusy ukazují, že *koefficient k stlačitelnosti* u *všech kapalin* — vodu vyjímajíc — *s teplotou stoupá.* Kapaliny teplejší jsou větší měrou stlačitelné. Následkem toho *klesá větším tlakem koefficient roztažnosti.* Kapaliny pod silným tlakem roztahují se měrou menší. Proto v diagrammu roztažnosti čáry objemové větším tlakem jakoby sestupují k hodnotám menším, následkem kompresse, ale při tom jeví stoupání stále menší a menší. Za příklad budiž uveden, místo dat číselných, diagramm v obr. 45., objasňující roztažnost aetheru při tlaku stále rostoucím, dle pozorování, jež provedl *Amagat.* Ukazuje se zároveň, že také zakřivení čar objemových se umenšuje, čáry se blíží za velkého

*) Mechanika, pag. 619, 1901.

tlaku přímkám, koefficient pravý stává se téměř konstantním, na teplotě nezávislým, kapaliny se roztahují rovnoměrně.

Poměry odchylné jsou však při vodě. Koefficient stlačitelnosti k v intervallu $0^0 \ldots 60^0$ s teplotou *klesá*, a pak teprve při teplotách nad 60^0 s teplotou *stoupá*. Proto koefficient roztažnosti v intervallu $0^0 \ldots 60^0$ s tlakem *stoupá* a pak teprve při teplotě nad 60^0 s tlakem *klesá*. Jak se v důsledku toho roztaž-

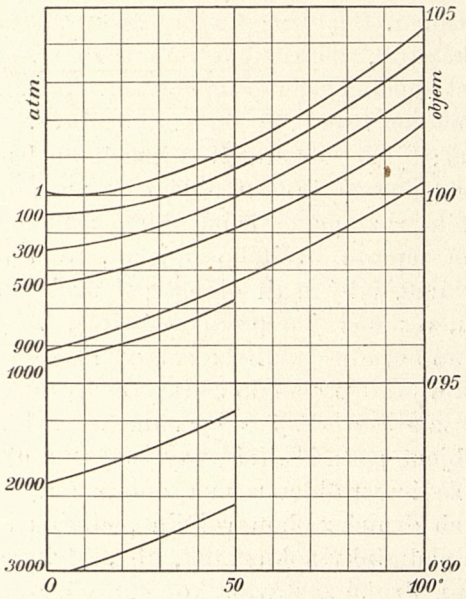


Obr. 45.
Roztažnost aetheru v závislosti na tlaku.

nost vody mění velikým tlakem, lze lépe než čísly objasniti diagrammem v obr. 46. dle pozorování Amagatových provedeným. Křivka nejhořejší ukazuje roztažnost vody za obyčejného tlaku 1 atm. Když se tlak více a více zvyšuje, sestupují křivky celkově níže a níže následkem kompresse, což jest samozřejmo. Ale zároveň se mění jejich tvar. V té větvi, jež jde od 60^0 k teplotám vyšším, zmiňuje se čím dále tím více její výstup; naproti tomu ve větvi počáteční, od 0^0 do 60^0, se naopak výstup zveličuje; minimum ustupuje rychle k teplotám nižším, křivka pak celkově vždy více a více blíží se přímce. Od 1000 atm.

počínajíc stává se roztahování vody téměř rovnoměrným, koefficient α_t mění se s t jen málo.

Jest z toho patrno, že urychlené roztahování se kapalin naznačuje blízkost změny skupenství, blízkost varu; jakmile tlakem var se oddálí, ztrácí se též ono urychlování.



Obr. 46.
Roztažnost vody v závislosti na tlaku.

Ustupování teploty t^* pro hutnost maximální vyšším tlakem p atm. vyjadřuje S. *Lussana* (1895) vzorcem

$$t^* = 4{\cdot}1 - 0{\cdot}0225\,(p - 1).$$

Amagat udává

$t^* = 3{\cdot}3^0$ při $p = 41{\cdot}6$ atm.,
2·0 „ 93·3 „ ,
0·6 „ 144·8 „ .

Z hořejšího vzorce by pro udané hodnoty tlaku p následovaly pro t^* hodnoty 3·2, 2·0, 0·9, tedy dosti souhlasné.

Roztažnost a rozpínavost plynů.

§ 46. Přehled úkolů.

Objem těles mění se teplotou i tlakem. U těles pevných a kapalných jeví se účinek tlaku býti podřaděným, již proto, že jest proti účinku tepelnému nepatrný, ale ještě více proto, že tělesa pevná i kapalná mají svůj určitý objem i když tlak vnější úplně přestává. Bezvýznamným ovšem tlak při nich není; viděli jsme u kapalin, že tlakem mimořádně zvýšeným může jejich roztažnost tepelná býti pozměněna velmi značně.

U plynů má se však věc podstatně jinak. Plyny nemají určitého objemu; jich vlastností význačnou jest *rozpínavost, expanse*, t. j. tendence zaujmouti objem co možno největší. Jen tím, že proti této rozpínavosti působíme tlakem vnějším, nabývají při dané teplotě určitého objemu. U těles pevných a kapalných udáváme, jaký mají objem při určité teplotě, nevšímajíce si tlaku, o němž jen předpokládáme, že jest obyčejný, tedy nikoliv mimořádně veliký; malý může býti jakkoliv. U plynů by udání takové nemělo žádného smyslu. Význam tlaku pro objem jest zde *souřaděný* s významem teploty, i musí *obě* tyto veličiny objem podmiňující vždy *současně* býti udávány.

Studujíce závislost objemu v na teplotě t a tlaku p hledíme účinek jedné neb druhé z obou veličin podmiňujících isolovati. Proto zařídíme podmínky pokusu tak, aby, když se jedna z obou těch veličin mění, druhá zůstávala konstantou, ovšem arbitrární. Zahříváme tedy plyn za určitého, konstantního tlaku p; objem v mění se pak s teplotou t, jak pravíme, *isobaricky*. Anebo stlačujeme plyn za určité, konstantní teploty t; objem v mění se pak tlakem p *isothermicky*. U plynů lze však také toho docíliti — což není možno u těles pevných nebo kapalných, — že i objem v plynu může udržen býti konstantním; zvyšováním teploty t stoupá pak expanse plynu p, jak pravíme, *isochoricky*.

V historickém rozvoji byl trojí tento úkol řešen především v důležité *approximaci*, kterouž docíleno zákonů velmi jednoduchých. Tyto zákony byly nalezeny především pro vzduch, hlavní to repraesentant plynů, dále pro plyny vzduch skládající, kyslík a dusík, pro vodík a j. Vskutku se právě u těchto plynů ony jednoduché zákony velmi dobře osvědčily. Takovým jest zákon *Boyle-Mariotte-ův*, kterým se vyslovuje*), že při změnách

*) Mechanika, pag. 527, 1901.

isothermických součin vp objemu a tlaku zůstává konstantním. Takovým jest též zákon *Gay-Lussac-ův*, o němž v následujícím odstavci jednáme podrobněji. Spojením obou zákonů dociluje se jednotného zákona, tak zvané *rovnice stavojevné*, velice jednoduché. Ale právě tato jednoduchost vzbudila v dalším rozvoji otázky skepsi, dala podnět k novým a novým pracím, jimiž se ukázalo, že onen spojený zákon jest vzhledem ku plynům vůbec jenom *approximací*. Některé plyny se jím řídí, ale i ty ne naprosto přesně. Proto se zavedla formulace, že zákon ten platí pro plyny „ideálné". Vlastně jest takovýto plyn ideálný oním zákonem *definován*, jakožto takový, jenž by se jím přesně řídil. Plyny skutečné ukazují odchylky; proto dlužno pro ně onu stavojevnou rovnici vhodně modifikovati, aby se těmto odchylkám vyhovělo. Tak vznikla stavojevná rovnice *van der Waalsova*, s četnými variacemi.

Vedle toho pak rozhojnil se pozorovací číselný materiál měrou dříve netušenou. Ona jednoduchost ustupuje dnes složitosti, jež není snad tak značná, jako u kapalin, ale přece dostatečnou, aby se ukázalo, že ona universálnost zákonů pro plyny vůbec platí jen v hlavních rysech, v podrobnostech však že platí individuálnost podobně jako u těles pevných a kapalných.

Pro změny stavu při konstantním objemu plynu jsou v užívání názvy isometrické, isochorické, isovolumické. Poslední slovo bylo by nejsrozumitelnější, ale kombinace řeckého iso- s latinským volumen se neschvaluje. Slovo isometrický má již v krystallografii určitý význam (soustava isometrická = tesserální), též v geometrii (projekce isometrická). Proto se nejlépe doporučuje označení isochorické (χῶρος ὁ = prostor, místo). Změny isobarické označují se jinak též jako isopiestické (πιέζω tlačím); prvějšímu výrazu dáváme přednost vzhledem k tomu, že název isobary pro křivky stejného tlaku jest všeobecně přijat.

§ 47. Zákon Gay-Lussac-ův.

Otázkou roztažnosti plynů za stálého tlaku zanášeli se koncem 18. a počátkem 19. století *Charles**), *Dalton***), hlavně

*) *Jacques Al. Charles* (1746—1823), professor fysiky na konservatoři »des Arts et Métiers« v Paříži, vynálezce ballonů (aerostatů) vodíkem plněných.

**) *John Dalton* (1766—1844), slavný fysik a chemik anglický, působil v Manchestru jako professor na New-College; svou theorií atomovou stal se zakladatelem moderní chemie; objevil též nevidomost barev (»daltonismus«), poznav tuto anomalii zrakovou sám na sobě.

pak *Gay-Lussac**). Všichni seznali nebo spíše uhodli, že plyny za stálého tlaku roztahují se rovnoměrně a stejně; avšak v důležité otázce této má *Gay-Lussac* účastenství proto vynikající, že hleděl měřením správnost oné věty dokázati a zároveň roztažnost kvantitativně určiti.

Methoda, kteréž hlavně užíval, byla dilatometrická. Ke kouli skleněné (průměru as 1 *cm*) známého objemu byla přitavena skleněná trubička (as $^1/_2$ *m* dlouhá, průměru 1 až $1^1/_2$ *mm*), kalibrovaná; suchý plyn, do dilatometru tohoto zavedený, byl od okolního vzduchu oddělen malým sloupečkem rtuťovým. Při pokusu byl dilatometr vodorovně umístěn do tajícího sněhu a pak do vařící vody a bylo pozorováno, oč se sloupeček rtuťový pošine. Tímto způsobem stanovil *Gay-Lussac* (1802) roztažnost vzduchu, kyslíku, dusíku, vodíku, kysličníku uhličitého, siřičitého a ammoniaku, a usoudil ze svých pokusů, že všechny tyto plyny se roztahují stejně. Jeho pokračovateli byli *Rudberg* (1837), *Magnus* (1841) a zejména slavný *Regnault* (1841 a 1842); pracemi tohoto badatele byla otázka co do stránky kvantitativní velmi přesně dále zkoumána, zejména též v tom směru, zdali roztažnost plynů jest závislá na tlaku, t. j. zdali plyny zhuštěné i zředěné se roztahují stejně. Ukázalo se, že v mezích obyčejných tomu tak jest. Následkem toho jest možno roztažnost plynů vystihnouti *lineární rovnicí* o *jediné* konstantě, totiž rovnicí

$$v = v_0 (1 + \gamma t),$$

ve kteréž konstanta γ, koefficient roztažnosti, má význam nikoli individuální, nýbrž universální; platí pro plyny vůbec, zhuštěné nebo zředěné. Zákon, touto rovnicí vyjádřený, nazývá se *zákonem Gay-Lussac-ovým*.

Dle toho má zákon Gay-Lussac-ův trojí stránku, jejížto význam vynikne „a contrario“, když v té příčině srovnáváme plyny s kapalinami. Kapaliny roztahují se nerovnoměrně, plyny rovnoměrně; kapaliny roztahují se každá jinak, tedy individuálně, plyny vesměs stejně; tlak modifikuje roztažnost kapalin, ale nikoli roztažnost plynů. Při tom dlužno však upozorniti na okolnost souvisící se způsobem, jak se měří teplota. Gay-Lussac, a po něm i jiní, užívali jen teplot základních, tání ledu a varu vody. Regnault užíval teploměru vzduchového. Za dnů našich užíváme teploměru

---

*) *Louis Joseph Gay* (1778—1850), zvaný *Lussac*, kteréžto příjmení přijal jeho otec dle svého statku v okolí St. Leonhard; přednášel jako professor chemii na škole polytechnické a fysiku na Sorbonně v Paříži, jsa při tom zaměstnán též v chemické a manufakturní praxi. Příslušné jeho pojednání má nadpis: Recherches sur la dilatation des gaz et des vapeurs. (Ann. chim. 43, 1802.)

vodíkového. Pro tento plyn, za normální látku teploměrnou sloužící, platí ona rovnice objemová

$$v = v_0 (1 + \gamma t)$$

„ex definitione“; jest samozřejmou, poněvadž dle ní teplotu definujeme (§ 12.). Zákon Gay-Lussacův záleží pak vlastně v tom, že *všechny plyny*, zhuštěné neb zředěné, *roztahují se s vodíkem kongruentně*.

Pro koefficient γ nalezl *Gay-Lussac* hodnotu poněkud velikou, totiž 0·00375, z důvodu, kterýž *Magnus* objasnil; sloupeček rtuťový v dilatometru neuzavírá totiž plyn naprosto spolehlivě. Dnes přijímáme hodnotu *Regnaultovu*

$$\gamma = 0{\cdot}00367 = \frac{1}{273}.$$

§ 48. Důsledky ze zákona Boyle-Mariotte-ova.

Mějmež plyn objemu v_0 při teplotě 0^0 a tlaku p_0. Zachovávajíce tento tlak konstantním, zahřívejme (isobaricky) z 0^0 na t; objem se zvětší na v dle zákona *Gay-Lussac-ova*

$$v = v_0 (1 + \gamma t).$$

Zachovávajíce pak tuto vyšší teplotu konstantní, stlačme plyn (isothermicky) z objemu zvětšeného v na původní v_0; tím tlak p_0 zvýší se na p dle zákona *Boyle-Mariotte-ova*

$$\frac{p}{p_0} = \frac{v}{v_0}.$$

Jest však

$$\frac{v}{v_0} = 1 + \gamma t,$$

tudíž také

$$\frac{p}{p_0} = 1 + \gamma t.$$

Jako tedy zahříváním stoupá objem plynu za konstantního tlaku (isobaricky), právě tak stoupá zahříváním napětí plynu za konstantního objemu (isochoricky). Máme tedy rovnici

$$p = p_0 (1 + \gamma t),$$

v níž γ značí *koefficient rozpínavosti plynu*. Výsledek tento plyne ze zákona Boyle-Mariotte-ova. Platí-li tento zákon, pak jest koefficient rozpínavosti plynu týž, jako jest koefficient roztažnosti; pro rozpínavost i roztažnost platí rovnice souhlasné, jež obě můžeme jako zákon Gay-Lussac-ův označiti.

§ 49. Spojený zákon Boyle-Mariotte-Gay-Lussac-ův.

Daný plyn nechť má objem v_0 při teplotě 0^0 a tlaku p_0 a objem v při teplotě t a tlaku p. Hledajíce závislost objemů v a v_0 proveďme ony změny teploty a tlaku *postupně*, nejprve isothermicky a pak isobaricky, dle schematu:

$$\left.\begin{matrix} v_0, & 0^0, \\ x, & 0^0, \end{matrix}\right] \; p_0 \; \text{isothermicky; zákon B.-M.}$$
$$\left.\begin{matrix} x, & t, \\ v, & t, \end{matrix}\right] \; p \; \text{isobaricky; zákon G.-L.}$$

Při prvé změně isothermické máme dle zákona Boyle-Mariotte-ova

$$\frac{x}{v_0} = \frac{p_0}{p};$$

při druhé pak změně isobarické máme dle zákona Gay-Lussac-ova

$$\frac{v}{x} = 1 + \gamma t.$$

Násobíce obě rovnice obdržíme, s vyloučením přechodního objemu x,

$$\frac{v}{v_0} = \frac{p_0}{p}(1 + \gamma t)$$

čili

$$vp = v_0 p_0 (1 + \gamma t),$$

kterážto rovnice formuluje *spojený zákon* Boyle-Mariotte-Gay-Lussac-ův. Z něho plynou specialisací zákony jednotlivé. Oba zákony Gay-Lussac-ovy obdržíme ihned, kladouce buď $p = p_0$ (pro změny objemu isobarické) nebo $v = v_0$ (pro změny napětí isochorické). Zákon Boyle-Mariotte-ův vychází pak ve formě $vp = const.$, jakmile t jest konstantní (změny isothermické).

§ 50. Absolutní teplota.

Ze spojeného zákona v předešlém odstavci odvozeného

$$vp = v_0 p_0 (1 + \gamma t)$$

můžeme odvoditi modifikaci, kterou se zákon formálně zjednoduší. Píšeme především

$$vp = v_0 p_0 \gamma \left(\frac{1}{\gamma} + t\right);$$

přijmouce pak hodnotu (§ 13.)

$$\gamma = \frac{1}{273}$$

obdržíme

$$vp = \frac{v_0 p_0}{273}(273 + t).$$

V závorce objevuje se teplota t zvýšená o konstantní počet stupňů 273, tedy teplota počítaná od jiného nullového bodu, jenž jest při

$$t = -273^0.$$

Tento nullový bod, jenž jest přírodním zákonem samým, anebo vlastně číselnou hodnotou jeho konstanty γ určen, zoveme *absolutním bodem nullovým.* Teplotu pak

$$273 + t = T$$

od něho počítanou zoveme *teplotou absolutní.*

Zavedouce ještě konstantu

$$\frac{v_0 p_0}{273} = R$$

obdržíme spojený zákon čili rovnici stavojevnou plynů ve formě

$$vp = RT,$$

ve kteréž vzájemná závislost všech tří proměnných veličin v, p, T se jeví ve způsobu nejjednodušším, totiž v prosté úměrnosti.

Dlužno upozorniti, že v teplotě, kterouž jsme jako absolutní zavedli, jest jenom nullový bod absolutním, t. j. takovým, na který příroda sama poukazuje. Jednotka temperaturní však, stupeň, jest stejná jako při normálním teploměru vodíkovém dle stupnice Celsiovy. Také to dlužno připomenouti, že zavedení absolutního bodu nullového děje se *extrapolací*, t. j. do těch teplot, při kterých přímá pozorování činiti jest velice nesnadno. Proto jest jeho význam především *mathematický*; jak dalece jest též *fysikální*, možno jen pokusy rozhodnouti. V té příčině lze poznamenati, že fysika moderní realisací nízkých teplot se onomu absolutnímu bodu nullovému přiblížila již dosti značně, až na málo stupňů, jakož na svém místě upozorníme.

§ 51. Konstanta rovnice stavojevné.

Konstanta rovnice stavojevné, obyčejně písmenou R označovaná, jest číselně různá dle toho, zdali užíváme v rovnici teploty obyčejné,

$$pv = R(1 + \gamma t), \qquad R = p_0 v_0,$$

anebo teploty absolutní

$$pv = RT, \qquad R = \frac{p_0 v_0}{273}.$$

Formálně jest rovnice stavojevná v této druhé úpravě jednodušší; proto se jí ve fysice theoretické užívá téměř výhradně. Avšak ve fysice experimentální jest teplota absolutní přece jen cizí, poněvadž pozorování se děje *vždy* dle teploty *obyčejné*, ze které teplotu absolutní *teprve nutno počítati*. Pro výraz $1 + \gamma t$ jsou vypočteny obšírné tabulky. Vzhledem k tomu budeme i my v knize této nadále užívati rovnice stavojevné v úpravě prvé, s teplotou obyčejnou, a pro tuto úpravu budeme také počítati konstantu R. Z této se ostatně konstanta R pro teplotu absolutní snadno vypočte dělením na 273.

Rozměr konstanty R jest dle její hořejší definice dán součinem rozměrů pro objem (L^3) a tlak na jednotku plochy vztahovaný $\left(\frac{F}{L^2}\right)$, tudíž součinem FL. Má tedy konstanta R význam *práce**), nebo *energie*.

Značí-li m množství daného plynu, kteréž při normálních poměrech teploty 0° a tlaku p_0 zaujímá objem v_0 a má specifickou hmotu s_0, jest

$$m = v_0 s_0,$$

tudíž

$$R = m \frac{p_0}{s_0}.$$

Pro jiný plyn, téhož množství m, jest

$$R' = m \frac{p_0}{s'_0},$$

tudíž

$$R : R' = s'_0 : s_0.$$

Konstanty R, R' různých plynů mají se tudíž k sobě obráceně než jich specifické hmoty.

Na místě poměru specifických hmot můžeme však klásti poměr hutnot**)

$$R : R' = \Delta' : \Delta.$$

---

*) Mechanika, pag. 141, 1901. Ke zkrácení značí zde F rozměr síly $= \frac{LM}{T^2}$ (la force, fortitudo).

**) Mechanika, pag. 97, 1901.

Tento poměr jest však, jak později vyložíme, roven poměru vah (hmot) molekulových. Jest tedy

$$R : R' = \mu' : \mu.$$

Stačí tudíž počítati konstantu R pro jediný plyn, na př. kyslík (nebo vodík), načež se pro každý jiný plyn dle vah molekulových snadno přepočte. A poněvadž m jest libovolné, počítá se jen výraz

$$\frac{R}{m} = \frac{p_0}{s_0},$$

t. j. počítá se R pro $m = 1$ gramm.

Číselná hodnota konstanty R pro $m = 1$ závisí na volbě jednotek. Za jednotku hmoty béře se *všeobecně* gramm; za jednotku objemu buď cm^3 anebo také *litr*. Největší rozmanitost jest ve volbě jednotky tlakové. V duchu absolutní soustavy měr byla by vhodnou jednotka

$$\frac{dyna}{cm^2} \text{ nebo raději } \frac{megadyna}{cm^2}.$$

Dosud však užívá se jednotky atmosféra. V původním slova smyslu značí atmosféra tlak sloupce rtuťového o výšce 76 cm a teplotě 0^0 za normální intensity tíže, t. j. v geografické šířce 45^0 při hladině mořské. Vedle této původní, tak zvané theoretické atmosféry užívá se též atmosféry technické čili metrické, jež jest definována jako

$$\frac{váha\ kg}{cm^2};$$

jde-li o větší přesnost, dlužno ji též vztahovati na normální intensitu tíže. Tyto tři jednotky tlakové liší se od sebe jen o málo procent. Jest totiž *)

$$atmosféra = 1{\cdot}01321\ \frac{megadyna}{cm^2},$$

$$\frac{váha\ kg}{cm^2} = 0{\cdot}980606\ \frac{megadyna}{cm^2}.$$

Tabulky fysikální o plynech užívají za jednotku tlakovou dosud *vesměs atmosféry*, a to oné *původní, theoretické*. Není o tom pochybnosti žádné, že by se v duchu moderní soustavy absolutní doporučovalo zavésti důsledně jednotky cm^3, $\frac{dyna}{cm^2}$ nebo $\frac{megadyna}{cm^2}$. Avšak vzhledem k tomu, že i nejnovější spisy a tabulky, jako na př. Landolt-Börnsteinovy 1905 (pag. 104) užívají starší jednotky *atmosféry*, jeví se býti opportunním přizpůsobiti se prozatím této zvyklosti, tím spíše, poněvadž jednotka tlaková *atmosféra* má v nauce o teple své oprávnění i v moderní době; neboť v thermometrii *bod varu vody* zůstal normován dle této jednotky, a také *body varu ostatních kapalin* vztahují se na touž jednotku tlakovou.

*) Mechanika, pag. 523 a 137, 1901.

Důsledkem této rozmanitosti jest též různost jednotek pracovních, v nichž se má vyjádřiti konstanta R. K jednotkám cm^3 (*litr*) a *atmosféra* přísluší jednotka práce cm^3 . *atmosféra* (nebo *litr* . *atmosféra*). K jednotkám cm^3 a $\frac{dyna}{cm^2}$ nebo $\frac{megadyna}{cm^2}$ náleží jednotka práce *erg* nebo *megaerg*, anebo, což jest jednotka nejvhodnější, *Joule* (*Watt-sec*). Atmosféra technická, kteréž se zde neužívá, vedla by k staré jednotce *metr-kilogramm*. Za to se častěji vyjadřuje R — vzhledem k úlohám thermochemickým — v jednotce *gramm-kalorie* (Maxwellova 15°), tedy v hodnotě tepelné, jež jest aequivalentem hodnoty pracovní, a o níž jednáme v oddílu nejbližším. Přepočítávání děje se dle číselných relací, jež plynou z hořejších dat o různých jednotkách tlakových.

$$\begin{aligned} cm^3 \,.\, atmosféra &= 1{\cdot}01321 \,.\, cm \,.\, megadyna \\ &= 1{\cdot}01321 \quad megaerg \\ &= 0{\cdot}101321 \quad Joule \\ litr \,.\, atmosféra &= 101{\cdot}321 \quad Joule \\ Joule &= 0{\cdot}239 \quad cal_{15}. \end{aligned}$$

Z důvodů již uvedených budeme počítati R vždy napřed v jednotce cm^3 . *atmosféra*; odtud dá se pak přepočísti na jednotky jiné.

Pokud se váhy molekulové μ vztahovaly na vodík $H = 1$, počítala se též konstanta R pro tento plyn. Dnes vztahují se váhy molekulové již povšechně na kyslík $O = 16$; tudíž jest důsledné počítati též konstantu R pro kyslík a pak dle poměru $32 : \mu$ ji přepočísti na libovolný plyn jiný.

Specifickou hmotu kyslíku určil *Regnault* pro Paříž, *Jolly* pro Mnichov. Původní data (lokální) viz Landolt a Börnstein, Tabulky pag. 222, 1905. Přepočítána na normální intensitu tíže (45° geogr. šířky 0 m nad hlad. m.) jsou ona data následovně:

Regnault	0·00142963	$\frac{g}{cm^3}$	0°,	1 *atm.*
Jolly	0·00142884	„	„	„
Střední hodnota .	0·00142923	„	„	„

Lord Rayleigh (1897) a *Leduc* (1898) nalezli souhlasně 0·0014292. *F. Kohlrausch* udává ve své prakt. fysice 0·0014290. Přijměme číslo 0·0014292. Položíce tedy $p_0 = 1$ obdržíme pro kyslík

$$\frac{R}{m} = \frac{1}{s_0} = \frac{1}{0{\cdot}0014292} = 699{\cdot}69.$$

Tudíž pro plyn libovolný o molekulové váze μ

$$\frac{R}{m} = 699{\cdot}69 \,.\, \frac{32}{\mu} = 22390 \,.\, \frac{1}{\mu}.$$

Zní tedy rovnice stavojevná číselně, pro jednotky cm^3 a *atmosféra*,

$$pv = 22390 \frac{m}{\mu}(1 + \gamma t).$$

V této úpravě udává $\frac{m}{\mu}$, mnoho-li gramm-molekul jest v úhrnném množství plynu m obsaženo. Položíme-li tedy

$$\frac{m}{\mu} = N,$$

obdržíme rovnici stavojevnou ve formě

$$pv = 22390\, N(1 + \gamma t).$$

Forma tato je tím zajímavou, že neobsahuje žádné veličiny, jež by nějaký plyn *individuálně* označovala, že jest tudíž významu *universálního* pro plyny vůbec. Plyne z ní ihned objem jedné gramm-molekuly plynu jakéhokoli pro jakoukoli teplotu t a jakýkoli tlak p_0 *atm.* Pro poměry normální, $t = 0$, $p_0 = 1$ *atm.*, vychází

$$N = 1, \qquad (v) = 22390\ cm^3,$$

čímž nabývá číselná konstanta rovnice stavojevné konkretního fysikálního významu, značíc objem (22·39 litru), v němž za normálních poměrů 0°, 1 *atm.* jest obsaženo 32 grammy kyslíku, 28·08 grammů dusíku, 2·016 grammů vodíku, 44 grammy kysličníku uhličitého, 28 grammů kysličníku uhelnatého atd., počítáno dle atomových vah $O = 16$, $N = 14{\cdot}04$, $H = 1{\cdot}008$, $C = 12{\cdot}00$ atd.

Kdyby se tento objem (22·39 litru) volil za *jednotku objemovou*, a kdyby se vždy volilo množství jedné gramm-molekuly plynu ($N = 1$), zněla by rovnice stavojevná jednoduše

$$pv = 1 + \gamma t.$$

Tato zvláštní jednotka objemová (v) zove se *theoretickou jednotkou normální.*

Jak již řečeno, užívá se ve fysice experimentální zpravidla teploty obyčejné. Když by se však užívalo absolutní, byla by konstanta rovnice stavojevné

$$R = \frac{22390}{273} = 82{\cdot}015,$$

tak že by rovnice zněla

$$pv = 82{\cdot}02\, NT$$

pro jednotky cm^3 a *atmosféra.*

Pro jiné jednotky vypočítáme R dle převodních koefficientů dříve uvedených. Obdržíme tak přehledně: (pro $N = 1$).

$R = 82{\cdot}02$ $cm^3 . atm.$
$0{\cdot}08202$ $litr . atm.$
$8{\cdot}310$ $Joule$
$0{\cdot}8474$ $kilogramm\text{-}metr$
$1{\cdot}986$ cal_{15}.

Provedli jsme zde výpočet číselné hodnoty pro konstantu R na základě jediného plynu, kyslíku, který má význačné postavení mezi plyny tím, že se dle něho stanoví váhy atomové. Fysikálně by se lépe doporučoval vodík; ale jeho váha atomová není dosud zcela přesně vzhledem ke kyslíku určena. V nejnovější době ujala se této otázky v Německu „*Bunsenova Společnost fysikálně chemická*" a to její kommisse pro jednotky měrné, jejíž předsedou byl *prof. Nernst.* Z iniciativy této kommisse pojednal *D. Berthelot* *) o celé otázce se stanoviska jiného; nevzal za základ plyn jediný, nýbrž četné plyny ideálnímu blízké a počítal pravděpodobnou hodnotu konstanty R, jež by co možná vyhovovala všem. Pro onu theoretickou normální jednotku objemovou (v) dostává číslo 22412 cm^3, tak že by dle něho stavojevná rovnice číselně zněla

$$pv = 22412\, N(1 + \gamma t).$$

Pro absolutní bod nullový nebéře hodnotu 273°, jak se zpravidla děje, nýbrž 273·09, čímž obdrží pro absolutní teploty hodnotu konstanty R

$$R = \frac{22412}{273{\cdot}09} = 82{\cdot}068,$$

tak že pak rovnice zní

$$pv = 82{\cdot}07\, NT,$$

pro jednotky cm^3 a *atmosféra*. K návrhu předsedy prof. Nernsta byly tyto hodnoty v sedění oné kommisse dne 13. března 1904 přijaty a v plenární schůzi oné Bunsenovy Společnosti v Karlsruhe dne 2. června 1906 schváleny.

Číslo pro $(v) = 22412$ cm^3 čili 22·41 *litru*, kteréž tímto usnesením dosáhlo jaksi approbace vědecké, jest proti našemu, nahoře vypočtenému, $(v) = 22390$ cm^3 čili 22·39 litru o $0{\cdot}1\,\%$ větší. Tím však nastává nesouhlas s některými dosud fysikálně užívanými relacemi.

Je-li za normálních poměrů (0°, 1 *atm.*) objem gramm-molekuly plynu 22412 cm^3, jest její specifická hmota $\frac{\mu}{22412}\,\frac{g}{cm^3}$. Za týchž poměrů normálních jest specifická hmota suchého vzduchu $0{\cdot}001293\,\frac{g}{cm^3}$. Tudíž jest hutnota Δ plynu na vzduch vztahovaná

$$\Delta = \frac{\mu}{22412} : 0{\cdot}001293,$$

*) *Daniel Berthelot* (* 1865), syn slavného chemika francouzského *Marcellina Berthelota.* Viz Zeitschrift für Elektrochemie 10, pag. 621, 1904 a 11, pag. 537 a 539, 1905.

anebo váha (hmota) molekulová z hutnoty Δ vypočtená a na kyslík $\mu = 16$ vztahovaná

$$\mu = 22412 \,.\, 0{\cdot}001293 \,.\, \Delta,$$

čili $$\mu = 28{\cdot}98\ \Delta.$$

Dosud se však užívá *) relace

$$\mu = 28{\cdot}95\ \Delta.$$

Z hodnoty (v) nahoře dle kyslíku odvozené vychází

$$\mu = 22390 \,.\, 0{\cdot}001293 \,.\, \Delta,$$

čili $$\mu = 28{\cdot}95 \,.\, \Delta,$$

což jest úplný souhlas. Zdá se tudíž, že by měla býti dána přednost hodnotě

$$(v) = 22390\ cm^3$$
$$= 22{\cdot}39\ litru.$$

W. Nernst přepočítal **) hodnotu konstanty R při $N = 1$ též pro jiné jednotky. Užívá při tom převodních koefficientů

$$cm^3 \,.\, atmosféra = 0{\cdot}101325\ Joule,$$
$$Joule = 0{\cdot}23872\ cal_{15}.$$

Zvláště poslední koefficient jest menší než nahoře dle zaokrouhlení všeobecně přijatého (0·239) bylo uvedeno. Z těchto dat vypočítává konstantu R pro $N = 1$ následovně ***)

$$R = 82{\cdot}07 \quad cm^3 \,.\, atm.$$
$$= 0{\cdot}08207\ litr \,.\, atm.$$
$$= 8{\cdot}316 \quad Joule$$
$$= 0{\cdot}8480\ kilogramm\text{-}metr$$
$$= 1{\cdot}985 \quad cal_{15}.$$

§ 52. Grafické znázornění rovnice stavojevné.

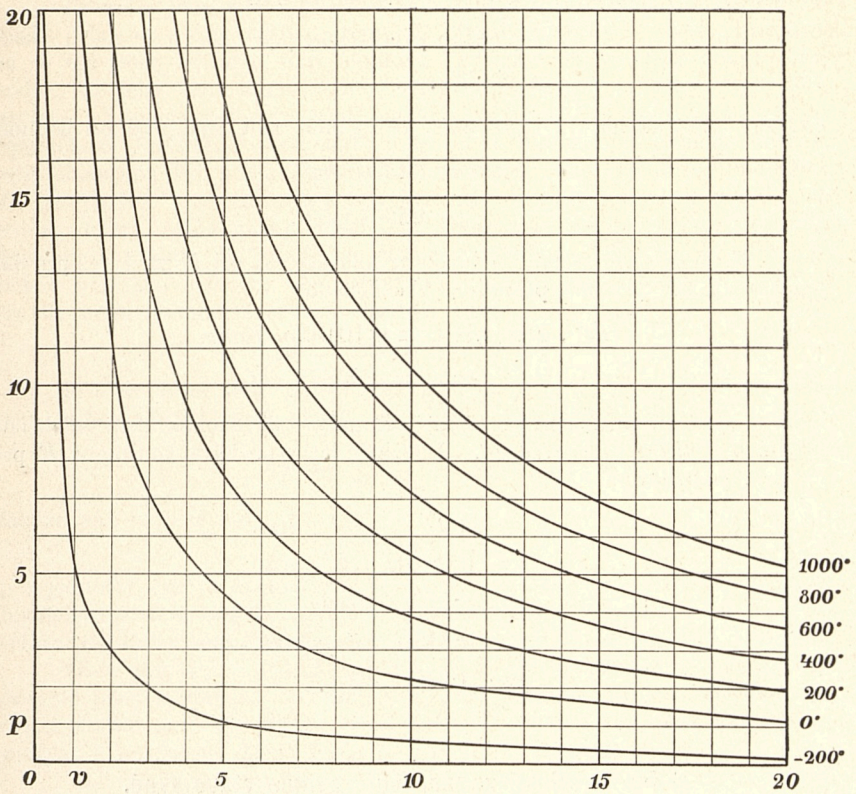
Souvislost veličin v, p, t, jak jest vyjádřena rovnicí stavojevnou, vynikne velmi poučně, když se znázorní graficky. Aby diagramm měl význam povšechný, provede se pro $N = 1$, t. j. pro jednu gramm-molekulu plynu libovolného. Rovněž doporučuje se voliti pro objem jednotku přehlednější, totiž *litr*. Pak

*) Viz na př. F. Kohlrausch, Prakt. Physik, pag. 81, 1905.
**) Zeitschrift für Elektrotechnik 10, pag. 630, 1904.
***) Tak se hodnoty tyto uveřejnily v Beibl. d. Ph. 30, pag. 77, 1906.

máme pro grafické znázornění číselně

$$pv = 22{\cdot}39\,(1 + \gamma t),$$
$$\gamma = 0{\cdot}00367.$$

Rovnice obsahuje tři proměnné; k znázornění bylo by tudíž třeba prostorového útvaru plošného. Můžeme však jednu z proměnných, nejlépe teplotu t, pokládati za *konstantu arbitrární*, t. j.



Obr. 47.
Isothermy gramm-molekuly plynové.

můžeme pro ni voliti řadu hodnot aequidistantních a pro každou z těchto hodnot znázorniti závislost druhých dvou proměnných v, p. Tak obdržíme soustavu křivek, z nichž každá platí pro určitou teplotu t, jež jest konstantní; křivky ty jsou tudíž *isothermy*.

V obr. 47. jsou tyto isothermy přesně kresleny pro teploty — 200°, 0°, 200°, 400°, 600°, 800°, 1000°.

Každá z nich jest rovnoosou hyperbolou, jejížto analytická rovnice jest

$$vp = const.,$$

při čemž *const.* má hodnoty

5·96, 22·39, 38·82, 55·26, 71·69, 88·13, 104·56.

Určitému přírůstku teploty (zde 200°) přísluší při určitém v konstantní přírůstek proměnlivé p, a naopak při určitém p konstantní přírůstek proměnlivé v. V diagrammu jeví se to tím, že jakákoli přímka, vedená rovnoběžně buď s osou úseček v v odlehlosti p, nebo s osou pořadnic p v odlehlosti v protíná soustavu isotherm v bodech aequidistantních, jež se k sobě druží těsněji a těsněji, když se ona přímka od příslušné osy buď úseček nebo pořadnic vzdaluje, t. j. když p nebo v jest větší.

Znázorniti stavojevnou rovnici útvarem plošným jest ovšem též možno, ale znázornění jest více zajímavé než prospěšné; v té příčině soustava isotherm jest výhodnější. Viz na př. E. Mach, Wärme, pag. 30, Fig. 25, 1900.

§ 53. Pokusy.

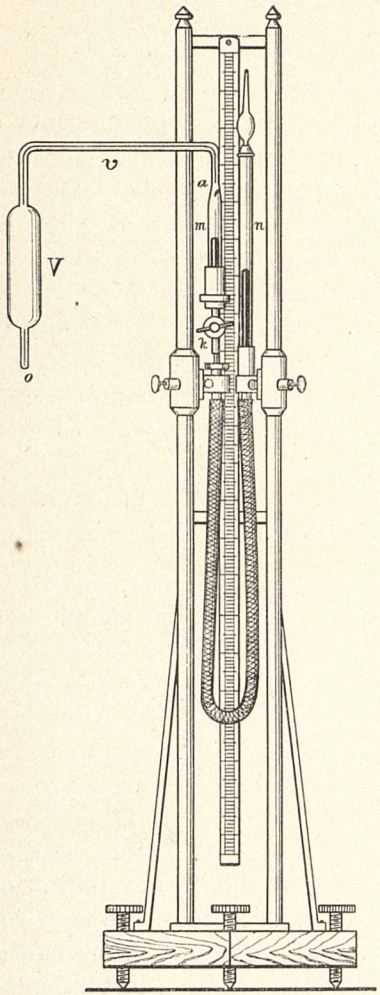
Pokusy o roztažnosti nebo rozpínavosti plynů, mají-li se konati k účelům vědeckého badání, vyžadují přístrojů dosti složitých a nákladných. Takové byly přístroje, jichž užíval na př. *Regnault*. Ještě nákladnější jsou přístroje, jimiž pracují moderní naše velké ústavy metronomické. Jde-li však o účely laboratorní nebo přednáškové, postačí přístroje jednodušší, jež ovšem nedovolují docíliti největší přesnosti, ale za to jsou cenou přístupnější a při práci přehlednější.

Velmi účelně zařízen jest přístroj (obr. 48.), který sestrojil *Jolly* *) a vhodně pozměnil *Pfaundler* **). Slouží ke studiu rozpínavosti plynů, po případě k určování teploty dle této rozpínavosti, jakožto *teploměr plynový*. Sestává z částí dvou: nádoby pro plyn a manometru rtuťového. Nádoba pro plyn jest skleněná, mívá tvar koule anebo raději podlouhlého válce V, který se vyfoukne ze silnostěnné kapillární trubice; tato se pak dvakráte v pravém úhlu ohne a rozšíří v trubici širší m. Na místě, kde se kapillára v tuto trubici rozšiřuje, jest zatavena do skla malá,

*) *Filip Jolly* (1809—1884), professor fysiky na universitě Mnichovské.

**) *Leopold Pfaundler* (* 1839), nyní professor na universitě ve Štyrském Hradci (dříve v Innsbrucku).

tmavá skleněná jehla, tak zvaná jehla Jolly-ho. Širší trubice *m* jest pak zatmelena do ocelového kování s kohoutem *k*; tímto kováním připojí se nádoba k manometru, jehožto částí vlastně již ona širší trubice *m* jest. Manometr jest rtuťový, skládá se z trubice kaučukové, která jest pevně nastrčena na dvou ocelových násadcích; do jedné z nich jest zasazeno ono kování s kohoutem *k*, na druhou jest pak přitmelena trubice skleněná *n* téhož kalibru, jako trubice *m*. Oba pak tyto ocelové násadce vkládají se do mosazných svěráků, jež se dají pošinovati a šroubem upevniti na dvou vertikálních mosazných sloupech, mezi nimiž visí měřítko kovové, stříbřené, dělené na millimetry.



Obr. 48.
Vodíkový teploměr Jolly-Pfaundlerův.

Než se přístroj sestaví, jest výhodno, objem *V* nádoby jakož i objem *v* kapilláry stanoviti vážením se rtutí. Manipulace není nesnadná, poněvadž lze rtuť otevřeným koncem kapilláry vssáti. Potom se rtuť vypustí a nádoba i kapillára i trubice *m* naplní se suchým plynem, na př. vodíkem, který se opět otevřeným koncem ssaje. Když jest zaručeno, že při plnění veškeren vzduch jest vypuzen a zároveň zbytky vlhkosti odstraněny, vssaje se do trubice *m* ještě něco rtuti, načež se kohout *k* uzavře a zároveň kapillára u *o* zataví. Potom se kování s kohoutem *k* zasadí do manometru již rtutí naplněného, a vzduch mezi kohoutem a rtutí v manometru se vypudí; k cíli tomu má kohout *k* ještě vrtání na venek, velmi jemné, kterým při náležitém postavení kohoutu

vzduch uniká, a hned za ním se rtuť protlačuje; jakmile začne vytékati rtuť, otočí se kohout tak, aby vzniklo spojení mezi trubicí m a manometrem.

Při pozorování vtlačí se vodík vždy z trubice m do nádoby V tak, aby v trubici m rtuť se právě dotýkala oné jehly Jolly-ho. Tím jest zaručena konstantnost objemu V (resp. $V + v$) plynu — až na změny objemové nádoby, jež vznikají účinkem tepla a jež nutno korrekcí vzíti v počet. Nádoba V může se vložiti na př. do tajícího sněhu, nebo do vařící se vody nebo do lázně jakékoliv. Tlak plynu, který dlužno měřiti, skládá se vždy ze dvou částí: tlaku manometrického a tlaku barometrického. Poslední dlužno na barometru odečísti zvlášť.

Odčítání na manometru děje se nejlépe dalekohledem. Odečtení manometrické dlužno redukovati na teplotu nullovou právě tak, jako jest to pravidlem u odečtení barometrického *). Lze-li předpokládati, že rtuť v manometru a v barometru má teplotu stejnou, může tato redukce odpadnouti, vzhledem k tomu, že jde zpravidla o měření relativní — jakož z následujících výkladů lépe vysvitne. Stroje lze užívati, jak již řečeno, buď ke studiu rozpínavosti plynu, t. j. k určení koefficientu γ, nebo jako teploměru plynového, k určení teploty t. Dle účelu jednoho neb druhého nutno výpočty upraviti.

§ 54. Výpočet koefficientu rozpínavosti.

Jako výsledek pozorování obdržíme

při teplotě 0^0 napětí P_0,
„ „ t „ P_t.

Výpočet koefficientu γ můžeme provésti v trojím způsobu, dle menšího nebo většího stupně přesnosti.

1. Pro první orientaci o výsledku lze předpokládati, že objem plynu se — téměř — nemění, že tudíž platí zákon Gay-Lussac-ův

$$P_t = P_0 (1 + \gamma t),$$

ze kteréhož plyne

$$\gamma = \frac{P_t - P_0}{t P_0}.$$

*) Mechanika, pag. 512, 1901.

2. Objem plynu nezůstává však přesně konstantní, poněvadž se oteplením mění objem nádoby. Dlužno tudíž počítati dle rovnice stavojevné

$$V_t P_t = V_0 P_0 (1 + \gamma t).$$

Budiž k objemový koefficient roztažnosti pro materiál, z něhož nádoba pracována. Pak jest

$$V_t = V_0 (1 + kt).$$

Dělením vyjde

$$P_t = V_0 \frac{1 + \gamma t}{1 + kt},$$

z kteréhožto vzorce vysvítá, že napětí P_t následkem roztahování se nádoby roste volněji než dle zákona Gay-Lussac-ova, jakož také jest pochopitelno. Jinak lze rovnici poslední též psáti

$$P_t + kP_t \,.\, t = P_0 (1 + \gamma t).$$

Odečtené napětí P_t dlužno tedy korrigovati na P_t^* dle vzorce

$$P_t^* = P_t + kP_t \,.\, t$$

a pak lze počítati jako při 1.

$$\gamma = \frac{P_t^* - P_0}{tP_0}.$$

3. Ale nejen v nádobě, také v kapilláře a nade rtutí (u jehly Jolly-ho) jest plyn; celý tento prostor v jeví se jakožto škodlivý. Plyn v tomto prostoru, kterýž z velké části se nalézá mimo dosah teploty 0^0 a t, má teplotu jinou τ_0, τ, kterou nutno určiti neb aspoň odhadnouti. Pak dlužno dle stavojevné rovnice psáti:

$$\frac{V_t \,.\, P_t}{1 + \gamma t} + \frac{vP_t}{1 + \gamma\tau} = V_0 P_0 + \frac{vP_0}{1 + \gamma\tau_0},$$

$$V_t = V_0 (1 + kt).$$

Z obou rovnic vychází

$$P_t \cdot \frac{1 + kt}{1 + \gamma t} = P_0 - \frac{v}{V}\left(\frac{P_t}{1 + \gamma\tau} - \frac{P_0}{1 + \gamma\tau_0}\right).$$

Při 2. jsme měli

$$P_t \frac{1 + kt}{1 + \gamma\tau} = P_0.$$

Účinek škodlivého prostoru jeví se tudíž tím, že nutno odečtené napětí P_0 korrigovati na P_0^* dle vzorce

$$P_0^* = P_0 - \frac{v}{V}\left(\frac{P_t}{1 + \gamma\tau} - \frac{P_0}{1 + \gamma\tau_0}\right),$$

při čemž, poněvadž jde o korrekce nepatrné, za γ se dosadí hodnota přibližná. Jinak by se výpočet zbytečně komplikoval. Na to se počítá analogicky jako při 2. dle vzorce

$$\gamma = \frac{P_t^* - P^*_0}{tP^*_0}.$$

V mnohých případech bývá možno za τ_0 a τ položiti společnou teplotu síně τ, čímž se výpočet zjednoduší; korrigované P_0 jest pak

$$P^*_0 = P_0 - \frac{v}{V}\frac{P_t - P_0}{1 + \gamma\tau}.$$

Úprava vzorců, jak zde byly odvozeny, podána tak, aby hlavní vzorec, který plyne ze zákona Gay-Lussac-ova, vždy zřetelně vynikl i tehda, když by korrekcemi mohl býti zastřen. Způsob tento má dojista své výhody nejen pro studium, nýbrž též pro posouzení vlivů, jež korrekce mohou míti na výsledek; proto se má postup výpočtu vždy dle těchto hlavních rysů zachovati.

§ 55. Teploměr plynový.

Teploměr plynový, jednostejno, zdali jest úpravy jednodušší, jak v odstavcích předešlých bylo předpokládáno, anebo složitější, vyžaduje, aby dříve, než se ho k účelům teploměrným užívá, byly určeny jeho *konstanty*. První z nich jest koefficient k objemové roztažnosti teploměrné nádoby. Druhá jest koefficient γ rozpínavosti toho plynu, kterým jakožto látkou teploměrnou jest tato nádoba naplněna. Při dané objemové kapacitě nádoby může tohoto plynu býti do nádoby vtěsnáno více nebo méně; na tom závisí pak hodnota třetí konstanty, totiž iniciálního napětí P_0, jaký má plyn při teplotě nullové jakožto základní.

Znáti objem V nádoby jakož i objem v škodlivého prostoru jest nutno jen vzhledem ke korrekcím, jimiž účinek tohoto škodlivého prostoru se béře v počet.

Konstanty k, jakož i V a v dlužno určiti dříve, než se teploměr plynem naplní a sestaví. Konstanta P_0 určí se po naplnění plynem při základní teplotě tajícího sněhu, a konstanta γ se vypočítá z pozorovaného napětí P_t při druhé základní teplotě vařící se vody.

Když to vše bylo provedeno, jest teploměr plynový připraven k měření teplot. Způsob výpočtu určí se úvahami podobnými, jako v odstavci předešlém.

1. Kdyby nebylo roztažnosti nádoby teploměrné, a kdyby se účinek škodlivého prostoru mohl zanedbávati, počítala by se

teplota t z pozorovaného napětí P_t dle vzorce

$$t = \frac{P_t - P_0}{\gamma P_0}.$$

Teplota byla by prostě úměrná přírůstku napětí, a na manometru dala by se stupnice teploměrná nanésti jednou pro vždy tak jako u obyčejných teploměrů.

2. Avšak tato stupnice následkem roztažnosti nádoby ukazovala by teploty malé. Jak z předešlého odstavce patrno, je správná teplota dána výrazem

$$t = \frac{P_t - P_0}{\gamma P_0 - k P_t}.$$

Stupnice teploměrná musila by tedy dle tohoto vzorce býti pozměněna.

3. Ale ani tato stupnice nebyla by definitivní, ba vůbec žádná, vzhledem k tomu, že jakýsi vliv na výsledek má též škodlivý prostor, jehož teplota se nedá napřed zajistiti. Jak z odstavce předešlého vychází, dlužno korrigovati iniciální napětí P_0 dle vzorce

$$P_0^* = P_0 - \frac{v}{V}\left(\frac{P_t}{1 + \gamma\tau} - \frac{P_0}{1 + \gamma\tau_0}\right),$$

v němž teploty τ_0 a τ nutno aspoň přibližně odhadnouti, a pak teprve počítati teplotu dle vzorce jako při 2., totiž

$$t = \frac{P_t - P_0^*}{\gamma P_0^* - k P_t}.$$

Vzhledem k nejistotě teplot τ_0 a τ jest vždy výhodou, když poměr $\frac{v}{V}$ jest co možná malým. Při měřeních velmi přesných nutno určiti též koefficient rozpínavosti resp. stlačitelnosti nádoby teploměrné vzhledem k tomu, že její objem se poněkud málo zvětší, když má při vyšších teplotách plyn velké napětí, a naopak zmenší vnějším tlakem, když plyn při teplotách velmi nízkých má napětí malé.

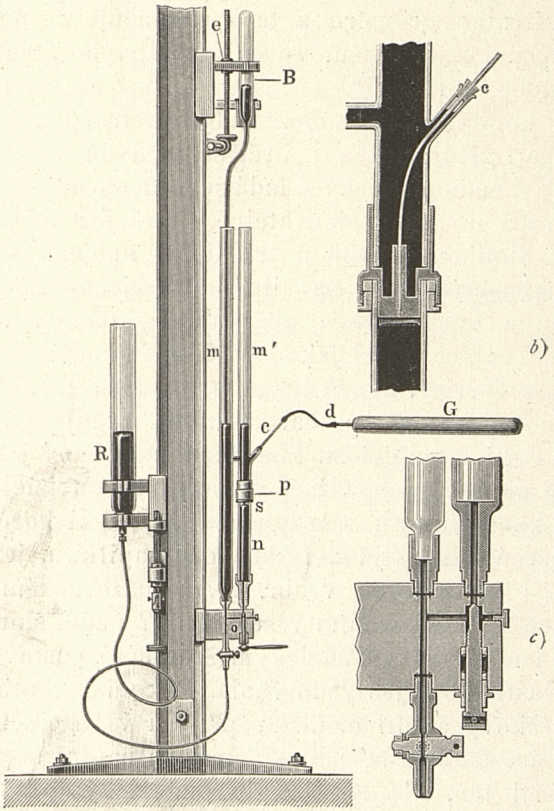
Při kalibraci nádoby teploměrné (v obr. 48. znázorněné) rtutí shledáno, že objem kapilláry v obsáhne 2·6205 g rtuti, a objem V 541·325 g rtuti. (Teplota rtuti = 14·9°.) Z toho snadno vypočísti objem v i V.

Pro poměr obou, na kterém zde hlavně záleží, vychází

$$\frac{v}{V} = \frac{2{\cdot}6205}{541{\cdot}325} = 0{\cdot}00484,$$

t. j. téměř $^1/_2$ procenta. Pro velmi přesná měření byl by poměr tento poněkud velký, tedy méně příznivý. Proto má apparát ještě druhou nádobu teploměrnou, značně větší, do reservy, kteráž však pro experimentování v přednáškách jest méně pohodlnou.

Přístroj v obr. 48. znázorněný jest určen pro pokusy přednáškové a osvědčuje se tu svým jednoduchým a účelným za-



Obr. 49.
Vodíkový teploměr Bréteuilský.

řízením velmi dobře. Obr. 49. ukazuje přístroj sloužící přesným účelům vědeckým. Jest to teploměr vodíkový, jak jej sestavil (1888) *Chappuis**) pro internacionální ústav Bréteuilský. Teploměrnou nádobou *G* jest podélný dutý válec, 110 *cm* dlouhý,

*) *Pierre Chappuis* (* 1855), původně attaché, pak člen čestný onoho ústavu, a konečně professor fysiky na »Ecole centr. d. arts et manuf.«. Nyní žije na odpočinku v Basileji.

3·6 *cm* vnějšího průměru, ze slitiny platiniridiové (90% *Pt*, 10% *Ir*), o kapacitě 1·09 litru. Koefficient roztažnosti i stlačitelnosti jest přesně určen. Při stanovení teploty, zejména pak při srovnávání teploměrů rtuťových s vodíkovým klade se tato nádoba s teploměry srovnávanými vodorovně do vhodných lázní. Nádoba končí trubičkou 5 *cm* dlouhou, platiniridiovou, ke které se připojuje kapillární trubička platinová přes 1 *m* délky a jen 0·7 *mm* vnitřního průměru a tato zakončuje těsně v přístroji tlakoměrném. Poměr objemový $v : V$ škodlivého prostoru k teploměrné nádobě činí jen 0·1%. Přístroj, jímž se má napětí plynu měřiti, jest kombinací manometru a barometru. Tím jest stanovení tohoto napětí zjednodušeno; určí se ze dvou odečtení kathetometrem. Část manometrická skládá se ze široké skleněné trubice *R* na levé straně sloupu pošinovatelné, která jest tenkou ocelovou, dostatečně dlouhou, ohebnou trubičkou spojena s dvěma souběžnými skleněnými, 2·5 *cm* silnými trubicemi *m*, *m'* na pravé straně sloupu upevněnými; obě dají se kohouty dole uzavříti (obr. 49. *c*). Trubice *m* jest jako nádobou tlakoměru nádobkového, jehož část s Torricelliho vakuem jest nahoře na sloupu pošinovatelná; odtud se trubice barometrická zúžuje a zahýbá a zasahuje do rtuti v trubici *m*. Souběžná trubice *m'* jest přepažena kováním *p* na dvě samostatné, vespolek nesouvisící části, které však obě kommunikují s trubicí *m*. Do části hořejší ústí ona od teploměrné nádoby jdoucí platinová kapillára, jež prostupuje část hořejší ve způsobu v obr. 49. *b*) znázorněném. Při *s* jest Jolly-ho jehla. Pošinováním reservoiru *R* podél sloupu zařídí se (zhruba i jemně, mikrometrickým šroubem) postavení tak, aby se rtuť v části *n* oné jehly dotýkala. Pak udává kathetometricky měřený výškový rozdíl menisku při *s* a v barometru *B* napětí vodíku. Část trubice *m'* nad kováním *p* naplní se též rtutí; to má jen účel ten, aby se tlak barometrický dal též pro sebe stanoviti, totiž kathetometricky měřeným rozdílem ve výšce menisku v *m'* a nahoře v barometru *B*. Proto jsou tyto dva menisky a meniskus při *s* v téže přímce vertikální.

Budiž ještě na některé podrobnosti upozorněno. Korrekce pro kapillární depressi rtuti při šířce 2·5 *cm* skleněných trubic odpadá úplně. Vakuum v barometru *B* lze kontrolovati methodou, již udal *Arago*. Předpokládejme, že by ve vakuu zůstalo něco málo vzduchu o napětí β; pak by barometr udával tlak $b - \beta$. Redukujme pošinutím části *B* na sáňkách ono vakuum na polovičku. Pak by napětí vzduchu ve vakuu stouplo na 2β, barometr by udával $b - 2\beta$, t. j. odečtení by bylo menší, a to právě o β, tedy o napětí, jež by se jako korrekce z obou těchto odečtení stanovilo. Proto

jsou v části B umístěny dva indexy (jehly skleněné), dle nichž se objem vakua dá upraviti. Konečně budiž poznamenáno, že při teplotě nullové teploměrné nádoby G rozdíl výškový obou menisků při s a v B činí 1 m (§ 12.).

Existují též *differenciální* teploměry plynové, jak je sestrojili *Leslie*, *Rumford* a j. Dvě skleněné nádoby teploměrné, obyčejně koule, jsou spojeny kapillárou, dvakráte v pravém úhlu ohnutou, v níž jest pohyblivý index, buď rtuťový neb alkoholový. Při stejné teplotě vzduchu v obou nádobách zaujme index jakési vhodné postavení střední; pošine se však, jakmile nastane jednostranné oteplení. Jsou tudíž takovéto přístroje citlivými thermoskopy, pro mnohé pokusy instruktivními, ale pro přesnější měření kvantitativní se nehodí.

§ 56. Jak se provádějí redukce objemu nebo specifické hmoty na určitou teplotu a určitý tlak.

1. Při redukcích *objemu* nějakého plynu slouží za základ rovnice

$$vp = v_0 p_0 (1 + \gamma t).$$

Obyčejný případ bývá ten, že objem v plynu, jak se nalezne při teplotě t a tlaku p, má se redukovati na poměry normální, t. j. na teplotu 0° a tlak jedné atmosféry. Pak máme vzorec

$$v_0 = v \frac{1}{1 + \gamma t} \frac{p}{p_0}.$$

Tlak p bývá určen sloupcem nullstupňové rtuti o výšce b *cm.* Souhlasně dlužno tlak p_0 jedné atmosféry vyjádřiti sloupcem nullstupňové rtuti o výšce 76 *cm.* Vzorec zní pak

$$v_0 = v \frac{1}{1 + \gamma t} \frac{b}{76}.$$

2. Pro redukce specifické hmoty dlužno na základě stejnosti součinů

$$vs = v_0 s_0$$

vyjadřujících hmotu m plynu psáti hořejší rovnici ve formě

$$\frac{p}{s} = \frac{p_0}{s_0} (1 + \gamma t).$$

Úkol bývá zde obrácený. Z tabulek se vypíše s_0 pro poměry normální a má se vypsané číslo redukovati na poměry obyčejné.

Pak máme vzorec

$$s = s_0 \frac{1}{1 + \gamma t} \frac{p}{p_0}$$

anebo

$$s = s_0 \frac{1}{1 + \gamma t} \frac{b}{76}.$$

Ve výkladu právě učiněném značí b výšku sloupce *rtuti nullstupňové*. Obyčejně pozoruje se výška b' sloupce rtuťového za jiné teploty t', kteráž jest zároveň teplotou i rtuti i měřítka, na kterém se výška odečítá. Redukce na teplotu nullovou provádí se pak dle vzorce *)

$$b = b' - 0{\cdot}000163\, b'\, t'$$

anebo

$$b = b' - 0{\cdot}000173\, b'\, t';$$

první vzorec platí pro měřítko mosazné, druhý pro skleněné.

Jde-li o účely vědecké, tudíž o největší přesnost, pak dlužno vzpomenouti, že tlak sloupce nullstupňové rtuti o výšce 76 *cm* se rovná tlaku jedné atmosféry jen při *normální intensitě tíže* $g_{45,0}$, t. j. v geografické šířce 45° a ve výšce 0 metru nad hladinou mořskou. Následkem toho nutno tlak vyjádřený výškou b sloupce rtuti nullstupňové *přepočítati* na tuto normální intensitu tíže, t. j. místo pozorovaného b nutno do počtu dosaditi redukované b, dle vzorce

$$b \cdot \frac{g}{g_{45,0}},$$

kdež g značí intensitu tíže na tom místě kde bylo pozorováno. Redukce jest tedy jednoduchou, je-li g známo. Pro Prahu, Klementinum, jest na př. **)

$$g = 981{\cdot}010 \frac{cm}{sec^2},$$

což vzhledem k normální intensitě tíže

$$g_{45,0} = 980{\cdot}606 \frac{cm}{sec^2}$$

dává poměr

$$\frac{g}{g_{45,0}} = \frac{981{\cdot}010}{980{\cdot}606} = 1 + 0{\cdot}00041.$$

Všechny výšky b bylo by tedy nutno o $\frac{4}{100}$ procenta zvětšiti, což při sloupci 1 metru činí 0·41 millimetru. Redukce jest ovšem malá, poněvadž geografická šířka ψ Prahy, (Klementinum hvězdárna 50°, 5′ 15·8″) se jen málo

*) Mechanika, pag. 513, 1901.

**) Mechanika, pag. 349, 1901.

od 45° liší, a také výška nad mořem (197 *m*) jest malá. Není-li g známo, vypočítá se z rovnice*)

$$g = g_{45,0}\,(1 - \varrho\,\cos 2\psi)\,(1 - \varepsilon h),$$

kdež jest

$$\varrho = 0{\cdot}0025523$$
$$\varepsilon = 0{\cdot}000000314,$$

anebo z rovnice jednodušší

$$g = g_{45,0}\,(1 - \varrho\,\cos 2\psi) - 0{\cdot}0003086\,h,$$

při čemž h určeno v metrech. Jiný vzorec udává *Helmert*, 1901

$$g = g_{45,0}\,(1 - 0{\cdot}002644\,\cos 2\psi + 0{\cdot}000007\,\cos^2 2\psi) - 0{\cdot}0003086\,h.$$

Pro určité místo pozorovací se ovšem vzorec takový propočítá jednou pro vždy a určí poměr $\frac{g}{g_{45,0}}$ ve formě $1 + \varepsilon$, kdež ε v procentech udává redukci sloupců *b*.

§ 57. Odchylky od spojeného zákona Boyle-Mariotte-Gay-Lussac-ova.

Spojený zákon Boyle-Mariotte-ův a Gay-Lussac-ův vystihuje vlastnosti plynů v hlavních, základních rysech. Avšak v podrobnostech ukazují plyny odchylky, méně znatelné za poměrů obyčejných, při kterých plynů v laboratoři užíváme — ale tím více patrné za poměrů mimořádných. Odchylky tyto jeví se ve všech těch třech stránkách, jež jsme vytkli u zákona Gay-Lussac-ova.

Především ani roztažnost ani rozpínavost plynů s teplotou (normálním teploměrem vodíkovým měřenou) není zcela přesně rovnoměrnou.

Tak nalezl *Chappuis* u dusíku při iniciálním napětí 1002 *mm* (*Hg* 0°) průměrný koefficient roztažnosti

0° . . . 20°	$\gamma = 0{\cdot}0036770$
0 . . . 40	36750
0 . . . 100	36732

a podobně průměrný koefficient rozpínavosti

0° . . . 20°	$\gamma = 0{\cdot}0036754$
0 . . . 40	36752
0 . . . 100	36744.

*) Mechanika, pag. 533, 1901, (podle Bureau des longitudes v Paříži). Viz též pag. 349.

Rozdíly jsou však velmi malé. Poněkud větší nalezl *Chappuis* na př. u kysličníku uhličitého, za stejného iniciálního napětí, 998 *mm* (*Hg* 0°). Koefficient roztažnosti určil:

0° . . . 20°	$\gamma = 0{\cdot}0037602$
0 . . . 40	37536
0 . . . 100	37410

a koefficient rozpínavosti

0° . . 20°	$\gamma = 0{\cdot}0037335$
0 . . . 40	37299
0 . . . 100	37262.

Ale i zde jsou rozdíly jen mírné. Pozoruhodno jest, že koefficienty při vyšších teplotách se poněkud umenšují. U kapalin jest tomu naopak. Celkem lze říci, že v této stránce jsou odchylky od zákona Gay-Lussac-ova malé, tak že se k nim přihlíží jen v případech řídkých. Jinak lze připustiti, že roztažnost i rozpínavost plynů jest s teplotou velmi blízce stejnoměrná.

Co se druhé stránky zákona Gay-Lussac-ova týče, ukazuje skutečnost (jak také z příkladů již uvedených vychází), že koefficienty roztažnosti jakož i rozpínavosti u různých plynů nejsou stejné; každý plyn má svůj koefficient roztažnosti a rozpínavosti, a oba tyto koefficienty liší se též mezi sebou. Poněvadž rovnost obou těchto koefficientů vyplynula ze zákona Boyle-Mariotte-ova, tedy z toho následuje, že ve skutečnosti se plyny od tohoto zákona odchylují.

Konečně ani v třetí stránce zákon Gay-Lussac-ův neplatí; roztažnost i rozpínavost jest jiná, je-li nějaký plyn zředěný, a jiná, je-li zhuštěný. Příklady seznáme později.

Vzhledem k tomuto stavu věci jest nutno vzájemnou závislost veličin v, p, t vyjádřiti třemi koefficienty zvláštními. Jest to:

γ_p	koefficient	roztažnosti	při stálém tlaku	p,
γ_v	„	rozpínavosti	„ „ objemu	v,
γ_t	„	stlačitelnosti	„ „ teplotě	t.

Definice těchto koefficientů jest obsažena v rovnicích:

$$p = const. \quad v = v_0(1 + \gamma_p t), \qquad \gamma_p = \frac{1}{v_0}\frac{\Delta v}{\Delta t},$$

$$v = const. \quad p = p_0(1 + \gamma_v t), \qquad \gamma_v = \frac{1}{p_0}\frac{\Delta p}{\Delta t},$$

$$t = const. \quad v = v_0(1 + \gamma_t[p - p_0]), \qquad -\gamma_t = \frac{1}{v_0}\frac{\Delta v}{\Delta p}.$$

Index při koefficientu γ poukazuje tudíž, že tento koefficient platí na př. pro tlak p nebo pro objem v, *jenž zůstává konstantním*; podobně pro teplotu t, *jež zůstává konstantní*. Jinak řečeno, index naznačuje *konstantu*, ovšem arbitrární. Objem v_0 značí v prvé rovnici objem při teplotě $t = 0^0$ jakožto začáteční; v třetí rovnici objem při tlaku $p = p_0$ jakožto začátečním.

V označování tomto není však shoda. Mnozí autorové na př. Chwolson Winkelmann označují indexem právě naopak veličinu měnlivou. U nich tedy znamená γ_p koefficient při měnlivém tlaku, tudíž koefficient rozpínavosti, podobně γ_v koefficient při měnlivém objemu, tudíž koefficient roztažnosti. Označení γ_t neužívají. Ale na druhé straně titíž autorové znamenají C_p, C_v kapacitu tepelnou při *konstantním* tlaku p resp. při *konstantním* objemu v. V tom tedy jest nedůslednost. Označení v našem smyslu jest zavedeno též v tabulkách Landolt-Börnsteinových, 1905.

Přírůstky Δt, Δv, Δp jsou libovolně veliké, pokud připustíme vztahy lineární. Jinak platí všeobecněji definice

$$\gamma_p = \frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt},$$

$$\gamma_v = \frac{1}{p_0}\frac{dp}{dt},$$

$$-\gamma_t = \frac{1}{v_0}\frac{dv}{dp}.$$

Dle hořejších vztahů vyjádříme přechod isobarický

$$(v_0,\ 0^0,\ p_0) \ldots (v,\ t,\ p_0)$$

vztahem

$$v = v_0 (1 + \gamma_p t)$$

a přechod isochorický

$$(v_0,\ 0^0,\ p_0) \ldots (v_0,\ t,\ p)$$

vztahem

$$p = p_0 (1 + \gamma_v t).$$

Kdyby platil zákon Boyle-Mariotte-ův pro stavy závěrečné

$$vp_0 = v_0 p,$$

následovalo by z toho

$$\gamma_p = \gamma_v.$$

Poněvadž však skutečnost této shodě obou koefficientů odporuje, neplatí přísně zákon Boyle-Mariotte-ův, nýbrž jest

buď $vp_0 > v_0 p$, a tudíž $\gamma_p > \gamma_v$,
nebo $vp_0 < v_0 p$, „ „ $\gamma_p < \gamma_v$.

V prvém případu se při stoupajícím p, t. j. při postupném komprimování plynu součin objem $\times$ tlak umenšuje, v druhém zvětšuje; první případ se osvědčuje u všech plynů — zde pak jest $\gamma_p > \gamma_v$ — s jedinou výjimkou vodíku, pro který platí druhý případ a tudíž $\gamma_p < \gamma_v$. Vskutku nalezl *Chappuis* (1903) pro vodík iniciálního napětí 1000 *mm* (*Hg* 0°) v intervallu 0° . . . 100° hodnoty

$$\gamma_p = 0{\cdot}0036600, \qquad \gamma_v = 0{\cdot}0036626$$

v souhlasu s oním výsledkem theoretickým.

§ 58. Stavojevná rovnice van der Waalsova.

Pravili jsme, že rovnice stavojevná, sloučením obou zákonů B.-M. a G.-L. vzniklá,

$$pv = R(1 + \gamma t),$$

platí pro plyny ideální. Vzniká tudíž otázka, zdali by nebylo možno vzhledem k odchylkám v předešlém odstavci vyloženým rovnici tu pozměniti tak, aby platila pro plyny reální. Důležitý pokus v této příčině podává modifikace, kterou zavedl *van der Waals**). Stavojevná rovnice jeho zní následovně:

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

Pravá strana rovnice této shoduje se úplně s pravou stranou rovnice pro plyny ideální; konstanty R, γ mají i číselně týž význam; modifikována jest však její levá strana. Vizme především, jaký má tato modifikace význam.

V rovnici pro plyny ideální vychází $v = 0$ pro $p = \infty$; tlakem stále stoupajícím by se tedy objem plynu zmenšoval až na nullu. Místo této limity nullové klade van der Waals limitu $v = b$. Objem hmoty nemůže se státi nullovým, nýbrž nabývá i při tlaku nejzazším hodnoty konečné.

Také tlak p má v rovnici van der Waalsově additivní člen, ale nikoli konstantní, nýbrž s objemem proměnlivý. Klesající teplotou ubývá expanse p. Tato expanse, pravili jsme, jest pro plyny charakteristická, zejména oproti kapalinám, u nichž pozo-

---

*) *van der Waals Jan*, * 1837 v Leydenu, jest professorem fysiky na universitě v Amsterodamu a to již od roku 1877, kdy byla universita založena. Jeho dissertace, v níž ona stavojevná rovnice jest obsažena, má název: O spojitosti stavu kapalného a plynného (1873, hollandsky).

rujeme i při velké pohyblivosti částic kohaesi, pocházející ze vzájemné přitažlivosti molekulové. Avšak tato přitažlivost nemůže zcela zmizeti, když kapalina přechází v páru; tudíž ani ne kohaese. Jenom že expanse převládá, ale kohaese — v opačném smyslu, jaksi negativním, proti expansi se jevící — zůstává též v platnosti. A právě výraz $\frac{a}{v^2}$ formuluje tuto kohaesi, která stoupá, když se plyn komprimuje, t. j. když jest v menší, a to s objemem v čtverečně; a jest konstantou úměrnosti. Při absolutním bodu nullovém přestává expanse a zbývá jen kohaese, kterou udává rovnice

$$p + \frac{a}{v^2} = 0,$$

z níž vychází

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

Číselné hodnoty konstant a, b souvisí právě tak, jako hodnota konstanty R s volbou jednotek. Když se tlak měří v atmosférách, objem v kubických centimetrech, jest (§ 51.)

$$R = 22390\ N.$$

Kdyby se pro objem v přijala theoretická normální jednotka (22·39 litru, § 50.), zněla by rovnice van der Waalsova pro gramm-molekulu plynu ($N = 1$) jednoduše

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = 1 + \gamma t.$$

V této jednotce jsou na př. v tabulkách Landolt-Börnsteinových (1905, pag. 187) počítány pro četné plyny konstanty a, b a to z tak zvaných kritických dat. Za příklad uvádíme:

Pro kyslík:	$a = 0{\cdot}00272$,	$b = 0{\cdot}00141$
dusík:	0·00268	0·00171
vodík:	0·00042	0·00088.

Hodnoty jsou ostatně jen přibližné, orientační, poněvadž z důvodů theoretických není vůbec pravděpodobno, že by a, b byly naprosté konstanty.

§ 59. Koefficienty rozpínavosti a roztažnosti plynů dle stavojevné rovnice van der Waalsovy.

Vycházejíce od rovnice stavojevné van der Waalsovy

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

odvoďme výrazy pro koefficienty rozpínavosti a roztažnosti plynů.

1. Pro poměry normální (v_0, 0^0, p_0) obdržíme

$$\left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = R.$$

Zachovávajíce objem v_0 konstantním zvýšíme teplotu z 0^0 na t, čímž tlak stoupne z p_0 na p. Pro konečný stav (v_0, t, p) obdržíme

$$\left(p + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = R(1 + \gamma t).$$

Dle definice jest koefficient rozpínavosti při konstantním objemu

$$\gamma_v = \frac{p - p_0}{t p_0}.$$

Z obou hořejších rovnic nabudeme dělením

$$\frac{p + \frac{a}{v_0^2}}{p_0 + \frac{a}{v_0^2}} = 1 + \gamma t,$$

odtud

$$p = p_0 + \gamma t\left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)$$

aneb

$$\frac{p - p_0}{t p_0} = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\gamma$$

čili

$$\gamma_v = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\gamma.$$

2. Vyjděme opět od poměrů normálních (v_0, 0^0, p_0),

$$\left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = R.$$

Zachovávajíce tlak p_0 konstantním zvýšíme opět teplotu z 0^0 na t^0, čímž objem stoupne z v_0 na v. Pro konečný stav (v, t, p_0)

obdržíme

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \gamma t).$$

Dle definice jest koefficient roztažnosti při konstantním tlaku

$$\gamma_p = \frac{v - v_0}{t v_0}.$$

Dělením obou hořejších rovnic nalezneme:

$$\frac{p_0 + \frac{a}{v^2}}{p_0 + \frac{a}{v_0^2}} \cdot \frac{v - b}{v_0 - b} = 1 + \gamma t$$

čili

$$\frac{1 + \frac{a}{p_0 v^2}}{1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}} \cdot \frac{v - b}{v_0 - b} = 1 + \gamma t,$$

aneb

$$v - b + \frac{a}{p_0 v} - \frac{ab}{p_0 v^2} = v_0 - b + \frac{a}{p_0 v_0} - \frac{ab}{p_0 v_0^2} + \gamma t \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)(v_0 - b).$$

Vynechávajíce na obou stranách $-b$ a upravíce rovnici tak, aby vynikla difference $v - v_0$, obdržíme:

$$v - v_0 + \frac{a v_0 - a v}{p_0 v_0 v} + ab \frac{v^2 - v_0^2}{p_0 v_0^2 v^2} = \gamma t \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)(v_0 - b)$$

čili

$$(v - v_0)\left(1 - \frac{a}{p_0 v_0 v} + ab \frac{v + v_0}{p_0 v_0^2 v^2}\right) = \gamma t \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)(v_0 - b),$$

odtud

$$\frac{v - v_0}{t v_0}\left(1 - \frac{a}{p_0 v_0 v} + ab \frac{v + v_0}{v_0^2 v^2}\right) = \gamma \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\left(1 - \frac{b}{v_0}\right),$$

konečně

$$\gamma_p = \frac{\left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\left(1 - \frac{b}{v_0}\right)}{1 - \frac{a}{p_0 v_0 v}\left(1 - b \frac{v_0 + v}{v_0 v}\right)} \gamma.$$

Vizme především, jaké důsledky všeobecné z výrazů pro γ_v a γ_p lze odvoditi.

1. Výraz pro γ_v jest velmi jednoduchý. Koefficient rozpínavosti plynů všech jest větší než γ a stoupá, když se plyn zhustí,

t. j. když začáteční tlak p_0 jest velký; neboť tím stává se v_0 menším, a poněvadž součin $p_0 v_0$ — dle zákona Boyle-Mariotte-ova — zde aspoň přibližně platného — jen málo se mění, zůstává v součinu $p_0 v_0^2$ účinek menšího v_0, kterým se koefficient γ_v zvětšuje. S tím pozorování souhlasí. Tak na příklad nalezl *Regnault* pro vzduch

pro $p_0 =$	760 *mm Hg* 0°	$\gamma_v = 0{\cdot}0036650$
	2000 „	36903
	20000 „	38866
	100000 „	41001.

Vzduch zhuštěnější jeví tedy při zahřívání rozpínavost větší, v souhlasu s tím, jak rovnice van der Waalsova udává.

Naproti tomu ukazuje vodík změny koefficientu γ_v s teplotou t velmi nepatrné, při čemž jest zároveň

$$\gamma_v = \gamma.$$

Z toho by následovalo

$$a = 0.$$

Vodík zaujímá tedy mezi plyny *postavení zvláštní* — a tím jest dodatečně odůvodněno, proč byl vodík zvolen za normální látku teploměrnou a to na základě své rozpínavosti. Co se pak týče jeho koefficientu roztažnosti γ_p, obdržíme z podmínky $a = 0$ jednoduše

$$\gamma_p = \left(1 - \frac{b}{v_0}\right)\gamma.$$

Koefficient roztažnosti vodíku jest tedy menší než γ a klesá, když tlak p_0 jest větší a tudíž v_0 menší, t. j. klesá, když se vodík velkým tlakem zhušťuje. Také tento důsledek z rovnice van der Waalsovy potvrzují pozorování. Tak nalezl *Amagat* pro vodík

$p_0 =$	200 *atm.*	$\gamma_p = 0{\cdot}00332$
	400	295
	600	261
	800	241
	1000	218.

Rovnice stavojevná van der Waalsova nabývá pro vodík jednoduchého tvaru

$$pv = R(1 + \gamma t) + bp.$$

Když jde o změny isothermické — jak je zákon Boyle-Mariotte-ův předpokládá — obdržíme

$$pv = const. + bp.$$

Odchyluje se tedy vodík od zákona Boyle-Mariotte-ova v tom směru, že součin vp tlakem p, t. j. s pokračujícím zhušťováním vodíku, se zvelič uje. Také tento důsledek ze stavojevné rovnice van der Waalsovy se zkušeností potvrzuje.

2. Výraz pro koefficient γ_p jest povšechně složitější. Vysvítá však z něho, že jest

$$\gamma_p = \frac{1 - \frac{b}{v_0}}{1 - \frac{a}{p_0 v_0 v}\left(1 - b\frac{v_0 + v}{v_0 v}\right)}\gamma_v.$$

Vyšetřovali jsme, jak se výrazy pro γ_v a γ_p utváří, když jest $a = 0$. Přihlédněmež také k případu, když by bylo $b = 0$. Pak jest

$$\gamma_v = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\gamma,$$

$$\gamma_p = \frac{\gamma_v}{1 - \frac{a}{p_0 v_0 v}}.$$

Jest tedy

$$\gamma_p > \gamma_v > \gamma.$$

Rovnice stavojevná van der Waalsovy nabývá pak formy jednodušší

$$pv = R(1 + \gamma t) - \frac{a}{v}.$$

Pro změny isothermické vychází tudíž

$$pv = const. - \frac{a}{v},$$

plyny takové odchylují se tedy od zákona Boyle-Mariotte-ova v opačném smyslu než vodík. Skutečnost ukazuje, že všechny plyny, mimo vodík, se v tomto opačném smyslu od zákona Boyle-Mariotte-ova odchylují — z čehož soudíme, že u všech těchto plynů b jest aspoň když ne $= 0$, zajisté velmi malé proti a, obráceně než u vodíku, kde jest a velmi malé nebo $= 0$ proti b.

Další důsledky z rovnice van der Waalsovy týkají se otázky, poněkud složité, jak dalece koefficienty γ_v a γ_p závisí na teplotě. Srovnávání výrazů, jichž zde neuvádíme, s výsledky měření vede pak dále k tomu, že ani rovnici van der Waalsovu nelze za definitivní pokládati, v tom smyslu totiž, že veličina a není konstantou, nýbrž jest závislou na teplotě. Formulací této závislosti dostáváme komplikovanější rovnice stavojevné, jaké na př. udal Clausius, Sarrau a j.

III.

O teple specifickém.

§ 60. Výklady úvodní.

V oddílu předešlém jednali jsme o změnách objemu — u plynů též o změnách napětí — s teplotou. Zkoumali jsme vlastně *parallelismus*, jaký v té příčině jest mezi normální látkou teploměrnou a látkami jinými; když se za určitých podmínek zahříváním roztahuje neb rozpíná vodík, jak se současně roztahuje nějaké těleso jiné aneb po případě rozpíná nějaký plyn jiný. Tím však jest zjev vystižen jenom v *jedné stránce*; neboť otázka, jak a čím se toto zahřívání způsobuje, zůstala při tom stranou.

Zkušenost ukazuje, že zahřívání tělesa jednoho bývá spojeno s ochlazováním tělesa druhého. Když se dvě tělesa různé teploty stýkají, ohřívá se studenější a ochlazuje teplejší, tak jako by něco, co bychom teplem zvali, z jednoho tělesa přecházelo na druhé. Analogie s kapalinami jest blízkou. Jsou-li ve dvou nádobách kapaliny na různé výši, přetéká též při spojení obou nádob kapalina z jedné nádoby do druhé. Vzhledem k tomu záhy vznikala představa, že zde také z tělesa teplejšího přechází jakási *látka tepelná* na těleso chladnější. Podobné zkušenosti se ukazovaly při míchání vody teplejší s vodou studenější; při stejném množství vody studené a teplé vznikla teplota střední — to se pokládalo za samozřejmé, a dle toho se připravovaly lázně vodní různé teploty pro graduaci teploměrů. *Jiří Richmann* *), jenž rovněž vycházel od představy látky tepelné, (calor, materia calorica), udal již vzorec všeobecnější pro

*) *Jiří Vilém Richmann* (1711—1753), syn švédského setníka, professor a člen akademie v Petrohradě; byl zabit bleskem, když se při bouřce přiblížil hromosvodnému isolovanému vedení, jež na svém domě ke studiu elektřiny atmosférické dal zařídíti.

výpočet teploty výsledné. Když se množství m_1 vody o teplotě t_1 smíchá s množstvím m_2 vody o teplotě t_2, vznikne směs, jejíž teplota t jest dána vzorcem

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2},$$

při čemž jest jednostejno, zdali „množství“ vody se stanoví objemem nebo vahou. Avšak při míchání vody a rtuti toto „pravidlo Richmannovo“ se neosvědčilo, ani dle objemu ani dle váhy; i byl to *J. Black* *), jenž první poznal, v čem příčina toho spočívá. Praví velmi jasně: „Rtuť má menší *kapacitu* pro látku tepelnou (smím-li užívati výrazu tohoto) nežli voda, a vyžaduje menší množství této látky, aby její teplota o stejný počet stupňů se zvýšila“. **)

Z krátké této skizzy historické jest patrno, že *J. Black* jest zakladatelem moderní kalorimetrie, a že základní pojmy její, totiž množství tepla a kapacitu tepelnou ponejprv jasně vystihl, ovšem na základě představy o látce tepelné. Dle toho tvoří větší neb menší množství této látky v nějakém tělese jeho *obsah tepelný*.

Postupem času ukázalo se, že představu o jakési látce tepelné nelze udržeti, poněvadž s mnohými zjevy tepelnými srovnati se nedá. Avšak ony pojmy, na základě této původní představy vytvořené, udržely se až dosavad, což nemůže překvapiti, poněvadž empirické výsledky zde zjednané jsou nezávislé na představách, jež sobě o podstatě tepla činíme.

Pravili jsme, že studium změn objemových neb změn napětí v souvislosti s teplotou vystihuje zjev pouze v jedné stránce co do výše tepelné, tedy ve stránce *thermometrické*. Druhá stránka zjevu spočívá v současných změnách obsahu tepelného, jest tedy povahou svou, jak říkáme, *kalorimetrická*. Tam, kde teplota byla proměnnou základní, byly změny objemové vystiženy *koefficientem roztažnosti*. Jestliže také zde podržíme teplotu za základní proměnnou, můžeme změny obsahu tepelného vystihnouti číslem

---

*) *Josef Black* (1728—1799), narozen v Bordeaux. Rodičové jeho pocházeli ze Skotska; proto poslali syna na studie do Anglie. Studoval medicinu a chemii na universitě v Glasgowě, pak v Edinburku, kde dosáhl hodnosti doktorské. Roku 1756 stal se na universitě v Glasgowě professorem chemie a nástupcem svého dřívějšího učitele, slavného lékaře Dra. Cullena. Později byl povolán na universitu v Edinburku. Byl to, jak E. Mach praví, muž velikého důmyslu a důstojný nástupce slavného I. Newtona.

**) E. Mach, Principien der Wärmelehre, pag. 157, 1900.

analogickým, totiž tak zvaným *teplem specifickým*. Analogie obou těchto veličin jde dosti daleko; proto také pojmy, jako „teplo specifické průměrné a pravé“, jsou zcela tak tvořeny, jako pojmy „koefficient roztažnosti průměrný neb pravý“.

Řecké slovo τὸ θερμόν teplo značí totéž co latinské calor, -is; jest však zcela účelné, tohoto latinského označení užívati ve smyslu obsahu tepelného, a onoho řeckého ve smyslu výše tepelné. Mělo by se tak díti důsledně; některé však návrhy z let nejnovějších, jak v dalším naznačíme, zcela zbytečně od dosavadní zvyklosti se odchylují.

§ 61. Jednotka tepelného množství.

Jednotkou tepelného množství jest teplo, kterým se hmotná jednotka vody zahřeje o jeden stupeň (teploměru vodíkového). Nazývá se *kalorie*, a to malá (*cal*) neb velká (*Cal*) dle toho, zdali se za jednotku hmotnou volí 1 gramm nebo 1 kilogramm. Jest tudíž

$$Cal = 1000\ cal.$$

Budeme zpravidla užívati gramm-kalorie a jen výjimečně kilogramm-kalorie.

Definice kalorie právě podaná postačí pro účely obyčejné. Jde-li však o účely vědecké, nutno udati, aby definice byla určitou, od které teploty se při zahřívání vody má vyjíti. V té příčině dlouhý čas byla v užívání *kalorie Regnaultova*, při níž se stanovilo zahřívání z 0° na 1°. Dnes jest více užívanou *kalorie Maxwellova*, při níž se zahřívání stanoví z $14^1/_2{}^0$ na $15^1/_2{}^0$, tak aby střední teplota vody byla 15°. Mnozí konečně (jako Bunsen, Schuller, Wartha) užívají *průměrné kalorie*, definujíce ji jakožto stý díl toho tepla, kterým se hmotná jednotka vody zahřeje z 0° na 100°. Dlužno přiznati, že tato definice kalorie se velmi dobře druží k definici stupně. Obě definice souhlasí dobře vespolek, spočívajíce na týchž teplotách základních. Také pro pozorování kalorimetrická, jež se obyčejně v intervallu 0° až 100° konají, jest tato průměrná kalorie, jež se *Bunsenovou* zove, velmi vhodnou. Přes to jest nyní větší nálada pro kalorii *Maxwellovu*, ačkoli tím v definování jednotky pro tepelnou výši a tepelný obsah vzniká nesouhlas dosti rušivý.

Dle výsledků dosavadních kalorimetrických prací přijímají se následující číselné vztahy mezi jednotlivými kaloriemi, při

čemž se kalorie Maxwellova (cal_{15}) béře za základ:

cal. Regnaultova $= 1{\cdot}007\ cal_{15}$,
cal. Bunsenova $= 1{\cdot}000\ cal_{15}$.

Dle toho jsou obě kalorie, Bunsenova (průměrná) a Maxwellova (15°) prakticky stejné.

Jednotka tepelného množství, předcházejícími definicemi stanovená, jest čistě *empirickou*. V duchu absolutní soustavy měr bylo by nejlépe použíti aequivalence mezi teplem a mechanickou prací a definovati absolutní čili *mechanickou kalorii* jakožto teplo, které jest rovnomocné jedničce práce, Joule čili Watt-sec. Za základ srovnání platila by relace:

$$Cal_{15} = 427 \text{ kilogramm-metr}$$
$$1000\ cal_{15} = 427 \,.\, 0{\cdot}9806 \text{ megadyna} \,.\, 10 \text{ decimetr}$$
$$1000\ cal_{15} = 4187 \text{ megadyna} \,.\, \text{decimetr},$$

tudíž

$$cal_{15} = 4{\cdot}19 \text{ Joule}$$

čili

$$0{\cdot}239\ cal_{15} = \text{Joule}.$$

Dle této relace rovná se tedy mechanická kalorie téměř čtvrtině kalorie Maxwellovy. *) Stabilisování koefficientu 0·239 brání však dosud ta okolnost, že ona relace, od níž jsme vyšli, resp. onen aequivalent 427 není ještě definitivní.

Stejná příčina způsobila, že nenalezl ohlasu návrh, který učinil Griffith, aby tepelné množství aequivalentní 4·189 Joule, anebo eventuálně okrouhle 4·2 Joule, bylo voleno za jednotku tepla a nazváno „Rowlandem“. Číslo 4·189 Joule nalezl totiž Rowland jakožto aequivalentní kalorii Maxwellově (při 15°). Viz: Dr. Vlad. Novák, Jednotka tepelného množství, Časop. pro pěst. math. a fys. 25, pag. 199, 1896.

Uvedenými definicemi není pestrost, která v kaloriích zavládla, vyčerpána. Byla navrhována též kalorie od 4° do 5°, jiná od 15° do 16°. Vzhledem k nejistotě, jaká jest ještě v číselných vztazích mezi Joule a cal_{15}, bylo též navrhováno, aby se volila kalorie, jež by byla aequivalentní okrouhlému číslu 4·2 Joule, což by souhlasilo s kalorií od $9^1/_2{}^0$ do $10^1/_2{}^0$ (Griffith).

Jinak bylo navrhováno, aby se přijala kalorie průměrná, $\frac{1}{100}$ ($0^0 \ldots 100^0$), ale ta aby se normovala jako 4·184 Joule, což by souhlasilo s kalorií od 17° do 18° (Griffith). Také název „therm 17°“ aneb „Rowland“ byl pro

*) Číselná data přijata zde tak, jak je *F. Kohlrausch* v nejnovějším vydání své Prakt. Physik (1905) uvádí (pag. 193). Mechanická jednotka práce Joule čili Watt-sekunda, což jest práce = megaerg × decimetr, volena jest tak, aby se rovnala elektrické jednotce pracovní Volt-Ampère-sekunda. V elektrické praxi jest nyní všeobecně obvyklou jednotka kilowatt-hodina. Viz též Mechaniku, pag. 143, 1901.

tuto kalorii navrhován (Griffith, Chwolson). Všechny tyto návrhy nejsou šťastné, také návrh na označení „therm“ není šťastný, jak již v poznámce v předešlém § bylo naznačeno.

Označování kalorie malé a velké symboly „cal“ a „Cal“ jest voleno dle latinského pravopisu a přijímá se internacionálně, podobně jako označení sekundy symbolem „sec“ nebo ve psaní názvu pro elektrické jednotky Ohm, Coulomb, Ampère a pod. Této uniformity, ač dojista vhodné a žádoucí, se však zcela všeobecně nešetří a píše se již tu i tam „kal“, „sek“ podobně jako v německé literatuře se píše Ampere, s konečným *e* sice, ale bez akcentu.

O jednotce tepla podal podrobný referát *E. Warburg* při sjezdu německých přírodozpytců v Mnichově a přednesl jej ve schůzi dne 21. září 1899, na které se jednalo o experimentálních základech thermodynamiky. Referát vyšel též samostatně (v Lipsku 1900). *E. Warburg* zcela důvodně odmítl návrhy na stabilisování nějaké jednotky internacionální, jak tomu chtěl *E. H. Griffith* a postavil v popředí dvě toliko kalorie jakožto nejdůležitější, totiž střední a Maxwellovu. Střední není závislá na měřeních thermometrických; Maxwellova hodí se lépe pro měření kalorimetrická za obyčejných poměrů temperaturních. E. Warburg přimlouvá se, aby jednotka Maxwellova byla přijata všeobecně jakož i aby její poměr k jednotce střední byl co možná přesně určen. Tuto úlohu provedl *U. Behn**) v laboratoři fysikálního Spolku ve Frankobrodu n. M. a to methodou ledového kalorimetru Bunsenova, o němž níže se jedná. Z jeho práce vyšla pro poměr kalorie Bunsenovy ke kalorii Maxwellově hodnota 0·9997. Pro týž poměr obdrželi jiní pozorovatelé většinou hodnoty větší. Tak Ludin (1900) 1·0052, Dieterici (1895) 1·0103, J. Joly (1899) 0·9957, Callendar (1901) 1·0004, Barnes (1902) 0·9998. Vzhledem ke všem těmto výsledkům pokládá *F. Kohlrausch* (v předmluvě k poslednímu vydání své Praktické fysiky) za pravdě nejpodobnější hodnotu onoho poměru 1·000, (nahoře uvedenou); proto bylo nahoře řečeno, že obě jednotky Bunsenova a Maxwellova jsou — prakticky — stejné; je-li mezi nimi nějakého rozdílu, jde tento jen do setin procenta, tedy do těch mezí přesnosti, kterouž při měřeních kalorimetrických zaručiti jest velice nesnadno.

§ 62. Tepelná kapacita a teplo specifické.

Jakmile se rozhodneme pro určitou jednotku tepla, na př. Maxwellovu, (cal_{15}), můžeme již definovati přední veličiny kalorimetrické. Jsou to: *tepelná kapacita a teplo specifické.* Tepelná kapacita daného tělesa jest teplo, kterým se toto těleso zahřeje o jeden stupeň. Specifické teplo jest teplo, kterým se jeden gramm tělesa zahřeje o jeden stupeň.

---

*) U. Behn, Ueber das Verhältnis der mittleren (Bunsenschen) Kalorie zur 15° Kalorie. P. Drude's Annalen d. Ph. 4, 16, pag. 653, 1905.

Vytkněmež především, jaký jest mezi oběma veličinami rozdíl. Kapacita charakterisuje *dané těleso* jako *celek* bez ohledu na to, nejen zdali je velké nebo malé, těžké nebo lehké, nýbrž též, což jest důležitější, zdali jest homogenní nebo heterogenní, tedy bez ohledu na jeho složení. Dělíme-li kapacitu hmotou tělesa, v grammech vyjádřenou, obdržíme teplo specifické. Zde tedy přepočítáváme kapacitu celkovou na každý gramm daného tělesa. Jest však patrno, že toto přepočtení má smysl jenom tehda, když jest dané těleso *homogenní*. Jen v tomto případě má výsledek všeobecně platný zájem, ježto se jím charakterisuje *látka*, ze které toto homogenní těleso je složeno. V tom smyslu mluvíme na př. o specifickém teple železa, mosazi, skla, rtuti a pod. a naopak zase o kapacitě dané železné koule, mosazné nádoby, o kapacitě teploměru, kterýž jest tělesem nehomogenním, složeným ze rtuti a skla a t. d.

Ne vždycky se tyto dva pojmy kalorimetrické tak rozlišovaly a dosud rozlišují, jak zde jest vyloženo. Dříve se pojmu kapacita tepelná užívalo v identickém významu jako teplo specifické. Jen *Clausius* navrhoval, když již mají obě pojmenování vyjádřovati totéž, aby se raději pojmu „tepelná kapacita“ dal význam jiný — jak o tom později ještě se zmíníme — význam, který byl více theoretický než praktický. S onou identitou souvisí, že se teplo specifické dosud označuje všeobecně písmenou C, což upomíná na slovo capacitas. *Chwolson* užívá názvů: kapacita tělesa a kapacita látky, posledního názvu tedy na místě tepla specifického. Ale název teplo specifické jest dobrý, poněvadž jest tvořen dle jiných analogií, jako specifická hmota, specifický magnetismus, specifická vodivost a j. Není tedy vhodné tento název odstraňovati a užívati slova jediného, kapacita, ve dvojím smyslu, který pokaždé musí býti blíže označen, tím méně, poněvadž název kapacita látky nemá analogie ve fysice. Užíváme totiž pojmu kapacita též v elektřině, ale nikdy jako kapacita látky, nýbrž jako kapacita daného vodiče, kondensatoru a pod. Jednotnost názoru vede tudíž přímo k tomu, aby se i v thermice názvu kapacita užívalo výhradně v tom smyslu, jak nahoře bylo stanoveno.

Znajíce teplo specifické C nějaké látky, můžeme u homogenního tělesa hmoty M vyjádřiti, jak jeho tepelný obsah roste s teplotou. Je-li Q_0, Q tento obsah (kvantita tepelná) při teplotách 0^0 a t, obdržíme relaci

$$Q = Q_0 + MCt.$$

Při jiné teplotě t'

$$Q' = Q_0 + MCt'.$$

Z obou těchto relací odvodíme pak vzorec

$$\frac{1}{M} \cdot \frac{Q' - Q}{t' - t} = C,$$

dle něhož počítáme teplo specifické z přírůstku $t' - t$ teploty a současného přírůstku $Q' - Q$ obsahu tepelného.

Vzorec tento byl odvozen na základě předpokladu, že tepelný obsah roste s teplotou rovnoměrně. Není-li tomu tak, můžeme přece vzorce tohoto použíti, a obdržíme pak teplo specifické C *průměrné*, pro *intervall* temperaturní $t' - t$.

Má-li však teplo specifické charakterisovati, jak obsah tepelný stoupá *při určité teplotě* t, nesmíme se od této teploty vzdáliti než jen nepatrně. Přírůstky

$$t' - t = \Delta t, \qquad Q' - Q = \Delta Q$$

jsou pak velmi malé, a teplo specifické C_t, platící pro určitou teplotu t, jest určeno vzorcem

$$C_t = \frac{1}{M} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta t}.$$

Nazývá se *teplem specifickým pravým*. Pro experimentální praxi postačí úplně bráti $\Delta t = 1^0$. Pak značí C_t teplo, kterým se každý gramm daného tělesa (gramm určité látky) zahřeje z t na $t + 1^0$. Aby se pak jeho měnlivost s teplotou t přehlédla, vyjadřujeme C_t rovnicí, jež bývá dle teploty t obyčejně kvadratickou, (zřídka kubickou), tedy rovnicí formy

$$C_t = C_0 + at + bt^2.$$

Ve smyslu počtu differenciálního jest teplo specifické pravé určeno *differenciálním kvocientem*

$$C_t = \frac{1}{M} \cdot \frac{dQ}{dt}$$

a naopak, množství tepla při změně teploty od t do t' integrálem

$$Q' - Q = M \int_t^{t'} C_t \, dt.$$

Je-li tudíž známo teplo specifické pravé jako funkce teploty, na př. dle vzorce nahoře uvedeného

$$C_t = C_0 + at + bt^2,$$

obdržíme, provedouce integraci,

$$Q' - Q = MC_0 (t' - t) + \frac{1}{2} Ma (t'^2 - t^2) + \frac{1}{3} Mb (t'^3 - t^3).$$

Průměrné teplo specifické, v intervallu temperaturním $t \ldots t'$, jest pak určeno relací

$$\frac{1}{M} \cdot \frac{Q' - Q}{t' - t} = C_0 + \frac{1}{2} a (t' + t) + \frac{1}{3} b (t'^2 + t't + t^2).$$

Když se tento intervall, t. j. teploty t a t' vhodně mění, lze konstanty C_0, a, b dle hořejší rovnice počítati a tím číselně odvoditi vzorec pro pravé teplo specifické C_t, který se pak do výsledků přijme. Tak na př. se uvádí pro rtuť (Bartoli a Stracciati 1895)

$$C_t = 0{\cdot}033583 + 0{\cdot}00000117\, t - 0{\cdot}0000003\, t^2.$$

Vzorec platí pro intervall tepelný $0^0 \ldots 30^0$ dle teploměru vodíkového a vztahuje se na kalorii 15^0.

Budiž však hned poznamenáno, že jest sice velmi obsáhlý materiál číselný v pracích kalorimetrických uložen, že však přes to jest dosud málo látek, pro které vzorce takové jsou propočítány.

V úvodních výkladech bylo poukázáno na *analogii* mezi koefficientem roztažnosti a teplem specifickým. Analogie tato vynikne velmi zřetelně z výkladu právě podaného, ze vzorců zde odvozených, a rovněž velmi jasně na základě grafickém. Obr. 15. (pag. 50.) znázorňuje, jak se mění objem v tělesa s teplotou t. Týž obrazec mohl by znázorňovati, jak se mění tepelný obsah Q s teplotou. Sečná S a tečná T udávají tangentou úhlu, který svírají s osou úseček, koefficient roztažnosti průměrný a pravý; mohly by právě tak udávati specifické teplo průměrné a pravé. V jedné věci jest formální rozdíl. Koefficient roztažnosti jest číslo, které udává přírůstek objemu *relativní*; naproti tomu specifické teplo udává přírůstek obsahu tepelného *absolutní* (nehledíc k faktoru M). Zde se dovídáme, jaký jest přírůstek přímo v kaloriích; tam naproti tomu, jaký jest přírůstek v částech původního objemu při teplotě nullové. Koefficient roztažnosti jest prosté číslo, nepojmenované, kdežto specifické teplo jest číslo pojmenované mající vztah přímo ke kalorii. Také v úpravě vzorců jest formální rozdíl. Zde koefficienty a, b vstupují do vzorce pro teplo specifické *pravé*, a tam koefficienty a, b (§ 28.) nebo analogické A, B (§ 26.) do vzorců pro koefficient roztažnosti průměrný. Tím vznikají formální rozdílnosti — dojista zbytečné, ale již všeobecně obvyklé — kteréž onu věcnou analogii poněkud zastírají.

§ 63. Specifické teplo vody.

Voda zaujímá v kalorimetrii postavení význačné, již proto, že se jí při měřeních kalorimetrických skoro výhradně užívá, více však proto, že jest látkou kalorimetrickou *normální*, dle níž jest definována empirická jednotka tepelná, *kalorie*. Ještě v prvé polovici století 19-tého mělo se za to, že její teplo specifické je stálé; kalorie odpovídala zahřátí o jeden stupeň v kterékoli poloze temperaturní. Avšak již pronikalo poznání, že tato poloha temperaturní přece není lhostejná; ale mínění sobě odporovala; někteří přírodozpytci udávali, že teplo specifické vody s teplotou klesá, jiní, že stoupá.

Podrobné práce o této otázce podnikl *Regnault*, a to methodou směšovací. Vypočítal na základě svých měření pro teplo specifické pravé vzorec

$$c_t = 1 + 0{\cdot}00004\, t + 0{\cdot}0000009\, t^2$$

platný v intervallu velmi značném, totiž 17° až 190° dle teploměru vzduchového. Dle vzorce tohoto stoupalo by teplo specifické vody stále a poněkud urychleně.

Nové práce o téže otázce začaly v letech 1870, a bylo v nich pokračováno od velmi četných badatelů až do dob nejnovějších. Ukazovalo se, že změna tepla specifického u vody není dokonce tak jednoduchou, jak z pozorování Regnaultových bylo odvozeno. Teplo specifické vody mezi 0° a 100° neroste stále se stoupající teplotou, také neklesá stále; objevuje se minimum a snad maximum. Teplo specifické od nullové teploty počínajíc, klesá až k hodnotě minimální, pak zase stoupá, dle některých pozorovatelů až k hodnotě maximální, kteréž dostoupí krátce před 100°, načež zase do 100° klesá; jiní pozorovatelé však tohoto maxima neznamenali.

Vůbec ukazuje se, že výsledky, jichž došli jednotliví pozorovatelé i v dobách nejnovějších, vespolek méně souhlasí, než by se vzhledem k obvyklé fysikální přesnosti očekávalo. Jest z toho patrno, že úkol, o který se jedná, jest velmi obtížný.

Aby bylo usnadněno výsledky, jež se za nejspolehlivější pokládají*), rychle přehlédnouti a jich vzájemný souhlas posouditi, jest zde uvedena tabulka a proveden diagramm (obr. 50.) obsahující hodnoty, jež dle teploměru vodíkového v intervallu 0° až 100° obdrželi *E. Ludin* (1900) a *H. T. Barnes* (1900); k tomu jsou připojeny výsledky, jež v intervallu menším (0°...30°) obdrželi *H. A. Rowland* (1880) a *Bartoli a Stracciati* (1893). Minimum nalezli všichni tito pozorovatelé, ale v různých polohách. Maximum nalezl *Ludin*, nikoli však *Barnes*; výsledky obou, s počátku dosti pěkně souhlasící, rozcházejí se od 20° značně. Ke srovnání jsou též připojeny starší hodnoty Regnaultovy (1850), jež obdržel dle teploměru vzduchového.

V diagrammu, jenž jest ve směru pořadnic úmyslně zvětšen, jsou vytaženy jen křivky pro výsledky, jež obdrželi *Regnault* (*R*), *Ludin* (*L*) a *Barnes* (*B*). Výsledky obou dalších pozorovatelů, Rowlanda (*) jakož i Barto-

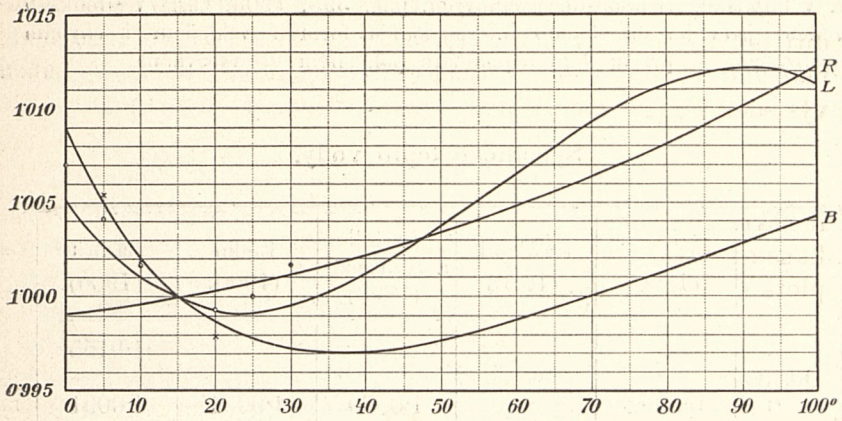
*) Uvádíme zde ty, jež přijali Börnstein a Scheel do tabulek Landolt-Börnsteinových, pag. 393, 1905, a jež uvádí jakožto nejspolehlivější též F. Kohlrausch v nejnovějším vydání Prakt. Physik, pag. 195, 1905.

liho a Stracciatiho (⊙), jsou jen body naznačeny, aby se obrazec nekomplikoval. Pozorování jsou všechna přepočtena na jednotku Maxwellovu; proto všechny křivky se protínají v bodu $t = 15^0$ v ose úseček. Uváděti komplikované interpolační formule, jimiž pozorovatelé hleděli své výsledky shrnouti a vyrovnati, nemá všeobecného zájmu žádného. Formule ty jsou obsaženy na př. v tabulkách Landolt-Börnsteinových, pag. 393, 1905. Čísla v tabulkách uvedená jsou již dle těchto interpolačních formulí vzhledem k chybám pozorovacím — při určitém uspořádání pokusném — vyrovnána.

Specifické teplo vody.

t	Regnault (1850)	Rowland (1880)	Bartoli a Stracciati (1893)	Ludin (1900)	Barnes (1900)
— 5					1·0155
0	0·9992		1·0070	1·0051	1·0091
5	0·9994	1·0054	1·0041	1·0027	1·0050
10	0·9997	1·0019	1·0017	1·0010	1·0020
15	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000
20	1·0004	0·9979	0·9994	0·9994	0·9987
25	1·0008		1·0000	0·9993	0·9978
30	1·0012		1·0016	0·9996	0·9973
35	1·0017			1·0003	0·9971
40	1·0022			1·0013	0·9971
45	1·0028			1·0024	0·9973
50	1·0034			1·0037	0·9977
55	1·0041			1·0051	0·9982
60	1·0048			1·0065	0·9988
65	1·0056			1·0079	0·9994
70	1·0064			1·0092	1·0001
75	1·0072			1·0104	1·0007
80	1·0081			1·0113	1·0014
85	1·0091			1·0119	1·0021
90	1·0101			1·0121	1·0028
95	1·0111			1·0120	1·0034
100	1·0122			1·0113	1·0043

Otázka, jak souvisí specifické teplo vody s teplotou, není tedy ještě — vzhledem k různostem nahoře vytčeným — definitivně rozřešena. Spolehlivější hodnoty lze udati jen do teploty



Obr. 50.
Specifické teplo vody, jak je pro různé teploty určili Regnault (R), Ludin (L), Barness (B), Rowland (*), Bartoli a Stracciati (⊙).

asi 30°. *F. Kohlrausch* pokládá za pravděpodobné v jednotce Maxwellově ($c_{15} = 1$) hodnoty následující:

Pravděpodobné hodnoty pro specif. teplo vody c_t od 0° do 30°.

t	c_t	t	c_t
0	1·007	15	1·0000
5	1·0044	20	0·9988
10	1·0017	25	0·9985
15	1·0000	30	0·9986

Pro teploty vyšší bude nutno práce dosavadní doplniti. Vzhledem k nejistotě, jež zde dosud trvá, jest také průměrná kalorie od 0° do 100° ve svém poměru ke kalorii Maxwellově dosud jen přibližně určena, jak o tom (výše) již bylo referováno.

§ 64. Všeobecné poznámky o methodách kalorimetrických.

Všechny methody kalorimetrické dávají pro dané těleso teplo specifické *průměrné*, platící pro ten intervall temperaturní, v němž kalorimetricky bylo pracováno.

Když by se z tohoto specif. tepla průměrného mělo odvoditi pravé, bylo by nutno měření opakovati a při tom tento intervall vhodně měniti. Každé měření v intervallu $t \ldots t'$ dává výsledek C, pro kterýž platí relace dříve již odvozená

$$C = C_0 + \frac{1}{2}a(t' + t) + \frac{1}{3}b(t'^2 + t't + t^2).$$

Z několika (nejméně tří) měření takových vypočítaly by se konstanty C_0, a, b, jimiž by pak teplo specifické pravé při teplotě t bylo určeno rovnicí

$$C_t = C_0 + at + bt^2.$$

Odvozením rovnice této jest pak úkol pro dané těleso zakončen.

Některých method kalorimetrických lze užívati pro tělesa všech skupenství, alespoň pokud se týče základní myšlenky; úprava neb uspořádání pokusu různí se však dle skupenství. Jiných method lze užívati jen pro tělesa určitého skupenství. Vzhledem k tomu doporučuje se výklad těchto method vůbec rozděliti dle skupenství daných těles. Některé z těchto method jsou relativní; dávají teplo specifické daného tělesa v poměru k teplu specifickému tělesa jiného, na př. vody. V tom případě vstupují obě tato tepla specifická do rovnic jakožto průměrná. Jiné methody, zejména elektrické, jsou absolutní.

Tělesa pevná.

§ 65. Kalorimetr na směšování.

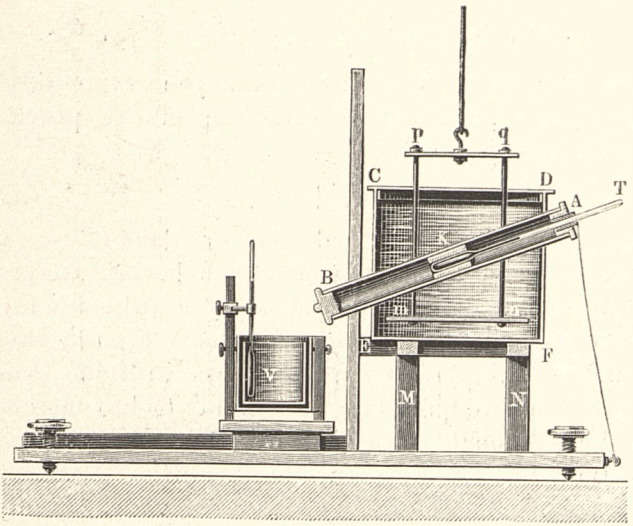
Methoda směšovací jest methodou relativní. Specifické teplo C daného tělesa pevného srovnává se s teplem specifickým c kapaliny, zpravidla vody. Tato jest ve zvláštní nádobě, v tak zvaném *kalorimetru*. Nejprve vykonají se práce přípravné. Vážením stanoví se hmota M daného tělesa, potom hmota kalorimetru prázdného (tara), plného (brutto), z čehož se vypočítá hmota m vody (netto). Potom se v přístroji vhodně upraveném zahřeje dané těleso na teplotu t_2 dostatečně vysokou, zatím co voda v kalorimetru má teplotu t_1 nízkou. Vlastní pokus záleží

pak v tom, že se těleso zahřáté vnoří do vody chladné, a že se určí společná teplota τ, na které se obě ustálí.

Výměnu tepla při tomto směšování obdržíme z veličin platných

pro těleso M, C, t_2
a vodu m, c, t_1 τ

následujícími výrazy, sobě rovnými; z těch značí prvý teplo,



Obr. 51.
Přístroj Regnaultův k určování tepla specifického methodou směšovací.

jež těleso ochlazením vydalo a druhý teplo, jež voda zahřátím přijala:

$$MC(t_2 - \tau) = mc(\tau - t_1),$$

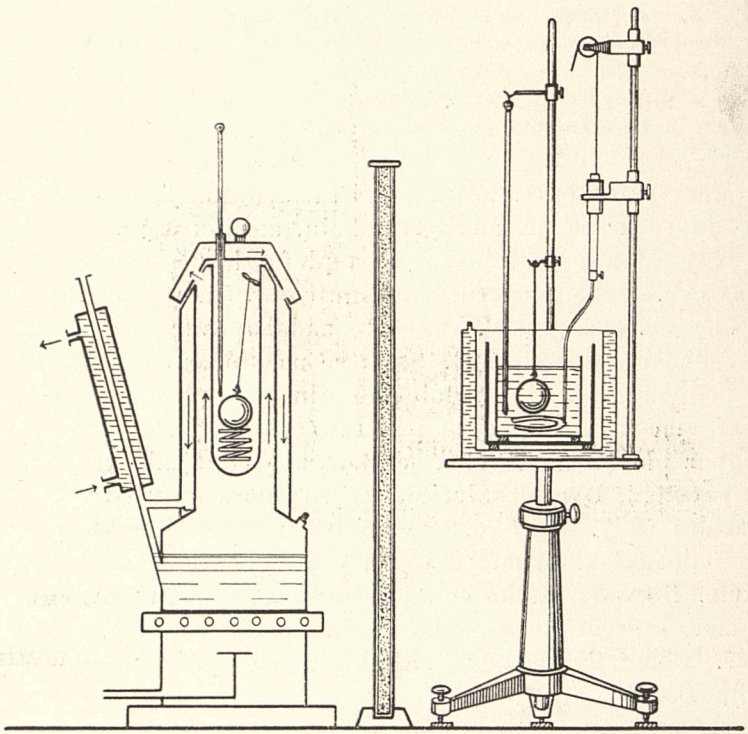
z čehož

$$\frac{C}{c} = \frac{m}{M} \cdot \frac{\tau - t_1}{t_2 - \tau}.$$

Pro vodu jest průměrné specifické teplo v intervallu $t_1 \ldots \tau$ známé. Můžeme pak počítati specifické teplo C daného tělesa rovněž průměrné v intervallu temperaturním $\tau \ldots t_2$.

Podrobnosti v uspořádání pokusu týkají se jednak přístroje zahřívacího, jednak kalorimetru. Vhodné přístroje k zahřívání (po případě též k ochlazování) tělesa sestrojili *Regnault*, *F. Neumann*, v novější době *W. F. Luginin*, *L. Pfaundler* a j. Za příklad uveďme jednoduchý přístroj Regnaultův, znázorněný

v obr. 51. Těleso *K* s teploměrem *T* vkládá se do lázně vzduchové v dutině válce *AB*, který jest obklopen horkou vodou nebo mrazivou směsí. Lázeň vodní se promíchává míchačkou *mnpq*. Tím, že se teplota lázně vodní po případě mrazivé směsi mění, obdrží se průměrné teplo specifické pro různé intervally temperaturní. Obr. 52. (na levo) ukazuje zahřívací přístroj *L. Pfaundlerův*, v laboratořích dosti užívaný. Prostor, v němž



Obr. 52.
Přístroj Pfaundlerův ke stanovení tepla specifického methodou směšovací.

jest těleso a teploměr, vytápí se vodní parou, která cirkuluje příklopem a vstupujíc do kondensatoru vodou chlazeného kapalní a stéká zpět do nádoby s vodou.

L. Pfaundler (nyní professor fysiky ve Štyrském Hradci) sestrojil apparát tak, jak je v obr. 52. znázorněn, s tím úmyslem, aby možno bylo pracovati libovolně dlouho, a voda aby se nevyvařila. Proto připojil k přístroji zahřívacímu kondensator. (Srovnej obr. 7.) To jest rozhodná výhoda přístroje. Vedle toho chtěl, aby prostor, v němž jest těleso, byl *se všech*

stran parou vytápěn, aby žádná jeho část se nestýkala se vzduchem obyčejné teploty, jako jest tomu na př. u přístroje Regnaultova obr. 51. Proto nechal páru cirkulovati též otvory v příklopu, který jest dutý. Příklop ten musí býti velmi dobře přibroušen k dolejší nádobě, aby dobře a těsně usedl, a otvory musí přesně na sebe přiléhati; jinak jest obava, že pára vnikne do prostoru, v němž jest těleso a pokryje jeho povrch. Proto také, když již teploty se ustálily a pozorovatel chce těleso přenésti do kalorimetru, musí topení zastaviti, aby při zdvihnutí příklopu pára nevyrazila otvory a nepřišla na těleso; utvořila by se vrstva vodní, která by se též přenesla do kalorimetru, což by při značném specif. teple vody bylo zdrojem chyby. V obr. 52. jest jakožto těleso volena železná koule s háčkem, na drátku (s držadlem dřevěným) zavěšená, jež se klade do prostoru vyhřívacího na spirálu kovovou. Celý přístroj zahřívací je měděný, hořejší jeho stěna s otvory a příklop na ní těsně zabroušený jest z mosazi. Mezi zahřívacím přístrojem a kalorimetrem je stěna dřevěná, dvojitá, k tepelné ochraně kalorimetru.

Místo parami vodními lze topiti též parami jiných kapalin *) při bodu varu (na př. methylalkoholu, anilinu a j.).

Když těleso se zahřálo na teplotu lázně, přenese se do *kalorimetru*. Jeho zařízení objasňují obr. 51. (na levo) a ještě lépe obr. 52. (na pravo). Bývá to nádoba válcovitá z tenkého mosazného plechu, zlacená. Staví se na korkovou podložku do širší podobné válcovité nádoby, ze silnějšího plechu mosazného, rovněž zlacené. Dobře jest pak tuto vložiti ještě do válcovité nádoby z plechu zinkového, se stěnami dvojitými, jež jsou vyplněny vodou. Uvnitř kalorimetru jest mosazný přístroj k promíchávání vody, který jest na stativu montován a který pozorovatel opodál kalorimetru uvádí v pohyb nahoru a dolů provázkem. Do vody zasahá velmi jemný, tak zvaný kalorimetrický teploměr, kterým lze zejména rozdíly temperaturní určiti velmi citlivě. Celek je postaven na stojan ve výšce pošinovatelný s trojnožkou.

Když se těleso na teplotu t_2 zahřáté vnoří do vody teploty t_1, zahřívá se výměnou tepla voda, ale také kalorimetr sám, i míchačka. K tepelné kapacitě, kterou má voda sama, přistupuje tu tepelná kapacita kalorimetru s míchačkou, tak že se věc má tak, jako by bylo v kalorimetru více vody.

*) Při tom se ovšem ukáže, jak veliký jest rozdíl v obsahu tepelném těchto par a par vodních. Tyto se kondensují nesnadno, ony však při malém teple skupenském snadno, tak že nutno ostře topiti, aby se prostor na teplotu těchto par prohřál. Jde-li o experimenty školní, a není-li zvláštní zahřívací apparát po ruce, může se těleso pevné, na př. kovová koule, zahřívati též ve vařící vodě; když se vytáhne ven, odssaje se kapka vody pijavým papírem a těleso se vloží do kalorimetru. Srovnej níže pokus Tyndallův.

Budiž μ hmota kalorimetru (incl. míchačky), γ specifické teplo materiálu, z něhož kalorimetr (incl. míchačka) je pracován. Součin $\mu\gamma$ značí pak tepelnou kapacitu čili množství vody tepelně aequivalentní; nazývá se proto *hodnotou vodní*. Má býti malou, jen jako korrekce; odtud předpis, aby se kalorimetr (incl. míchačka) pracoval z plechu tenkého, tak aby μ bylo poměrně skrovné. Doplněná rovnice methody kalorimetrické zní tudíž

$$MC(t_2 - \tau) = (mc + \mu\gamma)(\tau - t_1),$$

tak že jest

$$C = \frac{mc + \mu\gamma}{M} \cdot \frac{\tau - t_1}{t_2 - \tau}.$$

Je-li, jak to obyčejně bývá, kalorimetr (i míchačka) z plechu mosazného, jest $\gamma = 0{\cdot}093$. Jinak bývají kalorimetry též platinové, nebo stříbrné a uvnitř zlacené, nebo mosazné, niklované a t. d. Podobně i míchačky. Podložky i příklopy (na zamezení vypařování) bývají ebonitové.

Přísně vzato zahřívá se též teploměr. Tedy i jeho vodní hodnotu dlužno jako korrekci vzíti v počet. Může se určiti pokusem zvláštním; ale postačí, když se vypočítá, a to z objemu v. Má totiž 1 cm^3 rtuti hodnotu vodní $13{\cdot}6 \,.\, 0{\cdot}033 = 0{\cdot}45$, a náhodou též 1 cm^3 skla vodní hodnotu $2{\cdot}5 \,.\, 0{\cdot}19 = 0{\cdot}47$, tedy obě látky průměrně $0{\cdot}46$. Má-li tedy teploměr, pokud do vody zasahá, objem v, jest jeho vodní hodnota $0{\cdot}46 \,.\, v$. Objem v určí se vážením; teploměr se vnoří do vody na vahách vyvážené a určí se přírůstek na váze vnořením teploměru vznikající. Jinak lze objem v určiti též pomocí úzké kalibrované mensury.

Dle toho jest nutno ve vzorci nahoře uvedeném hmotu m vody v kalorimetru zvětšiti ještě také o vodní hodnotu teploměru, klásti tedy za m výraz

$$m + 0{\cdot}093\,\mu + 0{\cdot}46\,v.$$

Kdyby se určovalo teplo specifické drobných kousků nějakého tělesa, jež by byly v košíčku mosazném, bylo by nutno do μ vpočítati též hmotu tohoto košíčku.

Při této příležitosti budiž upozorněno na otázku, ke které již v § 2. bylo poukázáno. Tepelná kapacita teploměru má na všechna měření teploměrná jakýsi třebas obyčejně velmi malý, ale jinak měřitelný vliv. Když, chtějíce určiti teplotu na př. nějaké zahřáté kapaliny, vložíme do ní teploměr, tedy se kapalina poněkud ochladí a teplota, kterou teploměr udává, není teplotou kapaliny, jak původně byla, nýbrž poněkud menší, jak se udá dle pravidel methody směšovací. Tento účinek teploměru samého mizí jen tehda, je-li kapacita teploměru velmi malá oproti kapacitě kapaliny, jejíž teplotu jsme měřili.

Velmi nepatrnou kapacitu mají thermočlánky; proto se také jich užívání při pracích kalorimetrických doporučuje. Zdá se však, že ještě lépe

se osvědčí užívání elektrických teploměrů odporových. Ve zprávách nejnovějších o vědecké činnosti ve fysikálně technickém říšském ústavu v Charlottenburku oznamuje se, že bylo při pracích kalorimetrických užíváno s úspěchem odporového teploměru platinového, při němž byl platinový drátek o délce 50 *cm* a tloušťce jen 0·1 *mm* zataven do tenkého křemenového obalu a do závitů těsně k sobě přiléhajících stočen. Celý teploměr zaujímal prostor velmi malý, tak že byl pro manipulaci velmi kompendiosním. Teninký obal křemenový osvědčil se pro isolaci velmi dobře. U jiného modellu měl drát délku 3 *m*, tloušťku $^1/_4$ *mm* a byl stočen do spirál širších. Místo drátu platinového byl zkoušen též niklový. Změny bodu nullového u všech těchto odporových teploměrů nejevily se žádné. Zajímavým jest pokus užívati též rtuti v tenkých trubičkách křemenových k účelům teploměrným na základě změny odporové, zajímavým proto, poněvadž rtuť jest pro realisaci odporových normalií (Ohmu) též látkou všeobecně užívanou. Změny odporové souvisí s teplotou, a dle nich obdrží se „teploměr rtuťový“, — jenž se též s normálním plynovým srovná a k němu připojí — o němž se tvrdí, že není tak individuálným ve svých zvláštnostech jako obyčejný „teploměr rtuťový“ na roztažnost. Ovšem by zvláštnosti tohoto teploměru také odpadly, kdyby místo skla obyčejného se užívalo skla křemenového. Všechny zde jmenované teploměry odporové dodala firma W. C. Heraeus v Hanavě.

Kalorimetr jest na svém vnějším povrchu zlacen, aby byl hladký a lesklý, čímž se umenšují změny tepelné, vznikající vyzařováním. Ochranný účel před vnějšími zdroji tepelnými má též nádobka z plechu zinkového, naplněná vodou. Přes to vše nelze výměnám tepelným mezi vodou v kalorimetru a mezi okolím se ubrániti, zejména, je-li těleso dané málo tepelně vodivým, tak že pokus déle trvá. Vhodnou volbou začáteční teploty t_1 vzhledem k teplotě ϑ okolního vzduchu lze tyto výměny kompensovati. O konečné teplotě τ orientuje předběžný pokus. Pak volí se t_1 tak, aby bylo $\vartheta - t_1 = \tau - \vartheta$, t. j. aby začáteční teplota v kalorimetru byla právě o tolik níže proti teplotě okolního vzduchu, o kolik teplota konečná vypadne výše. Pokud teplota vody stoupá z t_1 na ϑ, přijímá voda z okolí teplo, ale vydává je zase, když teplota stoupá z ϑ na τ. Ovšem že časové stoupání teploty z ϑ na τ trvá déle než z t_1 na ϑ, kde v první chvíli teplota stoupá dosti prudce. Proto udává tak zvané pravidlo Rumfordovo, aby bylo $\vartheta - t_1 = 2(\tau - \vartheta)$, čímž by lépe podmínkám kompensace bylo vyhověno. Lépe jest však, jde-li o přesnost největší, aby se effekt tepelné výměny mezi vodou v kalorimetru a okolním vzduchem přímo studoval předběžným pozorováním a to jak teplot tak i doby. K tomu cíli volí se začáteční teplota t_1 tak nízko, aby i teplota konečná τ byla nižší nežli teplota vzduchu. Voda v kalorimetru tedy teplo

z okolí v celém průběhu pokusu přijímá. Předběžným pozorováním teplot ve vzduchu a v kalorimetru v časových intervallech pravidelných, na př. v každé minutě, hledí se vystihnouti, jaký jest přírůstek teploty v kalorimetru pro každou minutu a pro každý stupeň rozdílu $t_1 - \vartheta$. To jest koefficient onoho effektu tepelné výměny. Když se pak těleso vnoří, určí se, oč teplota v kalorimetru po dobu trvání pokusu byla *průměrně* pod teplotou vzduchu; počet stupňů této difference a počet minut, po jaký pokus trval, násobí se oním koefficientem a obdrží se tak korrekce, kterouž od teploty pozorované τ nutno odečísti. Methody ještě přesnější, jež také hledí ke ztrátám tepelným, jež vypařováním vody vznikají, náležejí do fysiky praktické.

Radikální návrh činí (1905) *Th. W. Richards, L. J. Henderson, Jg. S. Forbes.* V okolí kalorimetru má se teplota právě tak měniti, jako se mění v kalorimetru; tím by ovšem veškeré korrekce odpadly, ježto by ztrát tepelných v kalorimetru nebylo. Oné podmínky se má dosáhnouti proudem teplé vody, nebo proudem elektrickým anebo reakcí chemickou (tepelnou) v okolní lázni vodní zavedenou právě tak, jako se provádí v kalorimetru samém.

§ 66. Kalorimetr ledový.

Tání ledu je spojeno se spotřebou tepla. Každý gramm ledu teploty nullové, má-li roztáti v gramm vody stejné teploty, vyžaduje určitý počet — okrouhle 80 — kalorií, což jest jeho *teplo skupenské.* Je-li toto známo, lze z množství ledu, jež při nějakém processu tepelném roztálo, počítati množství tepla při tom spotřebovaného. Tuto methodu znal již *J. Black*; užíval jí též ke stanovení tepla specifického C pevných těles způsobem, kterýž měl povahu improvisace. Těleso hmoty M zahřál na teplotu t dostatečně vysokou a vložil do kusu ledu vhodně prohloubeného (obr. 53.). Těleso zchladivši se na teplotu nullovou, vydalo MCt kalorií; tímto teplem roztálo m grammů ledu ve vodu, což znamená spotřebu tepla $80\,m$ kalorií. Process tepelný jest tedy vyjádřen relací

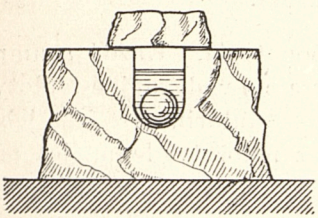
$$MCt = 80\,m,$$

ze kteréž lze C počítati.

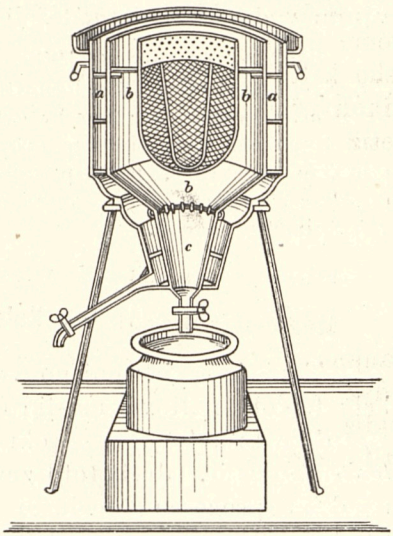
Způsob, jakým *J. Black* experimentoval, vyznačuje se velikou jednoduchostí — nevyžaduje žádných přístrojů — a dával by také výsledky dobré, kdyby led byl úplně kompaktní. Obyčejně mívá však uvnitř malé trhliny nebo dutiny, do nichž pak voda zatéká; tím vznikají chyby, kteréž

jen tehda ustupují poněkud v pozadí, když se pracuje s hmotami *M* velmi značnými.

Methodu Blackovu zdokonalili *Lavoisier* a *Laplace**), sestrojivše zvláštní *kalorimetr ledový*, jehož původní zařízení znázorňuje obr. 54. Jsou to dvě sobě v úpravě podobné nádoby plechové; do větší z nich *aa* jest zasazena menší *bb*, kteráž jest vlastním kalorimetrem ledovým, obsahujícím čistý tlučený led. Těleso zahřáté vkládá se buď přímo do tohoto ledu nebo raději do drátěného košíčku, kolem něhož jest led rozložen.



Obr. 53.
Blackův kalorimetr ledový.



Obr. 54.
Kalorimetr ledový v úpravě, kterou mu dali Lavoisier a Laplace.

Voda, táním ledu vznikající, stéká do prostoru *c* a vypouští se dole u kalorimetru kohoutem. Aby však led netál účinkem tepla vnějšího, vyplní se prostor mezi vnější a vnitřní nádobou též ledem, a také příklop pokryje se vrstvou ledu, tak aby tímto ledem ochranným led v kalorimetru se udržoval na stálé teplotě nullové. Voda, jež uniká táním ledu v prostoru mezi oběma nádobami, vypouští se kohoutem zvláštním (v obrazci na levo ústícím) a nemá jinak pro pokus významu žádného.

*) Mémoires de l'Academie, 1780.

Úpravou, kterouž kalorimetru ledovému dali Lavoisier a Laplace, získala methoda na své vnější repraesentaci, ale nikoli na své přesnosti. Neboť i zde zatéká voda do mezer mezi jednotlivé kusy ledu, se kterých sice může odtékati, ale na nichž se drží v množství měnlivém; proto se také chyba tím vznikající neodstraní, ani když se konají měření differenční, ačkoli se umenší. Lze tudíž i zde očekávati výsledky poněkud přesnější jen, když se pracuje s velkými hmotami M. Vloží-li se na př. do kalorimetru koule měděná hmoty $^1/_2$ *kg*, zahřátá na 100 stupňů, uvolní se ochlazením koule na 0° při specif. teple mědi 0·09 množství tepla $500 . 100 . 0{\cdot}09 = 4500$ kalorií. Vyteče tudíž vody $4500 : 80 = 56\frac{1}{4}$ grammů. Tedy i při této značnější hmotě nutno zaručiti množství vody vyteklé na $^1/_2$ grammu, aby výsledek byl správný alespoň na jedno procento.

Zlepšení velmi podstatného dostalo se kalorimetru ledovému úpravou, kterouž mu dal *R. Bunsen.**) Základní myšlenkou jeho kalorimetru jest, stanoviti množství m rozpuštěného ledu nikoli *přímo*, vážením, nýbrž *nepřímo*, ze změny objemové. Má totiž

1 gramm vody 0° objem . . . . . 1·00012 cm^3,
1 gramm ledu 0° objem . . . . . 1·09082 cm^3,

tak že rozdíl specif. objemů činí . 0·09070 cm^3.

Máme-li tedy při teplotě nullové *směs* vody a ledu, kteráž zaujme určitý objem, zmenší se objem tento pokaždé o 0·09070 cm^3, když se v oné směsi 1 gramm ledu rozpustí. Pozorujeme-li tudíž, že se objem zmenšil o v cm^3, znamená to, že se rozpustilo m grammů ledu, jež vypočteme ze vzorce

$$m = \frac{v}{0{\cdot}09070}$$

čili

$$m = 11{\cdot}03\, v.$$

Dosadíme-li tento výraz do rovnice odvozené pro *Blackův* kalorimetr ledový

$$MC\,t = 80\, m,$$

obdržíme

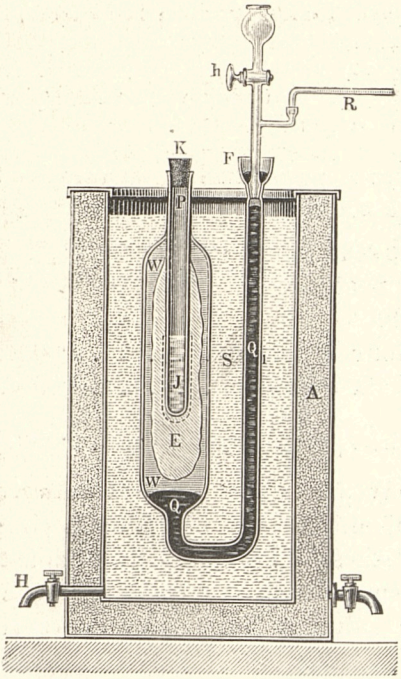
$$MC\,t = 882\, v$$

jakožto rovnici platnou pro ledový kalorimetr *Bunsenův*.

---

*) *Robert Bunsen* (1811—1899), od roku 1852 professor chemie v Heidelberku. Příslušné pojednání uveřejněno v Pogg. Ann. 141, pag. 1, 1870; 142, pag. 616, 1871. Jak *O. D. Chwolson* ve své thermice uvádí, znal základní myšlenku kalorimetru Bunsenova ruský fysik *Hermann* již značně dříve, totiž roku 1834, a upravil též vhodný apparát.

Číselná data zde uvedená, dle *R. Bunsena*, přijímá též *F. Kohlrausch* ve své Prakt. Fysice 1905. Nová data přináší Věstník fysikální společnosti francouzské (Société Française de physique), No 239, pag. 5, 1906. *M. A. Leduc* nalezl pro specifickou hmotu ledu 0^0 číslo 0·9176 (Bunsen 0·91674), tudíž specifický objem ledu 0^0 číslo 1·0898 (Bunsen 1·09082). Rozdíl objemů specifických pro led a vodu byl by tedy 0·0897 (Bunsen



Obr. 55.
Ledový kalorimetr Bunsenův.

0·0907). Mimo to určil Leduc skupenské teplo ledu na 97·2 cal_{15} (Bunsen 80·0). Dle nových těchto dat bylo by

$$m = \frac{v}{0{\cdot}0897}$$

čili

$$m = 11{\cdot}15\ v$$

a vzorec pro kalorimetr by zněl

$$MC\,t = 883\ v.$$

Změna jest skrovná; větší číslo 11·15 se kompensuje menším 79·2.

Úpravu kalorimetru Bunsenova znázorňuje schematicky obr. 55. Celý přístroj jest skleněný, rozměrů malých, v souhlase s tím, že jest určen — právě naopak než kalorimetr

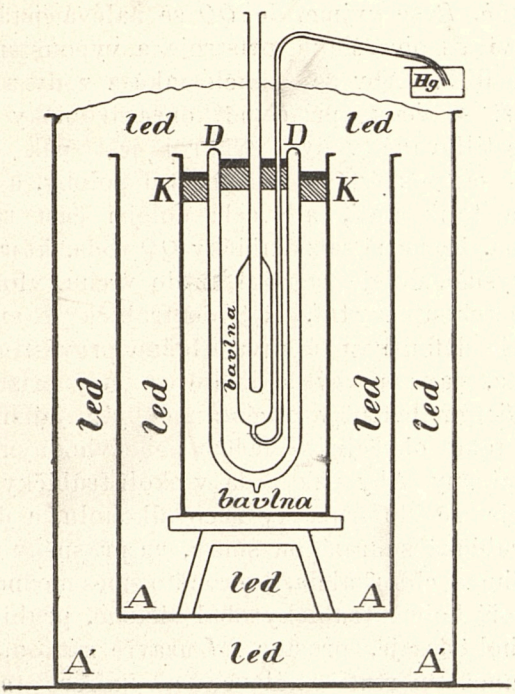
(obr. 54.), který upravili Lavoisier a Laplace — jen pro *malá množství* příslušných látek. Tyto vkládají se do malé tenkostěnné trubice *PJ*, jež jest nahoře vtavená do širší *WW*, kteráž se dole zužuje v trubičku *QQ* dvakráte pravoúhle ohnutou. Do této jest u *F* zabroušena nálevka s kohoutem *h* a postranní trubičkou, do níž zase je zabroušena trubička *R* kalibrovaná (v obrazci zkráceně kreslená). V této trubičce mají se pozorovati změny objemové.

K cíli tomu dlužno především apparát k pozorování připraviti. Část *h*, *R* se vyjme, do *QQ* se nalévá čistá destillovaná voda a vpraví se obrácením přístroje a vypouštěním vzduchu do prostoru *WW*. Aby se vzduch také z vody a od stěn vypudil, vyvaří se voda, při čemž konec trubičky *QQ* se vnoří do čisté destillované vody. Přístroj jest pak celý naplněn vodou. Pak se postaví do své vlastní polohy, a do trubičky *QQ* se naleje tolik rtuti, aby celá dolejší část trubičky byla rtutí naplněna. Konečně se z trubičky *QQ* voda, která zbyla, vyssaje, sklo vysuší, doleje se rtuti až do vrchu, vloží se nálevka *h*, a pustí se kohoutem rtuť, až jí do trubičky *R* vnikne vhodné množství. Ale definitivní úpravu dlužno provésti teprve až se ustálí teplota, jak má býti. Proto se celý přístroj vloží do prostranné, čistým ledem vyplněné nádoby *S*, jejížto duté stěny *A* jsou buď také obyčejným ledem nebo vhodným isolatorem tepelným vyplněny. Aby pak voda v okolí trubičky *PJ* částečně zmrzla, naleje se do trubičky něco alkoholu, a do tohoto se vnoří užší trubička s mrazivou směsí, na př. sněhu a kuchyňské soli nebo sněhu a chlorkalcia, kteroužto směs možno obnovovati. Tím se vytvoří kolem trubičky obal čistého, průhledného ledu. Pak se alkohol odssaje, prostor *PJ* uzavře zátkou, a upraví se definitivně množství rtuti v nálevce *h* a v kalibrované trubičce *R*.

Jakmile se jednou přístroj tímto způsobem připraví, lze jím prováděti pozorování mnohá velmi jednoduše. Když se na př. za účelem stanovení tepla specifického do trubičky *PJ* vhodí kousky pevného tělesa na teplotu *t* zahřátého, roztaje teplem *MCt* něco ledu, při čemž na trubičce *D* lze sledovati, jak se rtuť ponenáhlu vtahuje dovnitř na důkaz, že následkem tání ledu nastalo zmenšení objemové.

V podrobnostech ukazují práce s kalorimetrem Bunsenovým obtíže dosti četné. Nesnáz největší způsobuje udržení celého přístroje na teplotě nullové zcela konstantní. Tepelná isolace tajícím sněhem není zcela dostatečnou. *A. Bertini* (1905)

doporučuje vložiti kalorimetr nikoli do ledu, nýbrž do nádoby s vodou, a tuto teprve obložiti tajícím ledem neb sněhem. V nejnovější době provedl mnohá přesná měření tímto kalorimetrem *B. May Clarke**) a upravil pokus ve způsobu z obr. 56. patrném. Kalorimetr obalený bavlnou, jakožto látkou tepelně velmi dobře isolující, byl vložen do evakuované nádoby *Dewarovy DD*, kteráž byla též bavlnou obložena a vsazena do skleněné nádoby širší, obklopené čistým, jemně škrabaným ledem



Obr. 56.
Ledový kalorimetr v úpravě, kterou mu dal May Clarke.

v dřevěné nádobě *AA*, kteráž ještě byla obklopena hrubším ledem ve větší dřevěné nádobě *A'A'*. Korkový příklop *KK* skleněných částí byl paraffinem zalit a tím hermeticky uzavřen. Tímto způsobem bylo spíše možno, jak autor udává, kalorimetr ve stavu konstantní teploty na delší dobu udržeti, poněvadž isolace byla mnohonásobnou.

*) Physik. Zeitschrift 6, pag. 154. 1905.

Jiné obtíže činí rtuť v trubičce objemoměrné následkem účinků kapillárních. Proto se dosáhne spolehlivějších výsledků, když se trubička obyčejná (téměř kapillární), nekalibrovaná, nechá vnořiti do nádobky skleněné, v níž jest odvážena rtuť. Při zmenšení objemovém vssaje se rtuť do trubičky, tak že jí něco v nádobce ubude, což se vážením zjistí; z množství p této rtuti, jež do trubičky vnikla, lze zmenšení objemu v vypočísti, když se p dělí specif. hmotou s rtuti pro tu teplotu platnou, kterou rtuť právě má. V tom smyslu upravil také *B. May Clarke* (obr. 56.) svůj přístroj s úplným úspěchem. Abychom se o tom orientovali, jak citlivě lze při tomto vážení rtuti měřiti, vypočtěme množství rtuti x, které se vssaje při tepelné produkci jedné kalorie. Máme tu na př. při nullové teplotě rtuti vztah

$$882 \cdot \frac{x}{13{\cdot}596} = 1,$$

z čehož

$$x = 0{\cdot}01541,$$

tedy 15·41 milligrammů rtuti na každou kalorii. Setinu kalorie lze tedy ještě velmi dobře zaručiti.

Methoda kalorimetru ledového jest tak dalece absolutní, že se jí určuje teplo specifické nikoli v poměru k jinému teplu specifickému, nýbrž přímo, ovšem na základě tepla skupenského ledu.

§ 67. Kalorimetr parní.

Methoda kalorimetru parního jest v jistém smyslu protějškem k methodě kalorimetru ledového. U kalorimetru ledového má těleso teplotu vysokou t (obyčejně blízce 100°) a zchladí se na teplotu nízkou 0°; při tom teplo *vydává* a teplem tím zkapalní m grammů ledu, jež spotřebují 80 m kalorií. U kalorimetru parního má naopak těleso teplotu obyčejnou t_0 a zahřeje se na vysokou teplotu t (blízce 100°); při tom teplo *přijímá*, a teplo to se získává zkapalněním m grammů vodní 100-stupňové páry, čímž se uvolní 539 m kalorií. Tam značí 80 kalorií skupenské teplo ledu (při teplotě 0°); zde podobně 539 kalorií skupenské teplo vodní páry (při teplotě 100°), t. j. teplo, kterým se 1 gramm vody 100-stupňové přemění na 1 gramm 100-stupňové páry; při opačné přeměně se totéž teplo získává.

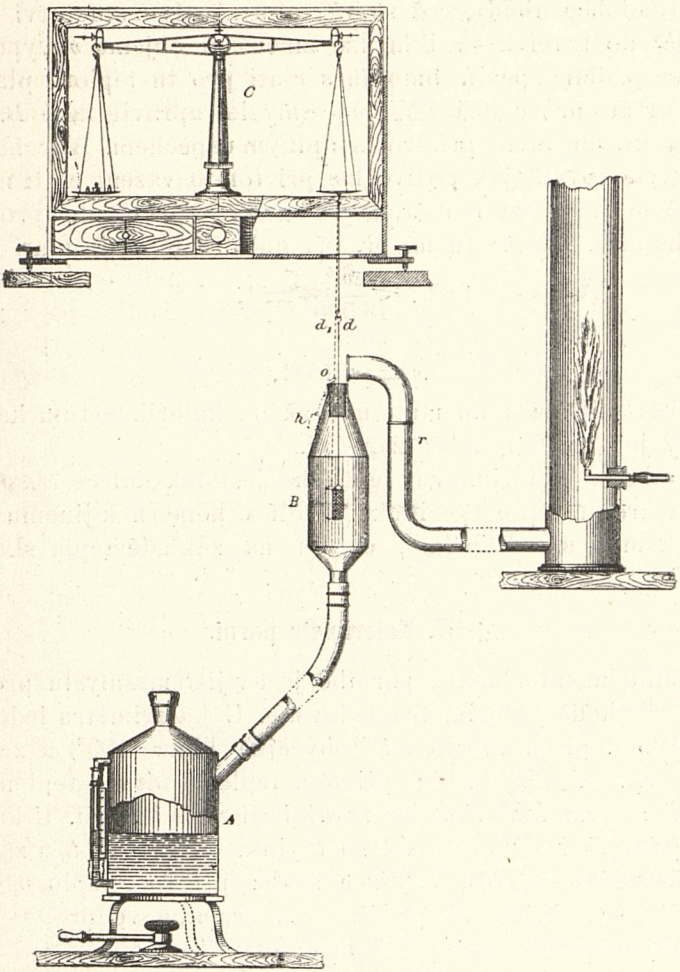
Vzhledem k této podobnosti jsou i základní rovnice analogické. Tam jsme měli

$$MC(t - t_0) = 80\,m,$$

při čemž bylo $t_0 = 0$. Zde máme

$$MC(t - t_0) = 539\, m,$$

kdež jest t_0 teplota obyčejná, t teplota páry, velmi blízká 100°.



Obr. 57.
Kalorimetr parní, v původní úpravě, kterou mu dal R. Bunsen.

Obr. 57. ukazuje schematicky uspořádání pokusu, jaké mu dal *R. Bunsen* (1887). Z kotlíku *A* žene se (drátěným diafragmatem) vodní pára do komory *B*, jež se konicky zužuje v otvor *o*,

kudy pára vychází. Aby neproudila přímo vzhůru proti vahám, jichž jedna miska jest právě nad otvorem *o*, ssaje se postranní trubicí *r* do širšího komínu*), plamenem vyhřívaného, aby zde vznikl ostrý aspirační proud vzduchu a páry. Na vahách visí tenký drátek platinový jdoucí otvorem *o* do komory parní; zde jest na něm zavěšen drátěný platinový košíček, pod nímž jest ještě malá mistička z platinové folie. Do košíčku vkládá se těleso, jehož teplo specifické se má určiti. Před pokusem odváží se těleso samo a pak s košíčkem a určí jeho teplota t_0, na to se rychle pára vpustí do komory parní.

Těleso se zahřívá na teplotu t páry, ale zároveň na sobě kondensuje vodní páru v kapky; ona malá mistička platinová má zabrániti, aby kapky neodpadly. Košíček s tělesem ukáže tedy přírůstek na váze, který se stanoví, když temperatura se ustálila. Od něho nutno — dle známého tepla specifického platiny — odečísti, mnoho-li kondensované vody připadá na platinové součástky; co zbude, jest váha m vody, jež tělesem samým z vodní páry se kondensovala.

Methoda jest zajímavá svou antithesí k methodě kalorimetru ledového, ale methodou laboratorní není; vyžaduje veliké kritičnosti a opatrnosti, kterou ovšem experimentátor tak zkušený, jako Bunsen, měl, tak že mohl obdržeti výsledky dobré, kterou však povšechně předpokládati nelze. V podrobnostech nutno poukázati na původní pojednání Bunsenovo ve Wied. Ann. 31, pag. 1, 1887, z něhož jest přijat též obr. 57. Bunsen v předmluvě poukazuje na to, že prioritu o nalezení methody má *J. Joly* v Dublíně (prof. geologie a mineralogie, *1857), jenž práci svou uveřejnil 1886, tedy poněkud dříve. Roku 1890 užíval kalorimetru parního *K. Wirtz* v Darmstadtu, jehož přístroj, účelně zjednodušený, byl z části skleněný, tak že bylo lze pokus okem sledovati a kontrolovati. Kalorimetr se osvědčil též ke stanovení vypařovacího tepla kapalin, jichž bod varu jest nižší než 100°.

Methoda kalorimetru parního jest v témže smyslu absolutní jako kalorimetru ledového. Spočívajíc na skupenském teple vodní páry, kteréž dlužno znáti, dává teplo specifické daného tělesa přímo.

§ 68. Kalorimetr na chladnutí.

Methoda založená na chladnutí těles jest opět methodou *relativní*. Specifická tepla C_1, C_2 dvou látek srovnávají se dle doby Θ_1, Θ_2, za kterou se v okolnostech jinak souhlasných ochladí a to se stejné vyšší teploty t' na stejnou nižší t. Jsou-li

*) lépe do vývěvy vodní, je-li po ruce.

M_1, M_2 hmoty obou těles, činí tepelná ztráta
u jednoho tělesa $M_1 C_1 (t' - t)$ . . . za Θ_1 sekund,
u druhého tělesa $M_2 C_2 (t' - t)$ . . . za Θ_2 sekund.

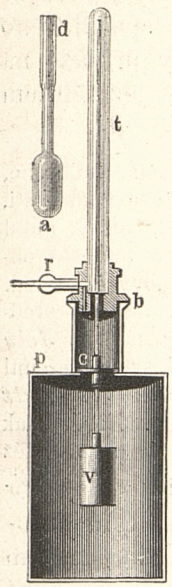
Když tedy okolnosti, za nichž chladnutí se děje, úplně jsou stejné, a když rozdíl temperaturní $t' - t$ jest malý, lze za to míti, že tepelná ztráta na jednu sekundu přepočtená jest u obou stejnou. To dává základní rovnici této methody

$$\frac{M_1 C_1 (t' - t)}{\Theta_1} = \frac{M_2 C_2 (t' - t)}{\Theta_2},$$

z níž plyne

$$M_1 C_1 : M_2 C_2 = \Theta_1 : \Theta_2 .$$

Tepelné kapacity jsou tudíž dobám úměrny.



Obr. 58. Kalorimetr Regnaultův na chladnutí těles.

Methody této, kterouž v roce 1796 navrhl *Tobiáš Mayer*, užívali *Dulong* a *Petit* a zejména *Regnault*, kterýž ji propracoval kriticky. Jeho přístroj jest znázorněn v obr. 58.

Tělesa pulverisovaná anebo v kouscích velmi malých vkládají se do stříbrné, na vnějším povrchu cylindrické nádobky v, do níž zasahá citlivý teploměr, jehož stupnice vyčnívá ve značné délce z nádobky ven. Tato nádobka jest vložena do širokého, uvnitř černého kovového válce, kterýž vně jest obklopen tajícím sněhem neb ledem anebo vodou konstantní teploty. Postranní trubicí r dá se evakuovati. Před pokusem se nádobka v s tělesem zahřeje (v lázni vzduchové) na vyšší teplotu a vloží se pak do kovového válce. Na to se vyčerpá vzduch, aby vyzařování tepla se dálo v prostoru (téměř) vzduchoprázdném, a pozoruje se pak v pravidelných časových intervallech, jak teploty ubývá. Pozorování se graficky znázorní. Podobně se postupuje u tělesa druhého (na př. vody). Z obou diagrammů vyberou se pak doby odpovídající stejným rozdílům temperaturním.

Kapacity $M_1 C_1$ a $M_2 C_2$ nutno v hořejší rovnici zvětšiti o kapacitu $\mu\gamma$ — vodní hodnotu — nádobky stříbrné, jejíž hmota jest μ a specifické teplo γ. Počítá se tedy dle rovnice

$$(M_1 C_1 + \mu\gamma) : (M_2 C_2 + \mu\gamma) = \Theta_1 : \Theta_2 .$$

Methoda chladnutí hodí se za laboratorní zcela dobře a může býti prováděna prostředky jednoduchými, evakuace vzduchu může odpadnouti; neboť úplného vakua nelze docíliti, a vzduch zředěný škodí neméně než obyčejný. Ale methoda dává často výsledky málo příznivé, jakož Regnault ukázal. Je-li totiž látka tepelně málo vodivou, může teplota, kterou teploměr udává, býti rozdílnou od teploty, jaká jest blíže stěn nádobky. Není také jednostejno, zdali látka pulverisovaná jest v nádobce více nebo méně stlačena. Konečně vadí ztráty tepelné, jež vznikají vedením vzduchu.

Sem náleží též pozorování, které každý experimentátor má příležitost činiti, když ukazuje rozžhavení drátů mezi dvěma svorkami napiatých elektrickým proudem. Obyčejně se k tomu užívá drátu platinového a železného. Při rozžhavení se dráty vlastní vahou, následkem tepelné roztažnosti, prohýbají; jakmile se proud přeruší, chladnou dráty, a ono prohnutí jde zpět. Mají-li oba dráty alespoň přibližně stejnou hmotu, na př. má-li při stejné délce drát platinový v průměru 0·25 *mm*, železný 0·40 *mm*, jak to obyčejně bývá, a jsou-li oba zahřáty do jasně červeného žáru, lze velmi pěkně pozorovati, jak prohnutí u drátu platinového rychleji zahřátím vzniká a rychleji chladnutím jde zpět než u drátu železného, následkem toho, že specifické teplo platiny (0·03) jest více než třikráte menší než železa (0·11).

§ 69. Výsledky; úvahy všeobecné; vlivy vedlejší.

Methodami právě popsanými bylo od četných badatelů stanoveno teplo specifické rozmanitých látek pevných a získán způsobem tím obsáhlý materiál číselný, kterýž jest obsažen v tabulkách fysikálních. Jest přirozeno, že již záhy bylo pátráno po tom, zdali by se v té veliké rozmanitosti číselné nedaly vystihnouti nějaké zákonitosti, jimiž by se v číslech těch zjednal snadnější přehled. Avšak dlužno doznati, že se dosud nepodařilo — a sotva se také v budoucnosti podaří — nalézti o teple specifickém zákony jednoduché, jež by se skutečností plně souhlasily. Důvod toho jest ve věci samé, v podstatě specifického tepla, kteréž, ač jednoduše definováno, ve svém významu nikterak jednoduchým není. Jest dobře o této věci již napřed se orientovati, aby pak mnohé nesrovnalosti, o nichž v následujících výkladech bude jednáno, nezdály se podivnými.

Mějmež 1 gramm nějaké látky pevné při teplotě t; chceme ji zahřáti o jeden stupeň na teplotu $t + 1$; k tomu, pravíme, jest třeba C kalorií. Dle této definice by se zdálo, že toto teplo

se spotřebuje *výhradně* ke *zvýšení teploty*. Avšak těleso se současně roztahuje; molekuly jeho vzdalují se průměrně více od sebe; při tom překonávají síly kohaese, jimiž molekuly na sebe jsou vázány, t. j. vykonává se *práce vnitřní*. Současně však těleso, roztahujíc se, překonává tlak vnější, atmosférický, a vykonává se *práce vnější*. Mechanická theorie tepla vykládá, jak později seznáme, vyšší teplotu větší energií pohybu molekulového, kterýž současně působí zvětšení disgregace, t. j. průměrné vzdálenosti molekulové a tím zvýšení energie polohy vykonanou prací vnitřní i prací vnější.

Početní rozvaha ukazuje, že práce vnější jest poměrně velice malá, tak že ji možno zanedbávati. Zůstává pak *zvýšení teploty* a *práce vnitřní*.

Práci vnější určíme následovně: Dáno-li těleso hmoty M (v grammech), jehož specifická hmota jest $S\left(\frac{g}{cm^3}\right)$, jest $\frac{M}{S}(cm^3)$ jeho objem. Je-li α koefficient roztažnosti objemové, zvětší se zahřátím o 1^0 tento objem o $\alpha\frac{M}{S}$ (cm^3). Působí-li na každou jednotku povrchovou (cm^2) tlak $p\left(\frac{dyna}{cm^2}\right)$, obdržíme vykonanou práci vnější jako součin $\alpha\frac{M}{S}p\,(dyna\,.\,cm)$. Chceme-li míti čísla přehlednější, přepočítáme výsledek na jednotku *Joule* $=$ *megadyna . dm*, dělíce 10^7; obdržíme tedy $\alpha\frac{M}{S}p\,.\,10^{-7}$ (*Joule*). Poněvadž pak *Joule* $=$ 0·239 grammkalorie, obdržíme teplo této práce aequivalentní výrazem

$$0{\cdot}239\,.\,10^{-7}\,.\,\alpha\frac{M}{S}p.$$

Celá spotřeba tepla v grammkaloriích jest však

$$MC.$$

Dle toho teplo, oné vnější práci aequivalentní, činí z *celkového* tepla *poměrnou část*, jež jest dána výrazem

$$0{\cdot}239\,.\,10^{-7}\,.\,\alpha\frac{M}{S}p : MC = 0{\cdot}239\,.\,10^{-7}\frac{\alpha p}{SC}.$$

Tlakem p bývá obyčejný tlak atmosférický, tudíž měnlivý. Přijmeme-li pro výpočet tlak normální (76 *cm Hg* 0^0, *g**), jest *)

$$p = 1013210\ dyn.$$

*) Mechanika, pag. 523. 1901.

Vychází pak pro onu část celkové spotřeby tepelné výraz

$$0{\cdot}239 \,.\, 0{\cdot}1013 \frac{\alpha}{SC} = 0{\cdot}0242 \frac{\alpha}{SC}.$$

Pro stříbro jest na př.

$$\alpha = 0{\cdot}000019, \quad S = 10{\cdot}5, \quad C = 0{\cdot}055.$$

Výpočet dává číslo 0·00000080.

Když tedy stříbro zahříváme, při čemž se roztahuje a překonávajíc (normální) tlak atmosférický vykonává práci vnější, obnáší teplo této práci aequivalentní méně než milliontou část celkového tepla, které tudíž se skoro celé spotřebuje na zvýšení teploty a na práci vnitřní.

Pro tu část tepla, kterou se zvýší *jen teplota*, byla navržena zvláštní jména, jednak »pravé teplo specifické« (Rankine), jednak »tepelná kapacita« (Clausius). Dlužno přiznati, že pro výklady theoretické jest výhodno pro ono teplo míti nějaké pojmenování zvláštní. Avšak závadou velikou jest, že se oněch navržených jmen též užívá ve významu zcela jiném, kterýž z výkladů předešlých jest patrný, čímž mohou vzniknouti nedorozumění závažná. Jestiť pravé teplo specifické, veličina dříve C, označená, teplo, kterým se gramm látky zahřeje z t na $t + 1$, event. příslušný differenciální kvocient. Tepelná kapacita (čili vodní hodnota) jest součin MC, vztahující se k nějakému tělesu danému jako celku. (§ 62.)

Jinak jest z této orientační úvahy patrno, že o teple specifickém jen potud lze očekávati jednodušších zákonů, pokud by *práce vnitřní* u různých látek nebyla valně *rozdílnou*.

Tělesa pevná mohou tlakem (kompressí, kováním a pod.) anebo jinými účinky, jako u oceli kalením, napouštěním, býti uvedena v různý stav *mechanický*, který ovšem také na vlastnosti *tepelné*, tedy zde na teplo specifické má vliv. Celkem se ukazuje, že větším zhuštěním nějakého tělesa jeho teplo specifické se umenší. Avšak účinek tento jest poměrně malý. Větší změny pozorují se, když se tělesa vyskytují v různých *stavech allotropních*. Příklad význačný podává uhlík. Jak Regnault nalezl, jest teplo specifické uhlí dřevěného 0·241, uhlí plynového 0·204, grafitu přirozeného 0·202, diamantu 0·147. Pro síru krystallisovanou nalezl 0·1776, pro roztavenou hned po tavení 0·1844, po dvou měsících 0·1803 a po dvou letech již jen 0·1764. Rozdíly podobné ukazují též jiné látky, jež jsou buď krystallické neb amorfní; u selenu máme čísla 0·0840 a 0·0953, u arsenu čísla 0·0830 a 0·0758, tedy rozdílná ve smyslu opačném. Sklo dle složení svého má též různé teplo specifické.

§ 70. Závislost na teplotě.

Teplo specifické pravé C_t, při teplotě t, jest na teplotě závislé. Tuto závislost vyjadřujeme empirickým vzorcem kvadratickým

$$C_t = C_0 + at + bt^2,$$

kterýž u těles pevných vystačí. Práce kalorimetrické dávají však teplo specifické C *průměrné*, pro intervall temperaturní $t_1 \ldots t_2$, kteréž s konstantami pravého tepla specifického souvisí vztahem (§ 61.)

$$C = C_0 + \frac{1}{2} a (t_1 + t_2) + \frac{1}{3} b (t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2).$$

Pracuje-li se kalorimetrem ledovým, kde se těleso zahřáté na t schladí na 0^0, obdrží se průměrné teplo specifické v intervallu $0 \ldots t$, pro které tudíž platí vztah

$$C = C_0 + \frac{1}{2} at + \frac{1}{3} bt^2.$$

Dle toho jest nutno, aby byla provedena co možná četná měření průměrného tepla specifického C pro rozmanité intervally tepelné; tím se získá řada rovnic, v nichž C, t_1 a t_2 jsou číselně známy, tak že lze konstanty C_0, a, b počítati. Žádoucno jest, aby platnost číselného výrazu pro C_t byla zabezpečena pro temperaturní rozsah co největší, hlavně směrem k teplotám vyšším — možno-li až do blízkosti bodu tavení — a ovšem také směrem k teplotám nižším.

V tomto rozsahu jest však úkol dosud řešen v případech velmi vzácných, jenom u některých kovů a to jen pro teploty nad nullou; u jiných jest sice závislost tepla specifického na teplotě též studována, avšak jen pro některé intervally tepelné, často do teplot, jež jsou od bodu tavení značně vzdáleny. Zde zbývá ještě vykonati úkol obsáhlý, kterýž, když by se měl provésti soustavně a co možná úplně, vyžadoval by při velikém počtu rozmanitých látek píli a práci ohromnou.

Obtíže takovéto práce jsou jednak experimentální, jednak věcné. Jde-li o teploty nad 500^0, při nichž začíná již žár, jest obtížno tuto teplotu stejnoměrně realisovati a spolehlivě měřiti; užívá se nyní elektrických pecí ve spojení se vhodnými pyrometry. Větší obtíží jest zabrániti, aby žárem nevznikly u daného tělesa změny povrchové, zejména oxydací.

Největší interess poskytují kovy. Jedná-li se o tepelné intervally poměrně malé, na př. ne více než 200^0 nad nullou, ukazuje se, že tepla specifického přibývá s teplotou úměrně; vystačí se tudíž s výrazem lineárním

$$C_t = C_0 + at.$$

Tak nalezl *Em. Bède* (1856) následující vztahy:

pro železo $C_t = 0{\cdot}1053 + 0{\cdot}000071\,t$
měď $C_t = 0{\cdot}0910 + 0{\cdot}000023\,t$
zinek $C_t = 0{\cdot}0865 + 0{\cdot}000044\,t$
cín $C_t = 0{\cdot}0500 + 0{\cdot}000044\,t$
antimon $C_t = 0{\cdot}0460 + 0{\cdot}000021\,t$
olovo $C_t = 0{\cdot}0286 + 0{\cdot}000019\,t$.

Podobné jednoduché stoupání tepla specifického jeví, jak *Violle* (1877, resp. 1878) nalezl, též platina a palladium, a to až k teplotám 1177° resp. 1265°, tedy dosti vysokým. Příslušné vzorce jsou:

pro platinu $C_t = 0{\cdot}0317 + 0{\cdot}000012\,t$,
pro palladium $C_t = 0{\cdot}0582 + 0\,000020\,t$.

Iridium souhlasí s platinou; zlato má teplo specifické 0·0323; jest význačno tím, že na teplotě téměř nezávisí, jsouc konstantní.

Jde-li se však k teplotám vyšším, nestačí povšechně vzorec lineární, nýbrž nutno užívati vzorce kvadratického

$$C_t = C_0 + at + bt^2.$$

Za příklad budiž uveden vzorec, který u stříbra nalezl *Pionchon* (1886) v intervallu 0°...907°, tedy bezmála až k bodu tavení; obdržel

pro stříbro $C_t = 0{\cdot}05758 + 0{\cdot}0000088\,t + 0{\cdot}000000018\,t^2$.

Někdy však ani takovéto vzorce nestačí, aby se jimi ovládal temperaturní intervall velmi značný; nutno pak tento intervall rozděliti a pro jednotlivé jeho části příslušné vzorce počítati.

Zvláštní interess poskytuje přední magnetický materiál, totiž železo. *Pionchon* nalezl pro tento kov následující vzorce:

pro intervall 0°...660°
$C_t = 0{\cdot}11012 + 0{\cdot}0000506333\,t + 0{\cdot}000000164\,t^2$
pro intervall 660°...720°
$C_t = 0{\cdot}57803 - 0{\cdot}00287196\,t + 0{\cdot}000003585\,t^2$
pro intervall 720°...1000°
$C_t = 0{\cdot}218$
pro intervall 1050°...1200°
$C_t = 0{\cdot}19887$.

Dle toho stoupá teplo specifické železa velmi značně; při 0° jest 0·1101, při 100° již 0·1168, při 500° však 0·1762, tedy o 60% větší než při 0°. Pro 600° dává první vzorec hodnotu 0·200; pro 700° však druhý vzorec hodnotu nápadně velikou, 0·324, která rapidně zase klesá na hodnotu 0·218, jež v intervallu 720°... 1000° zůstává stálou. To by poukazovalo k nějakým podstatným změnám povahy chemické, jež by při teplotách kolem 700° vznikaly. Jest pozoruhodno, že v téže asi teperaturní poloze magnetisace železa přestává. Zvláštnosti podobné ukazuje též nikl a kobalt.

Příklad, kdy od jisté teploty počínajíc podobně jako u železa teplo specifické zůstává konstantním, poskytuje křemen. Pro tento fysikálně rovněž důležitý materiál nalezl *Pionchon* (1888)

pro intervall 0°... 400°

$$C_t = 0{\cdot}1737 + 0{\cdot}000394\,t - 0{\cdot}000000027\,t^2.$$

Stoupání pokračuje tedy vždy mírněji a mírněji, až od 400° do 1200° obdrží se hodnota 0·305, jež zůstává konstantní.

Velmi značné změny tepla specifického s teplotou ukazují bor, křemík a uhlík (grafit, diamant). Tyto změny studoval podrobně *H. F. Weber* *) a nalezl výsledky v následujících tabulkách obsažené. Sloupec prvý udává teplotu t, druhý pravé teplo specifické C_t, třetí průměrné stoupání tohoto tepla specifického při vzrůstu teploty o 1°.

Bor			Silicium		
t	C_t	ΔC_t pro 1°	t	C_t	ΔC_t pro 1°
— 39·6	0·1965		— 39·8	0·1360	
26·6	0·2382	0·000706	21·6	0·1697	0·000550
76·7	0·2737	708	57·1	0·1833	386
125·8	0·3069	676	86·0	0·1901	235
177·2	0·3378	601	128·7	0·1964	148
233·2	0·3663	508	184·3	0·2011	085
			232·4	0·2029	078
červený žár	0·50				

*) *Heinrich Friedrich Weber* (*1843) jest nyní professorem fysiky na polytechnice a ředitelem velkého fysik. elektrotechn. ústavu v Zürichu, jenž jeho návodem byl vystavěn. Příslušná pojednání o specif. teple *B*, *Si*, *C* pocházejí již z roku 1872 a 1875 a byla uveřejněna v Pogg. Ann. sv. 147 a 148.

Uhlík (diamant)			Uhlík (grafit)		
t	C_t	ΔC_t pro 1°	t	C_t	ΔC_t pro 1°
— 50·5	0·0635		— 50·3	0·1138	
— 10·6	0·0955	0·000802	— 10·7	0·1437	0·000749
10·7	0·1128	812	10·8	0·1604	777
33·4	0·1318	837	61·3	0·1990	764
58·3	0·1532	859	138·5	0·2542	715
85·5	0·1765	856	201·6	0·2966	672
140·0	0·2218	831	249·3	0·3250	596
206·1	0·2733	779	641·9	0·4454	—
247·0	0·3026	771	822·0	0·4539	047
606·7	0·4408	—	977·9	0·4607	047
806·5	0·4489	042			
985·0	0·4589	054			

Dle číselného materiálu v těchto tabulkách obsaženého provedeno jest (v obr. 59.) grafické znázornění, ze kterého závislost tepla specifického na teplotě daleko lépe než z tabulek a snáze lze přehlédnouti.

Diagramm poskytuje mnohé stránky zajímavé. Obě křivky pro diamant a grafit stoupají s počátku téměř rovnoměrně, pak vždy mírněji a mírněji a v blízkosti 1000° mají stoupání velmi malé, jdouce již téměř s osou temperaturní rovnoběžně. Při tom jsou s počátku dosti daleko od sebe, ale v průběhu dalším sbližují se, až skoro koincidují. Hodnota 0·47 tepla specifického jest nad 1000° téměř společná a limitní. Ještě význačnější jest křivka pro silicium. Stoupá s počátku dosti prudce, ale již kolem 20° mírněji a mírněji a má pak již nad 200 průběh s osou temperaturní bezmála rovnoběžný, tak že lze hodnotu 0·21 pokládati za limitní. Křivka pro bor však v tom rozsahu, jak pozorování jsou dána, má stoupání dosti značné ještě i nad 200°, tak že zde o hodnotě limitní, pokud grafické znázornění sahá, mluviti nelze. Pojmenování „limitní“ není zde míněno ve smyslu mathematickém, ježto by předpokládalo důkaz, že taková limita vskutku existuje. Má tím jenom býti naznačeno, že v příslušné poloze temperaturní se C_t již málo mění. Proto také v následujícím píšeme C_{lim} a nikoli $_{lim}C$, aby tímto označením nevzniklo nedorozumění.

Změny tepla specifického s teplotou jsou tedy u prvků jmenovaných velmi značné. Pro uhlík jako diamant máme okrouhle na př.

$$C_{600} = 7 \,.\, C_{-50},$$

pro uhlík jako grafit

$$C_{600} = 4 \,.\, C_{-50}$$

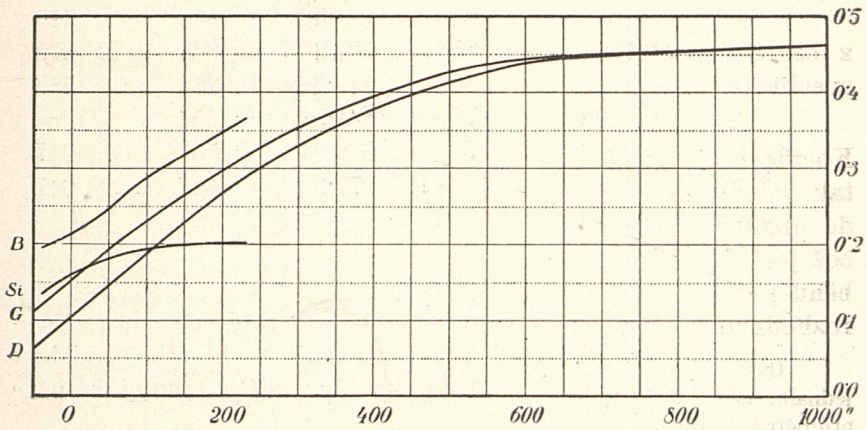
a společná limitní hodnota nad 1000° jest taxativně

pro uhlík . . . $C_{lim} = 0{\cdot}47$.

Křemík jeví změny menší, ale přece obnášejí na př. od — 40° do 240° asi 50%. Limitní hodnota nad 300° jest taxativně

pro křemík . . . $C_{lim} = 0{\cdot}21$.

Co se boru týče, jsou změny velmi značné již v tom malém



Obr. 59.
Jak se s teplotou mění specifické teplo boru (B), silicia (Si), diamantu (D) a grafitu (G) dle pozorování, jež provedl H. F. Weber.

temperaturním intervallu, pro který pozorování platí; od — 40° do 240° činí změna 100%. Limitní hodnota se zde, nad 200°, ještě nejeví, poněkud ji naznačuje výsledek, 0·50, který byl obdržen pro červený žár, tak že by bylo taxativně

pro bor . . . $C_{lim} = 0{\cdot}50$.

Jakožto příklad další budiž uvedeno *beryllium* (*Be*, též glycium, poněvadž soli tohoto kovu chutnají sladce), kov, který náleží do skupiny magnesia, zinku, kadmia a rtuti. Jeho teplo specifické určili *Nilson* a *Pettersson* (1880) a nalezli

v intervallu 0° . . . 100° průměrné specif. teplo 0·4246
„ „ 0° . . . 300° „ „ „ 0·5060.

Tato čísla již poukazují k tomu, že pravé teplo specifické C_t, s teplotou také roste velmi značně. Položíme-li za základ relaci lineární

$$C_t = C_0 + at,$$

platí pro průměrné teplo specif. relace (§ 61.)

$$C = C_0 + \frac{1}{2} at.$$

K určení konstant C_0 a $\frac{a}{2}$ máme pak číselně

$$0{\cdot}4246 = C_0 + \frac{a}{2} \cdot 100,$$

$$0{\cdot}5060 = C_0 + \frac{a}{2} \cdot 300,$$

z čehož vypočítajíce snadno C_0 a a, obdržíme pro pravé teplo specifické

$$C_t = 0{\cdot}3839 + 0{\cdot}000814\ t.$$

Koefficient stoupání pravého tepla specif. s teplotou jest tedy tak veliký jako u diamantu. Zdali toto stoupání pokračuje až do blízkosti bodu tavení beryllia (kolem 900°) anebo zdali — což jest dle analogií jiných pravděpodobnější — v dalším průběhu se umenšuje, to dle dosavadních málo četných pozorování rozhodnouti nelze.

Uvedli jsme zde jen některé příklady k objasnění otázek, o něž se jednalo. Zúmyslně volili jsme údaje pro teplo specifické pravé a nikoli průměrné, poněvadž v pravém teple specifickém účinek teploty se jeví nejzřetelněji, kdežto v průměrném se poněkud zastírá. Tabulky fysikální mívají ovšem data hlavně o teple specifickém průměrném, jako na př. tabulky Landolt-Börnsteinovy, což pro užívání praktické může býti výhodné.

V poslední době uveřejnil novou práci Dr. *Norb. Stücker**) o účinku teploty na specifické teplo železa, molybdénu, manganu, magnesia, vismutu a olova. Úkol řeší se tu rovnicemi i tabellárně, a to pro specif. teplo pravé a průměrné s udáním intervallu, pro kterýž jednotlivé rovnice platí. Zejména jsou zajímavá data pro železo; pro teploty nad 500° vycházejí tu hodnoty značně vyšší, než jak udává Pionchon; na př. pro 525°, 575°, 625° hodnoty 0·216, 0·245, 0·268, kdežto nahoře pro 600° byla uvedena hodnota 0·200. Tím by onen náhlý vzestup, který Pionchon nalezl, se jevil značně zmírněným, a ve změnách by se ukazovala větší pravidelnost. Bohužel, že pozorování Dra. Stückera se právě zastavují před tím intervallem tepelným (650°—750°), který dle Pionchona poskytuje nápadně veliké maximum, jež pak náhle se zase umenšuje na hodnotu téměř konstantní.

*) Ve Zprávách cís. Akad. Vídeňské, 114, pag. 657, 1905.

Pozoruhodno jest, že prvek *germanium* (*Ge*, $\alpha = 72{\cdot}5$) má teplo specifické, jež s teplotou s počátku roste až do maxima (0·077) asi při 100° a pak klesá.

§ 71. Zákon Dulong-Petitův.

Roku 1819 uveřejnili*) *Pierre Dulong* a *Alexis Petit* společnou práci, ve kteréž stanovili specifické teplo některých pevných prvků, zejména kovů (*S*, *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Ag*, *Sn*, *Pt*, *Au*, *Pb*, *Bi*); srovnávajíce pak výsledky s atomovými vahami těchto prvků, shledali, že součin tepla specifického C a váhy atomové α jest (téměř) konstantním, t. j.

$$\alpha C = const.$$

Zákon tento zkoušel později zejména *Regnault* a po něm mnozí jiní. Ukázalo se, že se celkem pro *prvky skupenství pevného* osvědčuje, ale že se též ukazují u některých značné odchylky. Součin αC nazývá se *teplem atomovým*; udává, mnoho-li kalorií k zahřátí svému o 1° spotřebuje gramm-atom látky. Formulujíce tudíž zákon Dulong-Petitův pravíme: *Teplo atomové prvků skupenství pevného jest konstantní.*

Aby se dalo posouditi, jak přesně dle nynějšího stavu věcí zákon tento se osvědčuje, jest v následující tabulce pro četné látky sestaveno, jaká jest váha atomová, teplo specifické a součin obou.

Jak viděti, hodnoty součinu αC kolísají v mezích 5·79 až 6·68; střed obou těchto hodnot extremních 6·23 jest blízek celkové průměrné hodnotě všech čísel 6·21. Dle toho píšeme číselně

$$\alpha C = 6{\cdot}2.$$

K tabellárnímu sestavení vedle uvedenému dlužno připojiti některé poznámky. Váhy atomové α jsou uvedeny tak, jak se dle usnesení internacionální kommisse pro váhy atomové *nyní* všeobecně přijímají, totiž pro $O = 16$ (nikoli $H = 1$). Teplo specifické jest udáno pro teplotu 18°, tak jak je dle četných výsledků jednotlivých přijímá jakožto pravdě nejpodobnější *F. Kohlrausch* (ve své fysice praktické nejnovější vydání). Jenom

*) Ann. de chim. et de phys. 10. pag. 395. 1819 pod titulem: Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. Oba autoři byli professorové fysiky na škole polytechnické v Paříži; *Petit*, (1791—1820) byl mladší, ale záhy zemřel ve věku 29 let, *Dulong* (1785—1838), jenž byl původně prof. chemie na Faculté des sciences, stal se pak na polyt. škole jeho nástupcem.

pro *Li* a *Na* jsou přijaty hodnoty z tabulek Landolt-Börnsteinových, odhadnuté pro 18°. Střední hodnota 6·2 součinu αC vychází menší, než jak se obyčejně udává, totiž 6·4, ale není pochybnosti, že dle nynějšího stavu výsledků číselných jest hodnota 6·2 pravdě podobnější. *Dulong* a *Petit* obdrželi hodnotu blízce 3, a to proto, poněvadž tehda za α brány byly nikoli váhy atomové v nynějším slova smyslu, nýbrž čísla aequivalentní.

Zákon Dulong-Petitův v tabellárním sestavení.

Prvek		α	C_{18}	αC
Lithium	*Li*	7·03	0·94	6·61
Natrium	*Na*	23·05	0·29	6·68
Magnesium . . .	*Mg*	24·36	0·25	6·09
Aluminium . . .	*Al*	27·1	0·214	5·80
Mangan . . .	*Mn*	55·0	0·12	6·60
Železo	*Fe*	55·9	0·105	5·87
Nikl	*Ni*	58·7	0·106	6·22
Kobalt	*Co*	59·0	0·11	6·49
Měď	*Cu*	63·6	0·091	5·79
Zinek	*Zn*	65·4	0·092	6·02
Rhodium	*Rh*	103	0·058	5·97
Palladium . . .	*Pd*	106·5	0·058	6·18
Stříbro	*Ag*	107·93	0·055	5·94
Kadmium	*Cd*	112·4	0·055	6·18
Cín	*Sn*	119·0	0·052	6·19
Antimon	*Sb*	120·2	0·050	6·01
Tantal	*Ta*	183	0·036	6·59
Platina	*Pt*	194·8	0·032	6·23
Zlato	*Au*	197·2	0·031	6·11
Thallium	*Tl*	204·1	0·032	6·53
Olovo	*Pb*	206·9	0·031	6·41
Vismut	*Bi*	208·5	0·029	6·05
Průměr . . .				6·21

Některé pevné prvky ukazují však od zákona Dulong-Petitova odchylky velice značné. Jsou to beryllium, bor, uhlík a křemík, tedy právě ty prvky, o nichž v předešlém § 70. obšírněji bylo jednáno. Jak značné tyto odchylky jsou, ukáže se, když z dat číselných tam uvedených interpolací (číselnou neb

grafickou) určíme C pro 18° a když, vypíšíce z tabulek příslušné váhy atomové α, utvoříme součiny αC. Obdržíme:

Prvek		α	C_{18}	αC
Beryllium . . .	*Be*	9·1	0·399	3·64
Bor	*Bo*	11·0	0·232	2·55
Diamant	*C*	12·0	0·119	1·43
Grafit	*C*	12·0	0·166	1·99
Křemík	*Si*	28·4	0·168	4·77

Odchylky od hořejšího průměru 6·2 jsou tedy vskutku velmi značné, zejména u diamantu a grafitu. Avšak právě tyto prvky jeví velmi značné stoupání tepla specifického s teplotou; následkem toho *v jiné poloze temperaturní* byly by ony odchylky značně menší. Kdybychom pak v počet přijali ty hodnoty, jež jsme v předešlém § 70. jako limitní naznačili, obdrželi bychom:

Prvek		α	C_{lim}	αC
Bor	*Bo*	11·0	0·5	5·5
Uhlík	*C*	12·0	0·47	5·6
Křemík	*Si*	28·4	0·21	6·0

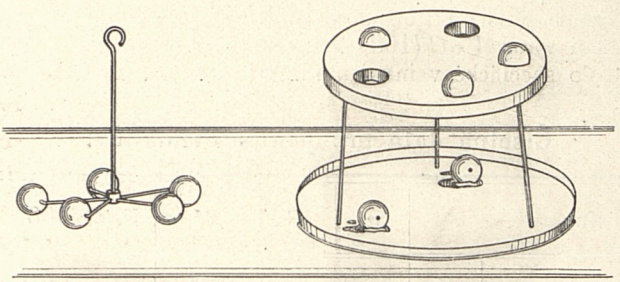
Beryllium by pro teplotu 300° dle lineární relace v předešlém § 70. uvedené dávalo

$$\alpha = 9{\cdot}1 \qquad C = 0{\cdot}63 \qquad \alpha C = 5{\cdot}7.$$

Tyto hodnoty jsou pak průměrné hodnotě $\alpha C = 6{\cdot}2$ ovšem značně bližší. V novější době (1896) nalezli *Moissan* a *Gautier* pro čistý bor při 400° hodnotu $\alpha C = 6{\cdot}4$.

Dle všeho toho nutno oproti zákonu Dulong-Petitovu zaujmouti toto stanovisko. Součin αC jest závislý na teplotě, poněvadž teplo specifické C s teplotou souvisí. Souhlasné hodnoty tohoto součinu dlužno jen v té poloze temperaturní očekávati, kde změny tepla specifického s teplotou jsou již jen mírné. U velké většiny prvků jest tomu tak při teplotách obyčejných, a v tom smyslu lze pak teplo atomové za konstantní

pokládati. Vskutku *U. A. Behn* (* 1868, nyní ve Frankfurtě n. M.), jenž v poslední době (1898 a 1900) závislost součinu αC na teplotě přímo zkoumal, nalezl u velké většiny prvků, že v mezích temperaturních -200^0 až $+100^0$ změny součinu αC jdou jen do těch differencí, jakéž v onom tabellárním sestavení při 18^0 mezi jednotlivými prvky se již ukazovaly; ovšem pak součin αC od -200^0 do $+100^0$ stoupá, na př. při olovu od 6·0 do 6·4, při platině od 5·4 do 6·3 a t. d., jakož dle výkladu předcházejícího § 70. jinak očekávati nelze, avšak stoupání jest mírné.



Obr. 60.
Pokus Tyndallův o teple specifickém.

V nejnovější době sestavil *Alb. Wigand**) kriticky veškerá dosavadní data o účinku teploty na teplo specifické prvků pevných a nakreslil diagramm velmi poučný, který však pro poměrně velké jeho rozměry zde reprodukovati nelze. Dle theorie *Richarzovy* jest účinek zahřátí na teplo specifické u těch prvků pevných větší, při nichž průměrná vzdálenost atomová jest menší. Poněvadž pak odlehlost atomová zahřátím roste, stává se při vyšších teplotách teplo specifické pro prvky pevné stálejším, tak že zákon Dulong-Petitův se spíše osvědčuje.

Různosti tepla specifického u některých kovů ukázal *Tyndall* pěkným pokusem v obr. 60. znázorněným. Pět koulí stejného objemu (na př. 20·6 cm^3), ale různého materiálu (železo, měď, cín, olovo, vismut), nastrčí se na železný hvězdovitý držák a vloží se do lázně vodní, kdež se zahřejí až do varu vody na 100^0. Na to se z lázně vytáhnou, rychle na pijavý papír položí, aby malé kapky vody se vyssály, a pak se z držáku (krátkým otočením) spustí na desku paraffinovou vhodné tloušťky

*) v Marburku, návodem prof. Richarze; viz Wien-Planck Ann. d. Ph. 22, pag. 99, 1907.

($1^1/_2$ *cm*). Ihned jest pozorovati, jak koule do paraffinu zapadají; některé z nich (železná, měděná) záhy propadnou, jiné (cínová) zapadnou do polovice, ale již skrze paraffin nepropadnou, ostatní konečně (olověná, vismutová) jen málo se do paraffinu vnoří. Tím jest naznačeno, že se uvolní ochlazováním koulí na teplotu síně různé množství tepla.

Pro přímý vztah k teplu specifickému bylo by výhodné, míti koule stejné váhy, ale také stejného vnějšího objemu, aby stejně hluboko do do paraffinu zapadajíce, rozpouštěly stejné množství paraffinu; toho by se dalo docíliti, kdyby koule byly více méně duté. Jinak nutno s pokusem spojiti počet, t. j. pro daný objem, na př. $V = 20\,6\ cm^3$ stanoviti, mnoho-li kalorií tyto koule vydaly při ochlazení ze 100° na teplotu síně, na př. 20°, tedy propočítati výraz $VSC\,(100—20)$, kdež jest S hmota specifická a C průměrné teplo specifické v intervallu 100° . . . 20°. Počet dává výsledky následující:

Číselná data pro pokus Tyndallův.

Kov		α	S	C	$VSC\,(100-20)$
Železo	*Fe*	55·9	7·8	0·116	1491
Měď	*Cu*	63·6	8·9	0·094	1379
Cín	*Sn*	119·0	7·3	0·056	674
Olovo	*Pb*	206·9	11·3	0·031	577
Vismut . . .	*Bi*	208·5	9·8	0·030	485

Koule měděná jsouc lépe tepelně vodivou, propadne dříve než železná, ač vydává kalorií méně. Někteří, modifikujíce experiment, dosazují kovové válce na místo koulí, a nechají válce zapadati do paraffinové desky vertikálně postavené.

Pro teplo specifické na jednotku *objemu* vztahované (nebo i na stejný objem vůbec) užívají mnozí názvu »teplo relativní«, názvu zbytečného a nevhodného, poněvadž slovo relativní — vždy užívané oproti slovu absolutní — značí vztah neb poměr k jiné veličině sourodé.

§ 72. Zákon Neumannův.

Co jest váha atomová α u prvků, to jest analogicky váha molekulová μ u sloučenin; dle toho mají též součiny αC a μC význam analogický jakožto teplo atomové a molekulové, udávajíce, kolik kalorií k zahřátí o 1 stupeň vyžadují gramm-atom a gramm-molekula. Zákon Dulong-Petitův z roku 1819 stanovil teplo atomové jakožto (přibližně) stálé. Podobný zákon vyslovil

roku 1831 *F. E. Neumann**) o teple molekulovém. U sloučenin složení souhlasného jest teplo molekulové stálé. U sloučenin o větším počtu n atomů jest teplo molekulové větší. Kdyby stálost tepla atomového trvala i ve sloučeninách skupenství pevného, platila by relace

$$\mu C = n \,.\, 6{\cdot}2.$$

Zákon tento zkoumal zejména *Regnault*, jenž pro velmi četné sloučeniny skupenství pevného určil teplo specifické a pak výsledky dle jednotlivých typů těchto sloučenin srovnával. V následujících tabulkách, dle takovýchto typů uspořádaných, jsou sestaveny hodnoty C tepla specifického, jak je Regnault obdržel, k nim jsou připojeny váhy molekulové μ, jak se nyní dle usnesení internacionálního komitétu pro váhy atomové dle $O = 16$ všeobecně přijímají a konečně jest (nově) počítáno teplo molekulové μC, jakož i průměrné jeho hodnoty, jednotlivým těm typům pevných sloučenin příslušné.

Číselná data pro zákon Neumannův.

Typus: RO.

Kysličník		C	μ	μC
hořečnatý . .	MgO	0·24394	40·36	9·84
manganatý .	MnO	0·15701	71·0	11·15
nikelnatý . .	NiO	0·15880	74·7	11·86
měďnatý . .	CuO	0·14201	79·6	11·30
zinečnatý . .	ZnO	0·12480	81·4	10·16
rtuťnatý . . .	HgO	0·05179	216·0	11·19
olovnatý . .	PbO	0·05119	222·9	11·39
		Průměr		10·98

*) *Franz Ernst Neumann* (1798—1895), vynikající mineralog a fysik, professor na universitě v Královci, kdež se roku 1826 habilitoval a kdež také po celý svůj život působil jako professor honorarius, dosáhnuv vzácného věku 97 let. Příslušné pojednání (Ueber die specif. Wärme verschiedener Mineralien) vyšlo v Pogg. Ann. 23, pag. 32, 1831.

Typus: RO_2.

Kysličník		C	μ	μC
titaničitý . .	TiO_2	0·17032	80·1	13·64
cíničitý . . .	SnO_2	0·09326	151·0	14·08
		Průměr		13·86

Typus: RO_3.

Kysličník		C	μ	μC
molybdenový	MoO_3	0·13240	144·0	19·07
wolframový	WO_3	0·07983	232·0	18·52
		Průměr		18·80

Typus: R_2O_3.

Kysličník		C	μ	μC
chromitý . .	Cr_2O_3	0·17960	152·2	27·34
železitý . . .	Fe_2O_3	0·17000	159·8	27·17
arsénový . .	As_2O_3	0·12768	198·0	25·28
antimonový .	Sb_2O_3	0·09009	288·4	25·98
vismutový .	Bi_2O_3	0·06053	465·0	28·15
		Průměr		26·78

Typus: RS.

Sirník		C	μ	μC
železnatý . .	FeS	0·13570	87·96	11·94
nikelnatý . .	NiS	0·12813	90·76	11·63
kobaltnatý .	CoS	0·12512	91·06	11·39
zinečnatý . .	ZnS	0·12303	97·46	11·99
cínatý . . .	SnS	0·08365	151·06	12·64
rtuťnatý . .	HgS	0·05117	232·06	11·87
olovnatý . .	PbS	0·05086	238·96	12·15
		Průměr		11·94

Typus: RS_2.

Disulfid		C	μ	μC
železa (pyrit)	FeS_2	0·13009	120·02	15·61
molybdenu .	MoS_2	0·10670	160·12	17·09
cínu (sirník cíničitý)	SnS_2	0·11932	183·12	21·85
		Průměr		18·18

Typus: RCl.

Chlorid		C	μ	μC
mědičnatý .	$CuCl$	0·13827	99·50	13·70
rtutičnatý . .	$HgCl$	0·05205	235·45	12·26
draselnatý .	KCl	0·17295	74·60	12·90
lithnatý . . .	$LiCl$	0·28331	42·48	12·03
sodnatý . . .	$NaCl$	0·21401	58·50	12·52
stříbrnatý . .	$AgCl$	0·09109	143·38	13·06
		Průměr		12·75

Typus: RCl_2.

Chlorid		C	μ	μC
hořečnatý . .	$MgCl_2$	0·19460	95·26	18·54
vápenatý . .	$CaCl_2$	0·16420	111·0	18·23
strontnatý .	$SrCl_2$	0·11990	158·5	19·00
barnatý . . .	$BaCl_2$	0·08957	208·3	18·66
zinečnatý . .	$ZnCl_2$	0·13618	136·3	18·56
cínatý . . .	$SnCl_2$	0·10161	189·9	19·30
rtuťnatý . .	$HgCl_2$	0·06889	270·9	18·66
olovnatý . .	$PbCl_2$	0·06641	277·8	18·45
manganatý .	$MnCl_2$	0·14250	125·9	17·94
		Průměr		18·59

Typus: RJ.

Jodid		C	μ	μC
mědičnatý . .	CuJ	0·06869	190·45	13·08
rtutičnatý . .	HgJ	0·03949	326·85	12·91
sodnatý . . .	NaJ	0·08683	149·90	13·02
draselnatý .	KJ	0·08191	166·00	13·60
stříbrnatý . .	AgJ	0·06159	234·78	14·46
		Průměr		13·41

Typus: RJ_2.

Jodid		C	μ	μC
rtuťnatý . .	HgJ_2	0·04197	453·7	19·04
olovnatý . .	PbJ_2	0·04267	460·6	19·65
		Průměr		19·35

Typus: RNO_3.

Dusičňan		C	μ	μC
draselnatý .	KNO_3	0·23875	101·19	24·16
sodnatý . . .	$NaNO_3$	0·27821	85·09	23·67
stříbrnatý . .	$AgNO_3$	0·14352	169·97	24·39
		Průměr		24·07

Typus: RN_2O_6.

Dusičňan		C	μ	μC
olovnatý . .	PbN_2O_6	0·01100	330·98	36·41
barnatý . . .	BaN_2O_6	0·15228	261·48	39·82
strontnatý .	SrN_2O_6	0·1810	211·68	38·31
		Průměr		38·18

Typus: RSO_4.

Síran		C	μ	μC
olovnatý . .	$PbSO_4$	0·08723	302·96	26·43
barnatý . . .	$BaSO_4$	0·11285	233·46	26·35
strontnatý .	$SrSO_4$	0·14279	183·66	26·21
vápenatý . .	$CaSO_4$	0·19656	136·16	26·76
hořečnatý . .	$MgSO_4$	0·22159	120·42	26·69
		Průměr		26·49

Typus: R_2SO_4.

Síran		C	μ	μC
draselnatý .	K_2SO_4	0·19010	174·36	33·15
sodnatý . . .	Na_2SO_4	0·23115	142·16	32·86
		Průměr		33·00

Typus: RCO_3.

Uhličitan		C	μ	μC
barnatý . . .	$BaCO_3$	0·11033	197·4	21·79
stroncianit .	$SrCO_3$	0·14483	147·6	21·38
vápenec . . .	$CaCO_3$	0·20858	100·1	20·88
arragonit . .	$CaCO_3$	0·20850	100·1	20·87
bílý mramor	$CaCO_3$	0·21585	100·1	21·61
šedý mramor	$CaCO_3$	0·20989	100·1	21·01
křída	$CaCO_3$	0·21485	100·1	21·51
železnatý . .	$FeCO_3$	0·19345	115·9	22·42
		Průměr		21·43

Typus: R_2CO_3.

Uhličitan		C	μ	μC
draselnatý .	K_2CO_3	0·21623	138·3	29·91
sodnatý . . .	Na_2CO_3	0·27275	106·1	28·94
rubidia . . .	Rb_2CO_3	0·123	230·8	28·39
		Průměr		29·08

Tabulky právě uvedené obsahují materiál, jenž sice — vzhledem k velikému počtu rozmanitých sloučenin chemických — jest relativně jen skrovný, ale přece dostatečný, abychom mohli o zákonu Neumannově sobě učiniti úsudek.

Srovnáváme-li především teplo molekulové jednotlivých látek pro určitý typus, na př. chloridů neb síranů aneb uhličitanů atd., pozorujeme vesměs shodu dobrou, jistě neméně dobrou než v zákonu Dulong-Petitově. Dle toho lze připustiti, že stálost tepla molekulového u sloučenin souhlasných se osvědčuje velmi dobře. Když však z průměrných hodnot a z počtu n všech atomů, jež jsou ve sloučeninách různých typů obsaženy, počítáme průměrné teplo atomové, tedy hodnotu $\frac{\mu C}{n}$, vycházejí čísla někdy dosti souhlasná s hodnotou 6·2, jak ji dává zákon Dulong-Petitův, někdy však značně menší. Výsledky pro jednotlivé typy jsou sestaveny v tabulce následující.

Teplo atomové v zákonu Neumannově.

Sloučeniny	Formy	Teplo molekulové	Násobek atomového tepla	Teplo atomové
Kysličníky .	RO	10·98	2 . 5·5	5·5
„ .	RO_2	13·86	3 . 4·6	4·6
„ .	RO_3	18·80	4 . 4·7	4·7
„ .	R_2O_3	26·78	5 . 5·4	5·4
Sirníky . . .	RS	11·94	2 . 6·0	6·0
„ . . .	RS_2	18·18	3 . 6·1	6·1
Chloridy kovů	RCl	12·75	2 . 6·4	6·4
„ „	RCl_2	18·59	3 . 6·2	6·2
Jodidy kovů .	RJ	13·41	2 . 6·7	6·7
„ „ .	RJ_2	19·35	3 . 6·5	6·5
Dusičňany .	RNO_3	24·07	5 . 4·8	4·8
„ .	RN_2O_6	38·18	9 . 4·2	4·2
Sírany . . .	RSO_4	26·49	6 . 4·4	4·4
„ . . .	R_2SO_4	33·00	7 . 4·7	4·7
Uhličitany .	RCO_3	21·43	5 . 4·3	4·3
„ .	R_2CO_3	29·08	6 . 4·8	4·8
		Průměr		5·33

Průměrná hodnota 5·33 tepla atomového, jak ve smyslu zákona Neumannova vychází z tepla molekulového, jest tedy značně menší, než hodnota 6·2 ze zákona Dulong-Petitova plynoucí.

Můžeme tudíž závěrečný úsudek shrnouti slovy: Vztah zákona Neumannova

$$\mu C = const$$

osvědčuje se dobře pro sloučeniny pevné určitého typu; neosvědčuje se však vztah

$$const = n \,.\, 6{\cdot}2,$$

ježto na místo 6·2 vychází povšechně hodnota menší.

§ 73. Zákon Joule-Koppův.

Neshodu právě vytčenou hleděl *Joule* (1844) a po něm *Kopp* (1864) odstraniti takovou všeobecnější interpretací tepla molekulového μC, kteráž, nevylučujíc v jednotlivých případech platnost zákona Neumannova, hledí pro případy odchylné, jež jsou častější, nalézti vysvětlení. Vzhledem k některým velmi značným odchylkám od zákona Dulong-Petitova upouští se vůbec od představy, že by teplo atomové pevných prvků bylo stálým; připouští se jen, že jest pro mnohé prvky souhlasným, ale jinak že jest každému prvku určité atomové teplo vlastním. Tím padá zákon Dulong-Petitův o stálosti tepla atomového. Každý prvek má *své vlastní teplo atomové*; ve sloučeninách však vstupuje toto teplo jakožto veličina *additivní*, podobně jako váha atomová. Teplo molekulové jest dle toho *summou* tepel atomových právě tak, jako váha molekulová jest *summou* vah atomových. To jest podstata zákona *Joule-Koppova.* Je-li tedy v nějaké sloučenině obsaženo

od prvku 1 atomů n_1 o váze atomové α_1 a specif. teplu C_1,
„ 2 „ n_2 „ „ α_2 „ „ C_2,
$\vdots$ $\vdots$ $\vdots$
„ k „ n_k „ „ α_k „ „ C_k,

jest

$$\mu = n_1\alpha_1 + n_2\alpha_2 + \ldots + n_k\alpha_k,$$
$$\mu C = n_1\alpha_1 C_1 + n_2\alpha_2 C_2 + \ldots + n_k\alpha_k C_k,$$

aneb symbolicky

$$\mu = \sum_1^k n_k\alpha_k,$$
$$\mu C = \sum_1^k n_k\alpha_k C_k.$$

Jde pak o to, stanoviti atomové teplo jednotlivých prvků tak, aby molekulové teplo pevných sloučenin příslušnou addicí tepel atomových vypočtené souhlasilo s teplem molekulovým, jak je dávají skutečná pozorování.

Zákon o additivnosti tepel atomových vyslovil (1844) první *J. Joule* *), avšak kdo zákon ten propracoval jak četnými pokusy tak i příslušnými výpočty, byl *H. Kopp* **). Týž přijal pro celou řadu prvků atomové teplo 6·4; jsou to prvky *Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Jn, Jr, J. K, Li, Mg, Mn, Mo, N, Na, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rb, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, W, Zn, Zr.* Zbývá pak určiti atomové teplo prvků *B, C, F, H, O, P, S, Si,* (nepočítajíc ty prvky, jež tehda známy nebyly, jako *A, Cs, He, Ne, Ra, U, X*). Tyto neznámé určil Kopp z onoho průměrného tepla molekulového jednotlivých typů sloučenin, a to na základě zákona Joule-ova, napřed přijatého. Tak na př. atomové teplo kyslíku *O* ve sloučeninách pevných z oněch průměrných čísel, jež jsme v předešlém § sestavili pro oxydy typu RO, RO_2, RO_3, R_2O_3. Odečteme-li pro radikal *R* dle nynějšího stavu věcí hodnotu 6·2 (Kopp 6·4), obdržíme pro *O* dle typu

RO . .	10·98 — 6·2		$O = 4·78$
RO_2 . . .	13·86 — 6·2 =	7·66, : 2	$O = 3·83$
RO_3 . . .	18·80 — 6·2 =	12·60, : 3	$O = 4·20$
R_2O_3 . .	26·78 — 12·4 =	14·38, : 3	$O = 4·79$
	Průměr		$O = 4·40$

Kopp přijal (dle 6·4) hodnotu pro *O* . . . 4·0. Podobným postupem určil Kopp pro následující prvky teplo atomové.

B . . . 2·7	*O* . . . 4·0
C . . . 1·8	*P* . . . 5·4
F . . 5·0	*S* . . . 5·4
H . . . 2·4	*Si* . . . 3·8.

Jakmile způsobem naznačeným tepla atomová pro všechny prvky byla doplněna a to na základě známých tepel molekulových některých typů sloučenin dle zákona Joule-ova napřed přijatého, bylo lze pro jiné typy sloučenin teplo molekulové napřed vypočísti.

Jest pravda, že v některých případech je shoda překvapující. Tak na př. u chloridů, typu RCl_2 i typu RCl_3; avšak to jsou sloučeniny, které také dobře vyhovují zákonu Neumannovu. Anebo na př. chlorečňan draselnatý $KClO_3$. Výpočet dává, dle Koppa,

---

*) *James Joule* (1818—1889) v pojednání »On specific heat« (O specif. teple) Phil. Mag. (III.) 25. 1844. Po něm (1848) též Alphonse Woestyn v pojednání Sur les chaleurs spécifiques, Ann. chim. phys. (III.) 23. 1848.

**) *Herrmann Kopp* (1817—1892), vynikající fysikální chemik, posledně professor chemie na univ. v Heidelberku. Příslušná pojednání pod názvem Specif. Wärme starrer und flüssiger Körper vyšla v Liebigových Annalech chemie, svazek 126. a suppl. svazek III. 1863 a 1864.

K	atomové	teplo	6·4	atomová váha	39·15
Cl	„	„	6·4	„ „	35·45
O_3	„	„	12·0	„ „	48·00
	součet		24·8		122·6

Teplo molekulové počítané $24{\cdot}8 : 122{\cdot}6 = 0{\cdot}202$
„ „ pozorované (Regnault) 0·209
„ „ (Kopp) 0·194.

Ale v jiných případech jsou zase odchylky veliké. Zejména u vodíka. Pro pevný vodík nalezeno v nejnovější době teplo atomové velmi blízce 6·0, v dobrém souhlasu se zákonem Dulong-Petitovým. Kopp nalezl 2·3. Za to dobře souhlasí výsledek vypočtený pro krystallickou vodu H_2O v jednotlivých solích obsaženou, (na př. u mnohých síranů), pro niž vychází specifické teplo blízce 0·5 v souhlasu velmi dobrém s přímým určením.

Zákonu Joule-Koppově lze dáti formulaci, kterouž *additivnost* tepelná, jež jest jeho podstatou, ještě lépe vynikne. Značí totiž αC, μC tepelnou kapacitu gramm-atomu a gramm-molekuly. Lze tudíž říci: Kapacita gramm-molekuly pevných sloučenin jest součtem kapacit gramm-atomů v ní zastoupených.

§ 74. Zákon o slitinách.

Zákon Joule-Koppův ve formulaci právě uvedené osvědčuje se velmi dobře u slitin, a to ve významu ještě všeobecnějším; neboť kovy lze slévati nejen v určitých poměrech, daných vahami atomovými, jako u chemických sloučenin, nýbrž i v poměrech libovolných.

Slejeme-li M_1 grammů kovu I. o specif. teple C_1
a M_2 „ „ II. „ „ C_2,
obdržíme $(M_1 + M_2)$ slitiny „ „ C.

Dle zákona o additivnosti tepelných kapacit máme ihned

$$(M_1 + M_2)\, C = M_1 C_1 + M_2 C_2$$

čili

$$C = \frac{M_1}{M_1 + M_2} C_1 + \frac{M_2}{M_1 + M_2} C_2.$$

Klademe-li stručně

$$\frac{M_1}{M_1 + M_2} = x, \qquad \frac{M_2}{M_1 + M_2} = y,$$

tak že

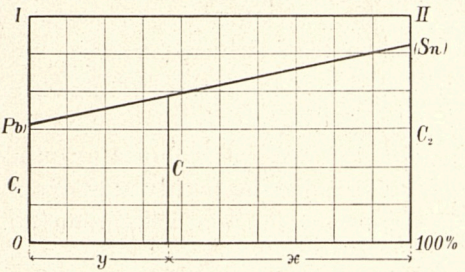
$$x + y = 1,$$

značí koefficienty x, y (na př. v procentech) poměrné zastoupení obou kovů ve slitině. Máme pak jednoduše

$$C = xC_1 + yC_2,$$

t. j. ke specif. teplu slitiny přispívá každý kov svým teplem specifickým dle svého poměrného zastoupení.

V grafickém znázornění (obr. 61.) vynikne pravidlo ještě lépe. Naneseme-li na délku 1 (libovolnou) 100 dílců (procent), a na začátku (0) teplo specif. C_1 a na konci (100) teplo specif. C_2 a spojíme-li konce pořadnic C_1 a C_2 přímkou, udává pořadnice C vztyčená v odlehlosti y od nullového bodu (čili x od bodu 100) ihned teplo specifické slitiny.



Obr. 61.
Specifické teplo slitin.

Zákon o slitinách poznal již *Regnault* a dokázal jeho platnost na některých slitinách. Obr. 61. kreslen jest pro slitiny olova ($C_1 = 0{\cdot}031$) a cínu ($C_2 = 0{\cdot}052$). Kdybychom kovy tyto slévali dle poměru vah atomových, utvoříce slitinu *PbSn*, bylo by

$$x = \frac{206{\cdot}9}{206{\cdot}9 + 119{\cdot}0} = 0{\cdot}635 \text{ čili } 63{\cdot}5\%,$$

$$y = \frac{119{\cdot}0}{206{\cdot}9 + 119{\cdot}0} = 0{\cdot}365 \quad „ \quad 36{\cdot}5\%.$$

Počtem vychází (viz též obrazec)

$$C = 0{\cdot}635 \,.\, 0{\cdot}031 + 0{\cdot}365 \,.\, 0{\cdot}052 = 0{\cdot}0387.$$

Regnault nalezl

$$C = 0{\cdot}0407.$$

Při větším počtu slévaných kovů jest všeobecněji

$$C = xC_1 + yC_2 + zC_3 + \ldots,$$

kdež jest

$$x + y + z + \ldots = 1.$$

Velmi zajímavou applikaci tohoto zákona o slitinách nalezl *Winkelmann* *) pro rozmanité druhy skel. Součástky různých skel a jich tepla specifická jsou následující:

ZnO	0·1248	BaO	0·06728
B_2O_3	0·2374	Mn_2O_3	0·1661
Al_2O_3	0·2074	Na_2O	0·2674
SiO_2	0·1913	K_2O	0·1860
As_2O_5	0·1276	Li_2O	0·5497
PbO	0·05118	CaO	0·1903
MgO	0·2439	Pb_2O_5	0·1902

Určí-li se pro určitý druh skla zastoupení jednotlivých těchto látek v procentech (x, y, z, . . .), lze dle vzoru pro slitiny uvedeného teplo specifické skla počítati. Na př. pro normální sklo teploměrné (Jenské, tovární značka 16^{III}.).

%			
67·3	SiO_2	0·673 . 0·1913	= 0·12874
2·0	B_2O_3	0·020 . 0·2272	= 0·00454
7·0	ZnO	0·070 . 0·1248	= 0·00874
2·5	Al_2O_3	0·025 . 0·2074	= 0·00519
14·0	Na_2O	0·140 . 0·2674	= 0·03744
7·0	CaO	0·070 . 0·1903	= 0·01332
0·2	Mn_2O_3	0·002 . 0·1661	= 0·00033
	Součet	= 1·000	0·1983
		Pozorováno	0·1988.
		Rozdíl	0·3%.
		Specif. hmota	2·585.

Rozdíl mezi pozorováním a výpočtem jest tedy vskutku malý. Winkelmann vyšetřoval podobně 18 druhů různých skel, a jen ve dvou případech byla odchylka mezi pozorováním a počtem větší než 1 procento, jinak v 16ti případech menší. Souvislost mezi specif. hmotou jevila se jen v hlavním rysu: při větší specifické hmotě jest teplo specifické menší (srovnej § 69.), ale ukazovaly se též od tohoto pravidla značnější výjimky.

Podobný zákon jako o slitinách platí též o amalgamech.

§ 75. Jak se užívá výsledků kalorimetrických k účelům thermometrickým a chemickým.

V oddílu o thermometrii, v § 23., bylo již o kalorimetrickém měření teploty jednáno. Měření toto zakládá se na rovnici pro methodu směšovací

$$MC(t_2 - \tau) = mc(\tau - t_1).$$

*) *Adolf Winkelmann* (* 1848), nyní prof. na univ. Jenské. Příslušné pojednání (Specif. Wärmen versch. Gläser) viz Wied. Ann. 49, pag. 401, 1893.

Jsou-li v této rovnici veličiny kalorimetrické známy, lze z ní počítati jednu z veličin thermometrických, totiž t_2, teplotu, na kterou těleso M bylo zahřáto, poněvadž teploty t_1 a τ lze přímo odečísti. Při tom dlužno jinak šetřiti všech kalorimetrických pravidel, pro methodu směšovací platných. Zejména dlužno do m započísti mimo hmotu vody v kalorimetru též vodní hodnoty kalorimetru, míchačky i teploměru. Při tom značí C střední teplo specifické v intervallu $t_2 \ldots \tau$. Methody se užívá hlavně k stanovení teplot t_2 velmi vysokých. K tomu účelu volí se vhodně za těleso pevné platina (platinové válečky nebo malé koule), poněvadž její teplo specifické se s teplotou mění málo a pravidelně. Méně dobře hodilo by se k cíli tomu železo, jehož teplo specifické při vyšších teplotách se mění nepravidelně. Spíše pak ještě nikl. Kalorimetru dlužno dáti formu takovou, aby vystřikování vody při vhození rozžhaveného tělesa bylo zamezeno. Užívá-li se vždy téhož válečku, na př. platinového, lze také voliti vždy stejné množství vody stejně temperované, načež možno výpočet teploty t_2 usnadniti tabulkami napřed vypočítanými. Anebo se může k teploměru kalorimetrickému připojiti pošinovatelná stupnice, která dle pozorované teploty τ ihned udá teplotu t_2. Přístroje takto zařízené zovou se *pyrometry vodní.*

Pozoruhodno jest, že lze methody této použíti též ke stanovení teplot t_2 velmi nízkých.

Závažným zdrojem chyb jest vypařování kapaliny kalorimetrické, jehožto účinek dlužno zvlášť vyšetřiti.

Dalšího užití připouštějí výsledky a zákony kalorimetrické při otázkách chemických, jež se týkají buď vah atomových nebo molekulových. Jakožto příklad takové applikace uvádí *Chwolson* následující. Pro chlorid india přijímala se dříve formule $InCl_2$, z níž plynula atomová váha $In = 76$. Tato se však nehodila do periodického systému; proto Mendělějev přijal formuli $InCl_3$, z níž vycházela váha atomová $In = 114$. Správnost této volby byla potvrzena teplem specifickým india, pro kteréž nalezeno $C = 0{\cdot}057$. Počítá-li se atomové teplo αC, vyjde pro $\alpha = 76$ hodnota 4·3, pro $\alpha = 114$ hodnota 6·5, jež se daleko lépe shoduje s atomovým teplem zákona Dulong-Petitova. Zajímavo jest poznamenati, že také jiná methoda fysikální potvrdila správnost váhy atomové 114, totiž methoda transparence látek paprsky X-ovými. Že tato prostupnost je funkce váhy atomové, bylo dokázáno krátce po objevení paprsků X-ových

pracemi, jež *v Praze* vykonali (roku 1896) prof. *Karel Kruis*, Dr. *Vlad. Novák* a Dr. *O. Šulc*. Stejnou práci podnikl L. *Benoist* roku 1901, tedy o 5 let později, a stanovil na základě grafického znázornění pro indium váhu atomovou 113·4 (nikoli 76) *).

Buďtež ještě uvedeny příklady velikého tepla specifického u těles pevných. Největší má pevný vodík, totiž 6 (Dewar). Velké teplo mají ebonit 0·339, korek 0·485 a palmové dřevo 0·419 (Zinger a Ščegljajev).

Kapaliny.

§ 76. Úprava method kalorimetrických pro kapaliny.

Methody kalorimetrické, jež jsme seznali při stanovení tepla specifického těles pevných, lze snadno tak upraviti, aby možno bylo použíti jich též ke stanovení specifického tepla kapalin. Třeba jen kapaliny, jež nemají určitého tvaru, dáti do vhodných nádobek, jichž kalorimetrický učinek dlužno zvlášť uvésti v počet.

Při methodě směšovací může touto nádobkou býti kalorimetr sám. Užívá se pak tělesa pevného, jehož teplo specifické průměrné jest známo. Základní rovnice methody směšovací (§ 64.)

$$MC(t_2 - \tau) = (mc + \mu\gamma)(\tau - t_1)$$

má platnost i v tomto případě, jenom že pokládáme naopak C za známé a počítáme c. Jest tudíž

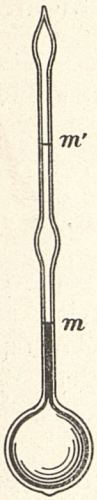
$$c = C\frac{M}{m}\cdot\frac{t_2 - \tau}{\tau - t_1} - \gamma\frac{\mu}{m}.$$

Je-li dáno kapaliny jen málo, dá se do malé tenkostěnné baňky skleněné, zahřeje se a vnoří se do kalorimetru vodního, tak jako se to děje u těles pevných; vodní hodnotu skleněné baňky dlužno ovšem vzíti v počet. Baňka může míti formu velkého teploměru.

Když se takováto baňka s delší trubičkou naplní rtutí a když se vypudí vzduch a trubička zataví, vznikne přístroj, velkému teploměru úplně podobný, kterého lze velmi pohodlně

*) Srovnej: Dr. *Boh. Kučera*, Pokroky fysiky za rok 1906 pag. 80.

užívati k *relativním* měřením tepla specifického u kapalin. Na trubičce může býti dělení libovolné, ba postačí, když jsou tam ve vhodné poloze jen naznačeny dvě čárky m, m' jako indexy. Tak jest upraven přístroj (obr. 62.), který se nazývá *kalorifer*. (Andrews, Marignac, Pfaundler.)



Obr. 62. Kalorifer, jak jej udal Andrews.

V lázni rtuťové zahřeje se kalorifer, až rtuť vystoupí nad značku m'. Pak se z lázně vytáhne, čeká se, až rtuť chladnouc dojde značky m', vloží se do kalorimetru, v němž jest voda nebo jiná kapalina, a čeká se, až rtuť rychle chladnouc klesne ke značce m, načež se vytáhne ven. Značka m' odpovídá teplotě rtuti asi 100°, značka m asi 25°.

Jest patrno, že při této manipulaci kalorifer odevzdá vždy totéž množství tepelné. Je-li v kalorimetru jednou voda o hmotě m, teple specifickém c a začáteční teplotě t, jež stoupne na τ, po druhé jiná kapalina o hmotě m', teple specifickém c' a začáteční teplotě t', jež stoupne na τ', a je-li $\mu\gamma$ kapacita kalorimetru s míchačkou (event. incl. teploměru), jest množství tepla kaloriferem odevzdaného

při 1. pokusu . . . $(mc + \mu\gamma)(\tau - t)$,
„ 2. „ . . . $(m'c' + \mu\gamma)(\tau' - t')$.

Z rovnosti tepla jednoho i druhého plyne

$$\frac{m'c' + \mu\gamma}{mc + \mu\gamma} = \frac{\tau - t}{\tau' - t'},$$

z čehož lze počítati c', je-li známo c.

V okamžiku, když se horký kalorifer vloží do kapaliny v kalorimetru, stáhne se náhlým ochlazením nádobka skleněná kaloriferu, čímž rtuť prudce vystoupí nad značku m'. (Srovnej § 30.) Kdyby při tom uvázla v ampulle nad značkou, nutno ji sklepati dolů. Vhodné rozměry kaloriferu navrhuje *L. Pfaundler*; nádobka má průměr 44 *mm*, obsáhne rtuti 606 grammů; mezi značkami m a m' jest 6·8 grammu rtuti. Přístroj udal *Andrews* (1845) a to se značkou jen hořejší; měl se nechávati v kalorimetru, až by se dosáhlo vyrovnání teplot, což ovšem poněkud déle trvá. Zavedením druhé značky se pokus zkrátí. Název „kalorifer“ zavedl *) *Hirn* (1870). Přístroj zdokonalil *L. Pfaundler*, jenž také v novější době **) ukázal, jak lze od-

*) Kombinuje se v něm latinské slovo calor, -is teplo s řeckým φέρω přináším.

**) Wied. Ann. 67, pag. 439, 1899.

pomoci chybě, jež vzniká značnější růzností závěrečných teplot τ a τ'. V případě tomto má totiž kalorifer, když se právě z kapaliny vyjme, různý objem. Když je závěrečná teplota vyšší, jest objem větší, tak že rtuť, klesnouc až ke značce m, jest ochlazena méně a tudíž vydala též méně tepla.

Vedle methody směšovací lze pro kapaliny zcela dobře použíti methody kalorimetru ledového, zejména Bunsenova a konečně též methody ochlazování.

§ 77. Kalorimetry elektrické.

Kaloriferem přivádíme ve dvou *po sobě* následujících pokusech dvěma kapalinám *stejné množství tepla*, jež jest určeno stejnými výrazy:

$$(mc + \mu\gamma)(\tau - t) = (m'c' + \mu\gamma)(\tau' - t').$$

Teplo můžeme však kapalinám přiváděti též elektrickým proudem. Kalorimetr k tomuto účelu zařízený nazývá se *elektrickým*. Od obyčejného rozeznává se jenom tím, že uvnitř obsahuje spirálu ze vhodného drátu vinutou a připiatou ke dvěma silnějším drátům přívodním, jež končí svorkami. Je-li r odpor spirály, e potenciální rozdíl na svorkách, I intensita proudu, jest práce elektrická za každou jednotku času (sekundu) dána součinem eI (Voltampère) nebo též r^2I (Watt), určujícím effekt pracovní daného proudu. Koefficientem 0·239 (§ 60.) přepočítáme tuto práci na gramm-kalorie. Pracuje-li tudíž proud po dobu Θ sekund, vznikne množství tepla Q, stanovené výrazem

$$Q = 0{\cdot}239 \,.\, eI \,.\, \Theta$$

čili

$$Q = 0{\cdot}239 \,.\, r^2I \,.\, \Theta.$$

Zahřeje-li se kapalina, jejíž tepelná kapacita jest mc, v kalorimetru o tepelné kapacitě $\mu\gamma$, z teploty t na τ, vyjádří se teplo Q k tomu zahřátí spotřebované výrazem

$$Q = (mc + \mu\gamma)(\tau - t).$$

Když tedy jest do vedení proudového vepiat ampèremetr, udávající intensitu proudu I, a současně ve vedlejším spojení ke kalorimetrické spirále připiat voltmetr, udávající rozdíl potenciální e, obdržíme

$$(mc + \mu\gamma)(\tau - t) = 0{\cdot}239 \,.\, eI \,.\, \Theta$$

jakožto základní rovnici této methody elektrické. Jest to methoda *absolutní*, poněvadž z veličin elektrických můžeme přímo počítati specifické teplo c kapaliny.

Není-li dána možnost veličiny elektrické e, I měřiti, můžeme methodu elektrickou upraviti jako *relativní*, užívajíce dvou takových kalorimetrů za sebou vepiatých se dvěma kapalinami, z nichž jednou jest voda. Při tom jest nejjednodušším, aby byl odpor spirály v jednom i druhém kalorimetru stejný. V tomto případě, poněvadž intensita proudu, při spojení za sebou, jest za všech okolností stejná, vzniká v obou kalorimetrech proudem *stejné* množství tepelné Q, kteréž se jeví zahřátím obou kapalin i příslušných kalorimetrů. Máme pak rovnici

$$(mc + \mu\gamma)(\tau - t) = (m'c' + \mu'\gamma')(\tau' - t'),$$

ze kteréž lze (podobně jako při methodě kaloriferem) počítati c', je-li c známo.

V podrobnostech dlužno při methodě elektrické absolutní i relativní pamatovati na některé zjevy vedlejší, jež na přesnost měření mají důležitý vliv. Při methodě relativní jsou spirály v kapalinách, s nimiž se zároveň oteplují; avšak odpor vodičů kovových *stoupá* s teplotou. Děje-li se stoupání teploty v obou kapalinách *různě*, v jedné rychleji než ve druhé, jest odpor těchto spirál *též různý*, a tudíž i teplo proudem vznikající. Základní podmínka pokusu, stejnost tepla v obou kalorimetrech, není pak splněna. Obtíži této lze odpomoci, když se spirály volí z takového materiálu, při němž jest odpor na teplotě téměř nezávislým. Tedy na př. z konstantanu (60% *Cu*, 40% *Ni*) anebo ještě lépe z manganinu (84% *Cu*, 12% *Mn*, 4% *Ni*), který s mědí dává malý účinek thermoelektrický. Anebo se dle předběžného pokusu množství m, m' obou kapalin volí tak, aby, když jest téměř $t = t'$, bylo přibližně $\tau = \tau'$, tak že změna odporu v obou kalorimetrech jest pak stejnou. Jinak lze eventuální různost obou odporů přímo sledovati a určiti methodou Wheatstone-ova můstku a vzíti pak v počet. Je-li na př. $r' > r$, vznikne v druhém kalorimetru větší množství tepla v poměru $\frac{r'}{r}$, kteryžto poměr právě methoda Wheatstone-ova můstku přímo udává. Pracuje-li se absolutně, reaguje na stoupání odporu i ampèremetr i voltmetr; nutno pak pozorovati v pravidelných časových intervallech a vzíti v počet průměrné hodnoty pro e a I.

Jinou obtíž působí tepelný vliv okolí. Je-li ϑ teplota síně, jest výhodno voliti teplotu t menší než ϑ a zaříditi trvání pokusu tak, aby teplota τ závěrečná byla tolik nad teplotou ϑ, jako byla počátečná pod touto teplotou.

Konečně dlužno toho dbáti, aby kapalinou nevzniklo vedlejší spojení proudu. U vody tato obava jest ovšem zbytečnou, jestiť voda čistá téměř nevodičem proudu. Jinak záleží vše na dobré isolaci drátu. *L. Pfaundler*, jenž methodu elektrickou roku 1869 zavedl a od těch dob značně zdokonalil, odpomohl obtížím isolačním úplně tím způsobem, že vede proud spirálami skleněnými, jež jsou naplněny rtutí. Když se pak dle předběžných pokusů množství obou kapalin upraví tak, aby při stejné začáteční teplotě byla i konečná teplota u obou kapalin téměř stejná, a když se také odpory obou spirál stále kontrolují Wheatstone-ovým můstkem, dosáhne se veliké přesnosti, jak *L. Pfaundler* udává, větší, než jest přesnost odečtení temperaturních. Užije-li se však thermočlánků místo teploměrů rtuťových, lze pak celé relativní měření tepel specifických převésti vesměs na veličiny elektrické, tedy na methody galvanometrické, jichž přesnost jest taková, jako přesnost vážení*).

§ 78. Výsledky.

Specifické teplo kapalin jest podobně jako těles pevných závislé na teplotě. Dlužno tedy i zde buď udávati specifické teplo průměrné, pro určitý temperaturní intervall, anebo pravé, pro určitou teplotu. Jinak vyjadřuje se závislost na teplotě vzorci zcela analogickými jako u těles pevných. Zřídka jest vzorec jednoduchý, lineární, obyčejně kvadratický a i kubický, někdy s koefficienty též negativními, což poukazuje na to, že změna tepla specifického s teplotou bývá někdy (jako na př. u anilinu) dosti nepravidelnou. Celkem teplo specifické u velké většiny kapalin s teplotou stoupá a to poněkud urychleně.

Tím pozoruhodnější jest výjimečné postavení, jakéž v této příčině zaujímá rtuť. Jak *A. Winkelmann* (1876) nalezl, klesá u rtuti teplo specifické se vzrůstající teplotou, a výsledek tento, zprvu překvapující, potvrdili *Naccari* (1888) a *Miltkaler* (1889).

*) Podrobnosti viz ve Zprávách cís. Akademie Vídeňské 100, 1891; též v Thermice Pfaundler-Lummerově, pag. 345, 1898, která tvoří III. díl (2. oddělení) známého díla Müller-Pfaundler, Lehrbuch der Physik, (III. vydání).

Střední hodnoty specifického tepla rtuti, odvozené z pozorování těchto tří badatelů, jsou následující:

Specifické teplo rtuti, jak je určili Winkelmann, Naccari a Milthaler.

t	C_t	t	C_t
0	0·03 341	100	0·03 269
20	326	120	255
40	312	140	241
60	298	160	228
80	284	180	214
100	269	200	200

Grafické znázornění (jehož zde neuvádíme), dává přímku; ubývání tepla specifického s teplotou děje se tedy lineárně a vyjádří se s přesností dostatečnou vzorcem

$$C_t = 0{\cdot}03341 - 0{\cdot}0000071\, t.$$

Střední hodnoty zde sestavené jsou přímo počítány z dat, jež jsou uvedena v tabulkách Landolt-Börnsteinových pag. 394, 1905. Vztahují se na teploměr vzduchový. Jednotlivě se výsledky od sebe odchylují dosti značně. Novější pozorování provedli *Bartoli* a *Stracciati* (1895) a *Barness* a *Cooke* (1902) a to dle teploměru vodíkového, jenom že v intervallu skrovném, 0^0 . . 30^0, resp. 0^0 . . . 85^0. Jak se jejich výsledky připojují k oněm starším středním, objasňuje tabulka následující:

Specifické teplo rtuti dle pozorování starších i novějších.

t	C_t	C_t	C_t
^0C	Winkelmann Naccari a Milthaler	Bartoli a Stracciati 1895	Barness a Cook 1902
0	0·03 341	0·03 358	0·03 346
20	326	349	325
40	312		308
60	298		294
80	284		284

Pozorování z roku 1895 ukazují výsledky dosti značně větší, avšak nejnovější data, z roku 1902, souhlasí s těmi, jež nahoře v tabulce jsou uvedena, velmi dobře.

Jinak lze povšechně říci, že změnou skupenství pevného v kapalné, táním nebo tavením, teplo specifické stoupne, někdy velmi značně. Příklady uvádí tabulka následující. Jsou v ní uvedeny některé (snadno tavitelné) kovy, některé nekovy a pak též známé sloučeniny.

Teplo specifické ve skupenství pevném a kapalném.

Látka	Ve skupenství pevném		Ve skupenství kapalném		Rozdíl	%
	temp. intervall	C	temp. intervall	C		
Rtuť . . .	−78 . . . −40	0·0319	0 . . . 100	0·0331	0·0012	3·8
Cín	0 . . . 100	0·0562	250 . . . 350	0·0637	0·0075	13·3
Vismut . .	0 . . . 100	0·0308	280 . . . 380	0·0363	0·0055	17·9
Olovo . .	0 . . . 100	0·0314	350 . . . 450	0·0402	0·0088	28·0
Brom . . .	−78 . . . −20	0·0843	10 . . . 48	0·1109	0·0266	31·6
Jod . . .	0 . . . 100	0·0541	—	0·1082	0·0541	100
Fosfor . .	10 . . . 30	0·1887	50 . . . 100	0·2120	0·0233	12·4
Síra . . .	0 . . . 100	0·2026	120 . . . 150	0·2340	0·0314	15·5
Voda . . .	pod 0°	0·5020	0 . . . 20	1·0000	0·4980	99·2
Chlorid váp. kryst.	pod 0°	0·3450	33 . . . 80	0·5550	0·2100	60·9
Ledek čilský . .	0 . . . 100	0·2782	330 . . . 430	0·4130	0·1348	48·5
Ledek draseln. .	0 . . . 100	0·2388	350 . . . 435	0·3319	0·0931	39·0

Pozoruhodno jest velmi značné zvýšení tepla specifického tavením u ledu a jodu na hodnotu dvojnásobnou.

Data v této tabulce uvedená přijata jsou z Thermiky *L. Pfaundlera* r. 1898; zde pramen bližší udán není. Také v Thermice Dra. *A. Winkelmanna* (Handbuch der Physik III. 1906) jsou některá souhlasná data uvedena bez udání pramene. Soudíc dle tabulek Landolt-Börnsteinových jsou to výsledky autorů velmi různých. Nelze upříti, že v mnohých případech toto sestavení tabellární neuspokojuje. Aby účinek tavení vynikl, mělo by vždy býti uvedeno *pravé* teplo specifické C_t, jak jest *před* bodem tavení a pak *po* bodu tavení, asi tak, jako jest tomu u ledu. Takto se však na př. u olova udává průměrné teplo specifické 0° . . . 100°, a potom průměrné teplo specifické 350° . . . 450°, ač jest patrno, že od 100° do 330°

(bodu tavení) teplo specifické ještě značně stoupá a podobně od 330° do 450°; proto změna 28% nepřipadá jenom na účet změny skupenství. Avšak dosavadní materiál pozorovací nestačí, aby se způsobem naznačeným účinek tavení dal zjistiti.

V novější době (1905) studoval *A. Bernini* způsobem právě vyžadovaným teplo specifické natria a kalia v okolí bodu tavení, t. j. 97·63° pro natrium a 62·04° pro kalium.

Číselné hodnoty jsou tyto:

Natrium

$t = 78 \ldots 97{\cdot}63, \quad c = 0{\cdot}329$
$t = 97{\cdot}63 \ldots 100 \ , \quad c = 0{\cdot}333.$

Kalium

$t = 56{\cdot}5 \ldots 62{\cdot}04, \quad c = 0{\cdot}198$
$t = 62{\cdot}04 \ldots 78 \ , \quad c = 0{\cdot}214.$

Účinek tavení jest tedy u natria velmi malý, u kalia značnější.

Zákon Neumannův a Joule-Koppův se u kapalin osvědčuje ještě méně než u těles pevných. Některé zákonitosti o teple molekulovém nalezeny u homologických a isomerních sloučenin organických. Buďtež uvedeny jen některé příklady *). Alkoholy (nasycené) mají všeobecnou formuli $C_nH_{2n+1}.OH$. Stanovme pro ně teplo specifické C a počítejme dle váhy molekulové μ teplo molekulové μC. Když stoupne n o jedničku, vstoupí do sloučeniny pokaždé skupina CH_2, a přírůstek tepla molekulového činí (průměrně) 9·69. Podobně kyseliny mastné mají všeobecnou formuli $C_nH_{2n}O_2$. Stanovme opět pro ně teplo specifické C a počítejme dle váhy molekulové μ teplo molekulové μC. Ukazuje se zjev podobný. Stoupne-li n o jedničku, vstoupí do sloučeniny pokaždé skupina další CH_2, a přírůstek tepla molekulového činí (průměrně) 8·38. Ale tento přírůstek jest jiný než v příkladu předešlém, ač skupina CH_2 jest tu i tam stejnou. Pozoruhodné pravidelnosti objevil *R. Schiff* **) pro estery těchto kyselin mastných, jež mají při téže teplotě teplo specifické stejné.

---

*) M. A. v. Reis, Wied. Ann. 13, pag. 447, 1881.
**) Lieb. Ann. 234, pag. 300, 1886.

§ 79. Specifické teplo kapalných směsí a roztoků.

Specifické teplo kapalných směsí lze někdy vypočísti dle pravidla směšovacího, podobně jako u slitin (§ 73.), ze vzorce

$$C = xC_1 + yC_2,$$

kdež čísla x, y udávají procentuální zastoupení jednotlivých kapalin ve směsi, dle váhy, tak že jest

$$x = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \qquad y = \frac{M_2}{M_1 + M_2}$$

$$x + y = 1.$$

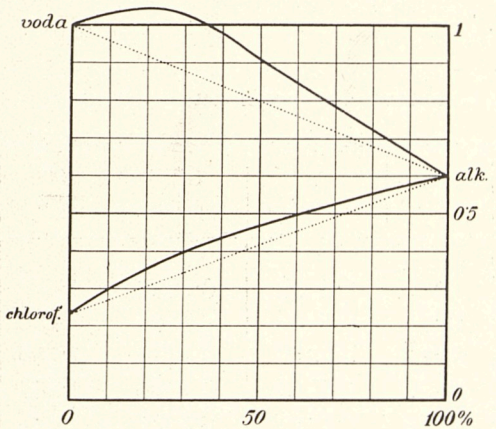
Způsob tento osvědčuje se na př. u směsí chloroformu a sirouhlíku, nebo chloroformu a benzinu, nebo sirouhlíku a benzinu. Naproti tomu u směsí alkoholických, u kyselin a roztoků solí výpočet takto provedený se skutečností nesouhlasí. Zajímavým toho dokladem jsou směsi alkoholu aethylnatého s chloroformem nebo vodou. Následující tabulka udává výsledky, jakéž z pozorování i výpočtu obdržel *Schüller* (1869). Tabulka prvá vychází od chloroformu ($C_1 = 0{\cdot}2337$) a postupuje k alkoholu ($C_2 = 0{\cdot}602$), tabulka druhá vychází od vody ($C_1 = 1$) a postupuje též k alkoholu ($C_2 = 0{\cdot}602$).

Specifické teplo směsí chloroformu s alkoholem aethylnatým.

y	C pozorované	C^* vypočtené	$\frac{C}{C^*}$
0	0·2337	0·2337	1·000
16·75	0·3348	0·2962	1·130
28·77	0·3919	0·3410	1·150
33·92	0·4130	0·4002	1·147
39·78	0·4315	0·3821	1·129
47·00	0·4539	0·4090	1·110
56·46	0·4841	0·4443	1·090
72·80	0·5331	0·5052	1·055
100	0·602	0·602	1·000

Specifické teplo směsí vody s alkoholem aethylnatým.

y	C pozorované	C^* vypočtené	$\frac{C}{C^*}$
0·0	1·0000	1·0000	1·000
14·90	1·0391	0·9424	1·103
20·00	1·0456	0·9227	1·133
22·56	1·0436	0·9128	1·143
28·56	1·0354	0·8896	1·164
35·22	1·0076	0·8638	1·167
44·35	0·9610	0·8285	1·160
49·46	0·9162	0·8103	1·131
49·93	0·9096	0·8061	1·128
54·09	0·8826	0·7909	1·116
54·45	0·8793	0·7895	1·114
58·17	0·8590	0·7751	1·108
73·90	0·7771	0·7172	1·077
83·00	0·7168	0·6817	1·052
100	0·6020	0·6020	1·000



Obr. 63.

Specifické teplo směsí chloroformu s alkoholem aethylnatým a vody s alkoholem aethylnatým.

Daleko lépe než takovýmto tabellárním sestavením objasní se věc znázorněním grafickým (§ 73.). V obr. 63. přehlédneme ihned,

jak teplo specifické při nenáhlém přechodu od chloroformu k alkoholu, resp. od vody k alkoholu by se měnilo dle pravidla směšovacího (podél přímky) a jak se mění skutečně. Hodnoty skutečné jsou vždy vyšší než vypočítané. Zejména jest pozoruhodno, že přidáváním alkoholu k vodě se její teplo specifické značně zvyšuje až k maximu při 21%, ačkoliv specif. teplo alkoholu jest značně menší než vody. Podobné výsledky nalezeny též u jiných alkoholů.

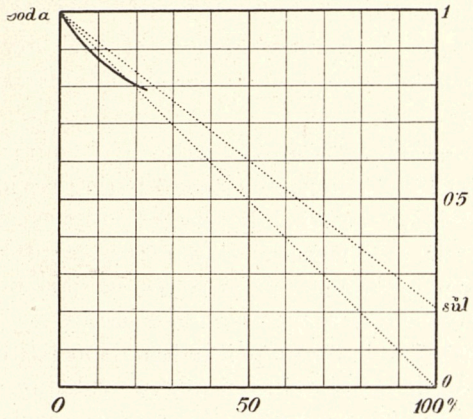
Neméně zajímavé jsou výsledky pro vodní roztoky solí. Také zde se u některých roztoků osvědčuje pravidlo směšovací, jako na př. u roztoků cukru, když se pro cukr (v roztoku) zavede specif. teplo 0·460 (Marignac). Ale v případech daleko četnějších shledává se, že teplo specifické skutečné jest od vypočteného odchylné, a to ve smyslu opačném než dříve, že jest menší než vypočtené. Vhodným k tomu příkladem jsou roztoky kuchyňské soli ve vodě. Následující tabulka udává výsledky, jak je obdržel *Schüller* (1879). Vychází od vody ($C_1 = 1$) a postupuje ke kuch. soli ($C_2 = 0{\cdot}214$).

Specifické teplo roztoků kuchyňské soli ve vodě.

$\frac{p}{100+p} = y$		C pozorované	C^* vypočtené	$C - C^*$	$C(100+p)$
	0	1·0000	1·0000	0·000	100
$\frac{5}{100+5} =$	4·8%	0·9306	0·9626	— 0·0320	97·71
$\frac{10}{100+10} =$	9·1	0·8909	0·9285	— 0·0376	97·99
$\frac{20}{100+20} =$	16·7	0·8304	0·8690	— 0·0386	99·64
$\frac{30}{100+30} =$	23·1	0·7897	0·8186	— 0·0289	102·66
	100	0·2140	0·2140	0·000	

Ještě lépe než tabellární sestavení poučuje o průběhu specifického tepla znázornění grafické (obr. 64.). Z tohoto jest jediným pohledem patrno, že skutečné teplo specifické jest nejenom menší, než jak udává přímka jdoucí (dle pravidla směšovacího) od pořadnice $C_1 = 1$ ku pořadnici $C_2 = 0{\cdot}214$, nýbrž v začátečním průběhu i menší, než jak udává přímka

jdoucí k pořadnici nullové, tak že výsledek jest takový, jako by sůl vstupovala do roztoku s teplem specifickým, jež jest menší než nullové, tudíž negativním.



Obr. 64.
Specifické teplo roztoků kuchyňské soli ve vodě.

Aby tato negativnost lépe vynikla, udává Schüller koncentraci roztoků množstvím p soli, jež připojil ku stálému množství 100 vody; hmota roztoku jest pak $100 + p$, jeho tepelná kapacita $C(100 + p)$; vypadne-li, jak tabulka ukazuje, tato kapacita roztoku menší než 100, znamená to, že kapacita roztoku vody, jež by pro sebe byla 100, jest působením soli umenšována; vskutku jest tomu tak, pokud roztok solný jest slabý. Procentuálné složení roztoku, jak je vyžaduje grafické znázornění, vypočítá se dle vzorce $y = \frac{p}{100 + p}$. Křivku nelze vésti dále, poněvadž roztok při koncentraci nad 25% se stává nasyceným. Ale z větve začáteční bylo by lze souditi, že průběh křivky byl by vzhledem k přímce dle pravidla směšovacího vedené na negativní (dolejší) její straně takový, jaký jest na př. u směsi chloroformu a alkoholu na straně positivní (hořejší).

Příklad právě uvedený jest *typický* pro roztoky četných jiných solí a také pro roztoky kyselin, jako sírové, solné, dusičné a roztoky louhu, na př. draselnatého, sodnatého. Koncentrace udává se zde obyčejně dle gramm-molekul; na jednu gramm-molekulu soli o molekulové váze μ (dle *O* 16) přichází n gramm-molekul vody H_2O o molekulové váze 18·016; roztok má pak váhu $\mu + n \,.\, 18{\cdot}016$, tak že jest procentuální koncentrace

$$x = \frac{\mu}{\mu + n \,.\, 18{\cdot}016}.$$

Kapacita roztoku jest

$$C(\mu + n \,.\, 18{\cdot}016),$$

voda samotná v tomto roztoku má kapacitu

$$n \,.\, 18{\cdot}016,$$

tudíž vstupuje sůl nebo kyselina nebo zásada do vodního roztoku s kapacitou

$$\delta = C(\mu + n \,.\, 18{\cdot}016) - n \,.\, 18{\cdot}016.$$

V tabulkách bývá toto δ udáno pro jednotlivá n. Je-li n veliké, znamená to roztok silně zředěný; a právě pro tyto bývá δ negativní. Tak jest na př. pro roztoky dusičňanu sodnatého (ledku $NaNO_3$, $\mu = 85{\cdot}09$) dle pozorování J. Thomsona (1871):

pro $n =$	200	100	50	25	10
$\delta =$	-7	-9	$+4$	11·7	23·8.

Z toho lze zase počítati C dle vzorce

$$C = \frac{\delta + n \,.\, 18{\cdot}016}{\mu + n \,.\, 18{\cdot}016}.$$

Provedouce výpočet*) specif. tepla C a zároveň procentuální koncentrace x, obdržíme

$n =$	200	100	50	25	10
$\delta =$	-7	-9	$+4$	11·7	23·8
$C =$	0·975	0·950	0·918	0·863	0·769
$x =$	2·31%	4·51%	8·63%	15·89%	32·1%.

Grafického znázornění zde neuvádíme, poněvadž dává průběh zcela podobný tomu, jako jest v obr. 64. pro sůl kuchyňskou.

Byly učiněny pokusy teplo specifické u roztoků určiti počtem; příslušné vzorce (Mathias) osvědčují se jen pro roztoky velmi zředěné, což jest pochopitelno, poněvadž v grafickém znázornění příslušné křivky v začátečním svém průběhu se sobě velmi podobají. Vzhledem k tomu jich význam jest jen skrovný; proto jich zde neuvádíme.

---

*) Údaje veličiny δ dle Thomsona (z r. 1871) vztahují se k starším číslům molekulovým, dle nichž bylo $H_2O = 18$, $NaNO_3 = 85$; dle těchto čísel bylo nutno též výpočet provésti.

Plyny.

§ 80. Základní definice; C_p a C_v

Jednajíce o teple specifickém těles pevných naznačili jsme příčiny, jež působí, že jednoduchých zákonů o teple specifickém ani u těles pevných ani kapalných očekávati nelze. Teplo, jež tělesům těmto přivádíme, spotřebuje se dílem na oteplení, dílem na práci vnitřní a vnější. Práce vnější jest nepatrná; za to práce vnitřní při značné soudržnosti těles pevných a také kapalných jest značná a dle povahy těles různá.

Vizme nyní, jak se věc utváří u plynů. Tyto nemají soudržnosti, než jen té, kterou stavojevná rovnice van der Waalsova naznačuje, která však proti rozpínavosti plynů mizí. Tím práce vnitřní jest nepatrná, tedy naopak než u těles pevných a kapalných. Co se však práce vnější týče, může tato při veliké roztažnosti a rozpínavosti plynů státi se značnější, ale může také vůbec odpadnouti, poněvadž roztahování plynu lze pevnými nádobami zameziti.

Předběžná úvaha tato vede k poznání, že u plynů dlužno rozeznávati *dvojí* teplo specifické. Stav plynu jest určen teplotou, tlakem (napětím) a objemem

$$t, \quad p, \quad v.$$

1. Zahřívajíce plyn můžeme udržovati objem v stálým (změny isochorické). Teplo, kteréž v tomto případě 1 gramm plynu spotřebuje, aby se teplota o jeden stupeň zvýšila, zove se jeho teplem specifickým *při stálém objemu*, a označuje se

$$C_v.$$

2. Anebo necháme při zahřívání plyn se roztahovati udržujíce tlak p stálým (změny isobarické). Teplo, jež v tomto případě 1 gramm plynu spotřebuje, aby jeho teplota o jeden stupeň stoupla, zove se jeho teplem specifickým *při stálém tlaku*, a označuje se

$$C_p.$$

V prvém případě se veškerého tepla použije ke zvýšení teploty (za současného zvýšení napětí). V druhém případě dlužno vedle zvýšení teploty též uhraditi práci vnější, kterou plyn vykonává, když při svém roztahování překonává tlak vnější; proto jest zde úhrnná spotřeba tepla větší, t. j.

$$C_p > C_v.$$

Zajímavo jest, že rozdíl obou těchto tepel specifických na základě známých již zákonů o plynech lze napřed již určiti *).

§ 81. Hodnota rozdílu $C_p - C_v$.

Mějmež 1 gramm plynu ve válci, jehož průřez budiž k vůli jednoduchosti 1 cm^2 (obr. 65.); pak značí p tlak působící na tento průřez. Při teplotě T (abs.) má plyn objem v. Teplem C_p oteplí se plyn o 1^0 a zároveň roztáhne se isobaricky na objem v'. Vykonaná práce vnější jest tedy

$$(v' - v)p = v'p - vp.$$

Dle stavojevné rovnice plynu máme

$$v'p = R(T + 1), \qquad vp = RT.$$

Dosadíce obdržíme za práci vnější jednoduše

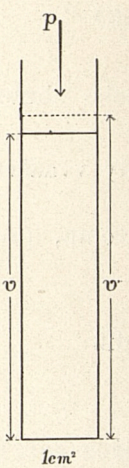
$$R,$$

a tato práce jest aequivalentní rozdílu

$$C_p - C_v.$$

Místo aequivalence obdržíme rovnost, když přepočteme příslušným koefficientem J teplo na práci. Tím obdržíme rovnici

$$J(C_p - C_v) = R.$$



Obr. 65. Rozdíl specif. tepel $C_p - C_v$.

Číselná hodnota koefficientu J závisí na volbě jednotek, právě tak jako i číselná hodnota konstanty R. V téže rovnici nutno ovšem pro obě tyto veličiny voliti *stejné* jednotky.

V § 50. vypočítali jsme číselně konstantu R rovnice stavojevné a to pro jednotky gramm (hmota), cm^3 (objem) a atmosféra theoretická (tlak). Obdrželi jsme

$$R = 82{\cdot}02\,\frac{m}{\mu},$$

kdež jest m hmota plynu v grammech, μ jeho hmota molekulová ($O = 16$). Nutno tudíž koefficient převodní J vztahovati

*) Označení obou tepel specifických děje se dle zásady, že index při C_p nebo C_v označuje veličinu, jež se nemění, tedy konstantu, ovšem arbitrární. Srovnej § 56.

na tu jednotku pracovní, která těmto jednotkám odpovídá. Síla jest tu dána tlakem jedné atmosféry*) vztahovaným na jednotku plochy cm^2, což označujeme součinem $(cm^2 . atm.)$. Délka jest dána cm. Tedy práce součinem síly a dráhy, tudíž

$$(cm^2 . atm.) . cm.$$

Jest však (§ 50.)

$$cm^2 . atm. = 1{\cdot}01321 \text{ megadyna}$$
$$(cm^2 . atm.)\, cm = 0{\cdot}10321 \text{ Joule}$$
$$\text{Joule} = 0{\cdot}239 \text{ cal.},$$

tudíž

$$(cm^2 . atm.)\, cm = 0{\cdot}02422 \text{ cal.}$$

anebo obráceně

$$\text{cal.} = 41{\cdot}25\ (cm^2 . atm.) . cm,$$

tedy v našem případě

$$J = 41{\cdot}25,$$

k tomu, pro $m = 1$,

$$R = \frac{82{\cdot}02}{\mu},$$

tudíž

$$C_p - C_v = \frac{82{\cdot}02}{41{\cdot}25} \cdot \frac{1}{\mu}$$

čili

$$C_p - C_v = \frac{1{\cdot}986}{\mu}.$$

Tuto závěrečnou rovnici možno psáti ještě ve formě

$$\mu C_p - \mu C_v = 1{\cdot}986.$$

Součin μC má význam tepla molekulového a udává spotřebu tepla při zahřátí gramm-molekuly plynu o jeden stupeň, a to jednou při konstantním tlaku, po druhé při konstantním objemu; praví tedy naše rovnice, že v tomto druhém případě se spotřebuje tepla o 1·986 čili okrouhle o 2 kalorie méně. Tento výsledek, jehož jednoduchost překvapuje, platí pro všechny plyny, jež se řídí rovnicí stavojevnou

$$pv = RT,$$

---

*) V definici normálního tlaku atmosférického (76 *cm Hg* 0°, *Om*, 45°) jest totiž velikost plochy nechána libovolnou; tlak na jakoukoli plochu jest takový, jako váha udaného sloupce rtuťového působící na této vodorovné myšlené ploše za normální intensity tíže.

na které celý výpočet byl založen, tedy pro plyn ideálný a takové, jež jsou jemu blízké.

Jak tento výsledek theoretický se potvrzuje skutečným měřením, objasňují číselná data pro kyslík, dusík a vodík, jak zde následují.

Kyslík

O_2; $\mu = 32$,

$$C_p = 0{\cdot}2175 \quad \text{(Regnault)}$$
$$\frac{C_p}{C_v} = 1{\cdot}398 \quad \text{(Lummer a Pringsheim)}$$
$$C_v = 0{\cdot}1556$$
$$C_p - C_v = 0{\cdot}0619$$
$$\mu(C_p - C_v) = 1{\cdot}981.$$

Dusík

N_2; $\mu = 28{\cdot}08$,

$$C_p = 0{\cdot}2438 \quad \text{(Regnault)}$$
$$\frac{C_p}{C_v} = 1{\cdot}41 \quad \text{(Cazin)}$$
$$C_v = 0{\cdot}1729$$
$$C_p - C_v = 0{\cdot}0709$$
$$\mu(C_p - C_v) = 1{\cdot}991.$$

Vodík

H_2; $\mu = 2{\cdot}016$,

$$C_p = 3{\cdot}400 \quad \text{(Regnault)}$$
$$\frac{C_p}{C_v} = 1{\cdot}408 \quad \text{(Lummer a Pringsheim)}$$
$$C_v = 2{\cdot}415$$
$$C_p - C_v = 0{\cdot}985$$
$$\mu(C_p - C_v) = 1{\cdot}986.$$

U vodíku, jakožto plynu ideálnímu nejbližšího, jest souhlas nejlepší.

§ 82. Jak se stanoví teplo specifické C_p.

Methoda jest v podstatě své směšovací. Plyn zahřátý vede se za konstantního tlaku kalorimetrem vodním. Dle toho jest soustava trubic plynovodních složena ze dvou po sobě následujících částí; první v zahřívací lázni olejové, druhá v kalorimetru. Trubice jsou stočeny v četných spirálách, aby plyn se jednak v lázni zahřívací, jednak v kalorimetru déle udržel; výhodno jest trubice vyplniti drobnými kousky kovovými, aby plyn při svém proudění se stýkal s velkou plochou kovovou, od níž buď teplo přijímá, v lázni olejové, nebo již teplo odevzdává, ve vodě kalorimetru.

Měří se objem plynu a vypočítá se jeho hmota dle hmoty specifické, stanovené tlakem a teplotou plynu. Velmi důležito jest měření teplot. Především ovšem v kalorimetru samém. Pak hlavně u plynu, kde vstupuje do kalorimetru a kde vystupuje. Při tomto měření jest výhodno užívati thermočlánků. První udává, s jakou teplotou plyn vstoupí do té části plynovodu, která jest ve vodě kalorimetrické; druhý kontroluje, jak značně se plyn zchladil. Výpočty se dějí dle vzorců již dříve uvedených. Důležité jsou zde však mnohé korrekce, vznikající zejména kovovým vedením tepla, totiž z lázně trubicemi plynovodními do kalorimetru; tento účinek nutno vyšetřiti pokusem zvláštním.

Uspořádání pokusu vyžaduje zařízení apparátového dosti složitého. První pokusy přesné prováděli *de la Roche* a *Berard* počátkem století 19.; jejich práce dosáhla (1812) ceny Pařížské akademie. Později, v letech 1860tých, prováděl měření tato ve velkém slohu a s velikou obezřelostí i důkladností *Regnault**). V novější době (1875) provedl četná měření *E. Wiedemann***) a v nejnovější (1894—1897) *S. Lussana****), jenž se zejména zabýval otázkou, jak dalece jest teplo specifické při stálém tlaku závislé na velikosti tlaku tohoto. Popisovati zde apparátové zařízení všech těchto badatelů mělo by zájem více jen historický; postačí, když za příklad uvedeme z novější doby zařízení, jehož užíval *E. Wiedemann*. Jest znázorněno v obrazci 66. Plyn, jehož teplo specifické při stálém tlaku se má určiti, jest uzavřen v ballonu kaučukovém *C*, který je umístěn ve skleněné nádobě *B*. Z něho se vytlačuje tlakem okolního vzduchu, který jest mírně napiat přes tlak obyčejný a to jednoduchým zařízením hydrostatickým, totiž tlakem sloupce vody, která z Mariotte-ovy nádoby *D*, vysoko umístěné, vytéká trubicí *h* do nádoby *A* nižší, v níž voda stoupá a tlačí vzduch před sebou do nádoby *B*. O tlaku, kterým se pracuje, orientují manometry *P* a *P'*. Plyn tlačí se do přístroje *efg*, kde se měří

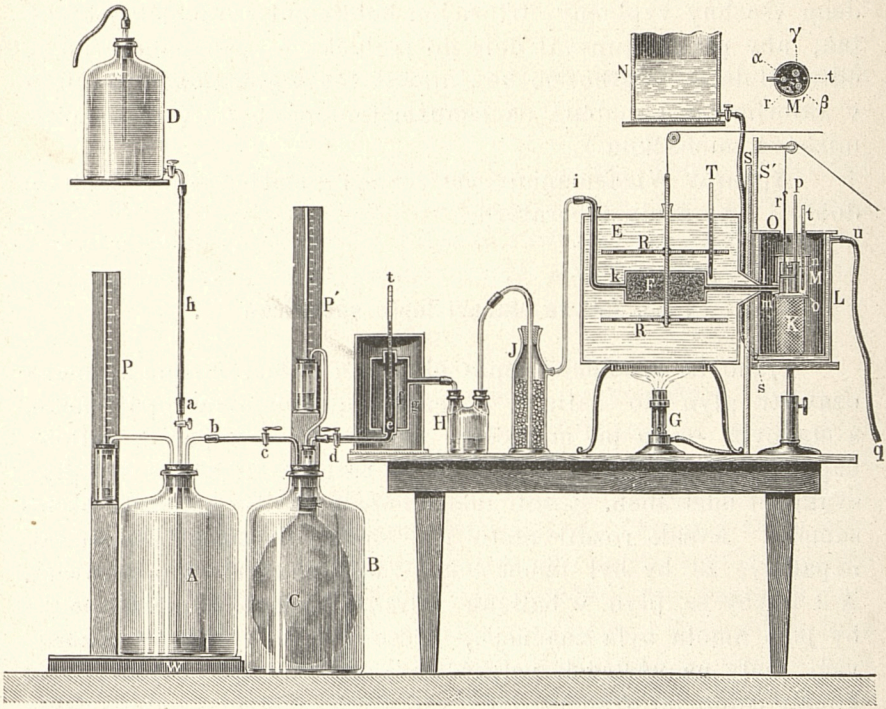
---

*) Práce tyto vyšly ve 26. svazku Rozprav akademie Pařížské, z roku 1862, pod názvem: Recherches sur les chaleurs spécifiques des fluides élastiques.

**) *Eilhard Wiedemann* (* 1852), syn *Gustava Wiedemanna* (1826—1899), nyní professor fysiky na univ. v Erlangách. Zmíněná práce byla jeho spisem habilitačním (na universitě Lipské) a vyšla též roku 1876 v Pogg. Annalech fysiky, ve svazku 157, krátce před tím, než jeho otec (rokem 1877 počínajíc) přejal jich redakci, kterou vedl do r. 1899.

***) *Silvio Lussana* (* 1862), professor fysiky na univ. v Sieně.

jeho teplota, odtud do nádoby *H* obsahující kyselinu sírovou (nebo rtuť), skrze kterou proudí v bublinách, jichž tempo orientuje o rychlosti proudění; pak do nádoby *J* s perličkami skleněnými, na nichž stopy kyseliny, jež by snad plyn s sebou strhl, se zachycují, a odtud vstupuje konečně do přístroje zahřívacího *E*.



Obr. 66.
Apparát E. Wiedemannův ke stanovení specifického tepla C_p plynů.

Při tom E. Wiedemann neužil spirál (jako Regnault), nýbrž jen jednoduchého válce měděného *F* (11 *cm* délky a 4 *cm* průměru), který však vyplnil měděnými hoblinami, aby tak rychlému proudění plynu bránil a plyn dostatečnou dobu pod účinkem zahřívací lázně udržoval. Touto lázní jest buď voda nebo tekutý paraffin; *R* jest míchačka, *T* teploměr.

Zahřátý plyn vstupuje do stříbrného kalorimetru *M*, postaveného na válci *K* z kovového drátu. Kalorimetr jest malý; má výšku 5·5 *cm*, průměr 4·2 *cm*, tloušťka plechu jest jen 0·035 *cm*;

jest v něm toliko 60 *g* vody. Kalorimetr s podstavcem jest umístěn uvnitř nádoby *L* s dvojitými stěnami, mezi nimiž proudí voda z nádoby *N*, aby kalorimetr byl chráněn před tepelným účinkem okolí.

Zařízení kalorimetru jest znázorněno (v průřezu) v obr. 66. na pravo nahoře při *M'*. Uvnitř kalorimetru jsou tři stříbrné vertikální trubičky α, β, γ výšky 4·1 *cm* a průměru 0·9 *cm*. Jsou všechny vyplněny stříbrnými hoblinami a vespolek spojeny tak, aby plyn vstupoval dole do trubičky α, pak nahoře do β, odtud dole do γ a horem aby unikal ven trubičkou *p*. Teplota v kalorimetru se odčítá na jemném teploměru *t*; voda se promíchává míchačkou *r*.

Apparát Wiedemannův má rozměry malé a proto hodí se dobře i pro účely laboratorní.

§ 83. Jak se stanoví teplo specifické C_v.

Stanoviti specifické teplo plynu při stálém objemu znamená uzavříti plyn do ballonu skleněného, kohoutem opatřeného, a stanoviti — na př. methodou směšovací — kapacitu ballonu naplněného plynem a pak kapacitu ballonu, z něhož byl plyn evakuací odstraněn. Rozdíl obou měření dal by kapacitu plynu samého. Avšak rozdíl tento jest oproti kapacitě ballonu tak nepatrný, že by byl téměř téhož řádu jako chyby pozorovací. A i kdyby se plyn v ballonu velikým tlakem zhustil, tak že by jeho hmota byla značnější, přece i pak by chyby pozorovací měly na výsledek veliký vliv; neboť, když se pozorování konají jedno po druhém, tedy v dobách různých, nelze očekávati, že by tyto chyby v differenci obou kapacit se vymýtily. Lepšího výsledku lze však se nadíti, když se obě kapacity srovnávají *současným* měřením methodou differenciální. Pak jest třeba míti ballony dva, co možná stejné, jeden plný, druhý prázdný. K srovnávání jich tepelných kapacit hodí se dobře methoda kalorimetru parního. Dle této základní myšlenky provedl některá měření *J. Joly**) v době novější. Měl dva stejné ballony měděné, každý obsahu 158 cm^3 a váhy 92·2 *g*. Zavěsil

*) *John Joly*, jehož jméno bylo již uvedeno při výkladu kalorimetru parního (§ 66.), uveřejnil výsledky svých měření ve dvou pojednáních s titulem: Specific heats of gases at const. volume, Phil. Trans. London, a to ve sv. 182. (1891), pro vzduch, *CO* a *H*, a ve sv. 185 (1894) pro CO_2.

je na jemných rovnoramenných vahách v prostoru, do něhož se vpouštěla pára z vařící vody; na ballonu plném se jí kondensovalo více než na prázdném; rozdíl se dal vážením přímo stanoviti a dle něho pak specif. teplo plynu C_v počítati (§ 66.). Joly užíval plynů (vzduch, CO, H, CO_2) více neb méně zhuštěných — až do 26 atm. — aby mohl vystihnouti eventuální závislost tepla specifického na tlaku.

§ 84. Význam specifických tepel C_p a C_v při adiabatických změnách objemových.

Roztahuje-li se plyn, mění se jeho napětí. Toto roztahování může se však díti za dvou různých podmínek, buď *isothermicky*, nebo *adiabaticky*. V prvém případě zachováváme teplotu plynu konstantní. Pak vystihuje změnu napětí zákon Boyle-Mariotte-ův

$$p = \frac{const}{v},$$

jenž vyjádřuje, že napětí touž měrou se umenšuje, jakou se objem zvětšuje *). Podmínka konstantní teploty může býti splněna tím způsobem, že nádoba, v níž jest plyn uzavřen, jest obklopena prostředím dostatečně rozsáhlým (vzduchem, vodou), jehož (neproměnnou) teplotu plyn přijímá. Plyn při svém roztahování vykonává práci, jež musí býti kryta aequivalentním množstvím tepla; a právě toto teplo dodává ono rozsáhlé prostředí ze svého velikého obsahu tepelného. Musí proto také ono roztahování pokračovati volně, aby výměna tepelná byla usnadněna. — Roztahuje-li se však plyn prudce, náhle, anebo je-li tepelně isolován, tak že stěnami nádoby nemůže teplo z vnějška vnikati k plynu dovnitř a ovšem také ne z vnitřka na venek**), pak plyn práci vykonanou hradí teplem vlastním, ochlazuje se. Proto klesá napětí prudčeji než dle zákona Boyle-Mariotte-ova, nikoli obráceně úměrně prostě objemu, nýbrž jakési k-té mocnosti ($k > 1$) tohoto objemu, tedy dle rovnice

$$p = \frac{Const}{v^k}.$$

*) Mechanika, pag. 527. 1901.

**) Odtud název α privativ. $\delta\iota\alpha$-$\beta\alpha\acute{\iota}\nu\omega$ přecházím, procházím, jako $\grave{\alpha}\nu\alpha$-$\beta\alpha\acute{\iota}\nu\omega$ vystupuji (Anabasis).

Tato rovnice nazývá se *Poissonovou**). Konstanta k udává poměr obou tepel specifických u plynů,

$$k = \frac{C_p}{C_v}$$

a jest, jak již v § 81. bylo na příkladech uvedeno, u plynů dokonalých velmi blízce $= 1{\cdot}4$.

Mající rovnici Poissonovu odvoditi uvažujme takto: Roztáhne-li se plyn o dv, vykoná práci $p \,.\, dv$. Toto roztažení, je-li adiabatickým, má za následek klesnutí teploty o $-dt$ (účinek thermometrický) čili úbytek obsahu tepelného o $C_v \,.\, dt$ (účinek kalorimetrický). Přepočteme-li toto množství tepelné, jež jest oné práci aequivalentní, koefficientem Joule-ovým J též na práci, obdržíme rovnost:

$$pdv = -JC_v\,dt.$$

Při tom souvisí veličiny p, v, t (resp. T) vespolek vztahem, který vyjadřuje rovnice stavojevná

$$pv = RT.$$

Její differenciací obdržíme

$$p\,dv + v\,dp = R\,dt,$$

kdež klademe $dT = dt$, poněvadž se obě teploty liší o konstantu 273. Vyloučíce dělením z obou uvedených rovnic dt obdržíme

$$1 + \frac{vdp}{pdv} = -\frac{R}{JC_v}.$$

Jest však (§ 80.)

$$R = J(C_p - C_v).$$

Dosadíme-li, vyjde

$$1 + \frac{vdp}{pdv} = -\frac{C_p}{C_v} + 1$$

čili

$$C_v\,vdp + C_p\,pdv = 0.$$

Zbývá ještě tuto rovnici integrovati. Klademe-li

$$\frac{C_p}{C_v} = k,$$

máme

$$\frac{dp}{p} + k\frac{dv}{v} = 0.$$

---

*) *Simeon Denis Poisson* (1781—1840), professor polytechn. školy a university v Paříži, jeden z nejplodnějších spisovatelů a badatelů své doby; napsal přes 300 pojednání vědeckých, většinou o problémech analytické mechaniky. Od Napoleona byl povýšen do stavu šlechtického

Odtud integrací

$$\log p + k \log v = const,$$

čili

$$pv^k = Const,$$

což jest rovnice Poissonova.

§ 85. Hodnota poměru $\frac{C_p}{C_v} = k$.

Je-li pro nějaký plyn konstanta k experimentálně určena, jest možno pro plyn ten počtem určiti obě tepla specifická C_p a C_v, ovšem jenom potud, pokud plyn ten se řídí stavojevnou rovnicí

$$pv = RT.$$

Měli jsme totiž v § 80. relaci

$$C_p - C_v = \frac{1{\cdot}986}{\mu}.$$

Je-li ještě znám poměr

$$\frac{C_p}{C_v} = k,$$

obdržíme

$$C_p = \frac{1{\cdot}986 \,.\, k}{\mu\,(k-1)},$$

$$C_v = \frac{1{\cdot}986}{\mu\,(k-1)}.$$

Jedná-li se pak o plyn, u něhož nelze předpokládati, že pro něj jest v platnosti ona rovnice stavojevná, můžeme experimentálně určiti především C_p (§ 81.); když pak lze ještě experimentálně stanoviti poměr k, lze C_v vypočísti.

Čelné methody, dle nichž poměr k lze stanoviti, jsou následující:

1. *Methoda akustická.* Rychlost c, s jakou se šíří zvuk nějakým plynem, jest dána vzorcem *)

$$c = \sqrt{k \frac{p}{\sigma}}.$$

Je-li Δ hutnota plynu, jest

$$\sigma = \Delta \,.\, 0{\cdot}001276 \,.\, 10^{-6} \frac{p}{1 + \gamma t},$$

kdež jest p určeno v jednotce $\frac{dyna}{cm^2}$ a c v jednotce $\frac{cm}{sec}$. Odtud

*) Akustika, pag. 209 a 205, 1902. Srovnej též Mechaniku, pag. 534, 1901.

plyne

$$c = 27995 \sqrt{\frac{k\,(1+\gamma t)}{\Delta}}$$

anebo v přehlednější jednotce $\frac{m}{sec}$

$$c = 280 \sqrt{\frac{k\,(1+\gamma t)}{\Delta}},$$

$$\gamma = 0{\cdot}00367.$$

Rychlost c lze však určiti direktně na př. methodou obrazců Kundtových *). Pak obdržíme, řešíce rovnici dle k, výraz

$$k = \left(\frac{c}{280}\right)^2 \frac{\Delta}{1+\gamma t}.$$

Pro volný vzduch nalezl na př. Regnault

$$c = 330{\cdot}7 \qquad \text{při } t = 0, \qquad \Delta = 1.$$

Odtud by následovalo

$$k = \left(\frac{330{\cdot}7}{280}\right)^2$$

čili

$$k = 1{\cdot}395.$$

2. *Methoda Clément-Desormes-ova.* Užívajíce u plynů objemových změn jednak isothermických jednak adiabatických, udali *Clément* a *Desormes* **) methodu, kterou lze velmi jednoduše určiti konstantu k a to *jenom* měřením tlaku.

Pokusné zařízení objasňuje schematicky obr. 67. Velký ballon (skleněný), opatřený kohoutem široce vrtaným, jest spojen postranní trubicí pod kohoutem umístěnou s manometrem, obsahujícím rtuť nebo kyselinu sírovou. Nad kohoutem může býti připojeno vedení k vývěvě zřeďovací. Vizme především, jak se měření provede pro vzduch. Lze při tom rozeznávati trojí stadium:

1. Ballon se spojí s vývěvou, vzduch se poněkud zředí, pak se vyčká, až jeho teplota se vyrovná s teplotou vnější, a určí se jeho napětí p_1.

---

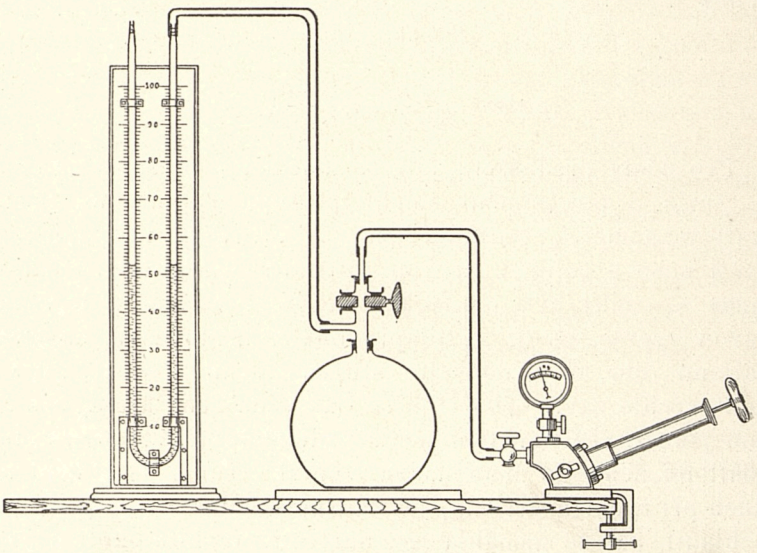
*) Akustika, pag. 357, 1902.

**) *Charles Bern. Desormes* (1777—1862), s počátku učitel chemie na polyt. škole v Paříži, pak továrník chemických produktů; zúčastnil se též života politického. *Clément* († 1841) byl jeho zeť a společník obchodní. Pojednání jejich má název: Du zéro absolu de la chaleur et du calorique specifique, Journ. de phys. 89, 1819.

2. Spojení s vývěvou se přeruší, a kohout se otočí na kratinkou dobu; tím okolní vzduch vrazí do ballonu, a napětí p_2 vzduchu v ballonu se rovná tlaku barometrickému.

3. Kohout se zavře a vyčká se, až teplota vzduchu v ballonu se vyrovná s teplotou okolní, a určí se opět jeho napětí p_3.

Z těchto tří pozorovaných napětí p_1, p_2, p_3 lze vypočísti konstantu k dle úvahy následující:



Obr. 67.

Jak se určí poměr $k = \frac{C_p}{C_v}$ methodou, kterou udali Clément a Desormes.

Ballon má objem V. Týž objem má vzduch v něm zředěný při stadiu 1. Napětí p_1 jest rovno tlaku atmosférickému zmenšenému o tlak, který odečteme na manometru, jenž udává zředění vzduchu. Když se kohout otočí, stlačí se vzduch na menší objem v a to *adiabaticky*, tak že se zahřeje. Jeho napětí p_2, rovnající se tlaku atmosférickému, souvisí tudíž s předešlým p_1 dle rovnice Poissonovy

$$p_1 V^k = p_2 v^k.$$

Když se ve stadiu 3. kohout uzavře a vyčká, až zahřátý vzduch v ballonu nabude opět teploty okolní, jeví se jeho napětí p_3 následkem ochlazení býti menším, než tlak barometrický o tolik, co manometr udává; toto napětí p_3 souvisí s původním ve stadiu

1. vzhledem k stejné teplotě dle zákona Boyle-Mariotte-ova pro změny *isothermické* platného

$$p_1 V = p_3 v.$$

Počítáme-li z obou rovnic poměr $\left(\frac{v}{V}\right)^k$, obdržíme stejnost

$$\left(\frac{p_1}{p_3}\right)^k = \frac{p_1}{p_2},$$

z čehož

$$k\,(log\ p_1 - log\ p_3) = log\ p_1 - log\ p_2,$$

čili

$$k = \frac{log\ p_2 - log\ p_1}{log\ p_3 - log\ p_1}.$$

Pro účely přednášek, kde se nejedná o přesnost výsledku jako spíše o porozumění celého postupu pokusného, postačí užívati manometru vodního, jenž je citlivější než manometr se rtutí nebo kyselinou sírovou. Ovšem že pak vzduch v ballonu nemůže za suchý býti pokládán. Když se ve stadiu 1. vzduch vývěvou rychle zředí, vystoupí voda v manometru na straně k ballonu (obr. 67.), udávajíc stupeň onoho zředění; když se kohout rychle zavře, pozoruje se, jak voda zase klesá, což činí dojem jako by vedení nebylo někde vzduchotěsné, a jako by vzduch do ballonu nebo do manometru vnikal. Tomu však není tak. Vzduch při rychlém zředění, jež možno za adiabatické pokládati, se ochladil, pak se znenáhla zase ohřívá na teplotu okolí, a proto jeho napětí stoupá, a voda v manometru jde zpět. Po nějaké době se manometr ustálí; jest to znamením, že se teploty vyrovnaly. Pak se kohout rychle otevře a, jakmile manometr udá stejnost tlaku s okolním vzduchem, ihned zavře. Hned jest viděti, jak voda v manometru na téže straně, kde dříve klesala, zase stoupá, na důkaz, že vzduch adiabatickou kompressí zahřátý opět přijímá teplotu okolního vzduchu. Aby průběh zde vylíčený se objevil, netřeba ani zředění značného; kvalitativně zůstává vše stejným i při zředění skrovném. Obtíž vzniká jen v okamžiku, kde kohout se otevře a kde se rychle má zase zavříti, tím, že voda v manometru kolem rovnovážné polohy oscilluje. Jest nutno tyto oscillace tlumiti, na př. tím, že se volný otvor manometrické trubice zahradí vatou. Ostatně i vzduchem, jenž vrazí do vnitř, vznikají oscillace vzduchu v ballonu, jež mohou při značnějším zředění způsobiti, že vzduch, když se kohout zavře, nemá právě napětí okolního vzduchu.

Také může i v té krátké době, kdy kohout jest otevřen, vzniknouti poněkud tepelná výměna se vzduchem okolním. Na oba tyto možné zdroje chyb nutno při přesném pozorování pamatovati. Také by při měření přesném musily spojovací trubičky a manometr sám míti kalibr velmi nepatrný proti objemu ballonu. Než i v tom uspořádání, jak je obr. 67. znázorňuje, jest pokus pro účely přednášek velice poučný.

Výhodnější jest, zejména jde-li o libovolný plyn, zaříditi pokus na zhušťování místo na zřeďování, tedy ballon spojiti s vývěvou zhušťovací. Způsob experimentování i počítání jest týž. Ve stadiu 2. plyn po otočení kohoutu vybuchne na venek; ve stadiu 1. a 3. ukazuje manometr přetlak. Kapalinou manometrickou může býti rtuť, ač údaje jsou pak méně citlivé; lépe kyselina sírová; voda se pro přesné účely nehodí, poněvadž by se plyn stal vlhkým. Ještě lépe se osvědčilo užívání jemných manometrů kovových, upravených po způsobu aneroidů (Röntgen). Výhodno jest užívati ballonů kovových velké kapacity (Röntgen, 70 litrů) a zaručiti stálost teploty okolí lázní vodní. Přetlaky netřeba voliti značné, raději menší a přesně je určovati.

3. *Methoda Lummer a Pringsheim-ova.*

Když by bylo možná určiti teplotu na př. absolutní T_1 a T_2 plynu ve stadiu 1. a 2., pak by pozorování ve stadiu 3. mohlo odpadnouti. Neboť k rovnici

$$p_1 V^k = p_2 v^k$$

přistoupily by další

$$p_1 V = RT_1, \qquad p_2 v = RT_2,$$

ze kterých vyloučením veličin V, v, R plyne

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^k = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{k-1},$$

odkudž

$$k = \frac{log \frac{p_1}{p_2}}{log \frac{p_1}{p_2} - log \frac{T_1}{T_2}}.$$

Lummer a *Pringsheim* užívali velkého měděného ballonu o kapacitě 90 litrů, který byl vložen do lázně vodní. Teplotu T_2 určili zařízením bolometrickým, totiž změnou galvanického odporu teninkého (0·0006 *mm*) lístečku platinového, jenž byl uvnitř

ballonu zavěšen. Účinek tepelného záření tohoto proužku proti stěnám ballonu byl empiricky zjištěn a v počet jako korrekce uveden*).

§ 86. Výsledky.

U těles pevných a kapalných, pravili jsme (§ 68.), nelze očekávati jednoduchých zákonitostí o teple specifickém, poněvadž se nedá práce vnitřní ani odhadnouti, tím méně měřiti, tudíž také ne teplo jí aequivalentní od ostatního počtem odděliti. U plynů má se však věc daleko jednodušeji; zde práce vnitřní odpadává, anebo, přesněji řečeno, jest velmi nepatrná, tak že ustupuje do pozadí. Práce vnější může pak při zachování konstantního objemu býti vyloučena. Proto jest teplo specifické C_v, ve smyslu Clausiově, tím teplem, jímž se způsobí jenom zvýšení teploty („pravá kapacita tepelná"). Ale i o teple specifickém C_p lze jednoduché zákony očekávati, poněvadž práce vnější alespoň u plynů dokonalých jest pro všechny plyny stejnou. U těchto totiž koefficient roztažnosti dle zákona Gay-Lussacova nezávisí ani na teplotě ani na tlaku. V tomtéž smyslu mohli bychom očekávati, že také teplo specifické, C_p i C_v, nezávisí ani na teplotě ani na tlaku, jsouc stejným v polohách teploměrných nižších a vyšších a jsouc stejným též u plynů zředěných i zhuštěných.

Výsledky pozorovací**) potvrzují nezávislost tepla specifického na teplotě alespoň u těch plynů, jež ideálnímu nejvíce se přibližují. Tak nalezl *Regnault* pro vzduch v intervallech teploměrných

$$t = -30^0 \ldots 10^0, \quad C_p = 0{\cdot}2377$$
$$t = 0^0 \ldots 100^0, \quad C_p = 0{\cdot}2374$$
$$t = 0^0 \ldots 200^0, \quad C_p = 0{\cdot}2375.$$

Podobně pro vodík H_2

$$t = -28^0 \ldots 9^0, \quad C_p = 3{\cdot}3996$$
$$t = 12^0 \ldots 198^0, \quad C_p = 3{\cdot}4090.$$

*) Pokusy byly konány v říšském fysikálně-technickém ústavu v Charlottenburku podporou, kterou udělila Smithsonian Institution ve Washingtonu z fondu Hodgkinsova. Viz pojednání ve Wied. Ann. 64, pag. 555. 1898.

**) Číselná data jsou zde uvedena dle tabulek Landolt-Börnsteinových pro rok 1905.

Méně dobře potvrzují pozorování nezávislost tepla specifického na tlaku; naopak ukazují, že u plynů zhuštěných jest teplo specifické větší. Tak nalezl na př. *Lussana* (1894) pro vodík H_2

$p = 1$ atm., $C_p = 3{\cdot}4025$
$p = 30$ atm., $C_p = 3{\cdot}7882$

a pro kysličník uhličitý CO_2

$p = 1$ atm., $C_p = 0{\cdot}2013$
$p = 30$ atm., $C_p = 0{\cdot}2670$

a podobně *E. Wiedemann* (1876) pro kysličník dusnatý N_2O

$p = 1$ atm., $C_p = 0{\cdot}2248$
$p = 30$ atm., $C_p = 0{\cdot}2779$.

Dlužno tudíž ke srovnání dalšímu voliti data o teple specifickém pro tlak obyčejný.

Zvláštní zájem budí otázka, jak dalece se u plynů osvědčují zákonitosti těm analogické, jež u těles pevných vyjádřují zákony *Dulong-Petitův* a *Neumannův*, jednak o stálosti tepla atomového, jednak o jeho additivnosti v teple molekulovém. Zdálo by se nejvhodnějším tyto vztahy zkoušeti na teple specifickém C_v při stálém objemu. Než vzhledem k tomu, že se zpravidla určuje *direktně* C_p — z čehož teprve *indirektně* se počítá C_v dle poměru k obou tepel specifických — jeví se býti vhodnějším, tyto vztahy zkoušeti na C_p, tedy na teple specifickém při stálém tlaku.

Plynem jednoatomovým jest helium (*He*), neon (*Ne*), argon (*A*), krypton (*Kr*), xenon (X); z par jsou jednoatomovými rtuťové (*Hg*). Plyny, jež jinak za nejdokonalejší pokládáme, jako kyslík, dusík, vodík, mají složení molekulové O_2, N_2, H_2. U oněch plynů jednoatomových a u par rtuťových můžeme mluviti o teple atomovém αC_p; u plynů O_2, N_2, H_2 nutno stanoviti teplo molekulové μC_p a z něho ve smyslu zákona Neumannova počítati teplo atomové jakožto $\frac{1}{2}\mu C_p$. Volme k výpočtu především výsledky, jež pro tyto plyny obdržel *Regnault* v intervallu tepelném (okrouhle) $0^0 \ldots 200^0$.

Kyslík O_2

$C_p = 0{\cdot}2175$ $\mu = 32$ $\frac{1}{2}\mu C_p = 3{\cdot}48$

Dusík N_2

$C_p = 0{\cdot}2438$ $\mu = 28{\cdot}08$ $\frac{1}{2}\mu C_p = 3{\cdot}42$

Vodík H_2

$$C_p = 8{\cdot}4090 \qquad \mu = 2{\cdot}016 \qquad \frac{1}{2}\mu C_p = 3{\cdot}44$$

Průměr 3·45.

Výsledky souhlasí zde dobře; teplo atomové, z molekulového vypočtené, jest 3·45. Číslo to jest menší než u těles pevných, přes to, že při C_p se musí uhraditi též práce vnější; patrně práce vnitřní u těles pevných vyžaduje tepla ve značném procentuálním množství.

Hledíce k plynům složeným uveďme výsledky, jež obdržel *Regnault* (1862) pro kysličník dusičitý (v intervallu 13° . . . 172°) a dusnatý (v intervallu 16° . . . 207°) a *E. Wiedemann* (1876) pro kysličník uhelnatý (v intervallu 23° . . . 99°);

Kysličník dusičitý NO

$$C_p = 0{\cdot}2317 \qquad \mu = 30{\cdot}04 \qquad \frac{1}{2}\mu C_p = 3{\cdot}48$$

Kysličník dusnatý N_2O

$$C_p = 0{\cdot}2262 \qquad \mu = 46{\cdot}04 \qquad \frac{1}{2}\mu C_p = 3{\cdot}47$$

Kysličník uhelnatý CO

$$C_p = 0{\cdot}2426 \qquad \mu = 28 \qquad \frac{1}{2}\mu C_p = 3{\cdot}40.$$

Průměrný výsledek 3·45 souhlasí úplně s výsledkem, jak jsme jej obdrželi u plynů jednoduchých, dvouatomových. Pro argon, plyn jednoatomový, máme dle *Dittenbergera* data následující (20° . . . 90°):

Argon A

$$C_p = 0{\cdot}1233 \qquad \alpha = 39{\cdot}9 \qquad \alpha C_p = 4{\cdot}92,$$

což jest zase hodnota značně větší, než vychází z plynů jednoduchých dvojatomových. Pro ostatní plyny jednoatomové dosud data pro C_p neexistují.

Zákon o směsích osvědčuje se na př. pro vzduch. V něm jest obsaženo okrouhle 21% O_2 a 79% N_2. Z hořejších dat bychom vypočetli

$$C_p = 0{\cdot}21 \,.\, 0{\cdot}2175 + 0{\cdot}79 \,.\, 0{\cdot}2438$$
$$= 0{\cdot}2383.$$

Regnault nalezl 0·2375 a *E. Wiedemann* 0·2389, což jest opět shoda dobrá.

Dle toho by se zdálo, že additivnost tepla atomového v molekule se osvědčuje velmi dobře. Ale u jiných plynů výsledky souhlasí méně dobře. Tak na př. pro kysličník uhličitý (CO_2, $\mu = 44$) máme data dle *Regnaulta*, ze kterých počítáme teplo atomové takto:

Kysličník uhličitý CO_2

$$t = -28^0 \ldots 7^0, \quad C_p = 0{\cdot}1843, \quad \frac{1}{3}\mu C_p = 2{\cdot}70$$
$$15^0 \ldots 100^0, \quad \text{„} = 0{\cdot}2025, \quad \text{„} = 2{\cdot}94$$
$$11^0 \ldots 214^0, \quad \text{„} = 0{\cdot}2169, \quad \text{„} = 3{\cdot}18.$$

Podobně pro ammoniak (NH_3, $\mu = 17{\cdot}06$) z výsledků, jež obdržel *E. Wiedemann*:

Ammoniak NH_3

$$t = 23^0 \ldots 100^0, \quad C_p = 0{\cdot}5202, \quad \frac{1}{4}\mu C_p = 2{\cdot}22$$
$$27^0 \ldots 200^0, \quad \text{„} = 0{\cdot}5356, \quad \text{„} = 2{\cdot}29.$$

V příkladech těchto jeví se především vliv teploty měrou značnou. Teplo atomové z molekulového vypočtené vychází při tom značně menším než dříve, ale zvětšuje se poněkud se stoupající teplotou. V tom byla by analogie s látkami pevnými a zároveň souhlas s tím, že plyny výše zahřáté stávají se dokonalejšími, t. j. ideálnímu bližšími.

Odchylky ještě větší jeví se u plynů, jež se snadno dají zkapalniti a u par; patrně, že zde přichází k platnosti práce intramolekulová (Sohncke); neboť u par rtuťových (Hg), jež jsou jednoatomové, nepozoruje se závislost tepla specifického na teplotě.

Kdyby povšechně platil u plynů zákon *Neumannův*, mohli bychom psáti

$$\mu C_p = n \,.\, 3{\cdot}45,$$

kdež jest 3·45 teplo atomové, nahoře vypočtené. Jest však

$$C_p - C_v = \frac{1{\cdot}986}{\mu},$$

$$\frac{C_p}{C_v} = k.$$

Z těchto vztahů by se vypočetlo:

$$\mu C_v = n\, 3{\cdot}45 - 1{\cdot}986,$$

$$k = \frac{3{\cdot}45}{3{\cdot}45 - \frac{1{\cdot}986}{n}}.$$

Zejména charakteristickou jest konstanta k. Obdržíme číselně:

pro $n = 1$	$k = 2{\cdot}36$
„ $n = 2$	$k = 1{\cdot}40$
„ $n = 3$	$k = 1{\cdot}24$
„ $n = 4$	$k = 1{\cdot}17$
„ $n = 5$	$k = 1{\cdot}13$.

Skutečná pozorování souhlasí s tímto výpočtem v některých případech velmi dobře, ale v jiných jeví se odchylky značné. Pro argon (A) nalezl *Niemeyer* $k = 1{\cdot}667$ (0^0 . . . 100^0), pro páry rtuťové, jednoatomové, (Hg) nalezli *Kundt* a *Warburg* (1876) $k = 1{\cdot}666$ (275^0 . . . 356^0), což jsou hodnoty oproti výpočtu malé, ovšem při teplotě poměrně skrovné. To souvisí s tím, že teplo atomové pro argon, jak nahoře jest uvedeno, vychází značně větší než 3·45, totiž 4·92. Hodnota $k = 1\frac{2}{3}$ pro plyny jednoatomové jest theoretickými důvody opřena. Pro plyny dvouatomové (od kterých hodnota 3·45 tepla atomového byla odvozena) jest souhlas velmi dobrý. Tak nalezli *Lummer* a *Pringsheim* (1898) pro O_2 $k = 1{\cdot}398$, pro H_2 $k = 1{\cdot}408$, pro vzduch $k = 1{\cdot}402$, vesměs při teplotách obyčejných. Podobně *Leduc* (1898) pro CO $k = 1{\cdot}401$ při 100^0, *Strecker* (1882) pro HCl $k = 1{\cdot}40$, pro HBr $k = 1{\cdot}44$, pro HJ $k = 1{\cdot}40$ vesměs při 100^0. Co se plynů tříatomových týče, nalezli *Lummer* a *Pringsheim* (1898) pro CO_2 $k = 1{\cdot}30$ při teplotě obyčejné, *Leduc* (1898) pro N_2O $k = 1{\cdot}32$ při 100^0, *Natanson* (1885) pro NO_2 $k = 1{\cdot}31$, což vše s hodnotou $k = 1{\cdot}24$ dosti dobře souhlasí. U plynů struktury složitější ukazuje se sice k býti menším a menším, čím jest počet n atomů v molekulu sdružených větší, ale souhlas číselný jest méně dobrý; čísla jsou větší než udává výpočet. Vzhledem k velikému počtu rozmanitých plynů dlužno tudíž usouditi, že jednoduché zákonitosti se osvědčují jen u plynů málo četných a to hlavně těch, jež i jinak ideálnímu plynu — jak jej ex definitione si vytvořujeme — nejvíce se přibližují.

IV.

Změna skupenství.

§ 87. Úvahy všeobecné.

V oddílu předešlém sledovali jsme souvislost mezi tepelným obsahem a teplotou těles daných, při čemž jsme předpokládali, že tato tělesa setrvávají ve skupenství určitém, jsouce buď pevná nebo kapalná nebo plynná. V oddílu, který nyní začínáme, budeme studovati právě *přechody* ze skupenství jednoho do druhého, buď ve směru vzestupném, od skupenství nižšího k vyššímu, anebo sestupném. Toto označování skupenství jest obrazné právě tak, jako označování teploty, jakožto nižší a vyšší. Zoveme tedy analogicky skupenství kapalné vyšším než pevné, plynné vyšším než kapalné, v souhlase s tím, že při stálém zvyšování teploty nějakého tělesa skupenství jeho v tomto pořádku po sobě následují.

Přechod ze skupenství pevného v kapalné označujeme jakožto *tání* neb *tavení*, přechod opačný jakožto *tuhnutí*. Přechod ze skupenství kapalného v plynné jakožto *vypařování* (evaporaci), po případě *var*; přechod opačný jakožto *kapalnění* (kondensaci). Zpravidla bývají tyto přechody velmi určité a význačné, jako na př. tavení cínu, olova, vypařování alkoholu, aetheru a t. d. Mnohdy zase bývá přechod nenáhlý; tak u skla, jež jsouc zahříváno měkne, čímž skupenství kapalné jest s pevným v nenáhlé souvislosti. Podobná kontinuita pozoruje se též — ovšem za poměrů mimořádných — při přechodu kapalin v plyny neb naopak. Někdy tělesa pevná mění se přímo v páry a naopak páry se srážejí přímo v tělesa pevná. Pochody takové označujeme jakožto *sublimování*. Tak sublimuje na př. jod *), kysličník arsenový, stužený kysličník uhličitý a j.

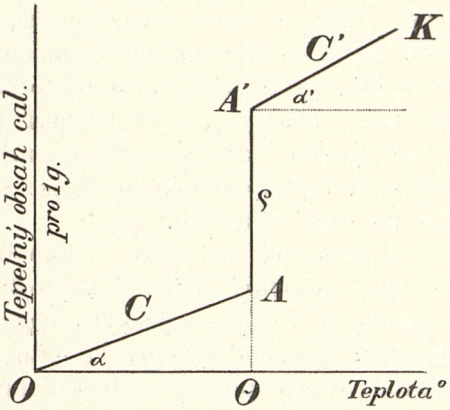
*) Když se však jod ve zkumavce pod kyselinou sírovou zvolna zahřívá, taví se bez vypařování, jeví tedy také přechod určitý.

Všechny takovéto úkazy dlužno studovati jednak *thermometricky*, t. j. vzhledem k *teplotě*, při níž přechod se děje, jednak *kalorimetricky*, t. j. vzhledem k *množství tepelnému*, jakéhož přeměna vyžaduje. V tomto oddílu přihlížíme podrobněji ke stránce thermometrické, v oddílu pak následujícím ke stránce kalorimetrické. Zachováváme zde při výkladu týž postup, který jsme zavedli jednajíce o změnách objemu.

Tavení a tuhnutí.

§ 88. Bod tavení; skupenské teplo tavení.

Mějmež nějakou látku pevnou a to v určitém množství *jednoho grammu*. Zahříváme-li, stoupá teplota a s ní, dle specifického tepla C, obsah tepelný. Předpokládejme pro jednodu-



Obr. 68.
Tavení těles, jak se jeví thermometricky i kalorimetricky.

chost, že toto teplo specifické jest konstantní, na teplotě nezávislé. Přibývání obsahu tepelného s teplotou, na př. počínajíc od teploty nullové, jest pak rovnoměrné. Graficky jest znázorněno přímkou OA (obr. 68.).

Dostoupí-li teplota určité výše Θ, pozorujeme, že těleso pevné, jež dosud mělo určitý tvar, počíná se rozplývati, roztékati; říkáme, že taje, že se taví; mění své skupenství, přecházejíc z pevného v kapalné. Při tom pozorujeme, že teplota,

i když dále zahříváme, *zůstává* na oné výši Θ, při níž změna skupenství začala. Obsah tepelný stoupá dále, ale nejeví se ve zvýšené teplotě, nýbrž v uvolnění kohaese částeček hmotných. Přírůstek obsahu tepelného jest v grafickém znázornění dán přímkou AA' k ose temperaturní kolmou. Teprve, když se změna skupenství úplně provedla, stoupá opět teplota a s ní obsah tepelný dle specifického tepla C', jež přísluší tělesu již zkapalněnému a jež zpravidla bývá větší než C. Je-li též na teplotě nezávislé, jest další stoupání obsahu tepelného s teplotou opět rovnoměrné. Graficky jest dáno přímkou $A'K$ od osy temperaturní proti OA poněkud více odchýlenou.

Teplotu Θ zoveme *bodem tavení*. Teplo ϱ (= AA' obr. 68.), kterým se jeden gramm látky pevné zkapalní, zoveme *teplem skupenským tavení* (jinak též teplem utajeným, latentním).

Následující tabulka udává pro četné fysikálně důležité látky body tavení v pořádku vzestupném, od nejníže položených až k nejvyšším. Toto uspořádání bylo voleno, aby vynikla veliká rozmanitost, kteráž jest v bodech tavení, a zároveň aby se vyznačily látky, jež v příčině této jsou na obou extremních koncích, t. j. při teplotách tavení velmi nízkých a velmi vysokých.

Bod tavení Θ různých látek.

Látka	Složení	Θ^0
Vodík	H_2	— 259
Kyslík	O_2	— 227
Fluor	F_2	— 223
Dusík	N_2	— 211
Kysličník uhelnatý . . .	CO	— 207
Argon	A	— 188
Krypton	Kr	— 169
Kysličník dusičitý . . .	NO	— 167
Xenon	X	— 140
Aether aethylnatý . . .	$(C_2H_5)_2O$	— 118
Chlorovodík	ClH	— 113
Sirouhlík	CS_2	— 113
Alkohol aethylnatý . . .	$C_2H_5 . OH$	— 107
Kysličník dusnatý . . .	N_2O	— 103
Chlor	Cl_2	— 102

Látka	Složení	Θ^0
Alkohol methylnatý . .	$CH_3 . OH$	— 97·8
Benzol aethylnatý . . .	$C_6H_5 . C_2H_5$	— 92·8
Toluol	$C_6H_5 . CH_3$	— 92·4
Sirovodík	SH_2	— 85
Ammoniak	NH_3	— 78
Kysličník siřičitý . . .	SO_2	— 76
Chloroform	$CHCl_3$	— 70
Kysličník uhličitý . . .	CO_2	— 57
Rtuť	Hg	— 38·8
Glycerin	$C_3H_8O_3$	— 20
Anilin	$C_6H_5 . NH_2$	— 8
Voda	H_2O	0
Benzol	C_6H_6	5·5
Fosfor	P	44
Vosk žlutý	.	61
Vosk bílý	.	67
Kalium	K	62·4
Natrium	Na	97·6
Síra	S	114
Selen	Se	217
Cín	Sn	232
Vismut	Bi	269
Kadmium	Cd	321
Olovo	Pb	327
Ledek sodnatý	$NaNO_3$	(310)
Ledek draselnatý	KNO_3	340
Zinek	Zn	419
Magnesium	Mg	630
Antimon	Sb	630
Aluminium	Al	(657)
Chlorid draselnatý . . .	KCl	760
Chlorid sodnatý	$NaCl$	790
Stříbro	Ag	961
Zlato	Au	1066
Měď	Cu	1084
Mangan	Mn	1245
Nikl	Ni	1470

Látka	Složení	Θ^0
Palladium	*Pd*	1560
Kobalt	*Co*	(1600)
Křemen	*Si*	1700
Platina	*Pt*	1770
Rhodium	*Rh*	1850
Iridium	*Ir*	2200
Tantal	*Ta*	2200

Jednotlivá data pro bod tavení nějaké látky, jak jsou sestavena ve fysikálních tabulkách na př. Landolt-Börnsteinových, liší se od sebe někdy dosti značně dle pozorovatelů a dle doby, v níž pozorování byla vykonána. Věc jest pochopitelná, když se uváží, že přimíšeniny třebas nahodilé a v množství malém mají na bod tavení vliv dosti značný. Data, jak zde v tabulce jsou uvedena, přijímá *F. Kohlrausch* ve své Prakt. fysice za pravdě nejpodobnější. Čísla do závorek vložená jsou méně jista. Údaje pro *K* a *Na* jsou ty, jak je nejnověji nalezl *A. Bernini* (N. Cim. (5) 10, 1905). Pro teplo skupenské látek těchto udává v gramm-kaloriích 13·61 a 17·75. Platinu a palladium vyšetřovali *W. Nernst* a *H. v. Wartenberg* *) a nalezli 1745° a 1541°. Nejnověji určili *L. Holborn* a *S. Valentiner* **) tyto body tavení na 1789° a 1582°. V tabulce přijaty hodnoty střední, zaokrouhlené na 1770° a 1560°. Pro zlato obdrželi *Holborn* a *Day* (1901) bod tavení 1064° nověji pak *Jacquerod* a *Perrot* (1904) dle teploměru dusíkového 1067°. V tabulce přijata střední hodnota obou těchto nejnovějších pozorování. Data novější o aethyl- a methyl-alkoholu, aethylbenzolu a toluolu udal *L. Fr. Guttmann* (1905), a praví, že jsou vzhledem k čistotě substance přesná na $^1/_2{}^0$ až 1°.

Srovnáváme-li *bod tavení* a *koefficient roztažnosti objemové*, omezujíce se na *prvky* skupenství pevného, shledáváme povšechně, že vyšší bod tavení odpovídá menšímu koefficientu roztažnosti. Na tento vztah upozornil ponejprv roku 1878 anglický chemik *Th. Carnelley* (1852—1890), jenž nalezl, že, čím *vyšší* bod tavení, tím *menší* jest koefficient roztažnosti objemové; z povšechné souvislosti vymýkají se prvky arsen, antimon, vismut, tellur a cín, jež tvoří pro sebe skupinu zvláštní, uvnitř kteréž opět podobný vztah platí. V novější době jednali o téže otázce *J. v. Panayeff* (1905) a *H. F. Wiebe* (1906). V následující tabulce jsou sestaveny prvky pevné dle stoupajícího bodu ta-

*) Ber. d. physik. Ges. Berlin 1906, pag. 57.
**) Wien-Planck, Ann. d. Ph. 22, pag. 44, 1907.

vení Θ a příslušného koefficientu objemové roztažnosti α tak, jak čísla ta udává *H. F. Wiebe* *). Vyjádříme-li teplotu tavení absolutně T, vychází dosti dobře relace

$$\alpha T = const.,$$

ovšem jenom v hlavním rysu.

Vztah mezi bodem tavení pevných prvků a jich koefficientem roztažnosti objemové.

Prvek	Bod tavení Θ temperatura obyčejná	Bod tavení T temperatura absolutní	Koefficient $\alpha \cdot 10^6$ roztažnosti objemové	αT
Indium	155	428	137·7	0·059
Selen	217	490	113·7	56
Thallium . . .	300	573	94·2	54
Kadmium . .	322	595	93·0	55
Olovo	327	600	88·5	53
Zinek	419	692	87·3	60
Aluminium . .	657	930	72·0	67
Stříbro	961	1234	58·2	72
Zlato	1063	1336	43·5	58
Měď	1084	1357	51·0	69
Železo	1300	1573	36·9	58
Nikl	1484	1757	38·7	68
Kobalt	1500	1773	37·2	66
Palladium . . .	1587	1860	35·7	66
Platina	1780	2053	27·3	56
Ruthenium . .	1800	2073	30·0	62
Rhodium . . .	2000	2273	25·8	59
Iridium	2200	2473	21·3	53
Osmium	2500	2773	20·4	57
				0·0604

Průměrně jest tedy

$$\alpha T = 0{\cdot}0604.$$

*) Ber. d d. phys. Ges. 4. pag. 93, 1906. Viz též J. v. Panayeff, Wied. Ann. 18, pag. 210, 1905, kde jest také uvedeno grafické znázornění oné závislosti. Zde přestáváme na reprodukci dat nejnovějších.

Tato konstanta rovná se, jak *H. F. Wiebe* upozorňuje, velmi blízce druhé odmocnině z koefficientu γ pro roztažnost plynů

$$0{\cdot}0604 = \sqrt{0{\cdot}00367},$$

tak že by platil vztah

$$\alpha T = \sqrt{\gamma},$$

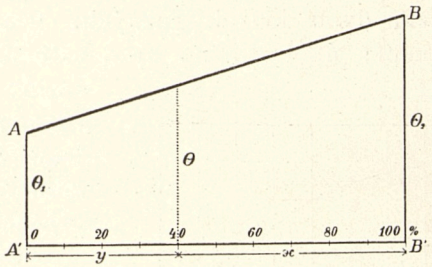
relace snad nahodilá, ale svou jednoduchostí zajisté pozoruhodná, jež alespoň v hlavním rysu dosti dobře se osvědčuje.

Jinak jest pravdě podobno, že teplota, při níž *prvky* se taví, jest periodickou funkcí jich váhy atomové. Závislost tato jest ostatně pravdě podobnou pro všechny vlastnosti fysikální.

Dodati dlužno, že některé prvky se dosud nepodařilo roztaviti ani žárem největším, kterýž dosud lze realisovati, totiž v oblouku elektrickém; jsou to *uhlík*, *bor*, *wolfram* a *molybdén*.

§ 89. Bod tavení u slitin a směsí.

Sléváme-li dva kovy, I a II v procentuálním poměru $x : y$ (tak že jest $x + y = 1$) a je-li (obr. 69.) $\Theta_1 = A'A$ a

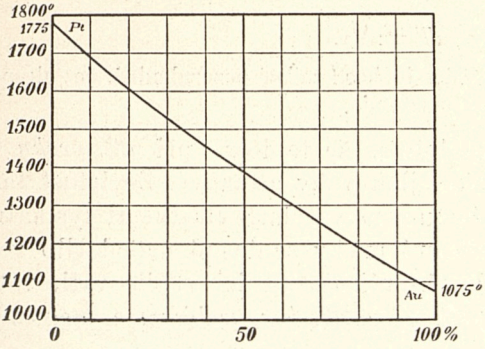


Obr. 69.
Bod tavení pro slitinu dvou kovů v schematické závislosti na procentuálním složení.

$\Theta_2 = B'B$ bod tavení (tuhnutí) kovu prvého a druhého, očekávali bychom dle analogie tepla specifického (§ 74.), že bod tavení (tuhnutí) Θ pro slitinu při stoupajícím y přechází od hodnoty $A'A$ k hodnotě $B'B$ podél přímky AB.

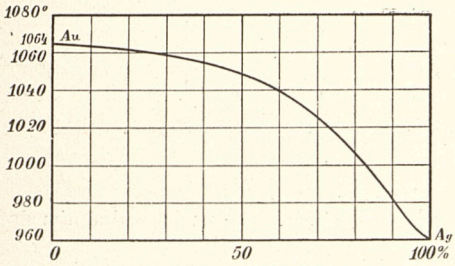
Analogie tato se však osvědčuje velice zřídka, a i tu jen přibližně. Obr. 70. vyznačuje na př. slitiny platiny a zlata (*Erhard* a *Schertel* 1879). Přechod od bodu A (*Pt* . . . 1775°) k bodu B (*Au* . . . 1075°) děje se vskutku podél křivky, jež jen velice málo sestupuje pod přímku AB, jsouc k ose úseček velmi mírně konvexní.

Zpravidla odchyluje se však křivka AB od přímky AB daleko více. Někdy bývá křivka celá nad přímkou, jindy, a to častěji, pod přímkou. Při tom se ukazuje někdy pro bod tuhnutí Θ v prvém případě maximum, v druhém minimum. Takovéto význačné hodnoty poukazují ke slitině zvláště charakteristické. Mnohdy to bývá určitá chemická sloučenina, jež se dá vystihnouti chemickou formulí. Ale často jde jen o slitinu určitého složení, kteréž formulí chemickou vystihnouti nelze; nazýváme pak slitinu takovouto *eutektickou**). Při tom bývají minima velmi ostrá, křivka jeví diskontinuitu s hrotem více méně ostrým, jenž jest jakoby průsekem dvou křivek různých. Pravidel všeobecně platných zde není; úkol dlužno studovati individuálně, pro slitiny každých dvou komponent zvlášť. Uvedeme příklady, především takové, jež vynikají svou jednoduchostí.



Obr. 70.
Slitiny platiny a zlata.

Obr. 71. vyznačuje slitiny zlata a stříbra (*Roberts Austen* a *Kirke Rose* 1903). Křivka *Au* ... *Ag* leží cele nad přímkou, nejevíc žádného maxima. Zde tedy neexistuje žádná slitina zvlášť charakteristická.

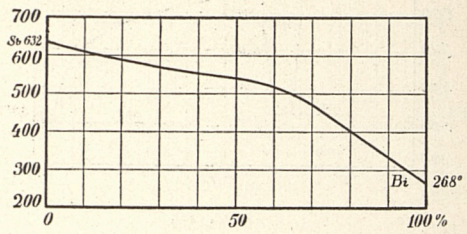


Obr. 71.
Slitiny zlata a stříbra.

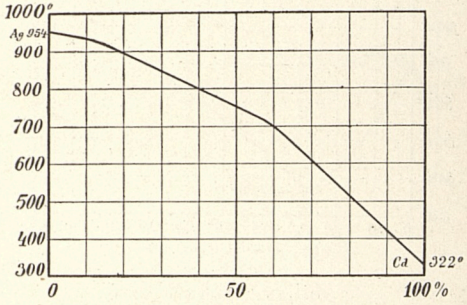
Podobně chovají se slitiny antimonu a vismutu (*Roland Gosselin* 1896, obr. 72.), stříbra a kadmia (*Gautier* 1896, obr. 73.), niklu a mědi (*Gautier* 1896, obr. 74.), ač zde v průběhu křivek

*) εὖ dobře, vhodně, τίκτω (τεκεῖν) tvořiti, tudíž vhodně tvořenou, pojmenování, jež zavedl *Frederick Guthrie* (1833—1886), posledně professor fysiky v Londýně.

se ukazují malé diskontinuity, k slitinám určitého složení poukazující, jež z každého obrazce dobře lze udati. Také slitiny stříbra a olova ukazují celkově podobný průběh (*Heycock* a *Neville* 1897, obr. 75.), jen že zde, když se k olovu přidává stříbro, s počátku křivka poněkud klesá k ostrému minimu, jež se ukazuje při 3% stříbra a 97% olova a dává bod tuhnutí nejmenší, 303°; ale pak se křivka zvedne a jde bez dalšího význačného průběhu k bodu tavení stříbra. Také nejznámější slitiny, totiž mědi a zinku (mosaz), mědi a cínu (bronz) ukazují průběh celkově dosti podobný, ač v některých podrobnostech odchylný.

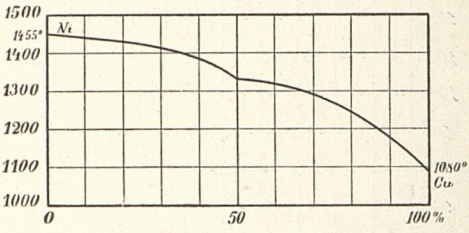


Obr. 72.
Slitiny antimonu a vismutu.

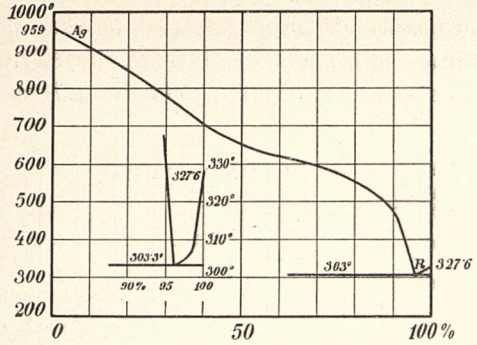


Obr. 73.
Slitiny stříbra a kadmia.

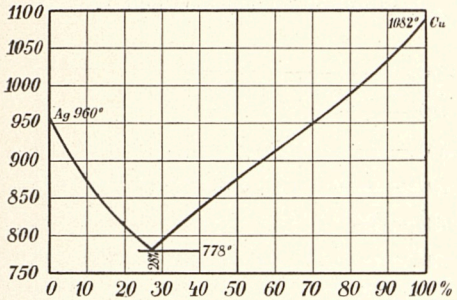
Uveďme nyní některé příklady, kdy křivka *AB* sestupuje s obou stran pod přímku *AB* a ukazuje ostré minimum, jež stanoví slitinu eutektickou ve smyslu nahoře uvedeném. Obr. 76. vyznačuje slitiny stříbra a mědi (*Heycock* a *Neville* 1897), ostré minimum 778° bodu tavení jeví slitina 28% *Cu* a 72% *Ag*. Zcela podobný průběh ukazuje obr. 77. pro slitiny mědi a zlata (*Roberts Austen* a *Kirke Rose* 1900); ostré minimum 905° bodu tavení jeví slitina 82% *Au* a 18% *Cu*. Rovněž podobný průběh ukazuje obr. 78. pro známé slitiny olova a cínu (*Roberts Austen* 1897); ostré mini-



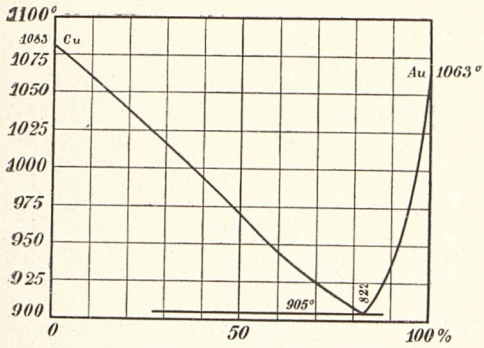
Obr. 74.
Slitiny niklu a mědi.



Obr. 75.
Slitiny stříbra a olova.



Obr. 76.
Slitiny stříbra a mědi.



Obr. 77.
Slitiny mědi a zlata.

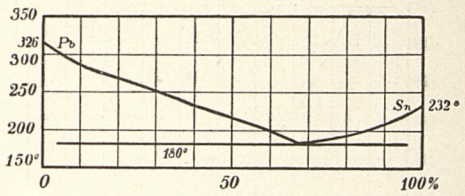
mum 180° bodu tavení má slitina 67% *Sn* a 33% *Pb*, tedy dvou dílů cínu a jednoho dílu olova. Slitiny této užívá se k pájení kovů jakožto měkké pájky klempířské. Podobně obr. 79. pro slitiny aluminia a zinku (*Heycock* a *Neville* 1897); ostré minimum 381° bodu tavení má slitina 95% *Zn* a 5% *Al*. Podobně obr. 80. pro slitiny olova a antimonu (*Roland Gosselin* 1896); ostré minimum 228° bodu tavení má slitina 13% *Sb* a 87% *Pb*. Ve všech těchto případech snižuje se tedy bod tavení kovu jednoho účinkem přimíšeného kovu druhého až k minimu, jež charakterisuje slitinu eutektickou.

Složitější a velmi zajímavý průběh ukazuje obr. 81. pro slitiny natria a kalia (*Kurnakov* 1901); ostré a hluboké minimum — 12·5° jeví slitina 77·2% *K* a 22·8% *Na*; ale vedle toho jest dříve ještě význačný bod tuhnutí 6·88° při slitině 53·0% *K* a 47·0% *Na*. Křivka činí dojem, jako by se skládala ze tří křivek různých.

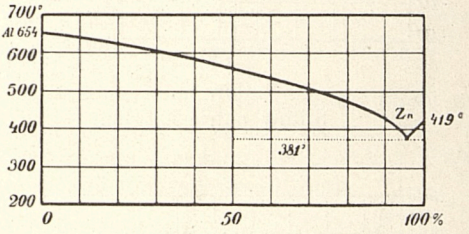
Zajímavý průběh, vyznačený minimem i maximem, ukazuje obr. 82. pro slitiny niklu a cínu (*Gautier* 1896); ostré mini-

mum 1190° bodu tuhnutí ukazuje slitina 33·3% *Sn* a 66·7% *Ni*; vedle toho ukazuje význačné maximum 1310° bodu tavení slitina 57·5% *Sn* a 42·5% *Ni*, jež jest chemickou sloučeninou Ni_3Sn_2.

Vskutku jest, dle atomových vah 58·7 a 119·0 niklu a cínu, ve sloučenině této obsaženo niklu 176·1 : (176·1 + 238·0) = 0·425, tedy 42·5%. Průběh velmi podobný jeví slitiny aluminia a cínu (znázorněný v témže obr. 82).

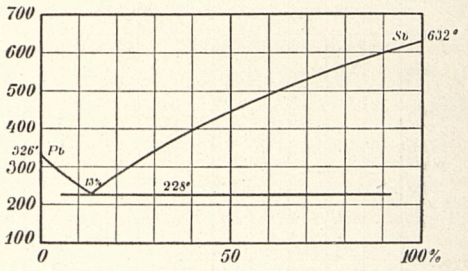


Obr. 78.
Slitiny olova a cínu.



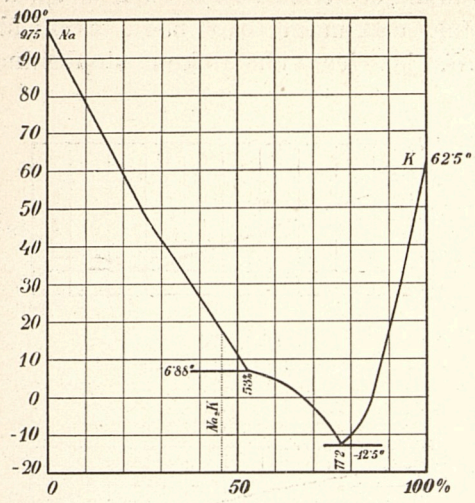
Obr. 79.
Slitiny aluminia a zinku.

V případech takových, kde se tvoří chemické sloučeniny, jest pochopitelno, že se věc komplikuje, poněvadž se pak jedná netoliko o slitiny daných kovů, nýbrž též o směsi těchto slitin a oněch sloučenin. Tak jest tomu na př. u slitin zlata a aluminia, kde se tvoří sloučeniny Au_4Al, Au_2Al, $AuAl_2$, podobně u aluminia a mědi, kde se tvoří sloučeniny Cu_3Al a $CuAl_2$ atd. Příslušná křivka pro bod tavení Θ jeví se pak býti jako složenou z několika křivek

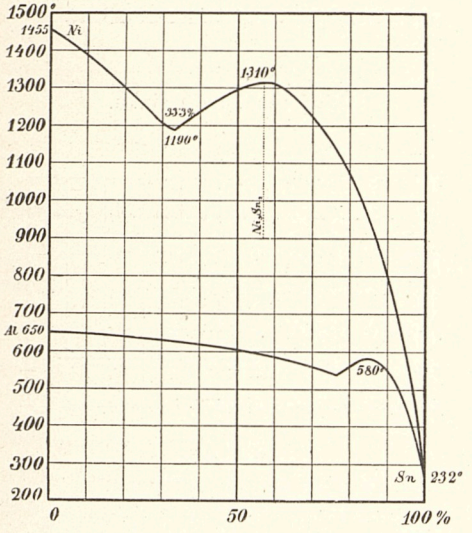


Obr. 80.
Slitiny olova a antimonu.

se protínajících. Ještě větší komplikace nastávají, kde buď kovy slévané nebo jich sloučeniny doznávají ve slitinách chemické přeměny, allotropie, modifikace. V širším významu vznikají poměry podobné u fysikálních směsí vůbec, zejména u směsí látek krystallisovaných. Všeobecných výsledků zde uvésti nelze a nutno tudíž každý případ studovati zvlášť pro sebe.



Obr. 81.
Slitiny natria a kalia.



Obr. 82.
Slitiny niklu, resp. aluminia a cínu.

Číselná data zde uvedená o bodech tuhnutí resp. tavení pro jednotlivé komponenty ve slitině zastoupené se mnohdy neshodují s těmi, jež jsou udána v § předešlém. Jsou přijata tak, jak je pozorovatelé slitin svého času nalezli. Že jest velmi nesnadno o nějakých definitivních hodnotách pro body tavení nebo tuhnutí mluviti, ukazuje příklad platiny a palladia, v předešlém § uvedený, kde i výsledky z dob nejnovějších se dosti značně od sebe odchylují.

Literatura tohoto předmětu jest dosti rozsáhlá. Mnohé případy jsou obsaženy ve fysikálních tabulkách Landolt-Börnsteinových 1905, z nichž také obrazce zde uvedené jsou vyňaty. Sem náleží též obšírné (anglické) pojednání o slitinách (*Sir Roberts Austen* a *A. Stansfield*), jež v překladu francouzském při příležitosti, kdy byl (v r. 1900) mezinárodní sjezd fysiků v Paříži, přinesly Zprávy tomuto sjezdu předložené. (Rapports présentés au Congrès internat. de physique réuni à Paris 1900, I, pag. 363, 1900. Vyšly tři svazky a čtvrtý rázu formálního.)

Sléváním vhodných kovů lze obdržeti slitiny, jichž body tavení jsou značně snížené, až pod 100°. Vhodným příkladem jsou slitiny, jež udali *Rose*, *Darcet*, *Wood* a *Lipowitz*; jich složení se udává poněkud různě; následující tabulka obsahuje čísla, jak je určil *W. Spring*, a příslušné chemické formule.

Slitiny o nízkých bodech tavení (W. Spring).

	Rose $Bi_7Sn_8Pb_4$	Darcet $Bi_{13}Sn_{10}Pb_8$	Wood $Bi_4PbSn_2Cd_2$	Lipowitz $Bi_{11}Pb_6Sn_5Cd_4$
Vismut (269)	48·90%	49·05%	55·74%	49·98%
Cín (232)	23·55	21·20	13·73	12·76
Olovo (327)	27·55	29·75	13·73	26·88
Kadmium (321)	—	—	16·80	10·38
Θ	90·3°	90° . . . 95°	65° . . . 70°	80° . . . 85°

Dle vah atomových nyní platných bylo by procentuální složení těchto slitin poněkud jiné. Tak na př. obsahovala by slitina Roseho dle formule $Bi_7Sn_8Pb_4$ počítaná 48·6% *Bi*, 23·8% *Sn*, 27·6% *Pb*. Tabulky Landolt-Börnsteinovy udávají ještě jiné složení takovýchto slitin. Nejnižší bod tavení (tuhnutí) totiž 65·5° má slitina 50·1% *Bi*, 14·2% *Sn*, 24·9% *Pb* a 10·8% *Cd*, jejíž hmota specifická jest 9·685.

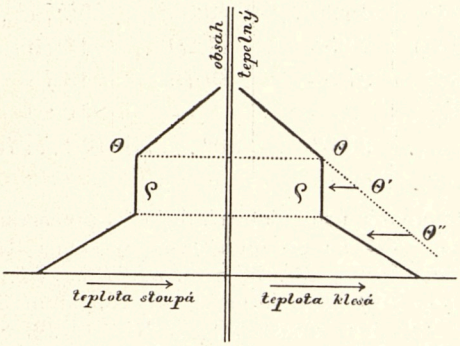
Slitiny jsou objekty pro práce fysikální svou rozmanitostí téměř nevyčerpatelné; také se nyní mnoho o slitinách pracuje; zejména jsou zajímavy metallografické publikace ústavu pro anorganickou chemii v Göttinkách, uveřejňované v něm. Časopise pro anorganickou chemii.

§ 90. Přechlazení kapalin.

Způsob, jak skupenství kapalné zpět přechází v pevné ujímáním tepla, jest zpravidla *souměrný* se způsobem, jak skupenství pevné přechází v kapalné přiváděním tepla. Tuto souměrnost znázorňuje obr. 83. v témže způsobu jako obr. 68. provedený. Když se kapalina ochladí až k teplotě Θ, začíná tuhnouti a ztuhne úplně, ujme-li se každému grammu kapaliny teplo skupenské; teplota Θ, jakožto teplota tuhnutí, je při tom stationární, a klesá teprve, když celá kapalina ztuhla. V tomto smyslu jest bod tuhnutí identický s bodem tavení.

Může však se státi, že se kapalina ochladí pod bod tavení Θ, na př. na teplotu Θ' neb Θ'' (obr. 83.), a že tuhnutí nenastane. Pravíme, že se kapalina *přechladila*. Jakmile pak přece tuhnutí nastane, uvolní se teplo skupenské, a následkem toho teplota stoupne, při čemž se bod tavení buď dostihne (jako na př. při obr. 83. při Θ') nebo již nedostihne (na př. při Θ'') dle toho, jak značně kapalina byla přechlazena. V prvém případě může se státi, že teplo skupenské ještě zůstane z části v nadbytku, následkem čehož část kapaliny při tuhnutí zůstane kapalnou.

Úkaz přechlazení kapalin, velmi zajímavý, byl pozorován ponejprv u vody. Jest však rázu všeobecného; přechladiti se dá kapalina každá, a to, je-li buď v naprostém klidu, anebo v prudkém pohybu.

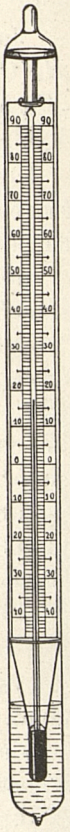


Obr. 83.
Souměrnost kapalnění a tuhnutí a význam přechlazení kapalin.

Fahrenheit byl prvý, jenž pozoroval, že se čistá voda, je-li úplně v klidu, ochladí až na — 5° i na — 10° *F* a že nemrzne. Přechlazení se podaří za příznivých poměrů až na — 13° *C*, ano i ještě níže. Hlavní věcí jest, aby voda byla úplně čistou, vyvařenou, a chránila se před prachem, kterýž by do ní ze vzduchu mohl vniknouti. Může se voda pokrýti vrstvou oleje, anebo se může baňka po vyvaření vody a vypuzení vzduchu uzavříti čistou vatou, kterou se vzduch zase do baňky vnikající filtruje, anebo se baňka po vyvaření vody a vypuzení vzduchu zataví, předpokládajíc, že vydrží tlak vzduchu. Vhodné jest do baňky vložiti hned teploměr, aby se teplota vody stále mohla pozorovati. Tak vznikají rozmanité přístroje, účelům přednášek sloužící, z nichž nejvhodnější jest znázorněn v obr. 84. Malá nádobka na vodu jest přitavena přímo k nádobce teploměrné, kterou obaluje; vodou se naplní pomocí malé trubičky dolejší, která se pak po vyvaření vody zataví. Přístroj jednou zřízený je stále k pokusu pohotově. Voda se přechladí ponenáhlu vhodnou mrazivou směsí; dobře jest však touto směsí chladiti alkohol a tímto teprve vodu, aby nechladla příliš rychle. Zatřepáním vody nastává mrznutí; utvoří se tříšť ledová, která přístroji neuškodí. Když však voda v ochlazeném alkoholu zmrzne, což se děje více kompaktně, může se státi, že se

nádobka roztrhne a tím přístroj poškodí. *Dufour* přechladil až na — 20° malé kuličky vodní, kteréž se vznášely ve směsi chloroformu a mandlového oleje, jež měla touž hustotu jako voda. Touto methodou lze i jiné látky přechladiti, na př. síru v roztoku chloridu zinečnatého ($ZnCl_2$), která zůstává i při 50° kapalnou, ač se taví při 114°.

Látkami pro experimentátora velmi vděčnými, při nichž možno přechlazení ukázati velmi pěkně a snadno, jsou některé soli, zejména sirnatan sodnatý (natrium hyposulfurosum, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$), octan sodnatý (natrium aceticum, $NaC_2H_3O_2 + 2H_2O$) a síran sodnatý, sůl Glauberova (natrium sulfuricum, $Na_2S_2O_4 + 10H_2O$). Soli se nasypou každá do baňky, vatou uzavřené, a tyto baňky se vloží do lázně horké (vařící) vody. Soli se roztaví ve vlastní krystallické vodě, při teplotách 48°, 59° a 34°; jest však nutno zahřívati nad tyto teploty, aby nezůstaly malé krystallky neroztavené. Když se pak zahřívání přeruší a baňky ve vodě znenáhla chladnoucí se nechají státi, přechladí se snadno a velmi značně, sirnatan sodnatý na př. až i na 10°. Když se pak do takové přechlazené tekutiny vhodí zrnko příslušného krystallu, vzbudí se od místa, kam dopadlo, krystallisace, která rychle na všechny strany postupuje. Při tom se skupenské teplo vybaví, a teplota látky stoupne.



Obr. 84. Teploměr k přechlazení vody.

Velmi krásně lze úkaz ten studovati v projekci, vertikálním apparátem projekčním. Na polní čočku tohoto apparátu položí se kulaté sklíčko, kteréž jest na kraji obtočeno proužkem tuhého papíru *). Na toto naleje se z baňky něco oné přechlazené kapaliny. Dobře jest sklíčko nahřáti nad plamenem lihovým, aby krystallisace nezačala při dotyku kapaliny s chladným sklem. Mnohdy udrží se kapalina, zejména, je-li mírně přechlazena, na sklíčku dlouhou dobu. Pak vhozením malého krystallku anebo otřesením začne krystallisace na povrchu. Průběh její lze na

*) Způsob tento, velice jednoduchý, osvědčil se nejlépe; má tu výhodu, že, když pokus byl proveden, proužek papíru se snadno odvine a sůl ztuhlá ode skla (nožíkem) odloupne; po případě se pomůže mírným zahřátím sklíčka ze spoda. Soli lze pak použíti k pokusu novému.

projekční stěně studovati velice krásně. Sirnatan sodnatý krystallisuje v monoklinických deštičkách, kteréž plavou na kapalině, octan sodnatý v prismatických sloupečkách, Glauberova sůl pak v monoklinických jehlách, kteréž se od místa, kde krystallisace začne, radiálně šíří. Pozorovati tuto krystallisaci, to očividné vzrůstání krystallů, jak v pravidelných směrech pokračuje a se šíří, poskytuje neobyčejný půvab a zájem.

Jakožto jiné vhodné látky uvádí *Chwolson* betol ($C_6H_4(OH)COO \cdot C_{10}H_7$), který se taví při 95°, piperin ($C_{17}H_{19}NO_3$), který se taví při 129° a krystallisuje v monoklinických hranolech a j. —

Když se utvoří *směs* přechlazeného sirnatanu a octanu sodnatého, mohou se vytvořiti krystally octanu v kapalném sirnatanu, který přechlazeným zůstane. Pak lze v projekci ještě lépe pozorovati, jak vzrůstají prismatické sloupečky octanu v prostředí kapalném.

Rychlost, s jakou v kapalině přechlazené krystallisace pokračuje, závisí na stupni tohoto přechlazení. *Gerner* (1882) nalezl, že jest tomuto stupni obráceně úměrnou. *Tammann**) (1897) však ukázal, že rychlost tato sice s počátku se stoupajícím přechlazením stoupá, avšak vždy mírněji, pak se stává stationární, a pak zase klesá. Jsou-li kapaliny velmi značně přechlazeny a následkem toho hustými, může ona rychlost klesnouti na míru velmi skrovnou. Průběh krystallisace závisí však též na krystallisační mohutnosti látky samé.

S otázkou přechlazení kapalin souvisí též zajímavý názor, jaký vyslovil *Tammann* o podstatě skupenství pevného a kapalného. Ve skupenství kapalném (a ovšem i plynném) jest uspořádání nejmenších částeček hmotných zcela nepravidelné; vlastnosti látek mají v tomto stavu povahu jenom *skalární*. Když kapalina krystallisuje, seřaďují se tyto částečky pravidelně do určitých směrů, čímž mnohé vlastnosti látky nabudou povahy *vektorové*. Změna je zde tudíž podstatná; krystally jsou látkami pevnými v praegnantním slova smyslu. Jinak jest tomu u látek amorfních, jako jest železo, sklo a j. Částečky látek těchto zůstávají i při chladnutí v onom uspořádání nepravidelném, neurčitém; látka kapalná se přechladí, stává se při tom hustší, tužší, až konečně ztvrdne a jest, jak říkáme, pev-

*) *Gustav Tammann*, *1861, od r. 1903 ř. prof. anorg. chemie na universitě v Göttinkách.

nou. Tento přechod jeví kontinuitu; není zde žádného určitého bodu tuhnutí ani tepla skupenského, ale právě proto není tento stav v témže smyslu pevným jako u krystallů.

Analogon přechlazení kapalin bylo by přehřátí látek pevných. Zjev takový pozoroval *Barus**) u naftalinu ($C_{10}H_8$), kterýž krystallisuje v lupenech charakteristicky zapáchajících, ve vodě nerozpustných, ale rozpustných na př. v horkém alkoholu, aetheru a j. Normální bod tavení jest 80°.

§ 91. Změna objemu při tavení.

Tělesa pevná, tavíce se, mění svůj objem; zpravidla se roztahují, výjimkou stahují. Způsob této změny jest individuální. Mnohdy děje se změna při teplotě tavení náhle, jindy se již před teplotou tavení roztažnost urychluje, jako by se zvětšení objemu připravovalo. Někdy se jeví též nepravidelnosti poukazující ke změnám vniterným látky dané.

Zdali změny objemové při tavení nebo při tuhnutí nastávají a jakého způsobu jsou, můžeme rychle a snadno rozhodnouti, když ve zkumavce látku roztavíme a pak pozorujeme, jak se vodorovný povrch změní při tuhnutí. Obyčejně se stane konkávním, jako na př. velmi značně u síry, zřídka konvexním, jako na př. u vismutu. Jest patrno, že v prvém případě se při tuhnutí objem zmenšuje, v druhém zvětšuje. Úkazy takové pozoroval již v r. 1726. *Réaumur*.



Obr. 85. Dilatometr, jakého užíval H. Kopp.

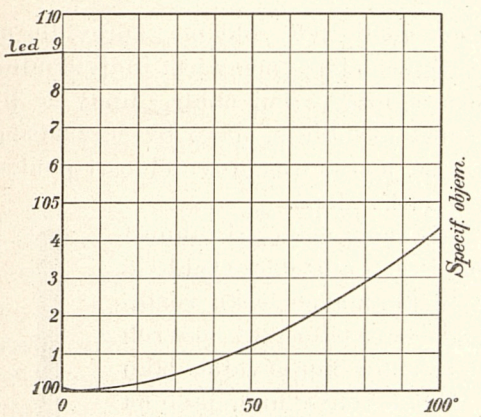
Změny objemové při tavení určují se obyčejně methodou dilatometrickou. K tomu účelu upraví se dilatometr na rozebírání tak, aby bylo možno těleso pevné dovnitř vložiti a pak dilatometr vhodnou kapalinou doplniti. Roztažnost této kapaliny, jakož i dilatometru samého musí ovšem býti před tím vyšetřena. Pak se dilatometr zahřívá v lázni na př. olejové a pozoruje se, jak objem kapalinou indikovaný se mění s teplotou, zejména v blízkosti teploty, při níž těleso pevné se taví. Touto methodou pracoval zejména *H. Kopp* (1855), jenž změny objemové při tavení četných látek studoval. Jeho dilatometr jest znázorněn v obr. 85.

*) *Barus Karel*, * 1850, od r. 1895 prof. fysiky na Brown-universitě v Providence (U. S. A.).

V nejnovější době (1905) užil *A. Hess* *) s úspěchem též methody hydrostatické. Některé z jeho výsledků jsou v následujícím výkladu za příklad uvedeny.

Jedná-li se o studium individuální, doporučuje se užívati buď tabellárního sestavení anebo ještě lépe znázornění grafického, jež jediným pohledem celou otázku objasňuje. Za úsečku u takových diagrammů volíme i zde teplotu, za pořadnici pak nejlépe specifický objem.

1. Pojednejme nejprve o případech, kdy těleso při tavení svůj objem zmenšuje. V popředí stojí *voda*, jejíž objemové změny při tání ledu vznikající mají v přírodě význam veliký. Diagramm změn těchto jest proveden v obrazci 86. Zmenšení objemu, když led taje, činí okrouhle jedenáctinu toho objemu, který má voda nullstupňová; je tedy velmi značné. Specifická hmota ledu při 0° jest 0·917 $\frac{g}{cm^3}$, specifický objem tudíž 1·090 $\frac{cm^3}{g}$. Poněvadž pak změna objemu vody od 4° do 0° činí jen 0·00013 $\frac{cm^3}{g}$, můžeme říci, že voda při 0° mrznouc, svůj objem zvětší o 9·0%.



Obr. 86.
Jak se mění objem tajícího ledu a objem vody zahřívané.

Specifická hmota ledu 0° udává se různě. *Kopp* nalezl 0·908, *Plücker* a *Geissler* 0·9158, *Brunner* 0·918, *Bunsen* 0·9167, *Dufour* 0·9178. V novější době nalezli *Nichols* (1899) 0·9161 (led umělý), 0·9181 (led přirozený), *Barness* (1901) 0·9166 (led říčný), *Vincent* (1902) 0·9160 (led umělý), *M. A. Leduc* (1906) 0·9176. Na základě všech těchto a zejména novějších měření jeví se býti hodnota 0·9170 nahoře udaná pravdě nejpodobnější. Dle toho led, plovoucí na vodě, vnoří

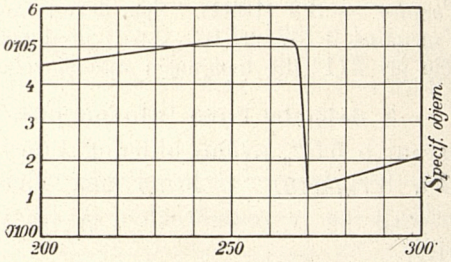
*) Physik. Z. 6, pag. 186, 1905. Obšírněji Ber. d. d. physik. Ges. 3, pag. 403, 1905. Jeho výsledkům byla zde dána přednost před Koppovými, poněvadž jsou z doby nejnovější a poněvadž jsou přepočteny na specifický objem, tudíž veličinu, která má pro sebe určitý již význam.

se do vody 0^0 objemem v, jenž k celému objemu V jest v poměru (Mechanika § 302, 1901)

$$\frac{v}{V} = \frac{0{\cdot}9170 - 0{\cdot}0012}{0{\cdot}9999 - 0{\cdot}0012} = \frac{0{\cdot}9158}{0{\cdot}9987} = 0{\cdot}917,$$

zapadne tedy do vody 91·7% celého objemu, zbytek pak 8·3% vyčnívá do vzduchu.

Roztahování vody při mrznutí lze demonstrovati pěkným a effektním pokusem přednáškovým, totiž roztržením železné bomby. K pokusu se hodí bomby lité v průměru vnějším 7 *cm*, vnitřním 4 *cm*, o stěnách 1·5 *cm* silných, které lze dobrým šroubem uzavříti. Před přednáškou vloží se bomba na led, aby se ochladila, a připraví se ledová voda. Když se pokus má provésti, naleje se ledová voda do bomby, vloží se dovnitř kousek ledu, bomba se šroubem těsně uzavře a vloží na drátku do dřevěné (nebo plechové) nádoby, v níž se připraví mrazivá směs, z ledu a kuchyňské soli. Nádoba se přikryje víkem. Během přednášky nastane roztržení, jež se ohlásí dosti silným výbuchem. Trhání skal mrazem, t. j. vodou, která do skulin vniká a pak mrznouc se roztahuje, jest zjev zcela podobný.



Obr. 87.
Jak se mění objem vismutu při tavení.

Jako led chová se též *vismut*. Příslušný diagramm jest proveden v obr. 87. a to dle pozorování, jež vykonal *A. Hess* (1905). Úsečkou jest opět teplota, pořadnicí objem specifický. Koefficient roztažnosti činí před tavením $\alpha = 0{\cdot}000148$, po tavení $\alpha' = 0{\cdot}000264$. Specifický objem se při tavení umenší o 0·0037, což činí 3·5% toho objemu, který má vismut před tavením.

Když by se diagramm pro vismut (obr. 87.) měl srovnávati s diagrammem pro led (obr. 86.), pak nutno upozorniti, že měřítko pro změny specifického objemu jest u vismutu desetkráte větší než u ledu.

Otázka, zdali snad také vismut, když jest roztavený, jeví ještě nějaké minimum objemové, podobně jako voda, není dosud rozřešena.

Pokus roztrhnouti železnou nádobu lze provésti ve způsobu analogickém též vismutem (J. Tyndall).

Uvedli jsme zde o vismutu čísla nejnovějšího data. Starší pozorování udávají výsledky zejména v koefficientech roztažnosti značně odchylné, jakož ukazují příklady následující.

Koefficienty objemové roztažnosti a změna objemu pro vismut před tavením a po tavení.

$10^6 . \alpha$	$10^6 . \alpha'$	Δv %	
40	120	— 3·3	Omodei a Vicentini 1887
41	44	— 3	Lüdeking 1888
148	264	— 3·5	Hess 1905

Také jiní pozorovatelé udávají změnu objemu poněkud menší, na př. *Toepler* — 3·3 (1894). Specifickou hmotu vismutu udávají *Omodei* a *Vicentini* 9·787 při 0°, 9·673 před tavením a 10·004 po tavení, jež se děje při 271° dle teploměru vzduchového.

Z dalších kovů dlužno ještě uvésti *železo*, kteréž se při tavení o 5·5% svého objemu, který má před tavením, smršťuje (*Th. Wrighton*). U *litiny* jest změna objemu menší; modely brávají se v rozměrech o $\frac{1}{96}$ větších než má vyjíti předmět ulitý.

Udává se (na př. *O. Chwolson*), že také antimon se při tavení smršťuje. Avšak *M. Toepler* nalezl změnu positivní, t. j. zvětšení objemu o 1·4%. Naproti tomu jest pochopitelno, že některé slitiny vismutu a antimonu se smršťují, poněvadž se u nich jeví vliv vismutu. *Arons* nalezl, že také *ledek draselnatý* KNO_3 při tavení se smršťuje.

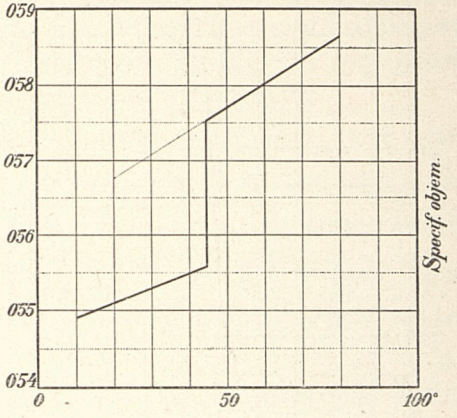
2. Jak již řečeno, pravidlem jest, že látky při tavení svůj objem zvětšují. Úkaz sám studován byl od velmi četných badatelů více méně podrobně, dosud však málo soustavně. Ze starších pozorování vynikají ta, jež v letech 1855 provedl *H. Kopp* *). Z dob novějších buďtež jmenovány práce, jež provedl *E. Wiedemann* (1883), *M. Toepler* **) (1894) a *A. Hess* (1905).

*) Lieb. Ann. 93, pag. 129, 1855.

**) *Max Toepler*, * 1870, žák E. Wiedemannův, (syn A. Toeplera, * 1836, jenž sestrojil první elektriku influenční). Viz Wied. Ann. d. Ph. 53, pag. 375, 1894.

Z výsledků, jež poslední z badatelů zde jmenovaných obdržel, budtež uvedeny následující.

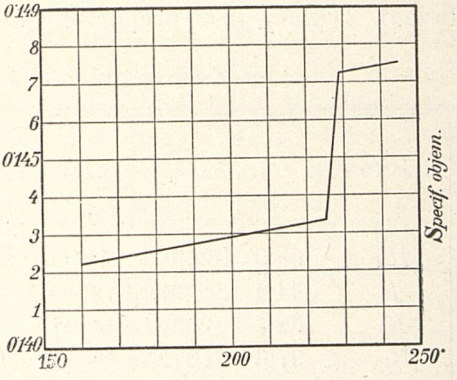
Diagramm obr. 88. ukazuje roztažnost *fosforu* při tavení. Příklad tento vyznačuje se svou typickou pravidelností a jednoduchostí. Roztažnost před i po tavení jest lineární, změna specif. objemu činí 0·5755 — 0·5564 = 0·0191 čili 3·4% toho objemu, jenž byl před tavením.



Obr. 88.
Jak se mění objem fosforu při tavení.

Neméně pravidelný průběh ukazuje při tavení *cín*, jak diagrammem v obr. 89. jest znázorněno. Roztažnost před tavením jest (téměř) pravidelná ($\alpha = 0{\cdot}000136$), po tavení rovněž ale značně větší ($\alpha' = 0{\cdot}000345$), změna specif. objemu činí 0·1471 — 0·1433 = 0·0038 čili 2·6% toho objemu, jenž byl před tavením.

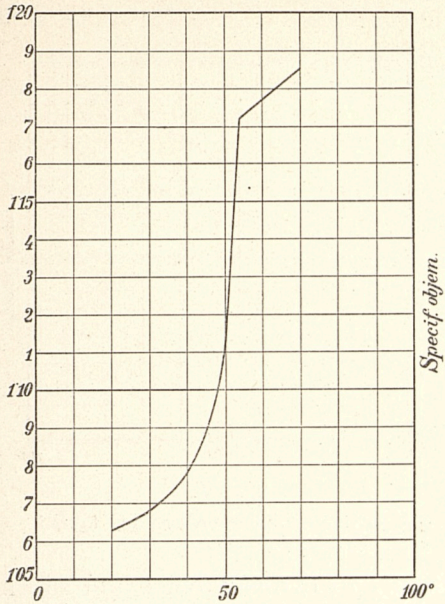
Jakožto příklad těles, při nichž blízkost tavení se jeví roztažností značně urychlenou, slouží *kyselina stearová*, hmota bílá, krystallická ($C_{18}H_{36}O_2$, specif. hmota 0·94). Bod tavení (obr. 90.) není zcela určitý*), leží mezi 48° ... 53°; jak *A. Hess* podotýká, mohla by příčina toho býti v tom, že praeparát nebyl zcela čistý. Podobně chová se *síra*, *amidodiphenyl* ($C_{12}H_9NH_2$), u nichž však bod tavení vystupuje určitěji.



Obr. 89.
Jak se mění objem cínu při tavení.

Soustavně o dané otázce pracovali italští badatelé *G. Vicentini* a *D. Omodei* (1887). Také způsob, jak úkol řešili, t. j. jakými

*) Ve své Organ. chemii udává B. Raýman, pag. 57, bod tavení 68°, J. Horbaczewski, pag. 85, souhlasně 69°, což od údajů Hessových se značně liší.



Obr. 90.
Jak se mění objem kyseliny stearové při tavení.

veličinami přeměnu skupenství vystihli, se velice zamlouvá. Stanovili totiž pro každou látku její specif. hmotu D_0 při teplotě 0° jakožto normální *), pak při bodu tavení τ jednak ve skupenství pevném D_τ, jednak v kapalném D'_τ; z toho pak vypočetli změnu objemu Δ v procentech toho objemu, který měla látka právě před tavením. Vedle toho určili oba koefficienty objemové roztažnosti, α před tavením, α' po tavení, jakož i poměr obou $\frac{\alpha'}{\alpha}$. Výsledky jejich obsahuje tabulka následující**), uspořádaná dle vzestupujícího bodu tavení. Teploty jsou přepočteny na teploměr vzduchový.

Změny objemové při tavení.

Látka	τ	D_0	D_τ	D'_τ	$\frac{\Delta}{\%}$	$10^6 . \alpha$	$10^6 . \alpha'$	$\frac{\alpha'}{\alpha}$
Hg	— 38·9	13·5960	14·193	13·690	3·67	—	179	—
P	44·4	1·83676	1·80654	1·74529	3·5	376	520	1·4
K	62·1	0·8624	0·8514	0·8298	2·6	250	299	1·2
Na	97·6	0·9724	0·9519	0·9287	2·5	216	278	1·3
S	113	2·0748	—	1·8114	—	354	482	1·4
Sn	226·5	7·3006	7·1835	6·988	2·80	69	114	1·7
Cd	318	8·6681	8·3665	7·989	4·72	95	170	1·8
Pb	325	11·359	11·005	10·645	3·39	88	129	1·5

*) Podržujeme zde označení, od nich užívané.

**) Vyňata z Beiblätter 12, pag. 177, 1888. Chyba tam obsažená (α a α' jsou zaměněny) jest zde ovšem opravena.

Procentuální změny objemové u látek zde prozkoumaných pohybují se v mezích dosti úzkých, totiž 2·5 až 4·7, síru vyjímajíc. Zde totiž jest předběžné roztahování velmi značné. Pravidlo Carnelley-ovo o vztahu mezi koefficientem roztažnosti a bodem tavení se osvědčuje méně dobře. Koefficienty roztažnosti ve stavu tekutém jsou průměrně o polovičku větší.

V tom však činí vismut výjimku, u něhož by dle dat od týchž autorů zjednaných a dříve již v tabulce uvedených poměr $\frac{\alpha'}{\alpha}$ byl 3·0, tedy značně větší. Oproti tomu je však pozoruhodno, že nová data též nahoře uvedená, jež nalezl *A. Hess*, dávají $\frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{264}{148} = 1{\cdot}8$, což lépe souhlasí s hodnotami ostatními. Nebylo by nemožno, že oni autorové nějakou nahodilostí pro vismut obdrželi koefficienty chybné.

G. Vicentini a *D. Omodei* vyšetřovali též podrobně slitiny olova a cínu a shledali, že změny objemové při tavení jsou u nich menší než u jednotlivých kovů v nich obsažených.

§ 92. Účinek tlaku.

Bod tavení mění se tlakem, a to ve smyslu dvojím. Stoupá-li tlak, zvyšuje se bod tavení, když se těleso při tavení roztahuje, snižuje se však, když se těleso při tavení stahuje. Případ prvý, jak již dříve řečeno, jest pravidlem, druhý výjimkou. Tento účinek tlakový vyplývá z úvah theoretických a potvrzuje se skutečným pozorováním. Jest též pochopitelný, když se uváží, že stoupajícím tlakem objem tělesa se zmenšuje. Když se tedy objem při tavení také zmenšuje, působí tlak ve smyslu tavení, kteréž proto nastává již dříve, t. j. při teplotě nižší; pakli se objem při tavení zvětšuje, působí tlak proti tavení, kteréž se tudíž opozdí, t. j. nastává až při teplotě vyšší. V prvém případě může těleso, které ještě kapalným není, tlakem samým zkapalněti, jako na př. led; v druhém případě může těleso, již kapalné, tlakem ztuhnouti, jako na př. síra. Vždycky působí tlak k udržení toho skupenství, při němž jest objem menší.

Také teplo skupenské tavení se mění tlakem. Dle způsobu, jak se toto teplo definuje, jest v něm obsažen též aequivalent příslušné vnější práce, kterou těleso při tavení buď produkuje nebo konsumuje. Že práce tato dle většího nebo menšího tlaku se mění, jest patrno.

Zájem největší budila daná otázka při ledu. Theoreticky lze ze změny objemu při tání vypočísti, oč se bod tání sníží, když se tlak o jednu atmosféru zvýší. Snížení toto obnáší — 0·00753°, činí tudíž — 1°, když tlak o 132·8 atmosfér stoupne. Theoretický tento výsledek byl zkoušen též pokusem. *W. Thomson* (lord *Kelvin*) zkoušel v piezometru, jenž byl naplněn vodou a ledem, jakou teplotu jeví led při tlaku stále stoupajícím. Tlak měřil manometrem vzduchovým, teplotu velmi citlivým aetherovým teploměrem, jenž byl silnostěnnou podélnou nádobkou ze skla chráněn před účinkem tlaku. *W. Thomson* postupoval až ke tlaku 16·8 atmosfér a nalezl změnu bodu tání — 0·00812° na jednu atmosféru. *Dewar* postupoval až k velmi značnému tlaku 700 atmosfér a nalezl změnu — 0·0072°. Naopak *Gossens* zmenšoval tlak a shledal, že při tlaku 5 *mm* (*Hg* 0°) led taje již při + 0·0066°. *Mousson* experimentoval kvalitativně a ukázal, že při tlaku na 13.000 atmosfér odhadnutém led při — 18° byl tekutým. V novější době (1897—1900) zabýval se *Tammann* podrobněji otázkou, jak u ledu bod tání závisí na tlaku.

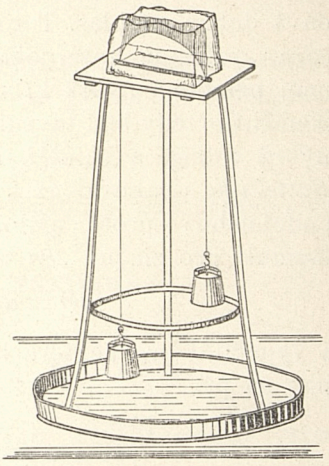
Dle toho lze počítati, za jakých podmínek by se pokus roztržení železné bomby mrazem *nezdařil*. Bomba musila by vydržeti tlak, za kterého voda při — 21°, což jest teplota oné mrazivé směsi, zůstává ještě kapalnou. Teplota tání sníží se o 1° tlakem 133 atmosfér, tudíž — ač-li extrapolace je přípustnou — o 21° tlakem 2800 atmosfér. Kdyby stěny bomby tak byly silné, že by tento tlak vydržely, pak by ovšem pokus, takovou bombu mrazem roztrhnouti, se nezdařil.

Zajímavý pokus udal *James Th. Bottomley* *). Přes veliký kus tajícího ledu umístěného na vhodném stolku (obr. 91.) položí se ocelový drát tloušťky na př. $\frac{1}{4}$ *mm* a zatíží se na obou koncích závažím na př. 10 *kg*. Pozoruje se, jak drát vniká vždy hlouběji do ledu, tento přeřezávaje, na důkaz, že pod ním led taje, při čemž však za drátem voda hned zase zamrzá. Proto, když konečně drát přeřízne celý kus ledu, zůstává led přece zceleným. Vysvětlení spočívá na tom, že bod tání se tlakem sníží. Pod drátem, značně zatíženým, jest tlak (na jednotku povrchu přepočtený) velmi veliký; bod tání je tedy snížen pod nullu, a proto při vyšší, nullové teplotě okolí led taje. Teplo skupenské ujímá se však drátem, který teplo dobře

*) prof. fysiky na universitě v Glasgowě, narozen 1845. Při úpravě pokusu obrazcem znázorněné nevadí voda táním ledu (v síni obyčejné teploty) vznikající, stékajíc do široké dolejší nádoby.

vede, samé vodě táním vznikající, která tudíž zase hned mrzne. Kdyby se místo drátu vzala šňůra, jež teplo nevede, pak pokus se nezdaří. Kdyby se pokus dál na př. venku při teplotě značně pod nullou, tedy by rovněž onoho průběhu neměl.

Na témže základě spočívá plasticita tajícího sněhu neb ledu. Jest známo, že tající sníh již tlakem rukou lze formovati, nikoli však sníh teploty nízké, který jest sypký a který i při stlačení sypkým zůstává. Jednotlivé kusy tajícího ledu spojují se vespolek již mírným tlakem; malým hydraulickým lisem lze ve formách dřevěných z drobných kousků tajícího ledu stlačením obdržeti kompaktní tvary, na př. koule, válce. Tento úkaz tání ledu tlakem a opětného zmrznutí označujeme jakožto *regelaci* *).



Obr. 91.
Pokus Bottomley-ův.

Jest známo, že ledovce v létě tají na svém povrchu, při teplotě nullové; uvnitř však, kde vahou ledu samého je tlak značný, zjistili *Ed. Hagenbach* a *Forel* (1887) teplotu pod nullou **).

Jak již řečeno, tělesa velkou většinou při tavení svůj objem zvětšují; proto tlakem bod tavení se zvýší. Je-li známo, jak se zvýší objem specifický, lze zvýšení bodu tavení stanoviti theoreticky a pak kontrolovati pokusem. Práce o této otázce byly konány poměrně málo četně a málo soustavně. V novější době nalezl na př. *Ang. Battelli* (1887) pro přetlak jedné atmosféry zvýšení bodu tavení o 0·028 při paraffinu, 0·035 při naftalinu, 0·0039 při slitině Lippowitzově, 0·0026 při slitině Woodově a j. S výpočtem theoretickým souhlasí tyto výsledky velmi dobře. Otázku, jak zvýšení bodu tavení pokračuje, když tlak stále roste, zkoumal *C. Barus* (1891 a 1892) při naftalinu. Jeho výsledky jsou tyto:

$p = 1,\quad 80,\quad 277,\quad 567,\quad 1435$ atm.
$\Theta = 79{\cdot}2,\quad 83,\quad 90,\quad 100,\quad 130^{0}\ C.$

*) gelare zmrznouti, re-gelare roztáti; tedy regelace roztání ledu tlakem, při čemž, když tlak povolí, led znovu zmrzne. Pojmenování to navrhl Sir Joseph Hooker, jak J. Tyndall udává.

**) C. R. 105, pag. 859, 1887.

Touž látku studoval *Mack* (1898) a nalezl tyto výsledky:

$p = 150,\ 675,\ 1045,\ 1500,\ 1775,\ 2140$ atm.
$\Theta = 86{\cdot}4,\ 103{\cdot}6,\ 115{\cdot}25,\ 130{\cdot}25,\ 139{\cdot}45,\ 150{\cdot}6^0\ C.$

Grafické znázornění obou výsledků (jehož zde neuvádíme) dává dobrý souhlas. Toto znázornění však zároveň ukazuje, že čára, grafickou interpolací jednotlivými body (p, Θ) vedená, není přímkou, nýbrž křivkou, k ose úseček (tlaku p) konkávní. Nemění se tedy bod tavení Θ s tlakem stále vzrůstajícím úměrně, nýbrž volněji a volněji. *Benoit Damien*, jenž (v r. 1891) pokusy *Battelli-ho* opakoval až k tlakům 200 atmosfér, došel výsledku podobného; proto položil výpočtům za základ empirickou formuli pro změnu $\Delta\Theta$ bodu tavení s tlakem p

$$\Delta\Theta = a\,(p-1) - b\,(p-1)^2$$

a vypočítal pro některé látky organické konstanty a, b. Tak jest na př.

	a	b
pro paraffin	0·029776	0·0000523
„ vosk	0·020523	0·0000130
„ naftalin	0·035840	0·0000155

atd.

Kdybychom formuli Damienovu pokládali za více než formuli *inter*polační, tedy za přírodní zákon, u něhož jest též *extra*polace přípustnou, vycházelo by z ní, že pro určitý tlak zvýšení $\Delta\Theta$ jest maximum, odtud že se zase zvýšení $\Delta\Theta$ ponenáhlu zmenšuje, až při určitém tlaku vůbec mizí, načež při tlaku ještě dále stoupajícím by $\Delta\Theta$ změnilo znamení, t. j. bod tavení by se snížil. Patrně jest

$$\Delta\Theta = 0 \quad \text{při } p - 1 = 0 \text{ neb } \frac{a}{b},$$

$$\Delta\Theta = \text{max. při } p - 1 = \frac{1}{2}\frac{a}{b},$$

Pro naftalin by na př. vycházelo

$\Delta\Theta = 0$ při $p - 1 = 0$ nebo 2312 atm.,
$\Delta\Theta = \text{max.}$ při $p - 1 = 1156$ atm.

Tento důsledek formule Damienovy byl s několika stran popírán (na př. Damerliac 1897, Heydweiller 1898). Že číselně jeho formule pro extrapolaci naprosto nestačí, ukazuje se nejlépe při naftalinu. Dle jeho číselných dat pro a a b vychází

$\Delta\Theta = 0$ při $p = 2313$ atm., jak nahoře vypočteno. Ale *Mack* pozoroval při tlaku onomu blízkém, totiž 2140 atm., bod tavení 150·6°, tedy velmi vysoký a ještě stoupající. Z toho však, že číselného souhlasu zde není, ještě nenásleduje, že by důsledek o maximu změny $\Delta\Theta$ a pak následujícím obratu v účinku tlakovém byl nesprávným.

V nejnovější době zabýval se stejným problémem *Tammann* a shledal, že pro celou řadu látek bod tavení Θ s tlakem p souvisí relací

$$\Theta = c + ap - bp^2,$$

ze které následuje totéž, co již pro naftalin bylo řečeno. Pro tuto látku nalezl číselně

$$\Theta = 79{\cdot}95 + 0{\cdot}0366\,p - 0{\cdot}0000016\,p^2,$$

ze které by následovalo*)

$$\Theta \text{ maximum} = 261^0 \text{ při } p = 11.500\ \frac{kg}{cm^2},$$

což ovšem vede k číslům daleko větším než je udává vzorec Damienův.

Pro fosfor nalezl

$$\Theta = 43{\cdot}93 + 0{\cdot}0280\,p - 0{\cdot}000001\,p^2$$

a z toho

$$\Theta \text{ maximum} = 251^0 \text{ při } p = 144000\ \frac{kg}{cm^2}.$$

Přesvědčivější však než tyto příklady, při kterých přece jen extrapolace jde velmi daleko, jest okolnost, kterou při ledu konstatoval *Tammann* skutečným pozorováním, že totiž účinek tlaku, kterým se zde bod tání snižuje, při tlacích velmi značných se obrátí, a že dalším stoupáním tlaku se bod tání zase zvyšuje. Z jeho velmi pečlivých a zajímavých prací vychází přesvědčivě na jevo, že látky zkoumané při tlacích velmi vysokých se mění, že vznikají nové modifikace látek povahy chemické, že polymorfismus látek za teplot velmi nízkých a při tlacích velmi vysokých je zjev dosti častý a že zejména i led ukazuje tři modifikace, I, II, III. Při modifikaci III bod tání s tlakem zase stoupá. Objevením těchto modifikací nabývá pak celá otázka rázu úplně změněného.

---

*) Tammann volí pro tlak jedničku: váha kilogrammu na cm^2, tedy tak zvanou »novou« atmosféru, jež jest proti »theoretické« o $3\frac{1}{3}\%$ menší.

§ 93. Bod mrazu u roztoků.

Bod mrazu nějaké kapaliny, na př. vody, sníží se, když se do ní přidá něco látky, jež se v ní rozpouští. Mějmež M grammů rozpustidla, m grammů látky rozpuštěné. Všeobecně sníží se bod mrazu tím více, čím je více látky rozpuštěné, t. j. m větší, a čím je méně rozpustidla, t. j. M menší; tedy dle poměru $\frac{m}{M}$.

Přepočítejme množství m dle známé molekulové váhy μ na gramm-molekuly, jichž počet n jest

$$m : \mu = n.$$

Dále volme pro M *určité množství*, na př. 1000 grammů. Počet n gramm-molekul rozpuštěných v 1000 grammech daného rozpustidla určuje *molekulovou koncentraci* roztoku.

Značí-li τ snížení bodu mrazu, pak platí zákon

$$\tau = r \,.\, n,$$

t. j. *snížení bodu mrazu jest úměrno molekulové koncentraci roztoku* (Rüdorff, de Coppet, Raoult).

Konstanta r, nezávislá na povaze látky rozpuštěné, charakterisuje rozpustidlo. Z úvahy o práci osmotické při rozpouštění látek odvodil *van t' Hoff* relaci

$$r = 0{\cdot}00198 \,.\, \frac{T^2}{\varrho},$$

kdež jest $T = 273 + \Theta$ absolutní teplota bodu mrazu pro rozpustidlo a ϱ teplo skupenské mrznutí v gramm-kaloriích.

Dle toho jest*)

	Θ	ϱ	r
pro vodu	0·0	80	1·85
„ benzol	5·0	30	5·1
„ kyselinu octovou .	17	45	3·8
„ nitrobenzol . . .	5	22	7·0
„ phenol	39	26	7·5.

Jako příklad proveďme malý počet následující.

Do litru vody dáme 50 grammů cukru. Molekulová váha cukru $C_{12}H_{22}O_{11}$ jest (okrouhle) 342. V gramm-molekulách činí tedy 50 grammů cukru jen

$$50 : 342 = 0{\cdot}146,$$

*) F. Kohlrausch, Prakt. Ph., pag. 180, 1905.

tedy asi půl druhé desetiny gramm-molekuly. Lze tedy očekávati snížení bodu mrazu vody o

$$\tau = 1{\cdot}85 \,.\, 0{\cdot}146 = 0{\cdot}27^{0}.$$

Z rovnic

$$\tau = r \,.\, n, \qquad n = \frac{m}{\mu}$$

jest možno, když se vážením určí m a pozorováním τ, počítati naopak μ, tedy váhu molekulovou. Kdyby v předešlém příkladě, jak to bývá, snížení bodu mrazu se pozorovalo, tedy by se zase naopak dala molekulová váha μ vypočísti. Při tom není třeba, aby bylo právě $M = 1000$; je-li jakékoli, nalezne se počtem snadno, mnoho-li grammů látky na 1000 grammů vody připadá.

Dlužno však poznamenati, že zákon právě uvedený neplatí pro elektrolyty. U vodních roztoků elektrolytů (kyselin, zásad, solí) jest skutečné snížení bodu mrazu τ^* větší než dle uvedeného vzorce počítané τ, což poukazuje k tomu, že jest v roztoku číslo n větší, t. j., že molekuly se dissociují (*Arrhenius*). V případě, že by složitá molekula se dissociovala ve dvě jednodušší, byl by poměr $\frac{\tau^*}{\tau} = 2$ čili $\frac{\tau^*}{\tau} - 1 = 1$, při *ponenáhlé* dissociaci by se hodnota tato měnila v mezích 0 . . . 1, tak že by výraz $\frac{\tau^*}{\tau} - 1$ udával *stupeň* dissociace. Podobně při dissociaci v k jednodušších molekul (neb atomů) bylo by $\frac{\tau^*}{\tau} = k$, tudíž $\frac{\tau^*}{\tau} - 1 = k - 1$ a výraz $\frac{1}{k-1}\left(\frac{\tau^*}{\tau} - 1\right)$ by při *postupující* dissociaci probíhal hodnotami mezi 0 a 1 a udával by rovněž *stupeň* dissociace.

Při pracích tohoto druhu záleží velmi mnoho na nejpřesnějším určení malých temperaturních differencí τ. K tomu cíli sestrojil *Beckmann* zvláštní přístroje, účelně zařízené, o nichž jednati obšírněji náleží do fysiky praktické.

Vypařování a kapalnění.

§ 94. Úkazy základní.

Kapalina, není-li se všech stran uzavřena tělesem pevným (na př. sklem) nebo kapalným (na př. olejem, v němž se vznáší, nebo jímž jest v nádobě skleněné pokryta), mění vždy své skupenství, přecházejíc v páry. Povrch, kterým hraničí buď s nějakým plynem (vzduchem) nebo s prostorem prázdným, zoveme *volným*; na povrchu takovém se vypařuje.

Vypařování do vzduchu můžeme přímo zjistiti (pokusem přednáškovým), když na misku vah*) položíme plochou nádobu s kapalinou (na př. vodou, alkoholem, aetherem) a vyvážíme; za krátkou dobu pozorujeme, jak se rovnováha mění na důkaz, že kapaliny na misce ubývá. V kapalině samé není při tom pozorovati změn žádných; vypařování děje se jen na volném povrchu. Když se však kapalina naleje do (vysoké) kádinky a plamenem ze spoda zahřívá, lze pozorovati, že při stoupající teplotě vypařování se urychluje až přechází ve *var*, charakterisovaný zvláštním klokotavým pohybem kapaliny. Bublinky páry tvoří se totiž i na stěnách, zejména na dně, kde se plamenem kapalina zahřívá, odkudž vystupujíce výše až na povrch uvádějí celou kapalinu v onen význačný pohyb. Může se tudíž změna skupenství kapalného v plynné díti buď vypařováním nebo varem.

Aby podstata těchto zjevů jakož i jich podmínky byly všestranně vyšetřeny a vystiženy, jest výhodno podrobnější studium začíti na případě zvláštním, jednodušším, kdy vypařování kapaliny se děje do prostoru jinak prázdného, do vakua, a pak teprve přejíti k případu všeobecnějšímu, méně jednoduchému, kdy vypařování se děje do prostoru, v němž se již jiný plyn nebo jiná pára nalézá.

§ 95. O parách nasycených.

K základním pokusům o vypařování kapalin do vakua užíváme výhodně apparátu (obr. 92.), jak byl upraven k demonstrování zákona Mariotte-ova**), s dlouhou a širokou skle-

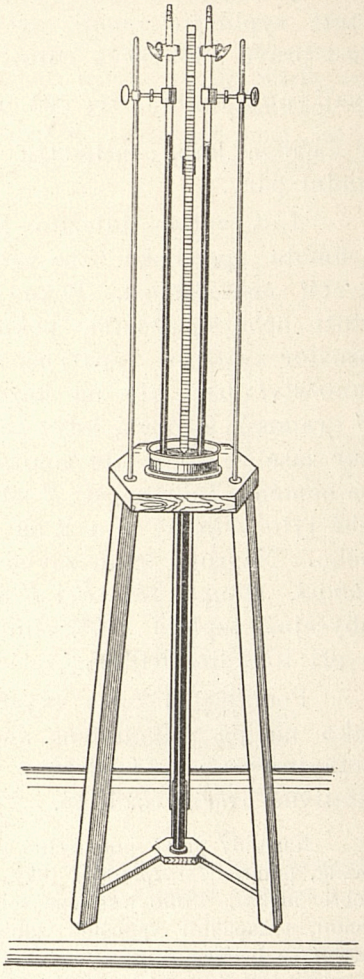
---

* K pokusu tomuto hodí se dobře váhy demonstrační, popsané v Mechanice (1901), pag. 231, obr. 125., na nichž změnu rovnovážné polohy lze i z daleka sledovati.

**) Mechanika, pag. 530, 1901.

něnou trubicí, nahoře v prostrannou nádobu se rozšiřující, k níž náleží několik trubic, 1 *m* dlouhých, 1 *cm* v průměru, jež jsou na jednom konci otevřené, na druhém pak mají dobře zabroušené kohouty. Ona široká trubice a částečně i hořejší její nádoba naplní se rtutí.

Otevrouce kohout vnoříme jednu z trubic (č. 1.) do rtuti; vzduch uniká; když rtuť jest již nad kohoutem, uzavřeme trubici a vytáhneme; s počátku rtuť vystupuje, později na určité výši stane, a nad rtutí se utvoří vakuum Torricelliho. Trubici pak na stativu upevníme; máme improvisovaný barometr. Opakujeme pokus druhou trubicí (č. 2.) a opět upevníme na stativu; rtuť vystoupí do výše stejné. Na to nalejeme do prostoru nad kohoutem něco vyvařené vody, kterou pak z části, opatrně kohout otevrouce a hned zase zavrouce, vpustíme do vakua. Voda se ustálí v malém sloupečku na rtuti; zároveň se však prostor dříve prázdný naplní parami vodními v takovém množství, jaké prostor ten vůbec může obsáhnouti. Pravíme pak, že jest parami *nasycen, saturován* *) a nazýváme páry samé též *nasycené, saturované* **).



Obr. 92.
Jak se demonstruje napětí nasycených par.

*) lat. saturare, nasytiti, naplniti.

**) Logicky měli bychom páry zváti nasycujícími, saturujícími, jak se v nomenklatuře francouzské vskutku říká (la vapeur saturante). U nás však se pojmenování »nasycená pára« (dle německého gesättigter Dampf) již ujalo, snad proto, že jest kratší.

Že prostor, před tím prázdný, jest vskutku naplněn parami vodními, toho důkazem jest klesnutí hladiny rtuťové v trubici 2. o výšku E *cm* (obr. 92.). Páry vodní, prostor nade rtutí vyplňující, mají určité *napětí* (expansi), jehož měrou jest právě sloupeček rtuťový výšky E *cm* *). Při tomto napětí mají ony vodní páry též určitou hmotu specifickou $S \frac{g}{cm^3}$; v každém kub. centimetru prostoru jest obsaženo S grammů vodní páry.

Jest velmi důležito konstatovati, že napětí E a tudíž i hmota specifická S se nemění, když prostor nade rtutí se zvětší neb zmenší. Pokus lze provésti vnořením trubice do rtuti nebo vytažením, pokud délka stačí, ze rtuti. Když se prostor zvětšuje, vypaří se ze zásoby vodního sloupečku nové množství par, ale na každý cm^3 jich připadá totéž množství S grammů; naopak, když se prostor zmenšuje, promění se část par zase ve vodu, ale množství par S na každý cm^3 připadající se nemění. Také napětí E zůstává nezměněno **). Nezávisí tudíž obě tyto veličiny E a S na *velikosti* prostoru parami nasyceného. Naproti tomu závisí podstatně na *teplotě* t. Když tato *stoupá*, stoupá též E i S a to vždy rychleji a rychleji. Při obyčejné teplotě (20°) činí E jen 1·7 *cm*, při 50° již 9·2 *cm*, a při 100° již 76·0 *cm*.

Podobně můžeme experimentovati též jinými kapalinami, jako na př. alkoholem aethylnatým, sirouhlíkem, aetherem aethylnatým a j. Obdržíme výsledky kvalitativně stejné, kvantitativně ovšem rozdílné.

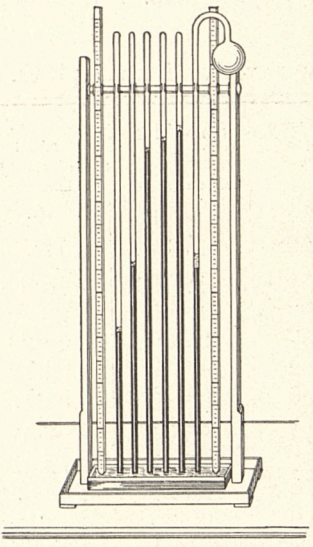
Kapaliny právě jmenované nelze dobře vpouštěti shora kohoutem do vakua, poněvadž rozpouštějí tuky, jimiž kohout bývá natřen, a kohout pak dobře nedrží. Proto jest lépe voliti trubici na jednom konci úplně zatavenou, a kapalinu vpouštěti zdola. Jde-li jen o experiment přednáškový, naplní se trubice rtutí, a na konci doplní se malým množstvím příslušné kapaliny. Pak se trubice palcem uzavře, obrátí a vsadí do rtuti; kapalina vystoupí nade rtuť, a když se palec odtáhne a rtuť klesne, vypaří se a naplní svými parami prostor Torricelliho. Při tomto způsobu experimentování

---

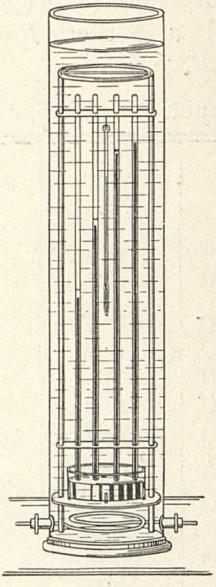
*) Přísně vzato s odečtením $\frac{1}{13{\cdot}6}$ výšky sloupečku vodního, a redukovaný na normální teplotu rtuti, totiž nullovou, podobně jako při odečtení barometrickém.

**) Nesmí ovšem v prostoru býti obsaženo nějaké, byť i malé, množství vzduchu, také nutno čekati, až se pokaždé teplota s okolím vyrovná. Pokus pro účely přednášek provede se výhodněji trubicí, která obsahuje páry sirouhlíkové, poněvadž zde napětí par jest větší, tak že se jeví zřetelněji.

nelze ovšem zabrániti, aby také něco vzduchu — jenž byl v kapalině absorbován, anebo zůstal na stěnách trubice v malých bublinkách — nevnikl do vakua. Jde-li tedy o výsledky přesnější, naplňují se především trubice rtutí za současného evakuování, což jest pohodlné a bezpečné *). Potom se trubice nahne a vloží dolejškem do vany rtuťové, a příslušná kapalina se v malém množství do rtuti *předestilluje*, ovšem tak, aby páry této kapaliny, jež se v lázni vodní zahřívá, vzduch úplně vypudily. Sbírka trubic takto plněných, při nichž jedna obsahuje též vakuum barometrické, další pak na př. vodu, alkohol aethylnatý, sirouhlík, aether aethylnatý, jež jsou všechny ve společné nádobě se rtutí (obr. 93.), hodí se velmi dobře



Obr. 93.
Jak se ukazuje napětí nasycených par při teplotě obyčejné.



Obr. 94.
Jak se ukazuje, že napětí nasycených par stoupá s teplotou.

k experimentování i kvantitativnému a tvoří cennou část sbírek fysikálních. Jedna z nich, naplněná parami sirouhlíku, jest nahoře zpět ohnutá a rozšiřuje se v kouli. Když se pod tuto podloží porculánová miska se sněhem nebo mrazivou směsí, ukáže se napětí pár této nízké teplotě příslušné. Na stativu jsou umístěna též měřítka a po případě i teploměry, k pozorování kvantitativnému, jak pro účely přednášek úplně stačí.

Aby se názorně (pokusem přednáškovým) ukázalo, jak napětí nasycených par s teplotou stoupá, vloží se řada trubic, způsobem právě popsaným naplněných, na př. pro vakuum,

*) Lépe než vyvařování; viz Mechaniku, pag. 511, 1901.

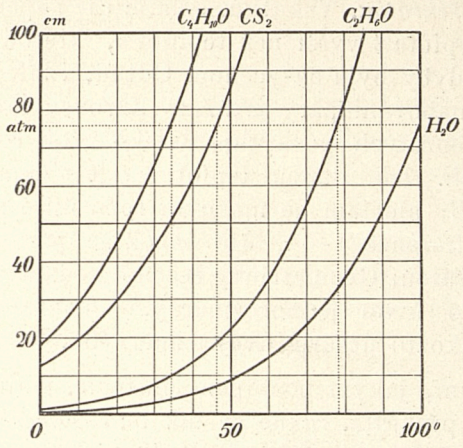
alkohol aethylnatý, sirouhlík a aether aethylnatý do lázně vodní ve vysoké válcovité a prostranné nádobě skleněné (obr. 94.), která má dole dvojí tubulus; do tohoto je zasazena spirálovitě stočená trubice mosazná, kterou se prohání vodní pára z vody v kotlíku se vařící. Tím se lázeň vodní ponenáhlu zahřívá. Pozoruje se na teploměru, jak stoupá teplota a zároveň jak stoupají difference E, jimiž se měří napětí jednotlivých nasycených par*). Číselně ukazuje toto stoupání pro kapaliny právě jmenované tabulka, obsahující výsledky, jež obdrželi pro vodu *Regnault* (a přepočetl *Wiebe* na teploměr vodíkový), pro alkohol a aether *Ramsay* a *Young*, pro benzol a sirouhlík *Regnault*.

Napětí (E *cm*) par nasycených v závislosti na teplotě.

t C	Voda H_2O	Alkohol aethylnatý C_2H_6O	Benzol C_6H_6	Sirouhlík CS_2	Aether aethylnatý $C_4H_{10}O$
— 20	0·096	0·534	0·579	4·730	6·299
— 10	0·216	0·647	1·292	7·944	11·181
0	0·458	1·224	2·531	12·791	18·490
10	0·92	2·38	4·53	19·85	29·18
20	1·74	4·40	7·57	29·80	44·24
30	3·16	7·81	12·02	43·46	64·79
40	5·50	13·34	18·36	61·75	92·12
50	9·22	21·98	27·14	85·71	127·61
60	14·92	35·02	39·01	116·45	172·81
70	23·38	54·09	54·74	155·21	229·39
80	35·55	81·19	75·19	203·25	299·14
90	52·60	118·65	101·28	261·91	383·97
100	76·00	169·2	134·01	332·52	485·90
110	107·54	236·0	174·41	416·4	607·04
120	149·13	322·3	223·54	514·9	749·57
130	203·03	432·0	282·44	629·2	915·74
140	271·76	566·6	352·07	760·4	1107·82
150	358·12	732·6	433·37	909·6	1328·1
160	465·16	936·6	527·14		1578·8
170	596·17	1185·6	634·07		1862·2
180	754·64	1476·3			2180·4
190	944·27	1817·8			2535·5
200	1168·90	2216·4			

*) V differencích těchto vyloučí se vnější tlak sloupce vodního, který způsobuje, že rtuť ve všech trubicích vystoupí výše v oné lázni vodní než ve vzduchu. Je-li výška nádoby asi 1 *m*, činí toto stoupnutí $\frac{1}{10}$ atmosféry, tedy asi $7\frac{1}{2}$ *cm*.

Na základě této tabulky jest v mezích $0^0 \ldots 100^0$ proveden *)



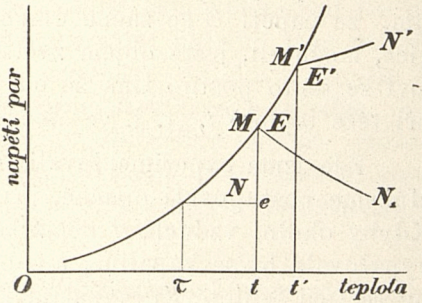
Obr. 95.

Napětí nasycených par vody, alkoholu, sirouhlíku a aetheru v *cm* sloupce rtuťového 0°.

diagramm v obr. 95., z něhož ještě lépe jest patrno, jak napětí E roste s teplotou t urychleně.

§ 96. O parách přehřátých.

Křivky, v diagrammu 95. obsažené, jimiž se pro rozmanité kapaliny vyjadřuje napětí E nasycených par v závislosti na teplotě t, mají všechny celkově stejný ráz, lišíce se hlavně svou polohou v poli temperaturním. Každý bod M neb M' takové křivky (obr. 96.) znázorňuje určitý stav páry nasycené, stanovený jednoznačně souřadnicemi (t, E) nebo (t', E'). Naproti tomu každý bod N ležící mezi křivkou a osou temperaturní znázorňuje též určitý stav páry, který však



Obr. 96.

Jak lze přejíti od par nasycených k přehřátým a to postupem buď isothermickým, nebo isochorickým.

*) Benzol je v diagrammu vynechán, poněvadž příslušná křivka se při 70° protíná s křivkou alkoholu, čímž diagramm se komplikuje.

je charakterisován tím, že příslušné napětí e jest menší než napětí E, jež by při téže teplotě t měla pára nasycená. Nazýváme páru tu *přehřátou*. Vskutku, soudíc dle napětí e, které pára má, jest její teplota t vyšší než teplota τ, kterou by při témže napětí měla, kdyby byla nasycenou. Odtud, vzhledem ke vztahu $t > \tau$ ono pojmenování páry *přehřáté*. Zároveň jest však patrno, že stav par přehřátých poskytuje daleko větší rozmanitost než par nasycených. Zde danou teplotou t jest stanoveno jediné určité napětí E; ale tam je možným rozmanité napětí e, tudíž i rozmanité difference $t - \tau$, dle čehož se pára jeví býti více neb méně přehřátou. Geometricky řečeno, soustava bodů M dává křivku, jakožto útvar jednorozměrný, soustava bodů N však část roviny, jakožto útvaru dvojrozměrného.

Vizme nyní, jakým postupem můžeme, majíce páry nasycené, obdržeti přehřáté. Stane se tak buď *isothermicky*, při téže teplotě zvětšováním objemu, nebo *isochoricky*, při témže objemu zvyšováním teploty.

Kdybychom při uspořádání pokusu v obr. 92. znázorněného, trubici 2, v níž jsou páry nasycené v kontaktu s kapalinou, ponenáhlu ze rtuti vytahovali a tím objem par zvětšovali, vypařovala by se kapalina dále, a konečně se vypaří poslední kapka; až dotud jsou páry nasycené; napětí E se nemění. Kdybychom však ještě dále objem zvětšovali, mohl by zvětšený objem nové množství par obsáhnouti — ale není již příslušná kapalina v zásobě. Proto nebude již prostor parami nasycen a tudíž i páry nebudou nasycené, nýbrž přehřáté, což se ukáže tím, že napětí E se začne umenšovati až na e, tím více, čím více, možno-li, ještě objem zvětšujeme. V diagrammu (obr. 96.) jeví se tento postup tím, že od bodu M sestupujeme k bodu N při téže teplotě t, t. j. ve směru k ose temperaturní kolmém.

Zde jsme experimentovali při stálé teplotě a měnili objem. Můžeme postupovati opačně, při stálém objemu měniti teplotu. Kdyby okolní vzduch, v němž se trubice 2 nalézá, se zahříval, vypařovala by se kapalina, a napětí páry by stoupalo. Konečně by se (při teplotě t') vypařila kapka poslední; až dotud byly páry nasycené; napětí stoupalo podél křivky od M až k M'. Kdyby však teplota vzduchu dále ještě se zvyšovala, a kdybychom vhodným vnořením trubice do rtuti objem, který pára nasycená v poslední chvíli zaujala, udržovali stálým, ukázalo by se, že napětí páry sice stoupá, ale daleko mírněji. V grafi-

ckém znázornění jevilo by se stoupání od bodu M', jenž teplotě t' a napětí E' přísluší, nikoli dále ještě podél křivky, nýbrž podél přímky $M'N'$; pára, jsouc osamocena, bez kontaktu s kapalinou, rozpínala by se při stoupající teplotě (téměř) rovnoměrně, tak jako plyny dle zákona Gay-Lussac-ova.

Můžeme však oba zde uvedené způsoby kombinovati, můžeme současně objem zvětšovati a teplotu zvyšovati. V grafickém znázornění kombinovaný tento způsob by znamenal přechod od bodu M křivky k nějakému bodu N_1 mezi křivkou a osou temperaturní, a to podél čáry MN_1, jež se blíže určí způsobem, jak se současně obě proměnné veličiny, objem a teplota, měnily.

§ 97. Páry přehřáté v nejširším slova smyslu.

Ve výkladech dosavadních volili jsme za příklad páry látek takových, jež za obyčejných poměrů atmosférických jsou kapalnými, t. j. jichž nasycené páry za těch teplot, kteréž u nás jsou obvyklé, mají napětí menší než jedné atmosféry. Tak tomu jest u vody, alkoholu, benzolu, sirouhlíku, aetheru, zde až do teploty 35°, kteráž u nás jen za mimořádných poměrů meteorologických bývá poněkud překročena.

Můžeme však zkoumati též látky takové, jichž nasycené páry mají za našich obyčejných poměrů atmosférických napětí větší než jedné atmosféry a které tudíž jsou kapalnými jen za poměrů mimořádných. Takovými známými látkami jsou na př. kysličník siřičitý, ammoniak a kysličník uhličitý. Napětí E nasycených par pro látky tyto jsou sestavena v tabulce, jež následuje, a to jednak (jako dříve) dle výšky sloupce rtuťového (cm, 0^0 Hg), jednak též v atmosférách. Ke srovnání jsou připojeny též výsledky platné pro páry aetheru aethylnatého, jak je nalezli Ramsay a Young 1887.

Tabulky Landolt-Börnsteinovy (1905) obsahují o látkách zde jmenovaných pozorování, jež provedli *Faraday* (1845), *Regnault* (1862), *Cailletet* (1878), *Pictet* (1885), *Blümcke* (1888) a o CO_2 zejména *Villard* a *Jarry* (1895) a *Villard* (1897). Ve své Praktické fysice (1905) kombinuje F. Kohlrausch výsledky těchto badatelů v tabulku, která i zde jest přijata; data tam scházející jsou zde grafickou interpolací připojena; mimo to jsou expanse tam v cm (resp. mm) Hg 0^0 udané zde přepočteny na atmosféry, čímž nabýváme čísel přehlednějších.

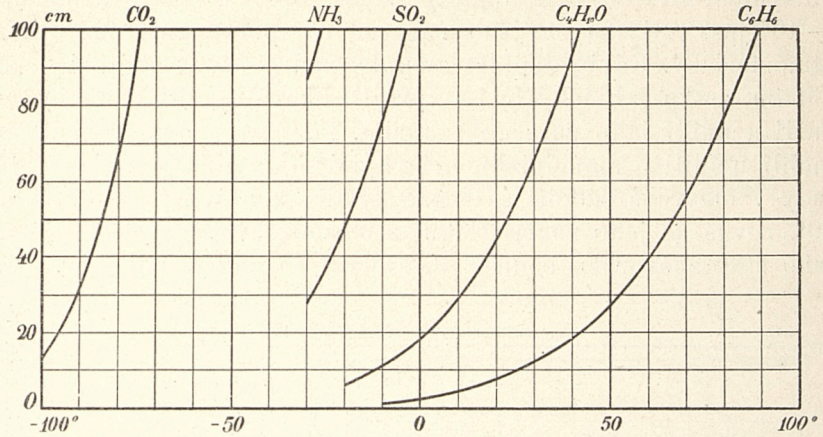
Napětí E (*cm*, *atm*) par nasycených v závislosti na teplotě.

t	Kysličník siřičitý SO_2		Ammoniak NH_3		Kysličník uhličitý CO_2		Aether aethylnatý $(C_2H_5)_2O$	
°C	*cm Hg* 0°	*atm.*	*cm Hg* 0°	*atm.*	*cm Hg* 0°	*atm.*	*cm Hg* 0°	*atm.*
— 100					13	0·17		
— 90					31	0·41		
— 80					67	0·88		
— 70					150	1·97		
— 60					290	3·82		
— 50					517	6·80		
— 40					780	10·26		
— 30	28	0·37	87	1·14	1100	14·50		
— 20	47	0·62	139	1·83	1510	19·90	6·3	0·08
— 10	76	1·00	214	2·82	2020	26·60	11·2	0·15
0	115	1·51	318	4·19	2650	34·9	18·5	0·24
10	179	2·35	457	6·02	3460	45·5	29·2	0·38
20	251	3·30	639	8·41	4200	55·3	44·2	0·58
30	350	4·60	870	11·45	5380	70·8	64·8	0·85
40	470	6·18	1160	15·26			92·1	1·21
							127·6	1·68
60	810	10·91	1950	25·65			172·8	2·27
							229·4	3·02
80	1370	14·32	3080	40·53			299·1	3·94
							384·0	5·05
100	2120	27·90	4660	61·32			485·9	6·39
							607·0	7·99
120	3160	41·58					749·6	9·86
							915·7	12·05
140	4560	60·00					1107·8	14·58

Lépe než tabellárně přehlédneme výsledky v obou diagrammech obr. 97. a obr. 98., jež jsou dle uvedeného číselného materiálu provedeny. Diagramm 97. jest rýsován v témže měřítku jako obr. 95.; z tohoto obrazce jest zde opakována křivka pro aether aethylnatý a připojena křivka pro benzol, jež tam byla vynechána *). Diagramm 98. jest ve smyslu pořadnic 7·6 kráte zmenšen a proveden v atmosférách; ke srovnání s diagrammy předešlými jest připojena křivka pro aether aethylnatý. Jak z diagrammu

*) Na křivku pro ammoniak pozorovací materiál (jdoucí jen do — 30°) v mezích daných nestačí.

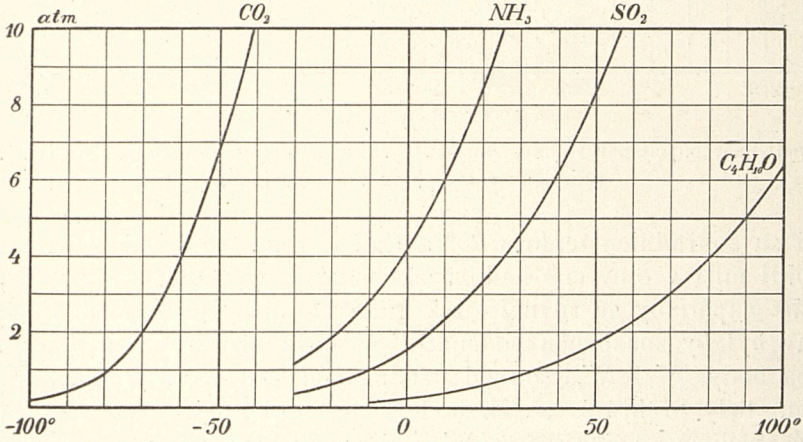
jasně viděti, není v celkovém průběhu křivek rozdílu značného; jenom poloha v poli temperaturním jest u různých látek různá,



Obr. 97.

Napětí nasycených par benzolu, aetheru, kysličníku siřičitého, ammoniaku a kysličníku uhličitého v *cm* sloupce rtuťového 0°.

a právě tím vznikají rozdíly — patrně nikoli podstatné — v tom, zdali látka za našich obyčejných poměrů meteorologických jest

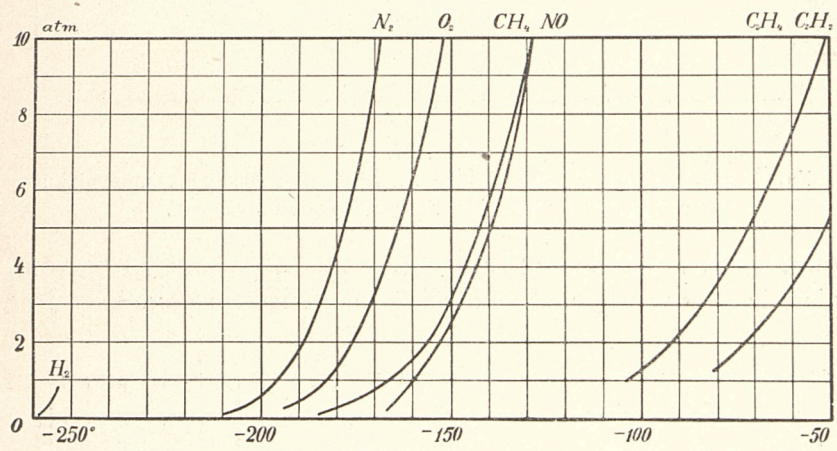


Obr. 98.

Napětí nasycených par aetheru, kysličníku siřičitého, ammoniaku a kysličníku uhličitého v atmosférách.

kapalnou čili nic. Tak na př. kysličník siřičitý jest za poměrů našich plynem; ale z diagrammu jest ihned patrno, že by byl kapa-

linou, kterou bychom v uzavřených lahvičkách mohli chovati, jako chováme aether, alkohol a pod., kdybychom žili v krajinách polárních, kde obvyklé teploty jsou — 40° až — 10°; až do — 10° jest totiž napětí jeho nasycených par menší než tlak atmosférický. Kdyby teplota stoupla nad — 10°, stalo by se větším, zátka lahvičky by se vyrazila, kapalný kysličník by se vařil a unikl jako pára do vzduchu. Podobnou úvahu bychom mohli učiniti o ammoniaku nebo kysličníku uhličitém. Máme-li tedy v otevřené nádobě skleněné kysličník uhličitý při teplotě 20°, rovná se jeho napětí tlaku atmosférickému a jest tudíž jeho stav znázorněn bodem N', kterýž v diagrammu obr. 98.



Obr. 99.

Napětí nasycených par vodíku, dusíku, kyslíku, methanu, kysličníku dusičitého, aethylenu a acetylenu v atmosférách.

má za souřadnice teplotu 20° a tlak 1 atm. Obdobně bychom mohli míti v otevřené nádobě skleněné páry aetherové při 60°, jichž napětí by se rovnalo též tlaku atmosférickému a jichž stav byl by znázorněn bodem N'' o souřadnicích 60° a 1 atm. Oba body, N' i N'', jsou od příslušných křivek vzdáleny, páry jsou tedy přehřáté, avšak bod N' jest daleko více vzdálen od své příslušné křivky než N'', t. j., páry kysličníku uhličitého byly by daleko více přehřátými než páry aetheru.

O parách značně přehřátých platí zákony Boyle-Mariotte-ův a Gay-Lussac-ův, a to tím přesněji, čím více jsou přehřátými, t. j., čím jsou vzdálenější od poměrů přechodních. Zákony tyto jsme odvodili svého času pro plyny dokonalé, jako jsou vodík,

dusík, kyslík, vzduch a j. Seznáváme nyní, proč právě tyto plyny zoveme dokonalými. Můžeme je též pokládati za páry, ale ovšem *velmi* přehřáté, jichž stav za obyčejných poměrů atmosférických bychom též znázornili bodem N příslušného diagrammu; avšak bod tento byl by velice vzdálen od těch křivek, jimiž bylo by znázorněno napětí par nasycených pro ony jmenované látky. V jakých polohách temperaturních tyto křivky se nalézají, jest patrno z diagrammu obr. 99., kterýž obsahuje křivky pro vodík, dusík, kyslík, methan, kysličník dusičitý, aethylen a acetylen a jest rýsován dle tabulek, jež jsou zde připojeny *).

Napětí nasycených par vodíku, dusíku a kyslíku při různých teplotách.

Vodík H_2			Dusík N_2			Kyslík O_2		
t	$cm\ Hg$	$atm.$	t	$cm\ Hg$	$atm.$	t	$cm\ Hg$	$atm.$
— 259	6·0	0·08	— 210	9·0	0·12	— 194	19·8	0·26
— 258	11·4	0·15	— 205	20·6	0·27	— 191	29·8	0·39
— 257	17·2	0·23	— 202	30·8	0·41	— 189	38·0	0·50
— 256	25·0	0·33	— 200	43·5	0·57	— 187	48·4	0·64
— 255	35·0	0·46	— 198	56·6	0·75	— 185	60·8	0·80
— 254	47·0	0·62	— 197	63·5	0·84	— 184	68·0	0·89
— 253	65·0	0·86	— 196	72·0	0·95	— 183	74·8	0·98
			— 195	80	1·05	— 180	100	1·32
			— 190	137	1·80	— 170	247	3·25
			— 185	217	2·86	— 160	474	6·24
			— 180	329	4·33	— 150	834	10·97
			— 170	672	8·84	— 140	1570	20·66
			— 160	1220	16·05	— 130	2520	33·16
			— 150	2000	26·32	— 120	3800	50·00

Tabulka pro vodík, dusík a kyslík obsahuje výsledky, jež obdrželi Travers a Jaquerod (H_2, 1902), Fischer a Alt (N_2, 1902), Estreicher a Olszewski (O_2, 1895), v úpravě, kterou jí dal F. Kohlrausch ve své Prakt. fysice (1905). Výsledky pro methan (Olszewski 1885), kysličník dusičitý (Olszewski 1885), aethylen (Villard 1897) a acetylen (Villard 1895) vyňaty jsou z tabulek Landolt-Börnsteinových (1905). Křivka pro acetylen má téměř touž polohu jako pro kysličník uhličitý.

*) V diagrammu, jenž měl obsahovati především všechny plyny dříve permanentními zvané, pohřešuje se křivka pro kysličník uhelnatý; avšak pozorování pro teploty, při nichž napětí jde pod 10 atm., neexistují. *Wroblewski* pozoroval při nejnižší teplotě — 157·5°, kde napětí jest již 14·22 atm.

Napětí nasycených par methanu, kysličníku dusičitého, aethylenu a acetylenu při různých teplotách.

Methan CH_4		Kysličník dusičitý NO		Aethylen C_2H_4		Acetylen C_2H_2	
t	$atm.$	t	$atm.$	t	$atm.$	t	$atm.$
— 201·5	0·066	— 167·0	0·182	— 104	1·0	— 81	1·25
— 185·8	0·105	— 138·0	5·4	— 85	2·85	— 70	2·22
— 153·8	2·24	— 129·0	10·6	— 80	3·55	— 60	3·55
— 138·5	6·2	— 119·0	20·0	— 60	7·5	— 50	5·3
— 126·8	11·0	— 110·0	31·6	— 40	14·3	— 40	7·7
— 110·6	21·4	— 105·0	41·0	— 30	18·7	— 23·8	13·2
— 105·8	26·3	— 100·9	49·9	0	40·2	0	26·05
— 93·3	40·0	— 97·5	57·8	6	46·1	5·8	30·3
— 85·4	49·0			9·5	49·5	11·5	34·8
				9·9	50·1	15·0	37·9
						20·2	42·8

Diagramm obr. 99. dlužno pokládati za pokračování diagrammu obr. 98. směrem k teplotám nejnižším. Z celkového doplnění dobře vychází, co již bylo podotčeno, že průběh všech křivek jest dosti souhlasný a že se rozeznávají jen svou polohou v poli temperaturním, jsouce v polohách nižších strmější.

Z výkladu dosavadního jest patrno, že se stanoviska vědeckého není zásadního rozdílu mezi parou přehřátou a plynem; nanejvýš mohli bychom předpokládati, nazývajíce páru plynem, že jest značně přehřátou. Obecný způsob mluvy užívá názvu páry pro látky takové, jež za našich obyčejných poměrů atmosférických jsou kapalnými, jako látky, o nichž jsme jednali v § 95., naproti tomu o všech jiných látkách užívá slova plyn. V tom smyslu mluvíme i ve fysice o parách vodních, i když jsou sebe více přehřáté; naproti tomu kysličník siřičitý zoveme vždy plynem, i kdyby byl blízkým kondensaci. Jest patrno, že tomuto způsobu lze činiti výtku nahodilosti a neurčitosti. O jiném kriteriu, dle něhož lze plyny a páry vědecky přesněji od sebe rozlišovati, pojednáme později.

§ 98. O směsi par různých kapalin.

V úvahách dosavadních jsme předpokládali, že se v daném prostoru nalézá pára jenom jediné kapaliny. Můžeme však do prostoru takového dáti ještě kapalinu druhou, jejíž pára se jako druhá komponenta vedle páry kapaliny prvé v prostoru

tom rozšíří. Vzniká pak otázka, jaké napětí a jaké složení bude jeviti směs těchto komponent.

Zde dlužno rozeznávati tři hlavní případy.

1. Obě kapaliny se vespolek nemísí, jsouce vzájemně indifferentní, jako na př. voda a sirouhlík (CS_2), voda a benzol (C_6H_6), voda a tetrachlorid uhlíku (CCl_4). U těchto kapalin shledal *Regnault*, že napětí výsledné se rovná součtu napětí jednotlivých.

Pro účely přednášek objasní se tento případ, když se do barometrické trubice (§ 95.) předestilluje nejprve něco vody a pak sirouhlíku. Nad rtutí usadí se těžší sirouhlík níže a odlišuje se zřetelnou plochou hraničnou od lehčí vody, jež vystoupí výše. Summace napětí pro směs obou par vynikne srovnáváním s oběma trubicemi, jež obsahují jen vodu a jen sirouhlík, velmi dobře. Trubice s touto směsí připojí se tudíž vhodně ke sbírce trubic v obr. 93. Během doby sirouhlík se poněkud zabarví žlutě vyloučenou sírou.

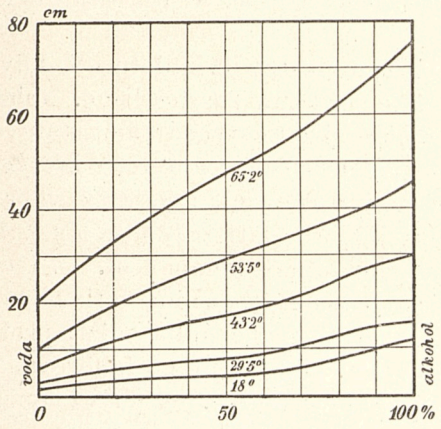
Případ zde vyznačený přichází vlastně již k platnosti, když se napětí nasycených par studuje ve vakuu Torricelli-ho. Neboť toto tak zvané vakuum obsahuje již nasycené páry rtuťové. Vlastně tedy ve vakuu nejsou jen nasycené páry těch kterých kapalin, nýbrž jich směs s parami rtuťovými. Poněvadž se pak rtuť s oněmi kapalinami nemísí, tedy tu platí zákon summační; pozorujeme, přísně vzato, summu dvou komponent. Z těch však za obyčejných poměrů jest jedna komponenta, totiž napětí par rtuťových, tak nepatrná, že proti druhé úplně mizí; proto také mohla ve výkladech dosavadních býti úplně ignorována. Číselně objasňuje tuto věc následující tabulka, jež udává napětí nasycených par rtuťových pro teploty nad 0° až do 850°.

Napětí nasycených par rtuťových při různé teplotě.

t	E	t	E	t	E
^0C	cm	^0C	cm	^0C	cm
0	0·00004	200	1·76	400	154
20	0·00015	220	3·34	450	323
40	0·0006	240	5·7	500	608
60	0·0021	260	9·7	550	1050
80	0·009	280	15·6	600	1690
100	0·028	300	24·4	650	2600
120	0·075	320	37·1	700	3800
140	0·18	340	54·8	750	5500
160	0·42	360	79·1	800	7700
180	0·89	380	111·0	850	10400

Tabulky Landolt-Börnsteinovy obsahují pozorování, jež provedl *Regnault* (1862), *Hertz* (1882), *Ramsay* a *Young* (1886) a j Výsledky jsou vzájemně dosti odchylné. Tak na př. pro teplotu 0° nalézá Regnault 0·002 *cm*, Hertz jen 0·00002 *cm*, podobně pro teploty vysoké na př. 500°, Regnault 652·0 *cm*, Ramsay a Young 543·5 *cm*. Výsledky v tabulce zde uvedené jsou ty, jak je přijímá F. Kohlrausch ve své Prakt. fysice; jsou to výsledky střední, odvozené z pozorování kombinovaných; jsou uvedeny jen na málo míst vzhledem ke značným různostem pozorování jednotlivých.

2. Případ, kdy kapaliny se vespolek vůbec nemísí, jest jako extremní velmi jednoduchý. Může však kapalina jedna mísiti se s druhou, ale jen v množství omezeném, jako na př. aether aethylnatý s vodou. Volme i zde jednoduše případ extremní, kdy totiž jedna kapalina jest druhou nasycena, kdy na př. voda pojala tolik aetheru, mnoho-li vůbec možno, nebo naopak, aether tolik vody, mnoho-li k nasycení třeba. Pak jest napětí výsledné rovno, dle Regnaulta, komponentě větší, při čemž jest jednostejno, zdali jde o vodu nasycenou aetherem nebo aether nasycený vodou. Jiné příklady jsou voda a isobutylalkohol (Konowalow), voda a fenol, voda a anilin, alkohol a toluol (Lehfeldt).



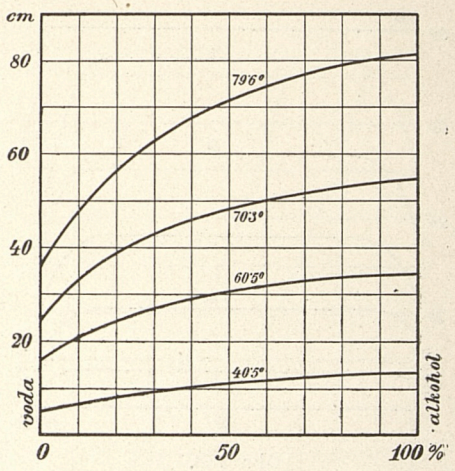
Obr. 100.
Napětí nasycených par pro směs vody a methylalkoholu.

Obtížnější jest úkol vyšetřiti složení, jaké má směs obou par. Poněvadž množství jedné kapaliny, kteréž druhá může obsáhnouti, s teplotou stoupá, dlužno onen úkol studovati v závislosti na teplotě v každém jednotlivém případě zvlášť.

3. Případ nejsložitější jest ten, kdy kapalina jedna se mísí s druhou v poměrech libovolných; neboť zde vystupuje jakožto nový rozhodující faktor vzájemná koncentrace, t. j. procentuální zastoupení x a y jedné a druhé kapaliny ve směsi ($x + y = 1$). Očekávali bychom dle jiných analogií, že napětí výsledné E bude se skládati z napětí jednotlivých E_1 a E_2 dle poměrného zastoupení, že bude veličinou additivní, dle vzorce

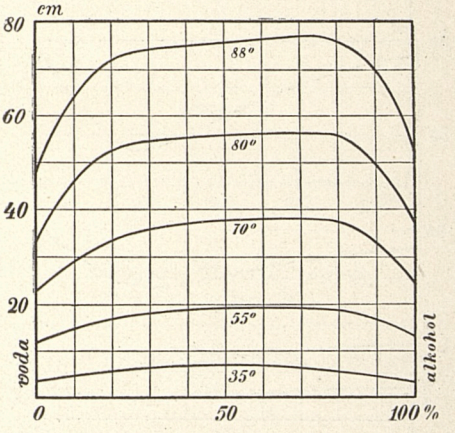
$$E = xE_1 + yE_2.$$

V grafickém znázornění dál by se přechod od E_1 ku E_2 dle přímky. (Analogie viz u slitin, na př. § 74. nebo § 88.) V některých případech jest tomu tak, alespoň přibližně; ve většině případů ukazují se však od tohoto jednoduchého zákona odchylky značné. Otázku tuto studoval podrobně *D. Konowalow**) užívaje methody statické. Výsledky, jichž došel, lze nejlépe přehlédnouti znázorněním grafickým. Příslušné diagrammy ukazují trojí typus; pro každý uvádíme zde jen jediný příklad.



Obr. 101.
Napětí nasycených par pro směs vody a aethylalkoholu.

1. Některé směsi, jako na př. voda a methylalkohol (obr. 100.), řídí se zákonem nahoře vytčeným alespoň přibližně; příslušné křivky, isothermy, mají téměř průběh přímky, která při nižších teplotách zůstává poněkud výše, a při vyšších níže. Směs vody a aethylalkoholu jeví průběh podobný (obr. 101.) alespoň při teplotách nižších; ale při vyšších vystupuje křivka značně nad onu přímku. Také směsi vody s kyselinou octovou a propionovou jeví typus prvý.

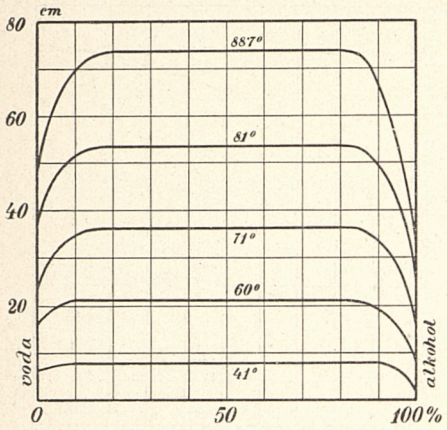


Obr. 102.
Napětí nasycených par pro směs vody a propylalkoholu.

2. Jiné směsi, jako na

*) *Dimitrij Konowalow* (* 1856), nyní professor na universitě Petrohradské. Jeho dissertace doktorská, kterou pracoval ve Strassburku r. 1881, má název: Ueber die Dampfspannung der Flüssigkeitsgemische, Wied. Ann. d. Ph. 14, pag. 34 a 219, 1881.

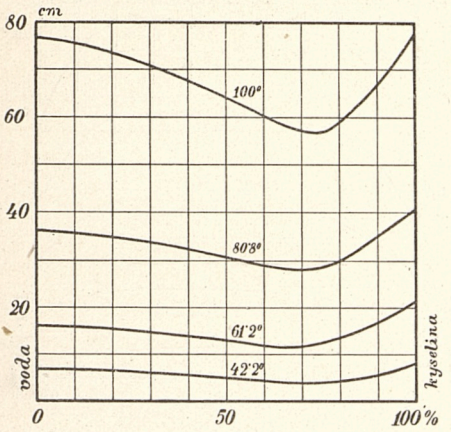
př. voda a propylalkohol (obr. 102.) ukazují křivky, které v celém průběhu leží značně nad onou přímkou, mající pro určitou koncentraci (asi 75% alkoholu) maximum. Podobně chová se směs vody s butylalkoholem, (obr. 103.) u níž ve střední části křivky jest napětí konstantní, jako u směsi vody s aetherem. U směsi vody a kyseliny máselné není maximum tak určité, ale typus je stejný.



Obr. 103.
Napětí nasycených par pro směs vody s butylalkoholem.

3. Konečně jsou směsi, při nichž naopak křivky v celém svém průběhu jsou pod onou přímkou, ukazujíce minimum, jako na př. směs vody s kyselinou mravenčí (obr. 104.) při koncentraci asi 70% kyseliny.

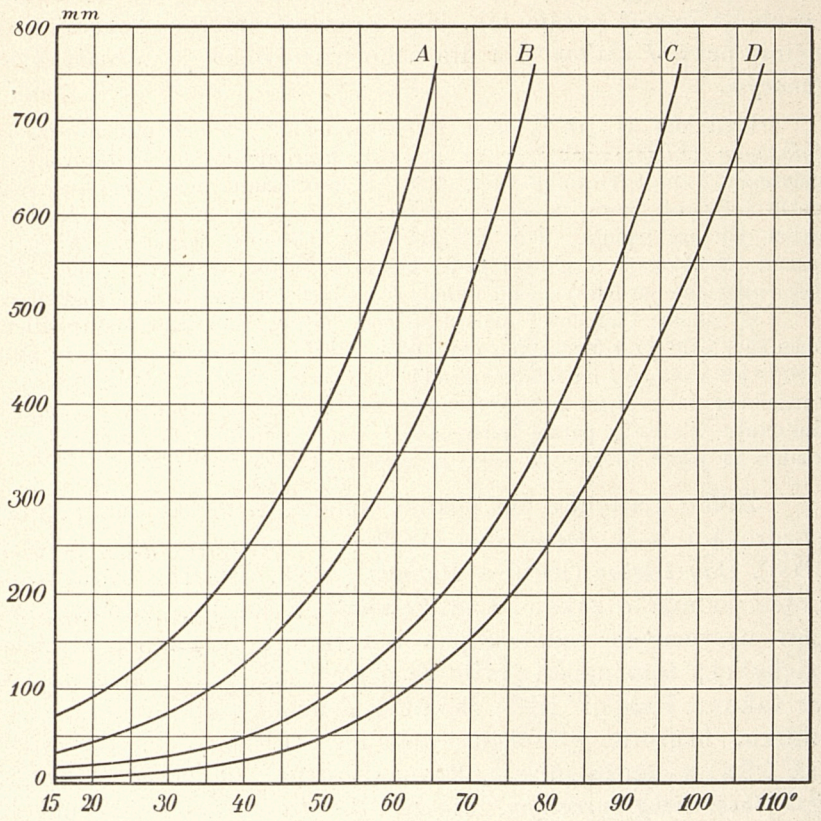
Směs, kteréž přísluší buď maximum nebo minimum napětí, má při teplotě příslušné totéž složení jako její páry.



Obr. 104.
Napětí nasycených par pro směs vody s kyselinou mravenčí.

Diagrammy, jež obsahuje původní práce Konowalowa, jsou rýsovány ve směru pořadnic (napětí) v měřítku nesrozumitelném; výška 760 *mm* sloupce rtuťového jest znázorněna délkou $46\frac{1}{2}$ *mm*. A v tomto zvláštním měřítku, kteréž vzniklo nějakým omylem při reprodukci, přešly nekriticky do všech jiných učebnic. Diagrammy naše jsou dle původních pozorování Konowalowových rýsovány, ale měřítko ve směru pořadnic jest dle centimetrů srozumitelně upraveno.

Doplňkem k diagrammům Konowalowým jest diagramm obr. 105., znázorňující, jak u jednotlivých komponent ke smě-



Obr. 105.
Napětí nasycených par methylalkoholu (*A*), aethylalkoholu (*B*), propylalkoholu (*C*) a butylalkoholu (*D*) v závislosti na teplotě.

sím užitých se napětí nasycených par s teplotou mění. V tomto smyslu druží se k diagrammu obr. 95.

§ 99. Zákon Daltonův.

Případ první, o němž v předešlém odstavci bylo jednáno, můžeme rozšířiti a studovati, jak se páry šíří do prostoru, v němž jest již nějaký plyn, na př. vzduch. Dáme-li do prostoru takového něco kapaliny, vypařuje se méně rychle než do prostoru prázdného; vzduch jest tu mechanickou překážkou. Páry

diffundují znenáhla do vzduchu a to tak dlouho, až prostor jest jimi nasycen; ale napětí par těchto jest takové, jaké by bylo ve vakuu. Ve výsledku není tedy rozdílu žádného; vzduch se chová oproti parám tak, jako prázdný prostor. Poznání toto učinil prvý *J. Dalton**), a dle něho označujeme je *zákonem Daltonovým.*

Před ním již, jak E. Mach podotýká, učinil podobné poznání *H. B. Saussure* (1783); zabývaje se pracemi hygrometrickými pozoroval, že maximální množství vodní páry, které do prostoru plynem již vyplněného může vniknouti, nezávisí ani na povaze tohoto plynu, ani na jeho hustotě, nýbrž jen na teplotě. Tím byl již zákon Daltonův naznačen. Nicméně jasnou, všeobecnou formulaci podal teprve J. Dalton, slovy: . . . and consequently (the particles) arrange themselves just the same as in a void space. O zákonu Daltonově, pokud se týče plynů, a o jeho mathematické formulaci bylo již v Mechanice (pag. 653, 1901) jednáno. Ve směsi různých plynů, jež chemicky na sebe nepůsobí, jest úhrnný tlak směsi roven součtu partiálních tlaků plynů jednotlivých. V nauce o teple hledí se při zákonu Daltonově hlavně k parám nasyceným; páry přehřáté, jak víme, lze pokládati za plyny ve smyslu, jaký již nahoře (§ 96.) byl vyložen.

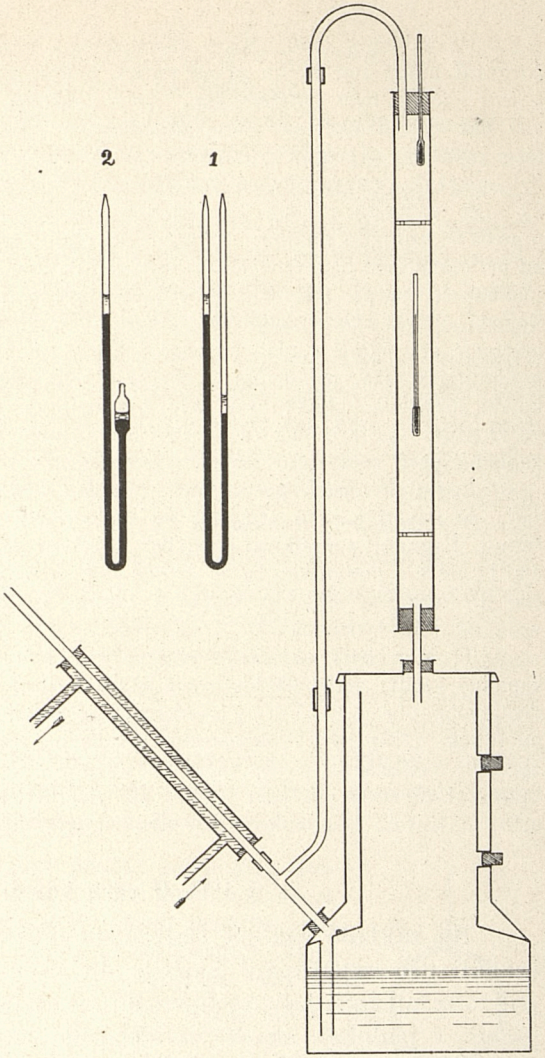
Zákon Daltonův byl pokusy mnohostranně zkoumán. První pozorování činil *Dalton* sám (1802) a po něm *Henry***) (1805 a 1806), *Gay-Lussac* (1815) a *Magnus* (1836). Obšírné a důkladné práce podnikl o zákonu tom *Regnault.* Roku 1845 zkoumal napětí nasycených vodních par v dusíku, a tu již nalezl malé odchylky; toto napětí jevilo se o něco málo (2%) menším než ve vakuu. Později (1862) zkoumal podobně páry aetheru, sirouhlíku, benzolu v suchém vzduchu a nalezl odchylky větší (až 5·8%) v témže smyslu. Regnault soudil, že zákon Daltonův *jest theoreticky správným*, ale že při pozorování rušivě působí skleněné stěny trubice, v níž se ony páry tvoří; tyto stěny, jsouce hygroskopické, kondensují něco těch par, ubírajíce je z prostoru daného, kterýž proto parami úplně nasycen není. Ve vakuu tento vliv stěn nevadí, poněvadž se páry náhradou rychle tvoří. Pozdějšími pracemi (zejména *Wüllnerovými* a *Gro-*

---

*) *John Dalton* (1766—1844), působil jako professor mathematiky a fysiky na New-College a později jako vicepraesident literární a filosofické společnosti (Litterary and Philosophical Society) v Manchestru, odkudž konal mnohé cesty do jiných čelných měst anglických, pořádaje přednášky. Příslušné první pojednání (On the constitution of mixed gases etc. Mem. Manch. Soc.) pochází z roku 1801. Dalton vynikl jako zakladatel theorie atomové. Poznal též nevidomost barev (daltonismus).

**) *Thomas Henry* (1734—1816), byl lékárníkem a vedle Daltona praesidentem oné Společnosti literární a filosofické v Manchestru.

trianovými 1880) objeveny jiné anomalie, ve smyslu jakési přesycenosti par, jichž napětí se za některých okolností (ve vzduchu i ve vakuu) jevilo větším než normální. Až dotud pracováno při málo rozdílných teplotách a tlacích. *Andrews* (1876) zkoumal zákon Daltonův při velkém tlaku a dokázal, že za takových, v jistém smyslu mimořádných poměrů zákon Daltonův neplatí. Tak na př. čistý kysličník uhličitý, při teplotě 7·6° *C*, zkapalní tlakem 42·5 atmosfér. Když se však smíchají dle objemu 3 díly kysličníku uhličitého a 4 díly dusíku, nezkapalní kysličník — při téže teplotě — ani tlakem 284 atmosfér. Ze svých pozorování usoudil Andrews, *že zákon Daltonův pro značně komprimované směsi plynů neplatí.* V novější době provedl četné a pečlivé práce o zákonu Daltonově kníže *B. Golicyn**), zkoumaje páry chloraethylu, aethylaetheru, acetonu a sirouhlíku.



Obr. 106.
Zkouška zákona Daltonova dle methody Golicynovy.

*) *Boris Borisovič Golicyn* (franc. Galitzine), * 1862, pracoval na onom thematu v laboratoři prof. F. Kohlrausche a Wienera ve Strassburku a podal elaborát 1890 jakožto dissertaci doktorskou. Byl později prof. fysiky na univ. v Dorpatu a v Petrohradě. Práce vyšla též ve Wied. Ann. 41, pag. 588 a 770, 1890, odkud je též reprodukován obr. 106. v částečném pozměnění.

Vzhledem k methodické zajímavosti a názornosti jeho způsobu pozorování budiž zde z jeho práce podán referát poněkud obšírnější. Methoda, kteréž užíval, byla differenciální, jsouc založena na té základní myšlence, aby tlak nasycených par dané kapaliny ve vakuu působil proti tlaku par téže kapaliny v prostoru, v němž je též vzduch. Kdyby zákon Daltonův byl správný, vymýtil by se v differenci té tlak nasycených par a zůstal by tlak vzduchu. Tento tlak lze z teploty vzduchu počítati, když jest množství vzduchu známo. Ukáže-li se však, že tlak pozorovaný jest jiný, na př. menší než tlak vypočítaný, jest to důkazem, že zákon Daltonův přesně neplatí, že na př. tlak par ve vzduchu jest poněkud menší než ve vakuu. Golicyn užíval dvou spojitých skleněných nádob, jež na koncích byly zataveny; při jedné z nich (v obr. 106. čís. 1.) byla obě ramena stejná, podlouhlá a úzká, při druhé (v obr. 106. čís. 2.) bylo jedno rameno hruškovitě rozšířeno. Jinak byla vždy v rameni na pravo kapalina a její páry ve vzduchu, na levo pak ve vakuu. Aby vzduch na levo byl odstraněn, byla kapalina před zatavením pečlivě vyvařena, tak že její páry vzduch vypudily.

Podle dřívějších pozorování, zejména Regnaultových, dalo se očekávati, že napětí par ve vzduchu se bude jeviti poněkud menším než ve vakuu. Regnault vysvětloval odchylku účinkem stěn. Jest patrno, že v trubici čís. 1., úzké a podlouhlé, by se účinek stěn musil jeviti značněji, než v trubici čís. 2., kde jest nádobka krátká a značně rozšířená. Také diffuse par do vzduchu jest v trubici čís. 1. znesnadněna, v trubici čís. 2. však snadná.

Trubice byly vkládány do prostoru, kterým proudily páry vařící se kapaliny (vody, aethylalkoholu, methylalkoholu); úpravu pokusu znázorňuje dostatečně obr. 106. Páry, do nichž se přístroje 1. a 2. vkládaly, neunikaly na venek, nýbrž byly kondensovány a kapalina stékala do hlavního reservoiru zpět*). Výsledkem povšechným pozorování Golicynových bylo potvrzení zákona Daltonova pro páry vodní, aethylaetherové i chloraethylové. Účinek stěn ve smyslu Regnaultově osvědčil se zejména u par vodních.

§ 100. O varu kapalin.

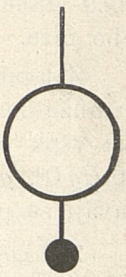
Na základě zákona Daltonova můžeme výsledky, jež jsme seznali pro vypařování kapalin do vakua, přenésti též na případ obyčejnější, kdy vypařování se děje do vzduchu. Kapalina jsouc v nádobě, na př. ve skleněné kádince, vypařuje se na svém volném povrchu, a to při teplotě každé; vypařování trvá tak dlouho, až vzduchový prostor nad kapalinou parami této kapaliny se nasytí. Kdybychom tedy na př. kádinku s aetherem přikryli skleněným zvonem, zastavilo by se další vypařování aetheru, jakmile by páry v prostoru tomto dosáhly napětí, jež při dané teplotě jest největším možným. Je-li však nádoba otevřená, rozptylují se páry aetherové do volné atmosféry a aether vypaří se úplně. Podobně i každá jiná kapalina, vodu vyjímajíc. Vodní páry jsou totiž vždy ve vzduchu; i může se

*) Srovnej úpravu podobnou v přístrojích obr. 7. a 52.

státi, že vzduch jest jimi při dané teplotě nasycen, tak že pak voda na povrchu volném dále se nevypařuje.

Avšak jiný úkaz nastane, když kádinku s vodou zdola zahříváme, na př. plamenem Bunsenova hořáku. K pokusu volíme vhodně kádinku vysokou, průměru menšího. Teplota vody stoupá, a když po nějaké době dostoupí mírné výše, pozorujeme, jak vypařování na povrchu začíná se rozhojňovati, a zároveň, jak na stěnách kádinky a zejména na dně se ukazují malé bublinky vzduchové. Při dalším stoupání teploty počínají bublinky ty odlučovati se ode dna a vystupovati k povrchu vody v množství znenáhla rostoucím; jest slyšeti zvláštní šumot, který přechází ve znění způsobované malými bublinkami páry, kteréž se dole na dně, kde je teplota o něco vyšší, počínají tvořiti a vystupujíce do vyšších, poněkud chladnějších vrstev, zase splaskují, poněvadž se kondensují. Znění toto signalisuje, že var je blízký. Konečně přestává, bublinky páry vystupují až na povrch, tvoří se v množství značném, stávají se většími a způsobují živý, kolotavý pohyb kapaliny na povrchu, odkudž se páry v hojném množství rozptylují do vzduchu. Pravíme, že se voda vaří. Teplota zatím dostoupila určité výše, *bodu varu*, a dále již nestoupá; teplo, jež přivádíme, spotřebuje se ku přeměně skupenství kapalného v plynné; každý gramm vody spotřebuje určité teplo, tak zvané *skupenské*, aby se proměnil v gramm páry *při bodu varu*.

S pokusem tímto spojíme poučný pokus jiný. Připravíme zvláštní plavač (obr. 107.), dutou kouli, jež nahoře má tyčinku a dole je zatížena malou koulí massivní, aby plavala stabilně. Rozměry a hmota tohoto přístroje, který je celý mosazný a niklovaný, jsou voleny tak, aby na vodě obyčejné teploty právě ještě plaval. Když se voda začíná zahřívati, klesá plavač, na důkaz, že voda se stává řidší. Za chvíli se však plavač zase zvedne; neboť bublinky vzduchové, z vody vystupující, zachycují se též na plavači a zvedají ho. Vytáhne-li se z vody, rozptýlí se bublinky a plavač do vody spuštěný klesne až ke dnu. Ale za chvíli se opět zvedne bublinkami vzduchovými, což se opakuje. Při tom lze i dosti značnou roztažnost vody, až do varu zahřáté, pozorovati. V kádince, jež s počátku nebyla plna, jde voda až na kraj.



Obr. 107.
Plavač k pokusu o varu vody.

Bublinky vodní páry, vznikajíce na dně kádinky, překonávají svým napětím tlak na ně působící, který jest z části tlakem hydrostatickým, totiž vodního sloupce v kádince samé, hlavně však tlakem atmosférickým na povrch vody působícím.

Poněvadž obyčejný tlak atmosférický jest takový jako hydrostatický tlak vodního sloupce 10 metrů vysokého, jest patrno, že hlavně ten rozhoduje; proto se o tlaku hydrostatickém vody v nádobě mluvívá jen v případech mimořádných, kdy jest značnější. Pravíme tedy, že var vody nastává, když napětí bublinek parních se rovná tlaku atmosférickému. Tím jest teplota varu určena.

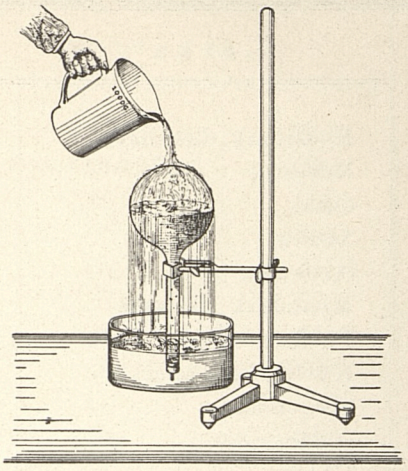
Avšak tlak atmosférický nebývá stejný, tudíž také ne bod varu vody. Je-li tlak normálním (76 *cm Hg* 0°, *g**), zavádíme teplotu varu „ex definitione“ jakožto 100°; jest to teplota identická (mimořádné případy vyjímajíc) s teplotou, kterou mají nasycené vodní páry o napětí jedné atmosféry. Je-li tlak vzduchu menší, nastává var již dříve, je-li větší, později, t. j. zde při teplotě vyšší, tam při teplotě nižší. Jak viděti, můžeme teplotu varu ihned dle tlaku stanoviti, když známe křivku, kterou se udává napětí nasycených par vodních v závislosti na teplotě.

Co tuto uvedeno pro vodu, platí mutatis mutandis pro kapaliny jiné zcela podobně. Obr. 95. udává napětí nasycených par vody, alkoholu, sirouhlíku a aetheru v závislosti na teplotě. Vedeme-li v diagrammu v odlehlosti 76 *cm* přímku rovnoběžně s osou temperaturní, obdržíme průseky, určitým teplotám příslušné, jimiž se udává bod varu. V diagrammu jsou to teploty 100°, 78°, 46°, 34°. Vidíme však jasně, že se v teplotách těchto ihned stane změna, když ona rovnoběžná přímka se vede výše nebo níže, t. j., když se tlak zvýší nebo sníží.

Z úvah těchto vychází, že var kapalin jest úkaz nahodilý, že může nastati při teplotě jakékoli, ovšem v jistých mezích. Jest však pravidlem předpokládati *normální tlak jedné atmosféry* (76 *Hg* 0°, *g**) a pro tento tlak udávati body varu kapalin; tím stávají se pak tyto údaje určitými.

Z diagrammu 97. můžeme ihned udati, že se vaří kysličník siřičitý při — 10°, ammoniak při — 33°, kysličník uhličitý při — 78° (bod sublimační), za tlaku jedné atmosféry. Kdyby však byl tlak dvojnásobný, byla by tato čísla, jak z diagrammu 98. patrno, + 0·6, — 18°, — 70°. Bod varu nějaké kapaliny nemá tudíž žádného absolutního významu. Že se na př. voda může vařiti také při teplotách nízkých, je-li jen malý tlak, lze ukázati buď pomocí vývěvy, anebo pohodlněji pokusem v obr. 108. znázorněným. Do baňky dole kulaté (nikoli ploché), dá se voda (pro účely přednášek zbarvená indigokarminem); baňka se uzavře korkem, který má uprostřed malý otvor, k jehož uzavření je pohotově zátka skleněná. Voda se plamenem Bunsenova hořáku uvede do varu; malým otvorem v korku unikají páry,

jež vypuzují též všechen vzduch. Je-li toho dosaženo, uzavře se otvor onou zátkou skleněnou, plamen se současně zatáhne, baňka se otočí a ponoří hrdlem do vody. V této poloze jsou v baňce nad vodou pouze nasycené páry vodní, jichž tlak normuje var. Vzduch skrze vodu nemůže do baňky vniknouti, ani kdyby snad korek vzduchotěsně neuzavíral. Pokus ukazuje, že voda se vaří stále; zejména, když se na baňku leje chladná voda, nastává velmi prudký var. Ale i když teplota se umenšila na teplotu síně, trvá dále var, když chladíme baňku ledem nebo směsí mrazivou. Přicházíme tak k výsledku zvláštnímu, že voda — za těchto okolností — se vaří tím prudčeji, čím více ji — chladíme.



Obr. 108.
Var vody při nízké teplotě.

Následující tabulka obsahuje bod varu různých kapalin, v pořádku vzestupném, pro normální tlak jedné atmosféry. Změní-li se tlak o 1 *cm Hg* 0°, změní se bod varu okrouhle o 0·4° až 0·6° (u látek [kovů] vroucích při teplotách nad 500° o 0·8° až 1·2°). Přesněji udáno (pro některé známé kapaliny), činí změna 0·37 u methylalkoholu, 0·34 u aethylalkoholu, 0·37 u vody, 0·41 u sirouhlíku, 0·43 u benzolu, 0·51 u anilinu, 0·74 u rtuti, a t. d. (Srovnej § 6. *b*.)

Bod varu ϑ různých látek při tlaku jedné atmosféry.

Látka	Složení	ϑ
Helium	He	— 267
Vodík	H_2	— 253
Dusík	N_2	— 195
Kysličník uhelnatý . . .	CO	— 190
Fluor	F	— 187
Argon	A	— 186
Kyslík	O_2	— 182
Methan	CH_4	— 164

Látka	Složení	ϑ
Kysličník dusičitý . . .	NO	— 154
Krypton	Kr	— 152
Ozon	O_3	— 119
Xenon	X	— 109
Aethylen	C_2H_4	— 105
Kysličník dusnatý . . .	N_2O	— 89
Fosforovodík	PH_3	— 85
Kysličník uhličitý . .	CO_2	— 80
Sirovodík	SH_2	— 61·7
Ammoniak	NH_3	— 38·5
Chlor	Cl_2	— 33·6
Kysličník siřičitý . . .	SO_2	— 10·1
Aether aethylnatý . . .	$C_2H_5 . O . C_2H_5$	34·5
Bromid aethylnatý . . .	$CH_3 . CH_2Br$	38
Jodid methylnatý . . .	CH_3J	43
Sirouhlík	CS_2	46·2
Aceton	$CH_3 . CO . CH_3$	56·7
Octan methylnatý . . .	$C_2H_3O . OCH_3$	57·2
Chloroform	$CHCl_3$	61·2
Methylalkohol	$CH_3 . OH$	65
Jodid aethylnatý	$C_2H_5 . J$	73
Octan aethylnatý	$C_2H_3O . OC_2H_5$	77·1
Aethylalkohol	$C_2H_5 . OH$	78·3
Benzol	C_6H_6	80·3
Voda	OH_2	100·0
Kyselina mravenčí . . .	$HCOOH$	101
Toluol	$C_6H_5 . CH_3$	110·8
Kyselina octová	$CH_3 . COOH$	118
Amylalkohol	$C_2H_6 . C_3H_5OH$	130
Xylol	C_8H_{10}	138·5
Octan amylnatý	$C_2H_3O . OC_5H_{11}$	140
Phenol	$C_6H_5 . OH$	183
Anilin	$C_6H_5 . NH_2$	184·2
Benzol methylnatý . . .	$C_6H_5CO . OCH_3$	199
Nitrobenzol	$C_6H_5 . NO_2$	210
Benzoan aethylnatý . .	$C_6H_5 . CO . O . C_2H_5$	213

Látka	Složení	ϑ
Naphtalin	$C_{10}H_8$	218
Benzoan amylnatý . . .	$C_6H_5COOC_5H_{11}$	260
Glycerin	$C_3H_8O_3$	290
Benzophenon	$C_6H_5 . CO . C_6H_5$	306
Rtuť	Hg	357·3
Kyselina stearová . . .	$C_{18}H_{36}O_2$	370
Síra	S	445
Selen	Se	690
Kadmium	Cd	778
Zinek	Zn	918

Data hojnější jsou obsažena v tabulkách Landolt-Börnsteinových, pag. 255—292; zde vybrány jen kapaliny nejznámější a takové, jichž páry mohou dávati lázně o teplotě konstantní.

§ 101. Přehřáté kapaliny.

Popisujíce v předešlém odstavci var vody líčili jsme úkaz tak, že kapalina i nasycené páry na povrchu do okolí vystupující mají stejnou teplotu tlakem podmíněnou a příslušnou nasyceným parám, jichž napětí se tomuto tlaku rovná. Za obyčejných poměrů možno vše to připustiti. Bublinky páry pojí se při svém vzniku na četné bublinky vzduchu, kterýž jest jednak ve vodě absorbovaný, jednak se drží na stěnách a na dně nádoby. Čím jest těchto bublinek více, tím klidnější jest var; bublinky páry tvoří se v množství hojném a jsou při tom malé. Proto se voda vaří klidněji v nádobkách na př. hliněných se stěnami drsnými, na nichž se bublinky ve větším počtu drží, méně snadno v kovových a nejméně skleněných, jichž stěny jsou hladké. Chceme-li, aby i tu byl var klidný, házíme na dno drobné předměty, jež na svém povrchu mnoho vzduchu zhušťují, drobný písek, kousky uhlí, nejlépe malé odpadky čisté platiny (plíšky nebo drátky); že pak tyto napomáhají klidnému varu jenom vzduchem, který lne k jich povrchu, vysvítá z toho, že platinový drát žíhaný jest bez účinku.

Když úmyslně bublinky vzduchové odloučíme, nastává úkaz nový; var stává se neklidným, prudkým, a kapalina se *přehřeje.*

Úkaz tento lze studovati nejlépe při varu vody v kádinkách skleněných, jež se před tím horkou kyselinou dusičnou nebo sírovou pečlivě vyčistí a pak čistou vodou vypláchnou. Když se do nich potom naleje čistá destillovaná voda, vaří se s počátku dosti klidně, poněvadž voda má vzduch absorbovaný. Když se však vyvařením tento vzduch (z veliké části) vypudí, a když se voda nechá schladnouti a pak opět do varu uvádí, pozoruje se, že bubliny páry ode dna se odtrhují po chvilkách prudce, náhle, a když se zkoumá teplota vody, ukazuje se býti o něco (až 6°) vyšší, nežli tlaku atmosférickému přísluší; pravíme, že voda jest přehřáta.

Dá-li se taková dobře vyvařená voda pod recipient výměvy a nechá-li se mírně ochladiti, ukáže se přehřátí v jiné formě, když se vzduch znenáhla vyčerpává a tlak umenšuje. Voda taková se totiž nevaří, i když by se dle tlaku zbývajícího již vařiti měla, tak že její teplota oproti teplotě varu, tomuto tlaku příslušné, až o 20° může býti vyšší (Dufour).

Přehřátí vody může za zvláštních poměrů býti ještě daleko větší. *De Luc* vyvařil vodu pečlivě v trubičce skleněné a podařilo se mu přehřáti ji až na 130°. *Krebs* přehřál vodu až na 200°. *Grove* vyslovil větu, že by voda, když by byla naprosto čistou (i bez plynů), vůbec do varu se uvésti nedala. („Vodu čistou neviděl nikdo se vařiti.“)

Přehřáti kapalinu podaří se zejména tehda, když jest v malých kapkách v jiné horké kapalině suspendována. *Dufour* pozoroval, že kapky vody, suspendované ve směsi oleje lněného a silice hřebíčkové, i při 178° zůstávají kapalnými.

Pozoruhodný názor pronesl *Tomlinson.* Nikoli bublinky vzduchové usnadňují tvoření se bublinek páry, nýbrž částečky prachové, jež v oněch bublinkách se nalézají. Bublinky vzduchu naprosto čistého jsou neúčinné. Proto by ono čištění skleněné kádinky kyselinou dusičnou nebo sírovou anebo koncentrovaným louhem draselnatým mělo ten smysl, že by se tím veškeré stopy tělísek prachových na skle usazených zničily.

Přehřátí nevztahuje se však na páry. I když se vaří kapalina přehřátá, zůstává teplota par z ní vystupujících taková, jakáž přísluší vnějšímu tlaku danému (*Rudberg* a *Marcet*). Odtud důležité pravidlo, při kontrole bodu varu vkládati teploměr nikoli do vody, nýbrž do vodních par (§ 6.).

§ 102. Stav sféroidální.

Rozežhavíme-li plamenem hořáku Bunsenova mističku na př. měděnou, železnou nebo (nejlépe) platinovou do červeného žáru a spouštíme-li pak, žár plamenem udržujíce, z pipetty na žhavá místa pozvolna kapky vody (nebo alkoholu, aetheru, na mističku železnou nebo platinovou též rtuti), pozorujeme, že kapky dopadnouce nepromění se rychle v páry, jak bychom snad dle vysoké teploty mističky očekávali, nýbrž zůstávají kapkami, spojují se v kapku větší a větší, která je sféricky zaoblená a sploštěná a která ukazuje živý kolotavý pohyb, zejména na krajích, přijímajíc často pěkné hvězdovitě ohraničené formy. Při tom je viděti, že na místech, kde právě kapka spočívá, je mistička chladnější, nejevíc žáru červeného, ale přece zase tak horkou, že její teplota daleko převyšuje teplotu, při níž kapalina se vaří. Odtáhneme li plamen, tak že pak teplota mističky rychle klesá, pozorujeme, že nějakou chvíli kapka ještě ve své podobě a svém pohybu trvá, ale pak náhle vybuchne*), proměníc se prudce v páru — až na malý zbytek kapaliny, který se vypaří volněji.

Úkaz zde popsaný zpozoroval prvý *Eller* **) v roce 1746, důkladněji pak vyšetřoval *Leidenfrost* ***) (o 10 let později); dle něho se často úkaz ten označuje jakožto Leidenfrostův. Z pozdějších velmi četných badatelů, kteří se zajimavým zjevem tím zabývali, budiž zejména uveden *Boutigny* †) (v druhé polovici století 19tého), jenž zavedl pojmenování „stav sféroidální“ a pak ruský fysik (technolog) *Mik. Hesehus* (* 1845), z německých mladších badatelů zejména *Jan Stark* (* 1874).

---

*) Toto vybuchnutí upomíná na možnost, že by explose u parních kotlů mohly někdy též podobně vznikati. Že lze způsobiti experimentem explosi takovou z malého, korkem uzavřeného kotlíku, který se napřed rozežhaví, pak částečně vodou naplní (jež se vytvoří sféroidálně) a nechá ochladnouti, o tom není pochybnosti.

** *Jan Theodor Eller* (1689—1760), tělesný lékař krále Bedřicha Velikého. Pojednání, v němž je první zmínka o zjevu tak zvaném Leidenfrostově, má název: Sur les éléments ou premiers principes des corps (Mém. Berlin 1746).

***) *Jan Leidenfrost* (1715—1794), Med. Dr., byl vojenským lékařem a později professorem fak. lék. na (tehdejší) universitě v Duisburku. Zjev dle něho zvaný popsal v pojednání: De aquae communis nonnullis qualitatibus Tractatus (vyšlo v Duisburku 1756).

†) *P. M. Boutigny* († 1884), lékárník; studie své o stavu sféroidálním popsal v několika pojednáních, jež vyšla v různých letech, čelné z nich v Comptes Rendus v Paříži (21. 1845, 31. a 50. 1850 a 1860, 90. 1880).

Pokus lze rozmanitým způsobem modifikovati a učiniti frappantnějším. Aether, který kapeme na horkou vodu, jeví stav sféroidální. Kapalný kysličník siřičitý, jenž se vaří při 10°, udržuje se ve stavu sféroidálním na rozežhavené platině (Boutigny). Jeho teplota je přes to tak nízká, že kapka vody do něho vpuštěná ihned mrzne. V rozežhaveném tyglíku měděném nebo platinovém lze udržeti směs pevného kysličníku uhličitého s aetherem, při čemž teplota zůstává tak nízkou (kolem —80°), že rtuť, v malém tyglíku měděném do oné směsi vložená, rychle mrzne (Faraday).

Pěkný pokus tento připouští ještě další modifikace. Do rtuti se zapustí a nechá zamrznouti železný drát. Pomocí tohoto lze z tyglíku onu zmrzlou rtuť vytáhnouti; postačí tyglík vložiti na okamžik do vody. Když se pak ona zmrzlá rtuť na drátku vloží přímo do chladné vody, začne po chvíli se taviti — ale tavíc se má teplotu kolem — 40°, tedy značně nižší než jest bod mrazu vody. Proto kapky rtuti tvoříce se mají kolem sebe obal ledový a padajíce zanechávají ve vodě roubíčky ledové za sebou *).

Sféroidální stav vysvětluje se tím, že není přímého kontaktu mezi hladkým žhavým kovem a kapalinou; mezi oběma jest vrstva páry, která kapku nadnáší a která — jako špatný vodič tepla — nepřipouští značnějšího zahřátí kapaliny, jež ostatně též vlastním vypařováním se ochlazuje. Tato vrstva páry jako špatný vodič elektřiny brání také proudu, když se anodou do kapky zapuštěnou zavádí k mističce jakožto kathodě, že neprochází (*Poggendorff*). Není-li přímého doteku kapaliny s mističkou, není též adhaese, a proto vytvoří se kapka kulatě, právě tak, jako na př. kapka rtuti na skle. Živé, vířivé pohyby kapky, zejména na okraji, vznikají především proto, že páry ze spoda kapky proudí na venek; že tyto páry se tvoří, a to dosti rychle, je viděti na tom, že objem kapky se umenšuje. Mimo to jest u kapky také napětí povrchové na dolejší (teplejší) vrstvě menší než na hořejší (chladnější), tak že i proto vzniká přímé proudění kapaliny ze spoda radiálně na venek.

Sféroidální stav jeví se zvláště pěkně u kapek tekutého vzduchu na vodě neb na jiných kapalinách (*Dewar*). Na vodě víří kapky vzduchu velmi živě a způsobují nad sebou oblaky kondensované vodní páry. Ještě živěji víří na povrchu chloridu uhličnatého (CCl_4, tetrachloridu uhlíku), kapalině, jež vře již

*) Viz *B. Kučera*, O užívání pevné kyseliny uhličité při fysikálních demonstracích. Časop. pro pěst. math. a fys. 31, pag. 34, 1902.

při 76°; kapky zde běhají na povrchu způsobujíce značnou kondensaci vodních par, jež táhnou se za nimi jako ohony vlasatic. Na kyselině sírové koncentrované, jež vře teprve při 338°, pohybují se kapky vzduchu volně, nevíříce a nekondensujíce žádných par vodních.

Stav sféroidální lze též obráceně studovati, když se rozežhavená malá koule, na př. platinová, vloží do kapaliny. Uvádí se též, že lze prsty vložiti na několik okamžiků do roztaveného kovu nějakého (olova, bronze, litiny) beze škody; vrstva páry na vlhké ruce chrání před přímým dotekem žhavého kovu.

§ 103. Bod varu roztoků a směsí kapalných.

Bod varu nějaké kapaliny, na př. vody, zvýší se, když se do ní přidá něco látky, jež se v ní rozpouští. Mějmež M grammů rozpustidla, m grammů látky rozpuštěné. Všeobecně zvýší se bod varu tím více, čím jest m větší nebo M menší, tedy dle poměru $\frac{m}{M}$.

Přepočítejme množství m dle známé molekulové váhy μ na gramm-molekuly, jichž počet n jest

$$m : \mu = n.$$

Dále volme pro M *určité množství*, na př. 1000 grammů. Počet n gramm-molekul v tomto množství rozpuštěných stanoví *molekulovou koncentraci* roztoku. Značí-li τ zvýšení bodu varu, pak jest v platnosti zákon

$$\tau = s \,.\, n,$$

t. j. *zvýšení bodu varu jest úměrno molekulové koncentraci roztoku* (Raoult 1886).

Konstanta s, nezávislá na povaze látky rozpuštěné, charakterisuje látku rozpouštějící. Z úvahy o práci osmotické při rozpouštění látek odvodil *van't Hoff* relaci

$$s = 0{\cdot}00198 \frac{T^2}{\sigma},$$

kdež jest $T = 273 + \vartheta$ absolutní teplota bodu varu pro rozpustidlo a σ teplo skupenské vypařování. Dle vzorce tohoto můžeme konstantu s pro některé kapaliny počítati a pak výsledek srov-

návati s hodnotou (s), jak se nalezla skutečným pozorováním. Obdržíme výsledky *) následující:

	ϑ	σ	s	(s)
pro vodu	100·0	539	0·511	0·52
„ benzol	80·3	94·4	2·62	2·7
„ chloroform . .	61·2	58	3·81	3·6
„ alkohol . . .	78·3	202	1·21	1·16
„ aether	34·5	90	2·08	2·1

Souhlas mezi výpočtem s a pozorováním (s) jest dobrý.

Dle toho, kdybychom podobně, jako uvedeno v § 92., v litru vody rozpustili 50 grammů cukru, zvýšil by se bod varu o

$$\tau = 0{\cdot}52 \,.\, 0{\cdot}146 = 0{\cdot}08^{0}.$$

Srovnávajíce účinek rozpuštěných solí, jak se jeví na bod varu a na bod mrazu rozpustidla (§ 92.), poznáváme úplnou analogii. Proto také všechny podrobnosti, jak byly uvedeny o bodu mrazu, zejména o stanovení váhy molekulové, mají platnost i zde. Rovněž i to, co řečeno o dissociaci elektrolytů. Také zde záleží na velmi přesném určení malých temperaturních differencí τ, ke kterémuž cíli *Beckmann* sestrojil zvláštní účelné přístroje.

Zvýšení bodu varu u roztoků souvisí se snížením napětí par. Máme-li rozpustidlo, jehož páry mají napětí e *cm*, a přidáme-li něco látky, jež sama nejeví žádného napětí par, sníží se napětí roztoku o ε *cm*; i jest v platnosti relace

$$\frac{\varepsilon}{e} = \frac{n}{N+n}.$$

Zde znamená N počet gramm-molekul rozpustidla, n počet gramm-molekul látky rozpuštěné. Obě tato čísla vypočítáme způsobem již uvedeným, dělíce váhu absolutní vahou molekulovou. Zákon má platnost jen pro roztoky zředěné. U elektrolytů z důvodů již uvedených ukazují se odchylky. (Raoult 1887.)

Otázku, jak se utváří bod varu u směsi kapalin, kteréž se mísí v poměrech libovolných, dlužno studovati v souvislosti s otázkou, jaké výsledné napětí jeví páry takovéto směsi. Rozeznávali jsme (§ 98.) trojí typus. Napětí výsledné par jest —

*) Srovnej F. Kohlrausch, Prakt. Physik, pag. 184, 1905.

alespoň přibližně — rovno střednímu, nebo jest větší, ukazujíc maximum, nebo menší, ukazujíc minimum. Kapaliny typu prvého nemají při určitém tlaku žádného stálého bodu varu, neboť koncentrace směsi se mění; kapalina většího napětí destillací ponenáhlu přechází a menšího napětí zůstává zpět. U typu druhého existuje konstantní, minimální bod varu, kterýž přísluší té význačné koncentraci, jež má napětí maximální. Když se libovolná směs tohoto typu za konstantního tlaku destilluje, blíží se prvý destillát oné koncentraci význačné, zbytek pak se od ní vzdaluje. Proto, když se prvý destillát opět a opět destilluje, obdrží se směs, kteráž má onu koncentraci význačnou, tudíž bod varu stálý a minimální. Zbývající pak směs oddaluje se od maxima při pokračující destillaci v témže smyslu vždy více, až obdržíme kapalinu, která leží na téže straně maxima jako homogenní směs původně daná. Konečně u typu třetího existuje podobně konstantní, maximální bod varu, odpovídající té význačné koncentraci, která má napětí minimální. Při destillaci takovéto libovolné směsi za stálého tlaku děje se pochod podobný jako u typu druhého, ale v opačném smyslu. Zde nikoli destillát, nýbrž zbytek blíží se ponenáhlu oné význačné koncentraci, která má bod varu maximální. Destillát pak, když se nově a nově destilluje, blíží se kapalině homogenní, ležící na téže straně minima, na které ležela směs původně daná.

Jedná-li se o směsi takových kapalin, které se mísí jen v poměrech omezených, do nasycení, a tvoří vrstvy, jest bod varu stálý a menší než bod varu jednotlivých součástí. U tří kapalin takových bod varu již konstantním není.

§ 104. O methodách, jimiž se určuje napětí par nasycených.

Ve výkladech předcházejících užívali jsme často výsledků, jež pro napětí nasycených par byly zjednány, ale nevykládali jsme obšírněji, jakým způsobem různí badatelé tyto výsledky obdrželi. Vzhledem k tomu budiž zde podán přehled method *), dle nichž bylo pracováno.

*) Tyto methody se tu i tam zovou tonometrické, od řeckého τείνω napínám; vzhledem však k tomu, že slovo τόνος, tón, má význam akustický všeobecně přijatý, nejeví se ono pojmenování ve významu, o který zde jde, vhodným. Methody tonometrické jsou ty, jimiž se měří tón, t. j. určuje se jeho výška. Lepší jest již pojmenování tensimetrické, od latinského tensio napětí; vadí však shoda zvuková se slovem densimetrické, od latinského densus hustý, tudíž methody hustoměrné, což je ovšem význam zcela jiný.

Rozeznáváme hlavní methody tři: Statickou, dynamickou a isothermickou.

1. Při *methodě statické* měříme napětí nasycených par přímo, obyčejně výškou sloupce rtuťového, na rtuť nullstupňovou redukovaného, a to při teplotě, kterou vhodně volíme. Měření samo může se díti dvojím způsobem: buď v souvislosti s tlakem vzduchovým (methoda barometrická), nebo s vyloučením tlaku vzduchového (methoda manometrická). Při způsobu prvním (barometrickém) vpravíme kapalinu do vakua Torricelliho a určíme, o mnoho-li se tlak vzduchu zmenšil. Tímto způsobem bylo napětí nasycených par demonstrováno v § 95., jak při teplotě obyčejné (obr. 92.), tak i při teplotě vyšší (obr. 94.). Úpravy této lze užíti ovšem jenom, pokud napětí par jest menší než tlak vzduchu. Při způsobu druhém (manometrickém) upraví se dvouramenný barometr tak, aby v rameni kratším, kde jinak působí vzduch, byla kapalina. Tato se vyvaří, vzduch se vypudí, a pak se rameno zataví. Zbývá zde tedy jen kapalina a její páry; v lázni různé teploty udává pak sloupec rtuťový přímo tlak páry nasycené. Úprava jest tedy podobna té, o níž bylo psáno v § 99. (Pokusy Golicynovy.) Jde-li o účely vědecké, nutno zaříditi přístroje příslušné tak, aby teplota jak par, tak i sloupců rtuťových se dala dobře stanoviti.

2. Při *methodě dynamické* určujeme bod varu kapaliny, tudíž teplotu, při níž nasycené páry mají napětí rovnající se tlaku vzduchu anebo tlaku libovolně zvětšenému nebo zmenšenému.

Zde při methodě dynamické jest pára v pohybu, tam, při methodě statické, byla v klidu. Přes tento rozdíl vedou obě methody k výsledkům souhlasným, ač-li kapaliny jsou zcela čisté*). Methoda dynamická, čili, jak se též někdy zove, embulliometrická **), vyznačuje se oproti statické větší extensitou. Kapalina nalézá se v kotli, do něhož zasahá teploměr plynový (vodíkový nebo dusíkový); tímto měří se teplota páry, jež při varu uniká a kondensuje se chladnou vodou v kapalinu, která stéká do kotle zpět. Tlak se reguluje vhodným zhuštěním nebo

*) O této otázce veden byl v letech osmdesátých spor; *Kahlbaum* popíral shodu, *Ramsay* a *Young* ji hájili. Shoda výsledků pokládá se dnes za nejcitlivější důkaz o čistotě praeparátů.

**) Slovo, utvořené dílem z latinského bullio -ire, bublati, vříti (slovo onomatopoietické), dílem z řeckého *ἐν-* a *μέτρον*.

zředěním vzduchu a musí ovšem přesně býti manometrem měřen.

Obou uvedených method užíval zejména *Regnault*, jenž také pojmenování statická a dynamická zavedl.

3. Při *methodě isothermické* sleduje se, jak stoupá tlak při kompressi par přehřátých za stálé teploty, a hledí se přesně stanoviti ten tlak, který při postupující kompressi jeví se konečně býti stationárním. To jest znamení, že páry se staly nasycenými; jich napětí není již závislé na objemu, nýbrž jen na teplotě, při níž postupující kompresse se dála. Když se stoupání tlaku a současné umenšování objemu znázorní graficky, obdrží se přibližně (dle zákona Boyle-Mariotte-ova) větev rovnoosé hyperboly, která v blízkosti kondensace se od tvaru hyperbolického začíná vždy více odchylovati, až přejde v přímku rovnoběžnou s osou objemu. Pro páry nasycené určují se tedy touto methodou všechny tři koordináty, teplota, napětí, objem (tudíž ze známého množství páry též objem specifický). Methodou isothermickou pracovali zejména v Anglii Ramsay a Young, v Italii Battelli.

§ 105. Napětí nasycených par vodních.

Významem svým nejdůležitějšími jsou páry vodní. Napětí těchto par určoval s velikou přesností zejména *Regnault*, methodou dílem statickou, dílem dynamickou; prvé užíval pro teploty nižší (od — 32° počínajíc), druhé pro teploty vyšší (do 230°). V intervallu — 20° . . . + 110° pracoval též *Magnus*. V novější době (1892) pokračovali v pracích těchto *Cailletet* a *Colardeau*, *Ramsay* a *Young* a konečně *Battelli*, kteří postoupili k teplotám ještě vyšším (až téměř k tak zvané kritické teplotě 365°). *Battelli* užíval methody isothermické. Pozorování Regnaultova, jež zpracoval v novější době (1881) *Broch* a (1893) *Wiebe*, opravil *Thiesen* a *Scheel*, kteří zejména hodnotu základní, pro teplotu nullovou, přesněji stanovili; konečně bylo nutno přepočísti veškeré výsledky na teploměr plynový (vodíkový) jakožto normální.

Následující tabulky udávají výsledky všech těchto prací. Základní tabulkou jest ta, která napětí nasycených vodních par udává od teploty 0° do 100° a do 120°. K ní se připojuje, směrem k teplotám nižším, tabulka, jež udává toto napětí pro

teploty negativní buď nad ledem nebo nad přechlazenou vodou. Směrem pak k teplotám vyšším připojuje se tabulka, v níž jest napětí udáno v centimetrech nullstupňové rtuti, ale také jest přepočteno na jednotku přehlednější, totiž atmosféru (theoretickou, 76 *cm Hg* 0°, *g**).

Napětí nasycených vodních par nad ledem.

t °	*E* cm	*t* °	*E* cm	*t* °	*E* cm	*t* °	*E* cm
— 40	0·0105	— 30	0·0292	— 20	0·0787	— 10	0·1974
— 39	115	— 29	324	— 19	0868	— 9	2154
— 38	127	— 28	358	— 18	0955	— 8	2347
— 37	141	— 27	397	— 17	1048	— 7	2557
— 36	156	— 26	438	— 16	1148	— 6	2785
— 35	173	— 25	484	— 15	1257	— 5	3032
— 34	193	— 24	534	— 14	1375	— 4	3299
— 33	215	— 23	589	— 13	1506	— 3	3586
— 32	238	— 22	648	— 12	1650	— 2	3894
— 31	264	— 21	714	— 11	1806	— 1	4223
— 30	0·0292	— 20	0·0787	— 10	0·1974	— 0	0·4579

Napětí nasycených vodních par nad (přechlazenou) vodou.

t °	*E* cm	*t* °	*E* cm	*t* °	*E* cm	*t* °	*E* cm
— 20	0·0960	— 15	0·1451	— 10	0·2159	— 5	0·3167
— 19	1044	— 14	1573	— 9	2335	— 4	3413
— 18	1135	— 13	1705	— 8	2521	— 3	3677
— 17	1233	— 12	1846	— 7	2722	— 2	3958
— 16	1338	— 11	1997	— 6	2937	— 1	4258
— 15	1451	— 10	2159	— 5	3167	— 0	0·4579

Napětí nasycených vodních par při teplotách středních.

t °	E cm	t °	E cm	t °	E cm	t °	E cm
0	0·458	30	3·156	60	14·921	90	52·600
1	0·492	31	3·342	61	15·629	91	54·627
2	0·529	32	3·537	62	16·365	92	56·719
3	0·568	33	3·743	63	17·130	93	58·877
4	0·609	34	3·959	64	17·925	94	61·104
5	0·653	35	4·185	65	18·751	95	63·401
6	0·700	36	4·423	66	19·609	96	65·769
7	0·749	37	4·673	67	20·499	97	68·211
8	0·802	38	4·935	68	21·424	98	70·729
9	0·858	39	5·209	69	22·384	99	73·324
10	0·918	40	5·497	70	23·379	100	76·000
11	0·981	41	5·798	71	24·411	101	78·76
12	1·048	42	6·113	72	25·482	102	81·60
13	1·119	43	6·443	73	26·591	103	84·53
14	1·194	44	6·789	74	27·741	104	87·54
15	1·273	45	7·150	75	28·932	105	90·64
16	1·357	46	7·528	76	30·165	106	93·83
17	1·445	47	7·923	77	31·442	107	97·11
18	1·538	48	8·336	78	32·764	108	100·49
19	1·637	49	8·767	79	34·132	109	103·96
20	1·741	50	9·217	80	35·547	110	107·54
21	1·850	51	9·687	81	37·011	111	111·21
22	1·966	52	10·177	82	38·525	112	114·98
23	2·088	53	10·688	83	40·090	113	118·86
24	2·218	54	11·221	84	41·708	114	122·84
25	2·355	55	11·777	85	43·379	115	126·94
26	2·499	56	12·356	86	45·107	116	131·15
27	2·651	57	12·959	87	46·891	117	135·47
28	2·810	58	13·587	88	48·733	118	139·90
29	2·979	59	14·241	89	50·636	119	144·45

Napětí nasycených par vodních při teplotách vysokých.

t	$cm\ Hg\ 0^0$	atm	t	$cm\ Hg\ 0^0$	atm	t	$cm\ Hg\ 0^0$	atm
100	76·0	1·0000	200	1162·5	15·296	300	6762	88·978
110	108·3	1·425	210	1427·6	18·784	310	7750	101·97
120	150·3	1·978	220	1737·9	22·867	320	8834	116·24
130	204·3	2·688	230	2077·8	27·340	330	10022	131·87
140	272·5	3·586	240	2516·7	33·115	340	11383	149·78
150	357·8	4·708	250	2995·1	39·409	350	12692	167·00
160	463·4	6·097	260	3576·1	47·055	360	14187	186·67
170	591·9	7·788	270	4336·8	57·064			
180	749·5	9·862	280	5059·7	66·575			
190	937·9	12·341	290	5866·6	77·193			

Na základě těchto číselných výsledků proveden jest v obr. 109. diagramm, jímž se velmi poučně znázorňuje, jak napětí nasycených vodních par (v atmosférách) v intervallu $100^0 \ldots 340^0$ urychleně stoupá (od 1 do 150 atmosfér). V levé části diagrammu jest toto napětí (v atmosférách) pro intervall $100^0 \ldots 200^0$ ještě znázorněno v rozměru desetkráte větším (od 1 do 15·3 atmosfér).

Výsledky pro vyšší teploty, jež obdrželi jednotliví badatelé, nejsou při nejvyšších teplotách dosti souhlasné. Zde přijaty výsledky, jak je obdržel *A. Battelli* (1892); těmto dána přednost, poněvadž mají největší extensitu jdouce až do 360^0, a jsou též vztahovány na teploměr plynový. V tabulkách Landolt-Börnsteinových pag. 122, 1905 jest přehledně sestaveno, jak se vespolek liší čísla, jež obdrželi *Regnault*, *Ramsay* a *Young*, *Battelli*.

§ 106. Vzorce mathematické pro napětí nasycených par, zejména vodních, v závislosti na teplotě.

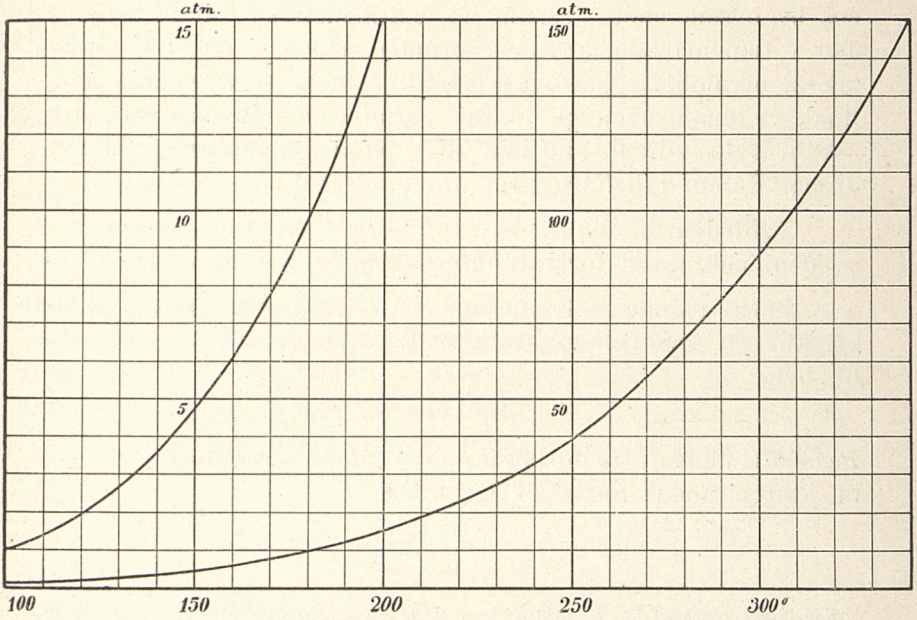
Diagrammy pro napětí nasycených par podávají křivky, v celkovém průběhu dosti souhlasné, jichž typickým obrazem jest křivka v diagrammu obr. 109. pro napětí par vodních. Jest žádoucno, aby každá taková křivka byla též mathematicky vyjádřena, t. j., aby zjednána byla rovnice křivky té v souřadnicích p (napětí) a t (teplota), a to buď ve formě

$$p = f(t),$$

nebo

$$t = F(p).$$

Zjednati rovnice takové jest již proto důležito, aby, když se mají pozorování zpracovati, na místě interpolace grafické nastoupila interpolace početní, což jest možná, když se konstanty rovnice takové methodou nejmenších čtverců z daných pozorování vypočítají.



Obr. 109.
Jak stoupá napětí nasycených par vodních s teplotou.

Hledíme-li však na úkol tento se stanoviska mathematického, jest ihned patrno, že úloha jest velice neurčitou. Jedná se o křivku, která jeví stoupání urychlené. Nejedná se však o křivku v celém jejím rozsahu, nýbrž jen v poměrně malé části, totiž v tom intervallu, ve kterém pozorování jsou obsažena. Avšak v malém rozsahu jeví četné typy křivek souhlas velmi dobrý. Stačí poukázati na známý příklad, že dráhy, v nichž se pohybují vlasatice v okolí perihelia, rovněž tak za elliptické jako za hyperbolické nebo parabolické pokládati lze. Co pak se týče křivek tvaru takového, jako v obr. 109., jeví takový průběh mnohé křivky algebraické a také křivky exponenciální. Úvahou touto stává se pochopitelno, že úkol, závislost napětí nasycených par na teplotě mathematicky vyjádřiti, byl

řešen způsoby velice rozmanitými. Existuje celé množství formulí, kteréž dlužno jen za interpolační pokládati, a kteréž ve skrovném tom intervallu, v němž pozorování jsou obsažena, vespolek dobře souhlasí. Rozdíly, někdy velmi značné, ukázaly by se při extrapolaci, kdyby se příslušné křivky dle formulí rýsovaly přes intervall pozorovací, k teplotám velmi vysokým a velmi nízkým, což by ovšem mělo význam jen mathematický, nikoli fysikální. Jen v tom případě, když má formule taková základ theoretický, tak že by mohla vyjadřovati přírodní zákon, stává se zajímavou; jinak vykonala svou povinnost, jakmile na jejím základě pozorování bylo zpracováno tak, aby mohlo tabellárně býti vyjádřeno. Řešení tabellární jest pro praxi jediné pohodlné.

Vzhledem k tomu, co zde řečeno, omezíme se jenom na uvedení některých formulí interpolačních, jež jsou typické.

První formuli takovou udal již *Dalton* (1801), jenž pokládal křivku pro napětí nasycených par za exponenciální, jejíž rovnice by byla

$$p = p_0 e^{mt}.$$

Regnault ukázal, že formule tato nestačí. Modifikací její byla ta, kterou podal *Roche* (1830), totiž

$$p = p_0 e^{\frac{ax}{b + cx}},$$

kdež jest x buď $= t$, nebo $t - 100$, všeobecně $t - t_0$, tak že p_0 značí tlak při té teplotě t_0, od níž začínáme zvýšení teploty počítati (na př. $t_0 = 100^0$). Při logarithmickém počítání hodí se lépe logarithmy obyčejné než přirozené, tak že by se ve formuli mohlo též hned psáti 10 místo e.

Záhy byly též udány formule algebraické. *Th. Young* (1807) navrhl rovnici

$$p = (a + bt)^m$$

anebo v jiné formě

$$p = \left(\frac{\alpha + t}{\beta}\right)^m.$$

Sem náleží též rovnice, kteréž pro vodní páry užili *Arago* a *Dulong* (1830), totiž

$$p = [1 + 0{\cdot}7153\ (t - 100)]^5,$$

kteráž se osvědčuje spíše pro vyšší teploty než pro nižší.

Mezi algebraické náleží též některé formule z dob novějších. Tak klade *Broch* (1881)

$$p = a\,\frac{b + ct + dt^2 + et^3 + ft^4}{1 + \gamma t},$$

kdež jest

$$\gamma = 0{\cdot}003668.$$

Rovněž náleží sem formule, kteréž užil *A. Jarolímek* (1882),

$$t = a + b\sqrt[4]{p} + \frac{c}{p}$$

a pro páry vodní

$$t = 8 + 97\sqrt[4]{p} - \frac{5}{p}$$

nebo též

$$t = 3 + 100\sqrt[4]{p} - \frac{3}{p}.$$

Prvá z posledních dvou číselných rovnic podává velmi dobré výsledky až do $p = 28$ atm.; druhá se hodí pro vyšší tlaky lépe. A. Jarolímek *) udává též pro páry jiných kapalin číselné formule podobné **). V novější pak době (1906) upravil pro páry vodní následující vzorce číselně, dle badatelů zde jmenovaných:

Tredgold

$$p = \left(\frac{75 + t}{175}\right)^6, \qquad t = 175\sqrt[6]{p} - 75;$$

Coriolis

$$p = \left(\frac{53{\cdot}25 + t}{153{\cdot}25}\right)^{5{\cdot}355}, \qquad t = 153{\cdot}25\,.\,p^{\frac{1}{5{\cdot}355}} - 53{\cdot}25;$$

Dulong

$$p = \left(\frac{39{\cdot}8 + t}{139{\cdot}8}\right)^5, \qquad t = 139{\cdot}8\,.\,\sqrt[5]{p} - 39{\cdot}8;$$

Jarolímek

$$p = \left(\frac{t}{100}\right)^4 - 0{\cdot}7\left(\frac{t}{100} - 1\right), \qquad t = 97\sqrt[4]{p} - \frac{5}{p} + 8$$

a k tomu *Antoine*

$$\log p = 5{\cdot}431 - \frac{1956}{t + 260}, \qquad t = \frac{1956}{5{\cdot}431 - \log p} - 260.$$

---

*) *Antonín Jarolímek* (* 13/2 1835), bratr geometra našeho Vincence Jarolímka, professora na české technice v Praze, vystudoval polytechniku Pražskou a strávil pak většinu let svých v cizině (ve Freiburku, Pešti, Rjece, Hainburku); později působil v Sedlci u Kutné Hory jako vrchní inspektor v rozsáhlé tamější továrně tabákové. Četné jsou jeho práce zejména v oborech technických.

**) Viz podrobnější Zprávy cís. Akad. Vídeňské z roku 1883 a Dingler's polyt. Journ. 252, pag. 393, 1884.

Z formulí těchto pozorováním Regnaultovým nejlépe vyhovuje Jarolímkova *). Zvláštní důležitosti nabyla formule, kterou udal *Biot* (1844), a kteráž se jeví jakožto další rozvinutí formulí logarithmických tím, že $\log p$ se vyjadřuje opět exponenciálně. Formule má totiž tvar

$$\log p = a + b\,\beta^x + c\gamma^x,$$

kdež jest

$$x = t - t_0,$$

podobně jako nahoře u vzorce, který přijal Roche. Formule Biotova stala se tím významnou, že ji *Regnault* při svých fundamentálních pracích položil výpočtům za základ; proto se zove často *Biot-Regnaultova*. *Zeuner* ve své Techn. thermodynamice propočítal pro celou řadu kapalin hodnoty $\log (b\beta^x)$ a $\log (c\gamma^x)$, kteréž klade $= m + nx$. Čísla m, n jakož i a se tam udávají.

Formule Biot-Regnaultova poukazuje sama k podstatnému zjednodušení. Vliv posledního členu $c\gamma^x$ jeví se býti nepatrným. Pro číslo β pak vychází pro různé kapaliny velmi souhlasně

$$\beta = 0{\cdot}9932.$$

Proto v novější době *Bartoli* a *Stracciati* (1890) hleděli veškerá pozorování vystihnouti jednotnou formulí

$$\log p = a + b\ 0{\cdot}9932^t.$$

Za příklad uveďme jen hodnoty pro ty kapaliny, o jichž parách bylo dříve zvlášť jednáno (§ 95.), dle pozorování Regnaultových.

Aethylalkohol	$a = 5{\cdot}39940$	$b = -4{\cdot}29601$
Chloroform	$5{\cdot}01424$	$-3{\cdot}21624$
Sirouhlík	$4{\cdot}97152$	$-2{\cdot}86549$
Aether	$5{\cdot}15927$	$-2{\cdot}89245.$

Zmínky zasluhuje ještě rovnice, kteráž odvozena byla z úvah theoretických na základě mechanické theorie tepla; její forma jest

$$\log p = a - \frac{b}{T} - c \log T.$$

Vzorec zove se *Rankine-ův* (1866) nebo *Dupré-ův* (1869), též *Dupré-Hertzův* a osvědčuje se též pro celé řady kapalin dobře. Odvozuje se způsobem různým z předpokladu, že spojený zákon Boyle-Mariotte-ův a Gay-Lussac-ův má platnost až i pro páry

*) Zeitschr. des österr. Ingen.- u. Archit.-Vereines 1906, Nro. 46.

nasycené, a že skupenské teplo vypařování jest lineární funkce teploty.

Tento výpočet rozmanitých formulí není ještě úplný, stačí však k illustraci toho, co hned na počátku tohoto odstavce bylo uvedeno. — Pro zvláštní zajímavost uvádíme z nejnovější doby formuli pro páry vodíku *)

$$log\ p = 6{\cdot}2874 - \frac{68{\cdot}02}{T},$$

kdež jest p vyjádřeno v *mm* sloupce *Hg* 0°. Pro $T = 14{\cdot}96$ (absol.), bod tání vodíku, vychází $p = 55$ *mm*.

Připojme na tomto místě výsledky, které v době nejnovější **) obdrželi *Holborn* a *Henning* pro střední a pravé *teplo specifické* vodní páry, při teplotách velmi vysokých. Pro střední teplo specifické, mezi teplotou 100° až Θ, odvodili dvě formou různé rovnice, totiž algebraickou druhého stupně, a exponenciální:

I. $C_{100,\,\Theta} = 0{\cdot}4669 - 0{\cdot}0000168\ \Theta + 0{\cdot}000000044\ \Theta^2$

II. $C_{100,\,\Theta} = 0{\cdot}4544 + 0{\cdot}006925\ .\ 10^{0{\cdot}0007513\ \Theta}$.

Tabellárně jeví se střední a pravé teplo specifické dle formule I. a II. následovně.

Střední a pravé teplo specifické vodní páry.

	Vzorec I.		Vzorec II.	
Θ	$C_{100,\Theta}$	C	$C_{100,\Theta}$	C
[0]°	0·4669	0·469	0·4613	0·460
200	0·4653	0·465	0·4642	0·466
400	0·4672	0·473	0·4682	0·475
600	0·4726	0·491	0·4740	0·491
800	0·4817	0·519	0·4820	0·515
1000	0·4941	0·558	0·4935	0·554
1200	0·5101	0·608	0·5096	0·614
1400	0·5296	0·668	0·5323	0·707
[1600]	0·5527	0·739	0·5646	0·849

*) Zeitschr. f. Instrum.-Kunde 1906, pag. 291.

**) *L. Holborn* u. *F. Henning*, Specifische Wärme von Gasen, Wien-Planck, Ann. d. Ph. 23, pag. 809—845, 1907. Práce vyšla mezi tiskem této knihy, tak že její výsledky nemohly již *na svém místě* býti uvedeny. Podržujeme označení, jehož autoři užívají. Práce byla provedena ve fysikálně technickém ústavu v Charlottenburku.

Formule uvedené jsou jenom interpolační; formule kvadratická dává minimum (při 190°), exponenciální ovšem nikoli. Výsledkům přímého pozorování vyhovují obě v daném temperaturním intervallu stejně dobře.

Vidíme tu opět novou illustraci o podřízeném významu takovýchto rovnic interpolačních, jak o tom na počátku tohoto odstavce bylo jednáno.

§ 107. O hutnotě par; definice základní.

Hmotnou povahu těles pevných a kapalných charakterisujeme jich hmotou specifickou, t. j. hmotou (v grammech), jež jest obsažena v jednotce objemové (kub. centimetru) při dané teplotě (t). Píšeme tedy na př. pro rtuť obyčejné teploty

$$S = 13{\cdot}552 \frac{g}{cm^3}, \quad (18^0).$$

Účinek tlaku ustupuje u těchto těles do pozadí. Avšak u plynů a par vzniká tlakem účinek téhož řádu jako teplotou; proto dlužno specifickou hmotu plynů a par udávati (v týchž jednotkách $\frac{g}{cm^3}$) pro určité *normální poměry* teploty a tlaku. Za takové volíme zpravidla teplotu 0^0 C a tlak *) jedné atmosféry (76 cm Hg 0^0, g^*). V tomto smyslu jest na př. specifická hmota

vzduchu $S = 0{\cdot}0012928 \frac{g}{cm^3}$,

vodíku $S = 0{\cdot}00008985$ „

kysličníku uhličitého $S = 0{\cdot}0019766$ „ .

Jsou-li poměry tepelné a tlakové jiné než normální, lze specifickou hmotu z čísel uvedených počítati dle zákona Boyle-Mariotte-ova a Gay-Lussac-ova. Na př. při vzduchu. Není-li tlak 76 cm, nýbrž b, změní se specifická hmota dle zákona Boyle-Mariotte-ova na

$$0{\cdot}0012928 \cdot \frac{b}{76}.$$

*) Tlak čili váhu sloupce rtuťového dlužno vztahovati na normální intensitu g^* gravitačního pole naší země, t. j. na intensitu v šířce geograf. 45° při hladině moře. Viz Mechaniku, pag. 523, 1901. Konstanta $g^* = 980{\cdot}606 \frac{cm}{sec^2}$.

Není-li teplota 0^0, nýbrž t, přejde dle zákona Gay-Lussacova na

$$0{\cdot}0012928 \frac{1}{1+\gamma t},$$

při čemž jest

$$\gamma = 0{\cdot}00367.$$

Při současné změně máme výraz

$$0{\cdot}0012928 \,.\, \frac{b}{76} \frac{1}{1+\gamma t}$$

jakožto specif. hmotu suchého vzduchu. Pro tento výraz bývají vypočítány tabulky, dle argumentu t a b uspořádané *).

Vedle specifické hmoty jest pro plyny a páry zvláště důležitým pojem *hutnoty* **). Z oněch čísel, za příklad uvedených, můžeme počítati, kolikrát jest za normálních poměrů na př. $1 cm^3$ CO_2 hmotnější než 1 cm^3 vzduchu. Obdržíme

$$\frac{0{\cdot}0019766}{0{\cdot}0012928} = 1{\cdot}5289.$$

Toto číslo jest především přehlednější; udává, že při normálních poměrech 1 cm^3 kysličníku uhličitého váží okrouhle $1\frac{1}{2}$kráte více než 1 cm^3 vzduchu. A poněvadž to, co o jednom cm^3 platí, jest v platnosti též o každém jiném, udává toto číslo, kolikrát jest při normálních poměrech *jakýkoli objem* plynu daného těžší než týž objem vzduchu. Nazýváme číslo to *hutnotou plynu.*

Dle toho jest hutnota vzduchu = 1. Volba vzduchu jakožto plynu, s nímž ostatní srovnáváme, doporučuje se z důvodů fysikálních, poněvadž methody, jimiž hutnotu stanovíme, samy sebou ke vzduchu vedou. Místo vzduchu lze však z důvodů, na př. chemických, voliti plyn jiný. Dříve se brával vodík, poněvadž se váhy atomové vztahovaly na $H = 1$. Dnes se vztahují na kyslík, ale nikoli tak, že by se bral $O = 1$, nýbrž klade se okrouhle $O = 16$, což jest přibližně váha atomová kyslíku vztahovaná na vodík. Tedy indirektně je přece vodík základem,

*) Viz na př. *F. Kohlrausch*, Prakt. fysika, pag. 618, 1905, aneb *Mil. Valouch*, Logar. tabulky, pag. 135.

**) O významu slova hutnoty neb hutnosti viz Mechaniku, pag. 97, 1901. Chemikové naši dávají většinou přednost slovu hutnota (ač zní podobně jako slovo hustota, jehož význam jest však jiný). Viz na př. *K. Preis*, Anorg. chemie, pag. 86, 1902, podobně *J. Horbaczewski*, Anorg. chemie, pag. 24, 1904, ač zase pag. 10 význam slova odchylně vykládá. *B. Raýman* ve své Chemii organické pag. 7, 1895 (a 1896) užívá názvu hutnost.

jenom že nikoli hodnotou $H = 1$, nýbrž takovou, kterou dle čísla $O = 16$ chemicky dlužno stanoviti; to však dosud nelze provésti s přesností takovou, aby nějaké číslo mohlo býti stabilisováno. Nyní se přijímá $H = 1{\cdot}008$.

Připustíme-li, že zákon Boyle-Mariotte-ův a Gay-Lussac-ův pro plyny vůbec jest platným, pak nabývá hutnota na vzduch (nebo kyslík) vztahovaná *významu všeobecnějšího*. Stanovíme-li totiž dle hořejšího pravidla hutnotu pro tlak b a teplotu t, obdržíme pro ony plyny za příklad volené poměr

$$0{\cdot}0019766 \frac{b}{76} \frac{1}{1+\gamma t} : 0{\cdot}0012928 \frac{b}{76} \frac{1}{1+\gamma t} = 1{\cdot}5289,$$

tedy číslo identické jako pro poměry normální. V tomto smyslu udává pak hutnota, kolikrát jakýkoli objem plynu, libovolného napětí i libovolné teploty, váží více než *stejný* objem vzduchu *téhož napětí* a *téže teploty*.

V této modifikaci lze definici hutnoty přenésti též na páry, kteréž při poměrech normálních jako páry vůbec neexistují. Tak na př. páry vodní, teploty 0°, mají, i když jsou nasycené, napětí jen asi $\frac{1}{2}$ *cm*. Mohou však býti vodní páry přehřáté, kteréž na př. při teplotě 20° mají napětí 1 *cm*. Hutnota, kteráž jest 0·625, udává pak, kolikrát jest jakýkoli objem takovéto vodní páry těžší než týž objem vzduchu téže teploty 20° a téhož napětí 1 *cm* (tedy vzduchu značně zředěného). Podobně jest to v platnosti pro páry alkoholu, aetheru, sirouhlíku, benzolu a j.

Někteří autorové nazývají též *hmotu specifickou* nějakého plynu jeho „hutnotou“, totiž vztahovanou na vodu (maxim. hustoty) $= 1$. V tom smyslu pak mluví o hutnotě plynu buď pro vodu $= 1$, nebo vzduch $= 1$, nebo kyslík $= 16$. Pro poměry normální nelze proti tomu ničeho namítati. Ale specif. hmota plynu na vodu (maxim. hustoty) vztahovaná *není hutnotou na tlaku a teplotě nezávislou*, jako hutnota na vzduch neb kyslík vztahovaná. Proto jest lépe oba pojmy od sebe rozlišovati.

§ 108. Přehled method, jimiž se stanoví hutnota par.

Všechny methody, jichž užíváme ke stanovení hutnoty par, určují především *specifickou hmotu* S_1 *páry* a to nikoli pro poměry normální, nýbrž jiné, od obyčejných odchylné, jak se právě pokusem udají, tedy pro nějakou vhodně volenou teplotu

t_1 (C) a příslušný tlak b_1 ($cm\ Hg\ 0^0$) *). Pro tytéž poměry vypočítá se *specifická hmota* σ_1 *suchého vzduchu* dle vzorce

$$\sigma_1 = 0{\cdot}0012928 \frac{b_1}{76} \frac{1}{1+\gamma t_1}$$

$$\gamma = 0{\cdot}00367$$

anebo se vypíše z tabulek.

Z obou čísel S_1 a σ_1 počítá se pak hutnota Δ jednoduše z poměru

$$\Delta = \frac{S_1}{\sigma_1}$$

a tato hutnota má platnost pro poměry teploty a tlaku libovolné.

Methody *jednotlivé* rozeznávají se tedy jenom dle toho, jak se pokusem nalezne specifická hmota S_1. Rozeznáváme hlavní methody tři.

1. Methoda, kterouž udal (1827) *Dumas* **), užívá způsobu pyknometrického (Mechanika, pag. 464, 1901).

2. Methoda, kterouž zavedl (1812) *Gay-Lussac* a zdokonalil (1867) *Hofmann* ***), určuje specifickou hmotu ze hmoty („váhy“) absolutní a objemu (Mechanika, pag. 460, 1901).

3. Methoda, kterouž udal (1878) *V. Meyer* †), stanoví též hmotu („váhu“) absolutní a objem. V principu jest tedy stejná jako předešlá. Rozdíl jest však v tom, že se při methodě Hofmannově měří objem, jaký pára zaujme při vysoké teplotě, při níž jest přehřátou, za tlaku menšího než jest atmosférický; v methodě Meyerově se však určuje aequivalentní objem vzduchu obyčejné teploty, který pára vytlačí, za obyčejného tlaku atmosférického.

Pojednáme nyní o těchto methodách jednotlivě a podrobněji.

---

*) Zřídka bývají pozorování tak přesná, aby se tlak, vyjádřený vahou sloupce rtuťového, musil redukovati na normální intensitu tíže. Index (1) upozorňuje na teplotu a tlak, jež se od obyčejných poměrů odchylují.

**) *Jean Baptiste Dumas* (1800—1884), původně farmaceut v Ženevě, později professor chemie na Sorbonně v Paříži, 1849—1851 ministr orby a obchodu, od roku 1868 stálý tajemník Pařížské akademie.

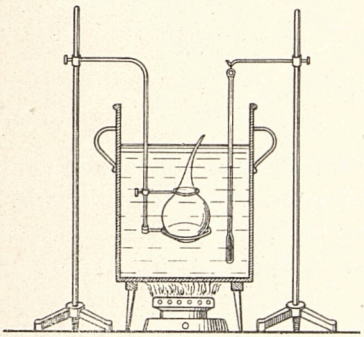
***) *August Vilém Hofmann* (1818—1892), slavný chemik, působil jako professor chemie na univ. v Bonnu a pak na Royal-College of Chemistry v Londýně, konečně od roku 1868 na universitě v Berlíně.

†) *Viktor Meyer* (1848—1897), byl professorem chemie v Zürichu, pak v Göttinkách a od roku 1889 jako nástupce Bunsenův v Heidelberku, kde též zemřel.

§ 109. Methoda Dumasova.

Jak již řečeno, jest methoda Dumasova v podstatě své pyknometrickou. Tímto pyknometrem jest zde skleněný ballonek kapacity 100 až 200 cm^3, dole kulatý *). Před pokusem se velmi pečlivě vyčistí a vysuší. Potom se jeho široká trubice vytáhne plamenem v úzkou. Na to se dá do skříně vah, nechá se vychladnouti a zváží se; jeho váha poznamená se jako tára.

Po této práci přípravné přejde se k naplnění ballonku parou té kapaliny, kterou k pokusu volíme. Aby se něco této kapaliny dostalo do vnitř ballonku, zahříváme jej mírně a ponoříme pak jeho úzkou trubičku do lahvičky s kapalinou; když se ballonek ochlazuje, vniká něco té kapaliny dovnitř. Touto kapalinou se pak ballonek uvnitř oplachuje, aby se jeho stěny omočily, a vloží se do připravené lázně (obr. 110.). Bývá to buď lázeň vodní nebo olejová, dle toho, jak vysoký jest bod varu dané kapaliny; lázeň musí nad tento bod jíti výše nejméně o 20°. Na teploměru do lázně vloženém sleduje se stoupání teploty.



Obr. 110.
Methoda Dumasova.

Když teplota dostoupila žádoucí výše a po delší dobu na této výši byla udržována, odečte se definitivně teploměr (t_1), ballonek se zataví, a současně kohoutek plynový k lázni zatáhne. Zatavení ballonku děje se nejjistěji tak, že se malá z lázně vyčnívající trubička sevře pincettou, pod níž se malým plaménkem zahřívá a (zvolna) vytáhne; vytažený kousek se uschová jakožto náležející k ballonku. Současně jiný pozorovatel odečítá tlakoměr a odečtení redukuje na 0°; tím jest určen tlak (b_1), jemuž pára v okamžiku zatavení ballonku podléhala. Jsou tedy poznamenány veličiny t_1, b_1; k těm se z tabulek vypíše příslušná specif. hmota suchého vzduchu σ_1.

*) nikoli s plochým dnem jak bývají skleněné baňky; neboť ballonek, jak z dalšího jest patrno, musí vydržeti vnější přetlak atmosférický; plochá stěna dolejší mohla by se tlakem tím promáčknouti.

Ballonek se na to z lázně vytáhne a osuší; páry se v něm kondensují v kapalinu; obrátíme-li ballonek, aby tato kapalina přetekla do úzké trubičky, kontrolujeme, zdali byl ballonek dobře zataven; neboť jinak vnikají skrze kapalinu dovnitř malé bublinky vzduchové, jež jest dobře viděti. Když se ballonek ochladil, postaví se do skříně vah, aby teploty se vyrovnaly, zváží se a určí se váha páry M_1 netto, t. j. jak se obdrží, když se váha ballonku prázdného odečte. Teplota ve skříni vah budiž t, tlak vzduchu b, napětí par vodních e; z těchto veličin určí se specif. hmota σ vzduchu, jaký právě ve skříni vah jest *).

Jedná se ještě o naplnění ballonku vodou. K tomu cíli vyvaří se v kádince destillovaná voda, aby se z ní vypudil vzduch, kádinka se vloží do chladné vody, aby se ona vyvařená voda rychleji ochladila, a když její teplota klesla na obyčejnou, ponoří se ballonek trubičkou svou dolů do vody, a trubička se propiluje nebo ulomí; ihned vniká voda velmi prudce do ballonku a naplní jej zcela, když při vypařování se kapaliny vzduch úplně z ballonu byl vypuzen **). Současně odečte se teplota t vody. Ballonek se vytáhne, osuší a zváží; po odečtení táry zbývá váha vody netto m při teplotě t, pro kterou se z tabulek vypíše specifická hmota vody s.

Při tomto vážení má patrně ballonek menší objem než když byl naplněn parou; neboť jeho teplota byla tu t_1, kdežto nyní jest t. Objem jeho se tedy zmenšil v poměru

$$\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_1}.$$

Nutno tudíž váhu m přepočítati na onen větší objem, jaký byl při t_1; korrigovaná váha m_1 jest patrně

$$m_1 = m \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t}.$$

Vzhledem k tomu, že koefficient α roztažnosti objemové skla jest velmi malý, přibližně $\frac{1}{40000}$, lze pohodlněji počítati dle

*) Jak později bude vyloženo, lze σ vypsati z tabulky, když se za argument tlakový vezme $b - \frac{3}{8} e$; napětí par e určí se hygrometricky. Dlužno σ s touže přesností určiti jako váhu páry netto M.

**) K tomu jest žádoucno, aby bylo kapaliny do ballonku větší množství vpraveno, a aby stěny ballonku, jak nahoře předepsáno, byly kapalinou opláchnuty.

vzorce *)

$$m_1 = m\,[1 + \alpha\,(t_1 - t)]$$

čili

$$m_1 = m + m\alpha\,(t_1 - t).$$

Výpočet pyknometrický děje se pak dle vzorce **)

$$S_1 = \frac{M_1}{m_1}\,(s - \sigma) + \sigma$$

a konečná hutnota dle rovnice

$$\Delta = \frac{S_1}{\sigma_1}.$$

§ 110. Methoda Gay-Lussac-Hofmannova.

Malá lahvička se zabroušenou zátkou odváží se nejprve prázdná (tára) a pak s kapalinou (brutto); z toho odečtením se počítá hmota (netto) kapaliny $= M$ (v grammech). Když se tato kapalina promění v páru, značí M též hmotu této páry. Určí-li se tedy ještě její objem V_1 (cm^3), který zaujme při teplotě t_1 a tlaku b_1, jest její hmota specifická

$$S_1 = \frac{M}{V_1}.$$

A když se pro t_1 a b_1 vypočítá ještě specifická hmota suchého vzduchu σ_1, jest hledaná hutnota páry

$$\Delta = \frac{S_1}{\sigma_1}.$$

Proměňování kapaliny v páru a současné stanovení objemu V_1, který tato pára při t_1 a b_1 zaujme, děje se následovně.

Barometrická trubice asi 1 m dlouhá a 1 cm až 1·4 cm v průměru, nahoře zatavená a buď dle objemu (cm^3) kalibrovaná

---

*) který se obdrží, když se provede dělení $(1 + \alpha t_1) : (1 + \alpha t)$, a když se pak zanedbávají členy podílu, v nichž přicházejí mocnosti α^2, α^3 atd.

**) Viz Mechaniku, pag. 470, 1901. Počítání postupné, jak zde jest vyloženo, jest snazší a zajímavější než když se pro Δ odvodí komplikovaná formule. Viz na př. F. Kohlrausch, Prakt. fysika, pag. 83, 1905. Označení tam jest jiné než naše, jež souhlasí s označením při stanovení specif. hmoty vůbec užívaným. F. Kohlrausch pojednává též o případě, kdy vzduch parami se úplně nevypudí, tak že váha M_1 značí váhu směsi par přehřátých a vzduchu. Lépe jest tomuto případu způsobem již naznačeným se vyhnouti.

nebo jen dělením podélným (*mm*) opatřená, naplní se suchou rtutí, nejlépe ve vakuu, t. j. při současném vyčerpávání vzduchu, aby na stěnách nezůstaly bublinky vzduchové *). Na to se trubice ponoří svým otevřeným koncem do pneumatické vany a mírně se nakloní, aby se vakuum Torricelliho ještě nevytvořilo. Pak se ona lahvička s kapalinou podstrčí dole do trubice; lahvička ve rtuti rychle vystupuje. Když dojde až nahoru, pak teprve vztyčuje se zvolna trubice, aby se počalo vakuum tvořiti. Zde dlužno si počínati velmi obezřele. Kapalina, vypařujíc se, vyrazí totiž zátku lahvičky, což nesmí se státi příliš prudce, aby se nárazem nerozbila trubice nebo nevyrazila zpět rtuť. Trubice barometrická vztyčí se konečně kolmo. Prostor nade rtutí jest nyní naplněn nasycenými parami kapaliny.

Aby se páry tyto proměnily v přehřáté, obklopí se trubice pláštěm zahřívacím (obr. 111.), kterým se ženou horké páry vhodné kapaliny. Užívá se vody (100°), anilinu (183°), benzoanu amylnatého (180°) a j. Páry tyto se po straně zhušťují.

Když se teplota ustálila, odčítá se dílec stupnice, až do kterého se snížil meniskus rtuťový. Z toho lze stanoviti objem V_1 páry. Je-li trubice shora dělena na cm^3, odečítá se objem přímo; nutno však míti na paměti, že kalibrace udává správný objem V při teplotě obyčejné, na př. 15°, že však nyní jest teplota značně vyšší, na př. 183°, tak že objem odečtený jest malý; dlužno tedy ze známého koefficientu $\alpha = \frac{1}{40000}$ kubické roztažnosti skla objem ten korrigovati, dle vzorce

$$V_1 = V + V\alpha\,(t_1 - 15^0).$$

Má-li však trubice dělení délkové, na *mm*, zapíše se dílec, až do kterého meniskus sahá, a teprve po pokuse určí se dodatečnou kalibrací (na př. rtutí) až do onoho dílce objem; korrekci temperaturní dlužno ovšem i zde přičiniti.

Ke kontrole teploty t_1 jest dobře zavěsiti vedle trubice ještě teploměr. Co se tlaku b_1 týče, vypočítá se z tlaku barometrického b, když se od něho odečte výška h sloupce rtuťového v trubici, na 0° redukovaná a expanse E par rtuťových, nasycených, při teplotě t_1 dle vzorce

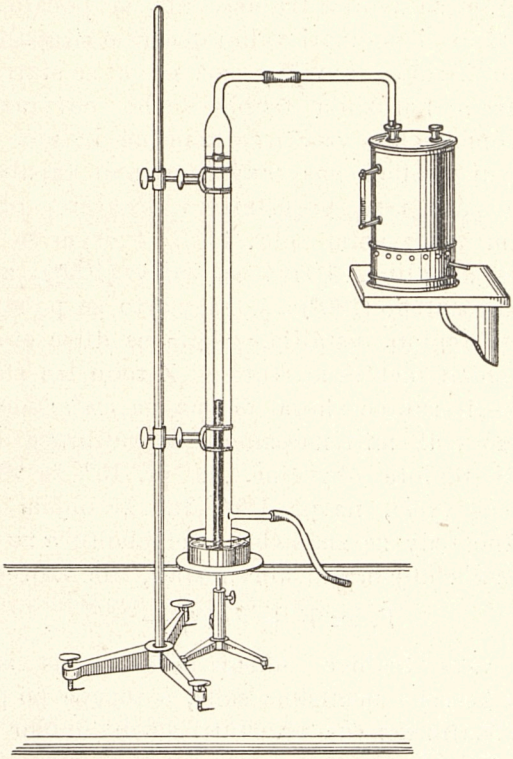
$$b_1 = b - h - E.$$

Methoda, ač v provádění poněkud choulostivá, doporučuje se tím, že páry jsou pod tlakem umenšeným; proto se hodí

*) Viz Mechaniku, pag. 511, 1901.

i pro kapaliny o vyšším bodu varu a zejména pro takové, jež se při varu za tlaku obyčejného rozkládají.

Odčítání polohy, jakou zaujímá v trubici barometrické rtuťový meniskus, bývá stíženo lahvičkou, která na rtuti plove. Proto upravil *Max Reinganum* *) trubici barometrickou tak, že od ní asi 15 *cm* nad otevřeným koncem odvětvil jinou parallelní, kterou nahoře k hlavní připojil; mimo to přidal na hořejším konci skleněný kohout, aby mohl rtuť do této



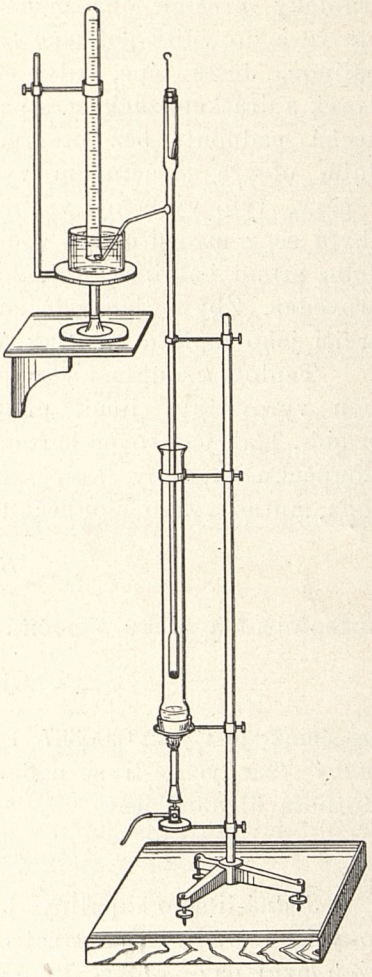
Obr. 111.
Methoda Gay-Lussac-Hofmannova.

dvojité trubice vssáti. Stav rtuťového sloupce odčítá se pak v oné užší parallelní trubičce. Žádá se ovšem, aby kohout i při zahřátí vzduchotěsně držel, podmínka, kteréž nelze tak snadno vyhověti. Jiná obtíž vzniká tím, že páry, jimiž se topí, na stěnách zahřívacího pláště se kondensují a tím odčítání menisku rtuťového v barometrické trubici znesnadňují. Poněkud se tomu odpomůže, když na místě, kde se odčítání děje, stěna pláště plamenem Bunsenovým opatrně se zahřeje, aby se odtud kapalná vrstva rychlým vypařením odstranila a sklo tak očistilo.

*) Berichte der d. physik. Ges. III, pag. 75, 1905.

§ 111. Methoda Meyerova.

Methodou Meyerovou neměří se objem V_1, jaký zaujímá odvážené množství páry při vysoké teplotě t_1 a při tlaku b_1 — jako se děje methodou předešlou — nýbrž měří se místo toho objem V, jaký zaujme při obyčejné teplotě t a tlaku obyčejném b vzduch parou vytlačený. Objem tento V jest jakoby početně redukovaný objem V_1 z teploty vysoké t_1 na teplotu obyčejnou t (tlaky b_1 a b se mnoho nerozeznávají), při čemž je zajímavo, že vysokou teplotu t_1 není vůbec třeba znáti; redukci tu provádí pokus sám. Přístroj potřebný jakož i uspořádání pokusu objasňuje obr. 112. Dlouhá skleněná trubice jest dole vyfouknuta v podlouhlou širší válcovitou nádobu, kapacity asi $\frac{1}{4}$ litru; nahoře pak jest k trubici stranou přitavena úzká, kolenovitě ohnutá trubička, ústící do vany naplněné vodou nebo lépe rtutí. Nad otvor této trubičky lze přešinouti kalibrovanou, nahoře zatavenou, malou mensuru, jež před tím se naplní vodou resp. rtutí a ponoří otevřeným koncem pod povrch kapaliny ve vaně. Konečně jest pod rouru hlavní podstrčen širší skleněný válec, který se dole rozšiřuje v kouli; v této kouli jest kapalina (na př. anilin), jejímiž parami se má topiti.



Obr. 112.

Před pokusem připraví se malá lahvička se skleněnou zátkou, nebo tenkostěnný skleněný ballonek vytažený v úzkou trubičku, odváží se, naplní zcela kapalinou, jejíž páry chceme zkoumati, uzavře se nebo zataví, odváží se znovu a určí tak váha M kapaliny netto.

Pokus začne pak tím, že se kapalina v kouli, na př. anilin, uvede plamenem *) ve var. Páry vystupujíce zahřívají válcovitou nádobu a kondensují se v hořejších vrstvách v kapalinu, která po stěnách stéká zpět. Vzduch v pokusné trubici, jež se nahoře uzavře korkem, uniká úzkou postranní trubičkou v bublinkách, jež prostupují kapalinou ve vaně. Znenáhla počet bublinek se umenšuje, tepelný stav se ustaluje, konečně jest rovnováha, vzduch se dále již neroztahuje. Nyní se přes otvor trubičky přešine ona mensura, korek nahoře se na okamžik otevře a do vnitř pokusné trubice vhodí se ona lahvička s kapalinou. Ještě lépe, když se lahvička již před tím vloží pod korek a drátkem zachytí, a pak jednoduchou manipulací drátkem nechá padnouti bez otevření nádoby. Lahvička, dopadnouc dolů, otevře se účinkem vyšší teploty, kapalina promění se v páry, tyto vytlačují vzduch, který úzkou trubičkou uniká a chytá se v mensuře nad vodou nebo rtutí. Za nějakou krátkou dobu proud bublinek vzduchových slábne, až ustane, pokus jest proveden. Zbývá jen odečísti v mensuře objem vzduchu V a určiti jeho teplotu t a tlak b.

Teplota t souhlasí s teplotou síně, předpokládajíc, že teploty jsou vyrovnány; jinak přijme vzduch teplotu vody, kterou proudí. Tlak jest roven barometrickému, zmenšenému o tlak toho sloupečku kapaliny, který zůstane ještě v mensuře. Je-li tam voda, nutno výšku sloupečku přepočísti na rtuť. Máme pak

$$S = \frac{M}{V}.$$

K teplotě t a tlaku b počítá se specifická hmota σ vzduchu

$$\sigma = 0{\cdot}0012928 \frac{b}{76} \frac{1}{1+\gamma t},$$

při čemž jest $\gamma = 0{\cdot}00367$ nebo $0{\cdot}004$ dle toho, je-li vzduch suchý (zachycuje-li se nade rtutí) nebo vlhký (nad vodou). Hutnota hledaná jest

$$\Delta = \frac{S}{\sigma}.$$

Jedná-li se o kapaliny, jež se vaří až při teplotách velmi vysokých, užívá se místo parní (na př. anilinové) lázně raději kovových lázní, na př. olova, zinku anebo výhně; místo přístroje skleněného béře se porculánový nebo pro velmi vysoké teploty platinový.

*) ještě lépe v lázni pískové; vrstva písku jest v železné misce, která se plamenem zahřívá; var jest tu klidnější a není nebezpečí, že by koule praskla.

§ 112. Jak se stanoví hutnota plynů.

Hutnota plynů stanoví se methodou pyknometrickou zcela podobně jako hutnota par při methodě Dumasově. Pyknometrem bývá zde ballon, nejlépe dvěma kohouty opatřený, z nichž jedním se uzavírá ballon, druhým pak trubička, sahající až na dno ballonu. Ballon se váží prázdný (tára), t. j. naplněný obyčejným vzduchem (jaký jest v síni, kde jsou váhy), o teplotě t a tlaku b, pak naplněný plynem, jehož teplota t_1 a tlak b_1 se poznamená v okamžiku, kdy se ballon uzavře, a konečně naplněný vodou hustoty s. Značí-li M váhu netto plynu, m váhu netto vody, počítá se dle týchž vzorců jako při methodě Dumasově. Teploty t a t_1 bývají tak málo rozdílné, že ke změně objemu ballonového netřeba míti zřetele. Plnění ballonu plynem, je-li dostatečné množství plynu k disposici, děje se jednoduše tak, že se kohoutem ballon uzavírajícím vzduch odssává, druhým pak kohoutem trubičku uzavírajícím nechá vstupovati plyn a to shora, je-li těžší, zdola, je-li lehčí než vzduch. Je-li plynu k disposici málo, dlužno ballonek naplniti rtutí, obrátiti do pneumatické vany a pak známým způsobem nad rtuť nechati vstupovati plyn, kterým se rtuť zase vypudí.

Zde budiž též připomenuta *methoda Bunsenova*, kterou lze srovnávati hutnoty plynů dle doby, za niž při téže teplotě a témž přetlaku stejný objem plynu jednoho a pak druhého proudí malým otvorem. Jsou-li Θ a Θ' tyto doby, Δ a Δ' hutnoty plynů, jest

$$\Delta : \Delta' = \Theta^2 : \Theta'^2.$$

Uspořádání pokusné a podrobnosti jsou uvedeny již v Mechanice, pag. 582, 1901.

§ 113. O vztahu mezi hutnotou plynů a par a vahou molekulovou.

Srovnáme-li hutnotu Δ těch plynů a par, které jsou ve smyslu chemickém látkami *složenými*, s jejich vahou molekulovou μ, shledáme pro obě čísla chod parallelní; hutnota Δ a váha molekulová μ jsou veličiny vespolek úměrné; tu jest v platnosti vztah

$$\frac{\mu}{\Delta} = const.$$

Číselná hodnota konstanty úměrnosti řídí se tím, na který plyn vztahujeme hutnotu Δ a váhu molekulovou μ. Obyčejně vztahuje

se Δ na vzduch $= 1$, a μ na kyslík $O = 16$. Tak obdržíme na př. pro kysličník siřičitý, ammoniak a kysličník uhličitý hodnoty, jak je uvádí tabulka:

	μ	Δ	$\frac{\mu}{\Delta}$
SO_2	64·06	2·2639	28·30
NH_3	17·06	0·590	28·91
CO_2	44·00	1·5289	28·78

Kysličník siřičitý jest tedy hutnější než uhličitý a tento zase hutnější než ammoniak; ale ona úměrnost poučuje zároveň, jaká je toho příčina. Váží-li — za stejných poměrů tepelných a tlakových — týž objem kysličníku siřičitého více než uhličitého, není to proto, že by plyn onen byl „hustší“ tohoto, t. j. že by molekulami byl vyplněn „hustěji“ *), že by jich bylo více, nýbrž příčina leží v molekulách samých, jež jsou více nebo méně hmotné; avšak *počet těchto molekul jest — za stejných poměrů teploty a tlaku — ve stejných objemech plynů týž.* K stejnému důsledku přichází chemie na základě chemických reakcí a vyslovuje onu větu jakožto hypothesu *Avogadrovu* **).

Počítáme-li konstantu úměrnosti pro plyny *jednoduché,* jako kyslík, dusík, helium, kladouce váhu atomovou za molekulovou, obdržíme:

	α	Δ	$\frac{\alpha}{\Delta}$
O	16	1·1053	14·48
N	14·04	0·9673	14·52
He	4	0·137	29·20

U helia souhlasí tudíž konstanta s dřívější, u kyslíku a vodíku jest poloviční. Souhlasu se u těchto plynů docílí, když vezmeme

*) Z toho následuje, že pojmenování »hutnota«, což jest jen modifikace slova hustota, není vhodné. Srovnej, co o tom řečeno v Mechanice, pag. 97, 1901.

**) *Amadeo* hrabě *Avogadro* di Quarenzo e Ceretto (1776—1856), žil v Turině, kdež vystudoval práva a promovoval; jako autodidakt věnoval se vědám přírodním a stal se professorem fysiky na universitě v Turinu. Zákon Avogadrův datuje se z roku 1811.

v počet dvojnásobnou hmotu atomovou, t. j. když předpokládáme, že jsou plyny ty složeny z molekul po dvou atomech (molekul t. zv. elementárních).

Chemie přichází u těchto a jiných plynů k témuž důsledku a to na základě objemových vztahů, jež jsou v platnosti při slučování se plynů jednoduchých.

K orientaci uveďme některé známé příklady.

Jeden objem kyslíku se slučuje se dvěma objemy vodíku na *dva* objemy vodní páry. Tento fakt nebylo by lze vyjádřiti rovnicí

$$O + 2H = OH_2,$$

neboť by vycházel objem *jeden;* ale ovšem lze tak učiniti rovnicí

$$O_2 + 2H_2 = 2OH_2,$$

kterouž vznik *dvou* objemů se ihned vysvětluje.

Jeden objem dusíku slučuje se s třemi objemy vodíku na dva objemy (nikoli jeden) ammoniaku; to souhlasí s rovnicí

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$$

Jeden objem vodíku slučuje se s jedním objemem chloru na *dva* objemy (nikoli jeden) chlorovodíku, což souhlasí s rovnicí

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Nutno tudíž i chlor pokládati za složený z elementárních molekul Cl_2.

U mnohých plynů, jako helia, argonu, neonu, kryptonu, xenonu, obdržíme souhlas na základě vah atomových; tyto plyny jsou tedy složeny z atomů; podobně i páry rtuťové. Za to páry jiné mají molekuly složené i z většího počtu atomů, na př. páry fosforu (P_4), arsenu (As_4) a j., jakož následuje, když pro plyny a páry vůbec akceptujeme relaci

$$\frac{\mu}{\Delta} = const.$$

jakožto *všeobecně platnou.*

Co se číselné konstanty týče, obdržíme ji, když rovnici

$$\frac{\mu}{\Delta} = const.$$

applikujeme na některý plyn jako základní. Dokud se váhy atomové vztahovaly na $H = 1$, býval plynem tím vodík. Za dnešních dob vztahují se váhy atomové na $O = 16$; proto jest nyní plynem tím kyslík. Jeho hutnota, vzhledem ke vzduchu, jest 1·1053. Obdržíme tedy, dosadíce

$$\Delta = 1{\cdot}1053, \quad \mu = 32, \quad const. = 28{\cdot}95.$$

Někdy se vztahuje hutnota Δ — důsledně — nikoli na vzduch, nýbrž též na kyslík, jenom že se (analogicky) klade Δ nikoli jedničkou (jako se μ neklade pro kyslík jedničkou), nýbrž $\Delta = 16$. Pak jest

$$const. = \frac{32}{16} = 2.$$

Někdy se klade pro kyslík $\Delta = 32$, t. j. béře se za jedničku pro hutnoty plyn, který by měl $\frac{1}{32}$ hutnoty kyslíku. Pak jest patrně

$$\mu = \Delta, \quad const. = 1,$$

váhy molekulové ve stavu plynném a hutnoty jsou čísla stejná.

K objasnění všech těchto definic a vztahů slouží následující tabulka. Tato obsahuje pro celou řadu plynů a par především specifickou hmotu $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$ pro poměry normální ($0^0, 76cm\ Hg\ 0^0, g$*). Vedle toho hutnotu Δ a to pro vzduch $= 1$ a pro kyslík $= 16$, konečně váhu molekulovou μ (resp. atomovou) a poměr $\mu : \Delta$, a to vztahovaný na kyslík, poněvadž zde hodnota konstanty, jež by měla býti $= 2$, jednodušeji a jasněji vynikne. U některých plynů vychází $= 1$; to jsou ty, pro které musíme předpokládati konstituci nikoli atomovou, nýbrž molekulovou, v nichž jsou atomy spojeny podvojně.

Číselná data pro S a pro Δ vyňata jsou z Praktické fysiky F. Kohlrauschovy 1905, tabulka 12. *a*); ostatní data jsou autorem počítána.

Na základě rovnice

$$\frac{\mu}{\Delta} = 28{\cdot}95$$

možno Δ již napřed z váhy molekulové μ počítati; hutnota Δ^* takto vypočítaná zove se *theoretickou*. Zpravidla bývá blízce $\Delta^* = \Delta$ čili $\frac{\Delta^*}{\Delta} = 1$. Ale mnohdy se stává, že za vyšších teplot hutnota skutečná Δ jest menší než theoretická Δ^*, tak že jest $\frac{\Delta^*}{\Delta} > 1$. Rozdíl $\frac{\Delta^*}{\Delta} - 1$ vysvětlujeme *dissociací*, t. j. pochodem, při němž molekuly se rozpadávají. Jedná-li se o molekuly ze dvou atomů složené, jako na př. u jodu (J_2), u něhož při 160^0 dissociace začíná a při 1600^0 jest dovršena *), blíží se

*) Podobně u bromu a chloru.

Specifická hmota S a hutnota Δ některých plynů a par.

		S	Δ vzduch $=1$	Δ kyslík $=16$	váha atomová a molekulová	$\frac{\mu}{\Delta}$
Vzduch . .		0·0012928	1·0000	14·476	1·008	1·00
Vodík . . .	H_2	008985	0·0695	1·006	4	2·02
Helium . .	He	0177	0·137	1·98	14·04	1·00
Dusík . .	N_2	12505	0·9673	14·003		
Dusík atm.		12567	0·9721	14·072		
Kyslík . .	O_2	14290	1·1053	16·000	16·00	1·00
Fluor . .	F_2	169	1·31	19·0	19	1·00
Neon . . .	Ne	0890	0·688	9·96	20	2·01
Chlor . . .	Cl_2	322	2·49	36·0	35·45	0·98
Argon . .	A	1782	1·378	19·96	39·9	2·00
Krypton .	Kr	3642	2·817	40·78	81·8	2·01
Xenon . .	X	572	4·42	64·0	128	2·00
Chlorovodík	HCl	16408	1·2692	18·373	36·46	1·98
Kysl. uheln.	CO	12503	0·9671	14·00	28·00	2·00
Kysl. uhlič.	CO_2	19766	1·5289	22·132	44·00	1·99
Acetylen .	C_2H_2	11759	0·9096	13·167	26·02	1·98
Aethan . .	C_2H_6	1390	1·075	15·56	30·05	1·93
Methan . .	CH_4	07209	0·5576	8·072	16·03	1·99
Ammoniak	NH_3	0763	0·590	8·54	17·06	2·00
Kysličn. dusnatý	N_2O	19777	1·5298	22·145	44·08	1·99
„ dusičitý	NO	1344	1·039	15·04	30·04	2·00
Sirovodík .	H_2S	153	1·18	17·1	34·08	1·99
Kyslič. siřičitý	SO_2	29268	2·2639	32·772	64·06	1·96

poměr $\frac{\Delta^*}{\Delta}$ k hodnotě $= 2$, tudíž difference $\frac{\Delta^*}{\Delta} - 1$ k hodnotě 1. Okamžitá hodnota této difference (0 . . . 1) zove se *stupněm dissociace*. Jsou-li molekuly složeny z n atomů, bylo by při úplné dissociaci

$$\frac{\Delta^*}{\Delta} = n,$$

tudíž

$$\frac{\Delta^*}{\Delta} - 1 = n - 1$$

anebo

$$\left(\frac{\Delta^*}{\Delta} - 1\right) \frac{1}{n-1} = 1.$$

Tedy také tento výraz probíhá hodnoty 0 . . . 1, i zove se okamžitá hodnota jeho též analogicky stupněm dissociace, t. j. stupněm, až do jakého dissociace pokročila. Ovšem má stupeň takto vypočítaný jen tehda smysl, když se n-atomové molekuly skutečně v atomy jednotlivé rozpadávají. Mnohdy tomu tak není. Tak na př. molekula kyseliny sírové H_2SO_4 nerozpadává se při vysokých teplotách v atomy, nýbrž v jednodušší molekuly SO_3 a H_2O. Při 365° jest na př. $\Delta = 2{\cdot}12$, kdežto $\Delta^* = 3{\cdot}38$. Stupeň dissociace se zde musí počítati dle rovnice

$$\frac{\Delta^*}{\Delta} - 1 = \frac{3{\cdot}38}{2{\cdot}12} - 1 = 1{\cdot}6 - 1 = 0{\cdot}6 \text{ t. j. } 60\%.$$

Z úhrnného počtu molekul jest tedy při 365° dissociováno 60%. Při teplotě 416° dosaženo 100%, t. j. dissociace v ony molekuly jednodušší jest provedena úplně *).

Vlhkoměrství (hygrometrie).

§ 114. Jak se měří množství vody spadlé.

Postavíme-li v dešti řadu nádob cylindrických různého průměru vedle sebe, zachytí se ve větší nádobě ovšem více vody než v menší; avšak ve *výšce* spadlé vody nebude tu rozdílu žádného, voda bude po dešti státi ve všech nádobách *stejně vysoko*. Udáme-li tudíž, jak vysoko, obdržíme číslo, jež není závislé na velikosti horizontální plochy a přece pro množství spadlé vody je význačné. Udáváme toto číslo vždy v millimetrech. Každý millimetr výšky dává pro horizontální plochu jednoho čtverečního metru objem jednoho litru čili (přibližně) množství jednoho kilogrammu vody.

Má-li všeobecně cylindrická nádoba průměr $2r$ (cm), a je-li m (g) množství vody spadlé v ní zachycené, počítáme výšku x (cm) ze vzorce

$$\pi r^2 x = m,$$

*) K. Preis, Anorg. chemie, pag. 169, 1902.

ve kterémž vynecháváme specifickou hmotu vody, kterou zde klademe = 1, s přesností úplně dostačující.

Při srážkách zajímá jednak číslo úhrnné, mnoho-li vody vůbec spadlo, ale také v jaké době, což charakterisuje *intensitu* deště. Může dešť býti, jak říkáme, mírný, ale dlouho a stále trvající; anebo může býti prudký, tak že v krátké době mnoho vody spadne, ale dešť nevytrvá. Obyčejně se udává *intensita* deště *minutová* t. j. výška (*mm*) vody za jednu minutu spadlé. Deště malé intensity mívají velikou oblast, jsou regionální; deště velké intensity bývají při bouřkách, ale mají rozsah malý, jsou lokální.

Buďtež uvedeny některé příklady dešťů zvlášť vydatných a to z krajin našeho mocnářství.

V Terstu strhla se v noci z 10. na 11. září 1906 velmi prudká bouřka, spojená s lijákem, jenž začal po půl noci $12^h\ 11^m$ a trval 58^m, tedy téměř hodinu, za kteroužto dobu naprší lo 45·8 *mm* vody, s minutovou intensitou, jež se stupňovala až na 2·65 *mm/min*.

V Kreuzenu u Běláku spustil se dne 2. května 1904 při bouřce neobyčejně prudký liják, který trval od $6^h\ 30^m$ do $7^h\ 15^m$ odpol.; naprší lo vody 197 *mm*, což dává *průměrnou* intensitu minutovou 4·38 *mm/min*, která jistě v jednotlivých chvilkách byla ještě značně větší*).

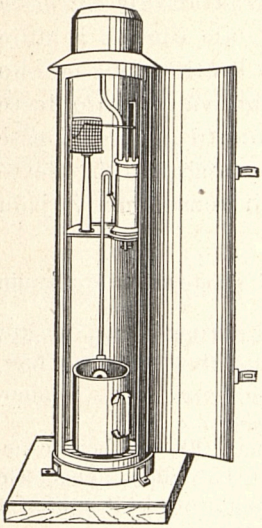
Při povodni zářijové 1890 v Čechách bylo v Praze měřeno, za *celý den*, 1. září 2·0 *mm*, 2. září 19·8 *mm*, 3. září 20·6 *mm*, 4. září 12·2 *mm*, úhrnem za 4 dny 54·6 *mm*. Čísla tato nejsou veliká; ale při *všeobecnosti* deště, jenž byl regionálním a v jižních Čechách vydatnějším, byly účinky velmi zhoubné.

Množství spadlé vody měří se zvláštními *dešťoměry* čili *ombrometry***). Lepší přístroje tohoto druhu jsou zařízené na *autoregistraci* čili na záznamy samočinné, jako na př. ombrometr *Hellmann-Fuessův*, znázorněný v obr. 113. Voda zachycená plochou kruhovou svádí se úzkou trubičkou do dešťoměrné nádoby, kdež stoupá; toto stoupání přenáší se na plavač, který zároveň píše na válci, jenž se hodinovým strojem za den jednou kolem své osy otáčí. Křivka udává svým více méně prudkým výstupem intensitu deště, pořadnice pak udávají výšku spadlé vody v millimetrech. Je-li dešťoměrná nádoba plna, vyprázdní se zařízením násoskovým ve způsobu z obrazce patrném, a ovšem se toto vyprázdnění též registruje. U ombrometrů jednoduchých není zařízení regi-

*) Meteorol. Z. 23, pag. 460, 1906 a 22, pag. 90, 1905. Kdyby intensitou $4\ \frac{mm}{min}$ pršelo 2 hodiny, naprší lo by tolik vody, jako v Praze jí spadne za celý rok.

**) Z řeckého ὄμβρος ó dešť.

stračního, voda zachycená svádí se pouze úzkou trubičkou do nádoby. Jednou (neb dvakráte) za den přeleje pozorovatel vodu do skleněné mensury tak graduované, aby se výška spadlé vody ihned odečetla.



Obr. 113.
Dešťoměr.

Podobně jako dešťoměry (ombrometry) jsou zařízeny sněhoměry (chionometry)*). Moderní toho druhu stroje (na př. G. Hellmannovy) jsou registrační a zaznamenávají dle *váhy* sněhu, danou plochou zachyceného hned *výšku* aequivalentní vody**) a to až do výšky 35 *mm*, což odpovídá největšímu množství sněhovému, jež v našich krajinách za den asi může napadnouti.

Jednoduché dva ombrometry***) jsou na hvězdárně Pražské umístěny nad střechou jihovýchodního traktu Klementina (kde jsou posluchárny české fakulty filosofické) ve výšce 26 *m* nad zemí; odčítají se denně v 7 hodin ráno. Z výsledků denních tvoří se pak roční summa. Následující tabulka udává tyto summy za posledních 20 let.

Roční srážky v Praze,
dle pozorování na hvězdárně v Klementinu.

Rok	*mm*	Rok	*mm*	Rok	*mm*	Rok	*mm*
1886	521	1891	506	1896	539	1901	464
1887	490	1892	388	1897	511	1902	359
1888	545	1893	363	1898	391	1903	460
1889	534	1894	477	1899	572	1904	382
1890	636	1895	503	1900	503	1905	412

Roční průměr činí tedy 459 *mm* za posledních a 496 *mm* za předposledních deset let, tedy celkem 478 *mm*. Dle toho by v Praze roční srážky činily méně než půl metru.

*) *χιών -όνος ἡ* sníh.

**) Meteorolog. Zeitschr. 23, pag. 337, 1906.

***) Novější z nich byl postaven $^{21}/_{7}$ 1898; druhý starší, jehož odtoková trubička je širší, slouží ještě k pozorování srážek sněhových: sníh se však musí dát roztáti.

Od roku 1893 pozoruje se množství srážek v Praze též na stanici Petřínské, zařízené péčí prof. *Fr. Augustina.* Koncem pak roku 1896 byly z usnesení rady král. hl. města Prahy postaveny ombrometry v zahradách na ostrově Kampě, na Karlově náměstí, na Letné, na Poříčí a v Holešovicích. Tato síť ombrometrická byla později ještě rozšířena, zejména též na předměstí, tak že dnes jest v obvodu Prahy a předměstí postaveno 14 ombrometrů, z nichž 11 jest registračních. Zajímavo jest srovnávati výsledky nabyté na různých těchto stanicích v posledních 8 letech, v době od r. 1897 do r. 1904. Následující tabulka obsahuje tyto výsledky a to především množství za celý rok (v millimetrech), ale vedle toho též rozdělení tohoto ročního množství (procentuálně) na jednotlivá roční počasí *).

Průměrné množství ročních srážek pozorované v době 1897—1904 na různých ombrometrických stanicích v Praze.

Stanice	Výška stanice nad mořem	Roční srážky	Srážky dle ročních počasí			
			jaro	léto	podzim	zima
	m	*mm*	%	%	%	%
Klementinum, hvězd.	213	455	26·0	38·5	21·2	14·3
Ostrov Kampa . . .	188	542	26·8	37·0	20·6	15·6
Stanice Petřínská .	327	527	27·1	36·5	21·1	15·3
Letná	228	534	27·4	36·2	20·4	16·0
Karlovo náměstí .	208	518	26·4	36·6	21·0	16·0
Poříč, park	190	512	25·9	37·5	20·6	16 0
Holešovice	191	512	27·5	37·0	20·2	15·3

Souhlas jednotlivých stanic jest dosti dobrý, jenom stanice Klementinská dává výsledky značně menší; to souvisí s nepříznivým umístěním ombrometru na střeše, kde vítr dešť odhání. Prof. Augustin přijímá za normální výšku ročních srážek pro Prahu 529 *mm*, totiž tu, kterou dává stanice Petřínská. Pro účely technické (kanalisaci města) jest ostatně důležito

*) Dr. *Fr. Augustin*, Die Niederschläge in Prag, Meteorolog. Z., Svazek k jubileu Hannově vydaný 1906, pag. 90. Pojednání obsahuje četná data podrobnější, zejména též rozdělení srážek dle jednotlivých měsíců, z nichž vysvítá, že květen jest měsíc na srážky nejbohatší, po něm pak červenec. Někdy bývá červenec na prvém místě, jako na př. v roce 1907.

znáti nikoli roční průměr, nýbrž výšku dešťovou, když jde o deště prudké, lijáky, aby se vědělo, na jaké množství vody dlužno odtokové kanály zaříditi. Jde tedy o intensitu dešťovou, kterou udávají ovšem jen ombrometry registrační.

V době nejnovější začínají se zaváděti registrační dešťoměry s velikou plochou zachycovací. Na stanicích italských (R. Ufficio Centrale di Meteorologia e Geodinamica, Roma) zaveden byl modell, který navrhl *L. Palazzo*, a který má plochu zachycovací o průměru 35·7 *cm*, tedy o velikosti 1000 cm^2, kdežto dešťoměry Hellmannovy mají plochu zachycovací o průměru jen 15·96 *cm*, tedy o velikosti 200 cm^2, pětkráte menší. Zdá se, že většími rozměry nahodilosti a nepravidelnosti vznikající zejména větrem spíše se odstraní. Větší rozměry umožňují, aby se zavedla registrace pro *celý týden*, což jest též daleko praktičnější, než když se musí každého dne hodiny natahovati a papír pro registraci vyměňovati.

Když se ombrometrická služba pro určitou oblast (na př. Čechy) účelně organisuje, mohou se spojiti místa o stejném ročním množství spadlé vody čarami, jež se zovou *isohyety* *). Anebo se na mapách barvou na př. modrou, více méně jasnou neb tmavou vyznačují krajiny o menším neb větším množství srážek. U nás pozorování ombrometrická sorganisoval zesnulý *prof. Dr. F. J. Studnička*, jenž také vydal ombrometrickou mapu Čech. V jeho smyslu pokračuje *prof. Dr. Fr. Augustin*, jenž nové vydání této dešťopisné mapy Čech, a také Moravy a Slezska, má připraveno. V mapách takových jeví se velmi zřetelně účinek výšky nad mořem. V krajinách výše položených prší častěji a více. Číselně (pro Čechy) objasňuje účinek tento tabulka následující, dle níž kreslen **) příslušný diagramm obr. 114.

Sem náleží též pojednání, jež uveřejnil Dr. *Ruvarac* a Dr. *Penck* o poměrech dešťových v Čechách ***). Průměrná výška spadlé vody pro *celé Čechy* udává se na 692 *mm*. Z podrobností vyjímáme (dle referátu Frejlachova): „V letech 1876—1890 spadlo

*) Z řeckého ἴσος stejný, ὕω nechati pršeti, ὁ θεὸς ὕει bůh dává pršeti, ὕει prší; od toho známé souhvězdí Hyady.

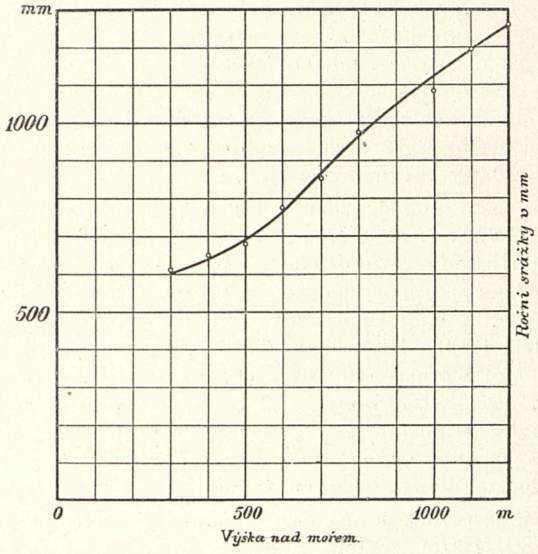
**) Dle novějších dat Augustinových.

***) Dr. *Vasa Ruvarac*, Die Abfluss- und Niederschlagsverhältnisse von Böhmen. Dr. *A. Penck*, Untersuchungen über Verdunstung und Abfluss von grösseren Landflächen. Arbeiten des geograph. Inst. der k. k. Univ. Wien. Heft 4. Viz též referát Dra. *Frejlacha* ve Věstníku č. akademie VI. 4. 1897. V pojednání samém jest též dešťopisná mapa Čech.

Přibývání deště s výškou nad mořem.

Výška *m*	Výška srážek *mm* dle prof. F. Studničky	Výška srážek *mm* dle prof. Augustina
300	613	615
400	626	645
500	695	680
600	780	775
700	847	855
800	970	975
900	—	—
1000	1038	1085
1100	1213	1195
1200	—	1260

v oblasti Labe v Čechách ročně průměrně 35·29 km^3 vody, což souhlasí s průměrnou výškou dešťovou 692 *mm*. Tohoto množství



Obr. 114.
Jak přibývá ročních srážek s výškou nad mořem.

57·6% všeho území nedosahují (zvláště v nitrozemí, 400 *mm*), 42·4% přesahují (zvláště v horách pohraničních, 1200 *mm*). Pra-

videlného vzrůstu srážek do výše není. Při okrajních a centrálních vyvýšeninách zřejmě se jeví rozdíl mezi stranou exponovanou a stranou ležící v t. zv. dešťovém stínu. Údolí hořejší Vltavy, ležící ve stínu šumavském, má ve výši 700 *m* srážek 600—700 *mm*, kdežto na exponované (jihozápadní) straně Krkonoš pozorujeme totéž množství deště již ve výši 400 *m*. Velmi deštivy jsou západní svahy pohoří Doupovského a Brdského, málo deštivy svahy východní. Nejmenší množství deště pak nejeví se na nejvyšších místech, nýbrž na východních úpatích pohoří; tak na úpatí hor Krušných u Mostu, vrchů Doupovských u Žatce, východně od Džbánu, východně od pohoří Brdského poblíž Příbramě a dále v krajině kolem Strakonic, Vodňan a j.“

Udává se obyčejně, že třetina vody dešťové se ihned vypaří, druhá třetina odteče, a zbytek se vpije do půdy. Půda orná a luční ssají vody v míře skrovné, více při dešti mírném a dlouho trvajícím, méně při dešti prudkém a náhlém. Tím větší význam přísluší v tomto ohledu lesům. Jest známo, jak lesy zachycují i prudké lijáky. Již ve stromech samých zůstává veliké množství vody, ale ještě větší v lesní půdě, měkké, kypré, která vodu ssaje jako houba. V krajinách na lesy bohatých nebývá povodní. Voda nevtéká do řek náhle, ale za to odtéká po málu, v pramenech a v potocích, které živí se onou velikou zásobou vody po dlouhý ještě čas a které nevysýchají ani v dobách velikého sucha. Lesy jsou tudíž regulátory odtoku vod, přijímajíce vodu ve velkém a vydávajíce v malém. Hladina řek, v jichž oblasti jest mnoho lesů, kolísá ve výšce své velmi málo, udržujíc se v blízkosti jakési výšky „normální“ (průměrné, nullové). U řek však, v jichž oblasti se lesy vykácely, jsou variace ve výšce hladiny velmi značné; v čas dešťů voda rychle stoupá, v dobách sucha rychle klesá, jako na př. u většiny řek francouzských.

Klade se často otázka, zdali v lesích pršívá více než v okolí lesů, ovšem při téže výšce nad mořem. V nejnovější době (Meteorol. Z. 22, pag. 566, 1905) studoval tuto otázku prof. Dr. *J. Schubert* na dešťoměrných výsledcích, jež byly zjednány v pruské provincii Slezska. V okolí městyse Proskova, v kraji Opolském, jsou dosti rozsáhlé lesy; zde pak z výsledků za léta 1900—1904 dle průběhu křivek isohyetických, na stejnou výšku (180 *m* nad mořem) redukovaných, ukazuje se, že množství za rok spadlé vody v lesích (650 *mm*) *jest větší* než v okolí lesa (600 *mm*). Dlužno ovšem též připustiti, že v lesích jest dešťoměr před větrem více chráněn, čímž by onen rozdíl mohl býti vysvětlen — ale jen částečně; autor má za to, že *účinek lesa* na zvýšení srážek *jest nepochybný*.

Na jiný ještě účinek lesů upozorňují někteří meteorologové (Meteorol. Z. 19, pag. 580, 1902), že totiž zamezují krupobití; les dle toho byl by proti krupobití immunní. Zdali věta v této všeobecnosti má platnost, dlužno ovšem dalšími studiemi prokázati.

Vzhledem k tomu, že lesy naše, jichž rozsah se velice umenšil a v mnohých krajinách ještě i nyní nerozumně umen-

šuje, jako regulátor vod již nestačí, jest nutno vynakládati mnoho peněz na *regulaci řek*. Míní se však tím ponejvíce regulace *řečiště*, kdežto na regulaci *vody* se zapomíná. Jest však patrno, že pro zamezení povodní a zejména pro účely plavební jest důležitější *regulace vody* — a té lze dosíci jenom *přehradami v údolích přítoků*, kde by při prudkých lijavcích voda z velké části se zachytila a pak v dobách sucha pouštěla. Voda takto zachycená a vzedmutá byla by mimo to pro mnohé krajiny vítaným zdrojem energie pracovní.

U mnohých našich horských řek příroda sama k přehradě přímo vybízí. Tak na př. Chrudimka u Seče proudí kotlinou a prodírá se mezi skalami, na nichž jsou zříceniny hradů Ohebu a Vildšteina. Zde by postačilo vystavěti jedinou hráz, jež by se opírala o tyto skály, a celá kotlina stala by se velikým jezerem, které by přívaly zachycovalo a v dobách, kdy o vodu na př. v Labi je nouze, vodu dodávalo. Soustavné práce tohoto druhu byly by výhodnější a lacinější než regulace řečiště, kterou se naopak rychlý odtok vody jen podporuje a voda právě tímto rychlým tokem se stává dravější a tím škodlivější.

§ 115. Jak se měří množství vody vypařené.

Položíme-li na misku vah skleněnou cylindrickou nádobku s destillovanou vodou a vyvážíme-li ji, můžeme za krátkou dobu konstatovati, že se vypařováním vody váha její umenšuje. Znamená-li m úbytek na váze, $2r$ průměr nádoby, x výšku vypařené vody, obdržíme (analogicky jako v § předešlém)

$$\pi r^2 x = m,$$

ze kteréž x lze počítati. Při pravidelném pozorování užívá se ovšem stále téže nádobky; lze pak počítati jednou pro vždy tabulku v rozsahu takovém, jak pro praxis postačí, z níž ke každému m se nalezne příslušné x. Tato výška vody vypařené jest význačnou právě tak jako výška vody spadlé.

Na stanicích meteorologických umístí se taková nádoba ven, na místo před sluncem chráněné, obyčejně do klece, aby vzduch volně mohl přes ni prouditi, ale aby na př. ptáci z ní vody neupili. V pravidelných intervallech, obyčejně 12hodinných (7^h ráno a 7^h večer) nebo 24hodinných se zváží; difference ve výsledcích převedou se na příslušné výšky x. Takovýmto způsobem bylo na př. na hvězdárně Pražské v Klementinu měřeno vypařování až do roku 1893 *).

*) Pozorování tato byla rokem 1893 zastavena; za důvod bylo uvedeno, že ona klec s nádobkou byla nepříznivě umístěna, a že následkem toho výsledky nebyly dosti spolehlivé. Nádobka byla v kleci na střeše hlavního traktu Klemen-

H. Wild sestrojil zvláštní přístroj (evaporometr, atmometr), při němž k vážení užito vah listovních, na nichž váhu přímo lze odečísti, ale ovšem nikoli tak citlivě jako na vahách obyčejných. Jiný princip pro evaporometry udal *Piche*. Jeho přístroj jest trubice skleněná, graduovaná, nahoře zatavená, dole pak rovinně přibroušená; zde jest kryta kotoučkem neklíženého, porovitého papíru, který se pružným perem ke sklu přitlačuje. Když se trubice naplní vodou a dole kotoučem uzavře, prosakuje voda papírem a odpařuje se, čímž pak voda v trubici klesá; toto klesání se sleduje. Jen že vypařování vody z papíru děje se rychleji než z povrchu vody samé. Proto přístroj může dávati jen hodnoty relativně správné, absolutně jen tehda, kdyby se stanovil redukční koefficient na přímé vypařování vody. Také evaporografy lze sestrojiti v úpravě podobné jako thermo- nebo barografy (Richard-Frères v Paříži).

Zajímavo jest srovnávati množství vody vypařené s množstvím vody spadlé za celý rok. Pozorování Pražské hvězdárny udávají pro pětiletí 1886—1890 čísla tato:

	Voda vypařená	Voda spadlá
	mm	*mm*
1886	565·1	521·4
1887	581·2	489·9
1888	550·2	544·9
1889	610·6	533·7
1890	522·6	635·5
V průměru za rok	565·9	545·1

Z čísel těchto pro Prahu a okolí platných vidíme, že zde množství vody vypařené jest větší než spadlé. Kdyby tedy na př. do rybníka nějakého nepřitékala z okolí žádná voda, tak že by byl odkázán na vodu, která přímo do něho buď jako dešť nebo sníh padá, tedy by rybník ten stále vysýchal, nedostávalo by se mu vody, a to tím více, poněvadž hořejší čísla mají platnost ve stínu, žárem však slunce se vypařování značně zvýší! A kde žár tento jest větší a teplota vůbec vyšší, jako v krajinách tropických, tam vycházejí čísla velmi veliká. Pro krajiny rovníku blízké

tinského, který jde podél Karlovy ulice. Viz Pozorování na hvězdárně Pražské, ročník 54. (1893), předmluva. Příčina nespolehlivosti byla v tom, že do vody padají saze z blízkých komínů a zanáší se prach, čímž výsledky vážení se stávají pochybnými.

udává se výška vody za rok vypařené téměř na 10 metrů čili 10000 *mm*, což činí 10000 kilogrammů na *každý čtvereční metr* povrchu mořského. Patrno z toho, že množství vodních par, jež do vzduchu z moře za rok vystupuje, jest ohromně veliké. Tyto páry zanášejí se větry na pevniny, kdež způsobují vlhkost vzduchu větší nebo menší, po případě se srážejí v dešť nebo sníh.

§ 116. Vlhkost absolutní a relativní, rosný bod.

Stav vlhkosti ve vzduchu stanovíme dvojím způsobem; buď absolutně nebo relativně.

Vlhkostí absolutní zoveme množství par m (v grammech) obsažených v jednotce objemové (kubickém metru) vzduchu. Píšeme tedy na př. $m = 12{\cdot}9\ \frac{g}{m^3}$.

Než z takového čísla nelze sobě utvořiti úsudek, v jakém stupni vzduch jest vlhký. Víme-li však, že za daných poměrů tepelných vzduch by mohl obsáhnouti vodních par na př. až $M = 17{\cdot}2\ \frac{g}{m^3}$, aby byl úplně nasycen, pak srovnáváme, mnoho-li par ve vzduchu vskutku jest a mnoho-li by jich vůbec ve stavu nasycení býti mohlo, počítajíce poměr

$$\varrho = \frac{12{\cdot}9}{17{\cdot}2} = 0{\cdot}75.$$

Číslo 0·75, t. j. poměr $\frac{m}{M}$ mezi vlhkostí skutečnou, aktuální, a největší možnou, maximální *), zoveme *vlhkost relativní*. Udává se obyčejně v procentech; pravíme tedy, že vlhkost relativní v daném příkladě činí 75%.

Z vlhkosti relativní poznáváme jasněji než z absolutní, v jakém stupni vzduch jest vlhký. Věc se má právě tak, jako kdyby se jednalo o návštěvu na př. nějakého divadla. Řekne-li se, že bylo přítomno 1400 osob, nemůže nikdo posouditi, jak bylo plno; slyšíme-li však, že návštěva činila na př. 95%, uznáme, že bylo divadlo navštíveno velmi dobře. Proto také údaje o vlhkosti relativní vzduchu pro obyčejné praktické účely úplně postačí.

Ve výrazu

$$\varrho = \frac{m}{M}$$

*) Výraz »maximální« není zde míněn ve smyslu mathematickém; snad by spíše se mohlo říci limitní, ač i toto slovo v mathematice má význam jiný.

můžeme na místě *množství* aktuálního m a maximálního M par dosaditi též *napětí* par aktuální e a maximální E a definovati vlhkost relativní poměrem $\varrho = \frac{e}{E}$ a to vzhledem k tomu, že veličiny m a e a podobně M a E jsou vespolek úměrny.

Značí-li totiž σ specifickou hmotu suchého vzduchu o napětí e a teplotě t, a je-li Δ hutnota vodních par, jest

$$m = 10^6 \Delta \sigma,$$

při čemž jest

$$\sigma = 0{\cdot}001293 \frac{e}{76} \frac{1}{1 + \gamma t}.$$

Jest tedy skutečně

$$m = const.\ e$$

a podobně při téže teplotě

$$M = const.\ E,$$

tudíž

$$\frac{m}{M} = \frac{e}{E}.$$

Podle uvedených vzorců počítá se m neb M, je-li dáno e neb E. Tak jest na př. pro

$$t = 30^0,\ E = 31{\cdot}55\ mm.$$

Specifická hmota vzduchu suchého činila by

$$\sigma = 0{\cdot}001293 \,.\, \frac{31{\cdot}55}{760} \,.\, \frac{1}{1 + 0{\cdot}00367 \,.\, 30},$$

což dává

$$\sigma = 0{\cdot}0000484 \frac{g}{cm^3}.$$

Hutnota vodní páry jest

$$\Delta = 0{\cdot}622.$$

Obdržíme tudíž

$$\Delta \,.\, \sigma = 0{\cdot}00003008 \frac{g}{cm^3}$$

a

$$M = 30{\cdot}1 \frac{g}{cm^3}.$$

Připojme ještě, jak se počítá specifická hmota vzduchu vlhkého na základě zákona Daltonova. Teplota vzduchu budiž t, tlak barometrický b, napětí vodních par e; napětí vzduchu suchého jest tedy dle onoho zákona

$$b - e,$$

tudíž jeho váha 1 cm^3

$$0{\cdot}001293 \frac{b - e}{76} \frac{1}{1 + \gamma t}.$$

Poněvadž hutnota vodní páry činí (přibližně) $\frac{5}{8}$, jest váha 1 cm^3 vodní páry při napětí e a teplotě t

$$\frac{5}{8} \cdot 0{\cdot}001293 \cdot \frac{e}{76} \frac{1}{1+\gamma t}.$$

Sečteme-li váhu vzduchu suchého a vodní páry v každém cm^3, obdržíme

$$0{\cdot}001293 \cdot \frac{b - \frac{3}{8}e}{76} \frac{1}{1+\gamma t}$$

jakožto váhu 1 cm^3 vzduchu vlhkého. Specifická hmota vzduchu vlhkého počítá se tedy jako při vzduchu suchém, jenom že se od tlaku barometrického odečte $\frac{3}{8}e$, t. j. $\frac{3}{8}$ skutečného napětí vodních par.

K vlhkosti absolutní a relativní přistupuje jakožto třetí veličina pro vlhkost vzduchu význačná tak zv. *rosný bod*. Jest to teplota τ, až na kterou bylo by nutno vzduch ochladiti, aby se množstvím par při teplotě t daným nasytil. Tato teplota jest přechodní; jakmile by se vzduch ještě o něco dále ochladil, počnou se páry vodní srážeti, kondensovati, čímž se předměty omží, zarosí; odtud název „rosný“ bod *).

§ 117. Úlohy vlhkoměrné.

Při úlohách vlhkoměrných jsou vždy následující veličiny známé:

1. *Teplota vzduchu t.* Teploměr, na němž tuto teplotu až na desetinu stupně lze odečísti, musí vždy býti po ruce.

2. *Napětí E* (*mm Hg* 0°) nasycených vodních par pro každou teplotu t.

3. *Množství M* $\frac{g}{m^3}$ nasycených vodních par pro každou teplotu t. Jak lze toto množství z napětí E počítati, bylo v odstavci předešlém vyloženo.

Tabulka, jež následuje, udává pro každou teplotu t v mezích $-25^0 \ldots +35^0$, jež pro účely hygrometrické dostačují, příslušné napětí E a množství M pro vodní páry nasycené **).

*) slovo »bod« v témže smyslu jako bod varu, bod tavení a pod.

**) Mnemotechnicky jest zajímavo poznamenati, že čísla E a M jsou sobě dosti blízká, zejména při obvyklých teplotách laboratorních a že také při vyšších teplotách ani od těchto číselných teplot nejsou mnoho rozdílná, na př.

$t = 28,\ E = 28{\cdot}1,\ M = 27{\cdot}0.$

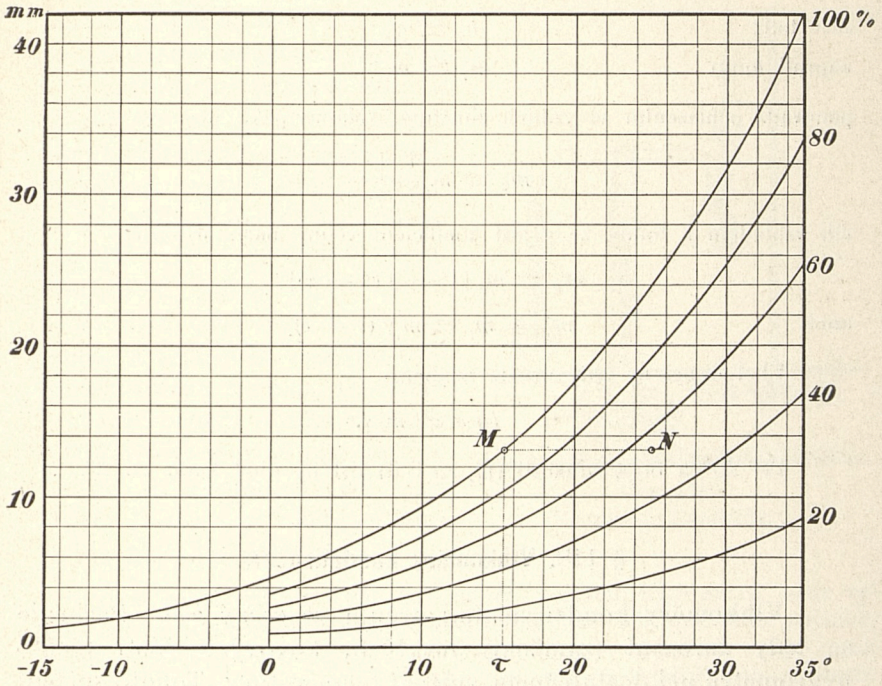
Napětí E (*mm*) a množství M (v grammech pro kub. metr) nasycených vodních par v závislosti na teplotě t.

t	E mm	$M \frac{g}{m^3}$	t	E mm	$M \frac{g}{m^3}$
— 25	0·48	0·56	5	6·5	6·8
— 24	0·53	0·62	6	7·0	7·3
— 23	0·59	0·68	7	7·5	7·8
— 22	0·65	0·75	8	8·0	8·3
— 21	0·71	0·82	9	8·6	8·8
— 20	0·79	0·90	10	9·2	9·4
— 19	0·87	0·99	11	9·8	10·0
— 18	0·96	1·08	12	10·5	10·7
— 17	1·05	1·18	13	11·2	11·3
— 16	1·15	1·29	14	11·9	12·0
— 15	1·26	1·41	15	12·7	12·8
— 14	1·38	1·53	16	13·6	13·6
— 13	1·51	1·67	17	14·5	14·4
— 12	1·65	1·83	18	15·4	15·3
— 11	1·81	1·99	19	16·4	16·2
— 10	1·97	2·17	20	17·4	17·2
— 9	2·15	2·36	21	18·5	18·2
— 8	2·35	2·56	22	19·7	19·3
— 7	2·56	2·78	23	20·9	20·4
— 6	2·79	3·01	24	22·2	21·6
— 5	3·03	3·27	25	23·5	22·9
— 4	3·30	3·54	26	25·0	24·2
— 3	3·59	3·84	27	26·5	25·6
— 2	3·89	4·15	28	28·1	27·0
— 1	4·22	4·48	29	29·8	28·5
0	4·58	4·85	30	31·6	30·1
1	4·92	5·19	31	33·4	31·8
2	5·29	5·55	32	35·4	33·5
3	5·68	5·94	33	37·4	35·3
4	6·09	6·35	34	39·6	37·2
5	6·53	6·78	35	41·9	39·2

Veličiny hygrometrické neznámé jsou:

1. *Napětí* e (*mm*, *Hg* 0^0) vodních par *skutečné.*
2. *Množství* m $\frac{g}{m^3}$ vodních par *skutečné.*
3. *Vlhkost relativní* $\varrho = \frac{e}{E} = \frac{m}{M}$.
4. *Bod rosný* τ.

Je-li hygrometrickým měřením stanoveno buď e nebo m, vypočítá se ihned ϱ. Také naopak, je-li stanoveno ϱ, vypočítá



Obr. 115.
Diagramm hygrometrický.

se ihned e nebo m. Bod rosný τ souvisí s napětím e; neboť jest to teplota, při které by toto napětí e bylo maximálním. Proto se vyhledá τ z tabulky pro E, když e pokládáme za E. Ovšem také naopak, je-li τ známo, vyhledá se z téže tabulky E, což jest napětí e.

Velmi poučně lze tyto vztahy přehlédnouti na základě hygrometrického diagrammu v obr. 115. Zde jest ke každé teplotě naneseno skutečné napětí vodních par, jaké jest při relativní

vlhkosti 0, 20, 40, 60, 80, 100%. Hygrometrický stav jest určen bodem N. Jeho polohou jest ihned dána teplota t, napětí e, vlhkost relativní ϱ. Vedeme-li pak od toho bodu rovnoběžku NM s osou temperaturní, stihneme bod M na křivce par nasycených, jehož promítnutím na osu temperaturní se určí ihned rosný bod τ.

Podobný diagramm jako zde pro napětí, bylo by možno sestrojiti pro množství par; jenom že vztah k rosnému bodu nebyl by tak jednoduchý; místo přímky NM s osou temperaturní rovnoběžné bylo by nutno vésti přímku poněkud šikmo v úhlu α skloněnou.

Jest totiž $$e_\tau = e_t,$$

naproti tomu $$m_\tau > m_t,$$

poněvadž ochlazením se vzduch zhušťuje. Máme pak

$$m_\tau = m_t \frac{1 + \gamma t}{1 + \gamma \tau}$$

čili vzhledem k tomu, že γ jest koefficient velmi malý, přibližně

$$m_\tau = m_t [1 + \gamma (t - \tau)]$$

aneb $$m_\tau - m_t = m_t \gamma (t - \tau).$$

Úhel α byl by tedy určen vztahem

$$tg\ \alpha = m_t \gamma.$$

Při 20^0 a 50% vlhkosti ($m_t = 8{\cdot}6$) byl by úhel tento asi 2^0.

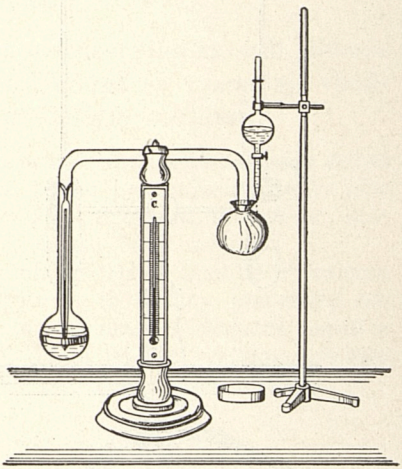
§ 118. Vlhkoměry kondensační.

Vlhkoměry kondensačními určuje se *rosný bod*. Pozoruje se tedy zarosení (zamžení) lesklých, kovových částí těchto hygrometrů při dostatečném snížení temperatury. Tohoto snížení dociluje se obyčejně vypařováním aetheru.

Hygrometr Daniellův jest nejstarší toho druhu přístroj *). Na vhodném stojánku s teploměrem (obr. 116.) jest upevněna skleněná trubice dvakrát v pravém úhlu ohnutá, rozšiřující se na svých koncích ve dvě koule. Trubice jest vzduchoprázdná a jest asi z polovice naplněna aetherem. Koule dolejší obsahuje uvnitř teploměr, jehož nádobka jest v aetheru; na vnější své

*) *John Frederic Daniell* (1790—1845), professor chemie na král. koleji v Londýně založené roku 1831. Pojednání o hygrometru připadá do roku 1820. Týž badatel sestrojil článek po něm zvaný, připadající do roku 1836.

straně má aequatoreální zlacený, lesklý pásek. Koule hořejší jest obalena jemnou tkaninou bavlněnou (mušelínem). Při pozorování nechá se z byretty vhodné formy s kohoutkem kapati na mušelínový obal aether. Tento se vypařuje; tím se ochlazuje koule a spolu uvnitř aetherové páry, jež se kondensují. Následkem toho vypařuje se aether v kouli dolejší, jehož páry stále proudí do koule hořejší; tím se aether též ochlazuje a *toto ochlazování lze na teploměru uvnitř umístěném sledovati.* Ochlazování aetheru přenáší se na sklo, odtud na zlacený pásek a odtud na okolní vzduch. Když teplota klesá k bodu rosnému, počne pásek ztráceti svůj lesk a pokrývati se jemnou mlhou, kteráž by při dalším ochlazování houstla a přecházela v rosu. Když zase teplota stoupá, ztrácí se ona mlha ponenáhlu, a pásek nabývá svého dřívějšího lesku. Pozornost pozorovatele musí tudíž býti obrácena na lesklý pásek a teploměr, i musí býti konstatována teplota, při které omžení nastává a také naopak, při které se ztrácí; obě teploty budou se poněkud od sebe lišiti; „bod rosný“ béře se jako jejich hodnota střední.

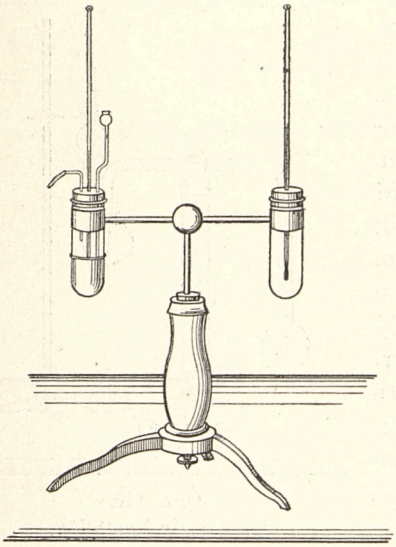


Obr. 116.
Hygrometr Daniellův.

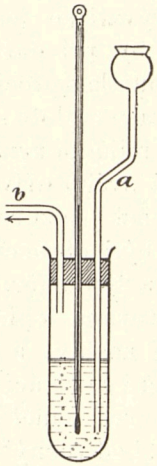
Jest velmi důležito, aby byl vzduch z tohoto hygrometru zcela vypuzen. Trubice vlhkoměru má původně na tom místě, kde spočívá na stojánku, úzkou trubičku postranní; touto se aether známým způsobem vssaje a pak se zahříváním uvede ve var, aby jeho páry vzduch vypudily; ve vhodném okamžiku se pak trubička nad plamenem vytáhne a tím zataví. Ostatně pozorovatel hned dovede říci, je-li v té příčině hygrometr bezvadný; neboť vzduch, je-li uvnitř, brání svým tlakem vypařování aetheru, následkem čehož jeho teplota velmi zvolna klesá.

Hygrometrem Daniellovým lze docíliti dosti dobrých výsledků, ale dlužno si počínati velmi kriticky. Sklo je špatným vodičem tepla; může tedy aether uvnitř míti teplotu (kterou teploměr udává), jež se od teploty okolního vzduchu liší. To je také hlavní závada tohoto přístroje. Musí tudíž pozorovatel teplotu v blízkosti rosného bodu déle udržovati, aby teploty se co možná vyrovnaly. Jiná závada jest v tom, že páry aetherové z mušelínu vystupující zůstávají v síni pozorovací a zde jsou pozorovateli na obtíž, ježto kazí vzduch.

Hygrometr Regnaultův *) podobá se v principu předešlému, jest však prost jeho vad. Na stojánku (obr. 117.) jsou upevněny dvě skleněné trubice. Jedna z nich jest dole zatavena a má uvnitř teploměr v korku zapuštěný, na němž se odečítá teplota vzduchu. Hlavní však částí jest trubice druhá, v obr. 118. zvlášť zvětšeně kreslená. Na svém dolejším konci má kovový, obyčejně argentanový, lépe však měděný a dobře pozlacený plášť, jehož vnější povrch jest pěkně lesklý. Do trubice jest



Obr. 117.
Hygrometr Regnaultův.



Obr. 118.
Část hygrometru Regnaultova.

pak korkem zapuštěn jemný teploměr, pak trubička *a* nahoře v nálevku rozšířená a až ke dnu sahající a druhá trubička *b* krátká zahnutá.

Před pozorováním naleje se nálevkou *a* do přístroje aether. Pak spojí se kaučukem trubička *b* s vodní vývěvou nebo s aspirátorem. Ssaje-li se vzduch trubičkou *b*, vniká trubičkou *a* zvenčí vzduch v bublinkách dovnitř, prostupuje aetherem a přivádí jej k vypařování. Tím aether chladne a jeho ochlazování lze teploměrem sledovati; tím se chladí též kovový plášť a okolní vzduch. Klesne-li teplota až k bodu rosnému, pokrývá

*) Ann. de chimie et phys. (3), 15, pag. 129, 1845.

se kovový plášť jemnou mlhou, která se v dalším postupu zhušťuje na rosu. Když se ssání vzduchu přeruší a teplota zase stoupá, ztrácí se zarosení i zamžení. Je-li plášť dobře zlacený a lesklý, možno dle ztráty lesku dobře konstatovati, kdy zamžení počíná a kdy mizí; střed z příslušných teplot jest pak rosný bod. Ssání vzduchu nesmí se díti příliš prudce, aby teploty se mohly vyrovnati.

Jak patrno, hygrometr Regnaultův nemá vad, jež při Daniellově byly vytčeny; vedení tepla mezi aetherem a vzduchem sprostředkuje měď, tedy dobrý vodič; páry aetherové pak odssávají se do aspirátoru nebo do výměny vodní a nekazí vzduchu v síni pozorovací.

Další modifikace hygrometru kondensačního zavedli *Alluard* (1878), *Crova* (1882), *Nippold* (1894), kteréž se vyznačují vhodnější úpravou, v principu však s předešlým souhlasí.

Budiž zde výslovně podotčeno, že u hygrometrů kondensačních aether má význam zcela vedlejší, podřízený; jest jenom prostředkem, aby se jeho vypařováním teplota vzduchu snížila; mohl by nahrazen býti na př. sirouhlíkem neb jakoukoli jinou kapalinou o nízkém bodu varu.

Výpočet jest jednoduchý. Budiž na př. při teplotě $t = 28{\cdot}0^0$ nalezen rosný bod $\tau = 9{\cdot}0^0$. K této teplotě vypíšeme (z tabulky předešlého odstavce) napětí par nasycených $8{\cdot}6$ *mm*; to jest zároveň skutečné napětí e vodních par při dané teplotě $t = 28{\cdot}0^0$. Z téže tabulky vypíšeme pro tuto teplotu příslušné $E = 28{\cdot}1$ *mm*. Z toho počítáme vlhkost relativní

$$\varrho = \frac{e}{E} = \frac{8{\cdot}6}{28{\cdot}1} = 0{\cdot}31, \text{ t. j. } 31\%.$$

Chtějíce ještě vypočítati vlhkost absolutní m, vypíšeme z tabulky pro $t = 28{\cdot}0^0$ příslušné $M = 27{\cdot}0$. Kdyby tedy při této teplotě byl vzduch parami úplně nasycen, bylo by jich v každém kub. metru 27 grammů. Při vlhkosti 31% jest jich jen

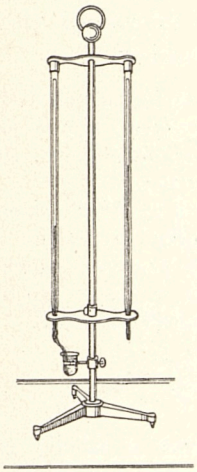
$$m = \varrho M = 0{\cdot}31 \,.\, 27{\cdot}0 = 8{\cdot}3 \,\frac{g}{m^3}.$$

§ 119. Psychrometr.

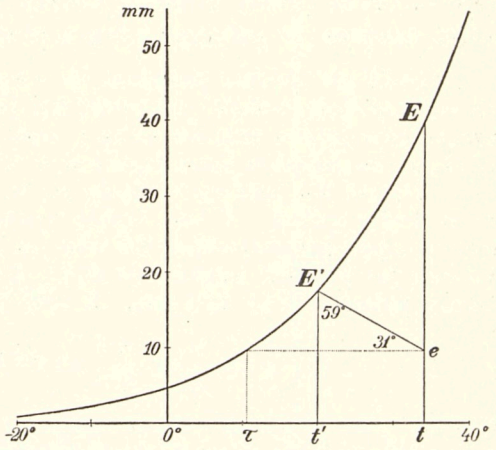
Hygrometry kondensační nehodí se k častému, pravidelnému pozorování; neboť předpokládají jakousi manipulaci, kteráž zase vyžaduje práce a času. Třebas že by při jediném pozorování tato práce a tento čas nebyly značné, přece však při pozorování velmi častém, jakéž se na př. vyžaduje při službě meteorologické, zveličuje se tato závada měrou již ne malou. Patrně jest žádoucno, aby se vlhkost dala právě tak jednoduše stanoviti jako teplota vzduchu, totiž jediným pohledem, jediným

odečtením. Přístroj, který tomuto prakticky důležitému požadavku vyhovuje, jest *psychrometr* *).

Sestává ze dvou jemných ($\frac{1}{10}^0$) teploměrů na společném stojánku umístěných (obr. 119.). Jeden z nich, „*suchý*“, udává teplotu t vzduchu; druhý, „*vlhký*“, má teploměrnou nádobku obalenou mušelínem, od něhož jdou bavlněná vlákna do nádobky naplněné vodou. Tato kapillaritou táhne se po vláknech na obal mušelínový udržujíc jej vlhkým; voda z obalu toho se vypařuje, tím se ujímá tepla rtuti a teploměr klesne, ukazuje teplotu t' menší než t. Rozdíl teplot $t - t'$ zove se *difference psychrometrická*.



Obr. 119.
Psychrometr Augustův.



Obr. 120.
Grafické řešení úloh vlhkoměrných.

Tepelná rovnováha nastane, když proud tepelný (konvekcí, kondukcí i radiací), kterýž vzniká touto differencí temperaturní, nahrazuje latentní teplo vodní páry, která z povrchu nádoby teploměrné vystupuje. Toto vypařování závisí na rozdílu $E' - e$ mezi maximálním a skutečným napětím vodních par při teplotách t' a t; onen proud tepelný pak na rozdílu psychrometrickém $t - t'$. Přibližně lze předpokládati proportionalitu a psáti rovnici

$$E - e = C\,(t - t')$$

jakožto základní pro psychrometr. Obr. 120. kreslený tak jako

*) Z řeckého *ψυχρός* studený, chladný, čerstvý, oproti *ὑγρός* vlhký, mokrý, tekutý.

obr. 115., objasňuje tento vztah graficky (v souvislosti s rosným bodem τ), a udává význam konstanty úměrnosti

$$C = tg\ \alpha, \quad \alpha = const.$$

Je-li úhel α znám, přejde se graficky ihned od napětí maximálního E' ke skutečnému e. Jakmile jest toto stanoveno, vychází vlhkost relativní

$$\varrho = \frac{e}{E},$$

kdež jest E napětí vodních par při dané teplotě t nasycených.

Číselnou hodnotu konstanty C dlužno určiti empiricky. Jest jiná pro teploty t nad nullou a jiná pod nullou. Pro vzduch v mírném pohybu, jaký bývá ve volném prostoru atmosférickém, udává se

$$C = 0{\cdot}60, \quad \alpha = 31^0 \quad \text{pro } t > 0,$$
$$C = 0{\cdot}52, \quad \alpha = 27\tfrac{1}{2} \quad \text{pro } t < 0.$$

Psychrometr sestrojil *August* *) roku 1828 a poskytl tím meteorologickému badání přístroj velmi praktický.

V obr. 120. jest dle křivky pro napětí nasycených vodních par správně rýsované proveden graficky případ, jaký bývá v horkých dnech, totiž pro

$$t = 34^0, \quad t' = 20^0, \quad t - t' = 14^0.$$

Pak nalezneme

$$e = 17{\cdot}4 - 0{\cdot}6\ .\ 14 = 9{\cdot}0\ mm$$
$$E = 39{\cdot}6\ mm$$
$$\varrho = 9{\cdot}0 : 39{\cdot}6 = 23\%$$
$$\tau = 9{\cdot}7^0.$$

K výkladu zde v hlavních rysech podanému dlužno připojiti některé podrobnosti. Co se konstanty C týče, není vlastně konstantou, nýbrž souvisí *s tlakem barometrickým* b tak, že jest

$$C = A\ .\ b.$$

Faktor A zove se pak vlastní konstantou psychrometrickou.

Že zde vskutku tlak barometrický není bez vlivu, lze snadno pochopiti. Je-li tlak větší, jest vzduch hustší, vypařování vody děje se v hustším vzduchu volněji, ochlazení t' se umenšuje a tím i difference psychrometrická $t - t'$. Hořejší hod-

*) *Arnošt Ferd. August* (1795—1870) byl professorem a pak ředitelem gymnasijním v Berlíně. Příslušné pojednání uveřejnil v Pogg. Annalech V. 1825 a XIV. 1828.

noty čísla C odpovídají tlaku $b = 75{\cdot}5$ *cm* ($Hg\,0^0$); konstanta A má pak hodnotu

$$A = 0{\cdot}00080 \quad \text{pro } t > 0,$$
$$A = 0{\cdot}00069 \quad \text{pro } t < 0.$$

Avšak ani konstanta A není konstantou v absolutním slova smyslu; neboť závisí na *umístění psychrometru*. Je-li přístroj umístěn v síni uzavřené, malé, může hodnota konstanty A vystoupiti až o 50%. Vzniká totiž kolem teploměrné nádobky, mušelínem opatřené, vypařováním vody obal vodních par. Je-li vzduch v pohybu, pak se obal ten hned rozhání a voda se vypařuje znova, rychleji, a tím stoupá ochlazení i difference psychrometrická; pakli vzduch v síni pozorovací jest nehybný, stagnující, zůstává onen obal a zadržuje další vypařování vody, jež se děje volněji, čímž zase ochlazení i difference psychrometrická se umenšuje; proto musí toto umenšování býti kompensováno větší hodnotou konstanty A. Hodnoty výše udané odpovídají rychlosti proudění vzduchového asi $0{\cdot}8\ \frac{m}{sec}$.

Podrobnou studii o těchto otázkách vzhledem k meteorologii podal v novější době Dr. *J. Pircher* (v Rozpravách Akademie Vídeňské svazek XXLIII.), na základě kteréž *J. M. Pernter*, ředitel centrálního ústavu pro meteorologii a geodynamiku ve Vídni, podal zprávu internationalnímu kongressu meteorologickému v Southport, září 1903 *), ve kteréž upozorňuje, že pozorování na psychrometru vyžadují značné opatrnosti a kritičnosti, a prohlašuje, že hygrometr vlasový může s psychrometrem pokud se týče přesnosti konkurrovati. Pro $b = 75{\cdot}5$ udává tyto hodnoty čísla $C = A \,.\, b$.

		vzduch v klidu	vzduch v mírném pohybu	vzduch v prudkém pohybu
$t > 0$	$C =$	0·906	0·604	0·495
$t < 0$	$C =$	0·800	0·533	0·437

Vzhledem k velké důležitosti, jakou má podmínka, aby vzduch v okolí vlhkého teploměru byl pokud možná v určitém stavu pohybu, znamená veliký pokrok *psychrometr aspirační*, kterýž *Assmann* **) již roku 1886 vynalezl a během let konstruktivně zdokonalil. Nádobky obou teploměrů psychrometrických

*) Viz Meteorolog. Z. 21, pag. 8, 1904.

**) *Dr. R. Assmann*, Zeitschr. f. Instr.-Kunde 1892, 1. Přístroj dodává R. Fuess v Berlíně.

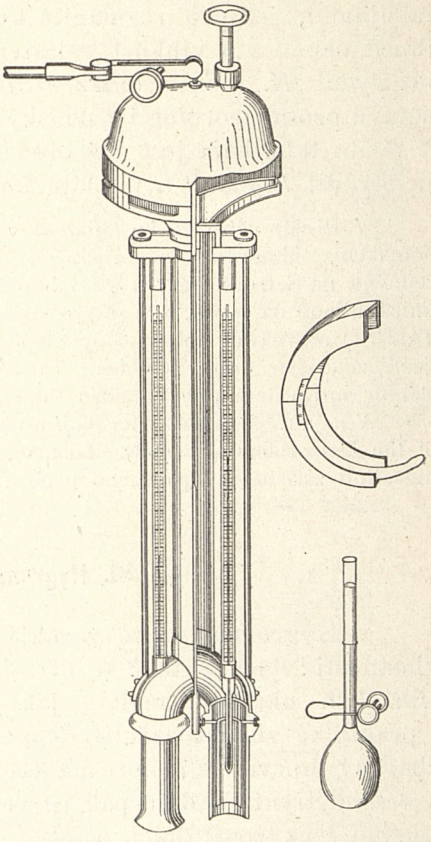
jsou totiž umístěny v kovových trubicích (obr. 121.), které se sbíhají v širší trubici končící mechanismem ventilačním, centrifugálním exhaustorem, který je hnán hodinovým strojem. Tím se docílí proudění vzduchu podél obou teploměrů o určité rychlosti, asi $2\frac{m}{sec}$; pro tuto pak rychlost nalezl Dr. *Sprung* vzorec

$$E' - e = \frac{1}{2}\frac{b}{755}(t - t'),$$

tak že pro obyčejné poměry jest zcela jednoduše

$$e = E' - \tfrac{1}{2}(t - t').$$

Obal kovový má také ještě ten účel, aby teploměry byly chráněny před účinkem záření tepelného; proto jest obal ten dvojitý, z plechu mosazného, niklovaného a dobře leštěného. Přístroje lze pak používati nejen ve stínu, ale i na slunci, což má velkou důležitost zejména na cestách, při výstupu v ballonech a pod. Není pochybnosti, že zařízením ventilačním psychrometr postoupil mezi meteorologické stroje praecisní.



Obr. 121.
Psychrometr aspirační.

Zvláštní obezřelosti v manipulaci vyžaduje psychrometr v zimě, kdy voda zamrzá. Pravidlem jest asi ½ hodiny před pozorováním navlhčiti štětičkou mušelínový obal tak, aby se vytvořila tenká vrstva ledu kolem nádoby teploměrné. Led se též vypařuje, obdrží se tedy i zde difference psychrometrická, ale tato jest větší a proto konstanta menší než za poměrů obyčejných. Také pro psychrometr ventilovaný udává autor podobná pravidla. Jakási nejistota zůstává však při teplotách pod

nullou vždy, zejména proto, že voda může se přechladiti. Z té příčiny jest výhodno míti ke kontrole po ruce jiný hygrometr, na př. vlasový.

Při pravidelné službě meteorologické dlužno obal mušelínový i vlákna ssací častěji obnovovati (alespoň měsíčně), zejména v městech, kde se na ně usazuje prach a saze.

Pravidelné užívání psychrometru usnadní se vhodnými tabulkami, jež pro rozmanité kombinace teplot t a t' podávají ihned napětí e a vlhkost relativní ϱ. U nás užívá se tabulek, jež vydal *K. Jelinek* (1822—1876), bývalý ředitel centrálního ústavu pro meteorologii a zemský magnetismus ve Vídni. V úvodu k těmto tabulkám jest též obsažena theorie psychrometru, jak ji odvodil *Regnault* a později *Maxwell*.

V Řecku užívá se ke chlazení vody pitné za horkých měsíců letních ode dávna hliněných, nepolévaných džbánů ze zvláštní hlíny, kteráž se zejména na ostrově Aegyna ve výborné jakosti nalézá. Voda svým tlakem uniká hlinou na venek, zde se vypařuje a tím se způsobuje chlad. Plukovník *Hartl* *) srovnával teplotu vody s teplotou t' psychrometru a nalezl v mezích dosti značných dobrý souhlas. Takový džbán s vodou byl by tudíž prastarým surrogátem psychrometru, ovšem ve spojení s teploměrem.

V nejnovější době doporučují prof. *Tanakadate* a *T. Okada* v Journal of the Meteorological society of Japan, duben 1906, aby se užívalo místo mušelínu zvláštního japanského papíru, který se zove Yoshinogami **).

§ 120. Hygrometr vlasový.

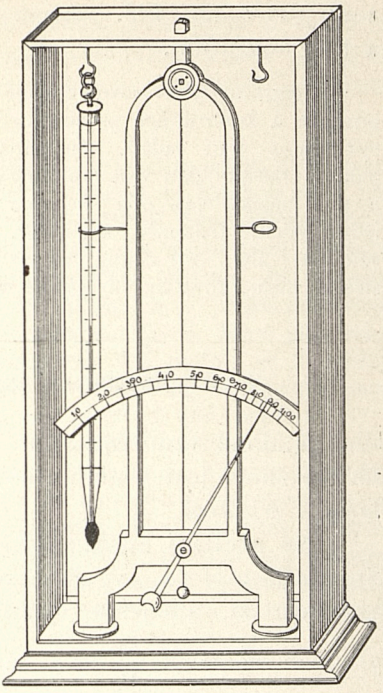
Hygrometr vlasový zakládá se na známé hygroskopické vlastnosti vlasu, který se při stoupající vlhkosti prodlužuje. Obr. 122. ukazuje modell, jak jej pro účely meteorologické i praktické vhodně zařídil *Koppe*. Vlas, dobře vyčištěný a tuku zbavený, upevní se nahoře na kladce, jež se otáčí nesnadno (t. j. s větším třením); dole pak se vede kolem kladky, jež se velmi snadno (bez tření) otáčí, a zatíží se malým závažíčkem, aby byl stále stejně napiat. S dolejší kladkou jest spojena ručička. Přibývá-li vlhkosti, prodlužuje se vlas, a kladka s ručičkou se otáčí na pravo jako u hodin. Na oblouku kruhovém za ručičkou naneseno jest empiricky dělení, udávající přímo vlhkost relativní. Hygrometr určuje tudíž bez počítání přímo tu veličinu, kterou se vlhkost vzduchu nejlépe charakterisuje.

*) Viz Meteorolog. Z. 1898, pag. 152.

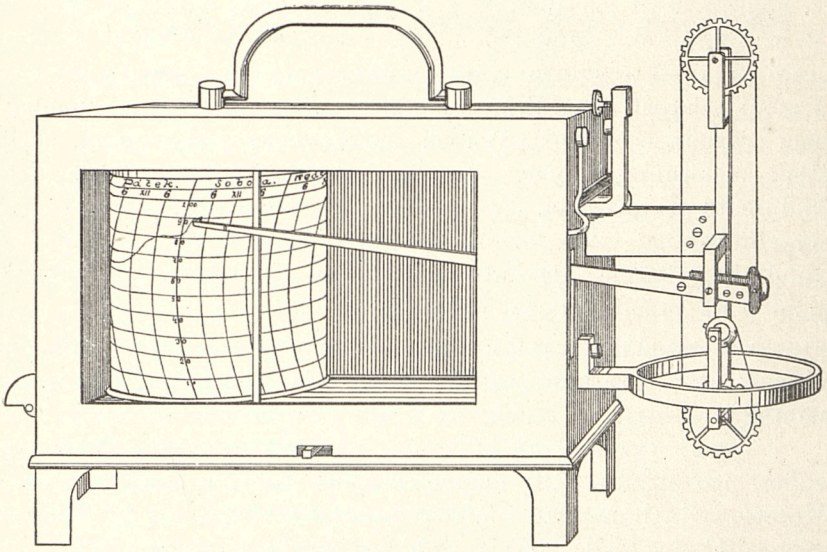
**) Meteorol. Z. 24, pag. 335, 1907.

Důležitou předností modellu v obr. 122. znázorněného jest zařízení, kterým lze kontrolovati bod 100%. Do skříňky lze totiž vzadu vsunouti stěnu mušelínovou, která se destillovanou vodou navlhčí. Pak se skříňka druhou kovovou stěnou zcela uzavře; tím naplní se vodními parami do nasycení, následkem čehož vlhkoměr má ukazovati 100%. Když neukazuje, pak se vlásek na hořejší kladce hodinovým klíčkem přiměřeně prodlouží neb zkrátí. Hygrometry, jež takového kontrolního zařízení nemají, mohou často ukazovati o mnoho (až 10) procent nesprávně.

Dle principu hygrometrů vlasových konstruuje *R. Fuess* (Berlín) hygrografy, jichž zaří-



Obr. 122. Hygrometr vlasový.



Obr. 123. Hygrograf.

zení jest z obr. 123. patrné. Podobají se ve své úpravě baro- a thermografům.

Hygrometry vlasové konají v meteorologii služby velmi dobré, doplňujíce a kontrolujíce psychrometry. Kontrolovati též bod nullový úplným vysušením není radno, poněvadž se tím kvalita vlasu poruší. Lépe jest pak do skřínky dáti dva teploměry, upraviti jeden z nich na psychrometr a pak nějaký čas oba přístroje současně pozorovati. Obyčejně postačí jeden (suchý) teploměr, jak v obr. 122. jest nakreslen, ke stanovení teploty vzduchu; ale i pro druhý (vlhký) teploměr jest místo připraveno na druhé straně vlasu, když by se taková srovnávací pozorování měla prováděti.

§ 121. Všeobecné poznámky o vlhkosti vzduchu.

Vlhkost vzduchu mění se dle místa i dle času. Při studiu těchto změn jest však nutno činiti rozdíl mezi vlhkostí *absolutní* a *relativní*.

Na určitém místě závisí vlhkost hlavně na teplotě vzduchu. Stoupá-li teplota, vypařuje se vody více, stoupá tudíž vlhkost absolutní m, ale ještě rychleji vlhkost maximální M, tak že vlhkost relativní $\frac{m}{M} = \varrho$ následkem toho klesá. Proto krátce před východem slunce bývá vlhkost absolutní malá, relativní pak značná. Odtud teplota stoupá; po poledni v létě kolem 2. hodiny bývá maximální, a v touž asi dobu jest vlhkost relativní minimum, vzduch poměrně nejsušší. Odpoledne přibývá ještě vlhkosti absolutní a také relativní stoupá klesáním teploty. V noci vlhkost absolutní se mnoho nemění, po případě kondensací (rosou) se umenší. Průběh zde vylíčený jest typický, může však zvláštními poměry meteorologickými býti změněn. Rozhoduje tu po případě, zdali se mění směr větru, který ovšem na vlhkost má vliv rozhodující. Při větrech severních až východních vlhkost absolutní i relativní jest menší, při větrech jižních až západních jest větší.

Pro různá místa jest rozhodující geografická poloha, zejména, jedná-li se o krajinu poblíže moře nebo uvnitř širých kontinentů.

Veliký význam má vlhkost vzduchu ve smyslu fysiologickém pro otázku, jak dalece člověk dovede snášeti vysoké teploty vzduchu. Může i mírná teplota vzduchu, na př. 25° býti nesnesitelnou, je-li vlhkost vzduchu značnou, na př. 75%, nebo více; a naopak teplotu vzduchu i 50° lze dobře snášeti, má-li

vzduch vlhkost jen 10% nebo ještě méně. Vzhledem k tomu je takové rozdělení klimatů naší země racionální, které přihlíží nejen k průměrné teplotě, nýbrž také k průměrné vlhkosti vzduchu.

Zajímavo jest studovati extrémy vlhkosti na určitém místě. Pro Prahu poskytují pozorování na hvězdárně Pražské materiál za dlouhou řadu let. Pro epochu 1871—1900 vychází, že vlhkost 100% bývá v Praze dosti častou; čísla však, jež nejmenší vlhkost v tom neb onom roce udávají, jsou dosti různá. Velmi nízkou vlhkost jeví léta 1893 (jen 4%, 28. března), 1882 (12%, 17. března), 1888 (15%, 14. května) a j. Obyčejně bývají to měsíce jarní (březen, duben), někdy též podzimní (září), které jsou relativně velmi suchými. Ono abnormní minimum 4% nastalo ve 2 hodiny odpol. za nebe jasného při mírném větru severním, kdy účinkem slunce teplota stoupla od — 1·9° (7 hod. ráno) na 11·2° (2 hod. odpol.).

V krajinách polárních jest srážek měřitelných (sněhu, deště) málo. Dešť bývá někdy v září i v šířce 85°. Přes to domnívá se *Nansen* — oproti anglickým badatelům světa polárního — že kondensace převyšuje vypařování, ale ovšem kondensace ve formě jinovatky, která led vždy pokrývá. Podobného něco platí o ledovcích našich Alp. Páry vystupují tedy z krajin aequatoreálných a přecházejí atmosférou po obou stranách rovníku k pólům, kde se kondensují, zejména na pólu jižním, poněvadž na jižní polokouli jest ledové moře rozsáhlejší.

Zkapalňování plynů.

§ 122. O základech, na nichž spočívají methody zkapalňovací.

Jednajíce o parách nasycených a přehřátých uvedli jsme hlavní způsoby, jimiž páry nasycené přecházejí v páry přehřáté; děje se tak buď zvyšováním teploty při stálém objemu, nebo zvětšováním objemu při stálé teplotě. Jde-li o kondensaci plynů, jež, jak jsme na svém místě uvedli, za páry přehřáté lze pokládati, dlužno především tyto páry přehřáté převésti v nasycené. Toho docílí se pochodem opačným; buď snižováním teploty při stálém objemu, tedy ochlazením, nebo zmenšováním objemu při stálé teplotě, tudíž tlakem. Jak daleko v jednom i druhém případě nutno jíti, o tom poučí křivka, která pro určitou látku udává napětí nasycených par v závislosti na teplotě (jako na př. v obr. 97., 98., 99.).

Ze dvou cest právě naznačených vede cesta prvá, ochlazováním, vždycky k cíli; neboť nechť vyjdeme od jakéhokoliv bodu N znázorňujícího určitý stav plynu, přímka, směřující od N k absolutnímu bodu nullovému, protíná vždy na některém

místě křivku pro napětí par. V dobách dřívějších mělo se za to, že také cesta druhá, kompressí, musí vésti k cíli, t. j. že přímka od N kolmo k ose temperaturní vzhůru vedená také onu křivku protíná. Dlužno tu poznamenati, že kompressí se plyn zahřívá, tak že k zachování této druhé cesty jest nutno toto teplo kompressí vznikající ujímati. Než i tehda, když se dodrží přesně postup isothermický, naznačuje průběh křivky, jež vždy rychleji stoupá, že ne každá taková přímka tuto křivku stihne, tak že při teplotách přiměřeně vyšších kondensace tlakem jest nemožnou. Novější práce o této otázce ukázaly, že existuje pro každý plyn určitá *teplota*, tak zvaná *kritická*, kteráž nesmí býti překročena, má-li kondensace nastati. *Tlak*, kterým se při této kritické teplotě ještě kondensace docílí, zove se *kritickým*. Dle toho nabýváme o průběhu křivky pro napětí par určitějšího názoru. Jest obsažena v té části roviny nákresné, která jest limitována jednak osou temperaturní I, jednak přímkou II, jež jest k této ose kolmo vztyčena v bodu τ příslušícím teplotě kritické. Osa temperaturní I dotýká se křivky v absolutním nullovém bodu; také přímka II dotýká se křivky v bodu, jehož odlehlost od osy temperaturní udává kritický tlak.

§ 123. Skizza historická. První pokusy.

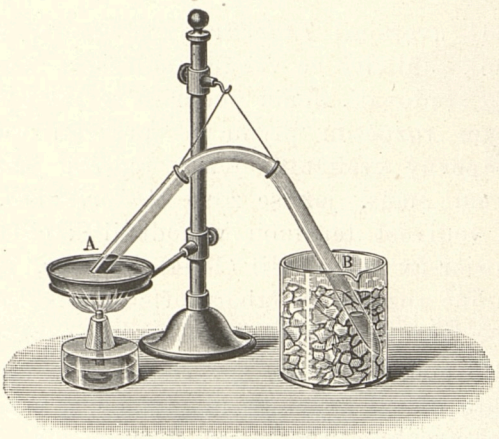
Pokusy o zkapalňování plynů začínají v prvních letech století 19tého *); avšak výsledky prvních experimentátorů (*Van Marum*, *Monge* a *Clouet* a j.) byly pochybny, poněvadž plyny, o jichž kondensaci se pokoušeli, nebyly zcela suché; proto nastala kondensace vodních par, která mylně byla vykládána za kondensaci některých plynů. Nejspolehlivějšími jeví se býti výsledky, jichž došel *Northmore* (1805), jenž kondensoval chlorovodík HCl, kysličník siřičitý SO_2 a snad i chlor Cl_2. Pozoruhodno jest poznání, jež učinil při kysličníku siřičitém, že nutno současně plyn ochladiti a stlačiti.

Po těchto pokusech předběžných následovaly pokusy soustavnější, jež konal *Faraday* **) v chemické laboratoři na Royal

*) Viz referát Dra. Kužmy: »O zkapalňování plynů.« Živa 11., pag. 202 a násl. 1901.

**) *Michael Faraday* (1791—1867), slavný experimentátor. První pojednání nadepsané: On the condensation of several gases into liquids (Phil. Trans.) datuje se z roku 1823, druhé z roku 1845; obě uveřejněna též v Ann. chim. et phys. (2) 22, 1823 a (3) 15, 1845.

Institution v Londýně, s počátku (od roku 1813) jako assistent *H. Davy-ho* a později *W. Th. Brande-ho*, pak (od roku 1827) jako professor. Při prvních svých pokusech užíval (dle návodu Davy-ho) methody velice jednoduché i základní myšlenkou i úpravou pokusnou. Do silnostěnné, kolenovitě ohnuté trubice skleněné na obou koncích zatavené, byla na jedné straně vložena chemická směs, jejíž zahříváním se určitý plyn vylučoval; druhá strana trubice byla vložena do mrazivé směsi (obr. 124.). Plyn



Obr. 124.
První pokusy Faradayovy o kondensaci plynů.

kondensoval se jednak nízkou teplotou mrazivé směsi, jednak tlakem plynu vlastním, stále tou měrou stoupajícím, kterou se plynu více a více vylučovalo. Tak kondensoval celou řadu plynů a to ze směsí následujících:

$Cl + 10H_2O$	a obdržel	Cl_2	tekutý
$Hg + H_2SO_4$	„	SO_2	„
$2HCl + FeS$	„	H_2S	„
$(NH_4)_2CO_3 + H_2SO_4$	„	CO_2 *)	„
NH_4NO_3	„	N_2O	„
HgC_2N_2	„	C_2N_2	„
$AgCl$ (NH_3 absorb.)	„	NH_3	„

Davy pak kondensoval ze směsi

$2NH_4Cl + H_2SO_4$	a obdržel	HCl	„

*) Tento pokus činil ponejprv H. Davy, ale trubice explodovala.

Po publikaci těchto výsledků v roce 1823 uveřejnil *Bussy* *) roku 1824 obšírnou práci o kondensaci kysličníku siřičitého, pro který určil bod varu na — 10° (za norm. tlaku), a jehož prudkým vypařováním docílil velmi nízké teploty — 68°; touto nízkou teplotou mohl pak snadno kondensovati chlor, ammoniak, kyan, (který ztužil i v těleso pevné). On tedy vlastně prvý objevil methodu, nyní všeobecně užívanou, kterouž dociluje se velmi nízkých teplot prudkým vypařováním nějakého plynu již kondensovaného.

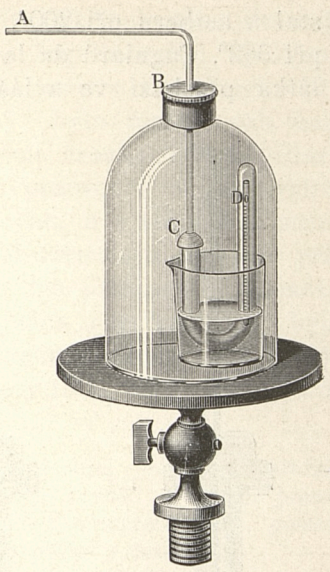
Roku 1834 uveřejnil *Thilorier* **) methodu, kterouž bylo možno kysličník uhličitý ve větším množství kondensovati a vlastnosti jeho studovati. Jemu podařilo se též kysličník uhličitý — náhlým rozpětím plynu — převésti ve skupenství pevné. Tento pevný kysličník, jehož teplota jest asi — 79°, dává s aetherem směs, jež se zove *Thilorier-ova*, kteréž lze pro její lepší vodivost tepelnou výhodněji k chlazení užívati. Apparát Thilorier-ův zdokonalil (1844) *Natterer*, jehož přístroj býval dříve hojně rozšířen v laboratořích fysikálních i chemických, ježto se také svou bezpečností dobře osvědčil.

Roku 1845 podal *Faraday* zprávu o druhé řadě svých pokusů. Při těchto užíval k ochlazení plynů oné směsi Thilorierovy a pracoval vysokým tlakem až 40 atmosfér, jehož docílil zvláštními kompressními pumpami. Zařízení jeho apparátu ukazuje schematicky obr. 125. Plyny určené ke kondensaci jsou v silnostěnné ohnuté trubici skleněné, která jest u *C* přitmelena k úzké trubici měděné, přiměřeně ohnuté a jdoucí k pumpám kompressním. V části *D* jest manometr vzduchový, s indexem rtuťovým; dle objemu vzduchu tímto indexem ohraničeného lze souditi na tlak. Ohnutá trubice skleněná jest v nádobě s mrazivou směsí Thilorier-ovou. Celek jest pod recipientem vývěvy. Evakuací docílí se rychlejšího vypařování oné směsi a tím značného snížení teploty, při tlaku 3 *cm Hg* 0° až na — 110°. Tímto způsobem podařilo se kondensovati a i ve stav pevný uvésti četné plyny, jako jodovodík JH, bromovodík BrH, sirovodík SH_2, kysličník siřičitý SO_2, uhličitý CO_2, ammoniak NH_3, kyan C_2N_2. U některých kapalin kondensací

*) *Ant. Alex Bussy* (1794—1882), prof. chemie na École de Pharmacie v Paříži, v pojednání: Sur la liquéfaction de l'acide sulfureux, Ann. chim. et phys. 26, 1824.

**) Ann. chim. et phys. (2.) 60, 1835.

vzniklých pozoroval Faraday úkaz přechlazení. Kondensován byl též arsenovodík A_3H_3, chlorovodík ClH, kysličník dusnatý N_2O, aethylen C_2H_4 a j. Bezvýsledné byly však pokusy zkapalniti některé plyny, jež se eminentně jakožto permanentní jevily. Některé z nich také *Natterer* svým apparátem marně se snažil kondensovati, ačkoli pracoval ohromným tlakem 1000 až 2790 atmosfér *) a k ochlazení užíval směsi Thilorierovy. A tak (do roku 1877) zůstaly permanentními vodík H_2, kyslík O_2, dusík N_2, methan CH_4, kysličník uhelnatý CO a dusičitý NO.



Obr. 125.
Další pokusy Faradayovy o kondensaci plynů.

§ 124. Pokračování. Kritické poměry plynů.

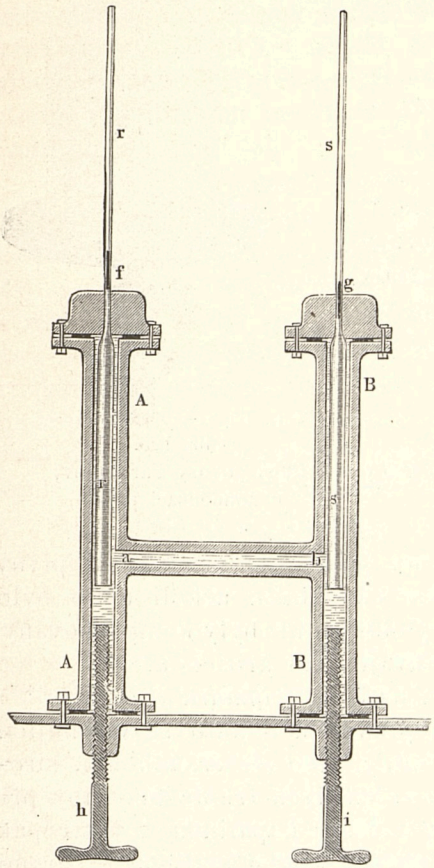
Bylo již v § 122. naznačeno, jaká byla příčina, že plyny právě jmenované nebylo možno zkapalniti, ačkoli užito bylo tlaků velice značných; avšak teplota, při níž byly komprimovány, nebyla dostatečně snížena, zůstávajíc nad kritickou.

Historicky dlužno poznamenati, že *Cagniard de la Tour* **) již v roce 1822 učinil objev k předmětu tomuto se vztahující. Uzavřel hermeticky některé kapaliny, jako aether, alkohol, sirouhlík a vodu, do silnostěnných skleněných trubic tak, aby při obyčejné teplotě byly vyplněny z části kapalinou, z části pak jejími nasycenými parami. Rozhraní mezi kapalinou a parami jevilo se opticky ostrým meniskem. Když však tyto trubice v lázních vždy více zahříval, zmizel při určité teplotě tento meniskus a nebylo pak již žádného rozhraní vůbec pozorovati; trubice byla cele vyplněna látkou homogenní. Přechod tento se

*) Toto číslo 2790 atm. udává Andrews; viz níže.

**) *Charles Cagniard de la Tour* (1776—1859), inženýr-geograf, později attaché ministerstva vnitra v Paříži, znám jest ve fysice jako konstruktér sireny (1819) dle něho zvané. Pojednání vztahující se k předmětu, o němž se v našem textu jedná, má název: Exposé de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquids, Ann. chim. et phys. 21. 1822, 22. 1823 a ještě 23. 1823.

stal u aetheru při 200°, alkoholu 259°, sirouhlíku 275° a u vody při 362°. Cagniard de la Tour soudil, že při těchto teplotách látka přechází ve zvláštní stav, který od pozdějších fysiků jakožto Cagniard-Latour-ův stav byl označován.



Obr. 126.
Přístroj Andrewsův ke zkapalnění plynů.

Soustavněji studoval tuto otázku a to speciálně pro kysličník uhličitý *Andrews* *). Zavedl plyn dobře vysušený a pokud možná vzduchu zbavený do silnostěnné kapiláry, kterou pak na jedné straně zatavil, na druhé však, kde se poněkud rozšiřovala, nechal otevřenou; sem vpravil rtuťový sloupeček, plyn uzavírající, ostatek vyplnil vodou a zasadil pak trubici hermeticky pomocí mosazné šroubové uzavírky do měděného válce, též vodou vyplněného, který byl dole uzavřen ocelovým šroubem (obr. 126.). Byl tedy přístroj Andrews-ův vlastně malý hydraulický lis, šroubem ovládaný; otáčením šroubu působilo se tlakem na vodu, tím na rtuť a plyn, který se komprimoval. Když se při určité teplotě pozorovalo, jak objem plynu se mění tlakem, bylo lze výsledek pozorování znázorniti graficky čarou, jež jest isotherma. Soustavou takových isotherm bylo pak možno celou otázku, o níž

*) *Thomas Andrews* narodil se roku 1813 v Belfastu (velkém přístavním městě na severovýchodním pobřeží Irska), kdež byl (až do roku 1879) professorem chemie na tamější Queen's College; zemřel ve svém rodném městě roku 1885. Proslulé jeho pojednání (jež vyšlo též francouzsky a německy) má název: Continuity of the gas and liquid states of matter, Phil. Trans. 159. 1869. Pogg. Ann. d. Phys. Erg. Band. 5, pag. 64, 1871.

se jedná, vystihnouti. Andrews užíval k pokusům přístroje dvojitého (obr. 126.), tak že v jedné kapiláře byl kysličník uhličitý, v druhé vzduch. Obě měděné trubice kommunikovaly vespolek, aby tlak byl v obou stejný; bylo možno pak dole manipulovati buď jen jedním nebo dvěma šrouby. Obě kapiláry byly pečlivě graduovány; v jedné se pozoroval objem kysličníku uhličitého, v druhé objem vzduchu, a z tohoto se posuzoval tlak na základě zákona Boyle-Mariotte-ova alespoň přibližně platného. Přes kapiláry bylo lze přešinouti skleněné válcovité nádoby na lázeň vodní; jedna (při vzduchu) byla temperována souhlasně s okolním vzduchem, druhá byla chladnější neb teplejší; Andrews volil teploty 13·1°, 21·5°, 31·1°, 32·5° 39·5° a 48·1°.

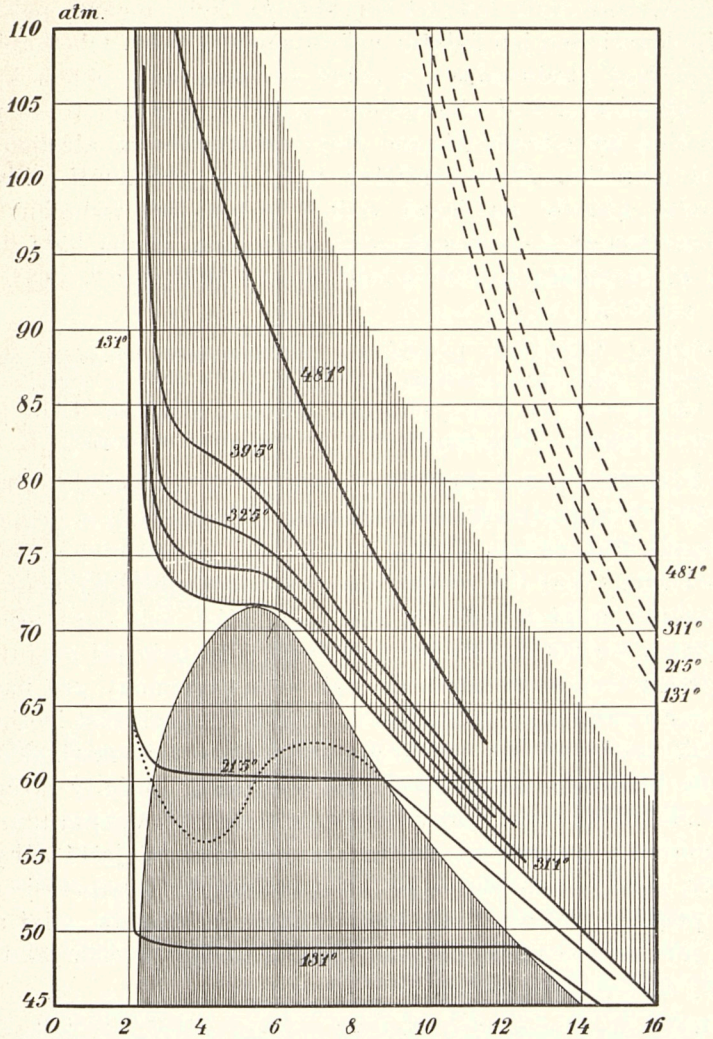
Přístroj Andrews-ův lze výhodně též k účelům přednášek zaříditi; ale pak jest lépe pracovati část kovovou jenom z oceli a užívati jenom rtuti, tak že voda jest úplně vyloučena. Nejde-li o měření tlaku, postačí přístroj jednoduchý. Úkaz kondensační jeví se pěkně v projekci.

Výsledky pozorování Andrews-ových objasňuje graficky obr. 127.*) K isothermám kysličníku uhličitého jsou připojeny isothermy dokonalého plynu, jenž by při normálních poměrech (0° a 1 atm.) měl týž objem jako kysličník uhličitý. Isothermy temperatur nízkých (13·1° a 21·5°) mají část, kde čára přechází v přímku, s osou úseček rovnoběžnou. Zde tedy při postupující kompressi tlak se nemění. To jest úkaz význačný pro nasycenost par a nastávající kondensaci. Tato přímočará část isothermy se však umenšuje, až při určité teplotě právě mizí. To jest teplota kritická; Andrews ji pro kysličník uhličitý určil na 30·92°. Když od této teploty ještě dále směrem k vyšším teplotám postupujeme, prozrazují isothermy její blízkost ještě záhybem křivky, který naznačuje, že při postupující kompressi roste tlak poněkud volněji; ale tento záhyb ponenáhlu mizí a při 48·1° jeví isotherma kysličníku uhličitého týž průběh jako isothermy dokonalého plynu.

Budiž zde z původního pojednání uvedeno místo, kde Andrews výsledky své práce sám vykládá: „Obyčejný stav plynný a kapalný jsou jenom daleko od sebe oddělené formy téhož stavu skupenského, které lze řadou tak nenáhlých stupňů v sebe převésti, že nikde přerušení nebo porušení

*) Diagramm jest rýsován — odchylně, než jak jest v původním pojednání — tak, že objem jest úsečkou a tlak pořadnicí, v souhlasu s isothermami plynů, v obr. 47. pag. 136 znázorněnými. Tyto isothermy plynové jsou zde rýsovány čárkovaně.

kontinuity není znamenati. Přechod od kysličníku uhličitého jako dokonalého plynu ke kysličníku uhličitému jako kapalině děje se spojitým pochodem, a plyn a kapalina jsou jenom vzdálené stupně dlouhé řady spojitých fy-



Obr. 127.
Diagramm Andrews-ův o zkapalnění kysličníku uhličitého.

sikálních přeměn. Za určitých podmínek teploty a tlaku nalézá se sice kysličník uhličitý takřka ve stavu instability a přechází náhle, bez dalšího užití tlaku neb změny teploty, za vzniku tepla, v objem, kteréhož může při processu spojitém jenom dlouhou oklikou dosáhnouti. Při náhlé změně,

kteráž zde vzniká, ukazuje se v postupu processu znatelný rozdíl mezi optickými a jinými fysikálními vlastnostmi kysličníku uhličitého, který v menší objem sklesl a tím, který ho ještě nezměnil. Proto nečiní žádných obtíží kapalinu od plynu rozeznati. Ale v jiných případech není toto rozeznávání možno; za mnohých ode mne popsaných okolností byl by to marný pokus kysličníku uhličitému spíše kapalný než plynný stav připisovati. Při teplotě 35·5° a tlaku 108 atmosfér jest kysličník uhličitý na 430tý díl toho objemu redukován, který zaujímá při jedné atmosféře; ale kdyby se někdo tázal, zdali se nyní nalézá v plynném či kapalném stavu, nebylo by lze, soudím, dáti odpovědi určité. Při 35·5° a pod tlakem 108 atmosfér nalézá se kysličník uhličitý uprostřed mezi plynem a kapalinou, a nemáme žádných podstatných důvodů, přikládati mu jeden stav aggregační spíše než druhý. Stejná poznámka platí, ba v míře zveličené, o stavu, ve kterém se nalézá kysličník uhličitý při vyšších teplotách a vyšších tlacích než jak udáno. Znamenitý fysik Cagniard de la Tour soudil ze svého pokusu, že kapalina zmizela a byla v plyn proměněna. Nepatrná změna jeho pokusu byla by ho vedla k opačnému úsudku: že to, co dříve plynem bylo, přešlo v kapalinu. Zkrátka, tyto stavy jsou intermediární, které hmota přijímá, když bez náhlé změny objemové anebo bez náhlého vzniku tepla z obyčejného stavu kapalného přechází v obyčejný stav plynný."

Kritickou teplotou nějaké látky jest dáno *rozhraní význačné*; pod touto teplotou může pouhým tlakem nastati zkapalnění, nad ní jest to nemožno. Andrews navrhuje, aby se látka zvala v prvém případě *parou*, v druhém *plynem*. Kysličník uhličitý byl by tedy pod 31° parou, nad 31° plynem. Dříve jsme zvali „bodem varu" teplotu, při níž napětí par nasycených se rovná danému tlaku vnějšímu. V tom smyslu jest kritická teplota též bodem varu, a to nejvyšším vůbec možným, poněvadž nad ní žádné kapaliny není; zve se proto též *absolutním bodem varu* (Mendělějev).

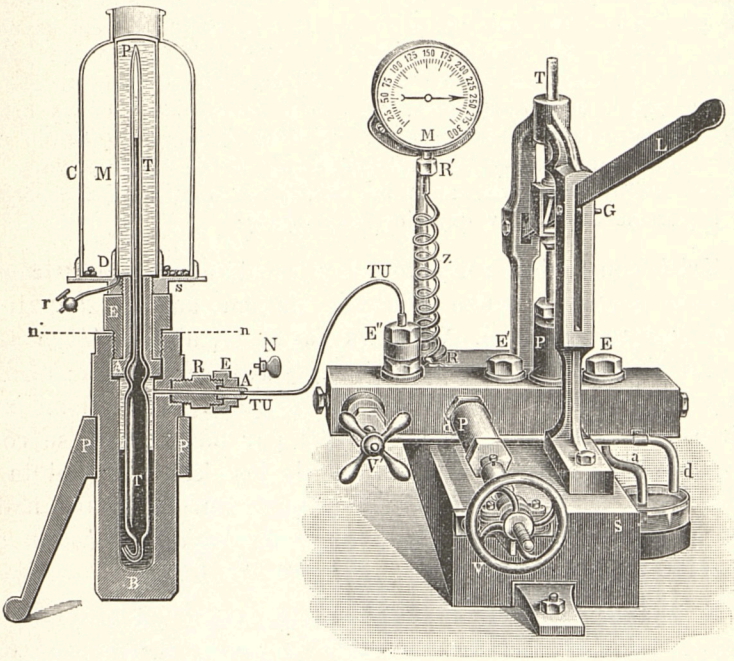
K jinému významu *kritické teploty*, velmi názornému, dospějeme, když srovnáváme hustoty kapaliny a nasycené páry, jež se nad kapalinou nalézá. Stoupá-li teplota, klesá hustota kapaliny a stoupá hustota páry; při teplotě kritické není rozdílu žádného, obě hustoty splývají. Mluvíme pak o *hustotě kritické*. Její reciproká hodnota jest *kritický specifický objem* jakožto objem jednoho grammu látky. Mnohdy se místo grammu béře gramm-molekula látky, a příslušný kritický objem zve se *molekulový*.

Ještě jinak jest teplota kritická charakterisována kalorimetricky. Vypařování kapalin, jež se děje při každé teplotě je spojeno se spotřebou tepla; tato se umenšuje při teplotě stoupající a *při kritické úplně mizí*.

Dlužno připojiti, že Andrews také u jiných ještě plynů konstatoval stav kritický, zejména u kysličníku dusnatého, chlorovodíku, ammoniaku, aetheru a sirouhlíku.

§ 125. Doba nová. Zkapalnění plynů permanentních.

Nová doba pro zkapalňování plynů a pro četné otázky s tím souvisící nastala koncem roku 1877. Dne 24. prosince

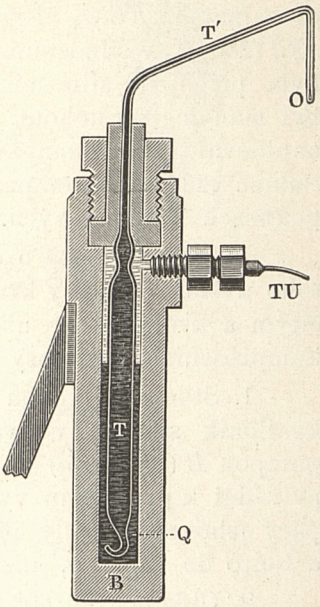


Obr. 128.
Apparát Cailletetův.

tohoto roku podali v sedění Akademie věd v Paříži *Cailletet* a *Pictet* současně zprávu o pokusech, jimiž se jim podařilo plyny dosud za *permanentní* pokládané *zkapalniti*. Oba pracovali od sebe odděleně, jeden ve své laboratoři v Chatillonu *), druhý v Ženevě, oba užívali method různých, tak že zásluhu o důležitý pokrok v daném úkolu oběma stejnou měrou přičísti dlužno.

*) Na hořejším toku Seiny jihovýchodně od Paříže.

Methoda, dle níž pracoval *Cailletet* *), byla v podstatě souhlasná s methodou, kteréž užíval *Andrews*. Plyn stlačoval se tlakem hydraulickým ve skleněné silnostěnné trubici a současně se chladil. Kondensace při tom dosaženo nebylo. Tato nastala — a to jen na krátkou dobu několika sekund — teprve, když se plyn nechal náhle rozepnouti, čímž jeho teplota prudce klesla, a toto zařízení bylo novotou **), kterou Cailletet zavedl. Jeho apparát znázorňuje obr. 128. Skládá se ze dvou samostatných částí. Jest tu především hydraulický lis, ovládaný jednak pákou *L*, jednak šroubem *V*; lze jím docíliti tlaku až 1000 atmosfér. Ventilem *V'* lze způsobiti náhlé klesnutí tlaku na obyčejný atmosférický. Ocelovou trubicí *TU* tlačí se voda silně komprimovaná do vlastního kondensačního přístroje. Hlavní jeho částí je silnostěnná skleněná trubice *T*, nahoře užší, dole se rozšiřující, naplněná suchým plynem a rtutí. V dolejší části jest trubice vnořena do rtuti, nad níž jest voda s hydraulickým apparátem souvisící, vše v silném ocelovém válci *B*. V hořejší části jest obklopena chladivou kapalinou ve skleněném válci *M* a ještě skleněným recipientem *C*. V pozdější úpravě byla tato trubice *T* ohnuta šikmo vzhůru a pak náhle dolů, aby se dala pohodlněji vkládati do mrazivých lázní (obr. 129.).



Obr. 129.
Apparát Cailletetův v úpravě pozdější.

První pokusy činil Cailletet s kysličníkem uhelnatým *CO* a kyslíkem O_2. Jakožto chladivé kapaliny teploty — 30° užíval tekutého kysličníku siřičitého; tlak zvýšen na 300 atmosfér.

*) *Louis Paul Cailletet* (* 1832), spolupracovník svého otce v železárnách v Chatillonu na řece Seině. Apparát ke zkapalnění plynů dal vypracovati u firmy Ducretet v Paříži. Pojednání příslušné obsaženo jest v C. R. de l'Acad. des sciences 85, 1877.

**) V principu nebyla ovšem neznámou. Jak v § 123. uvedeno, užíval náhlého rozpětí kysličníku uhličitého již *Thilorier* a docílil tím ochlazení tak značného, že kysličník ztuhl na sníh.

Kondensace nenastala; ale při náhlém rozpětí plynu objevila se v trubici mlha a na stěnách trubice jemné kapky zkapalněného plynu, ovšem jen na krátko. Podobným způsobem kondensoval dusík N_2, vzduch, ba, jak se domníval, i vodík H_2. V pozdějších letech, 1882, užíval tekutého aethylenu C_2H_4 ke chlazení a docílil jím chladu — 102°; kondensační přechod, zejména u kyslíku, jevil se pak daleko zřetelněji.

Methoda, dle níž pracoval *Pictet* *), byla složitější, ale též důmyslnější, a hledíc k výsledku vydatnější. První pokusy prováděl s kyslíkem. Plyn tento obdržel zahříváním chlorečňanu draselnatého $KClO_3$ (100 *g*), smíšeného s chloridem draselnatým KCl (250 *g*), v silnostěnné železné nádobě *L* (obr. 130.), ke které byla připojena silnostěnná měděná trubice *M*, na jejímž konci byl manometr a kohout. Kyslík zahříváním ze směsi vypuzovaný naplňoval trubici v množství stále stoupajícím, čímž sebe vlastním tlakem vždy více komprimoval, podobně jako plyny při prvních pokusech Faradayových.

Jednalo se ještě o dostatečné chlazení plynu. Pictet docílil toho dvěma processy kruhovými, jež prováděl kysličníkem siřičitým a kysličníkem uhličitým, užívaje pump evakuačních a kompressních. Processy ty byly následující:

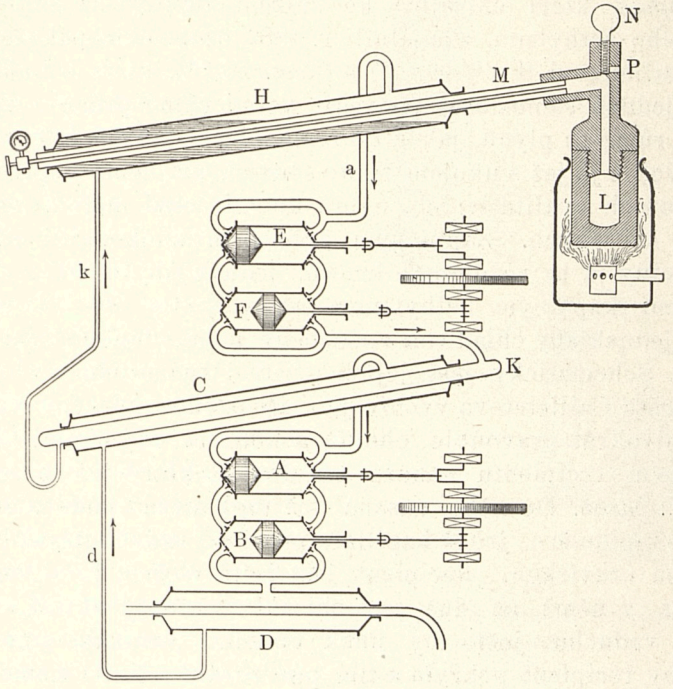
1. Studenou vodou a přiměřeným tlakem byl zkapalněn kysličník siřičitý ve válci *D*; odtud zkapalněný byl tlačen pumpou *B* (trubicí *d*) do prostoru *C*; zde čerpáním pumpou *A* se přiváděl k prudkému vypařování, čímž se chladil až na — 60°; páry jeho se vháněly touže pumpou *A* do prostoru pumpy *B* a touto do válce *D*, kdež byly zkapalněny.

2. Chladem — 60°, kterým působil v prostoru *C* kysličník siřičitý, a přiměřeným tlakem byl zkapalněn ve válci *C* kysličník uhličitý, zkapalněný byl vháněn pumpou *F* (trubicí *k*) do prostoru *H*; zde čerpáním pumpou *E* přiváděl se k prudkému vypařování, čímž se chladil až na — 130°; jeho páry byly pumpou *E* vháněny do prostoru pumpy *F* a odtud do válce *C*, kdež byly zkapalněny.

---

*) *Raoul Pierre Pictet* (* 1846), od r. 1879 professor industr. fysiky na univ. v Ženevě. Zpráva o jeho pokusech obsažena v témže svazku 85. 1877. C. R. Dne 22. prosince 1877 telegrafoval akademii: »Oxygène liquéfié aujourd'hui sous 320 atmosphères et 140 de froid par acide sulfureux et carbonique accouplés« a na to 24. prosince 1877: »Seconde expérience parfaitement réussie. Nombreux assistants. Aujourd'hui mêmes résultats que samedi. Communiquer à M. Dumas.«

3. Chladem — 130°, kterým působil kysličník uhličitý a vlastním vysokým tlakem, který při pokusu dne 22. prosince 1877 stoupl na 525 atmosfér a pak klesal až na 470 atmosfér, bylo působeno na kyslík. Ale ochlazení nebylo dostatečné. Když byl však otevřen kohout uzavírající měděnou trubici *M*, ochladil se plyn vlastní expansí dále a vyrazil ven paprskem kapaliny



Obr. 130.
Apparát Pictetův.

zářivě bílým. Při zkoušce tohoto paprsku elektrickou lampou bylo možno rozeznati průhlednou část centrální, 2—3 *mm* v průměru, a část obalovou, ve které kyslík, bezpochyby prudkým vypařováním, přešel ve stav pevný ve způsobu sněhobílého prachu, který světlo částečně polarisoval.

Pictet zkoušel (10. ledna 1878) zkapalniti stejným způsobem též vodík, který obdržel zahříváním mravenčanu draselnatého CHO_2Na smíšeného s hydratem draselnatým $NaOH$. Na místo kysličníku uhličitého CO_2 užíval kysličníku dusnatého N_2O, kterým docílil snížení teploty až na — 140°. Při otevření ko-

houtu domníval se též viděti paprsek ztuženého vodíku, který rychle zmizel a na podlahu dopadl nárazem kovovým; ale pozorování tato byla sebeklamem; vodíku Pictet neztužil.

V pozdějších letech zařídil Pictet v Berlíně „laboratoř pro nízké teploty", ve kteréž v pokusech o ztužování plynů bylo pokračováno ve velkém, methodou v podstatě nezměněnou.

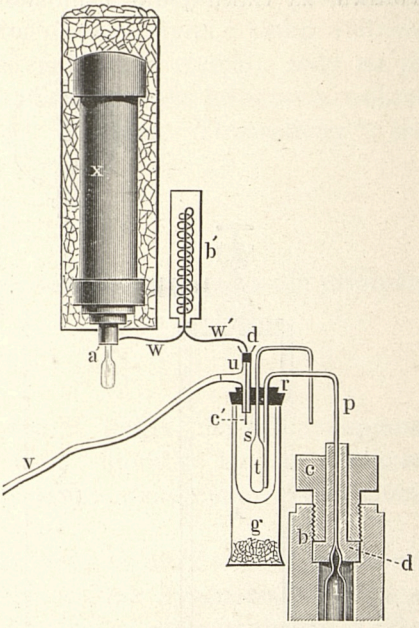
Ve směru, který *Cailletet* naznačil, pokračovali *Hautefeuille* a *Chappuis*, kteří užívajíce ke snížení teploty až na — 100° kapalného aethylenu, zkapalnili r. 1882 ozon, dále pak zejména žáci Cailletetovi *Wróblewski* *) a *Olszewski* **), kteří jednak společně, jednak samostatně provedli velmi četné práce o zkapalňování různých plynů, jakož i o rozmanitých otázkách tepelných, optických a j., jež s úkolem tímto souvisí, při čemž nepřestávali na pokusech kvalitativních, nýbrž konali četná měření zejména veličin kritických. Zajímavým způsobem zdokonalili přístroj Cailletetův, a to ve dvojím směru, jednak aby docílili většího ochlazení kapalným aethylenem vypařujícím se za malého tlaku, jednak aby chlad tím způsobený měřili teploměrem vodíkovým. Schematicky jest jejich přístroj znázorněn v obr. 131. Z apparátu Cailletetova vyčnívající silnostěnná skleněná trubička *p* jest dvakrát pravoúhle ohnuta a koncem svým umístěna ve skleněném recipientu nahoře uzavřeném, který jest určen pro chladící lázeň. Do něho zasahá též teploměrná nádoba *t* vodíkového teploměru, jehož kapillára prochází vzduchotěsně hořejší kovovou uzavírkou. Recipient jest ještě vložen do skleněného válce *g*, v němž na dně jest chlorid vápenatý ($CaCl_2$) k vysušení vzduchu, ježto by jinak chladem vznikala jinovatka, která by recipient pokryla a tím pozorování učinila nemožným. Aethylen, určený k ochlazení plynu, přichází ze železného reservoiru *x*, obklopeného mrazivou směsí ledu a kuchyňské soli, a proudí odtud úzkou trubičkou *ww'* do měděné spirály, jež jest

*) *Zygmunt Wróblewski*, narodil se r. 1845 v Grodnu (na Rusi) studoval r. 1862 v Kijevě, byl 1863 do Sibiře vypovězen, 1869 ammestován, studoval pak 1869—74 v Berlíně, Heidelberku a v Mnichově, kdež byl promován. Habilitoval se 1876 ve Strassburku, pracoval vědecky v Paříži, Londýně, Oxfordu a Cambridgi a stal se roku 1882 professorem na universitě Krakovské, kdež již 1888 následkem osudné nehody (převržením petrolejové lampy) zemřel. Práce vědecké, velmi četné, provedl dílem sám, dílem společně s Olszewskim.

**) *Karel Stan. Olszewski*, narodil se 1846 v Broniszówě v Haliči, studoval 1866—1872 v Krakově a v Heidelberku, kdež promoval; stal se pak 1876 mimořádným a 1891 řádným professorem chemie na universitě Krakovské. Jeho činnost vědecká jest velmi obsáhlá. Jest též přespolním členem české akademie.

vydatně chlazena směsí Thilorier-ovou, a pak do recipientu. Zde se vypařuje, jeho páry se zbytkem vzduchu se čerpají trubicí *v*, tím se vypařování urychluje a dociluje se ochlazení při 25 *mm* tlaku na — 136°, při 10 *mm* na — 152°. Kyslík za těchto poměrů zkapalněl velmi snadno.

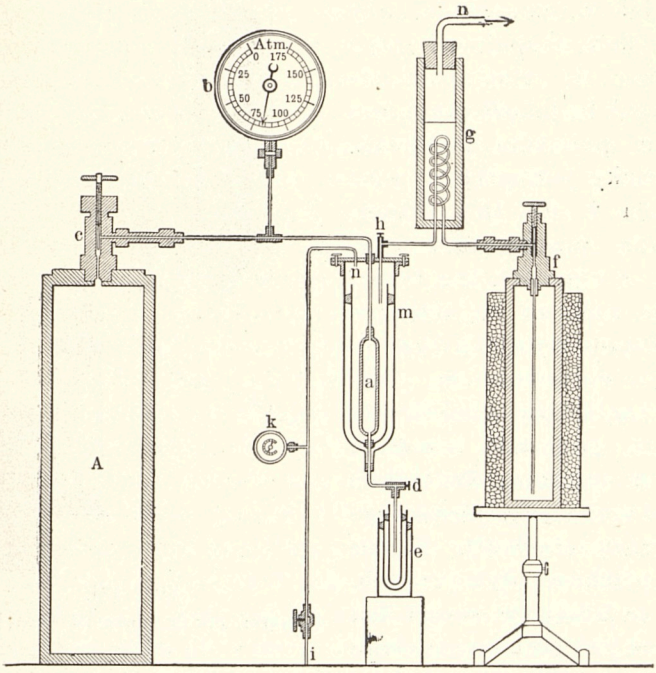
Později upravil *Olszewski* jiný apparát na základech zcela podobných k tomu účelu, aby bylo možno zkapalněný plyn vypouštěti do vhodných nádobek a pak ho jakožto kapalinu k dalším pokusům používati. Schematicky jest přístroj jeho znázorněn v obr. 132. Poznáváme (na pravo) část souhlasnou s obr. 131. (na levo); obsahuje zařízení na aethylen který zkapalněný vtéká do dvojstěnného recipientu *m*. Nádobka teploměru vodíkového zde není, poněvadž o měření teploty se nejedná. Trubičkou *nki* (přes manometr *k*) lze aethylenové páry odssávati. Z levé strany přichází plyn (vzduch, kyslík) ze železného reservoiru *A*, v němž jest již komprimován na 100 atmosfér. Plyn vchází železnými trubičkami do železné nádoby *a*, která se silně chladí aethylenem za nízkého tlaku se vypařujícím. Když se pak ještě otevře kohout *d*, rozpíná se plyn náhle a stéká zkapalněný do skleněné nádobky *e* s trojitými stěnami, kdež se hromadí.



Obr. 131.
Apparát, jak jej upravili Wróblewski a Olszewski.

Wróblewski a *Olszewski* zkapalnili četné plyny, určili též jejich kritickou teplotu i kritický tlak a četná jiná data thermická. Úspěchu však největšího dosáhl *Olszewski*, když se mu podařilo (1895) zkapalniti vodík. Stlačil plyn tento až na 190 atmosfér a ochladil ve vařícím se kyslíku na 211°. Když pak náhle tlak uvolnil na 20 atmosfér, pozoroval, že vodík zkapalněl a za obyčejného tlaku se vařil při teplotě, kterou (teploměrem platinovým) určil na — 243·5°. Kritickou teplotu vodíku stanovil na — 234·5°.

Otázkou kondensace vodíku zabýval se v letech následujících též *Dewar* *). Na jaře roku 1898 obdržel kapalný vodík v množství větším, stlačiv jej na 180 atmosfér a ochladiv ve vařícím se vzduchu na — 205°; při náhlé expansi vznikal kapalný vodík v množství větším. Roku 1899 určil *Dewar* teplotu varu vodíku, za tlaku jedné atmosféry, na — 252·0°.



Obr. 132.
Apparát, kterého užíval Olszewski.

Při zmenšení tlaku na 30 *mm* ztuhla část vodíku; bod tání vodíku pevného určil *Dewar* na — 257°. *Travers* a *Jacquerod* nalezli (1903) teplotu — 258·9°. Pevný vodík nemá vzezření kovovitého, nýbrž spíše sklovité.

Až dosud podařilo se tedy veškeré plyny zkapalniti a též ztužiti; jedinou výjimku činí helium, jež tedy dosud zůstává plynem *permanentním*.

---

*) Sir *James Dewar*, * 1842 (ve Skotsku), od roku 1879 professor chemie na Roy. Instit. v Londýně, badatel mnohostranný, zejména v oboru thermiky a optiky.

§ 126. Dokončení. Princip regenerativní.

Přístroje na zkapalnění plynů dosavade popsané vyznačují se tím, že daný plyn se chladí v lázni, kterouž dává jiný zkapalněný a prudce se vypařující plyn, při němž podmínky zkapalnění jsou snadnější. K tomu přistupuje další ještě ochlazení způsobené náhlým rozpětím daného plynu z tlaku velikého p_2 na tlak malý p_1 (bez vykonávání práce vnější), tedy na př. tak, že se plyn stlačený na p_2 atmosfér nechá kohoutem unikati do prostoru o nižším tlaku p_1 atmosfér. Theoreticky *) jest ochlazení Θ určeno vzorcem

$$\Theta = n \frac{p_2 - p_1}{(1 + \gamma t)^2},$$

kdež konstanta n (normována pro $t = 0$) charakterisuje příslušný plyn. Pro vzduch jest na př.

$$\Theta = 0{\cdot}276 \frac{p_2 - p_1}{(1 + \gamma t)^2}.$$

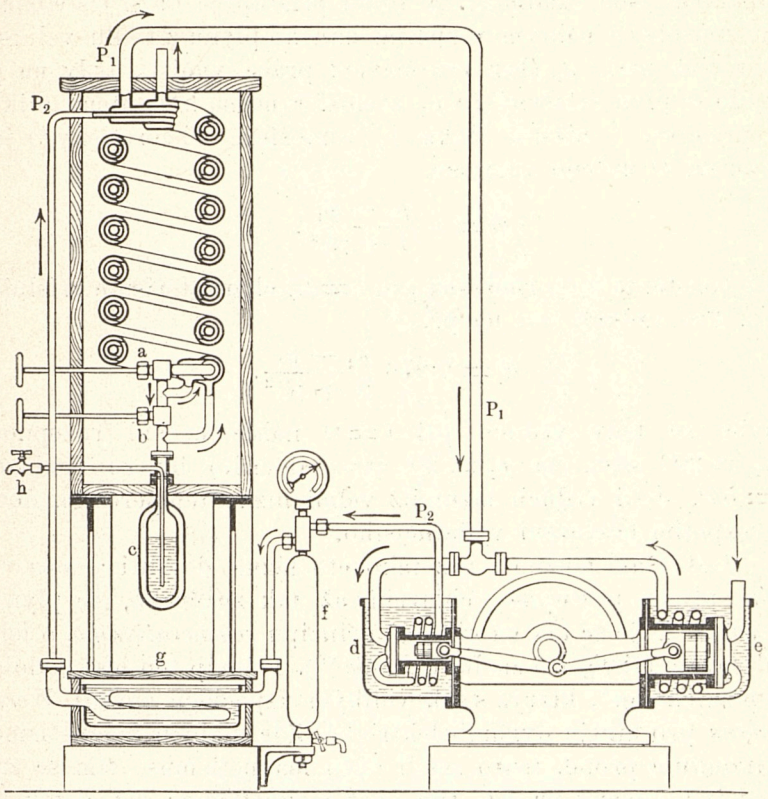
Kdyby se tedy vzduch při $t = 0$ náhle nechal rozepnouti z $p_2 = 200$ atm. na $p_1 = 20$ atm., docílilo by se ochlazení $\Theta = 50^0$. Je-li vzduch lázní již velmi nízko temperován, docílí se rozpětím ochlazení vydatnějšího.

Jest však možno i bez takovéto lázně docíliti *jenom rozpětím* plynu postupně ochlazení až tak značného, že plyn se zkapalní. Děje se tak na základě principu *regenerativního*, o jehož realisování (1895) má zásluhu *Linde* **). Princip ten jest podobný „dynamickému“, kterýž s tak velikým úspěchem zavedl *Werner Siemens* pro stroje dynamoelektrické. Zde slabým magnetismem se indukuje proud, tento sesílí onen magnetismus, tím se zase sesílí indukovaný proud, tím opět magnetismus atd. a tak postupně, až i magnetické pole i proud jím indukovaný dosáhne stupně dle daných poměrů nejvyššího. U principu regenerativního jest původní vzduch málo chladný, rozpětím se ochladí více, tímto chladnějším vzduchem chladí se zase onen daný, jeho rozpětím se dosáhne ještě chladnějšího atd., až konečně teplota klesne tak značně, že i za mírného tlaku vzduch ka-

*) Thomson a Joule, Phil. Trans. Roy. Soc. p. 579, 1862.

**) *Karel P. Linde*, * 1842, stal se 1868 mimořádným a 1872 řádným professorem na vysoké škole technické v Mnichově, kteréhožto místa se 1890 vzdal, aby se cele věnoval podnikům technickým. — V Anglii současně a nezávisle užil *Hampson* regenerativního principu pro zkapalnění vzduchu.

palní. Dle tohoto principu jest tedy nutno vzduch, který se ochladil, vésti zase zpátky proti původnímu proudícímu, který se tím chladí vydatněji, jinými slovy jest nutno opatřiti *zařízení protiproudové*; toto tvoří *hlavní a podstatnou část* apparátu *Lindeova*.



Obr. 133.
Apparát Lindeův.

Uspořádání celkové znázorňuje schematicky obr. 133. Cirkulaci vzduchovou ovládají dvě pumpy, tvořící tak zvaný kompressor, kteréž jsou hnány motorem parním nebo plynovým. Jedna z těch pump komprimuje vzduch na 20, druhá na 200 atmosfér, ve válci *d*, který je obklopen studenou vodou. Vzduch takto komprimovaný žene se trubicí P_2 přes válec *f*, v němž se zachycuje voda kompressorem spolu stržená, do chladiče *g*, obsahujícího obyčejnou mrazivou směs kuchyňské soli a ledu,

kde se vzduch zbavuje vodní páry a zároveň napřed chladí. Odtud vstupuje do *protiproudového zařízení*, totiž do dlouhé úzké měděné spirály, která se nalézá uvnitř souosé širší měděné spirály. Vzduch probíhající úzkou spirálou vyráží ventilem *a*, při čemž se rozpíná z tlaku 200 atmosfér na tlak asi 20 atmosfér. Tím se ochlazuje, a tento tak ochlazený vzduch vstupuje do širší spirály, proudí zde zpátečně a ssaje se trubicí P_1 do kompressoru, který přissává též vzduch z atmosféry a směs obou vhání zase do apparátu zpět. Jest patrno, že touto protiproudovou cirkulací teplota vzduchu stále klesá; neboť vzduch rozpětím ochlazený a zpátečně širší spirálou proudící chladí zase vzduch v užší spirále, tak že pak rozpětím ochlazování postupuje až tak daleko, že za tlaku oněch 20 atmosfér vzduch kapalní a v nádobě *c*, jako syfon zařízené, se hromadí, odkudž může kohoutem *h* se vypouštěti. Protiproudová dvojspirála jest k dokonalé isolaci tepelné obalena hrubou ovčí vlnou, a celek je uzavřen ve válci dřevěném

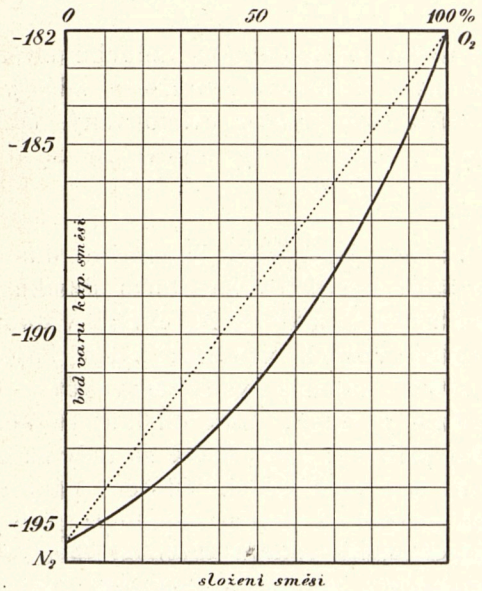
K delšímu uschování kapalného vzduchu osvědčují se velmi dobře skleněné nebo i kovové *Dewar-ovy nádoby* o dvojitých stěnách, mezi nimiž jest prostor evakuovaný. Skleněné bývají uvnitř stříbřeny*). Nádoby ty hotoví se nyní ve velikosti mnoha litrů.

Kapalný vzduch jest směs kapalného dusíku a kyslíku anebo spíše roztok kyslíku v kapalném dusíku (Goldhammer 1904), normálně 20·9% O_2 a 79·1% N_2. Avšak v tomto normálním složení se kapalný vzduch neudrží; neboť kapalný dusík se vaří již při — 195·5°, kapalný kyslík teprve při — 182·04°. Proto se dusík vypařuje rychleji, čímž dusíku ve směsi relativně ubývá a kyslíku přibývá; směs stává se tedy na kyslík bohatší. Tím se mění též bod varu směsi. Složení páry nad směsí odchyluje se však značně od složení kapaliny; pára jest na kyslík chudší. Souvislost těchto veličin studoval *Baly*; výsledky jeho práce jsou sestaveny v tabulce následující.

*) V sedění Pařížské akademie věd dne 13. června 1898 *d'Arsonval* demonstroval tekutý vzduch a podával zprávu o apparátu Lindeově, při čemž reklamoval pro sebe prioritu o základní myšlence oněch nádob, že totiž vakuum jest nejlepší isolátor tepla. Podobné nádoby navrhoval již r. 1888 k účelům lékařským. Isolační vlastnost vakua znali ostatně již Dulong a Petit.

Bod varu kapalné směsi dusíku a kyslíku v souvislosti se složením kapaliny a páry nad kapalinou.

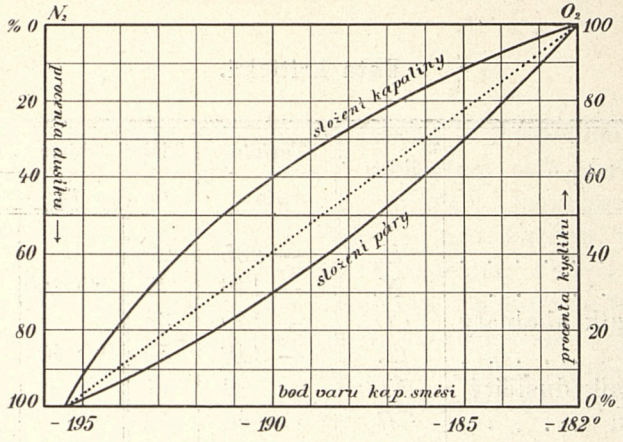
Bod varu t^0	Procenta O_2 v kapalině	Procenta O_2 v páře	Bod varu t^0	Procenta O_2 v kapalině	Procenta O_2 v páře
— 195·46°	0·00	0·00	— 188	72·27	44·25
— 195	8·10	2·18	— 187	77·80	52·19
— 194	21·60	6·80	— 186	82·95	60·53
— 193	33·35	12·00	— 185	87·60	69·58
— 192	43·38	17·66	— 184	91·98	79·45
— 191	52·17	23·60	— 183	96·15	89·80
— 190	59·55	29·95	— 182·04	100	100
— 189	66·20	36·86			



Obr. 134.
Jaký jest bod varu při směsi kapalného kyslíku a dusíku za různého procentuálního složení.

Na základě této tabulky jest kreslen diagramm v obr. 134., v němž jest znázorněno, jak při různém procentuálním složení

kapalné směsi bod varu se mění, přecházeje od bodu varu — 195·5° dusíku k bodu varu — 182° kysliku. Dále jest kreslen



Obr. 135.
Jaké jest u kapalné směsi kyslíku a dusíku při různém bodu varu procentuální složení kapaliny a páry.

diagramm v obr. 135., znázorňující, jaké jest při různém bodu varu procentuální složení směsi kapalné i směsi par.

§ 127. Kritická data.

Jakožto veličiny kritické označujeme především teplotu (t_k) a tlak (p_k), teplotu ve stupních C, tlak v atmosférách *), dále kritický objem (v_k), který se obyčejně udává v dílech toho objemu, který má plyn za poměrů normálních, t. j. při teplotě nullové a tlaku jedné atmosféry; konečně kritickou hustotu (d_k) vztahovanou na vodu hustoty maximální.

Při velikých obtížích, jež stanovení dat kritických činí, není divu, že údaje různých pozorovatelů jsou od sebe dosti rozdílné. V následující tabulce **) jsou obsažena kritická data především pro plyny dříve permanentními zvané; přijaty jsou střední hodnoty dat nejnovějších a zaokrouhlené. Pak následují

*) F. Kohlrausch ve své Prakt. fysice, tab. 12a) (1905), udává tento tlak v metrech (m) sloupce rtuťového Hg 0°.

**) Jest sestavena podle dat obsažených v tabulkách Landolt-Börnsteinových 1905. Tamtéž jsou i jména pozorovatelů a literatura předmětu uvedena.

vzácné plyny elementární (jednoatomové) a konečně řada sloučenin známějších a fysikálně důležitějších, tyto v pořádku dle kritické teploty vzestupném.

Data kritická.

Plyn	Složení	Teplota t_k	Tlak p_k	Objem v_k	Hustota d_k
vodík	H_2	— 235	20		
dusík	N_2	— 146	35	0·00460	0·40
kysličník uhelnatý	CO	— 140	36		
kyslík	O_2	— 118	50	0·00404	0·63
kysličník dusičitý	NO	— 94	71		
methan	CH_4	— 90	52		
vzduch		— 140	39		
helium	He	— 264	—		
neon	Ne	— 205			
argon	A	— 119	52		
krypton	Kr	— 63	54		
xenon	X	14·7	57		
aethylen	C_2H_4	11	54	0·00569	0·30
kysličník uhličitý	CO_2	31	75		
aethan	C_2H_6	35	45		
kysličník dusnatý	N_2O	37	75	0·0054	0·46
chlorovodík . . .	HCl	52	88	0·0046	0·43
sirovodík	H_2S	100	90		0·61
methylaether . . .	C_2H_6O	130	57		
ammoniak	NH_3	131	113		
chlor	Cl_2	145	87		
kysličník siřičitý .	SO_2	156	78	0·00587	0·50
aethylaether . . .	$C_4H_{10}O$	197	36	0·01584	0·21
methylalkohol . .	CH_4O	240	79		0·272
aethylalkohol . .	C_2H_6O	244	63	0·00713	0·288
sirouhlík	CS_2	273	73	0·00901	
benzol	C_6H_6	289	48		0·305
voda	H_2O	364	195	0·00386	0·54

§ 128. Rovnice stavojevná a poměry kritické.

V odstavci 58. jednali jsme o stavojevné rovnici van der Waalsově

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

kterou se vztah mezi objemem v, tlakem p a teplotou t vyjadřuje pro plyny skutečné. Jsou-li konstanty této rovnice pro některý plyn, na př. kysličník uhličitý, vypočteny, můžeme souvislost objemu v a tlaku p pro každou teplotu t z rovnice té počítati a graficky znázorniti; obdrží me tak *isothermy theoretické*. Snižujeme-li teplotu t a blížíme-li se kritické, musí býti možno, existuje-li skutečně spojitost stavu plynného a kapalného, obdržeti též theoretickou isothermu pro poměry kritické, t. j. tyto poměry kritické z oné rovnice vypočísti.

Upravíme-li uvedenou rovnici dle mocností objemu v, obdržíme

$$v^3 - \left[\frac{R(1 + \gamma t)}{p} + b\right] v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0.$$

Rovnice tato jest třetího stupně, má tudíž při arbitrární teplotě t pro každé p tři kořeny v_1, v_2, v_3. Dle známých zákonů o rovnicích mají pro tyto kořeny platnost relace

$$v_1 + v_2 + v_3 = \frac{R}{p}(1 + \gamma t) + b,$$

$$v_1 v_2 + v_1 v_3 + v_2 v_3 = \frac{a}{p},$$

$$v_1 v_2 v_3 = \frac{ab}{p}.$$

Pokud látka jest plynem, náleží ke každému v jediné určité p, jsou tudíž dva kořeny imaginárné. Také, když látka již jest kapalinou, platí totéž. V poměrech přechodních jsou, jak níže ještě vyložíme, všechny tři kořeny reálné, a tyto splývají v jediný při poměrech kritických, kde tudíž jest

$$v_1 = v_2 = v_3.$$

Označíme-li kritické hodnoty veličin v, p, t postupně písmenami řeckými φ, π, ϑ, obdržíme

$$3\varphi = \frac{R}{\pi}(1 + \gamma\vartheta) + b,$$

$$3\varphi^2 = \frac{a}{\pi},$$

$$\varphi^3 = \frac{ab}{\pi}.$$

Z rovnic těchto plyne ihned

$$\varphi = 3b,$$

$$\pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2},$$

$$1 + \gamma\vartheta = \frac{8a}{27Rb}.$$

Z konstant R, a, b rovnice stavojevné lze tudíž veličiny kritické počítati. Ale také naopak. Poněvadž konstanta R pro všechny plyny je stejnou a známou, počítá se a, b jen z kritické teploty a kritického tlaku. Vychází pak po snadné redukci

$$b = \frac{R}{8}\frac{1 + \gamma\vartheta}{\pi},$$

$$a = \frac{27R^2}{64}\frac{(1 + \gamma\vartheta)^2}{\pi}.$$

Dle těchto vzorců jsou na př. v tabulkách Landolt-Börnsteinových (1905), pag. 187, vypočteny orientační hodnoty veličin a, b a to pro takovou volbu jednotek, při níž jest $R = 1$. V tomto případě platí pro objem jednotka tak zvaná »theoretická normální«, totiž objem, který by dané kvantum plynu zaujalo při poměrech normálních (0^0, 1 atm.). Pro kvantum jedné gramm-molekuly jest tato »theoretická normální« jednotka objemová $= 22387\ cm^3$, jak v § 50. bylo vypočteno *).

Dlužno ovšem připomenouti, že také rovnice van der Waalsova nevystihuje stav plynu naprosto; zejména veličina b jest pravděpodobně funkcí objemu v.

Vzhledem k tomu, že kritický bod příslušné isotherny jest bodem inflekčním, kde tečná jest s osou úseček rovnoběžná, obdržíme pro jakoukoli rovnici stavojevnou hodnoty pro veličiny kritické z rovnic

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_t = 0 \qquad \left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_t = 0.$$

Index t znamená, že při differenciaci proměnná t jest (arbitrární) konstantou. Tyto dvě rovnice ve spojení s původní podávají kritické veličiny.

*) Landolt a Börnstein udávají $22410\ cm^3$; srovnej poznámku o tom v § 50.

Sestoupíme-li pod teplotu kritickou ϑ počítajíce theoretické isothermy, obdržíme pro tyto v grafickém znázornění průběh od skutečného rozdílný. V obr. 127. jest schematicky naznačena isotherma pro teplotu kritickou a pak isotherma nižší, jak ji dává skutečnost a jak výpočet z rovnice stavojevné (čárkovaně). Při isothermě theoretické, když páry jsou již nasycené, stoupalo by dále ještě napětí při kompressi, pak by napětí s kompressí dokonce klesalo a pak opět stoupalo. Ve skutečnosti zůstává napětí konstantní. Avšak příčinou toho jest, že daná látka se vyskytuje ve dvou skupenstvích zároveň, částečně jako pára nasycená, částečně pak již zkapalněná; odtud odchylka theorie od skutečnosti. Jenom v začáteční větvi a v konečné jest v jistém smyslu souhlas; větev začáteční by odpovídala plynům přesyceným, jichž napětí ještě při kompressi stoupá, větev pak konečná kapalinám přehřátým, jichž napětí jest menší než u par nasycených stejně temperovaných. Byly také činěny pokusy vysvětliti průběh křivky, jež odpovídá stavu labilnímu, ježto při kompressi tlak klesá; realisovati však stav tento bude sotva kdy možno.

Přesycenost par na př. vodních jest vskutku možná. Když vzduch (horský, prostý všeho prachu), jenž jest parami téměř nasycen, vstupuje do větších výšek a tam se ochlazuje, nenastává vždy kondensace, dešť, nýbrž udrží se často stav přesycenosti. Když pak přece kondensace začne, pokračuje rapidně, čímž vznikají bouřky spojené s prudkými lijáky. Když se studuje napětí par nasycených, na př. isothermicky zmenšováním objemu par přehřátých, nutno též počítati s možností, že by páry se staly přesycenými, tak že by se kondensace opozdila.

§ 129. Stavy plynů souhlasné.

Rovnice van der Waalsova

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

může býti formálně pozměněna ve způsobu zajímavém, když do ní zavedeme relativní čísla pro napětí, objem a absolutní teplotu vzhledem k hodnotám kritickým. tedy veličiny — tak zvané *redukované* —

$$\frac{p}{\pi} = p^*, \quad \frac{v}{\varphi} = v^*, \quad \frac{1 + \gamma t}{1 + \gamma\vartheta} = 1 + \gamma t^*.$$

Dosadíme-li za π, φ a $1 + \gamma\vartheta$ výrazy dříve vypočtené, totiž (§ 128.)

$$\varrho = 3b,$$

$$\pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2},$$

$$1 + \gamma\vartheta = \frac{8a}{27Rb},$$

obdržíme po krátké redukci rovnici stavojevnou ve formě

$$\left(p^* + \frac{3}{v^{*2}}\right)(3v^* - 1) = 8\,(1 + \gamma t^*).$$

Můžeme ji zváti — analogicky — též *redukovanou*. Veličiny p^*, v^*, $1 + \gamma t^*$ jsou významem svým souhlasné *) s veličinami p, v, $1 + \gamma t$, jenom že jsou jinak vyčísleny, jsouce měřeny jinými jednotkami, totiž příslušnými hodnotami kritickými. Tu pak jest zajímavo, že *redukovaná* rovnice van der Waalsova nemá významu *individuálního* (jako původní), jenom pro plyny *jednotlivé*, nýbrž *universálního* pro *plyny vůbec*, ježto její konstanty jsou určité a *všeobecně* platné. O plynech, jimž přísluší totéž p^*, v^* a $1 + \gamma t^*$, pravíme, že jsou ve stavu *souhlasném* (korrespondujícím); postačí, když mají dvě z těchto redukovaných veličin stejné; že mají pak také i třetí stejnou, následuje jako důsledek z oné redukované rovnice stavojevné.

Sestrojíme-li dle redukované rovnice van der Waalsovy theoretické isothermy, obdržíme diagramm, jenž má platnost pro plyny vůbec.

Rozmanité důsledky, jež z této nauky o stavech korrespondujících byly theoreticky odvozeny, nejsou se skutečností v souhlasu uspokojivém. Proto byly navrženy některé změny oněch definicí pro veličiny redukované. Tak na př. měl by dle těchto návrhů **) redukovaný objem (a podobně i tlak a absol. teplota) býti definován jakožto

$$v^* = \frac{v - const.}{\varphi - const.}.$$

Měla by se tedy od objemu skutečného i kritického (a podobně i od tlaku a absol. teploty) odečísti jakási korrektivní konstanta, která by se pro *každý plyn měla vypočísti*, tak aby se docílilo lepšího souhlasu skutečnosti a theorie. Ale tím nabývá celá theorie o stavech korrespondujících

*) Proto užíváme také týchž označení p, v, t, upozorňujíce jen hvězdičkou, že jde o zvláštní vyčíslení těchto veličin.

**) Návrh činí paní *Kristina Meyerová* rozená *Bjerrumova*, v Rozpravách dánské akademie věd, math.-přírod. obor, řada 9, 3. 1900.

struktury umělé, strojené a přestává její *všeobecný* ráz, tedy právě to, čím se s počátku nejvíce zamlouvá.

O všech těchto otázkách jedná se též ve spise Chemie fysikální, kterou napsal *A. Reychler* a přeložil *E. Votoček* (v Praze 1902.) Viz zejména pag. 38 až 55.

§ 130. Kritické poměry směsí a roztoků.

Je-li dána kapalná směs, v níž jest obsaženo $x\%$ kapaliny I. s kritickou teplotou ϑ_1 a $y\%$ kapaliny II. s kritickou teplotou ϑ_2, jest kritická teplota ϑ směsi dána výrazem

$$\vartheta = x\vartheta_1 + y\vartheta_2.$$

Náleží tudíž kritická teplota k veličinám, jež ve směsích vystupují *additivně*, dle poměrného zastoupení. Jednoduchý zákon tento nalezl (1880) *Strauss* *) u směsí alkoholu a vody. Zákon se dobře osvědčuje též pro vzduch jakožto směs kyslíku (21%, $\vartheta_1 = -118^0$) a dusíku (79%, $\vartheta_2 = -146^0$), pro který vychází

$$-\vartheta = 0{\cdot}21 \,.\, 118 + 0{\cdot}79 \,.\, 146 = 140,$$

kteryžto výsledek s pozorováním souhlasí.

Zajímavé zjevy nastávají při zkapalňování plynných směsí. O této otázce konal v letech 1880—1883 první pokusy *Cailletet*. Když směs 1 objemového dílu vzduchu a 5 objemových dílů kysličníku uhličitého isothermicky komprimoval, zkapalněla nejprve jedna část směsi; při další kompressi však *kapalina právě vytvořená zmizela*. Podobné zjevy pozoroval u směsi vodíku a kysliku uhličitého. Také *van der Waals* učinil stejná pozorování u směsi vzduchu a kysličníku uhličitého a u směsi chlorovodíku s kysličníkem uhličitým. Vlastní priorita by však náležela, jak *Stokes* r. 1886 dokázal, *Andrewsovi* (jenž zemřel 1885), kterýž zjev ten pozoroval při kondensování směsi kysličníku uhličitého a dusíku. V novější době zabývali se zjevem tím podrobněji v. *Kuenen*, jenž zavedl pro něj pojmenování *retrográdní* (zpětné) *kondensace*, zejména pak (1901—1904) *Caubet* (v Paříži), jenž studoval směsi kysličníku uhličitého a siřičitého (CO_2 a SO_2), kysličníku uhličitého a chlormethylu (CO_2 a CH_3Cl), kysličníku siřičitého a chlormethylu (SO_2 a CH_3Cl), kysličníku uhličitého a dusnatého (CO_2 a N_2O).

*) Strauss, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 12, pag. 207, 1880, 14, pag. 511, 1882.

V.

O teple skupenském.

§ 131. Roztřídění úkolů.

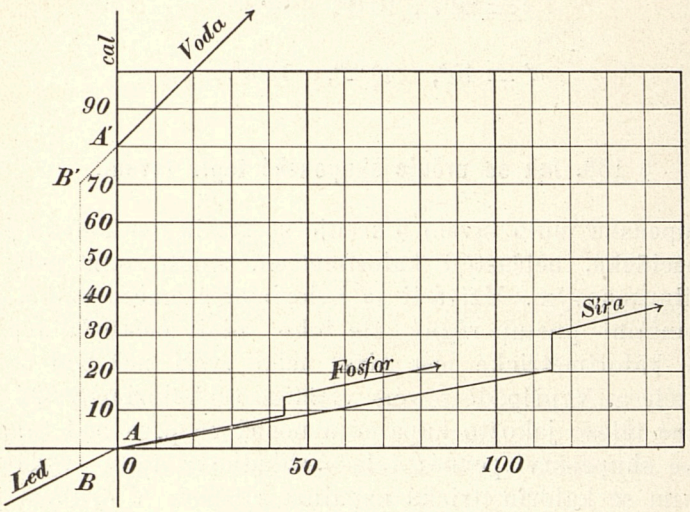
Druhým hlavním úkolem kalorimetrie je stanovení *tepla skupenského*, totiž tepla (v gramm-kaloriích), kterým se jednotka hmotná (jeden gramm) nějaké látky převede ze skupenství daného ve skupenství nejblíže vyšší. Při studiu tohoto převodu pokládáme teplo specifické za známé; jeho určování jsme na svém místě označili jakožto prvý hlavní úkol kalorimetrie. V tomto oddílu budeme teplo specifické označovati C pro skupenství pevné, C' pro kapalné a C'' pro plynné. Teplo skupenské pro přechod ze skupenství pevného v kapalné jest *teplo tavení* ϱ, pro přechod ze skupenství kapalného v plynné *teplo vypařování* r.

Proměna skupenství pevného v kapalné děje se při teplotě tavení Θ, která tlakem se mění jen měrou skrovnou; proto jest teplo tavení určité a jen málo s teplotou Θ proměnlivé. Přeměna ve skupenství plynné, vypařování a var kapalin, děje se se však při každé teplotě t, při čemž se předpokládá tlak, kterým působí nasycené páry téže teploty t. Proto jest teplo vypařování r závislé na této teplotě, i jest úkolem kalorimetrie také tuto závislost vystihnouti. Při tom dospívá se k zajímavým vztahům k teplotě kritické.

§ 132. O teple tavení.

Kalorimetrický pochod, význačný pro tavení, vynikne přehledně grafickým znázorněním (obr. 68.), z něhož vysvítá, jak se pro každý gramm dané látky mění obsah tepelný od teploty nullové počínajíc. Přímka OA udává svým odklonem α teplo specifické $C = tg\,\alpha$ pro skupenství pevné. Když teplota do-

stoupí bodu tavení Θ, nastává přeměna skupenství, obsah tepelný stoupne až o $AA' = \varrho$, což jest teplo tavení, zatím co teplota Θ zůstává stationární. Když zkapalnění provedeno, stoupá obsah tepelný dle přímky $A'K$, jež svým odklonem α' udává teplo specifické $C' = tg\ \alpha'$ pro skupenství kapalné. Zpravidla jest $\alpha' > \alpha$, $C' > C$.



Obr. 136.
Jak se při tavení mění tepelný obsah (jednoho grammu v kaloriích) u vody, fosforu a síry.

Obr. 68. jest rýsován schematicky pro látky pevné vůbec. Teplo specifické C i C' pokládáno při tom za konstantní. Když by se přihlíželo k tomu, že teplo specifické s teplotou poněkud stoupá, pak bychom místo přímek OA, $A'K$ obdrželi křivky k ose temperaturní mírně konvexní. Úhly α, α' byly by pak měnlivé, udávající odklon tečné, kterou k oněm křivkám při úsečce t, t' vedeme a výrazy $tg\ \alpha$, $tg\ \alpha'$ znamenaly by pravé teplo specifické C_t, $C'_{t'}$ pro teplotu t, t'. Malou touto modifikací by se však celkový ráz obrazce 68. nezměnil.

Dobře jest místo obrazce schematického provésti též výkres pro poměry určité, konkretní. Obr. 136. jest rýsován přesně pro led, fosfor a síru.

Bod tavení jest zde

$\Theta = 0^0$, 44^0, 115^0,

teplo tavení

$\varrho = 80$, $5{\cdot}0$, $9{\cdot}4$ *cal.*

Teplo specifické před tavením

$$C = 0{\cdot}5, \quad 0{\cdot}19, \quad 0{\cdot}18$$

a po tavení

$$C' = 1{\cdot}0, \quad 0{\cdot}20, \quad 0{\cdot}24.$$

Dle toho jest úhel

$$\alpha = 26{\cdot}7^0, \quad 10{\cdot}8^0, \quad 10{\cdot}2^0$$

a úhel

$$\alpha' = 45^0, \quad 11{\cdot}2^0, \quad 13{\cdot}5^0.$$

§ 133. Jak se určuje skupenské teplo tavení.

Skupenské teplo tavení ϱ určuje se týmiž methodami jako teplo specifické, nejčastěji kalorimetrem směšovacím nebo ledovým Bunsenovým. Užívá-li se kalorimetru směšovacího, jest experimentální postup různý dle toho, zdali začáteční teplota kapaliny kalorimetrické jest nižší nebo vyšší než bod tavení daného tělesa. V případě prvém vloží se do kalorimetrické nádoby dané těleso jakožto kapalné a nechá se přes bod tuhnutí přejíti ve skupenství pevné; těleso chladnouc teplo vydává a teplem tím se kalorimetrická kapalina zahřívá. V druhém případě vloží se do kalorimetrické kapaliny těleso jakožto pevné a nechá se přes bod tavení zkapalněti; těleso, zahřívajíc se, teplo spotřebuje a ujímá je kapalině kalorimetrické, kteráž chladne. V příslušných výrazech, jež jsou v podstatě pro oba případy stejné, mají jen některé temperaturní difference opačná znamení.

Zaveďme stejné označení jako při stanovení tepla specifického v § 65. Budiž hmota daného tělesa M, jeho začáteční teplota t_2; hmota kapaliny kalorimetrické m, začáteční teplota t_1; konečná teplota v kalorimetru budiž τ. Dále značí Θ bod tavení, ϱ skupenské teplo tavení. Zde však jest třeba znáti též teplo specifické. Znamenejmež C a C' specifické teplo daného tělesa ve skupenství pevném a kapalném, c specifické teplo kapaliny v kalorimetru.

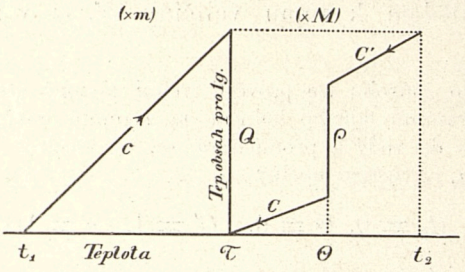
1. Budiž $t_1 < \Theta$. Pro tento případ znázorňuje graficky obr. 137. postup celého processu tepelného. Množství Q tepla, jež těleso, chladnouc z t_2 na Θ, tuhnouc při Θ a opět chladnouc z Θ na τ, celkem vydává, a jež na druhé straně kapalina v kalorimetru, zahřívajíc se z t_1 na τ, přijímá, jest dáno výrazy

sobě rovnými

$$MC' (t_2 - \Theta) + M\varrho + MC (\Theta - \tau) = mc (\tau - t_1).$$

Z rovnice této vypočteme

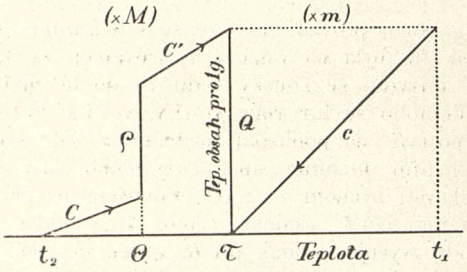
$$\varrho = \frac{m}{M} c (\tau - t_1) - C' (t_2 - \Theta) - C (\Theta - \tau).$$



Obr. 137.

Jak se určuje kalorimetricky teplo tavení u látky, jež tuhnouc vodu v kalorimetru zahřívá.

2. Budiž $t_1 > \Theta$. Postup processu tepelného jest graficky podán v obr. 138. Kapalina v kalorimetru, chladnouc z t_1 na τ, vydává množství tepla Q, kteréž těleso zahřívajíc se z t_2 na



Obr. 138.

Jak se určuje kalorimetricky teplo tavení látky, jež tavíc se vodu v kalorimetru chladí.

Θ, tavíc se při Θ a ještě dále se zahřívajíc z Θ na τ přijímá, při čemž jest Q dáno výrazy sobě rovnými

$$MC (\Theta - t_2) + M\varrho + MC' (\tau - \Theta) = mc (t_1 - \tau).$$

Z rovnice této pak plyne

$$\varrho = \frac{m}{M} c (t_1 - \tau) - C (\Theta - t_2) - C' (\tau - \Theta).$$

Vzpomeneme-li, že v grafickém znázornění specifické teplo C, C', c značí tangentu úhlu, který přímka souhlasně označená uzavírá s osou temperaturní, můžeme ihned geometrickou interpretaci obou těch základních rovnic ve všech jednotlivých částech z tohoto grafického znázornění vyčísti, ovšem pro $M = 1$ a $m = 1$; proto nutno pak ještě těmito faktory násobiti. V obrazcích jsou vzhledem k tomu veličiny M, m v závorkách připojeny.

Dle druhého způsobu lze provésti velmi poučný přednáškový pokus. Připraví se M grammů tajícího ledu a m grammů vařící vody. Pak se led vhodí opatrně do vody a promíchává se, až všechen led roztaje; voda má pak teplotu τ. Process tepelný

$$(t_2 = 0,\ \Theta = 0,\quad C' = 1,\quad c = 1)$$

jest vyjádřen rovnicí

$$M\varrho + M\tau = m\,(t_1 - \tau),$$

kteráž se ještě zjednoduší, když se volí $M = m$. Pak jest jednoduše

$$\varrho + \tau = t_1 - \tau,$$

anebo, položíme-li $t_1 = 100^0$, což přibližně za obyčejných poměrů tlakových postačí,

$$\varrho = 100 - 2\tau.$$

Pokus se v přednáškách provádí tak, že se kilogramm ledu odváží v nálevce, která před tím byla na vahách vytárována; za tající vodu, která nálevkou odtéká, dosazují se kousky ledu až do té chvíle, kdy se pokus má provésti. Vedle toho se litr vody svaří ve větší kádince. Pak se kádinka s vařící vodou postaví na podložku plstěnou a led vsype se opatrně do vařící vody; mícháním hledíme docíliti rychlého roztání ledu. Poněvadž jest $\varrho = 80$, očekávali bychom $\tau = 10$. Pokusem nacházíme o něco více, na př. $\tau = 11{\cdot}5$ neb i 12^0, jednak proto, že kádinka byla též zahřátá a nyní teplotu vody zvyšuje, jednak proto, že led do vody vhozený na svém povrchu již z části taje. Vodní hodnotu kádinky není ovšem nesnadno uvésti v počet; druhé však okolnosti předejíti, když se pokus děje v síni vytopené, jest nemožno. Ale i přes tuto nepřesnost jest pokus svou jednoduchostí jakožto orientační velmi poučný.

Užívá-li se kalorimetru ledového, na př. Bunsenova, dlužno opět rozeznávati dva případy, obdobně jako při kalorimetru směšovacím.

1. Budiž bod tavení $\Theta > 0$. Do kalorimetru vloží se pak těleso roztavené na teplotu $t_2 > \Theta$, a nechá se zde přes bod tavení Θ ochladiti na nullu; těleso teplo vydává a teplem tím se m grammů ledu rozpustí. Process tepelný vyjádříme pak

rovnicí

$$MC'(t_2 - \Theta) + M\varrho + MC\Theta = 80\,m,$$

ze které plyne

$$\varrho = 80\,\frac{m}{M} + (C' - C)\,\Theta - C't_2.$$

2. Budiž bod tavení $\Theta < 0$. Do kalorimetru přijde pak těleso ve skupenství pevném, teploty $t_2 < \Theta$, které se zahřeje přes bod tavení Θ na nullu; těleso tedy teplo spotřebuje a ubírá je vodě, kteráž mrzne, tak že se m grammů ledu nově vytvoří. Process tepelný jest pak vyjádřen rovnicí

$$MC(\Theta - t_2) + M\varrho - MC'\Theta = 80\,m,$$

ze které plyne

$$\varrho = 80\,\frac{m}{M} + (C' - C)\,\Theta + Ct_2.$$

Zde dlužno pamatovati, že teploty $t_2 < \Theta < \tau = 0$, jsou negativní; když se za t_2 a Θ vloží čísla negativní, vyjdou v předposlední rovnici všechny členy na levo positivně.

Na místě $80\,m$ lze v obou případech psáti $882\,v$, kdež znamená v objem ledu, který se buď rozpustil nebo nově utvořil.

Při všech těchto pracích, buď kalorimetrem směšovacím nebo ledovým, dlužno šetřiti všech těch předpisů, jež v příčině různých korrekcí byly dány při stanovení tepla specifického. Zejména vodní hodnotu kalorimetru, míchačky, teploměru atd. dlužno uvésti v počet, a také účinek ztrát tepelných dlužno, jak tam vyloženo, učiniti pokud možná neškodným.

§ 134. Výsledky.

Číselné výsledky o teple skupenském tavení podávají fysikální tabulky *). Za příklad buďtež zde uvedena některá data pro prvky, zejména kovy. Vedle tepla skupenského ϱ, vztahujícího se na 1 gramm v malých kaloriích, jsou zde též uvedena čísla vztahující se na gramm-atom, a to v kaloriích velkých, aby se zjednala čísla přehlednější. Θ jest pozorovaný bod tavení, k němuž skupenské teplo ϱ přísluší.

*) Na př. Landolt-Börnsteinovy 1905, z nichž data zde uvedená jsou též vyňata.

Bod tavení a skupenské teplo tavení některých látek.

Látka	Označení	Váha atomová	Bod tavení	Skupenské teplo 1 g tavení	Skupenské teplo tavení gramm-atomu
		α	Θ^0	ϱ *cal*	$\alpha\varrho$ *Cal*
Fosfor .	*P*	31·0	44·2	5·03	0·16
Kalium .	*K*	39·2	58	15·7	0·6
Natrium .	*Na*	23·1	96·5	31·7	0·7
Síra . . .	*S*	32·1	115	9·37	0·3
Cín . . .	*Sn*	119·0	227	14·6	1·7
Vismut .	*Bi*	208·5	266·8	12·5	2·6
Olovo . .	*Pb*	206·9	325	5·86	1·2
Zinek . .	*Zn*	65·4	415·3	28·1	1·8
Stříbro .	*Ag*	107·9	999	21·1	2·3
Železo .	*Fe*	55·9	(1000)	6·0	0·3
Měď . .	*Cu*	63·6	1080	43·0	2·7
Platina .	*Pt*	194·8	1779	27·2	5·3

Zvláštní důležitost — již vzhledem ke kalorimetru ledovému — má skupenské teplo ledu. Jest velmi značné, činí okrouhle 80 *cal.* *A. W. Smith* (1903) udává $\varrho = 79{\cdot}91 \pm 0{\cdot}02$ cal_{15}. *Bunsenova* hodnota, dříve všeobecně přijímaná, činila 80·03 střední kalorie. *M. A. Leduc* (1905) nalezl 79·2 cal_{15}. *F. Kohlrausch* (1905) přijímá hodnotu 80·0 cal_{15}. Oproti tomuto velikému číslu má rtuť teplo tavení velmi malé, 2·8 *cal.*

§ 135. Pravidlo Personovo.

Stanovili jsme množství tepelné Q, kteréž těleso hmoty M v mezích teplot t_2 a τ

buď vydává, je-li $t_2 > \Theta > \tau$,
nebo přijímá, je-li $t_2 < \Theta < \tau$,

když při teplotě Θ a teple skupenském ϱ buď tuhne nebo se taví.

Toto množství, na každý gramm, činí na př. pro případ prvý

$$\frac{Q}{M} = C'(t_2 - \Theta) + \varrho + C(\Theta - \tau).$$

Úkaz přechlazení vede k tomu, že by přechod skupenství mohl se díti též při jiné teplotě Θ' a při jiném teple skupenském ϱ'.

Je-li však začáteční a konečná teplota t_2 a τ tělesa stejnou, bude i množství tepla Q stejné, tak že pro tento druhý přechod bude

$$\frac{Q}{M} = C'(t_2 - \Theta') + \varrho' + C(\Theta' - \tau).$$

Z obou rovnic plyne třetí

$$\varrho - \varrho' = (C' - C)(\Theta - \Theta').$$

Rovnicí touto jest zjednán vztah mezi změnou bodu tavení a změnou tepla skupenského. Poněvadž jest zpravidla $C' > C$, vychází, že obě změny jsou souhlasné a sobě úměrné. Čím více se bod tavení Θ' snižuje, tím menší jest ϱ'.

Úměrnost právě vyslovená předpokládá, že rozdíl $C' - C$ jest konstantní, na teplotě nezávislý. Tato podmínka byla by splněna, kdyby obě tepla specifická C, C' byla konstantní. Připustíme-li to, pak můžeme *početně* zavésti teplotu tavení Θ^* tak vzdálenou, aby bylo teplo tavení $= 0$. Měl by pak platnost vztah

$$\varrho = (C' - C)(\Theta - \Theta^*)$$

aneb též

$$\varrho' = (C' - C)(\Theta' - \Theta^*).$$

Temperaturní hodnotu Θ^* lze pro každou látku nalézti, jsou-li dány konstanty C', C a skupenské teplo ϱ pro obyčejný bod tavení Θ. Tak jest na př. pro led (okrouhle)

$$C = 0{\cdot}5, \qquad C' = 1{\cdot}0,$$
$$\Theta = 0, \qquad \varrho = 80{\cdot}0,$$

tudíž

$$80 = (1 - 0{\cdot}5)(0 - \Theta^*),$$

a

$$\Theta^* = -160^0.$$

Geometrický význam hořejších rovnic jest z obr. 139. ihned patrný, máme-li na zřeteli význam koefficientů C a C', jak dříve byl udán. Jest totiž

$$C = tg\,\varphi, \qquad C' = tg\,\varphi'$$

tedy

$$PA = C(\Theta - \Theta^*), \qquad QB = C(\Theta' - \Theta^*),$$
$$PA' = C'(\Theta - \Theta^*), \qquad QB' = C'(\Theta' - \Theta^*),$$

tudíž rozdíl

$$\varrho = (C' - C)(\Theta - \Theta^*), \quad \varrho' = (C' - C)(\Theta' - \Theta^*).$$

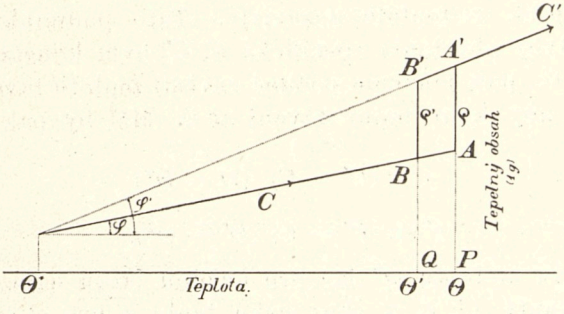
Jak již řečeno, docházíme k teplotě Θ^* předpokladem, že C a C' jest konstantní, na teplotě nezávislé; extrapolací obdr-

žíme pak průsek Θ^* obou přímek označených v obr. 139. týmiž písmenami C a C'.

*Person**) určil Θ^* pro mnohé látky a nalezl pro některé velmi souhlasná čísla blízce — 160°. Tak pro fosfor, síru, ledek draselnatý i sodnatý a j. Domníval se dle toho, že vztah

$$\varrho = (C' - C)\ (\Theta + 160)$$

má všeobecný význam. V tomto smyslu obsahuje tato rovnice „*pravidlo Personovo*“. Avšak tohoto významu rovnice ta nemá; zejména pro kovy se neosvědčuje ani přibližně. O tom se ostatně Person sám na základě vlastních pozorování přesvědčil, a proto



Obr. 139.
Geometrický význam pravidla Personova.

navrhoval pro kovy vzorec jiný. Všechny takovéto vzorce mají však význam podřízený a proto jich zde ani neuvádíme. Není zajisté pochybnosti, že čáry C a C', vyjadřující stoupání obsahu tepelného buď ve skupenství pevném nebo kapalném, nejsou přímky, nýbrž *křivky* k ose temperatur konvexní. Extrapolaci lineární nelze tudíž připustiti.

Různost tepla skupenského ϱ ledu při nižším bodu tavení jest též v obr. 136. dle skutečných poměrů rýsovaném ($AA' = \varrho$, $BB' = \varrho'$, $\Theta - \Theta' = 10^0$) naznačena.

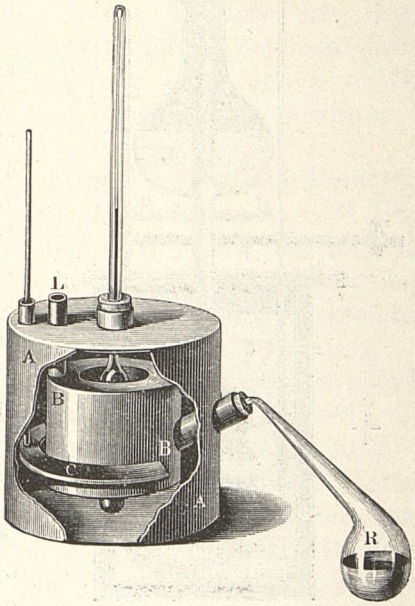
---

*) *Charles Person* (* 1801), prof. fysiky na univ. v Besançonu. Příslušná pojednání, Recherches sur la chaleur latente de fusion, jsou obsažena v Ann. chim. et phys. 3. řada, 21, 1847, 24, 1848 a 27, 1849. Rok úmrtí nemohl autor zjistiti.

§ 136. O teple vypařovacím.

Teplo při vypařování spotřebované lze stanoviti methodou dvojí. Dle jedné, starší, měří se množství tepelné, kteréž pára nasycená vydává, když se kondensuje v kapalinu. Dle druhé novější, měří se množství tepelné, kteréž spotřebuje kapalina, když se mění v nasycenou páru. Přepočítá-li se měření dle methody prvé na jeden gramm páry, dle methody druhé na jeden gramm kapaliny, obdrží se teplo vypařovací r v gramm-kaloriích při pozorovací teplotě t. Kalorimetru možno užívati buď vodního nebo ledového.

Při methodě prvé vede se pára z kotlíku do tenkostěnných spirálovitě stočených trubiček měděných, které probíhají kalorimetrem vodním nebo ledovým. Dlužno však míti pozor na to, že se pára z části kondensuje již dříve, než vstoupí do oné spirály, totiž v trubičkách přívodních. To může býti zdrojem chyby ve dvojím způsobu. Stéká-li tato kapalina do kotlíku zpět, může teplo kondensací této kapaliny vznikající přejíti vedením do oné spirály a tím do kalorimetru, čímž teplo vypařování vypadne o něco větším. Když však ona kapalina se proudem páry strhne s sebou a vstoupí do oné spirály, vypadne teplo vypařování o něco menším.

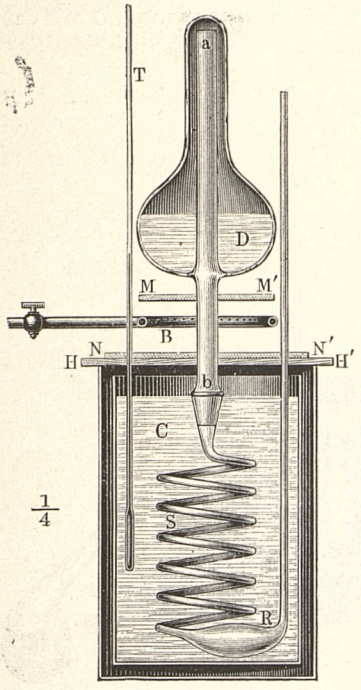


Obr. 140.
Apparát Brixův ke stanovení tepla vypařovacího.

Z konkrétních apparátů, jak jich bylo při pracích vědeckých užito, budiž ze starších jako příklad uveden apparát (obr. 140.), kterýž upravil *F. Brix* *). Základem jeho jest kalorimetr vodní *AA*. Do něho jest vložena nádoba *BB*, v níž se páry mají kon-

*) *Filip Vilém Brix* (1817—1899), posledně vrchní inženýr telegrafního úřadu v Berlíně. Pojednání jeho »Ueber die latente Wärme der Dämpfe verschied. Flüssigkeiten bei deren Siedepunkt« vyšlo v Pogg. Ann. 55, pag. 341, 1842.

densovati. Skládá se ze dvou souosých válců, nahoře a dole rovinně ohraničených, a jest nahoře trubičkou L s vnějším vzduchem spojena. Kapalina se vaří v retortě R, odkudž páry vystupují trubicí znenáhla se zúžující a v P ostře zahnutou do prostoru BB, kde se kondensují. Tím se zahřívá voda v kalorimetru, jejíž teplota se odečítá na teploměru O. Míchačkou C se voda promíchává. Ohnutím trubice přívodní v P má se docíliti toho, aby kapalina, jež se kondensuje v této trubici účinkem chladnějšího okolního vzduchu, před vstupem par do kalorimetru stékala do retorty zpět. Množství par, jež přejde do kalorimetru, určí se vážením retorty před pokusem a po provedení pokusu.



Obr. 141.
Apparát Berthelotův ke stanovení tepla vypařovacího.

Z novějších přístrojů jeví se býti účelným a přehledným apparát (obr. 141.), který sestavil *Berthelot* *). Páry kapaliny, která se vaří v nádobě D, vystupují vzhůru a zahřívají samy trubici a, kterou pak vstupují do spirál S; zde se kondensují v prostoru R, který se vzduchem vnějším je spojen a zahřívají vodu v kalorimetru C. Topí se malými plaménky plynovými v kruhu B rozloženými a tlumenými drátěnou sítí MM'. Účinek zahřívací směrem dolů ke kalorimetru jest zamezen dřevěným příklopem HH' a silným kartonem NN'. Na teploměru T sleduje se stoupání teploty.

V nejnovější době (1901) zdokonalil velmi účelně *Kahlenberg* přístroj Berthelotův tím, že zavedl topení elektrické spirálou platinovou přímo do kapaliny D vlo-

*) *Marcellin Berthelot* (1827—1907), slavný chemik francouzský, 1886—1887 ministr vyučování, 1895—1896 ministr vnějších záležitostí, vědecky neobyčejně činný, jemuž roku 1901 jakožto nestoru svému věnovali chemikové všech národů medailli ke zvěčnění jeho zásluh vědeckých. Příslušné pojednání vyšlo v C. R. 85, pag. 647, 1877, též Journ. d. phys (1), 6, pag. 337, 1877.

ženou. Tím zabrání se eventuálnímu přehřátí kapaliny jakož i účinku topení na kalorimetr.

Výpočet se provádí analogicky jako při teple skupenském tavení. Páry, v množství M se kondensující, vydají tepla Mr, kapalina z nich vzniklá chladí se z teploty varu ϑ na výslednou τ v kalorimetru, v němž zase teplota vody stoupne ze začáteční t_1 na výslednou τ. Značí-li tudíž C průměrné specifické teplo kondensované kapaliny pro intervall $\tau \ldots t$, a podobně c průměrné specifické teplo vody v kalorimetru pro intervall $\tau \ldots t$ jest v platnosti rovnice

$$Mr + MC(\vartheta - \tau) = mc(\tau - t_1).$$

Korrekce kalorimetrické dlužno ovšem všechny tak uvésti v počet jako při stanovení tepla specifického. Zejména dlužno vpočítati vodní hodnoty kalorimetru a jeho součástí jakož i teploměru a vyšetřiti účinek tepelných ztrát vedením a vyzařováním tepla.

Methoda druhá, moderní, kterou pracovali *Marshall* a *Ramsay* (1896 a 1897) a nejnověji *J. C. Brown* a *A. C. Smith* (1903), určuje přímo spotřebu tepla při vypařování a to tak, že se kapalině, jež se vypařuje a jež by jinak vypařováním chladla, dodává náhrada teplem, které vzniká prací elektrickou. Děje se tudíž vypařování při nezměněné teplotě kapaliny, což jest velkou výhodou této methody. Elektrická práce proudu, kterým se zahřívá platinová spirála nebo žárová lampička, určí se z intensity proudu J a potenciálního rozdílu e součinem eJ (Volt-Ampère), nebo z odporu r součinem rJ^2 (Watt), s připojením faktoru časového Θ (v *sec*). Převodní koefficient práce elektrické a aequivalentního množství tepla musí býti znám; jest 0·239 (§ 61.). Množství tepla Q (gramm-kalorie) proudem dodané jest tedy

$$Q = 0{\cdot}239 \,.\, eJ\Theta,$$

nebo

$$Q = 0{\cdot}239 \,.\, rJ^2\Theta.$$

Když se tímto množstvím tepla vypařilo M (gramm) kapaliny, jest zároveň

$$Q = Mr,$$

z čehož lze r vypočítati.

V nejnovější době určoval touto methodou Dr. *Petr Pecl**) skupenské teplo některých kapalin (vody, alkoholu, aetheru,

*) Dr. *Petr Pecl*, Přímá elektrická methoda ke stanovení skupenského tepla kapalin při bodu varu. Časop. pro pěst. math. a fys. 37, pag. 58, 1907.

chloroformu) v jednoduchém experimentálním uspořádání, které i pro účely přednášek se jeví býti zcela vhodným

Teplo vypařovací lze též kalorimetrem parním stanoviti (§ 67.); k účelu tomu užil tohoto kalorimetru *K. Wirtz* v Darmstadtu (1890) pro některé kapaliny, jichž bod varu jest nižší než 100°, jako na př. alkohol, benzol, chloroform, aether a j. Nádobka (skleněná zkumavka) s odváženou kapalinou známé teploty vloží se do vodní páry 100stupňové a určí se vážením, mnoho-li této páry se kondensuje, aby ona kapalina se zahřála na svůj bod varu a pak úplně vypařila. Z kondensovaného množství páry počítá se úhrnné teplo, kterým se kapalina nejprve zahřála až na svůj bod varu a pak vypařila; je-li známo specifické teplo kapaliny, lze z úhrnného onoho tepla počítati teplo k zahřátí vyžadované, a tím určiti zbývající teplo k vypařování spotřebované, ze kteréhož při známém vypařeném množství lze stanoviti teplo vypařovací *).

§ 137. Teplo vypařovací u vody.

Stanovením tepla, jež se spotřebuje při vypařování vody, zabývali se badatelé velmi četní, což vzhledem k významu, jaký voda v přírodě má, jest pochopitelno. Ze starších měření vynikají ta, jež s velikou péčí a obezřelostí a u velkém rozsahu provedl *Regnault* (1847) pro teploty 0° . . . 16°, 63° . . . 88°, 100°, 120° . . . 195°. Měření pro 100° opakovali *Andrews* (1848), *Favre* a *Silbermann* (1853) a *Dieterici* (1905). Z novějších badatelů budiž ještě uveden *Griffiths* (1895).

Regnault měřil pro určité teploty t a příslušné tlaky p úhrnné teplo λ, kterým se jeden gramm vody nullstupňové převede v gramm nasycené páry teploty t. Skládá se tudíž toto teplo z částí dvou, jednak z množství tepla q, kterým se gramm vody nullstupňové zahřeje na teplotu t, jednak z množství tepla r, kterým se při této teplotě promění v páry. Píšeme tedy

$$\lambda = q + r.$$

O teple q rozhoduje teplo specifické c. Je-li konstantní, pak jest

$$q = ct.$$

Pro vodu jest přibližně

$$c = 1, \quad \text{tudíž} \quad q = t.$$

*) *K. Wirtz*, Ueber eine Anwendung des Wasserdampfcalorimeters zur Bestimmung von Verdampfungswärmen; Wied. Ann. 40, pag. 438, 1890.

Teplo vypařovací r vypočítá se tedy přibližně z rovnice

$$r = \lambda - t.$$

Není-li c konstantní, pak jest

$$q = \int_0^t c\, dt,$$

kdež dlužno za c dosaditi výraz, kterým se závislost tepla specifického na teplotě určuje. Takového výrazu dosud neznáme. Závislost, o kterouž se jedná, jest, jak v § 63. vyloženo, velmi složitá a pro vyšší teploty (nad 100°) dosud neznáma.

Následující tabulka obsahuje pozorovací výsledky Regnaultovy.

Teplo vypařovací u vody.

Tlak p		Teplota t	Teplo úhrnné λ	Teplo vypařování r
mm Hg 0°	*atm.*	°*C*	*cal.*	*cal.*
170·9	0·23	63·0	625·5	562·5
369·8	0·49	81·0	628·8	547·8
760·0	1·00	100·0	636·7	536·7
1448·2	1·90	119·3	642·3	523·0
2285·3	3·01	134·4	649·0	514·6
3042·5	4·00	144·3	649·7	505·4
3883·1	5·11	153·5	650·1	496·6
4643·2	6·11	160·3	653·1	492·8
6127·7	8·06	171·6	655·5	483·9
8056·5	10·60	183·5	662·6	479·2
10354·8	13·63	194·4	665·4	471·1

Na základě těchto výsledků jest rýsován diagramm obr. 142. Jest z něho viděti, jaké změny v obsahu tepelném jednoho grammu vody nastávají, když jako led taje, a jak dále pokračují, když pak se zahřívá na teplotu $A'P = t$, kde jeho tepelný obsah stoupá dle čáry $A'N'$, anebo když se proměňuje v páru nasycenou, kde obsah tepelný stoupá dle čáry $A''N''$, tak že jest

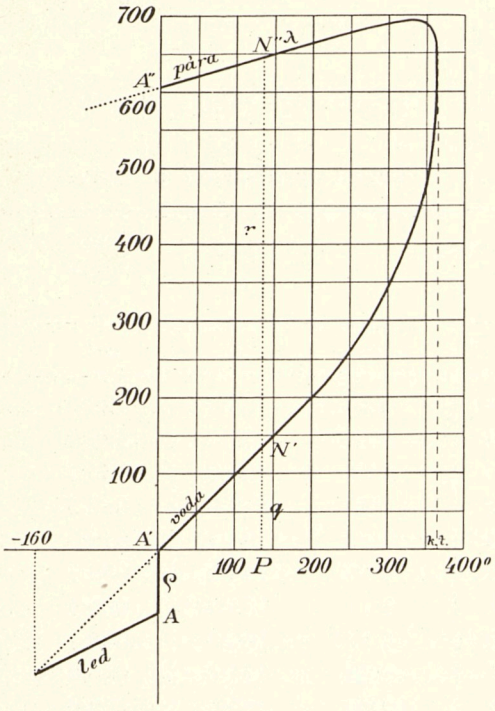
$$PN' = q, \qquad N'N'' = r,$$
$$PN'' = q + r = \lambda.$$

Čáry $A'N'$ a $A''N''$ jsou v mezích pozorovacích, do 200°, přímkami. *Regnault* vypočítal pro tyto přímky rovnice

$$q = t,$$
$$\lambda = 606{\cdot}5 + 0{\cdot}305\, t,$$

z nichž odečtením plyne

$$r = 606{\cdot}5 - 0{\cdot}695\, t.$$



Obr. 142.
Kontinuita tepelného obsahu vody a páry.

Z toho pak následuje pro oba základní body teploměrné

$$r_0 = 606{\cdot}5, \qquad r_{100} = 537{\cdot}0.$$

Lineární tyto vztahy pro orientaci úplně postačují. Regnault sám zkoušel jiné kvadratické a kubické relace, tím že pro specifické teplo vody c přijímal výraz se členem kvadratickým a kubickým. Víme však, že teplo specifické vody se tím vystihnouti nedá. Také jiní po Regnaultovi, jako *Wüllner*, *Griffiths* a j. užívali vzorců kvadratických, jež však významu hlubšího

nemají. Proto jich zde vůbec neuvádíme. Jsou jenom formulemi interpolačními; extrapolací by vedly k výsledkům nemožným.

Víme totiž dnes, jak tato extrapolace musí dopadnouti. Při teplotě kritické, jež jest pro vodu $= 365^0$, musí vyjíti $r = 0$. Při této teplotě jest přechod z vody v páru nenáhlý, spojitý, bez spotřeby tepla. Z oněch formulí však žádná této podmínce ani zdaleka nevyhovuje.

V době nejnovější (1906) ujal se úkolu daného *F. Henning* *) a prozkoumal teplo vypařovací pro vodu od 30^0 do 100^0. Nalézá rovnici interpolační (v kaloriích 15^0)

$$r = 598{\cdot}8 - 0{\cdot}5994\, t,$$

ze kteréž plyne

$$r_0 = 598{\cdot}80, \qquad r_{100} = 538{\cdot}86,$$

tedy poněkud odchylně než u Regnaulta. Henning počítá r na základě vzorce

$$r = 94{\cdot}210\ (365 - t)^{0{\cdot}31249},$$

kterýmž jest stanoveno, že $r = 0$ při kritické teplotě $t = 365^0$. Vzorec tento jest tedy i pro extrapolaci vhodným — alespoň k povšechné orientaci — poněvadž onen krajní bod, k němuž extrapolace směřuje, jest zabezpečen. Obr. 142. udává, jak by čára pro q dle tohoto vzorce postupovala, kdyby čára pro λ zůstala přímkou, a když by jen v blízkosti kritické temperatury spojitě s čarou pro q splynula. Splynutí toto jest jenom důsledkem kontinuity stavu kapalného (čára q) a plynného (čára λ) v bodě kritickém.

Výpočet rovnice

$$r = 94{\cdot}21\ (365 - t)^{0{\cdot}31249}$$

v extrapolaci dává totiž výsledky:

$$t = 200,\ 250,\ 300,\ 350,\ 360,\ 364,\ 365,$$
$$r = 465,\ 415,\ 347,\ 220,\ 156,\ 94,\ 0.$$

Jest viděti, že teprve v bezprostřední blízkosti teploty kritické teplo vypařovací r rapidně klesá, což zase by poukazovalo k tomu, že v této blízkosti teplo specifické c vody rapidně stoupá.

---

*) *F. Henning*, Verdampfungswärme des Wassers, Ann. der Phys. 4. F. 21, pag. 849, 1906. V práci té srovnává (pag. 871) výsledky vlastní s těmi, jichž došli hlavně *Regnault* a *Griffiths*.

Že ostatně čára pro λ jest poněkud k ose úseček konkávní, jak to vyžaduje její splynutí s čarou pro q v bodě kritickém, to vysvítá z interpolačních rovnic kvadratických, při nichž se ukazuje, že člen kvadratický jest negativní. Tak na př. udává *Starkweather* (1899) rovnici pro teploty nad 100°

$$\lambda = 603{\cdot}2 + 0{\cdot}356\,t - 0{\cdot}00021\,t^2.$$

Konkávita křivky jest ovšem při tomto relativně malém koefficientu kvadratického členu velmi nepatrná a s počátku sotva znatelná.

Jedná-li se o účely přednášek, určí se skupenské teplo vodní 100-stupňové páry jednoduše tím, že se tato pára *přímo* vede do vody v kalorimetru. Tímto kalorimetrem může prostě býti kádinka, lépe nějaká větší, na př. 3litrová. Před pokusem odváží se v této kádince m grammů (na př. 2 litry) vody (netto), a určí se její začáteční teplota t_1. Pak se z kotlíku parního převede do ní přímo vhodné množství M grammů (na př. 50 *g*) vodní páry o teplotě ϑ (velmi přibližně 100°). Pára se kondensuje a vydá tepla Mr; voda z páry vzniklá, o teplotě ϑ, míchá se s vodou v kalorimetru a ochladí se na teplotu τ, tutéž, na kterou se zahřeje voda v kalorimetru z původní teploty t_1. Máme tedy rovnici:

$$Mr + M(\vartheta - \tau) = m(\tau - t_1),$$

v níž specifické teplo vody klademe $= 1$, což zde úplně postačí. Množství M vodní páry určí se dodatečným vážením kalorimetru až po ukončení pokusu. Původně bylo v něm vody m grammů, pak jest jí $m + M$ grammů. Přírůstek M udává právě množství páry do vody převedené a zde kondensované. Pára se převádí skleněnou trubicí z kotlíku nahoru stoupající a pak krátce dolů zahnuté; sem se připojí trubička kaučuková, která zasahuje do vody. Trubička skleněná by praskla. Pára se nejprve nechá prouditi na prázdno, aby se všechny přívodní části zahřály na 100°. Kondensace páry ve vodě způsobuje praskot. Vodní hodnota kádinky a taxativně též teploměru se přičte k váze vody. Dlužno vodu dobře promíchávati, nejlépe husím perem. Výsledky bývají až na málo procent správné a pokus právě svou jednoduchostí a bezprostředností jest velmi poučným.

Ještě jednodušším jest pokus jiný, kterým se skupenské teplo vodní 100stupňové páry určí na základě specifického tepla vody, jež jest velmi blízce $= 1$, pomocí *pozorování časových*. Tenkostěnná zkumavka naplní se asi do čtvrtiny vodou obyčejné teploty t a upevní se na stojánku. V určitém okamžiku, který se na hodinách zajistí, podstaví se pod ní Bunsenův kahan s malým, dobře regulovaným nesvítivým plamenem plynovým. Voda se zahřívá, až se v jistém okamžiku, který se rovněž na hodinách odečte, uvede ve var. Pak vaříc se vypařuje se, tím jí ubývá, až konečně poslední kapka se vypaří. Také tento okamžik se na hodinách zjistí. Tím se obdrží dvě data časová: 1. Doba u, jak dlouho to trvalo, než se každý gramm vody zahřál z původní teploty t do teploty varu 100°; 2. doba U, jak dlouho to trvalo, než se každý gramm vody vařící vypařil.

Položíme-li specifické teplo vody = 1, a připustíme-li, že *přivádění kalorií* k zahřátí a vypařování potřebných *jest době úměrno*, pak jest patrně

$$\frac{U}{u} = \frac{r}{100 - t},$$

z kterézto relace lze r vypočísti. Pokus dává výsledek docela pěkný, třebas na několik procent odchylný; ale přes to jest svou jednoduchostí velmi poučný. Nejistým bývá poněkud okamžik varu. Také se pára nahoře na zkumavce poněkud kondensuje a stéká dolů. Zahřátí skla jest méně na závadu. Naplniti zkumavku více než do čtvrtiny není radno, poněvadž voda, vaříc se, mohla by přes okraj vystřikovati. Pokus udal již *J. Black* (1762).

§ 138. Teplo vypařovací u jiných kapalin.

Diagramm (obr. 142.) v posledním odstavci sestrojený, v němž extrapolací křivky q a λ v kritickém bodu splývají v jedinou, jest pro všechny kapaliny typickým a naznačuje způsob, kterým by se pozorování měla založiti a provésti, aby změny tepelného obsahu jakékoli kapaliny a její nasycené páry byly úplně vystiženy. Avšak v tomto způsobu žádné z dosavadních pozorování provedeno není. Práce starší, zejména vynikající práce *Regnaultovy*, určují pro některé kapaliny závislost veličin λ a q na teplotě, ale jen pro jistý temperaturní intervall, nikoli až k teplotě kritické, o níž tehda ještě nebylo žádné známosti. Novější práce postupují pro některé zkapalněné plyny již až do blízkosti teploty kritické, ale tím, že přestávají na stanovení veličiny r, neposkytují dostatečného číselného materiálu, aby spojitá čára ($q\lambda$) mohla býti sestrojena.

Jako příklad pozorování starších uvádíme výsledky Regnaultovy, a to pro následující látky.

Sirouhlík CS_2. Intervall $0^0 \ldots 140^0$.

$$\lambda = 90{\cdot}0 + 0{\cdot}14601\ t - 0{\cdot}0004123\ t^2,$$
$$r = 90{\cdot}0 - 0{\cdot}08922\ t - 0{\cdot}0004938\ t^2.$$

Aether aethylnatý $(C_2H_5)_2O$. Intervall $0^0 \ldots 120^0$.

$$\lambda = 94{\cdot}0 + 0{\cdot}45000\ t - 0{\cdot}00055556\ t^2,$$
$$r = 94{\cdot}0 - 0{\cdot}07901\ t - 0{\cdot}0008514\ t^2.$$

Aceton $(CH_3)_2CO$. Intervall $0^0 \ldots 140^0$.

$$\lambda = 140{\cdot}5 + 0{\cdot}36644\ t - 0{\cdot}000516\ t^2,$$
$$r = 140{\cdot}5 - 0{\cdot}13999\ t - 0{\cdot}0009125\ t^2.$$

Chloroform $CHCl_3$. Intervall $0^0 \ldots 160^0$.

$$\lambda = 67{\cdot}0 + 0{\cdot}1375\ t,$$
$$r = 67{\cdot}0 - 0{\cdot}09485\ t - 0{\cdot}0000507\ t^2.$$

Chlorid uhličitý (tetrachlormethan) CCl_4. Intervall $0^0 \ldots 160^0$.

$$\lambda = 52{\cdot}0 + 0{\cdot}14625\ t - 0{\cdot}000172\ t^2,$$
$$r = 52{\cdot}0 - 0{\cdot}05173\ t - 0{\cdot}0002626\ t^2.$$

Benzol C_6H_6. Intervall $0^0 \ldots 210^0$.

$$\lambda = 109{\cdot}0 + 0{\cdot}2443\ t - 0{\cdot}0001315\ t^2,$$
$$r = 109{\cdot}0 - 0{\cdot}13550\ t - 0{\cdot}0008515\ t^2.$$

Pozorování Regnaultova přepočítal *A. Winkelmann* (1880) a odvodil jiné — komplikovanější — formule interpolační přibráním ještě členu kubického, kteréž pozorování lépe vystihují. Viz na př. A. Winkelmann, Handbuch der Physik, Wärme, pag. 1093, 1906. Neuvádíme jich z důvodů již v předešlém odstavci vyložených.

Vyjádřiti λ a r v závislosti na teplotě (pro jistý intervall temperaturní) jest úkol dosti nesnadný. Daleko jednodušším stává se, když se jen o to jedná, aby se teplo vypařovací r určilo pro bod varu dané kapaliny. Tabulky fysikální *) obsahují v té příčině číselný materiál velmi hojný. Při tom jest pozoruhodno, že se ukazuje *určitý vztah* mezi teplem vypařovacím r při absolutní teplotě varu T, a vahou molekulovou μ, vztah, který jest vyjádřen rovnicí

$$\mu r = k\,T.$$

Molekulové teplo vypařování při varu kapaliny jest úměrno absolutní teplotě varu. Konstanta úměrnosti k závisí na tlaku, za kterého var se děje; udává se obyčejně pro tlak jedné atmosféry.

Zákon tento, jenž se psává ve tvaru

$$\frac{\mu r}{T} = k,$$

objevil *Pictet* (1876) a *Trouton* (1884); nazývá se obyčejně zákonem Troutonovým **), ač priorita náleží Pictetovi. Nejnověji sestavil *W. Louguinine* (1902) dosavadní výsledky k tomuto zá-

*) Na př. Landolt-Börnsteinovy, 1905. Velmi obšírně jest také ve Winkelmannově Handbuch der Physik, Wärme (1906) o těchto pracích referováno, pag. 1093 až 1099.

**) *Frederick T. Trouton*, * 1863 v Dublině, jest nyní professorem fysiky na Univ. Coll. v Londýně. Název příslušného pojednání jest Molecular latent heat, Phil. Mag. (5), 18, pag. 54, 1884.

konu se vztahující. Tak jest na př. pro alkohol aethylnatý $C_2H_5 . OH$

$$t = 78{\cdot}2, \qquad r = 201{\cdot}47, \qquad k = 26{\cdot}39,$$

a pro alkoholy vůbec vychází

$$k = 22{\cdot}96 \text{ až } 26{\cdot}59.$$

Podobně pro acetony

$$k = 20{\cdot}57 \text{ až } 21{\cdot}29,$$

pro estery kyselin dvojsytých

$$k = 20{\cdot}78 \text{ až } 21{\cdot}91,$$

pro některé uhlovodíky

$$k = 19{\cdot}70 \text{ až } 20{\cdot}53$$

a pro celou řadu jiných organických sloučenin

$$k = 16{\cdot}34 \text{ až } 23{\cdot}69;$$

na př. pro anilin $C_6H_5 . NH_2$

$$t = 184{\cdot}24, \qquad r = 104{\cdot}32, \qquad k = 21{\cdot}22.$$

Ve veliké většině případů jest k obsaženo v mezích okrouhle 20 až 21; ale přicházejí též odchylné hodnoty 16·3 až 26·6, kteréž by po případě odchylnými processy chemickými, (na př. dissociací) mohly býti vysvětleny.

§ 139. **Teplo vypařovací u zkapalněných plynů.**

Pro některé zkapalněné plyny byly provedeny pokusy s přímým zřetelem k teplotě kritické, ovšem jen částečně, poněvadž nebylo určeno teplo úhrnné λ, nýbrž jen teplo vypařovací r. *Mathias* *) zkoumal (1890) toto teplo methodou velmi jednoduchou. Udržoval kalorimetr na konstantní teplotě tím, že teplo, jež zkapalněný plyn při svém vypařování ujímal, zase dodával a to přimícháváním přiměřeného množství kyseliny sírové k vodě; když pak stanovil též množství vypařené kapaliny, mohl teplo r počítati. Měření tato prováděl při různých teplotách, od 0° počínajíc až do blízkosti teploty kritické.

*) *Emile Mathias*, * 1861 v Paříži, professor fysiky na lyceu v Marseillu a pak na univ. v Toulouse. Příslušné pojednání má název: Chaleur de vaporisat. d. gaz. liquéfiés, Ann. chim. et phys. 21, 1890.

Vskutku se pak ukázalo, že teplo vypařovací r v blízkosti teploty kritické rapidně klesá. Tak obdržel pro kysličník uhličitý CO_2 výsledky:

Teplo vypařovací r pro zkapalněný kysličník uhličitý.

t °C	r cal.	t °C	r cal.
0	56·25	22·04	31·80
7·25	50·25	28·13	19·35
13·69	42·02	30·59	7·26
16·45	40·35	30·82	3·72

Výsledky tyto shrnul ve vzorec, dle kritické teploty $t^* = 31^0$ upravený, formy

$$r^2 = 118{\cdot}485\ (31 - t) - 0{\cdot}4707\ (31 - t)^2.$$

Podobně obdržel pro kysličník dusnatý N_2O, s kritickou teplotou $t^* = 36{\cdot}4$, výsledky:

Teplo vypařovací r pro kysličník dusnatý.

t °C	r cal.	t °C	r cal.
5·27	54·45	26·2	29·6
10·00	52·3	31·47	20·9
18·5	43·65		

Tyto výsledky shrnul ve vzorec stejné úpravy jako dříve

$$r^2 = 131{\cdot}75\ (36{\cdot}4 - t) - 0{\cdot}928\ (36{\cdot}4 - t)^2.$$

Pro kysličník siřičitý SO_2, jehož kritická teplota jest 156°, prozkoumali *Cailletet* a *Mathias* (již r. 1885) teplo vypařovací r toliko pro intervall $0^0 \ldots 20^0$, pro který postačil vztah lineární

$$r = 91{\cdot}87 - 0{\cdot}384\,t.$$

Extrapolace ke kritickému bodu není tu ovšem možnou.

Pro jinaké plyny zkapalnělé existují jenom data ojedinělá *). Nejzajímavější jsou ta, jež se týkají kyslíku a dusíku a směsi

*) Regnault zabýval se též pracemi o tomto předmětu; jeho pozorovací výsledky byly však z největší části při obléhání a dobytí Paříže v roce 1870 zničeny.

obou. Pozorování pocházejí z dob nejnovějších, a účastnili se jich *Shearer* (1902 a 1905), *Fenner* a *Richtmeyer* (1905), *Estreicher* (1904). Jich výsledky nebyly ještě definitivní. Obšírnou práci podal o témž předmětu *H. Alt*, jenž nalezl (1904):

Pro čistý *kyslík*

při teplotě	$t =$	— 183°,	— 202°
a při tlaku	$p =$	710,	65 *mm Hg*
teplo vypařovací	$r =$	52·1,	59·1 *cal.*

Podobně pro čistý *dusík*

při teplotě	$t =$	— 197°,	— 210°
a při tlaku	$p =$	685,	96 *mm Hg*
teplo vypařovací	$r =$	48·8,	52·1 *cal.*

V druhé větší práci (z roku 1905) odvodil vzorce, platné pro kyslík v intervallu — 205° až — 184° a pro dusík — 210° až — 197°, jimiž se závislost tepla vypařovacího r na teplotě t vyjadřovala. Obdržel v gramm-kaloriích

pro O_2: $r = 12{\cdot}88 - 0{\cdot}2080\, t$,

pro N_2: $r = -5{\cdot}85 - 0{\cdot}2736\, t$,

kde ovšem za t ony negativní teploty dlužno dosaditi, čímž r vyjde, jak se rozumí samo sebou, positivně. Pro normální bod varu by z oné relace následovalo

pro O_2: $r = 50{\cdot}92$ při $t = -182{\cdot}9$,

pro N_2: $r = 47{\cdot}65$ při $t = -195{\cdot}6$.

Pro kapalný vzduch, který bývá na kyslík bohatší než vzduch plynný, přijímá se pro obyčejný tlak okrouhle

$r = 50$ při $t = -190° \ldots -185°$.

§ 140. Jak se stanoví teplo specifické kalorimetrem na kapalný vzduch.

Kapalný vzduch, když se nalézá volně ve vzduchu v nádobě Dewarově, vypařuje se stále a dosti pravidelně, tak že množství vypařeného plynu možno dle doby, po jakou vypařování trvá, počítati. Vypařování se však urychlí, když se do kapalného vzduchu vloží nějaké těleso obyčejné teploty; toto, ochladíc se na teplotu kapalného vzduchu, vydává teplo, kteréž působí onen přírůstek vypařování. Když se tento přírůstek po-

kusem zjistí, lze na základě známého tepla skupenského pro kapalný vzduch a na základě měření temperaturních vypočísti teplo specifické pro odvážené množství dané látky právě tak, jako při kalorimetru ledovém. To jest základní myšlenka kalorimetru, který zoveme kalorimetrem na kapalný vzduch.

První měření takovým kalorimetrem prováděl *J. Dewar* (1905); týž stanovil onen přírůstek vypařování měřením *objemu* vznikajícího plynu. Po něm zjednodušili *Carl Forch* a *Paul Nordmeyer* (1906) methodu tím, že přírůstek vypařování stanovili *vážením.* Methoda se osvědčila dobře; v pokusech stejným způsobem upravených pokračovali v době nejnovější *Paul Nordmeyer* a *A. L. Bernoulli* (1907) s úplným zdarem *). Za skupenské teplo pro kapalný vzduch přijato číslo 50 *cal.* Teplota kapalného vzduchu, měřená teploměrem pentanovým, udržovala se v mezích — 190° . . . — 185°, tedy průměrně na — 188°. Tělesa do kapalného vzduchu vkládaná měla teplotu obyčejnou 15°. Teplo specifické, jež se touto methodou obdrželo, jest tudíž středním teplem specifickým pro intervall — 188° . . . + 15°.

Z pozorovacího materiálu uvádíme jen některé příklady. Specifické teplo ledu při 0° jest 0·5, v intervallu — 185° . . . 0° jest průměrně jen 0·345. Rtuť má při 0° specifické teplo 0·0333, v intervallu — 185° . . . + 20° průměrně jenom 0·0324. Rtuť se vlévala přímo do kapalného vzduchu; teplo tuhnutí 2·82 bylo ovšem vzato v počet.

Tyto a řadu jiných výsledků, nalezených pro intervall — 188° . . . + 15°, srovnávají autoři s těmi, jež jiní pozorovatelé obdrželi pro intervally teplot vyšších, a nalézají, že pozorování jejich se k dřívějším připojují uspokojivě. Věc studuje se nejlépe grafickým znázorněním. Autoři diskutují otázku, jak se utváří teplo specifické látek poblíže absolutního bodu nullového. Jest zajímavo, že křivky extrapolované nejeví tendenci směřovati k hodnotě nullové, nýbrž k hodnotě vyšší, ač malé, v mezích 0·08 až 0·03, tak že by hodnota 0·03 byla onou limitou, pod kterouž teplo specifické vůbec neklesne. Věc ovšem není dosavadními pokusy ještě určitě zjištěna, ale významný začátek pro řešení otázky té jest učiněn.

---

*) Ann. der Phys. (4), 20, pag. 423, 1906. Ber. der d. phys. Ges. 5, pag. 175, 1907. První práce provedena ve fysik. lab. vys. školy techn. v Darmstadtu, druhá ve fysik. ústavu vys. školy techn. v Cáchách.

§ 141. Úkazy a pokusy zakládající se na teple skupenském.

O teple skupenském nabýváme již ze života obecného mnohých zkušeností, hlavně ovšem o teple skupenském vody jakožto kapaliny nejrozšířenější a pro životní úkony nejdůležitější.

Když na jaře slunce začíná hřáti, a teplota vzduchu stoupá, taje sníh a led, ale taje velmi zvolna. Příčinou toho jest velké skupenské teplo tání. Gramm sněhu neb ledu vyžaduje 80 kalorií; pouhou insolací a teplým vzduchem dodává se toto teplo jen poskrovnu. Každý ví, že nebezpečí jarních povodní nenastává, když sníh a led v množství sebe větším tímto způsobem taje, nýbrž jen, když přijdou jarní deště. Na vysokých horách neprší, nýbrž sněží. Zde zůstávají massy sněhové a ledové ležeti až do léta a tají pak žárem slunce, ale opět jen zvolna, dodávajíce tak řekám vítaných stálých přítoků právě v době, kdy jich nejvíce potřebují. Řeky v oblasti takovýchto hor mají i v létě vody dosti. Ještě známější jsou zkušenosti o teple skupenském vypařování. Toto jest u vody velmi značné; za obyčejné teploty na každý gramm vypařené vody přichází téměř 600 kalorií. Vypařuje-li se voda na povrchu těla našeho, ujímá mu teplo a způsobuje chlad. Za horkého a dusného dne osvěžuje vánek větru tím, že urychluje vypařování vody; vějířem docilujeme účinku stejného. Po koupeli, kdy celé tělo jest mokré, bývá ujma tepelná vypařováním vznikající velmi citlivou; proto halíme se v plášť. Je-li vzduch suchý, snášíme snadno i velké vedro, poněvadž rychlým vypařováním tělo naše se chladí. V irské lázni, kde suchý vzduch je vytopen až na 75°, jeví se i tato vysoká teplota býti s počátku příjemnou, a teprve pak, kdy výron potu převládá nad vypařováním, nelze jí dále vydržeti. Známý jest také veliký tepelný obsah, jaký má pára z vody vařící se. Opaření parou je horší než horkou vodou. Při destillaci vody nutno veliký tento obsah tepelný umenšiti hojným množstvím vody chladné, která se v chladiči zahřívá rychle. Při experimentování topí se, kde je třeba zvýšené teploty, nejpohodlněji vodní parou, ale také nejvydatněji, poněvadž kondensací páry se uvolňuje její veliké teplo skupenské. Kdyby se topilo na př. parami anilinu, jichž teplota jest 183°, nebylo by topení daleko tak vydatné přes to, že teplota jest značně vyšší. Proto také při centrálním topení rozvádí se teplo nejlépe vodní parou a to buď napětí značně většího než jest tlak barometrický, jako při vytápění železničních vlaků parou od lokomotivy, nebo téměř stejného, jako při vytápění budov.

Všechny tyto a podobné zkušenosti známé ze života obecného lze doplniti a prohloubiti vhodnými fysikálními pokusy. Tyto lze prováděti buď jen kvalitativně nebo též kvantitativně.

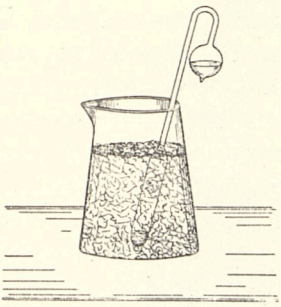
K pokusům kvalitativním náleží některé, o nichž bylo již jednáno. Vypařováním aetheru dociluje se snížení teploty u hygrometru Daniellova, podobně vypařováním vody u psychrometru. Když se nádobka s vodou postaví pod recipient vývěvy, a když

se čerpáním vzduchu vypařování vody urychlí, docílí se značného snížení teploty, zejména, když ještě se učiní opatření, aby vodní páry se rychle absorbovaly a tudíž vždy nové a nové rychle tvořily. Absorpce se dociluje nejlépe koncentrovanou kyselinou sírovou. Lze tudíž buď pod recipient vývěvy postaviti ještě nádobku s kyselinou sírovou, a nad touto na trojnožku nádobu s vodou, anebo lze páry vodní čerpáním vésti přes kyselinu sírovou v nádobě zvláštní umístěnou. V obou případech prudkým vypařováním vody docílí se ochlazení tou měrou, že voda mrzne. Na druhé straně kyselina sírová, absorbujíc vodní páry, se zahřívá. U těchto pokusů přichází k platnosti skupenské teplo vypařovací. Ale také již skupenským teplem tání lze docíliti ochlazení dosti značného. Když se sníh nebo roztlučený led smíchá s kuchyňskou solí, pak nastane tání a zároveň rozpouštění soli ve vodě. Spotřebou tepla pro jeden i druhý process docílí se snížení teploty dosti značného; směs obou těch látek jest, jak pravíme, mrazotvorná. Pokusem dlužno zjistiti, při jakém poměrném zastoupení obou látek jest snížení teploty největším. Úkol tento a četné jemu podobné náleží do thermochemie. Při 100 dílech sněhu a 33 dílech kuchyňské soli docílí se snížení teploty až — 21°. Mrazivá směs tato jest nejlacinější a nejvíce užívanou.

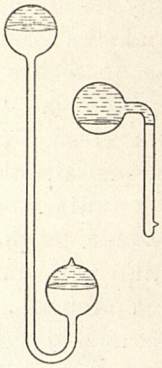
Velmi pěkný pokus kvalitativní ukáže se *kryoforem Wollastonovým.* Vhodnou jeho úpravu znázorňuje obr. 143. Trubice skleněná vyfoukne se na jednom konci v kouli, na druhém v podélný válec; u koule se trubice ohne, aby koule přišla stranou dolů. Pak se trubice od koule odtaví a celek se naplní na druhé straně, pomocí trubice a válce, čistou vodou. Tato se vyvaří, aby se vzduch pokud možno vypudil, a když asi tolik vody zůstává, co by se ona koule naplnila něco více než z polovice, zataví se trubice na konci válce. Nyní jest kryofor k pokusu připraven. Když se válcovitá část vloží do mrazivé směsi sněhu a kuchyňské soli, zatím co všechna voda jest nahoře v kouli (obr. 143.), kondensují se páry vodní ve válci, následkem čehož vypařuje se voda prudce v kouli a chladí se tak, že konečně zmrzne. Často se přechladí, a pak mrzne skoro všechna najednou, což jest úkaz velmi zajímavý. Aby koule při tom nebyla roztržena, nesmí býti naplněna více než jen asi do polovičky.

Jiné formy kryoforů znázorňuje obr. 144. U těchto lze pozorovati jiný zajímavý úkaz. Když se takový kryofor se svislé polohy rychle otočí (o 180°), padne voda v jedné kouli na vodu v kouli druhé; dopad není

zadržován vzduchem a proto jest provázen ostrým kovovým zvukem, jako když by sklo prasklo, kterýž dojem v prvním okamžiku mívá, kdo úkazu nezná. V obr. 144. na levo jest znázorněno *vodní kladívko*. Zde zase vhodným otočením dopadne voda v podélné trubici na sklo a dopadem způsobuje náraz tak ostrý, jako by kladivo dopadlo na kovadlinu; odtud název přístroje. Velmi pěkně jeví se adhaese vody ke sklu u téhož přístroje. Když se po dopadu vody přístroj ponenáhlu otáčí, drží se voda na skle a nestéká. Úkazy zde popsané vyžadují ovšem, aby vzduch byl z přístrojů těch dokonale vypuzen.



Obr. 143.
Kryofor Wollastonův.



Obr. 144.
Kryofor a vodní kladívko.

Velmi pěkně a poučně lze všechny sem připadající pokusy konati kvantitativně, totiž tak, aby bylo možno změny teploty sledovati též thermometricky. Zde jest výhodno užívati thermočlánku, na př. železa a konstantanu (§ 21.), který se spojí s galvanometrem na optickou projekci zařízeným. Konce thermočlánku, kde se připojují ke drátům měděným, jež jdou ke galvanometru, udržují se buď na teplotě síně nebo na teplotě nullové tajícím sněhem. V tomto druhém případě jest stupnice galvanometrická jakoby stupnicí thermometrickou. Za index doporučuje se tmavá šipka ve světlém kulatém poli, které jest dáno lampou na příklad Drummondskou, jež jest stranou od galvanometru postavena a opatřena čočkami kollimujícími. Odtud dopadají paprsky na čočku projekční vhodné ohniskové dálky, tak aby blíže ohniska jejího, kde se svazek rovnoběžných paprsků značně zúžuje, bylo zrcátko galvanometru. Tak se docílí značné jasnosti indexu. Od zrcátka se pak odrážejí paprsky na stupnici, na níž vznikne ostrý reálný obraz onoho indexu.

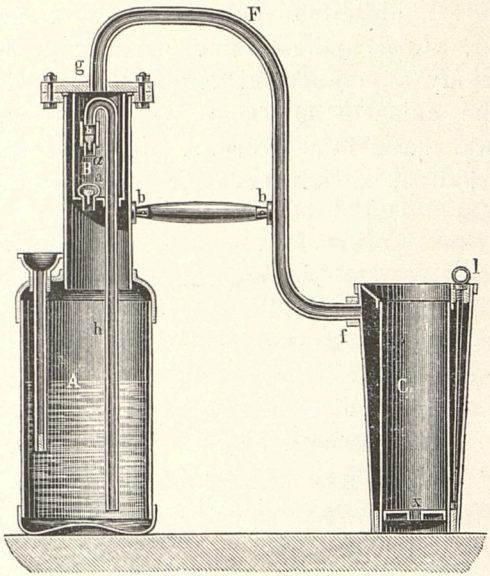
Je-li na př. stupnice rozdělena na centimetry, od — 100 *cm* do + 100 *cm*, lze citlivost galvanometru (kompensujícím magnetem) upraviti tak, aby jeden stupeň thermočlánku odpovídal jednomu centimetru výchylky (citlivost malá), nebo pěti centimetrům (citlivost střední) nebo i desíti (citlivost velká); v posledním případě lze ještě setiny stupně velmi dobře objektivně sledovati. Jestliže se pokus tímto způsobem připraví, lze ukázati celou řadu zajímavých zjevů tepelných.

Když se do malých skleněných mističek do vaty obalených naleje trochu vody, alkoholu, sirouhlíku, aetheru a pod. a když se do těchto kapalin vloží konec thermočlánku, ukáže se velmi pěkně, jak teplota těchto kapalin následkem vypařování znenáhla klesá. Pro vodu a alkohol volí se citlivost velká neb střední, pro sirouhlík a aether postačí citlivost malá. Vypařování a tudíž i ochlazování se urychlí, když se dmuchadlem žene vzduch na povrch kapalin, aby se páry odháněly. Teplota sirouhlíku neb aetheru klesne při tom z obyčejné značně pod nullu. Podobně lze ukázati, jak teplota ledu znenáhla klesá, když se na něj sype kuchyňská sůl. Ale také celou řadu pokusů, jež do thermochemie náleží, lze takto ukázati. Teplota vody klesá, když se do ní sype nějaká sůl, která se ve vodě rozpouští, zejména salmiak. Teplota vody stoupá, když se do ní leje něco alkoholu, nebo kyseliny sírové a pod. Také oteplení, jež vzniká třením, rázem, lze i takovým jediným thermočlánkem — při citlivosti střední nebo velké — velmi pěkně ukázati.

Zařízení galvanometru na projekci vyžaduje přípravné práce a nehodí se proto pro účely školní. Ale jest možno též vhodným milliampèremetrem, dle soustavy Deprez-d'Arsonval zařízeným, pokusy tyto ukázati, je-li přístroj opatřen vhodným shuntem, aby možno bylo přiměřené citlivosti docíliti.

Neméně zajímavé a důležité jsou technické applikace, na teple skupenském se zakládající, zejména umělá výroba ledu. Bylo již řečeno, že lze z vody vytvořiti led přímo, t. j. vlastním vypařováním vody při evakuaci a absorpci vodních par kyselinou sírovou. Na tomto základě sestrojil *Edme Carré* zvláštní přístroj na umělou výrobu ledu. Hlavní částí přístroje byla vývěva a pak olověný reservoir na koncentrovanou kyselinu sírovou. K přístroji připojena vzduchotěsně baňka s vodou. Led se vytvořil pochodem již nahoře popsaným. Avšak záhy se poznalo, že jest výhodnější voliti cestu nepřímou, t. j. chladiti vodu jinou kapalinou, která se prudce vypařuje a tím způsobuje chlad. Již

r. 1859 sestrojil *Eduard Carré*, inženýr v Paříži, bratr předešlého, přístroj na umělé tvoření ledu pomocí aetheru. Později byl snadno zápalný aether nahrazen zkapalněným ammoniakem. Tento apparát Carré-ův na ammoniak pracuje intermittovaně, t. j. práce se děje jakoby ve dvou odstavcích, z nichž jeden je prací přípravnou a druhý prací prováděcí. V části přípravné vypuzuje se na jedné straně ammoniak zahřátím z vody, ve kteréž jest absorbován, a kondensuje se na straně druhé chladem



Obr. 145.
Apparát Carréův na výrobu ledu.

a tlakem v kapalinu. V části prováděcí nechá se kondensovaný ammoniak na této straně při malém tlaku prudce vypařovati, při čemž se zase plyn chladnou vodou na pravé straně absorbuje. Obr. 145. ukazuje obvyklé uspořádaní tohoto přístroje. *A* jest kotlík měděný, cínovaný, v němž jest voda čpavkem nasycená. Kotlík se topí obyčejně plynem. Ammoniak přechází v přípravné části práce ventilem *a* do trubice *F* a odtud do prostoru kolem refrigerátoru *C*, kde se tlakem asi 7 atmosfér a chladem kondensuje. V druhé prováděcí části práce vloží se kotlík *A* do chladu, tak aby voda uvnitř se ochladila, pak se do

refrigerátoru vloží duté plechové krabice s destillovanou nebo obyčejnou vodou, prostor mezi nimi a stěnami refrigerátoru vyplní se alkoholem nebo glycerinem nebo roztokem chloridu vápenatého a pod., kteréžto kapaliny jsou tepelně dobře vodivé. Chladem, který vzniká prudkým vypařováním ammoniaku, zmrzne voda, při čemž ammoniak ventilem *b* vniká k vodě, která jej absorbuje.

Apparát právě popsaný vyrábí led v malém; hodí se pro účely laboratoře. Stroje ve velkém nepracují přetržitě, nýbrž stále a užívají buď též ammoniaku (Carré) nebo kysličníku siřičitého (Pictet), uhličitého nebo směsi obou. Sem náležejí též stroje chladicí vůbec, jak se jich užívá k přečetným účelům obchodu a průmyslu, jako k chlazení sklepů v pivovarech, dále v tržnicích ke chlazení místností pro uschovávání potravin, zejména mléka, masa, také ovoce, k udržování střelného prachu v chladu na lodích, ke konservování mrtvol k účelům anatomickým a pod.

VI.

Základy thermochemie.

§ 142. Výklad úvodní.

V odstavcích dosavadních jednali jsme o dvou předních zjevech tepelných, změně objemu a změně skupenství, a to hledíc ke stránce jak thermometrické, tak kalorimetrické. Teplo specifické a skupenské, jímž oba zjevy kalorimetricky jsou vyznačeny, jest aequivalentem té molekulové energie, kteréž každý gramm tělesa nabývá, když se teplotou zvětšuje jeho objem nebo když přechází do vyššího skupenství. S tohoto stanoviska jeví se úkol, určiti teplo specifické nebo skupenské, býti jen speciálním případem toho úkolu všeobecného, při němž se jedná o přeměnu energie jakékoli v energii tepelnou.

Jest známo, že energie těles může býti původu velmi rozmanitého. Uveďme jen některé příklady. Může se jednati o energii elektrických nábojů (potenciální) nebo elektrického proudu (aktuální). Mění-li se energie tato zcela v energii tepelnou a máme-li změnu tuto číselně vyšetřiti, vyjadřujeme onu energii elektrickou v jednotkách pracovních, erg nebo Joule (což jest 10^7 erg) a pak přepočítáváme dle převodního koefficientu na kalorie.

Pro energii elektrických nábojů máme výrazy

$$\frac{1}{2} QV = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C},$$

kdež jest Q (Coulomb) elektrické množství, V (Volt) potenciál a C (Farad) kapacita. Prvý udává přímo — ostatní nepřímo — energii v jednotce Volt-Coulomb, což jest Joule. Připojíme-li tedy převodní koefficient 0·239, obdržíme teplo oné pracovní zásobě aequivalentní v gramm-kaloriích.

Pro energii elektrického proudu máme výrazy

$$eJ\Theta = rJ^2\Theta,$$

kdež značí e (Volt) potenciální rozdíl na koncích vodiče, jehož odpor jest r (Ohm), J (Ampère) intensitu proudu, Θ (*sec*) dobu, po jakou proud vodičem prochází. Prvý výraz dává přímo — druhý nepřímo — práci proudem vykonanou v jednotce Volt-Ampère-*sec*, což jest Volt-Coulomb čili Joule. Připojíme-li opět převodní koefficient 0·239, obdržíme teplo proudem vznikající v gramm-kaloriích.

Jiný příklad podává energie (aktuální) mechanického pohybu hmoty, buď postupného (translace) nebo točného (rotace). Máme tu výrazy analogické

$$\frac{1}{2} Mv^2, \qquad \frac{1}{2} K\omega^2,$$

kdež značí M (gramm) hmotu tělesa, K ($g \,.\, cm^2$) moment setrvačnosti, $v\left(\frac{cm}{sec}\right)$ rychlost délkovou (lineární), $\omega\left(\frac{1}{sec}\right)$ rychlost úhlovou (angulární). Ony výrazy udávají však zásobu pracovní v absolutní jednotce $\frac{cm^2 \,.\, g}{sec^2}$ čili erg. Dlužno tudíž převésti výraz na jednotku Joule dělením na 10^7 a pak přičiniti koefficient převodní 0·239 na gramm-kalorie, čímž obdržíme teplo z onoho pohybu vznikající, kdyby se tento pohyb tělesa jako celku úplně přeměnil v teplo, t. j. v pohyb molekulový. Jaké účinky ve smyslu tepelném — t. j. v zahřátí nebo ve skupenství — by tato přeměna měla, dalo by se dle dosavadních výkladů vypočísti.

Ve všech těchto a přečetných jiných případech má kalorimetrie přímým měřením zjistiti, že skutečně vždy, kdykoli práce jakéhokoli původu se mění v teplo, obdrží se za každý Joule 0·239 gramm-kalorie. Pokud se týče energie původu elektrického, jedná se o úkolu tom v nauce o elektřině. Pokud se týče energie mechanické, pojednáme o úkolu tomto v odstavci pozdějším obšírněji.

Jest však ještě jedna energie, velice vydatná a obsáhlá, jejíž změny jsou spojeny se současnými změnami tepelnými. Jest to energie chemická, potenciální, určitěji řečeno energie chemické příbuznosti čili affinity prvků. Tato příbuznost jest základem chemických reakcí; processy pak chemické, jež při

nich pozorujeme, jsou vždy provázeny processy thermickými. Vzhledem k nesmírné rozmanitosti těchto processů jest úkol, vyšetřiti pokud možná všechny thermometricky i kalorimetricky, velice rozsáhlý; úkolem tímto zabývá se *thermochemie*. Dlužno ovšem již zde poznamenati, že reakce, které probíhají zvolna, nelze thermochemicky přesně stopovati; jest nutno, aby reakce v málo minutách byla ukončena.

Thermochemie, jakožto část fysikální chemie, náleží ve své speciální části do chemie, ve své obecné části do fysiky, neboť základy její, methody pozorovací jakož i apparáty jsou fysikální. Mnohé však výsledky speciální thermochemie jsou i pro fysiku důležité a zajímavé, tak že o některých v následujících výkladech též pojednáme.

§ 143. Základní pojmy a definice.

Při každém processu chemickém vyznačujeme jeho složky a jeho výsledek. Složky mohou býti buď prvky nebo také sloučeniny, zejména jednodušší; výsledek jest pak sloučenina závěrečná. Chemie udává postup od složek k výsledku rovnicí, jež má význam nejen kvalitativní, nýbrž též kvantitativní, stoechiometrický *).

Píšeme na př.

$$C + 2O = CO_2$$

a vysvětlujeme rovnici tu dle atomů nebo, konkrétněji, dle gramm-atomů; 12 grammů uhlíku a $2 . 16 = 32$ grammy kyslíku dávají 44 grammy kysličníku uhličitého, což jest jeho gramm-molekula.

Do takovýchto reakcí vstupuje každá složka — tedy každý prvek nebo kombinace prvků — s určitou zásobou vlastní energie. Když pak reakce se provede a sloučenina vznikne, mizí energie ve formě chemické příbuznosti a vystupuje její aequivalent ve formě energie tepelné. Tak v příkladě hořejším vzniká spalováním gramm-atomu uhlíku dvěma gramm-atomy kyslíku 97000 gramm-kalorií (*cal*) čili 97 kilogramm-kalorií (*Cal*) tepla. Tuto přeměnu energetickou vyjadřujeme též rovni-

*) Řecké στοιχεῖον, τό značí hlásku jakožto základ slov; zde značí základní části, elementy, z nichž se skládají hmoty.

cemi, píšíce na př.

$$\text{energ. } C + \text{energ. } 2O = \text{energ. } CO_2 + 97 \; Cal,$$

anebo raději

$$\text{energ. } C + \text{energ. } 2O - \text{energ. } CO_2 = 97 \; Cal.$$

Absolutní energii prvků jakož i sloučenin nelze totiž stanoviti; můžeme stopovati jenom *změny* této energie, tedy *difference*, jak je tato druhá rovnice vyjadřuje. Také když — jakož je obyčejem — užíváme formy rovnice prvé, jsme pamětlivi toho, že jenom změny energie jsou pozorování přístupny.

Označení zde prozatím užívané, totiž „*energ. C*“ atd. jest těžkopádné. Proto mnozí autorové píší jednoduše

$$C + 2O = CO_2 + 97 \; Cal.$$

Rovnice v této formě není ovšem mathematicky bezvadná, neboť symboly *C*, *O*, atd. označují atomy, po případě gramm-atomy, tedy kvantity hmotné, a s nimi se kombinují kvantity tepelné. Rovnice není tedy homogenní, alespoň ne formálně. Proto klade na př. *L. Pfaundler* (ve své Thermice) symboly pro prvky i pro sloučeniny do závorek, aby naznačil, že se jedná o energii. Píše tedy

$$(C) + 2\,(O) = (CO_2) + 97 \; Cal.$$

Avšak věc se komplikuje okolností jinou. Jest totiž žádoucno, aby v rovnicích energetických bylo označeno též *skupenství* jak složek, tak i výsledků. *L. Pfaundler* označuje skupenství pevné čárkou dole, plynné čárkou nahoře, kapalné pak nechává bez označení.

Píše tedy na př.

$$(\underline{C}) + 2\,(\overline{O}) = (\overline{CO_2}) + 97 \; Cal.$$

Mnemotechnicky značí čárka dole a nahoře, že v kapalině tělesa pevná (zpravidla) klesají dolů, plyny pak že stoupají nahoru. Není pochybnosti, že způsob tento má mnohé výhody, ale neužívá se ho. Místo něho hledí se *formou závorky* naznačiti skupenství. Někteří užívají závorek pro skupenství pevné [ ], kapalné ( ), plynné { }. Jiní nechávají skupenství kapalné — jakožto nejvíce obvyklé — bez označení, a užívají závorek pro skupenství pevné [ ] a pro plynné ( ). Píší tedy

$$[C] + 2\,(O) = (CO_2) + 97 \; Cal.$$

W. Ostwald (ve své obsáhlé Chemii) neužívá závorek žádných; skupenství označuje různým druhem písma (tisku); volí totiž pro skupenství pevné písmo tučné stojaté, pro plynné písmo ležaté, kursivu, a pro kapalné písmo obyčejné. Jak viděti, zavládla zde pestrost dosti značná. Tuto rozhojnil *W. Ostwald* zbytečně tím, že zavedl ještě novou kalorii, kterou označuje písmenou *K* (nazývaje ji „racionální“) jakožto teplo, kterým se gramm vody zahřeje z 0° na 100°. Odvolává se při tom na návrh, který, jak praví, učinili *Schuller* a *Wartha* (Wied. Ann. 2. pag. 364, 1877), ale neprávem; neboť tito autorové v pojednání zde citovaném volili *střední* kalorii mezi 0° a 100°. Že střední kalorie, tak zvaná Bunsenova, jest velmi výhodná, poněvadž se opírá o *základní* body teploměrné, bylo již na svém místě řečeno (§ 61.). Zaváděti však stonásobnou její hodnotu jako novou kalorii, kde již tisícenásobná jest jakožto velká kalorie v užívání, není dojista účelné. K jednotkám *cal* a *Cal* přistupuje zbytečně ještě třetí *K*.

Dlužno zmíniti se také o způsobu, jaký pro psaní energetických rovnic zavedl *Julius Thomsen* *). Píše totiž v rovnici na levo složky chemického processu vedle sebe a klade je do závorky, na pravo pak klade počet kalorií, označující produkci (+) nebo komsumpci (—) tepla. Píše tedy na př.

$$(H, Cl) = 2{\cdot}2\ Cal,$$

což znamená, že při sloučení gramm-atomu vodíku (1 *g*) a gramm-atomu chloru (35·5 *g*) vznikne teplo 2·2 *Cal*. Anebo píše

$$(Pb, S) = 18{\cdot}4\ Cal,$$

což znamená, že sloučením (slévánim) gramm-atomu olova (207 *g*) a gramm-atomu síry (32 *g*) na gramm-molekulu (239 *g*) sirníku olovnatého vznikne teplo 18·4 *Cal*. Tento způsob psáti rovnice thermometrické má pro sebe výhodu stručnosti, čehož nelze popírati, ale v mnohých případech zase proti sobě vadu nejasnosti a nejistoty. Tak uvádí *W. Ostwald* příklad

$$(SbCl_3, Aq) = 8{\cdot}0\ Cal,$$

*) *Julius Thomsen*, * 1826 v Kodani, působil hlavně ve svém rodném městě jako professor chemie na polytechnice i na universitě a jako professor fysiky na vojenské akademii. Pojednání jeho z oboru thermochemie jsou velmi četná, tak že jest v oboru tomto autoritou všeobecně uznanou. Souborně vyšly jeho práce ve čtyřsvazkovém velkém díle pod názvem: Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1882—1886.

kdež značka *Aq* (aqua) znamená libovolné větší množství vody. Zde není jasno, zdali při rozkladu chloridu antimonového vodou vzniká oxychlorid antimonový *SbOCl* nebo hydroxyd $Sb(OH)_3$. Dlužno i v tom souhlasiti s *W. Ostwaldem*, když praví dále: „Ještě více padá na váhu jiná vada, že se onen způsob označování nedá vytvořiti k žádné početní methodě, jež dedukci kontrolluje. Při složitějších výpočtech nezbývá nic jiného než jednotlivé stupně obšírně uvážiti dříve, než lze příslušné výrazy napsati. Také skupenství se nikterak neoznačuje ani u látek vzájemně reagujících, ani u výsledku.“

Ještě jiného způsobu označování rovnic energetických užívá *Berthelot*, který se však k výpočtům právě tak málo hodí jako způsob *Thomsenův*.

Bylo by žádoucno, aby se ustálil způsob jednotný, totiž vypsati jasně složky chemického processu i jeho závěrečný produkt a skupenství naznačiti způsobem třebas ne nejjednodušším, ale takovým, jenž by byl všeobecně přijat. Ve fysikálních tabulkách *Landolt-Börnsteinových*, jež jsou pro fysiku velmi cennými, naznačuje se skupenství pevné a plynné závorkami hranatými [ ] a kulatými ( ), skupenství kapalné jest bez označení. Vzhledem k tomu, že se těchto tabulek v laboratořích fysikálních velmi mnoho užívá, rozhodneme se v následujícím pro tento způsob označení. Také v tom zůstaneme ve shodě s těmito tabulkami, že množství tepelné budeme vyjadřovati ve velkých kaloriích (kilogramm-kaloriích *Cal*), poněvadž se obdrží čísla přehlednější a pro tabellární sestavení pohodlnější.

Naznačujíce skupenství pevné závorkami hranatými, plynné kulatými, a nechávajíce kapalné bez závorek, píšeme na př.

$$H_2O = [H_2O] + 1{\cdot}44\ Cal,$$
$$H_2O = (H_2O) - 10{\cdot}85\ Cal,$$

což znamená, že 18 grammů vody při mrznutí (0°) produkují $18 \cdot 80 = 1440\ cal = 1{\cdot}44\ Cal$ tepla, naproti tomu při vypařování (0°) konsumují $18 \cdot 603 = 10854\ cal = 10{\cdot}85\ Cal$ tepla. To jsou zjevy fysikální. Při reakci pak nahoře za příklad uvedené píšeme

$$[C] + 2\,(O) = (CO_2) + 97\ Cal,$$

což jest process chemický.

Uvedená reakce jest příkladem, kdy teplo processem chemickým vzniká, kdy se vybaví, *produkuje*. V jiných případech se zase processem chemickým teplo spotřebuje, zabavuje, *kon-*

sumuje. Tak na př. při reakci

$$[C] + 2\,[S] = CS_2 - 19\ Cal.$$

Dle toho rozeznáváme reakce *exothermické* (+), při nichž se teplo produkuje, a *endothermické* (—), při nichž se konsumuje *).

Mnohdy bývají však chemické reakce provázeny zjevy podružnými, buď povahy chemické (štěpení molekul v atomy) nebo fysikální (změna skupenství, překonávání tlaku a pod.). Takovéto zjevy, zejména fysikální, lze však přepočísti na aequivalentní jich hodnotu tepelnou v gramm-kaloriích. Když se pak tato hodnota positivní nebo negativní algebraicky přičte k produkci neb komsumpci tepla, jak nahoře byla vyložena, obdrží se tak zvané *tepelné zabarvení* reakce chemické **).

§ 144. Zákon Hessův.

Zakladatelem thermochemie stal se *G. H. Hess* ***), vysloviv r. 1840 zákon, který dnes — kdy je znám princip o zachování energie — jeví se býti samozřejmým, ale své doby právě proto, že princip ten ještě znám nebyl, stal se tím významnějším †). Zákon ten formuluje se dnes takto. Přechází-li daná soustava chemická v soustavu jinou, jest celkové zabarvení tepelné nezávislé na způsobu, jakým přechod se děje.

Hess odvodil svůj zákon na základě jednotlivých pozorování, při nichž se zákon osvědčil. První reakcí, kterou zkoumal, bylo tvoření se síranu ammonatého, když se míchá kyselina sírová různých koncentrací s vodním roztokem ammoniaku. Dlužno však upozorniti, že v hořejší formulaci zákona se mluví o *zabarvení tepelném*; do tohoto dlužno vpočísti nejen teplo přímo pozorované, nýbrž po případě — při změně skupenství

*) Označení toto zavedl *Berthelot*.

**) Název zabarvení jest obrazný, vzatý z optiky (skládání barev), podobně jako německé Wärmetönung je přijato z akustiky.

***) *Germain Henry Hess*, * 1802 v Ženevě, dostal se již v útlém mládí (3 let) s rodiči svými do Ruska, kdež se stal doktorem lékařství a podniknuv 1827—1829 vědeckou cestu na Sibiř, professorem chemie na universitě v Petrohradě, kdež zemřel r. 1850. Příslušné pojednání (Recherches thermochimiques) vyšlo ve Zprávách Petrohradské Akademie r. 1840, též v pokračování r. 1841, 42 a 43.

†) Že zákon Hessův z principu o zachování energie následuje, poznal první a vyslovil *Julius Thomsen*.

— teplo utajené jakož i — při vykonávání práce vnější — též teplo práci této aequivalentní.

K posouzení práce vnější učiňme úvahu následující. Je-li p $\left(\frac{dyna}{cm^2}\right)$ tlak na jednotku povrchu působící, dv (cm^3) změna objemu, jest $p \,.\, dv$ práce elementární, $\int p dv$ práce integrální, vyjádřená v jednotce *erg*. Děl íce číslem 10^7 obdržíme práci tu v jednotce Joule, a násobíce koefficientem převodním 0·239 obdržíme aequivalentní teplo v gramm-kaloriích. Je-li p konstantní, vyjde $\int_{v_0}^{v} p \, dv = p \, (v - v_0)$. Když plyn za konstantního tlaku p vzniká a na objem v se rozšíří, vykonává práci vnější pv. Na místě součinu pv možno dle rovnice stavojevné psáti

$$pv = RNT,$$

kdež obdržíme součin pv přímo v kaloriích, když položíme (§ 51.)

$$R = 1{\cdot}986$$

čili okrouhle 2. Aequivalent vykonané práce činí tudíž $2T$ pro každou gramm-molekulu $(N = 1)$.

Jakožto příklad pro zákon Hessův studujme reakci velmi známou, totiž kdy vzniká salmiak z ammoniaku a chlorovodíku. Chemický process proveďme dvojím způsobem.

Při prvém vyjděme od plynů NH_3 a HCl; tyto se sloučí na pevný salmiak NH_4Cl za současné produkce tepla. Pevný salmiak rozpustíme pak ve vodě, při čemž se teplo konsumuje. Číselně vyjádříme tyto pochody rovnicemi

$$(NH_3) + (HCl) = [NH_4Cl] + 42{\cdot}1 \; Cal,$$
$$[NH_4Cl] + Aq = NH_4Cl - 3{\cdot}9 \; Cal.$$

Sečtouce obdržíme

$$(NH_3) + (HCl) + Aq = NH_4Cl + 38{\cdot}2 \; Cal.$$

Druhý způsob zařídíme tak, aby oba plyny byly napřed vodou absorbovány. Tím se teplo produkuje, číselně dle rovnic

$$(NH_3) + Aq = NH_3 + 8{\cdot}4 \; Cal,$$
$$(HCl) + Aq = HCl + 17{\cdot}3 \; Cal.$$

Pak smícháme obě kapaliny, čímž se opět teplo produkuje, dle rovnice

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl + 12{\cdot}3 \; Cal.$$

Sečtouce poslední tři rovnice obdržíme

$$(NH_3) + (HCl) + Aq = NH_4Cl + 38{\cdot}0 \; Cal,$$

což jest výsledek (v mezích chyb pozorovacích) souhlasný.

Na základě zákona Hessova jest možno thermochemické processy, jež nelze vystihnouti přímým měřením, vyšetřiti cestou nepřímou.

Tvoří-li se na př. oxydací uhlíku C kysličník uhelnatý CO, vzniká teplo, jež přímo stanoviti nelze. Naproti tomu možno určiti teplo, jež vzniká další oxydací tohoto kysličníku uhelnatého CO na uhličitý CO_2, jakož i teplo, jež vzniká přímou oxydací uhlíku C na kysličník uhličitý CO_2. Máme tu vztahy thermochemické

$$(CO) + (O) = (CO_2) + 68{\cdot}0\ Cal,$$
$$[C] + 2(O) = (CO_2) + 97{\cdot}0\ Cal.$$

Odečtouce hořejší rovnici od dolejší obdržíme

$$[C] + (O) = (CO) + 29{\cdot}0\ Cal,$$

čímž teplo hledané jest nepřímo stanoveno.

Jiným příkladem jest nepřímé vyšetření tepla vznikajícího při oxydaci síry S na kysličník sírový SO_3. Vyšetření se děje prostřednictvím síranu olovnatého $PbSO_4$, který lze obdržeti dvojím způsobem. Kysličník olovnatý PbO buď se sírou spálíme v kyslíku anebo ve zředěné kyselině sírové rozpustíme. Oba processy jsou číselně vyjádřeny rovnicemi

$$[PbO] + [S] + 3(O) = [PbSO_4] + 165{\cdot}5\ Cal,$$
$$[PbO] + H_2SO_4Aq = [PbSO_4] + Aq + 23{\cdot}3\ Cal.$$

Odečtouce obdržíme

$$[S] + 3(O) + Aq = H_2SO_4Aq + 142{\cdot}2\ Cal.$$

Rozpouští-li se SO_3 přímo ve vodě, vzniká process dle rovnice

$$(SO_3) + Aq = H_2SO_4Aq + 41{\cdot}1\ Cal.$$

Odečtením této rovnice od předcházející vychází

$$[S] + 3(O) = (SO_3) + 101{\cdot}1\ Cal.$$

§ 145. Methody pozorovací.

Reakce chemické, kteréž mohou kalorimetricky býti vyšetřovány, jsou dvojího druhu. U jedněch pracuje se s kapalinami. Sem náleží míchání kapalných roztoků různé koncentrace, míchání různých kapalin vespolek, rozpouštění látek v kapalinách, tvoření se roztoků solných při míchání kyselin a zásad a pod. U druhých pracuje se s tělesy pevnými a plyny. Sem ná-

leží hlavně processy oxydační, spalování látek. Jest pochopitelno, že zařízení kalorimetrů dle tohoto dvojího účelu jest různé.

K účelu prvému lze užívati kalorimetrů nám již známých. Především kalorimetru Bunsenova. Že se zde pracuje při konstantní teplotě nullové, bývá výhodou, někdy ovšem též závadou. Dále kalorimetru směšovacího. Nádoba kalorimetrická bývá kovová, nejlépe platinová, zřídka skleněná, formy podlouhlého válce, aby proti délce byl průřez malý a tím aby i plocha, kterou se kapalina může vypařovati, byla malá. Jedná-li se u těchto kalorimetrů o rozpouštění soli v kapalině, dlužno teplotu látky pevné s teplotou kapaliny uvésti v souhlas. Totéž platí o kapalinách, kteréž se mají míchati. Jedna bývá v kalorimetru, druhá v baňce skleněné, z níž se pak, když teploty jsou stejné, do kalorimetru vyleje. *J. Thomsen* upravil si k účelu tomuto dva kalorimetry nad sebou. Hořejší měl na dně ventil. Když se teploty vyrovnaly, otevřel se ventil a kapalina z hořejšího kalorimetru stekla do dolejšího. Že dlužno míti péči o dokonalé promíchání kapalin vhodnými míchačkami a neméně pak o přesné stanovení teploty, rozumí se samo sebou. Také jinak dlužno všech předpisů kalorimetrických a všech korrekcí šetřiti, jež jsme v oddílu o kalorimetrii již uvedli.

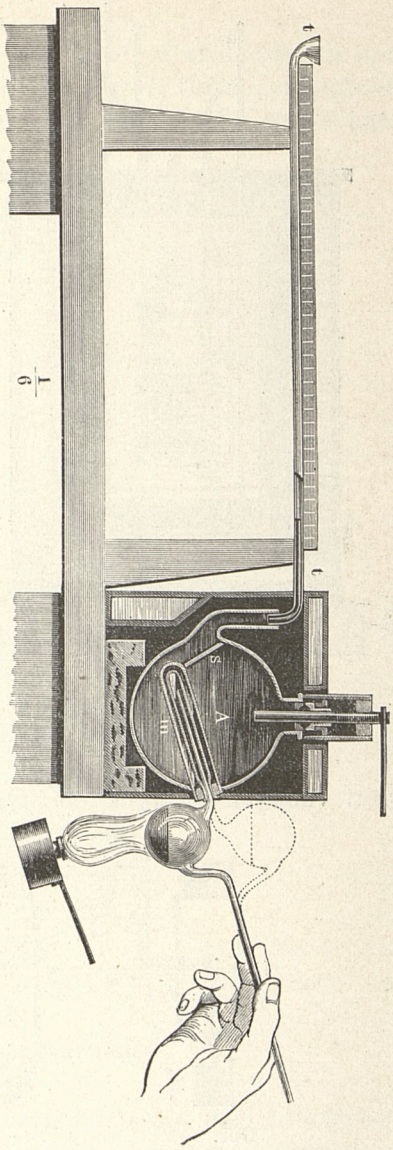
Zvláštní zmínky zasluhuje ještě kalorimetr, který speciálně k účelům thermochemickým sobě upravili *Favre* a *Silbermann* *). Zakládá se na podobné myšlence jako ledový kalorimetr Bunsenův, souditi totiž na množství tepla ze změny objemové, při čemž kalorimetrickou kapalinou jest rtuť. Tato vyplňuje dutou železnou (nebo skleněnou) kouli *A* (obr. 146.), do které je zasazena kalibrovaná trubička skleněná *tt*. Stranou je do koule vsazena nádobka *m*, větší zkumavce podobná, železná, do níž zasahá ještě druhá menší podobná nádobka skleněná o tenkých stěnách; prostor mezi oběma je vyplněn též rtutí. V této skleněné zkumavce mají se reakce thermometrické kapalinami konati. Oteplení kapalin sdílí se rtuti a způsobuje zvětšení objemu, kteréž lze v kalibrované trubičce *tt* pozorovati. Do nádoby *A* zasahá shora těsně šroub, jehož pošinutím lze postavení sloupečku rtuťového (nullový bod) v trubičce *tt* vhodně měniti.

*) *Pierre A. Favre* (1813—1880), chemik v Paříži, posledně professor na universitě, *Jean Th. Silbermann* (1806—1865), fysik, působil též na universitě Pařížské. První práce obou těchto badatelů, kteří se vzájemně doplňovali, vyšly pod názvem: Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires, Ann. chim. et phys. 34, 36, 37, 1852—1853.

Graduace trubičky *tt* děje se empiricky velmi jednoduše. Do skleněné zkumavky vleje se totiž způsobem v obrazci naznačeným známé množství *m* vařící se vody. Tato se ochladí z teploty varu *t* na teplotu τ (kterou dlužno zvlášť změřiti), čímž vydá množství tepla

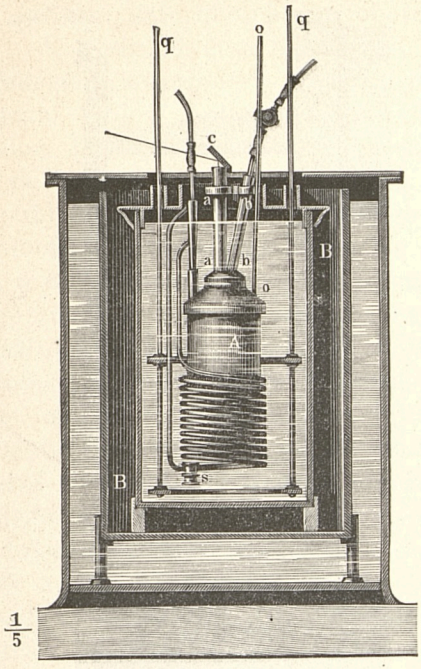
$$m\,(t - \tau) = q\ cal.$$

Tímto teplem způsobí se pošinutí sloupečku rtuťového o *N* dílců, tak že na jednu kalorii přichází pošinutí $\frac{q}{N}$. Když pak při jiném pokusu se pozoruje pošinutí *N'*, znamená to počet kalorií $q' = N' \frac{N}{q}$. Převod lze tabulkou jednou pro vždy propočítanou usnadniti. Koule *A* jest obklopena isolátory tepelnými.



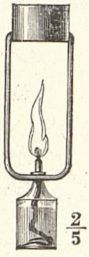
Obr. 146.
Kalorimetr rtuťový, který sestrojili Favre a Silbermann.

Účel druhý, zkoumati thermochemicky processy oxydační, vyžaduje kalorimetrů zvláštní konstrukce. Jednak proto, že při spalování vznikají horké plyny, jež dlužno též na teplotu vody v kalorimetru ochladiti; jednak proto, že plyny vznikají často prudce, explosivně, tak že nádoba, v níž tento process se děje, musí býti uzavřena a dostatečně pevná. Vzhledem k první okolnosti sestrojili *Favre* a *Silbermann* kalorimetr v obr. 147. znázorněný. Spalování děje se v měděné komoře *A*, která jes upevněna na příklopu kalorimetrické nádoby *B*. Vhodným

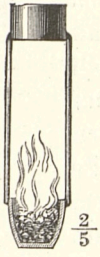


Obr. 147.
Kalorimetr pro teplo spalné, jak jej sestrojili Favre a Silbermann.

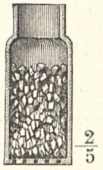
otvory tohoto příklopu prochází teploměr k měření teploty, jakou má voda v kalorimetru, a dráty *qq*, jimiž se uvádí v pohyb míchačka; pak trubička *o* jdoucí téměř až na dno komory, kterou se do komory spalovací přivádí kyslík, trubice, poněkud nakloněná *b*, kterou se tam přivádějí plyny ke spalování určené, konečně širší sklíčkem krytá trubice *a*, kterou lze pomocí zrcátka *c* reakci pozorovati. Horké plyny, jež při spalování vznikají, vedou se spirálovitě stočenou trubicí pod komoru spalovací a odtud pak přímo vzhůru do vzduchu. Jinak spočívá kalorimetr *B* na korkových podložkách v širší nádobě s dvojitými stěnami, mezi nimiž jest voda k ochraně proti vnějším zdrojům tepelným. V prostoru *B* jest kalorimetr



Obr. 148.



Obr. 149.



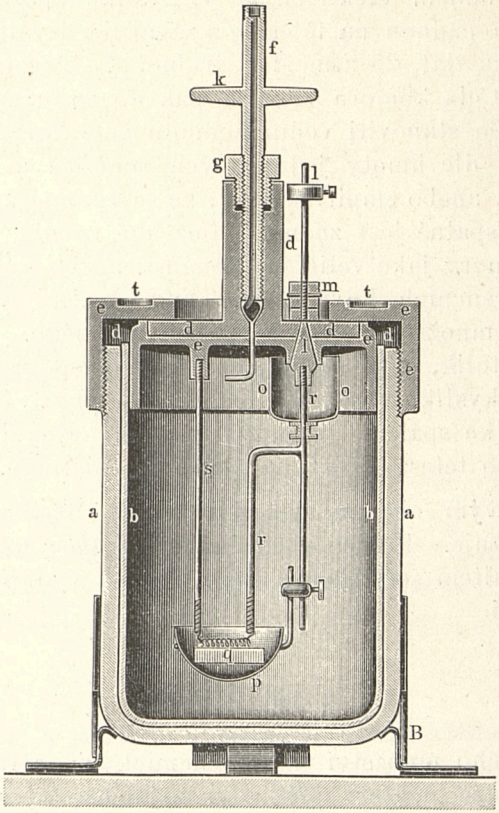
Obr. 150.

Části kalorimetru pro teplo spalné.

obložen tepelným isolátorem, nejlépe prachovým peřím. Obr. 148. znázorňuje, jak se v lampičce spalují kapaliny, obr. 149., jak se spaluje síra v porculánové misce, obr. 150., jak se spaluje uhlí v platinové nádobě s dírkovaným dnem. Látky se zapálí venku

a vloží se pak do spalovací komory a s touto do kalorimetru vodního.

Děje-li se oxydace náhle, explosivně, dlužno užívati spalovacích komor všestranně uzavřených a proti tlaku vznikajících plynů dostatečně pevných. Obr. 151. znázorňuje tak zvanou



Obr. 151.
Kalorimetrická bomba Berthelotova.

kalorimetrickou bombu, jak ji upravil *Berthelot*. Jest to nádobka ocelová *aa*, uvnitř platinou *bb* obložená a opatřená příklopem platinovým *ee* a železným *dd*, kterou možno do nádoby *aa* snadno vložiti, a pak ocelovým *ee*, na šroubu, kterým se celá komora pevně uzavře. Všestranné obložení platinou děje se proto, poněvadž kov tento vydrží vysoký žár plamene a nepodléhá oxydaci. Pevné těleso, kteréž se má spáliti, položí se ve formě

tyčinky *q* na platinovou mističku *p*, která je upevněna na platinové tyči *r*. Tato je v hořejší části připojena ke kovové, příklopem procházející tyči *ll*, která je smaltem (emailem) isolována; smalt sám je proti plameni chráněn obalem platinovým *oo*. Od tyče té se pak odděluje drát *r* nesoucí s drátem *s* na příklopu upevněným dole spirálu z tenkého železného drátu, který se proudem elektrickým v kyslíku spálí; žhavé části oxydu železa padnou na těleso *q* a zapálí je. Kyslík se pumpuje do bomby na tlak 25 atmosfér trubicí *f*, kterou lze šroubem *k* uzavříti. Celá komora vloží se pak do kalorimetru vodního. Dlužno ovšem stanoviti vodní hodnotu celé komory. To se děje buď počtem, dle hmoty jednotlivých součástí a dle jich tepla specifického, anebo empiricky tím, že se v komoře spaluje látka, jejíž teplo spalné jest známo, čímž do rovnic vstoupí vodní hodnota komory jako veličina neznámá, anebo konečně z pozorování differenčních, když se mění buď množství vody v kalorimetru nebo množství tělesa k spálení určeného. Tohoto tělesa béře se asi tolik, aby se k jeho spálení spotřebovala pětina celé zásoby kyslíku v bombě. Spalují-li se plyny, béře se kyslíku tolik, kolik ke spálení je právě potřebí. Kapaliny se dávají podobně jako tělesa pevná na platinové mističky.

Platinovým obalem, jak jej zavedl Berthelot, se velice bomba zdražuje. Francouzský inženýr *Mahler* nahradil platinu laciným smaltem (emailem), který rovněž vydrží žár a nepodléhá oxydaci.

§ 146. Příklady.

Z velikého množství thermochemických měření buďtež zde uvedeny pouze některé příklady, zejména takové, jež i pro fysiku jsou důležité *). Následující tabulka udává teplo (tak zvané slučovací), jež se produkuje nebo konsumuje při vzniku některých sloučenin z daných prvků; jsou to hlavně processy oxydační, jež jsou tu jako příklad uvedeny. Aby vynikl význam skupenství, rozeznává se, je-li sloučenina plynnou nebo kapalnou nebo pevnou, anebo konečně, je-li v roztoku vodním.

*) Veliký číselný materiál jest obsažen ve fysikálních tabulkách Landolt-Börnsteinových pag. 416—469, (1905). Tabulka, kterou uvádíme, jest sestavena z číselných dat tam obsažených.

Teplo (*Cal*) při vzniku sloučeniny		z prvků	je-li sloučenina			
jméno	vzorec	vzorec	plynnou	kapalnou	pevnou	v roztoku
Kyselina chlorečná	$HClO_3$	$(Cl)+3(O)+(H)+Aq$				23
» bromičná	$HBrO_3$	$(Br)+3(O)+(H)+Aq$				13
» jodičná	HJO_3	$[J]+3(O)+(H)$			59	57
Kysličník siřičitý	SO_2	$[S]+2(O)$	70	76		78
» sírový	SO_3	$[S]+3(O)$	92	103	104	142
Kyselina sírová	H_2SO_4	$[S]+4(O)+2(H)$		193		211
» »	»	SO_3+H_2O		21·3		39·2
Kysličník seleničitý	SeO_2	$[Se]+2(O)$			57	56
Kyselina selenová	H_2SeO_4	$[Se]+4(O)+2(H)+Aq$				145
Kysličník dusnatý	N_2O	$2(N)+(O)$	— 20·6	— 18·8		— 14·4
» dusičitý	NO	$(N)+(O)$	— 21·6			
» dusíkový	N_2O_3	$2(N)+3(O)$	— 21·4			
» dusičelý	NO_2	$(N)+2(O)$	— 1·7	+ 2·6		
» dusičný	N_2O_5	$2(N)+5(O)$	— 1·2	3·6	11·9	28·6
Kyselina dusíková	HNO_2	$(N)+2(O)+(H)+Aq$				30·7
» dusičná	HNO_3	$(N)+3(O)+(H)$	34·4	41·6	42·2	48·8
Kysličník fosforečný	P_2O_5	$2[P]+5(O)$			370	405
Kyselina fosforečná	H_3PO_4	$[P]+4(O)+3(H)$		302	304	307
Kysličník uhelnatý	CO	$[C]$ amorph. $+(O)$	29·0			
Kysličník uhličitý	CO_2	$[C]$ » $+2(O)$	97			103

V příkladech v tabulce uvedených předpokládá se slučování dle gramm-atomů nebo dle gramm-molekul, jak je vyjadřuje rovnice thermochemická. Tak na př. při tvoření kysličníku siřičitého SO_2 je stanoveno, že se produkuje 70 velkých kalorií, když se 32 grammy síry sloučí se 32 grammy kyslíku na sloučeninu SO_2 plynnou. Mnohdy udává se teplo spalné *pro každý gramm* oxydované látky. Dle toho by při oxydaci jednoho grammu síry příslušným množstvím kyslíku se produkovalo teplo $70:32=2{\cdot}2$ velké kalorie. Následující tabulka udává teplo spalné pro celou řadu látek dle tohoto posledního způsobu, t. j. pro každý gramm oxydované látky. Když se předpokládá toto *určité* množství, pak jest možno tabulku uspořádati na př. dle velikosti tepla spalného, od čísel nejvyšších po-

činaje k číslům nižším*), ba až i k číslům negativním, kde oxydací teplo nevzniká, nýbrž naopak se spotřebuje.

Teplo spalné (ve velkých kaloriích), vztahované na jeden gramm látky dané.

Prvek	Produkt oxydace	Teplo spalné *Cal* na 1 *g* látky	Pozorovatel
Vodík	H_2O	34·22	Thomsen
„	„	34·20	Schuller a Wartha
„	„	34·15	Favre a Silbermann
Uhlík jako	CO_2		
amorfní grafit	„	8·14	Berthelot a Petit
krystall. grafit	„	7·90	„
diamant	„	7·86	„
dřevěné uhlí	„	8·08	Favre a Silbermann
retortové uhlí	„	8·05	„
diamant	CO	2·14	Berthelot
Magnesium	MgO	6·08	Thomsen
Fosfor žlutý	P_2O_5	5·75	Andrews
„	„	5·96	Thomsen
Fosfor červený kryst.	„	5·27	Troost a Hautefeuille
Natrium	NaO	3·29	Woods
Calcium	CaO	3·28	Thomsen
Síra	SO_2		
přirozená, kryst.	„	2·22	Favre a Silbermann
z CS_2 kryst.	„	2·23	„
čerstvě roztavená	„	2·26	„
před 7 lety roztavená	„	2·22	„
rhombická	„	2·22	Thomsen
monoklinická	„	2·24	„
Kalium	K_2O	1·745	Woods
Strontium	SrO	1·497	Thomsen
Železo	FeO	1·353	Favre a Silbermann
Zinek	ZnO	1·314	Thomsen
Baryum	BaO	0·952	„

*) Tabulka je vyňata z Thermiky Pfaundler-Lummerovy, pag. 435, 1898.

Prvek	Produkt oxydace	Teplo spalné *Cal* na 1 *g* látky.	Pozorovatel
Selen	SeO_2	0·731	Thomsen
Měď	CuO	0·585	„
„	Cu_2O	0·321	„
Cín	SnO	0·574	Andrews
Olovo	PbO	0·243	Thomsen
Jod	J_2O_5	0·177	„
Rtuť	HgO	0·153	„
„	Hg_2O	0·106	„
Thallium	Fl_2O	0·104	Thomsen
Vismut	Bi_2O_3	0·096	Woods
Stříbro	Ag_2O	0·027	Thomsen
Chlor	Cl_2O	— 0·254	„
Dusík	N_2O	— 0·654	„
„	NO	— 1·541	„
„	NO_2	— 0·143	„

Spalování látek jest zdrojem tepla, jehož v životě obecném, kde tepla slunečního využitkovati nelze, nejvíce užíváme. Jak z tabulky viděti, jest oxydace vodíku zdrojem nejvydatnějším. Po něm následuje oxydace uhlíku. Dle stupně této oxydace jest i produkce tepla menší (při CO) nebo větší (při CO_2). Z kovů jsou v přední řadě kovy alkalické a žíravých zemin, kovy vzácné jsou naposled. Při allotropních modifikacích jest teplo spalné různé. To jest dle zákona Hessova pochopitelno, poněvadž přeměna jedné modifikace v jinou je spojena s produkcí nebo konsumpcí tepla.

Processy oxydační jsou též hlavním — byť ne výhradním — zdrojem tepla tělesného u lidí a zvířat. Pokrmy, kteréž zvířata požívají, jsou hlavně organické a skládají se z uhlíku (C), vodíku (H), dusíku (N) a kyslíku (O); některé části jsou anorganické, obsahující fosfor (P) a síru (S). Respirací přijímá se ze vzduchu kyslík, kterým se oxyduje vodík na vodu (H_2O), uhlík na kysličník uhličitý (CO_2), síra a fosfor na příslušné oxydy resp. na kyseliny sírovou a fosforečnou. Množství tepla oxydací vznikajícího můžeme posouditi již dle množství spotřebovaného kyslíku, při čemž jednostejno jest, zdali se jím oxydoval vodík

nebo uhlík. Zvířata studenokrevná spotřebují kyslíku méně než teplokrevná. Také jest pro absolutní množství tepla jednostejno, zdali oxydace se děje prudce nebo pozvolna.

Zajímavý jest účinek okolí na teplotu tělesnou. U zvířat teplokrevných (ssavců a ptáků) zůstává teplota tělesná nezměněnou i když se teplota okolního prostředí velmi značně mění; tato zvířata mají teplotu stálou, jsou, jak pravíme, *homoiothermická*; zvířata studenokrevná mohou míti teplotu rozmanitou, jsou, jak díme, *poikilothermická*, poněvadž jich tělesná teplota dle prostředí, v němž žijí, se v mezích značných mění *).

Doklady o tom, jak málo se teplota člověka mění okolím, jsou někdy velice frappantní. Prodlení i delší (až 10 minut) v lázni horkého suchého vzduchu nemění teplotu než jen o málo desetin stupně. Vloží-li se ruka do ledové vody, ochladí se svaly ruky sotva o $0{\cdot}2^0$. Pracuje-li se na ochlazení neb zahřátí prostředky ostřejšími a vydatnějšími, nastává pro zdraví i život vážné nebezpečí. Naproti tomu u žáby může teplota účinkem mrazivého okolí (mrazivé směsi) klesnouti až na 0^0, a i když její krev zmrzne, může později teplem se zase oživiti. Vajíčka hmyzu vydrží i nejprudší mráz, bakterie až — 100^0.

Množství tepla, které oxydačními processy vzniká u zdravého, vzrostlého muže, váhy asi 70 *kg*, za jeden den, odhadl *A. Fick* **) na 2470 *Cal.* Kdyby toto teplo v těle zůstalo, stoupla by jeho teplota o 35^0. Fakticky spotřebuje se toto teplo na uhrazení tepelných ztrát, jež vznikají vedením, zářením, vypařováním, prací mechanickou atd. V krajinách polárních jsou tyto ztráty větší než v aequatoreálních; proto jest nutno nejen, aby zde člověk oděvem lépe se před ztrátami chránil, nýbrž též více potravy přijímal, zejména bohaté na uhlík (uhlohydráty, tuky, alkohol).

§ 147. Tepelné zabarvení při míchání kyseliny sírové s vodou nebo sněhem.

Tepelné zabarvení, jak vzniká při míchání kyseliny sírové s vodou nebo sněhem, studoval — vedle jiných badatelů — zejména podrobně *L. Pfaundler* (1875). Jedná se o úkol následující. Gramm-molekula monohydrátu SH_2O_4 ($= SO_3 . H_2O$) smíchá se s k molekulami vody H_2O, nebo sněhu $[H_2O]$. Číslo k jest proměnné. Má se vyšetřiti jednak teplo produkované (nebo konsumované), jednak zvýšení (nebo snížení) teploty. Prvá část úkolu jest kalorimetrická, druhá thermometrická.

---

*) Z řeckého ὅμοιος stejnoměrný, ποικίλος rozmanitý, měnlivý.

**) *Adolf Fick* (1829—1901), proslulý fysiolog na universitě ve Würzburku.

Při části kalorimetrické bylo by tedy postupovati dle rovnic

$$\begin{aligned} SH_2O_4 + H_2O &= SH_2O_4 \,.\, H_2O + w_1 \\ SH_2O_4 + 2H_2O &= SH_2O_4 \,.\, 2H_2O + w_2 \\ SH_2O_4 + 3H_2O &= SH_2O_4 \,.\, 3H_2O + w_3 \\ &\vdots \end{aligned}$$

Vzhledem však k tomu, že reakce při těchto malých číslech k, kde se tedy ke koncentrované kyselině přidává vody málo, probíhají prudce tak, že přesné měření není možné, jest lépe, teplo w_1, w_2, w_3 . . . určiti *indirektně* z reakcí takových, kde k je číslo veliké, t. j. kde se ke kyselině koncentrované nebo málo zředěné přidává vody mnoho, tedy z reakcí následujících:

$$\begin{aligned} SH_2O_4 \quad\quad + \quad\quad n \,.\, H_2O &= SH_2O_4 \,.\, nH_2O + w_n \\ SH_2O_4 \,.\, H_2O + (n-1) \,.\, H_2O &= SH_2O_4 \,.\, nH_2O + w' \\ SH_2O_4 \,.\, 2H_2O + (n-2) \,.\, H_2O &= SH_2O_4 \,.\, nH_2O + w'' \\ SH_2O_4 \,.\, 3H_2O + (n-3) \,.\, H_2O &= SH_2O_4 \,.\, nH_2O + w'''. \\ &\vdots \end{aligned}$$

Patrně jest, dle zákona *Hessova*,

$$\begin{aligned} w_1 &= w_n - w' \\ w_2 &= w_n - w'' \\ w_3 &= w_n - w''' \\ &\vdots \end{aligned}$$

Při tom jest výhodou, že se přichází stále ke kyselině *téže* koncentrace $SH_2O_4 \,.\, nH_2O$. Číslo n volil *Pfaundler* = 119.

Při míchání kyseliny s vodou se vždy teplo produkuje. Když se toto teplo w určí a když se pro příslušný hydrát mícháním vznikající nalezne též teplo specifické C, počítá se pro gramm-molekulu μ zvýšení teploty — od nully počínajíc — dle rovnice

$$\mu C \,.\, t = w.$$

Přesně vzato je C středním teplem specifickým mezi 0^0 a t. Součin μC je teplo molekulové (v gramm-molekulách).

V následující tabulce jsou obsaženy výsledky, jak je nalezl *L. Pfaundler*. Množství tepelná w a μC jsou udána v gramm-kaloriích. Teplota (t) jest vypočtena z tepla specifického při teplotě obyčejné, teplota t pak z tepla specifického středního, mezi 0^0 . . . t.

Míchání kyseliny sírové s vodou.

k	w	μC	(t)	t
$\frac{1}{2}$	3666	41·2	89	82
1	6776	50·5	134	127
2	9998	63·1	158	152
3	11785	76·8	153	145
4	12858	92·7	139	133
5	13652	108·4		
6	14395			
119	17690			

Přehlednější jest diagramm (obr. 152.) dle těchto čísel sestrojený. Úsečkou je číslo k, tedy počet molekul H_2O na jednu molekulu H_2SO_4. Pořadnicí jest množství tepelné w — k tomu náleží na diagrammu stupnice po levé straně — pak teplo molekulové μC — k tomu náleží stupnice po pravé straně — pak teplota t, jakož i bod varu příslušné směsi; rovněž dle stupnice na pravé straně.

Diagramm jest velmi poučný. Křivka plně vytažená ukazuje, jak množství w tepla produkovaného s počátku prudce, pak vždy volněji stoupá. Křivka tečkovaná udává zvýšení teploty; s počátku prudce stoupá, až k maximu 157° při $k = 2$ a pak klesá, což souvisí s tím, že teplo w, jež již málo se zvětšuje, při stoupajícím k rozděluje se na větší množství μ. Průběh tepla molekulového μC objasňuje křivka čárkovaná. Bod varu (při tlaku normálním) mění se dle čáry, jež jest střídavě tečkovaná a čárkovaná; při $k = 4$ přibližuje se velmi značně ke křivce, jež udává zvýšení teploty.

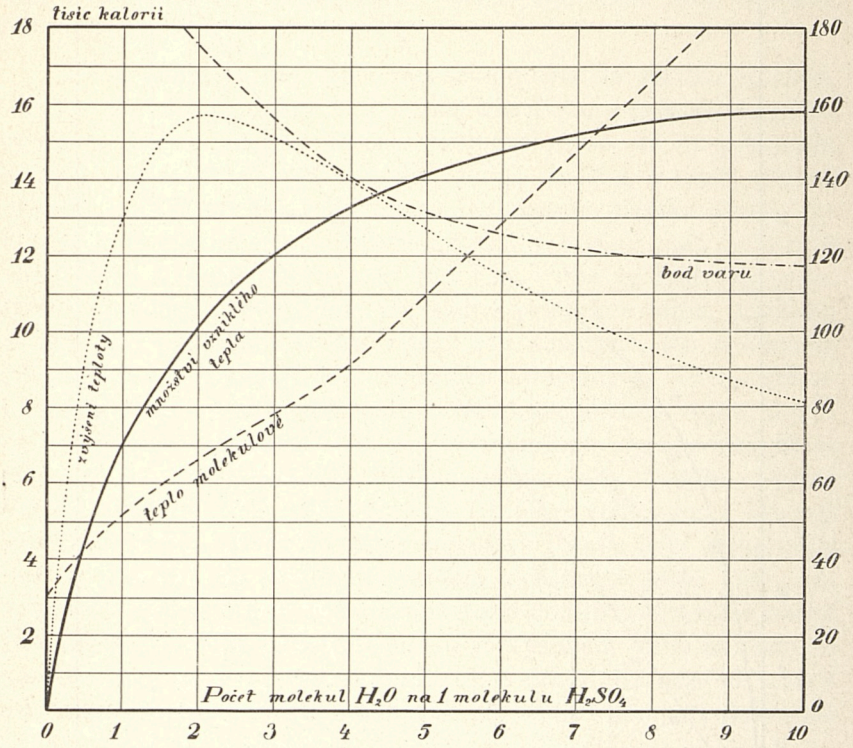
Jedná-li se o účely přednášek, volí se buď $k = 2$ nebo $k = 4$. V prvém případě dosáhne se nejvyšší teploty $t = 157°$; v druhém případě je teplota $t = 140°$ sice nižší, ale je velmi blízká teplotě $t = 141°$ varu za normálního tlaku, tak že za tlaku menšího směs se vskutku vaří. Pro udané dva případy obdržíme pro množství kyseliny a vody dle váhy

pro $k = 2$ poměr 98 : 36,
„ $k = 4$ „ 98 : 72.

Pro účely přednášek jest pohodlnější připraviti si v kalibrovaných nádobách (mensurách) příslušné množství kyseliny a vody dle objemu. Obdržíme

$$\text{pro } k = 2 \quad \text{poměr } \frac{98}{1{\cdot}84} : 36 = 100 : 67{\cdot}6,$$

$$\text{„ } k = 4 \quad \text{„ } \frac{98}{1{\cdot}84} : 72 = 100 : 135.$$

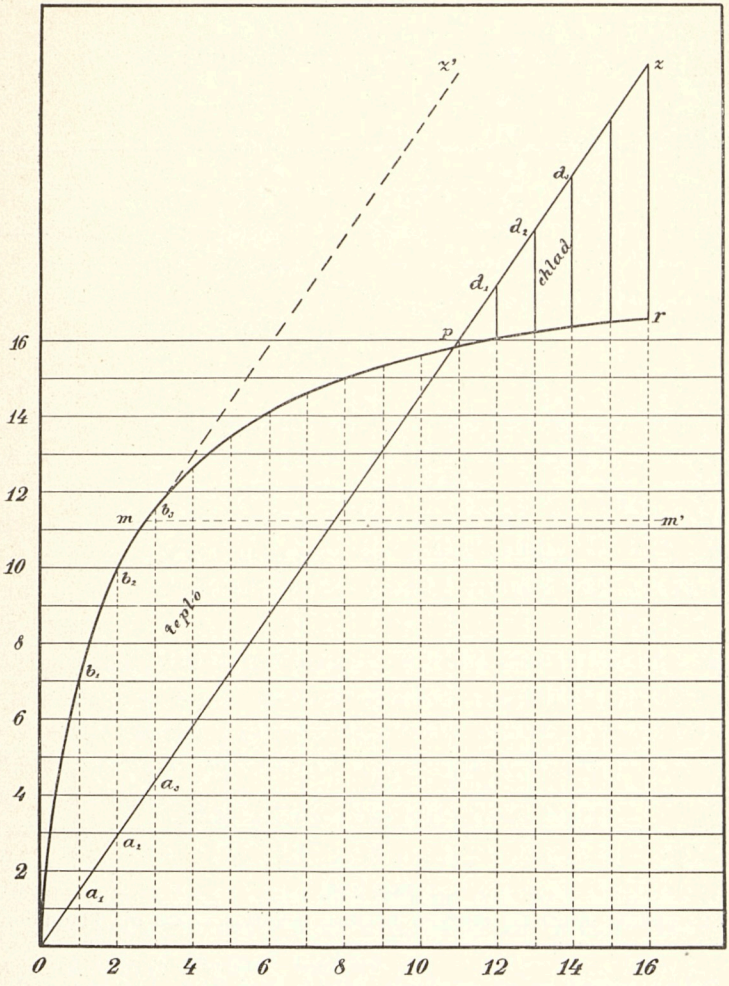


Obr. 152.
Kalorimetrický effekt při míchání kyseliny sírové s vodou dle Pfaundlera.

Pokus provádí se ve vysokých úzkých kádinkách tenkostěnných, jež se kladou na podložku plstěnou do porculánové mísy (pro případ, že by kádinka praskla); kyselina koncentrovaná leje se do vody. Připraví-li se malá zkumavka s vodou (zbarvenou modře indigokarminem), k níž se přidá něco rtuti, aby ve směsi plavala, ukáže se značné zvýšení teploty tím, že voda záhy se začne vařiti.

Produkce tepla *w cal*, jak vzniká při míchání monohydrátu SH_2O_4 s vodou H_2O, umenší se, když místo vody mícháme se

sněhem nebo ledem $[H_2O]$; umenšení způsobené teplem skupenským činí na každou gramm-molekulu 18.80 = 1440 *cal.* Jak se utváří rozdíl $w - k \,.\, 1440$, znázorňuje diagramm v obr. 153., prove-



Obr. 153.
Kalorimetrický effekt při míchání kyseliny sírové se sněhem dle Pfaundlera.

dený oproti diagrammu v obr. 152. ve směru úseček k v rozměru polovičním. Čára silněji vytažená udává teplo w, přímka slaběji vytažená teplo $k \,.\, 1440$. Rozdíl $w - k \,.\, 1440$ stoupá až do $k = 3$, zůstává až do $k = 10{\cdot}8$ positivní, odtud se stává negativní,

produkce tepla přechází v konsumpci, nastává ochlazení. Jak *L. Pfaundler* udává, vzniká při míchání SH_2O_4 + 1·4 $[H_2O]$ nejvyšší zahřátí na 114°, od nully počínajíc, a při míchání SH_2O_4 + 16·2 $[H_2O]$ největší ochlazení na — 22°, též od nully počínajíc.

Při těchto poměrech připadalo by na každých 98 grammů nebo 53·3 cm^3 koncentrované kyseliny v prvém případě 1·4 . 18 = 25·2 grammů, v druhém 16·2 . 18 = 291·6 grammů suchého sněhu. Je-li takový po ruce, jest poučno pokus v obou těchto způsobech provésti, při čemž kontrast v temperaturách vynikne jednak varem vody (nebo jistěji alkoholu), jednak zmrznutím vody ve zkumavce.

Diagrammu v obr. 153. lze též použíti ke studiu případu, když by se sníh přidával ke kyselině nikoli koncentrované, nýbrž zředěné. Třeba jen osu úseček pošinouti výše, až by protínala křivku silně vytaženou v bodě, jehož úsečka k značí stupeň zředění. Když se pak od tohoto bodu vede přímka slabě vytažená v témže směru, protíná křivku v bodech při větším k vždy blíže k sobě ležících, až při $k = 3$ oba ty body splynou. Odtud počínajíc není pak již žádné produkce tepla, žádného zahřátí při přidávání sněhu, nýbrž jen absorpce, jen ochlazení. Případ $k = 3$, přesněji 2·87 odpovídá koncentraci 66·2% monohydrátu. Když se pak od kyseliny této koncentrace vyjde, docílí se největšího ochlazení (od nullové teploty vycházejíc) theoreticky — 37° přidáním tolika sněhu, aby vznikl hydrát $SH_2O_4 . 12H_2O$; dle váhy činí to 1·1 dílu sněhu na 1 díl oné kyseliny 66·2%. Když by však kyselina i sníh byly chladnější než 0°, vzniklo by mícháním ovšem ochlazení ještě větší. *L. Pfaundler* udává pěkný způsob, jak toho docíliti. Kyselina nechá se v drobném dešti padati do sněhu ve vysokém válci skleněném nasypaného; prvé vrstvy se ochlazují a chladí již napřed vrstvy nižší, tak že lze docíliti ochlazení až — 50° neb při dokonalé isolaci tepelné i většího.

§ 148. **Směsi mrazivé.**

Míchání sněhu s kyselinou sírovou vhodné koncentrace jest jenom zvláštním případem směsí, jimž říkáme *mrazivé* neb *mrazotvorné*, naznačujíce tím, že jimi docílíme teplot nízkých. Lze rozeznávati čtyři druhy směsí takových, a to: 1) vody a solí; 2) kyselin a sněhu; 3) sněhu a solí; 4) kyselin a solí. Ochlazení vzniká spotřebou tepla skupenského neb rozpouštěcího, kteréž se ujímá směsi samé. V konkrétních případech jedná se

i zde o dvojí úkol, totiž kalorimetrický, o teplo absorbované, a thermometrický, o teplotu, až na jakou se směs ochladí. V obou těchto směrech bylo pracováno jen v případech dosti řídkých; obyčejně se přestalo na pozorováních thermometrických.

Buďtež zde uvedeny některé příklady směsí takových, které dávají snížené teploty dosti značné a jsou i svou jakostí i svou cenou praktické.

Míchá-li se 30 dílů salmiaku (NH_4Cl) se 100 díly vody, sníží se teplota z 13·3° na — 5·1°, tedy o 18·4° (Rüdorff). Ještě vydatněji působí chlorid vápenatý, krystallisovaný ($CaCl_2 . 6H_2O$), který jest ve vodě velmi rozpustný. Když se 250 dílů této soli smíchá se 100 díly vody, klesne teplota z 10·8° na — 12·4°, tedy o 23·2° (Rüdorff). Pro experimentování jest prvá směs pohodlnější a levnější; při chloridu vápenatém krystallisovaném vadí, že jest hygroskopický a na vzduchu se rychle rozplývá. Vhodnější jest dusičňan ammonatý (NH_4NO_3), který se rovněž dosti snadno ve vodě rozpouští, ač značně méně než chlorid vápenatý. Smíchá-li se 100 dílů soli se 131 dílů vody, sníží se teplota až na — 17·5° (Tollinger).

O směsi sněhu a kyseliny sírové bylo již v předešlém odstavci podrobněji jednáno. Jiným příkladem jest směs Glauberovy soli ($Na_2SO_4 . 10H_2O$) a kyseliny solné HCl; 8 dílů soli a 5 dílů kyseliny ochladí se z 12° na — 18°, tedy o 30°.

Ze směsí soli a sněhu jest nejužívanější a nejlacinější směs kuchyňské soli se sněhem neb tlučeným ledem; když se na jeden díl soli vezmou 3 díly sněhu neb ledu, docílí se teploty až — 21°. Vydatněji působí směs krystallisovaného chloridu vápenatého se sněhem; 100 dílů soli na 70 dílů sněhu dává směs teploty až — 55°; ovšem musí býti sůl v drobných kouscích a sníh suchý, podmínka, kterou při známé hygroskopické vlastnosti chloridu vápenatého a při snadnosti, s jakou sníh taje, lze vyplniti přibližně jen, když teplota síně jest pod nullou.

Pohodlné při této směsi jest, že lze sůl z roztoku opět získati. K tomu cíli zahřeje se roztok až na 31·3° nad bod varu vody, nechá se odpařiti a pak za stálého míchání ztuhnouti; obdrží se sůl drobnozrnná, jak se právě pro směs se sněhem nebo tlučeným ledem dobře hodí. Podobně lze i jiné soli z příslušných směsí opět získati.

Uvedli jsme zde jen takové mrazivé směsi, kterých se ještě k účelům fysikálním užívá, ač již ne tak hojně jako dříve. Za dnů našich pracuje se v laboratořích k docílení nízkých teplot

s materiálem velmi čistým, k manipulaci pohodlným, poměrně též laciným, totiž sněhem kysličníku uhličitého. Kondensace tohoto plynu ujala se industrie, kteráž ji provádí ve velkém a dodává tekutý kysličník uhličitý v železných válcovitých recipientech, zkoušených na tlak 250 atm.*), k účelům technickým i laboratorním.

Chtějíce obdržeti pevný kysličník uhličitý, položíme recipient na vhodné dřevěné podložky šikmo ventilem dolů a přišroubujeme na otvor kovovou trubičku s dřevěným kotoučem, k němuž jest připevněn válcovitý, ze silného sukna ušitý vak, na druhém konci motouzem svázaný. Když otevřeme ventil, žene se plyn s prudkým sykotem ven a náhlým rozpětím ochlazuje se tak, že tuhne ve sníh, bílý, čistý, který se ve vaku hromadí. Smáčknutím vaku zjistíme, že jest plný sněhu, pak odšroubujeme vak, rozvážeme motouz a vysypeme sníh na porculánovou mísu. Sníh tento teplem netaje, nýbrž sublimuje v plyn; neboť bod varu — 79·2° leží níže než bod tání — 58°. Vydrží velmi dlouho a působí chlad kolem — 80°; vodní páry vzduchové se rychle na něm srážejí a tuhnou v obal sněhový.

Je-li příjemnější míti kapalnou směs chladivou, smíchá se sníh kysličníku uhličitého na př. s alkoholem nebo aetherem aethylnatým anebo též s kapalinami jinými. O teplotách těchto směsí orientujeme se rychle teploměrem pentanovým nebo petrolaetherovým (§ 16.).

Z velkého množství pokusů, kteréž lze pevným kysličníkem uhličitým ukázati, budtež některé zajímavější uvedeny.

Sníh kysličníku jest dosti sypký; může se na chvíli položiti na ruku, ale nesmí se stisknouti. Jinak béře se skleněnou nebo rohovou lžičkou. Hozen na vodu neponoří se, ač jest specificky těžší (1·2). Dá se komprimovati v krátkých dřevěných (nebo i kovových) trubicích pístem dřevěným (nebo kovovým) ne příliš těsně ke stěnám přiléhajícím, aby plynný kysličník mohl unikati; z druhé strany trubice se pak komprimovaný sníh vyrazí ven. Obdrží se bílé kompaktní válečky, křídě podobné, které se udrží dlouho. Ve vodě klesají ke dnu.

S těmito válečky lze pěkné akustické pokusy prováděti. Když váleček postavíme na resonanční skříňku ladičky o tónu vysokém a na hořejší (poněkud prohloubenou) plochu položíme kovovou kuličku, počne zníti účinkem plynu, který se pod kuličkou tvoří a ji periodicky zvedá. Podobné pokusy lze konati s tyčemi kovovými v uspořádání, jež jest podobno pokusu Trevelyanovu **).

*) Tlak kysličníku při 30° nečiní více než 74 atm.; jistota jest tedy více než trojnásobná.

**) Akustika, pag. 133, 1902.

Když se vsype sníh kysličníku do Heronovy báně, počne voda prudce stříkati. Když se nasype do tenkostěnné zkumavky a když se tato vloží do malého množství vody, obalí se vrstvou ledu. Obal lze sloupnouti, když zkumavku vytáhneme a do ní na chvilku nalejeme něco vlažné vody; obdržíme tak ledový odlitek zkumavky.

S alkoholem nebo aetherem aethylnatým dává pevný kysličník kaši téže teploty — 80°, jakou má pevný kysličník; směs s octanem aethylnatým (aether aceticus, $C_2H_3 . O . O . C_2H_5$) má však teplotu — 95° a směs s acetonem č. dimethylketonem ($CH_3 . CO . CH_3$) teplotu ještě nižší — 98° (Moissan, 1901).

Do takovýchto směsí lze za obyčejné teploty destillovati na př. aether aethylnatý. Když se do zkumavky naleje rtuť a pak se zkumavka vloží do takovéto směsi, zmrzne rtuť. Dobře jest dříve do rtuti vložiti železný drát na konci destičkou končící, který se ve rtuti nechá spolu zamrznouti. Pak lze za nepatrného zahřátí zkumavky drátem váleček zmrzlé rtuti vytáhnouti ven. Když se vloží do chladné vody, začne táti; kapky padající, které mají chlad — 40°, způsobují ve vodě ledové trubičky. Mnohé pěkné pokusy o vodivosti tepelné uvedeme v oddílu následujícím.

Poučné jsou též pokusy, jimiž se ukazuje, jak vypadá chemie za teplot nízkých; chemické reakce se mrazem tlumí, ba mnohé vůbec přestávají, jako by ochlazením chemická příbuznost se oslabovala. Když se na př. kousek mramoru značně ochlazeného vhodí do kyseliny solné, rovněž značně ochlazené, není pozorovati, že by se vylučoval plyn (kysličník uhličitý), až teprve, když se látky na vyšší teplotu přivedou. Látky pevné, za obyčejné teploty tažné nebo pružné, stávají se křehkými *) jako sklo; tak na př. kaučuk nebo olovo a j. Když se leje rtuť do směsi pevného kysličníku uhličitého s alkoholem nebo s aetherem, vzniknou stromkovité tvary pevné rtuti zcela tak, jako když se leje roztavené olovo do vody.

Obšírněji jedná o těchto a jiných pokusech Dr. *Bohumil Kučera* v článku: O užívání pevné kyseliny uhličité při fysikálních demonstracích. Časop. pro pěstov. math. a fys. 31., pag. 34., 1902.

---

*) Za velkých mrazů stávají se též kolejnice u železných drah křehkými a mohou tlakem těžkého vlaku prasknouti a způsobiti jeho vyšinutí. Tak stalo se dne 26. ledna 1905 na dráze Františka Josefa u rychlíku, který v 1^h 35^m z Prahy do Vídně odjel, mezi Táborem a Sudoměřicemi, kolem 4. hod. odpolední.

VII.

Vedení tepla.

§ 149. Přehled úkazů.

Stýkají li se tělesa o různé teplotě vespolek, zahřívá se těleso studenější a chladne těleso teplejší, což trvá tak dlouho, až se teploty obou vyrovnají. O této základní pravdě poučuje nás denní zkušenost. Máme dojem, jako by to, co teplem zveme, od tělesa teplejšího přecházelo k chladnějšímu, jako by se s tímto sdílelo. Ale i u jednoho a téhož tělesa pozorujeme podobné sdílení tepla. Vložíme-li tyč železnou jedním koncem do ohně, držíce ji za konec druhý, ucítíme záhy, že také tento konec se vždy více a více zahřívá, jako by teplo tyčí od ohně dále postupovalo. Pravíme, že teplo se tyčí vede, mluvíme o *vedení* tepelném (o *kondukci* tepla) a nazýváme tyč, kterou vedení se se děje, *vodičem* tepla, a vlastnost její *vodivostí tepelnou.*

V této vodivosti ukazují se však rozdíly veliké. Tyč dřevěnou můžeme v ohni zapáliti, plamen se přibližuje konci druhému, za který tyč držíme, ten však zůstává chladným. Vodivost jest tedy u různých pevných těles různou, mluvíme o *vodičích dobrých* a *špatných.* V chladné světnici zdají se nám jednotlivé předměty, ač jsou stejně temperované, když na ně saháme, různě chladnými, předměty kovové více, mramorové a zejména dřevěné méně, látky a koberce nejméně. Jdeme-li za mrazivého dne přes řetězový most, můžeme se rukou o dřevěné zábradlí opírati a nemáme dojmu mrazivého, naproti tomu na železných tyčích neb řetězech ruku déle míti pro chlad nevydržíme. Naopak za horkého dne zdají se dřevěné části chladnými, kovové teplými. V horkých lázních vzduchových, v nichž jest vzduch zahřát na 70° až 80°, můžeme na dřevěné lavičky usednouti, ale na kovové mříže neb jakékoli kovové předměty

sáhnouti nesmíme. Všechny tyto různé dojmy tepelné, při *stejné teplotě* vznikající, mají svůj základ z části v různém teple specifickém, hlavně však v různé vodivosti tepelné.

Podobné poměry jsou u kapalin a vzdušin, ale zde rozhoduje ještě okolnost jiná, souvisící s velkou pohyblivostí nejmenších jejich částic. Teplota vody v jezerech, rybnících na jaře jen velmi zvolna se zvyšuje, ač vzduch jest teplým a slunce přímým zářením vodu zahřívá. Ale zahřívání se děje shora a postupuje dolů zvolna; voda a kapaliny vůbec jsou vodiči tepla špatnými. Když však kapaliny v nádobě zahříváme zdola, ode dna, prohřejí se velmi rychle, neboť vrstvy na dně, jakmile se oteplí, vystupují vzhůru, na jich místo sestupují vrstvy chladné, nastává pohyb, cirkulace kapaliny, pravíme, že teplo se zde šíří *prouděním* (*konvekcí*). V míře ještě větší vyniká tento zjev u vzdušin. Vzduch v síni, kde se v kamnech topí, prohřeje se poměrně záhy; vzduch mezi dvojitými okny jest naopak svou špatnou vodivostí ochranou proti chladu v měsících mrazivých.

Věda přečetné zkušenosti takové sbírá, kriticky zkoumá, přehledně roztřiďuje, hledíc vhodnými pokusy vystihnouti jich zákony a o podstatě zjevů těch jakési domněnky, hypothesy, utvořiti. První takovouto domněnkou bylo, že teplo jest *látkou*, velice jemnou, nevažitelnou (caloricum); dle analogie proudění u kapalin označoval se pohyb této látky jako *proudění tepla*, mluvilo se o *síle*, *intensitě proudu* tepelného. Vskutku činí zjev dojem, jako by látka tepelná od místa vyšší teploty přecházela k místům nižší teploty *). Představu látky tepelné bylo nutno opustiti; místo její zaujal názor mechanický. Zjevy tepelné jsou podmíněny pohybem molekulovým, různým dle skupenství. Šíření tepla jest dle toho šíření tohoto pohybu, tak že molekuly svým pohybem mohutným pobádají sousední, s nimiž silami molekulovými souvisí, k pohybu živějšímu. Mechanický tento názor, který zde jenom v hlavním rysu naznačujeme, přijímá se nyní všeobecně; nicméně názvy dle staršího názoru odvozené podržujeme i dnes a mluvíme o šíření, vedení tepla, o vodičích tepla atd., ačkoli se do názoru mechanického méně hodí.

Co se konečně *proudění* tepla, *konvekce***) tepelné týče, nejedná se tu o zjev thermický, nýbrž *mechanický*, tudíž o zjev *při-*

*) Latinský název *kondukce* pochází od con- a ducere, spolu vésti.

**) Latinský název *konvekce*, od con- spolu a vehere vésti, jest obrazný a naznačuje, jako by teplo s částečkami proudícími se spolu rozvádělo.

družený, kterým se vedení tepla značně podporuje. Zjev jest ovšem omezen na kapaliny a plyny.

Majíce po těchto všeobecně orientujících výkladech přikročiti k projednání podrobnému, rozdělíme výklad dle skupenství těles a pojednáme především o vedení tepla v tělesech pevných, kde se jeví nejjasněji, typicky, potom v kapalinách a konečně v plynech.

Vedení tepla v tělesech pevných.

§ 150. Skizza historická.

Vložme kovovou tyč jedním koncem do plamene na př. Bunsenova. Tento konec se rychle zahřeje, ale zahřátí odtud postupuje též do dalších částí tyče, které nejsou s plamenem v přímém dotyku. *Teplo se tyčí vede.* Ale od tyče přechází též na vrstvy okolního vzduchu. Také zde mluvíme o *vedení tepla*, ale označujeme toto jakožto *vnější* oproti prvému, které zoveme *vnitřním*.

První badatelé, kteří známý tento úkaz hleděli vysvětliti, byli *Amontons* (1703) a *Lambert* (1778). Kvalitativně vystihli zjev dobře, ale kvantitativně nikoli *). Aby různosti v tepelném vedení se ukázaly, navrhl *Franklin* pokus, který pak provedl *Ingenhousz* **). Různé kovové tyče obalily se vrstvou vosku; když se tyče na jednom konci stejně zahřívaly, tavil se voskový obal, a tavení postupovalo u některých tyčí na vzdálenost větší, u jiných menší. Zajímavo jest však, že úkaz ten zcela opačně se vykládal. *Ingenhousz* pokládal kovy, při nichž obal voskový roztál na

*) *E. Mach*, Wärmelehre 1900. *Guillaume Amontons* (1663—1705) žil v Paříži a pracoval mnoho v thermometrii (poznal na př. účinek teploty na výšku sloupce barometrického), v hygrometrii a v meteorologii. *Joh. Lambert* (1728—1777) žil v Berlíně, podal mnoho prací mathematických, fysikálních i astronomických.

**) Slavný *Benjamin Franklin* (1706—1790) zabýval se úkazy tepelnými méně, daleko více, jak známo, úkazy elektrickými. *Jan Ingenhousz* čili *Ingen-Houss* (1730—1799) byl rodem Holland'an, ale žil hlavně v Anglii jako lékař; byl též povolán ke dvoru císaře Josefa II. (kde očkoval jeho dceru a dva arcivévody) a byl vyznamenán titulem cís. tělesného lékaře (s platem 600 Lib. sterl.). Také on zabýval se mnoho úkazy magnetickými i elektrickými; o vodivosti tepelné pojednává v práci, jež má název: Sur les metaux comme conducteurs de la chaleur. Journ. phys. 34, 1789.

větší vzdálenost, za vodiče lepší, *J. T. Mayer* *) naproti tomu za horší, domnívaje se, že ty kovy jsou vodiči lepšími, které své teplo rychle sdělují okolnímu vzduchu. Patrně zde nebyla přesně rozlišována vodivost vnější a vnitřní.

Teprve ve století 19tém, hned na jeho počátku, byl úkaz vodivosti tepelné správně i pokud se týče stránky kvantitativní vystižen, a to experimentálně i theoreticky. V prvém směru pracoval *Biot*, v druhém *Fourier*.

J. B. Biot **) vyšetřoval rozdělení teploty v železné tyči, jejíž jeden konec byl stále udržován (v lázni vodní nebo rtuťové) na vysoké teplotě (kolem 100°). Po 10 hodinách, když se rozdělení teploty již neměnilo, provedl měření teploty na různých místech tyče a shledal, že při *arithmetické progressi* od teplého konce ke studenému rozdíly (přebytky) temperaturní mezi tyčí a okolím klesají v *progressi geometrické*. Byl to první kvantitativní výsledek, který o vodivosti tepelné *experimentálně* byl nalezen.

§ 151. Zákony o vnitřní vodivosti tepelné.

Základy k *theorii* o vnitřní vodivosti tepelné položil *Fourier* ***). Vychází od „temperaturního spádu“, pojmu tehda neužívaného, nového. Budiž dána tyč na př. měděná konstantního průřezu (sekce) *s* (obr. 154.). Zahříváme-li ji na levém konci,

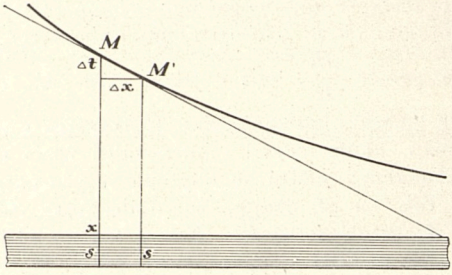
*) *Johann Tobias Mayer* (1752—1830), prof. math. a fys. na univ. v Erlangen a Göttingen.

**) *Jean Baptiste Biot* (1774—1862) přednášel jako professor mathematiku, fysiku i astronomii na université Pařížské, byl jako astronom členem Bureau des longitudes; on a Arago prodloužili měření poledníku Pařížského přes moře až k místu Mola na ostrůvku Formentera. Jeho činnost byla velice rozsáhlá. Pracoval též o četných otázkách optických; on a Arago objevili polarisaci chromatickou. Byl zastáncem (posledním, ale velmi závažným) emanační theorie světla. Ona práce o vodivosti tepelné datuje se z roku 1816.

***) *Jean Baptiste Fourier* (1768—1830) navštěvoval vojenskou školu svého rodného města Auxerre (na řece Yonne), vstoupil do kláštera St.-Benoît sur Loire; vystoupiv r. 1789, stal se professorem mathematiky ve svém rodišti. Účastnil se v bouřlivých dobách republiky života politického; krátký čas byl professorem v Paříži a pak odcestoval do Egypta s výpravou, kterou r. 1798 podnikl Napoleon, při níž byl jeho sekretářem a historiografem. Po návratu byl praefektem v různých departementech, od r. 1816 žil v Paříži jako stálý tajemník akademie a věnoval se svým studiím. Jeho slavný spis: Théorie analytique de la chaleur, 1822, byl poctěn cenou akademie Pařížské. Také další jeho práce byly hlavně z oboru thermiky.

šíří se teplo vedením od tohoto konce ke konci druhému. Abstrahujme od vedení vnějšího *); teplota jest pak v celém průřezu s stejná. Určíme-li v různých, od počátku tyče počítaných odlehlostech x temperaturu t a naneseme-li výsledek graficky, obdržíme křivku, která pro určitý okamžik časový přehledně znázorňuje, jak je teplota podél tyče rozdělena (obr. 154.). V odlehlosti nějaké x je teplota t, v odlehlosti $x + \Delta x$ teplota $t - \Delta t$; na délku Δx přichází tedy úbytek teploty Δt.

Položme body M a M' přímku; jest to *sečná* temperaturní křivky. S osou úseček svírá úhel, jehožto tangenta jest dána



Obr. 154.
Geometrický význam temperaturního spádu.

poměrem $\frac{\Delta t}{\Delta x}$. Přímka MM' naznačuje rozdělení teploty, jaké by v intervallu délkovém Δx bylo, kdyby teplota klesala rovnoměrně. Při libovolně velikém Δx takové rovnoměrnosti není; ale blížíme se jí, když tento intervall Δx se stává menším a v limitě nekonečně malým. Sečná MM' přechází při tom ponenáhlu v tečnou v bodu M ke křivce temperaturní vedenou; s osou úseček svírá pak úhel, jehož tangenta jest rovněž určena limitou poměru $\frac{\Delta t}{\Delta x}$, když Δx se stává velice (nekonečně) malým.

Jest patrno, že tečná v bodě M ke křivce temperaturní vedená svým směrem udává, jaký má *křivka* na *tomto místě* spád ve smyslu geometrickém. Vzhledem k tomu zavádíme analogicky, ve smyslu tepelném, poměr $\frac{\Delta t}{\Delta x}$ jakožto *spád temperaturní* na

*) Možno vzhledem k tomu tyč předpokládati o průřezu nekonečně velikém. Předpoklad tento má více ráz mathematický. Fysikálně postačí předpokládati tyč o velkém průřezu, v němž jest s malou vnitřní ploškou.

místě x, přepokládajíce Δx velmi malým. Je-li Δx libovolně veliké, je-li tedy body M, M' položena sečná, značí $\frac{\Delta t}{\Delta x}$ teplotní *spád průměrný* v intervallu od x ku $x + \Delta x$.

Ve smyslu počtu differenciálního jest teplotní spád pro místo x určen differenciálním poměrem $\frac{dt}{dx}$, kterýž jest limitou poměru differenčního $\frac{\Delta t}{\Delta x}$ udávajícího průměrný spád pro intervall x až $x + \Delta x$. Patrně jest zde analogie s koefficientem roztažnosti pravým a průměrným, nebo s teplem specifickým pravým a průměrným, jak o tom na svém místě bylo jednáno. Obr. 154. jest analogický s obr. 15.

Pojmu »spád« anebo ve smyslu opačném »výstup« užíváme zcela podobně, jedná-li se o stoupání silnic, drah železných zejména horských, drah elektrických a pod. Počítáme též poměr $\frac{\Delta h}{\Delta l}$, totiž o jakou část Δh ve výšce h dráha vystoupí, když ve smyslu horizontálním (délkovém) l postoupíme o Δl. Poněvadž ve zlomku tomto čitatel i jmenovatel značí délku, jest poměr pouhým číslem, zlomkem; udává se obyčejně v procentech (%) nebo též pro mille (‰). Tak na př. čteme, že dráha přes Semmerink, kterou stavěl (1848—1854) geniální inženýr *Karel Ghega* (1802—1860) v Benátkách narozený, má největší stoupání (spád) 2·5%, kteréž stoupání překonává se ještě lokomotivou na adhaesi. Na horské dráze Sarajevo-Mostar činí stoupání (spád) až 6%; toto překonává se lokomotivou na adhaesi, ke které jest připojeno ozubené kolo zasahující do střední kolejnice rovněž ozubené; na místech, kde je stoupání (spád) mírné, do 3%, není žádné střední koleje a kolo ozubené se z funkce své vypne.

Spád teplotní je základem, na němž úkaz tepelného vedení v tyči spočívá. Množství tepla q, kteréž za dobu Θ průřezem s tyče projde*), klademe jednoduše úměrným tomuto spádu $\frac{\Delta t}{\Delta x}$, době Θ a průřezu s. Píšeme tedy

$$q = ks \frac{\Delta t}{\Delta x} \Theta.$$

Konstanta k charakterisuje materiál tyče, zove se proto *absolutní tepelnou vodivostí vnitřní.*

Že množství tepla q je na teplotním spádu závislé, že jest jeho funkcí, o tom není pochybnosti. Klademe-li prostě za tuto funkci vztah

*) Při výkladech těch zjevů tepelných, kteréž mají průběh *časový*, vzniká velmi nemilá závada tím, že pro označení teploty (temperatury) a času (tempus) se užívá téže písmeny t. Mnozí autorové (na př. E. Mach) podržují pro čas označení t a přijímají pro teplotu označení u. Jest však přece nesnadno, když v celé knize t značí teplotu, zde náhle touže písmenou značiti čas; proto zde pro čas užito označení Θ.

úměrnosti, musí zkušenost ukázati, zdali důsledky z toho počtem odvozené jsou se skutečností v souhlasu. Úměrnost s průřezem s a dobou Θ jest samozřejmá.

Mnohdy zavádíme do vzorce množství tepla, za jednotku doby průřezem tyče proudícího, tedy poměr $\frac{q}{\Theta}$ jakožto *intensitu J tepelného proudu*. Píšeme tedy

$$J = ks \frac{\Delta t}{\Delta x}.$$

Tím docházíme formulace „zákona Fourierova“ o intensitě tepelného proudu, kteráž byla v pozdějších dobách vzorem pro mnohé analogické formulace, zejména pro „zákon Ohmův“ o intensitě proudu elektrického, jakož i pro analogické zákony jiné *).

Mnohdy se intensita proudu tepelného vztahuje na průřez jednotkový, t. j. klade se

$$J = \frac{q}{s\Theta},$$

tak že jest pak jednoduše

$$J = k \frac{\Delta t}{\Delta x}.$$

Při intensitě proudu elektrického se však takový předpoklad nikdy nečiní. Proto je lépe, když se ani zde podobná formulace nezavádí, tím méně, poněvadž ono zjednodušení je nepatrné.

Konstanta k není pouhým číslem, nýbrž má rozměr (dimensi). Majíce tento určiti, píšeme

$$k = \frac{q}{\Delta t} \cdot \frac{\Delta x}{s} \cdot \frac{1}{\Theta}.$$

Dle toho byl by rozměr ten dán výrazem

$$\frac{cal}{(^0)} \cdot \frac{1}{cm} \cdot \frac{1}{sec},$$

kdež symbol (^{0}) značí stupeň Celsiův. Avšak poměr

$$\frac{cal}{(^0)}$$

má význam jednodušší. Dle kalorimetrických definicí jest množství tepla definováno rovnicí

$$Q = MC\,(t_2 - t_1),$$

*) Srovnej na př. výklad o diffusi kapalin, Mechanika, pag. 645, 1910.

kdež znamená teplo specifické C pouhé číslo, vztahované na teplo specifické vody, kteréž jest jedničkou. Dle toho má poměr mezi množstvím tepla Q a temperaturní differencí $t_2 - t_1$ význam hmoty M, tak že jest

$$\frac{cal}{(^0)} = g.$$

Následkem toho jest rozměr konstanty k dán výrazem

speciálně $\quad \frac{g}{cm \,.\, sec}$

a všeobecně $\quad \frac{\mathrm{M}}{\mathrm{LT}}$.

Jinak značí k množství tepla (*cal*), kteréž za jednotku času (*sec*) projde jednotkou průřezu (cm^2), je-li na tom místě jednotkový spád temperaturní, t. j. klesá-li tu teplota o 1^0 na jednotku délky (*cm*).

Starší vydání tabulek Landolt-Börnsteinových obsahují pro k číselná data dle soustavy *mm*, *mg*, *sec*. Rozměrově jest *)

$$\frac{g}{cm \,.\, sec} = \frac{1000\ mg}{10\ mm \,.\, sec} = 100\ \frac{mg}{mm \,.\, sec}.$$

Jednotka v soustavě *mm*, *mg*, *sec* je tedy 100kráte menší, tudíž číslo jí vyjádřené 100kráte větší. Pro stříbro jest na př. $k = 109{\cdot}6\ \frac{mg}{mm \,.\, sec}$, resp. $1{\cdot}096\ \frac{g}{cm \,.\, sec}$. V novém vydání (1905) jest již přijata soustava *cm*, *g*, *sec*, což dlužno rozhodně schvalovati.

§ 152. Zákony o vnější vodivosti tepelné.

Tyč, kterou na jednom konci zahříváme, nalézá se v prostředí, zpravidla vzduchu, jehož teplota τ je menší než teplota tyče t na různých místech. Následkem toho přechází teplo zářením i sdílením s povrchu tyče též do okolního prostředí, kteryžto přechod označujeme jakožto *vedení vnější*. Z každé plošky σ přejde v době Θ množství tepelné q, jež jest úměrno této plošce σ, době Θ a jež souvisí s rozdílem $t - \tau$ mezi teplotou tyče a teplotou prostředí, jsouc patrně tím větší, čím jest tento rozdíl větší. *I. Newton* předpokládal závislost nejjed-

*) Viz Mechaniku, pag. 109, 1901.

nodušší, totiž prostou úměrnost. Zavedeme-li konstantu h, jež souvisí s materiálem tyče, povahou jeho povrchu a pod., obdržíme jednoduše

$$q = h\sigma\,(t - \tau)\,\Theta.$$

Konstanta h zove se *absolutní vodivostí vnější.*

Zavedeme-li také zde intensitu tepelného proudu definicí

$$J = \frac{q}{\Theta},$$

obdržíme

$$J = h\sigma\,(t - \tau).$$

V druhé modifikaci, kde intensitu vztahujeme na plošku jednotkovou dle definice

$$J = \frac{q}{\sigma\Theta},$$

obdržíme

$$J = h\,(t - \tau).$$

Rozměr veličiny h stanovíme z rovnice

$$h = \frac{q}{t - \tau} \cdot \frac{1}{\sigma\Theta}.$$

Jest tedy dán výrazem

$$\frac{cal}{(^0)} \cdot \frac{1}{cm^2 \,.\, sec}.$$

Dle výkladů předešlého odstavce má poměr mezi množstvím tepla a temperaturou význam hmoty, t. j.

$$\frac{cal}{(^0)} = g.$$

Dle toho jest rozměr veličiny h

speciálně $$\frac{g}{cm^2 \,.\, sec}$$

a všeobecně $$\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{L^2T}}.$$

Pro rozměr veličiny k odvodili jsme v odstavci předešlém výraz

speciálně $$\frac{g}{cm \,.\, sec}$$

a všeobecně $$\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{LT}}.$$

Má tudíž poměr $\frac{h}{k}$ obou veličin rozměr

speciálně $$\frac{\frac{g}{cm^2 . sec}}{\frac{g}{cm . sec}} = \frac{1}{cm}$$

a všeobecně $$\frac{\frac{M}{L^2T}}{\frac{M}{LT}} = \frac{1}{L}.$$

Jinak značí h množství tepla (*cal*), kteréž za jednotku času (*sec*) přejde z tyče jednotkou plochy (cm^2) do okolního prostředí, je-li jeho teplota o 1^0 nižší.

Dlužno poznamenati, že zákon Newtonův o vnějším vedení tepla, zde vyložený, jest jen approximací, tím správnější, čím jest menší rozdíl $t - \tau$ mezi teplotou tyče a teplotou prostředí. Při velkém rozdílu jest závislost na teplotách t a τ složitější.

Pro veličiny k, h užívají Angličané názvů *konduktivita* a *emissivita*.

Dle výkladů předešlých máme tedy při vedení tepelném dvojí tepelný proud, jehož intensita J jest úměrná při *vnitřním* proudění tepla *temperaturnímu spádu*, při *vnějším* proudění pak *temperaturnímu rozdílu*. Píšeme tedy

$$J = -ks\frac{dt}{dx}, \qquad J = h\sigma(t - \tau)$$

připisujíce v prvém výrazu znamení negativní, abychom mathematicky vyznačili, že se jedná o *spád* temperaturní, kde při positivním dx jest dt negativním. Tyto výrazy byly odvozeny z definice

$$J = \frac{q}{\Theta},$$

kterou se praví, že poměr $\frac{q}{\Theta}$ jest určitým pro dobu Θ jakoukoli. Tomu jest tak při proudění *ustáleném*, *stationárním*, jež se během času nemění. Není-li však podmínka tato vyplněna, nutno vyjádřiti, že intensita se průběhem doby mění, že jest určitou jenom pro určitý okamžik Θ, od něhož se vzdálíme jen o malý přírůstek $d\Theta$, za který projde množství tepelné dq. Dlužno tedy intensitu tepelného proudu definovati výrazem všeobecným

$$J = \frac{dq}{d\Theta}.$$

Pro mathematické řešení jednotlivých případů má pak platnost rovnice všeobecná

$$\frac{dq}{d\Theta} = -ks\frac{dt}{dx}, \qquad \frac{dq}{d\Theta} = h\sigma(t - \tau).$$

Zákon Newtonův o vnějším vedení tepla má stránku *kalorimetrickou*, ježto se vztahuje k množství tepelnému. Z něho můžeme však odvoditi zákon o stránce *thermometrické*, který by udával, jak teplota nějaké tyče vedením vnějším klesá, a jakou rychlostí se chladnutí děje.

Předpokládejme, že celá tyč má stejnou teplotu t a že jest umístěna ve vzduchu teploty nullové. Tím není všeobecnosti učiněna ujma; je-li teplota vzduchu τ libovolnou, počítáme teploty t od ní jako nullové, t. j. píšeme $t - \tau$ na místě t. Povrch tyče budiž S, hmota M. Tyč chladne. Za dobu $d\Theta$ přejde do vzduchu množství tepla

$$hSt \,.\, d\Theta.$$

Tím klesne teplota o $-dt$ a obsah tepelný, je-li C teplo specifické, se umenší o

$$-MC \,.\, dt.$$

Oba výrazy značí totéž. Máme tedy rovnici

$$-MC \,.\, dt = hSt \,.\, d\Theta$$

čili

$$\frac{dt}{d\Theta} = -\frac{h}{C}\frac{S}{M} \,.\, t.$$

Položíme-li ke zkrácení

$$b = \frac{h}{C}\frac{S}{M},$$

jest

$$\frac{dt}{d\Theta} = -bt \,.$$

Differenciální kvocient značí *rychlost* v *chladnutí*. Tato jest tedy *úměrná* teplotě t, jaká právě v daném okamžiku časovém jest.

Jaký časový průběh má teplota t, stanoví se z differenciální rovnice

$$\frac{dt}{t} = -b \,.\, d\Theta.$$

Obdržíme

$$lg\ t = -b\Theta + const.$$

Při začátku doby $\Theta = 0$ jest teplota tyče $t = t_0$; plyne tudíž z poslední rovnice

$$lg\ t_0 = const.$$

Touto hodnotou nabude poslední rovnice tvaru

$$lg\ t = -b\Theta + lg\ t_0$$

čili

$$lg\ \frac{t}{t_0} = -b\Theta$$

anebo, obrátíme-li funkcionální závislost,

$$t = t_0 e^{-b\Theta}.$$

kteroužto rovnicí úkol daný jest řešen.

Tím jsme obdrželi *zákon chladnutí* jakožto důsledek zákona Newtonova rovnicí

$$t = t_0 e^{-b\Theta},$$

kdež jest

$$b = \frac{h}{C} \cdot \frac{S}{M}.$$

Graficky jest chladnutí vyjádřeno křivkou exponenciální. Logarithmy temperatur umenšují se s dobou lineárně. Zároveň jest patrno, že za jinak stejných okolností těleso chladne tím rychleji, čím jest vodivost vnější h větší a teplo specifické C menší, jakož i čím jest povrch S větší a hmota M menší. Součin MC značí tepelnou kapacitu tělesa. Těleso přijde na teplotu okolí po době theoreticky nekonečné, prakticky dostatečně dlouhé.

Rozměr veličiny h jest, jak dříve již udáno,

$$\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{L^2T}}.$$

Vzhledem k tomu, že C jest pouhé číslo, má součin $b\Theta$ rozměr

$$\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{L^2T}} \cdot \frac{\mathrm{L^2}}{\mathrm{M}} \cdot \mathrm{T} = 1,$$

jest tedy též pouhé číslo, jakož při exponentu musí býti.

Chladnutí tyče nad teplotu okolí možno pozorováním teploty a doby určiti; pak lze z jeho průběhu vypočítati naopak b a tím i h.

§ 153. Vedení tepla v tyčích.

Zákony o vedení tepla, jak v předešlých dvou odstavcích byly vyloženy, jsou základem výpočtů, jež lze provésti pro jednotlivé určité případy, ovšem jen počtem differenciálním a integrálním. Fysikálně nejzajímavější jest úkol, který — jak v úvodu bylo řečeno — již *Biot* experimentálně studoval, totiž stanoviti rozdělení teploty v tyči, která jest ve vzduchu umístěna, a která na jednom konci se zahřívá. Délka tyče budiž

L, průřez (sekce) s, obvod (periferie) p. Vzduch mějž teplotu τ. Je-li x odlehlost libovolného průřezu s od začátečního, a je-li t_0 teplota, na kterou se tyč při tomto začátečním průřezu, t. j. při $x = 0$ zahřívá, má se určiti teplota t v libovolném průřezu, t. j. pro libovolné x.

Aby nebylo třeba k teplotě vzduchu τ stále přihlížeti, může se k zjednodušení klásti $= 0$, t. j. mohou se teploty t_0, t počítati od této τ jakoby nullové, čili difference $t_0 - \tau$, $t - \tau$ mohou se pokládati za teploty t_0, t, kteréž se pak dodatečně o teplotu τ zvýší.

Když zahříváním na teplotu t_0 tepelný proud v tyči vznikne, mění se teplota t netoliko dle místa x nýbrž též dle času Θ; stoupání teploty na jednotlivých místech x má průběh časový. Ale postupem doby tento vliv času se umenšuje; rozdělení teplot t dle míst x se ustaluje, oproti dřívějšímu stavu, jemuž říkáme *měnlivý, variabilní,* nastane stav, jejž zoveme *ustáleným, stationárním.* Může tedy býti dán úkol počtem vystihnouti buď celý průběh časový anebo stav závěrečný, stationární.

Pro účely naše přestáváme na úkolu jednodušším, odvoditi jenom stav závěrečný, ustálený. Výpočet, kterýž v dalším uvádíme, vede k výsledku velmi přehlednému v tom případě, když jest délka L tyče tak značná, že teplota druhého konce tyče nevystoupí nad teplotu (nullovou) okolního vzduchu. Pak jest

$$t = t_0 e^{-ax},$$

kdež znamená

$$a = \sqrt{\frac{h}{k}\frac{p}{s}}.$$

Teplota t ve stavu stationárním klesá tudíž s odlehlostí x dle zákona exponenciálního.

Pro $x = 0$ jest $t = t_0$, pro $x = L$, tedy prakticky jako ∞, jest $t = 0$, což jest teplota okolního vzduchu.

Zajímavá jest formální shoda obou zákonů o klesání teploty tělesa chladnoucího, což jest zjev *časový,* a o klesání teploty podél tyče následkem tepelné vodivosti, ve stavu ustáleném, což jest zjev *místní.* V obou případech má platnost zákon exponenciální, tam dle času Θ, zde dle místa x, jak vychází z rovnic

$$t = t_0 e^{-b\Theta}, \text{ kdež jest } b = \frac{h}{C}\frac{S}{M},$$

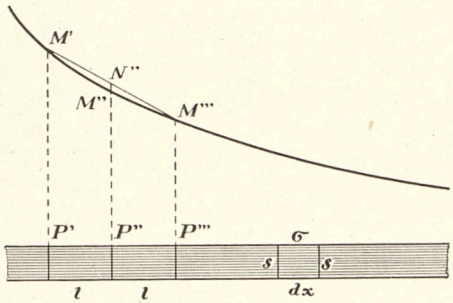
$$t = t_0 e^{-ax}, \quad \text{„} \quad \text{„} \quad a = \sqrt{\frac{h}{k}\frac{p}{s}}.$$

Jako ubývá při chladnutí tyče (jako celku) teploty od okamžiku k okamžiku, tak ubývá teploty při vedení v tyči od místa k místu.

Výpočet můžeme založiti poněkud všeobecněji, předpokládajíce, že se tyč na obou koncích udržuje na určitých teplotách, a to t_0 při $x = 0$, pak t_1 při $x = L$. Teplotu okolního vzduchu pokládejme za nullovou.

V odlehlosti x a $x + dx$ vytkněme průřezy s, s (obr. 155.). Průřezem při x vstupuje tepelný proud intensity

$$-ks\left(\frac{dt}{dx}\right)_x.$$



Obr. 155.
Rozdělení teploty v tyči při stavu ustáleném.

Průřezem při $x + dx$ postupuje tepelný proud dále o intensitě

$$-ks\left(\frac{dt}{dx}\right)_{x+dx},$$

zároveň však vystupuje na venek, do vzduchu, povrchem σ mezi oběma těmi průřezy obsaženým proud o intensitě

$$h\sigma t.$$

S počátku převládá proud vstupující nad součtem proudu dále postupujícího a na venek vystupujícího; následkem toho teplota tyče mezi průřezy x a $x + dx$ ponenáhlu se zvětšuje. Ale po uplynutí další doby nastane stav rovnováhy mezi přítokem a odtokem, ustálí se rovnost vyjádřená rovnicí

$$-ks\left(\frac{dt}{dx}\right)_x = -ks\left(\frac{dt}{dx}\right)_{x+dx} + h\sigma t,$$

kteráž charakterisuje stav *stationární*.

Integrace této differenciální rovnice jest snadná. Především jest

$$\left(\frac{dt}{dx}\right)_{x+dx} = \left(\frac{dt}{dx}\right)_x + \frac{d^2t}{dx^2}dx.$$

Obdržíme tedy jednodušeji

$$ks \frac{d^2t}{dx^2} dx = h\sigma t.$$

Značí-li p obvod (periferii) tyče, jest patrně

$$\sigma = p \,.\, dx.$$

Dosadíce obdržíme differenciální rovnici daného úkolu ve formě velmi jednoduché

$$\frac{d^2t}{dx^2} = a^2t,$$

kdež jest ke zkrácení položeno

$$a^2 = \frac{h}{k}\frac{p}{s}.$$

Rozměr konstanty a^2 jest $\frac{1}{L^2}$ vzhledem k tomu, že $\frac{h}{k}$ má rozměr $\frac{1}{L}$ a že obvod p jest délka L a průřez s plocha L^2. Je-li tyč na př. kruhová, jest

$$p = 2\pi R, \quad s = \pi R^2,$$

tudíž

$$\frac{p}{s} = \frac{2}{R}.$$

Hořejší redukovanou lineární differenciální rovnici druhého řádu

$$\frac{d^2t}{dx^2} - a^2t = 0$$

integrujeme, kladouce

$$t = e^{\alpha x},$$

což jest její partikulárný integrál. Ježto charakteristická rovnice jest

$$\alpha^2 - a^2 = 0,$$

máme

$$\alpha = \pm a,$$

pročež obecný integrál

$$t = Ae^{-ax} + Be^{ax}.$$

Integrační konstanty A, B určí se bližšími podmínkami úkolu. Bylo řečeno, že tyč na svých koncích, t. j. při $x = 0$ a $x = L$, jest udržována na teplotách t_0 a t_1. Z podmínek těchto následují vztahy

$$t_0 = A + B$$
$$t_1 = Ae^{-aL} + Be^{aL},$$

z nichž lze konstanty A, B vypočítati.

Jednodušeji utváří se úkol, když tyč je tak dlouhá, že druhý konec, ve vzduchu teploty nullové se nacházející, na této teplotě setrvává. Pak jest $t_1 = 0$, a obdržíme rovnici jednodušší.

$$Ae^{-aL} + Be^{aL} = 0.$$

Je-li L téměř $= \infty$ (t. j. je-li prakticky tyč velmi dlouhá), vyhoví se rovnici této jenom, když jest

$$B = 0,$$

z čehož pak plyne

$$A = t_0.$$

Integrál differenciální rovnice jest pak zcela jednoduše

$$t = t_0 e^{-ax}$$

čili

$$lg\, t = lg\, t_0 - ax.$$

Zkoumáme-li teplotu tyče v odlehlostech

$$x,\ x + l,\ x + 2l,\ x + 3l,\ \ldots,$$

jež tvoří řadu arithmetickou, obdržíme temperatury

$$t,\ t',\ t'',\ t''',\ \ldots,$$

jež tvoří řadu geometrickou. Jest totiž

$$\begin{aligned} t &= t_0 e^{-ax} \\ t' &= t_0 e^{-ax} \cdot e^{-al} \\ t'' &= t_0 e^{-ax} \cdot e^{-2al} \\ t''' &= t_0 e^{-ax} \cdot e^{-3al} \\ &\vdots \end{aligned}$$

tudíž

$$\frac{t'}{t} = \frac{t''}{t'} = \frac{t'''}{t''} = \ldots = e^{-al}.$$

Poněvadž a má rozměr $\frac{1}{L}$, jest součin al pouhé číslo, tudíž jest jím také e^{-al}, konstantní to poměr řady geometrické. Poměr tento jest tím *větší*, t. j. teploty t, t', t'', ... klesají tím nenáhleji, čím jest a *menší*, t. j. čím jest vodivost vnitřní k větší oproti vnější h a čím jest průřez s větší oproti obvodu p.

Jiná forma této závislosti jest následující. Počítáme-li průměr teplot t' a t''' proti teplotě t'', máme

$$\frac{1}{2}(t' + t''') = t_0 e^{-ax} \frac{e^{-a} + e^{-3al}}{2}$$

a poněvadž

$$t'' = t_0 e^{-ax} \cdot e^{-2al},$$

obdržíme dělením

$$\frac{\frac{1}{2}(t' + t''')}{t''} = \frac{e^{al} + e^{-al}}{2}.$$

Poměr tento *jest nezávislý na x*, tedy při určitém l jest stálým. Geometrický jeho význam jest jednoduchý. Je-li sestrojena (obr. 155.) křivka temperaturní, v níž jako ordináty vystupují teploty $t' = P'M'$, $t'' = P''M''$, $t''' = P'''M'''$, . . . , značí průměr obou teplot t' a t''' ordinátu $P''N''$, jdoucí až k přímce $M'M'''$. Při určité odlehlosti l jest tudíž pro každou polohu x poměr

$$\frac{P''N''}{P''M''} = n$$

konstantním. Z hodnoty poměru n, kterou můžeme měřením temperatur stanoviti, lze pak při známé distanci l vypočítati a. Jest totiž

$$e^{al} + e^{-al} = 2n$$

čili

$$e^{2al} - 2ne^{al} + 1 = 0,$$

tudíž

$$e^{al} = n \pm \sqrt{n^2 - 1}.$$

Obdržíme tedy pro e^{al} hodnoty dvě, což souhlasí s tím, že a může býti buď + nebo —. Máme tedy

$$e^{al} = n + \sqrt{n^2 - 1}$$
$$e^{-al} = n - \sqrt{n^2 - 1}.$$

Součin jest $= 1$, obě hodnoty jsou navzájem reciproké a jsou reálné, poněvadž křivka temperaturní jest k ose úseček konvexní, tudíž $n > 1$ (obr. 155.). Obdržíme konečně

$$al = lg\,(n + \sqrt{n^2 - 1})$$

čili

$$\sqrt{\frac{h}{k}\frac{p}{s}} = \frac{1}{l}\,lg\,(n + \sqrt{n^2 - 1}),$$

kdež logarithmus jest přirozený. K této důležité relaci se později vrátíme. Budiž ještě poznamenáno, že platí též pro ten všeobecnější případ, kdy je druhý konec tyče udržován na určité teplotě t_1. Věc jest pochopitelná i bez důkazu mathematického, když uvážíme, že touto okolností se exponenciální povaha tem-

peraturní křivky nemění a že právě s touto povahou důsledky zde odvozené souvisí.

V knihách se udává vesměs hodnota

$$2n = \frac{t' + t'''}{t''}.$$

Jest však jasno, že je lépe bráti hodnotu n, poněvadž má názorný geometrický význam, který se připojuje přímo ke křivce temperaturní. Součet $t' + t'''$ temperatur nemá žádného zájmu, za to *střední* temperatura $\frac{1}{2}(t' + t''')$ má význam, poněvadž při dokonalejší vodivosti vnitřní (oproti vnější) teplota skutečná t'' daného místa se této střední, ze sousedních stejně vzdálených míst odvozené, přibližuje, až v limitě (při $h = 0$) se jí rovná.

Výsledky, k nimž počet vedl, charakterisují *stav ustálený, stationární.* V tom smyslu můžeme říci, že proud do průřezu s vstupující se dělí na část postupující do průřezu o dx odlehlého a vystupující do povrchové části mezi oběma průřezy obsažené. Než tento stav nastane, zvedá se křivka temperaturní průběhem doby, s počátku rychleji, pak vždy volněji a volněji, až se ustálí.

Kdyby nebylo vodivosti vnější, kdyby možno bylo tyč na jejím povrchu tepelně zcela isolovati, šel by proud tepelný jenom vnitřkem tyče a pak je patrno, že by ve stavu *ustáleném, stationárním*, čára temperaturní byla přímkou, t. j. že by temperaturní spád byl na každém místě x konstantním. Průřezem s na kterémkoli místě procházelo by stejné množství tepla za každou jednotku časovou.

Relace dříve odvozená

$$\frac{P''N''}{P''M''} = \frac{1}{2}(e^{al} + e^{-al})$$

při $h = 0$, $a = 0$ přešla by v relaci

$$\frac{P''N''}{P''M''} = 1, \quad \text{t. j. } P''N'' = P''M'',$$

jak z přímočarého průběhu čáry temperaturní následuje. Temperatura každého místa byla by středem temperatur obou míst sousedních stejně odlehlých.

Zákony pro tepelné proudy byly vzorem zákonů analogických pro elektrické proudy. Vskutku jest zákon *Ohmův* parafrasí zákona *Fourierova*; pojmy vodivost (vnitřní) tepelná a elektrická jsou úplně analogické. Avšak v elektřině lze vodiče na venek isolovati; odpadává vodivost vnější. Následkem toho stav stationární jest zde dán zákonem přímky.

§ 154. Vodivost relativní.

Velmi často jedná se o úkol srovnávati vodivosti vnitřní k různých látek vespolek, t. j. stanoviti poměr vodivostí

$$\frac{k_2}{k_1}.$$

Tento poměr zoveme *relativní vodivostí* látky druhé vzhledem k prvé.

Zákony v předešlém odstavci odvozené poskytují *dvojí methodu*, kterou lze vodivost relativní stanoviti.

1. Methoda prvá opírá se o rovnici

$$t = t_0 e^{-ax}$$

kdež jest

$$a = \sqrt{\frac{h}{k}\,\frac{p}{s}},$$

kterou se rozdělení teploty v tyčích určuje. Mějmež dvě tyče o stejných rozměrech p a s. Zahřívejme obě na stejnou teplotu t_0 a hledejme pak odlehlosti x_1, x_2, ve kterých jest stejná teplota t. Patrně jest pak

$$a_1 x_1 = a_2 x_2$$

$$x_1 \sqrt{\frac{h_1}{k_1}\,\frac{p}{s}} = x_2 \sqrt{\frac{h_2}{k_2}\,\frac{p}{s}}.$$

Dejme oběma tyčím stejný povrch, na př. stejným nátěrem nebo stříbřením, niklováním a pod., abychom mohli předpokládati, že vodivosti vnější jsou stejné, že jest

$$h_1 = h_2.$$

Pak vychází:

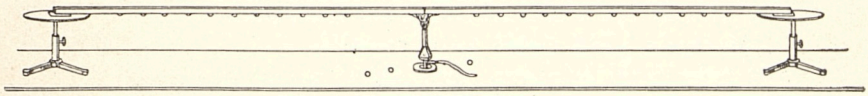
$$\frac{x_1}{\sqrt{k_1}} = \frac{x_2}{\sqrt{k_2}}$$

čili

$$\frac{k_2}{k_1} = \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^2.$$

Podstatu této methody lze pěkně ukázati pokusem přednáškovým, v obr. 156. znázorněným. Tyče měděná a železná, každá 75 *cm* dlouhá, stejného kvadratického průřezu, o straně 1·8 *cm*, jsou vespolek tvrdě spájeny. Na dolejší straně přilepí se k nim řada dřevěných kuliček, na jednu tyč, na př. měděnou, bílých, na

druhou železnou, černých, a to ve stejných odlehlostech po 5 *cm*, od místa společného doteku počínajíc. Tyče položí se na dvou malých stolcích na plstěné podložky a zahřívají se na místě dotekovém na př. alkoholickým nebo Bunsenovým (nesvítivým) plamenem. Za nedlouho počínají kuličky odpadávati, bílé na tyči měděné v počtu větším než černé na tyči železné, čímž je demonstrováno, že teplo se vede, ale také, že vodivost v různých kovech jest různá.



Obr. 156.
Jak se ukáže relativní vodivost pokusem přednáškovým.

Pro absolutní vodivost železa a mědi udávají se v tabulkách čísla (okrouhlá)

$$k_1 = 0{\cdot}16 \frac{g}{cm \,.\, sec},$$

$$k_2 = 0{\cdot}90 \quad „ \quad .$$

Z toho plyne (okrouhle)

$$\frac{k_2}{k_1} = 5{\cdot}6,$$

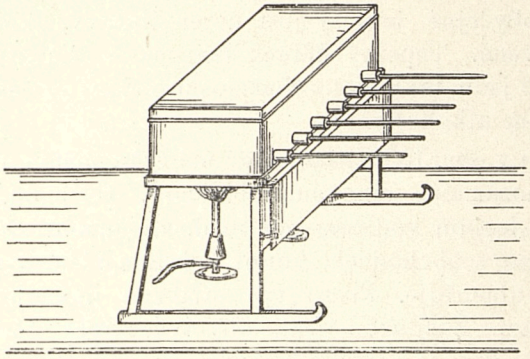
tudíž

$$\frac{x_2}{x_1} = 2{\cdot}4.$$

Kuličky bílé odpadávají tedy na tyči měděné v počtu 2·4kráte větším, na pět černých by připadlo 12 bílých. Pokusem, když déle trval, dostáváme počet poněkud menší, na pět černých asi 10 bílých, což souvisí s tím, že prodajná obyčejná měď nebývá čistou, čímž její tepelná vodivost se umenšuje. Ale i tak jest taxativní tento výsledek poučným. K stejnosti povrchové netřeba u tohoto jen orientačního pokusu přihlížeti.

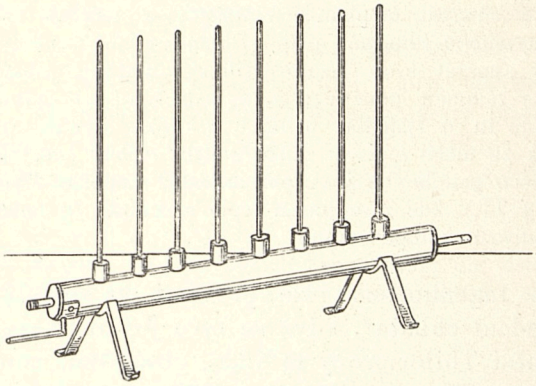
Úpravu jinou má pokus *Ingenhouszův*, o němž již v úvodních výkladech byla řeč. Obr. 157. objasňuje starší, obr. 158. pak novější přístroj k tomuto pokusu sloužící. U staršího zasahaly tyče v korcích upevněné do vařící se vody; u novějšího topí se parou vodní, 100stupňovou.

Ingenhousz sám užíval lázně olejové a opatřil tyče tenkým obalem voskovým; pozoroval, jak u různých tyčí rozpouštění vosku pokračuje. Nyní se užívá tak zvaných nátěrů thermoskopických.



Obr. 157.
Přístroj Ingenhouszův původní.

Takovým jest směs jodidu měďičnatého (Cu_2J_2, kuprojodid, šedý prášek) a jodidu rtuťnatého (HgJ_2, merkurijodid, prášek



Obr. 158.
Přístroj Ingenhouszův v úpravě novější.

ohnivě červený, který zahříváním na 150° se mění v modifikaci žlutou, jež zase chladnutím v původní červenou přechází).

Směs tato dává nátěr tmavočervený, kterýž při teplotě asi 40° počíná hnědnouti a při 70° jest tmavým. Při chladnutí dostavují se opět barvy původní.

Jiným thermoskopickým nátěrem jest směs jodidu stříbrnatého (*AgJ*, prášek žlutý) a jodidu rtuťnatého (HgJ_2, jako dříve). Za obyčejné teploty jest nátěr žlutavý, který pak při zahřátí červená. Tepelný účinek lze pěkně ukázati zvláště na papírech, jež jsou takovouto thermoskopickou směsí natřeny, a to plaménkem alkoholickým.

Přístroj v obr. 158. znázorněný má tyče měděnou, stříbrnou, zinkovou, mosaznou, cínovou, olověnou, železnou, skleněnou. Stříbro jest lepším vodičem než měď, ale jenom stříbro čisté; tyče, které se v obchodech koupí, obsahují něco mědi, čímž vodivost se umenšuje. Proto tyč stříbrná ukazuje oproti měděné retardaci. Žádoucno jest, aby tyče byly dosti dlouhé a aby se topilo parou delší dobu (alespoň půl hodiny), tak teprve se rozdílnosti ukáží zřetelněji. Pro pozorování kvantitativní buďtež uvedeny v okrouhlých číslech vodivosti k; stříbro (čisté) 1·01, měď 0·90, zinek 0·27, mosaz 0·2, cín 0·15, olovo 0·08, železo 0·16, sklo 0·0015.

Apparát Ingenhouszův doznal mnohých modifikací. Tak na př. konce tyčí nezahřívané mohou těsně zasahovati do skleněné koule se vzduchem, jehož expanse různým oteplením vznikající se ukazuje manometrickými sloupečky zbarveného lihu neb pod. Dlužno však doznati, že v původní formě působí apparát svou bezprostředností nejlépe; zdokonalování pak jest tím méně žádoucí, poněvadž pokus sám není tak jednoduchý, jak se zdá; rozhoduje tu o výsledku netoliko vodivost tepelná, nýbrž též teplo specifické, tak že malá vodivost může malým teplem specifickým býti kompensována. Něco podobného jsme poznamenali u pokusu Tyndallova o teple specifickém (§ 71.), kde zase menší teplo specifické (u mědi proti železu) bylo větší vodivostí kompensováno.

Pokus Ingenhouszův lze provésti ve smyslu obráceném, jakožto „vedení chladu", když se tyče jedním koncem vloží do mrazivé směsi Thilorierovy (§ 123.), obsahující sníh kysličníku uhličitého s aetherem. Šíření se chladu v různých tyčích je naznačeno obalem jinovatky, která se tvoří z vlhkého okolního vzduchu a pokračuje u dobře vodivých tyčí nejdále, u špatně vodivých zvolna.

Když se do malých úzkých kádinek vloží po lžičce oné mrazivé směsi a kádinky se pak postaví na dřevo, sklo nebo měď a když se pod kádinky naleje něco málo vody, přimrzne kádinka

ihned na dřevě nebo skle, ale nikoli na mědi, jež chlad rychle odvádí.

2. Druhá methoda, zkoumati vodivost relativní, spočívá na relaci, odvozené v předešlém odstavci pro teploty t', t'', t''' míst aequidistantních při pokusu Biotově. Jest tu

$$\frac{\frac{1}{2}(t' + t''')}{t''} = n$$

$$\sqrt{\frac{h}{k}\frac{p}{s}} = \frac{1}{l} lg\,(n + \sqrt{n^2 - 1}).$$

Mají-li dvě tyče tepelné stejné rozměry p a s a jsou-li též jejich povrchy stejné tak, aby bylo $h_1 = h_2$, jest pro stejné l patrně

$$\frac{k_2}{k_1} = \left[\frac{lg\,(n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1})}{lg\,(n_2 + \sqrt{n_2^2 - 1})}\right]^2.$$

Methoda tato jest velmi přesná, poněvadž pro určité místo poměr n střední teploty $\frac{1}{2}(t' + t''')$, odvozené z obou míst sousedních stejně odlehlých, a teploty t'' toho místa samého lze přesně určiti a na různých místech zkoumati. Ovšem se předpokládá, že jest možno teploty tyče velmi přesně stanoviti.

Dle této methody, kterou *Biot* navrhl, prováděl četná měření *Despretz* *). Na tyčích průřezu pravoúhlého, jež se na jednom konci zahřívaly lampou, měl řadu stejně odlehlých důlků, rtutí vyplněných, do nichž byly vloženy nádobky rtuťových teploměrů. Jinak byly všechny tyče natřeny týmž lakem k docílení stejnosti povrchové. Výsledky, jež obdržel, byly však málo přesné.

Vzhledem k tomu, že jeho pokusy byly prvními dle methody Biotovy, budiž uvedeno, jak se při jeho pozorování osvědčil zákon o stálosti poměru

$$n = \frac{\frac{1}{2}(t' + t''')}{t''}.$$

U tyče železné pozoroval na místech stejně odlehlých teploty počítané od teploty okolního vzduchu jako nullové a vypočítal poměr n z teplot sou-

*) *César Despretz* (1792—1863), professor fysiky na Sorbonně v Paříži. První jeho pokusy o vodivosti tepelné datují se z r. 1821, pozdější z r. 1827, 1839 a 1842.

sedních a teploty toho místa, jak následuje:

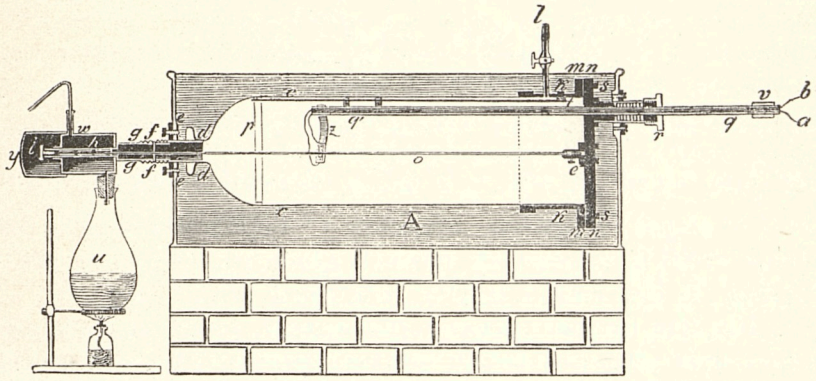
$$t'' = 62{\cdot}90,\ 36{\cdot}69,\ 20{\cdot}52,\ 12{\cdot}32,\ 8{\cdot}19,\ 6{\cdot}61$$

$$\frac{1}{2}(t' + t''') = \quad 41{\cdot}71,\ 24{\cdot}51,\ 14{\cdot}36,\ 9{\cdot}47$$

$$n = \quad 1{\cdot}14,\ 1{\cdot}19,\ 1{\cdot}17,\ 1{\cdot}16.$$

Souhlas čísel n jest tedy jen mírný; odchylky činí až 8%.

Methodu zdokonalil *Langberg* (1845) tím, že místo silných tyčí užíval drátů a že teploty měřil thermoelementem. Mimo to nepředpokládal, že by vodivosti k, h byly stálé, nýbrž uvedl je v počet jako lineárně závislé na teplotě.



Obr. 159.
Přístroj, jehož užívali G. Wiedemann a Franz.

Nejobsáhlejší a nejpečlivější měření prováděli touto methodou *G. Wiedemann* a *Franz* *). Přístroj, jehož užívali, jest schematicky znázorněn v obr. 159. Všechny tyče (až na platinovou) byly k docílení stejného povrchu stříbřeny a pak hlazeny. Vložily se do skleněného tubulového zvonce (50 *cm* délky, 16 *cm* v průměru), který byl vzduchotěsně přitmelen k válci

*) *Gustav Wiedemann* (1826—1899), posledně professor fysik. chemie na univ. Lipské, známý redaktor Annalů, jež vydával od r. 1877. Ona práce pochází z roku 1853, kdy byl G. Wiedemann ještě soukr. docentem na univ. v Berlíně. Tamtéž byl *Rudolf Franz* professorem gymnasijním a též soukr. docentem na universitě. Práce vyšla v Pogg. Ann. d. Ph. u. Ch. (4) 89, pag. 497, 1853. Některé doplňkové práce provedl později G. Wiedemann sám, ve svazku 95., pag. 337, 1855 (o zinku) a ve svazku 108., pag. 393, 1859 (o slitinách).

měděnému *kk* (16 *cm* dlouhému), opatřenému silným mosazným kruhem *mm*; k tomuto dala se vzduchotěsně přišroubovati mosazná silná deska *nn*; ve středu této desky byla krátká trubka *e*, do níž se vkládaly tyče (většinou 5 *mm* silné). Druhou stranou, u tubulu, byly tyče gumovými vložkami vzduchotěsně upevněny v trubici mosazné ke sklu přitmelené a vycházely v kovovém obalu *h* do zahřívací nádoby, ve které proudila pára vodní 100°. Vzduch ze zvonce bylo lze trubicí *l* kohoutem opatřenou pomocí vývěvy vyčerpati. Věcí nejdůležitější bylo přesné měření temperaturní. Autorové užívali thermočlánku železo argentan o drátech velmi tenkých (0·4 *mm* v průměru); přívodní dráty ke galvanometru vycházely ven trubicí, kterou bylo možno vzduchotěsně pošinovati, tak aby thermočlánek mohl býti na různá místa tyče stejnoměrně přitlačen. Celý pak přístroj byl vložen do větší skříně ze zinkového plechu, která byla naplněna vodou (obyčejně 12° *C*).

Relativní tepelná vodivost *k* kovů ve srovnání s vodivostí elektrickou.

Kov		*n*	*k*	λ
Stříbro	*Ag*	1·0228	100	100
Měď	*Cu*	1·031	73·6	73·3
Zlato	*Au*	1·043	53·2	58·5
Mosaz		1·100	23·1	21·5
Zinek *)	*Zn*	(1·161)	19·0	24·0
Cín	*Sn*	1·132	14·5	14·0
Železo	*Fe*	1·197	11·9	13·0
Ocel		1·203	11·6	10·7
Olovo	*Pb*	1·223	8·5	10·3
Platina	*Pt*	1·299	8·4	
Argentan		1·386	6·3	
Kov Roseho . .		1·717	2·8	
Vismut	*Bi*	2·283	1·8	1·9

Nejzajímavějším výsledkem práce byl *parallelismus* mezi *vodivostí tepelnou a elektrickou*, který se dal sice tušiti, zde však ponejprv byl číselně dokázán. Také v tom se jevila zajímavá

*) Data o zinku jsou vyňata z pojednání z roku 1859 (výše citovaného), kdy byl *G. Wiedemann* v Basileji.

shoda, že jako vodivost elektrická tak i tepelná s teplotou poněkud klesá, jak již *Langberg* předpokládal, ač číselně věc s dostatečnou přesností nebylo možno zjistiti. Předchozí tabulka podává výsledek práce. Obsahuje též hodnotu n, aby bylo viděti, jak u dobrých vodičů jest n blízké 1, což značí, že čára teplotní mírněji klesá; u špatnějších jest n větší. Pak jest udána relativní vodivost tepelná k a elektrická λ (dle *Lenze*), když se vodivost stříbra položí $= 100$; čísla udávají tedy vodivost v procentech vodivosti stříbra.

V pozdější práci (z roku 1859) zkoumal *G. Wiedemann* sám vodivost některých slitin; také zde osvědčil se parallelismus mezi vodivostí tepelnou a elektrickou.

Obr. 159. jest reprodukcí z původního pojednání. Čísla v tabulce obsažená uvádějí autoři jakožto pravdě nejpodobnější na stránce 527. citov. pojednání. Mají platnost pro případ, že dráty jsou ve vzduchu. Čísla pro případ, kdy vzduch byl vyčerpán, liší se poněkud, ale autoři sami dávají prvním číslům přednost. Vodivost elektrickou autoři neměřili, čehož dlužno litovati; neboť data, jež přijímají, dle *Riesse*, *Becquerela*, *Lenze*, liší se někdy velice značně od sebe (na př. pro měď nalezají tito autoři čísla 66·7, 91·5, 73·3!). V tabulce přijata jsou čísla dle *Lenze*, až na cín, kde jeho výsledek 22·6 je rozhodně veliký; *Riess* obdržel 10·0, *Becquerel* 14·0. Ohromné rozdíly takové mohou vzniknouti většími neb menšími přimíseninami nebo rozdíly ve struktuře. Kdyby byli autoři elektrickou vodivost na svých vlastních tyčích stanovili, individuálně, byl by parallelismus mohl vyniknouti přesvědčivěji. V pojednání jest též popsán v laboratořích svého času velmi mnoho užívaný »galvanometr Wiedemannův«, který ovšem za dnů našich jest již předstižen jinými. Zajímavá poznámka jest na konci práce. Vodivost elektrická čisté vody stoupne ohromně, když se k ní přidá něco málo kyseliny; vodivost tepelná se mění zcela nepatrně. To mluví proti parallelismu obou vedení. Avšak autoři správně poukazují na to, že se zde jedná o vodivost elektrolytickou, kdežto onen parallelismus předpokládá vodivost metallickou.

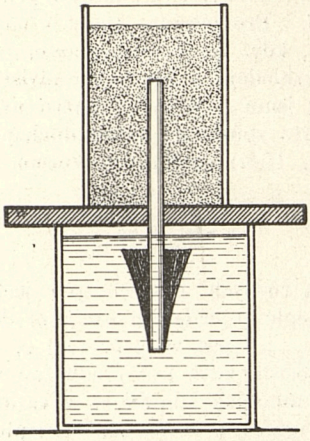
Methodou analogickou ukázal *F. Kohlrausch* (1888), že vodivost tepelná oceli tvrdé a měkké jest velice různá, zcela podobně jako vodivost elektrická. Obdržel

$$k_1 = 0{\cdot}062 \frac{g}{cm \cdot sec},$$

$$k_2 = 0{\cdot}111 \quad „ \quad .$$

Poměr vodivostí tepelných činí 0·56, a vodivostí elektrických 0·60. V četných pracích, jež provedli *Strouhal* a *Barus*, byly změny odporu galvanického s tvrdostí oceli předmětem rozsáhlých studií.

Také pokus Biotův lze provésti obráceně jako „vedení chladu“, ve způsobu velmi poučném, který udal *B. Kučera.* Měděný 4 až 5 *mm* silný drát prostrčí se ebonitovým nebo dřevěným příklopem tak, aby dolejším koncem zasahal (obr. 160.) do parallelepipedické nádobky s vodou teploty blízce 0°, hořejším pak aby zůstal v široké skleněné trubici, která se naplní směsí Thilorierovou. Chlad se šíří drátem dolů do vody a způsobuje, že voda mrzne; drát se obalí ledem, úplně čirým, jehož tloušťka zdola nahoru roste tak, že se utvoří rotační těleso



Obr. 160.
Vedení chladu v tyči měděné.

ledové, jehož průsek rovinou, která prochází osou drátu, jest exponenciální křivka z pokusu Biotova známá. Poněvadž led a voda mají různý exponent lomu, lze křivku ukázati též v projekci; proto se volí dolejší nádoba se stěnami ze skla zrcadlového.

§ 155. Vodivost absolutní.

Stanovení vodivosti absolutní k jest úkolem velmi důležitým, ale též velmi nesnadným. Bylo dosud udáno a užíváno velmi mnoho method, kteréž se zakládají jednak na ustáleném, jednak na proměnlivém stavu tepelném, a jež k svému porozumění předpokládají znalost počtu vyššího. Zde podáme výklad jediné toliko methody, založené na stavu stationárním,

o němž v předešlém odstavci již bylo jednáno. Methodu udal a měřením vyzkoušel *Forbes* *), po něm pak mnozí jiní pracovali dle téže methody jako jeho pokračovatelé.

Theoretické úvahy vycházejí od stationárního stavu tyče velmi dlouhé, na jednom konci při $x = 0$ na teplotu t_0 zahřívané. Stav tento jest určen rovnicí již odvozenou

$$t = t_0 e^{-ax}$$

$$a = \sqrt{\frac{h}{k}\frac{p}{s}},$$

ve kteréž značí t teplotu nad okolním vzduchem (jehož teplota se tudíž pokládá za nullovou), p, s obvod (periferii) a průřez (sekci) tyče, h, k vodivosti vnější a vnitřní. Proměřením teplot t na místech aequidistantních lze určiti a a tím i k, když by h bylo známo. Ale právě tato vodivost vnější činí nesnáze vzhledem k tomu, že závisí na jakosti povrchu a že zákon Newtonův, který jsme o vodivosti vnější uvedli, jest jen přibližným. Forbes obešel obtíže tyto způsobem velmi duchaplným. Uvažoval takto.

Na místě x (obr. 154.) prochází průřezem tyče s v každé jednotce časové množství tepla

$$q = -ks\frac{dt}{dx}.$$

Poněvadž teplota t na různých místech tyče jest již ustálena a dále nestoupá, přechází toto teplo q *vedením vnějším* do vzduchu a to vedením po celé další části tyče, jež jest za průřezem s, tedy od x do L. Toto množství tepla lze vypočísti, když jest předběžně vyšetřeno, jakou rychlostí v tyč chladne, t. j. o mnoho-li stupňů se v každé jednotce časové teplota t umenší. Ovšem že rychlost v závisí na této teplotě t; a poněvadž teplota t zase na x závisí, jest v funkcí polohy x, tedy

$$v = f(x).$$

Vzhledem k tomu vypočtěme nejprve množství tepla do vzduchu přecházejícího v části tyče od x do $x + dx$.

Je-li ϱ specifická hmota, C specifické teplo materiálu, jest $\varrho s \,.\, dx$ hmota, $\varrho s C \,.\, dx$ tepelná kapacita části tyčové dx. Množství tepla odtud za jednotku času do vzduchu přecházejícího jest tedy

$$\varrho s C \,.\, dx \,.\, v,$$

tudíž pro tu část tyče, jež jest za průřezem s, od x do L

$$\int_0^L \varrho s C \,.\, dx \,.\, v = \varrho s C \int_0^L v \,.\, dx.$$

---

*) *James David Forbes* (1809—1868), professor přírodních věd na universitě v Edinburku. Příslušné pojednání má název: Experim. inquiries into the laws of the conduction of heat in bars etc. Edinb. Roy. Soc. Trans. 23, 24, 1864 a 1867. Forbes byl též geolog a znamenitý alpinista, konal první studie o pohybu ledovců ve smyslu kvantitativním.

Značí-li P hodnotu tohoto integrálu, obdržíme dle hořejších výkladů rovnici

$$-ks\frac{dt}{dx} = \varrho sC \,.\, P$$

čili

$$akt = \varrho C \,.\, P,$$

tudíž

$$k = \frac{\varrho C}{a} \,.\, \frac{P}{t},$$

čímž úkol daný jest rozřešen. Ale, jak již upozorněno, řešení je podmíněno tím, že jest známa funkce

$$v = f(x),$$

dle kteréž rychlost ochlazování závisí na t a tím i na x.

Kdyby se pro ochlazování přijal zákon Newtonův, bylo by možno z pozorované rychlosti v přímo h vypočísti. Ježto však zákon *Newtonův* jest jen přibližný, hleděl *Forbes* závislost rychlosti v na t a tím i na x přímým pozorováním odvoditi. K tomu cíli zahříval kratší tyč z téhož materiálu a týchž rozměrů na různé teploty t a studoval, jak rychlost v s teplotou t roste. Graficky obdržel závislost v na t a tím i na x, obdržel tedy diagramm funkce $f(t)$ a mohl pak vyměřováním plochy hodnotu P hořejšího integrálu vyčísliti.

Forbes konal svá pozorování na tyči železné, lité, a to při různých teplotách. Obdržel výsledky následující:

$t =$ 0°, 50°, 100°, 150°, 200°, 275°
$k =$ 0·207, 0·177, 0·157, 0·145, 0·136, 0·124.

Dle toho vodivost klesá s teplotou. Výsledek tento byl by v dobrém souhlasu s vodivostí elektrickou, která rovněž s teplotou klesá. Grafické znázornění podává křivku k ose úseček konvexní. Ubývání vodivosti jest ovšem velmi rychlé. Forbes nepřihlížel k tomu, že ϱ i C jest též na teplotě závislé.

Práce Forbesovy vzbudily v Anglii velikou pozornost. Zvláštní komité vědecké, v němž byli *Tait*, *Tyndall*, *Stewart*, zkoumalo po smrti Forbesově (1868) jeho methodu; *Tait* (1880) a *Mitchell* (1887), později *E. Hall* (1893) provedli dle ní některá měření, ač ne vždy s výsledkem příznivějším než *Forbes*. V novější době (1895) zkoumali *Quick*, *Child* a *Lanphear* vodivost mědi, při čemž teploty měřili bolometricky, t. j. dle galvanického odporu měděného drátku; také rychlost ochlazování měřili bolometricky. Výsledek práce byl zvláštní; ukázalo se totiž, že ve vodivosti mědi se ukazují maxima a minima, což jest pravdě velice nepodobno.

Četné methody byly, jak již řečeno, udány na základě tepelného stavu proměnlivého. Přes to, že methodami těmito četné

práce vykonány, zůstávají některé otázky dosud nerozhodnuty. Tak zejména závislost vodivosti k na teplotě. U některých kovů vyšly koefficienty negativní, ale u jiných positivní, tak že by dle toho se kovy dělily ve dvě skupiny — což vzhledem k analogii s vodivostí elektrickou, kde jest koefficient vesměs negativní, jest pochybné. Jinak se jeví v tom souhlas, že malé přimíšeniny k čistým kovům mají na vodivost tepelnou právě tak jako na elektrickou vliv velmi značný a nepříznivý, zhoršující tuto vodivost.

§ 156. Vodivost látek tepelně anisotropních.

Při výkladech dosavadních jednali jsme o tepelné vodivosti pevných těles, při nichž tato vodivost nikterak nezávisí na směru, v němž ji sledujeme. Látky takové jsou *thermicky isotropní*; vodivost jest ve všech směrech stejná. Když tedy od nějakého centra C zahřátí všestranně pokračuje, jsou plochy isothermické *soustředné koule*. Sem náleží též krystally soustavy regulární. Krystally soustav jiných jsou všeobecně *thermicky anisotropní*; vodivost jest dle směru různá; plochy isothermické jsou všeobecně *ellipsoidy*. U krystallů soustavy kvadratické a hexagonální jsou to *ellipsoidy rotační*, u krystallů soustavy *orthorhombické*, *klinorhombické a klinorhomboidické* jsou to *ellipsoidy trojosé*. Ellipsoidy jsou sobě podobné, mají společný střed a společné osy. Vodivosti k_1, k_2, k_3 připadající do směrů osových zovou se *hlavními*.

Jak patrno, tvoří krystally skupiny v ohledu *thermickém* podobně jako v ohledu *optickém*. Zde i tam máme krystally jednoosé a dvojosé. Také v tom jest analogie, že krystally jednoosé jsou opticky i thermicky buď *positivní* nebo *negativní*. Rotační osa oněch ellipsoidů jest u positivních krystallů *největší*, u negativních *nejmenší*.

Přes tuto analogii v seskupení krystallů není však dobře plochy isothermické přirovnávati k vlnoplochám optickým paprsku mimořádného. Vskutku jde o úkazy velice různé; šíření se kmitů světelných jest zcela jiné povahy než postupování tepelného pohybu molekulového. Proto také krystally jednoosé, opticky na př. negativní, mohou býti thermicky positivními,

a naopak. Pro křemen a vápenec nalezl *Lees* absolutní vodivost

	křemen	vápenec
∥ s osou	0·0299	0·0100,
⊥ k ose	0·0158	0·0084.

Opticky jest křemen positivní a vápenec negativní, thermicky jsou oba krystally positivní.

Způsobem velmi elegantním zkoumal tepelnou vodivost krystallů *Sénarmont**). Z různých krystallů byly odštípány tenké deštičky k osám různě orientované. Uprostřed byly provrtány a otvorem byla proložena tenká stříbrná trubička, a to slabě konická, aby k ní deštička těsně přilehla. Ve vhodné vzdálenosti od deštičky byla trubička do pravého úhlu ohnuta a kahanem zahřívána, ohřátý pak v ní vzduch byl poháněn pomocí aspirátoru trubičkou, čímž se zahřívala též deštička krystallu, horizontálně položená. Aby pak bylo možno toto zahřátí sledovati, byla před tím deštička potažena slabou stejnoměrnou vrstvou bílého vosku. Teplem od středu deštičky se šířícím tál vosk; kontura tání tvořila ellipsy, kteréž bylo lze vyměřiti. Indikaci těchto ellips lze jiným ještě způsobem provésti. *A. M. Mayer* (1872) užíval nátěrů thermoskopických (§ 154.). *W. C. Röntgen* ukázal, že postačí, když se na deštičku před zahřátím silně dechne a když se po zahřátí deštička posype práškem lykopodia. Z míst suchých, až kam zahřátí pokročilo, lze pak prášek odfouknouti; tam, kde zahřátí končí a plocha ještě jest vlhkou, zůstává prášek ležeti a naznačuje ostrou konturu křivky. *W. Woigt* (1898), jenž pracoval methodou vlastní, rozpouštěl vosk v terpentinu a přidal kyselinu elaidinovou ($C_{18}H_{34}O_2$, stereo-isomerickou s kyselinou olejovou). Zahřátí lze též jednoduše ji prováděti, buď zahřátým hrotem nebo drátkem deštičkou prostrčeným, který se proudem galvanickým zahřeje.

Thermicky jednoosým jest též krystallický vismut. Také dřevo jest thermicky anisotropním; po vláknech jest vodivost největší, napříč menší, a tu zase jinak po poloměru (radiálně) a jinak k němu kolmo (tangenciálně), ač zde rozdíly již nejsou tak značné. Vodivost po vláknech největší má dle Tyndalla dub a buk, nejmenší smrk. Vodivost napříč k vlák-

*) *Henry Harreau de Sénarmont* (1808—1862), professor mineralogie na École des Mines a později professor fysiky na École polytechn. v Paříži. Pojednání má název: Mémoires (I & II) sur la conductibilité des substances cristallisées pour la chaleur, Ann. chim. et phys. (3), 21, 1847 a 22, 1848.

nům činívá 50 až 40 procent (u dubu a buku jen 30 procent) oné vodivosti po vláknech. Tato vodivost je rozhodující pro rozdělení teploty uvnitř stromů v různých dobách ročních.

§ 157. Výsledky.

Z obsáhlého číselného materiálu o vodivosti tepelné, staršího i novějšího, jsou v následujících dvou tabulkách sestaveny*) příklady fysikálně důležitější neb zajímavější. Především pro kovy, a to v pořádku sestupném, aby vynikly vodiče nejlepší. Pak pro slitiny fysikálně mnoho užívané. Dále pro krystally, křemen i vápenec, jež jsou v ohledu optickém vzory krystallů jednoosých positivních a negativních; thermicky chovají se oba stejně; jsou oba positivními. Konečně pro některé vodiče špatné.

Tepelná vodivost k $\frac{g}{cm.sec}$ kovů čistých a některých slitin.

Kov	t	k	Poznamenání
Stříbro . . .	18	1·006	Jaeger a Diesselhorst (1900);
	100	0·9919	materiál 999·8 čistý.
Měď	18	0·8915	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·8771	kov čistý.
Zlato	18	0·7003	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·7027	kov čistý.
Aluminium .	18	0·4804	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·4923	přimíšeno 0·5% *Fe* a 0·4% *Cu*
Magnesium .	0 . . . 100	0·3760	L. Lorenz (1881).
Zinek	18	0·2653	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·2619	kov čistý.

*) Dle tabulek Landolt-Börnsteinových, 1905.

Kov	t	k	Poznamenání
Kadmium . .	18	0·2216	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·2149	kov čistý.
Palladium .	18	0·1683	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·1817	kov čistý.
Platina . . .	18	0·1664	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·1733	kov čistý.
Cín	0	0·1528	L. Lorenz.
	100	0·1423	
Železo . . .	18	0·1436	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·1420	přimíšeno 0·1% *C*, 0·2% *Si*, 0·1% *Mn*.
Nikl	18	0·1420	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·1384	97·0 *Ni*, 1·4 *Co*, 0·4 *Fe*, 1·0 *Mn*, 0·1 *Cu*, 0·1 *Si*.
Olovo	18	0·0827	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·0815	kov čistý.
Antimon . .	0	0·0442	L. Lorenz.
	100	0·0396	
Vismut . . .	18	0·0194	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·0161	kov čistý.
Rtuť	0	0·0148	H. F. Weber (1879).
	50	0·0189	
Mosaz červená	0	0·2460	L. Lorenz.
	100	0·2827	
Mosaz žlutá .	0	0·2041	L. Lorenz.
	100	0·2540	
Konstantan	18	0·5402	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·6405	60 *Cu*, 40 *Ni*.
Manganin . .	18	0·5186	Jaeger a Diesselhorst;
	100	0·6310	84 *Cu*, 12 *Mn*, 4 *Ni*.

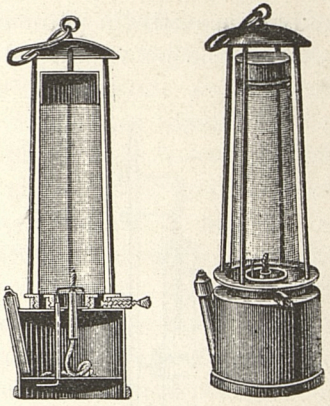
Tepelná vodivost $k \frac{g}{cm.sec}$ různých látek.

Látka	t	k	Poznamenání
Křemen	0 . . . 17		Tuchschmid (1883)
|| s osou		0·0263	
⊥ k ose		0·0160	
Vápenec	0. . . 17		Tuchschmid (1883)
|| s osou		0·0096	
⊥ k ose		0·0079	
Sklo korunové . .	12 . . . 33	0·00183	Paalhorn (1894)
Sklo flintové . . .	12 . . . 35	0·00143	Paalhorn (1894)
Uhlí retortové . .	0	0·0103	R. Weber (1895)
Mramor karrarský	0	0·0054	R. Weber (1895)
Ebonit	6 . . . 90	0·00038	Dina
Borové dříví podél		0·00030	Forbes (1875)
v poloměru . .		0·000088	„ „
Plst	0	0·000087	„ „
Hedvábí bez vzduchu	0 . . . 18	0·000887	Rubner (1895)
Hedvábí se vzduchem . . .	0 . . . 18	0·000061	Rubner (1895)

Vodiče špatné mají pro život obecný velikou důležitost jako isolátory tepelné. Takovými jsou zejména hedvábí, bavlna, čistá vlna (ovčí, zejména předem již při 100° vysušená), veškeré látky kypré, sypké, jako popel, piliny, sláma, peří (kajčí prachové). Isolační mohutnost těchto látek kyprých jest podporována vzduchem, který obsahují, a který jest vodičem špatným. Proto chráníme své příbytky v zimě proti mrazu okny dvojitými, mezi nimiž jest vzduch jako isolátor. Usazeniny minerální na stěnách parního kotle působí svou špatnou vodivostí škodlivě. Také dobrých vodičů užíváme k účelům praktickým. Zmíníme se jen o vodivosti drátěných sítí, železných nebo mosazných, jež se pěkně ukazuje účinkem sítí na plameny svítivé i nesvítivé. Plamen neprorazí síti, která ho tudíž sráží, stlačuje. Naopak lze plyn z hořáků proudící zapáliti nad sítí, a plamen neprorazí skrze síť dolů. Na tomto účinku drátěných sítí za-

kládá se úprava (obr. 161.) ochranné svítilny (olejové nebo lihové), jak ji sestrojil (1816) *Sir Humphry Davy*.

Má-li se učiniti pokus effektnějším, lze kaučuk od plynovodu připojiti k trubičce mosazné a plyn zapáliti; obdrží se plamen dlouhý, svítivý, který se sítí sráží zcela snadno. Anebo se plyn nechá prouditi na síť a zapálí se nad sítí. Ale poučnější jest pokus nesvítivým horkým plamenem hořáku Bunsenova. Síť se drží nad plamenem klidně; ukáže se na síti světlý žhoucí kruh, uprostřed jest kruh tmavý. Teprve od žáru sítě se pak plyn také nad sítí zapálí. Podobně, když se plamen utvoří nad sítí; žárem sítě prudce plamen přeskočí též dolů. Nechce-li experimentátor, aby se tak stalo, musí síť sem tam pohybovati, aby se na jediném místě nerozežhavila. Pokusy se daří jistěji, je-li síť hustá. U ochranné lampy Davy-ho se žádá, aby na 1 cm^2 bylo přes 100 otvorů síťových z drátu dostatečně silného. Lampy se užívá hlavně v dolech uhelných. Je-li tam ve vzduchu na př. plyn báňský (CH_4 methan), jenž se vzduchem dává směs explosivní, hoří plyn uvnitř lampy neškodně — což se poznává dle toho, že plamen je obklopen modravou aureolou, která jest horníkům výstrahou. Plamen však nešlehne skrze síť a nezapálí směs v okolí lampy. Ale jen, když jest vzduch klidný. Silným průvanem nastává přece nebezpečí zapálení; rovněž nějakou explosí (na př. výstřelem). Ochrana svítilnou Davy-ho i v moderních její modifikacích není tedy naprostou.



Obr. 161.
Svítilna Davy-ho.

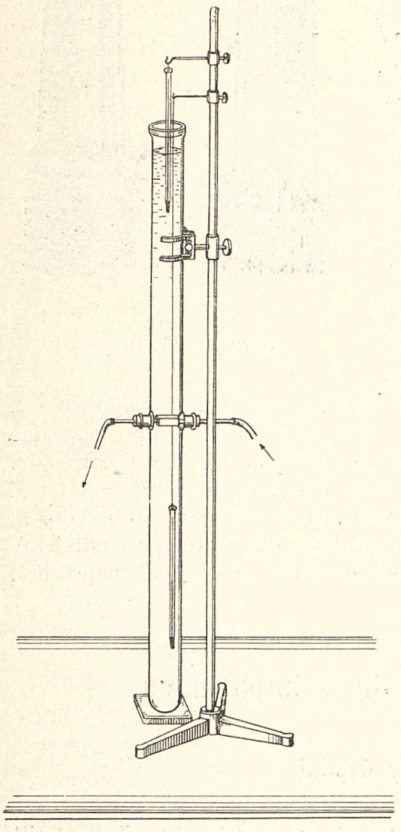
Vedení a proudění tepla v kapalinách.

§ 158. Pokusy úvodní.

Tepelná vodivost kapalin jest velmi skrovná, zahřívání shora pokračuje u nich velice pomalu, právě tak jako ochlazování zdola. *Rumford* *) vyslovil (1806) dle svých pokusů domněnku, že kapaliny vůbec nejsou vodiči tepla a že se jimi teplo jinak nešíří než prouděním.

*) *Sir Benjamin Rumford*, hrabě (1753—1814), proslulý ve službách vojenských neméně než v pracích vědeckých, zejména o teple jednajících, zakladatel (1800) Royal Institution v Londýně. O jeho významu v základních otázkách thermodynamiky budeme ještě jednati.

Na důkaz nepatrné vodivosti vody udává se všeobecně pokus následující. Do delší skleněné tenkostěnné zkumavky naleje se ledová voda a na dně se mosaznou drátěnou síťkou přidrží kousek ledu. Zahřívá-li se pak zkumavka v hořejší polovici nesvítivým plamenem Bunsenova hořáku, uvede se voda nahoře konečně ve var, ale dole zůstává chladnou a led netaje.



Obr. 162.
Jak se ve vodě šíří teplo nahoru prouděním a dolů vedením.

Účelnější jest však následující přednáškový pokus, kterým se zároveň ukáže rozdíl mezi kondukcí a konvekcí tepla. Vysoká (115 *cm*) skleněná válcovitá nádoba (průměrem 7 *cm*) má uprostřed (obr. 162.) dva tubuly proti sobě, do těch pak jsou v korkových neb kaučukových zátkách vsazeny mosazné trubičky, jež lze vešroubovati do dutého mosazného pouzdra, formy válcovité, umístěného vodorovně uvnitř skleněné nádoby. Před přednáškou naleje se do nádoby voda, jejíž teplota je blízká teplotě síně (kolem 20°), a připraví se malý parní kotlík na topení parou, která se prohání oním pouzdrem a na druhé straně odvádí do kondensátoru. Zároveň se vloží nahoru a dolů teploměry. V určitou dobu začne se topiti a činí se záznamy teplomèrné v pravidelných intervallech časových, na př. každých 10 minut. Výsledky se graficky na tabuli znázorní. Křivka pro hořejší teploměr ukazuje stoupání s počátku rychlé, pak stále volnější; tím se demonstruje, jak ztráty tepelné vedením vnějším a vyzařováním při vyšších teplotách se zvětšují. Během 40 minut zahřeje se hořejší sloupec vody až na 80°; teploměr dolejší, souměrně s hořejším umístěný, ukazuje stoupání jen v deseti-

nách stupně, a i to jest větším dílem způsobeno tím, že také skleněné stěny teplo vedou. Pokus jeví mnohé zajímavé a poučné podrobnosti. Thermočlánkem na dlouhých drátech dal by se spád temperaturní pod pouzdrem studovati; avšak jemnější pokusy takové nejsou na místě, poněvadž by výsledky — vzhledem k vodivosti skla — přece jen nebyly zcela správné.

Jedná-li se o to, aby se v kapalině ukázalo *proudění* při zahřívání zdola, postačí dáti do vody v kádince nějaká tělíska pevná, na př. dřevěné piliny, jichž pohybem je konvekce znázorněna. Anebo se dolejší vrstvy vody silně zbarví; při zahřívání kádinky zdola vystupují tyto vrstvy vzhůru a míchají se s vrstvami bezbarvými. *P. Czermak* (1893) doporučuje zahřívati zdola platinovou, na dno kádinky položenou spirálu, k níž jdou přívodní měděné dráty na venek, aby se mohl spirálou vésti galvanický proud. Když se pak dolů do kádinky čirou vodou naplněné naleje dlouhou nálevkou vrstva vody silně inkoustem zbarvené a nechá pak ustáti, a když se proud elektrický uzavře, vystupuje zbarvená kapalina konvekcí do vrstev bezbarvých a padajíc zase stranou dolů ukazuje zvláštní zajímavé útvary. Pokus lze ukázati též v projekci, když nádoba má stěny ze skla zrcadlového.

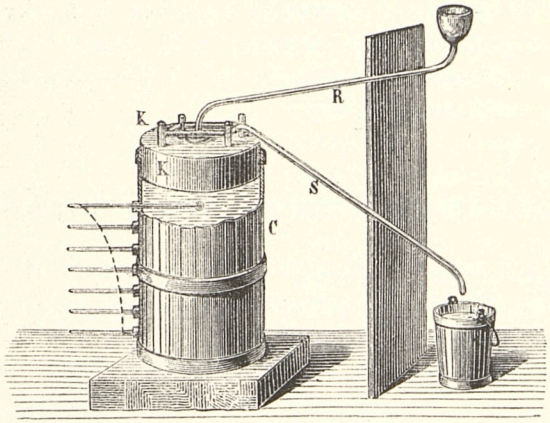
§ 159. Způsoby pozorovací. Methody sloupcové.

Přesné pokusy kvantitativní o tepelné vodivosti vody konal *Despretz* (1838), užívaje téže methody, kterou stanovil vodivost těles pevných *). K pokusu byla připravena válcovitá dřevěná nádoba *C* (obr. 163.) o průměru 40 *cm*. Do postranní stěny zasadil svisle nad sebou v odlehlostech po 4·5 *cm* vodotěsně 6 teploměrů, tak aby jich nádobky byly v ose celého přístroje. Pak se nádoba naplnila vodou a přikryla nahoře měděným dutým válcem, jehož dno se dotýkalo vody. Do válce se nalila horká voda, jež se každých 5 minut vyměňovala za novou, tak aby nejhořejší vrstva vody se stále zahřívala na stejnou vysokou teplotu. Odtud šířilo se teplo vedením do vrstev vody nižších. Stav stationární nastal až po 36 hodinách. Následující tabulka obsahuje teploty, počítané od teploty síně (jež činila 13·25°) jako nullové, a udává zároveň poměr teplot po sobě jdoucích.

*) Despretz, C. R. 7, pag. 933, 1838. Pogg. Ann. 46, pag. 340, 1859. Ann. chim. et phys. 61, pag. 206, 1839.

Teploměr	t	Poměr teplot konsekutivních
1	29·21	
2	20·57	1·42
3	14·78	1·39
4	10·35	1·43
5	7·22	1·43
6	5·03	1·44

Ukázalo se tedy, že teploty tvoří řadu geometrickou, když odlehlosti rostou v řadě arithmetické. Despretz nalezl, že vodivost vody činí 0·9 procenta vodivosti mědi.



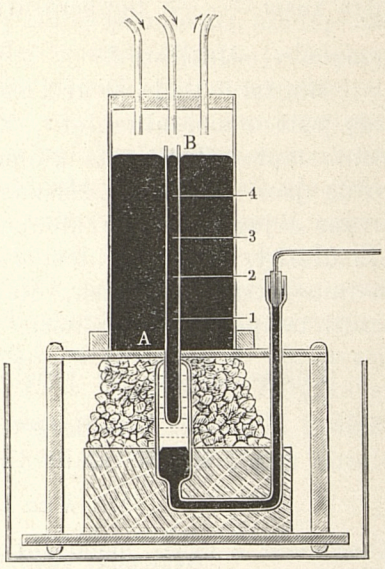
Obr. 163.

Jak měřil Despretz vodivost kapalin.

Methoda, kteréž zde *Despretz* užíval, nazývá se *sloupcovou*, poněvadž spočívá na rozdělení teplot ve sloupci kapalném. Ve stejném způsobu, s malými variacemi, zkoumali vodivost kapalin *Bottomley*, *Paalzow* a j. Obtíž veliká vzniká tím, že stěny nádoby, jak již v předešlém odstavci bylo upozorněno, vedou též teplo, tak že pozorováním se obdrží střední jakýsi výsledek mezi vodivostí stěn a kapaliny.

Aby tento účinek stěn odstranil a zároveň se vyhnul vedení vnějšímu, modifikoval v novější době *Berget* *) methodu sloupcovou způsobem zajímavým a důmyslným. Přístroj, který k pozorování upravil, jest znázorněn v obr. 164. Byl zařízen na zkoumání tepelné vodivosti pro *rtuť*.

Základní částí celého zařízení jest ledový kalorimetr Bunsenův, s vnitřní trubičkou (v průměru 1·3 *cm*), která jest delší než obyčejně bývá. Do ní jest nalita rtuť, jejíž tepelná vodivost se má zkoumati. Berget měl myšlenku, tuto rtuť chrániti před vnějšími ztrátami tepelnými jinou rtutí, kteráž by ji v množství dosti značném obklopovala. Proto zasadil svislou trubičku kalorimetrickou u *A*, kde z kalorimetru vychází, těsně do vodorovné desky železné a na tuto přitmelil širší (6 *cm* v průměru) válec skleněný, souosý s onou trubičkou, který do stejné výšky naplnil rovněž rtutí. Nahoře byl válec uzavřen příklopem, kterým procházejí tři trubice, dvě k přivádění a jedna k odvádění 100stupňové vodní páry, kterou se nahoře topí. Dole jest kalorimetr i spodní část oné železné desky kryta ledem. Následkem teplotního rozdílu 100° a 0° na hořejším a dolejším konci sloupce rtuťového vzniká tepelný proud; ten však se pozoruje nikoli v celém průřezu rtuťového sloupce, nýbrž jen v centrální jeho úzké části *AB*, která, jsouc chráněna velkým množstvím okolní rtuti, jež jest v přímé blízkosti stejně temperována, nemá žádných ztrát tepelných vedením vnějším. V tom jest jádro celé methody, která se proto zove methodou ochranného válce. Následkem toho ustálí se uvnitř sloupečku *AB proud*



Obr. 164.
Jak měřil Berget vodivost rtuti methodou ochranného válce.

*) *Alphons Berget* * 1860, r. 1889 praeparátor u prof. Lippmanna, od r. 1899 přednáší na Sorbonně geofysiku a meteorologii. Pojednání má název »Conductibilité therm. du *Hg* et de quelques métaux«, C. R. 105, 1887, 106 a 107, 1888; Journ. d. phys. 7, 1888.

tepelný stejnoměrný, při kterém každým průřezem s prochází za každou jednotku časovou stejné množství tepla, dané výrazem (§ 151.)

$$Q = ks \frac{t_2 - t_1}{d},$$

kdež značí $\frac{t_2 - t_1}{d}$ temperaturní spád mezi dvěma místy tohoto sloupce v odlehlosti d.

Množství tepla Q určí se kalorimetrem ledovým. Jedná se tedy ještě o měření teplot t_1, t_2, nebo vlastně jen rozdílu $t_2 - t_1$ těchto teplot. Také tuto úlohu řeší Berget důmyslně. Do přístroje jsou zasazeny železné drátky 1, 2, 3, 4, dobře isolované a jenom v ose sloupečku AB isolace zbavené. Každé dva drátky, jichž odlehlost d lze snadno měřiti, tvoří se rtutí thermoelektrický článek, dle jehož rozdílu potenciálního lze rozdíl temperaturní počítati.

Pokus ukázal, že tepelný spád $\frac{t_2 - t_1}{d}$ nebyl zcela konstantní. Z toho soudil Berget, že k není konstantní, nýbrž s teplotou měnlivé, dle vztahu lineárního

$$k = k_0 (1 + \alpha t).$$

Koefficient α vyšel negativní; dle toho ubývá vodivosti tepelné s teplotou, jak tomu také jest při vodivosti elektrické.

Číselně obdržel, pro střední teplotu 50°,

$$k = 0{\cdot}02015,$$
$$\alpha = -0{\cdot}001267.$$

Berget užíval své methody též pro kovy pevné, jako měď, zinek, mosaz, železo, cín, olovo a antimon, při čemž válec příslušného kovu, chráněn jsa větším válcem téhož kovu, spočíval dolejší plochou přímo na ledu; množství tepla Q bylo stanoveno z množství rozpuštěného ledu. Vedle toho určil Berget pro týž materiál též vodivost elektrickou. Proporcionalita obou vodivostí osvědčila se velmi dobře.

Kritickou studii o sloupcové methodě pro stanovení vodivosti tepelné kapalin provedl *Wachsmuth* *). Jednalo se o to, zjistiti, *zdali* při zahřívání kapalin shora a postupu tepla směrem dolů

---

*) *Richard Wachsmuth*, Untersuchungen auf dem Gebiete der inneren Wärmeleitung, Wied. Ann. 48, pag. 158, 1893. Práce provedena v Lipsku v laboratoři prof. G. Wiedemanna jako dissertace 1892.

jest konvekce úplně vyloučena čili nic. K cíli tomu zbarvil kapaliny látkami thermoskopickými, jež zahřátím barvu mění. Takovou látkou jest na př. chlorid železitý, který jest ve velmi slabém roztoku jasně žlutým, ale při ca. 80° se stává tmavohnědým. Podobně fenolfthalein, který, přidá-li se malinko ammoniaku, šarlachově červená, ale při 65° bledne, anebo cyanin, který naopak, přidá-li se něco málo kyseliny solné, se odbarví, ale teplem zase zabarvuje, anebo slabý modrý roztok škrobu jodového, který se zahřátím odbarvuje. Wachsmuth užíval v principu stejného uspořádání jako Despretz, ale zahříval shora parou. Dle zbarvení bylo pozorovati, že s počátku vrstvy vodorovné stejně temperované pokračovaly do hloubky pravidelně, ale průběhem hodiny vznikaly v postupu rušivé *nepravidelnosti, vířivé pohyby*, které studoval v détailech, a ze kterých vycházelo, že methoda tak zvaná sloupcová, i když se zahřívá shora, není prosta těch chyb, které vznikají z konvekčních vírů a proudění v kapalině, tak že přesných výsledků od methody té očekávati nelze. Přece však možno souditi, že v uspořádání Bergetově tento zdroj chyb jest značně umenšen jednak proto, že průřez jest malý, a ještě více, že prohřátí jest rovnoměrné.

§ 160. Pokračování. Methody lamellové.

Závady, jež jsme vytkli při methodě sloupcové, odstraňuje *methoda* tak zvaná *lamellová* *). Studuje totiž přechod tepla jenom *tenkou vrstvou* kapaliny, obsažené mezi deskami kovovými, mezi nimiž se kapalina udržuje bez vnějšího omezení, pouhou kapillaritou. Tím odpadává proudění v kapalině a odpadává vedení tepla stěnami omezujícími.

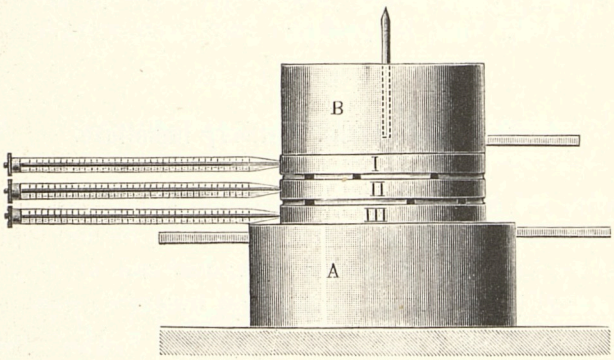
Methodu udal *F. Guthrie* (1869) sestrojiv přístroj, který nazval *diathermometr*. Skládal se ze dvou stejných dutých kuželů mosazných, jichž rovinné základní plochy byly platinové. Kužel hořejší byl vytápěn vodní parou. Kužel dolejší byl spojen s manometrem a tvořil s ním teploměr vzduchový. Obě základní plochy byly postaveny vodorovně v malé odlehlosti proti sobě. Mezi nimi byla buď vrstva vzduchová nebo vrstva nějaké ka-

*) Lamella jest deminutivum od lamna (tedy vlastně lamnella), což jest zase stažená forma místo lamina a znamená tenký lístek, tenkou desku, dřevěnou neb kovovou.

paliny. Bylo pak pozorováno, jak indikoval manometr průchod tepla od hořejška skrze tyto vrstvy k teploměru vzduchovému (odtud název dia-thermometr). F. Guthrie konal pozorování srovnávací a nalezl na př., že voda mezi kapalinami vyznačuje se vodivostí dobrou, a zase, že vodní roztoky solné vedou lépe než voda.

V novější době byla methoda lamellová v mnohých směrech zdokonalena, hlavně za tím účelem, aby bylo možno konati pozorování absolutní. *H. F. Weber* *) užíval kulatých silných desk měděných; deska dolejší spočívala na ledu a byla udržována na konstantní teplotě nullové; deska hořejší byla tenkými vložkami skleněnými od dolejší oddálena a do prostoru tak vzniklého byly vkládány různé kapaliny. Teplota hořejší desky byla zkoumána thermoelektricky.

Christiansen **) upravil (1881) methodu velice přehledně, zejména pro pozorování relativní, ve způsobu, který znázorňuje obr. 165. Užíval tří horizontálně postavených desk měděných



Obr. 165.

Jak zkoumal Christiansen vodivost kapalin methodou lamellovou.

I, II, III, od sebe vložkami skleněnými oddělených, 0·9 *cm* silných a 26·3 *cm* v průměru. Nahoře a dole byly s deskami III a I v kontaktu měděné duté nádoby *A*, *B*, dolejší na studenou,

---

*) *Heinrich Friedrich Weber*, * 1843, od r. 1875 v Curychu professorem theor. a techn. fysiky a ředitelem fysik. ústavu, který za jeho řízení byl zbudován. První práce pocházejí z roku 1880, další z roku 1885. Vyšetřoval přes 50 kapalin.

**) *Christian Christiansen*, * 1843, docent a od roku 1886 professor fysiky na universitě v Kodani.

hořejší na teplou vodu. Teploty t_1, t_2, t_3 desk I, II, III byly měřeny vhodnými do desk zasazenými teploměry. Mezi deskami byly vrstvy kapalné o tloušťce d_1 a d_2 a vodivosti k_1 a k_2. Ve stavu ustáleném byl proud tepelný určen výrazy

$$k_1 \frac{t_1 - t_2}{d_1} = k_2 \frac{t_2 - t_3}{d_2},$$

odkud bylo lze poměr $k_2 : k_1$ snadno stanoviti.

V relaci této nehledí se k vodivosti vnější. Lze však vzhledem k této odvoditi též korrekční relaci přesnější, kteréž zde neuvádíme, poněvadž se tu již jedná o détail.

Dle této methody pracovali četní badatelé, jako *Stankewitsch*, *Henneberg*, *Jäger* a j. s malými modifikacemi. Teploty t_1, t_2, t_3 určoval na př. *Jäger* thermoelektricky.

Methodu zvláštní udal (1885) *Graetz* *). Kapalina teploty t_1 proudí za konstantního tlaku kapillárními trubičkami kovovými (z mosazi nebo z platiny), jichž vnější plášť je udržován na konstantní teplotě t_0. Určuje se teplota u, a množství G kapaliny vytékající. Autor udává v práci své dosti složitou theorii celého zjevu a vzorce, dle nichž lze absolutní vodivost k počítati. Ukazuje se, že s teplotou vodivost stoupá; koefficient nebylo však lze přesně určovati vzhledem k malým rozdílům temperaturním.

§ 161. Výsledky.

Číselný materiál o vodivosti tepelné kapalin jest již dosti rozsáhlý, ač dosud málo soustavný a úplný. Výsledky různých pozorovatelů se často od sebe liší dosti značně, čemuž při nesnadnosti úkolu, o který se jedná, nelze se diviti. V následující tabulce jest podán výběr výsledků, při čemž přihlíženo hlavně ke kapalinám ve fysice častěji užívaným. Účinek teploty vystupuje zřídka spolehlivě; lépe účinek koncentrace, kteráž u roztoků a kyselin jest specifickou hmotou S vyznačena.

*) *Leo Graetz*, * 1856, professor fysiky na universitě v Mnichově. Práce vyšla ve Wied. Ann. d. Ph. 18, pag. 79, 1883 a 25, 337, 1885.

Tepelná vodivost k $\frac{g}{cm \,.\, sec}$ některých kapalin.

Kapalina	t	k	Poznamenání
Voda	0	0·00120	H. F. Weber
	9 . . . 15	136	„
	23·7	143	„
	30	158	Graetz
	40·8	156	Lundquist
Glycerin	13	0·000620	Graetz
	9 . . . 15	670	H. F. Weber
	9 . . . 15	673	Winkelmann
	23	656	R. Weber
Sirouhlík	13	0·000267	Graetz
	9 . . . 15	343	H. F. Weber
	9 . . . 15	595	Winkelmann
	15·5	537	Chree
Petroleum	13	0·000353	Graetz
	23	382	R. Weber
Benzin	9 . . . 15	0·000333	H. F. Weber
Anilin	9 . . . 15	0·000408	H. F. Weber
Aether	13	0·000378	Graetz
„	9 . . . 15	0·000303	H. F. Weber
Methylalkohol . .	9 . . . 15	0·000495	H. F. Weber
	18	577	Chree
	25	480	Lees
Aethylalkohol . .	9 . . . 15	0·000423	H. F. Weber
	17	504	Graetz
	25	430	Lees
Benzol	9 . . . 15	0·000333	H. F. Weber
Toluol	9 . . . 15	0·000307	H. F. Weber
Olej terpentinový	13	0·000325	Graetz
	9 . . . 15	260	H. F. Weber
	18	315	Chree
Olej olivový . . .	4	0·000395	Wachsmuth
	9 . . . 15	329	H. F. Weber

Tepelná vodivost k $\frac{g}{cm \cdot sec}$ některých roztoků solných a kyselin o specifické hmotě S.

Roztok	t	S	k	Poznamenání
$NaCl$	4	1·178	0·00116	H. F. Weber
	13	1·151	112	Graetz
	44	1·178	149	Lundquist
KCl	—	1·187	0·00112	Winkelmann
$KClO_3$	13	1·026	0·00115	Graetz
$CuSO_4$	—	1·160	0·00118	H. F. Weber
$ZnSo_4$	40	1·237	0·00164	Lundquist
	40	1·252	158	„
	40	1·382	158	„
	—	1·134	118	„
	9 . . . 15	1·272	0·00116	H. F. Weber
	—	1·362	135	„
H_2SO_4	40	1·128	0·0156	Lundquist
	40	1·207	145	„
	40	1·372	126	„
	9 . . . 15	1·832	0·000765	H. F. Weber

Různosti, jakéž shledáváme při tepelné vodivosti kapalin, vyniknou ještě lépe, když místo vodivosti absolutní sestavíme *vodivosti relativní*. Tyto vztahují se zde vždy na *vodu*, jejíž vodivost se klade = 100. Jinými slovy, vyjadřujeme vodivost kapalin v procentech vodivosti vody. Následující tabulka obsahuje ve výběru některá číselná data.

U těles pevných vztahuje se *vodivost relativní* na *stříbro*, jehož vodivost se klade = 100. Poněvadž však absolutní vodivost stříbra jest téměř = 1, nebylo třeba zvláštní tabulku pro vodivost relativní sestavovati, ježto vodivost absolutní udává následkem této *číselné shody* zároveň vodivost relativní ve zlomku, který lze snadno dle procent interpretovati.

Relativní tepelná vodivost r některých kapalin, vztahovaná na vodivost vody = **100**.

	%	r	Poznamenání
HCl	12·5	87·0	G. Jäger
	25	79·4	„
	38	72·6	„
H_2SO_4	30	85·8	„
	60	72·2	„
	90	58·4	„
$NaCl$	12·5	96·8	„
	25	93·9	„
	33·3	173·7	Winkelmann
KCl	20	92·0	G. Jäger
	20	124·2	Winkelmann
KJ	(20)	86·8	G. Jäger
	(40)	77·8	„
	(60)	65·1	„
$NaNO_3$	20	94·9	„
	22	94·1	„
	40	92·7	„
	44	90·4	„
KNO_3	10	97·2	„
	20	92·2	„
Na_2SO_4	10	99·8	„
K_2SO_4	10	99·3	„
$CuSO_4$	18	95·1	„
$ZnSO_4$	16	95·3	„
	32	91·5	„
$MgSO_4$	22	97·5	„
Na_2CO_3	10	96·8	„
K_2CO_3	26	94·7	„
Aethylalkohol	10	91·0	Henneberg
	20	81·4	„
	30	73·1	„
	40	64·6	„
	50	54·6	„
	60	47·6	„

	%	r	Poznamenání
Aethylalkohol	70	41·7	Henneberg
	80	37·5	„
	90	32·1	„
	absol.	30·1	„
Methylalkohol	absol.	27·3	De Heen
Aether	„	32·6	H. F. Weber
Benzol	„	26·8	„
	„	19·1	De Heen
Chloroform	„	29·6	H. F. Weber
Sirouhlík	„	33·6	„
Glycerin	„	59·9	Christiansen
Olej olivový	„	32·1	„
Olej citronový	„	32·1	„
Xylol	„	17·14	De Heen
Cymol	„	15·93	„

Z tabulky poznáváme, že voda jest mezi kapalinami vodičem velmi dobrým; její vodivost zlepší se ještě rozpuštěním některých solí*). Alkohol methylnatý i aethylnatý, aether, benzol, sirouhlík a j. jsou vesměs vodiči daleko špatnější, nejvíce pak xylol, cymol a j., jež lze jaksi za kapalné isolátory tepelné pokládati.

Ve směsi dvou kapalin o složení $x\%$ a $y\%$ $(x + y = 1)$ není tepelná vodivost vlastností additivní. Vzorec

$$k = xk_1 + yk_2,$$

dle něhož by dle poměrného zastoupení možno bylo k počítati, se neosvědčuje. U některých kapalin se lépe osvědčoval vzorec

$$k^n = xk_1^n + yk_2^n,$$

kdež n pro každé dvě komponenty jest jiné a musí býti určeno.

Zajímavá jest otázka, zdali při tavení nějaké látky, t. j. při přechodu ze skupenství pevného v kapalné, vodivost se nemění, anebo zdali nastává náhlá změna. *C. Barus* zkoumal

*) Zdali tou měrou, jak Winkelmann nalezl, není ještě dosti zabezpečeno; srovnání jeho čísel s čísly, která Jäger obdržel, poukazovalo by ke změnám menším.

(1892) v tomto smyslu thymol, který se taví při 13°, a nalezl náhlý vzrůst vodivosti o 13% té vodivosti, kterou má látka pevná. *Ch. H. Lees* zkoumal (1898) fosforečňan sodnatý (střední $Na_2HPO_4 + 12H_2O$), paratoluidin a naphtylamin a nenalezl změny žádné. Co se ledu týče, soudí *E. v. Aubel*, že voda, mrznouc v led, stává se vodičem lepším.

Vedení a proudění tepla v plynech.

§ 162. Význam úkolu.

Jednajíce o tepelné vodivosti kapalin, seznali jsme obtíže, jež stanovení této vodivosti činí nesnadným. Tyto obtíže stupňují se u plynů měrou ještě daleko větší. Plyny mají obsah tepelný malý; rušivý účinek pevných stěn plyn uzavírajících, teploměrů do plynu vložených a pod. jest tudíž poměrně velmi značný. U plynů proudění, jakož i tepelné záření přichází k platnosti ještě více než u kapalin a dlužno tudíž k němu přihlížeti s velkou kritičností. Přes tyto obtíže bylo záhy k tomu pracováno, aby se tepelná vodivost plynů absolutně určila, a to vzhledem k významu, jaký má pro dynamickou theorii tepla. Tato vykládá rozpínavost plynů jako effekt působený naražením molekul, kteréž jsou v živém progressivním pohybu přímočarém. Výměnou různých rychlostí, jimiž se molekuly v různých vrstvách plynů pohybují, vysvětluje theorie vnitřní tření u plynů. V dalším postupu vykládá theorie diffusi a vodivost tepelnou a dovede dle určitých základních předpokladů též kvantitativně napřed vodivost tepelnou plynů, jakož i její vztahy k teplotě vyložiti. Dle toho byla situace u plynů jiná než u kapalin a těles pevných. Theorie byla proti praxi napřed, theorie dovedla vodivost již dříve vypočísti, než byla skutečně určena pokusem. Ale právě proto nabylo pokusné určení vodivosti významu tím důležitějšího; stalo se kontrolou nebo zkouškou o správnosti theorie a jejích některých předpokladů základních.

K objasnění toho, co zde všeobecně řečeno, buďtež uvedeny některé theoretické vztahy sem náležející.

Vodivost tepelnou k přivádí theorie v jednoduchou souvislost s teplem specifickým C_v při konstantním objemu a s koefficientem vnitřního tření η, a to dle zákona přímé úměr-

nosti. Jest tedy

$$k = \varepsilon \eta C_v.$$

Konstanta úměrnosti ε vychází však theoreticky *číselně různě*, dle oněch základních předpokladů, od nichž jednotliví badatelé v tomto oboru theoretické fysiky vyšli. Tak nalézá

Clausius	$\varepsilon = 1{\cdot}25$,
Maxwell	$\varepsilon = 1{\cdot}5$,
„	$\varepsilon = 2{\cdot}5$,
O. E. Meyer	$\varepsilon = 1{\cdot}6$.

Na příkladu Maxwellově, jenž dle různých předpokladů vypočítal pro ε dvě velmi se různící číselné hodnoty, jest nejlépe viděti, jak pokus má rozhodčí význam o větší neb menší správnosti oněch předpokladů, kteréž vykládá fysika theoretická.

Jiná otázka týče se účinku teploty. Předpokládejme, že teplo specifické C_v jest na teplotě nezávislé. Pro teplotu nullovou a obyčejnou obdržíme tedy vztahy

$$k_0 = \varepsilon \eta_0 C_v,$$
$$k = \varepsilon \eta C_v,$$

tudíž

$$\frac{k}{k_0} = \frac{\eta}{\eta_0}.$$

Mění se tudíž teplotou vodivost právě tak jako vnitřní tření. Připustíme-li dle jiných analogií, prozatím čistě empiricky, závislost lineární, dle vztahu

$$\eta = \eta_0 (1 + \beta t),$$

pak jest též

$$k = k_0 (1 + \beta t).$$

Theorie Clausiova přichází k výsledku, že vnitřní tření jest úměrno druhé odmocnině z absolutní teploty; naproti tomu theorie Maxwellova, že jest úměrno absolutní teplotě samé.

Měli bychom tedy dle Clausia

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{T_0}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{\gamma} + t}{\frac{1}{\gamma}}} = \sqrt{1 + \gamma t},$$

anebo, když rozvineme v řadu,

$$\sqrt{1 + \gamma t} = (1 + \gamma t)^{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{1}{2}\gamma t - \ldots$$

Vyšší mocnosti, od $\gamma^2 t^2$ počínajíc, smíme zanedbávati, vzhledem k tomu, že $\gamma = 0{\cdot}00367$ jest číslo malé. Pak tedy jest

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \frac{1}{2}\gamma t,$$

tudíž také

$$\frac{k}{k_0} = 1 + \frac{1}{2}\gamma t,$$

a tedy

$$\beta = \frac{1}{2}\gamma,$$

$$\beta = 0{\cdot}00183.$$

Naproti tomu dle Maxwella

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{T}{T_0} = \frac{\frac{1}{\gamma} + t}{\frac{1}{\gamma}}$$

čili

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \gamma t,$$

tudíž také

$$\frac{k}{k_0} = 1 + \gamma t,$$

tedy

$$\beta = \gamma,$$
$$\beta = 0{\cdot}00367.$$

Také zde má pokus rozhodnouti mezi těmito dvěma hodnotami

$$\beta = 0{\cdot}00183 \quad \text{nebo} \quad \beta = 0{\cdot}00367$$

a dle toho též mezi oněmi předpoklady, z nichž tyto hodnoty byly odvozeny.

Tepelná vodivost plynů jest velmi skrovná. Měli jsme v okrouhlých číslech

pro stříbro $k = 1$,
pro vodu $k = 0{\cdot}0013$.

Oproti těmto číslům máme

pro vzduch $k = 0{\cdot}00005$.

Jest tedy vzduch vodičem 26kráte horším než voda, 20.000kráte horším než stříbro. Ale mezi plyny jednotlivými

jsou zase rozdíly značné, daleko značnější, než mezi jednotlivými kapalinami. Tak jest na př.

pro kysličník uhličitý $k = 0{\cdot}00003$,
pro vodík $k = 0{\cdot}00040$.

Jest tudíž vodík 13kráte vodivějším než kysličník uhličitý.

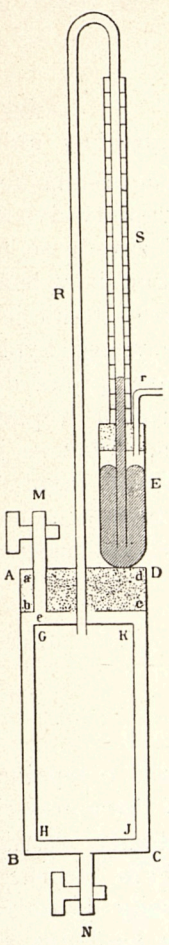
Rozdíly tyto lze pěkně znázorniti pokusem přednáškovým. Ve dvou tubulovaných baňkách jsou za sebou zapiaty dvě stejné platinové spirály, drátu $^1/_4$ *mm* silného. Těmi zavede se proud elektrický tak silný, aby se rozežhavily. Pokud je v baňkách vzduch, rozežhaví se obě spirály stejně. Naproti tomu jeví se ihned veliká různost, když do jedné baňky se vpustí kysličník uhličitý, do druhé vodík. Podobně, když vedeme proud dvěma žárovkami, úplně stejnými a za sebou do proudu vepiatými. Jsou-li obě evakuované, září stejným žárem. Když se jedna z nich nahradí jinou zcela stejnou, ale vodíkem naplněnou, září tato daleko slaběji, ale za to stěny její teplem nejen vyzařovaným, nýbrž též vedeným se značně zahřívají, ačkoli žár vlákna uhelného jest malý.

§ 163. **Methody pozorovací.**

První, jenž konal (1861) pokusy srovnávací o tepelné vodivosti plynů, byl *Magnus* *). Jeho methoda byla thermometrická. Při prvém uspořádání pokusném zasahal teploměr vertikálně do malé válcovité skleněné nádobky, kterou bylo lze různými plyny naplniti. Nádobka se vnořila do vařící vody. Pozorováno bylo, jak stoupal teploměr, když byla nádobka naplněna vzduchem, nebo vodíkem, nebo ammoniakem, anebo kysličníkem uhličitým. Při druhém uspořádání pokusném byl teploměr zasazen do nádobky asi uprostřed a to horizontálně, celá nádobka byla v lázni vodní 15°, a jen její hořejší basis byla udržována na teplotě 100° horkou vodou, jež se nalézala v nádobce jiné k prvé nahoře přitavené. Před přímým zářením tepla byl teploměr chráněn stinítkem.

*) *Heinrich Gustav Magnus* (1802—1870), professor fysiky a technologie na universitě Berlínské. Příslušné pojednání má název: Wärmeleitung in Gasen, a vyšlo v Pogg. Ann. d. Ph. 112, 1861, a také v jiných vědeckých časopisech.

Přesnější pokusy nejen o relativní, nýbrž též o absolutní vodivosti plynů konal *J. Stefan* *), a to v roce 1872 o absolutní vodivosti vzduchu, později pak, v roce 1875, též jiných plynů.



Obr. 166.
Přístroj, jímž Stefan zkoumal tepelnou vodivost plynů.

Jeho přístroj v definitivní úpravě jest znázorněn v obr. 166. Měděný válec *ABCD*, dole kohoutem *N* (k přivádění plynů) opatřený, má nahoře zabroušenou měděnou misku *abcd*, která je korkem vyplněna a kterou lze z válce vyzvednouti. Korkem prochází jednak druhý kohout *M* (k odvádění plynů), jednak trubice skleněná *R*, přitmelená k druhému měděnému válci *GHJK*, který jest vzduchotěsně uzavřen. Tento druhý válec vloží se na trubici *R* onou zabroušenou miskou do válce prvého; jest tak vyměřen, aby mezi oběma, na plášti i na plochách základních, vznikla vrstva plynová všude stejné tloušťky. Vnitřní válec byl teploměrnou nádobou teploměru plynového. Stefan užíval zprvu vzduchu, později však vodíku za látku teploměrnou. Aby se mohlo měřiti napětí plynu, byla trubice *R* nahoře zpět ohnuta a zasahovala do rtuti, jež byla nalita do zkumavky *E*. Trubičkou *r* bylo lze rtuti přilévati nebo odlévati. Jak patrno, byl teploměr zařízen na ochlazování, při čemž napětí plynů se umenšovalo a rtuť ze zkumavky v trubici *R* vystupovala. Změny napětí, vyjádřené sloupcem rtuťovým, bylo lze na stupnici *S* měřiti.

Při pokusu zachováván byl tento postup. Prostor mezi vnitřním a vnějším válcem

---

*) *Josef Stefan* (1835—1893), narozen v Korutanech (ve Sv. Petru u Celovce), od r. 1863 professor fysiky na universitě Vídeňské, kdež se též svého času (1858) habilitoval, vynikající theoretik a neméně experimentátor. Příslušné práce vyšly ve Zprávách akademie Vídeňské, ročník 1872, pag. 45 (Untersuchungen über die Wärmeleitung in Gasen) a ročník 1875, pag. 69 (Relative Bestimmung der Wärmeleitungsvermögen verschiedener Gase). Z tohoto druhého pojednání jest vyňat obrazec v textu reprodukovaný. Třetí pojednání vyšlo v ročníku 1876, pag. 438.

naplnil se plynem, jehož vodivost se měla zkoumati. Na to se nechal přístroj nejméně dvě hodiny státi, aby plyn v něm přišel v klid a zároveň aby teplota se ustálila. Potom se celý přístroj vložil do sněhu (s vodou smíšeného) a pozorovalo se na onom teploměru vzduchovém, jak ochlazování časově pokračuje.

Úprava přístroje upomíná poněkud na diathermometr, kterým pozoroval *Guthrie*, jak dříve (§ 160) již bylo vyloženo. Na místě kuželů, základními plochami k sobě přistavených, aby mezi nimi vznikla vrstva (lamella) vzduchová (nebo i kapalná), jsou zde válce do sebe tak vložené, že mezi nimi vzniká též vrstva vzduchová anebo vrstva plynu jiného. Tam se užívá za teploměr jednoho z obou kuželů, zde vnitřního válce. Stefan byl si této podobnosti zajisté vědom, což lze souditi z toho, že užívá pro svůj přístroj též pojmenování *diathermometr*.

Ubývání teploty t od počáteční t_0 s časem Θ děje se dle zákona exponenciálního

$$t = t_0 e^{-\beta\Theta}.$$

Při tom jest koefficient β dán výrazem

$$\beta = \frac{k \,.\, s}{MC \,.\, \delta},$$

kdež značí M hmotu, C specifické teplo vnitřního válce (tudíž MC jeho tepelnou kapacitu), s střední povrch obou válců, δ tloušťku vrstvy, k tepelnou vodivost příslušného plynu.

Vzorce tyto odvodíme touto úvahou: V době $d\Theta$ klesne teplota vnitřního válce o dt a tepelný jeho obsah se umenší o $MC \,.\, dt$. Toto teplo, přecházející na válec vnější, jehož teplota se udržuje na nullové, jest úměrno době $d\Theta$, rozdílu teplot $(t - 0)$, vodivosti k a povrchu s přímo, tloušťce δ vrstvy plynové nepřímo, Jest tudíž v platnosti rovnice

$$-MC\,dt = \frac{kst\,d\Theta}{\delta}$$

čili

$$dt = -\beta t\, d\Theta,$$

kdež jest

$$\beta = \frac{ks}{MC \,.\, \delta}.$$

Integrujeme-li differenciální rovnici

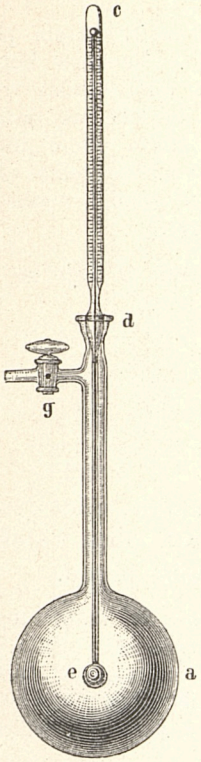
$$\frac{dt}{t} = -\beta d\Theta,$$

obdržíme

$$t = t_0 e^{-\beta\Theta},$$

kdež jest t_0 teplota počáteční při $\Theta = 0$. Pro $\Theta = \infty$ obdržíme $t = 0$, souhlasně s podmínkami pokusu.

V první své práci stanovil Stefan k pro vzduch, v druhé pro kysličník uhličitý a uhelnatý, kyslík, vodík, methan, kysličník dusnatý a aethylen.



Obr. 167.
Přístroj, kterým Kundt a Warburg zkoumali tepelnou vodivost plynů.

Relativní vodivosti, dle čísel stoupajících uspořádané, obdržel jak následuje:

pro	CO_2	$k = 0{\cdot}642$
„	N_2O	0·665
„	C_2H_4	0·752
„	CO	0·981
„	vzduch	1
„	O_2	1·018
„	CH_4	1·372
„	H_2	6·718

Absolutních hodnot k, kteréž Stefan obdržel, zde neuvádíme; vypadly poněkud velké, poněvadž nepřihlížel dostatečně k záření tepelnému. Nikoli, že by byl na záření nepamatoval — učinil i pokus k záření se vztahující, o němž na konci svého prvního pojednání mluví — ale měl za to, že účinek jeho jest téhož řádu jako jsou chyby pozorovací. Za to zjistil, že vodivost nezávisí na tlaku, tudíž že plyny zhuštěné a zředěné mají tepelnou vodivost stejnou.

Krátce před tím, nežli vyšla druhá práce Stefanova, uveřejnili *Kundt* a *Warburg**) pozorování k témuž thematu se vztahující. Přístroj, jehož užívali, jest znázorněn v obr. 167. Plyn, který zkoumali, byl v duté skleněné kouli a, do níž byl zabroušen (nebo zataven) teploměr ec. Kohout g sloužil k tomu, aby se plyn mohl vývěvou zřediti. Koule byla zapuštěna do sněhu a bylo pozorováno, jak průběhem doby teploměr klesal. V podstatě jest tedy úprava těchto pokusů stejná jako Magnusových a také stejná jako Stefanových; místo jeho teploměru vzduchového užívali prostě rtuťového, čímž pozorování se zjednodušila.

*) Pogg. Ann. d. Ph. 156, pag. 177, 1875. *Kundt* (August) byl v té době řádným, *Warburg* (Emil) mimořádným professorem na universitě ve Strassburku.

Přes tuto stejnost byl však v jejich pozorováních pokrok methodický. Odvádění tepla od teploměru k lázni sněhové dále se nejen vedením, nýbrž též prouděním a zářením. Autorové hleděli tyto účinky isolovati. Ukázali pokusem, že *proudění* se umenšuje a *konečně přestává*, když se plyn zřeďuje *). Přímé *záření* bylo pak stanoveno tím, že se koule tak úplně *evakuovala*, jak jen možno. Když tedy podíl, který má záření, byl stanoven a když se pozorování dála při onom zředění, kdy proudění odpadá, bylo lze vypočísti vedení samotné.

V téže době provedl apparátem Stefanovým též *Winkelmann* **) řadu pozorování o vodivosti tepelné a její závislosti na teplotě.

Roku 1885 zkoušel *Schleiermacher* ***) platnost zákona Stefanova (z roku 1879), dle něhož množství tepla tělesy vyzařovaného stoupá úměrně se čtvrtou mocností jich absolutní teploty. Ve skleněné nádobce úplně evakuované byl napiat drát (platinový nebo niklový), který se proudem elektrickým rozežhavil. Jeho teplotu jest možno z veličin elektrických počítati. Množství tepla vyzářeného rovněž. Udržuje li se nádoba v lázni na konstantní teplotě a nastane-li stav rovnovážný, trvá i drát na určité teplotě, tak že pak proudem právě tolik tepla se dosazuje, kolik se vypařováním ztrácí. Základní tato myšlenka rovnováhy tepelné jest však v platnosti i tehda, když v nádobě jest plyn jakýkoli, po případě více nebo méně zředěný. Proto podnikl v roce 1888 týmž přístrojem četné pokusy o vedení tepelném plynů. Účinek proudění a vedení hleděl eliminovati stejným způsobem jako Kundt a Warburg.

V novější době konali pokusy o vedení tepelném plynů *Graetz* (1881), *Eichhorn* (1890), *Egon Müller* (1901), *Mehlis* (1902) a *Schwarze* (1903); poslední tři zkoumali zejména plyny jednoatomové argon a helium.

Vraťme se ještě k zákonům, dříve již uvedeným, dle nichž závisí vodivost tepelná k jednak na vnitřním tření

$$k = \varepsilon \eta C_v,$$

*) O této otázce jednal též theoreticky *Oberbeck*, Wied. Ann. 7, pag. 271, 1879.

**) *Adolf Winkelmann*, * 1848, jest od r. 1886 professorem fysiky na universitě Jenské. Známa jest obšírná jeho Rukověť fysiky (Handbuch der Physik), kterouž spolupůsobením četných odborníků vydává. Nyní vychází druhé vydání. V otázkách vedení tepla se týkajících účastnil se četnými pracemi.

***) *August Schleiermacher*, * 1857, professor fysiky na techn. škole v Karlsruhe. Práce o záření tepelném vyšla ve Wied. Ann. 26, pag. 287, 1885, o vedení tepelném ve Wied. Ann. 34, pag. 623, 1888.

jednak na teplotě

$$k = k_0(1 + \beta t).$$

Koefficient ε vychází dle prací nejnovějších pro jednoatomové plyny

$$\varepsilon = 2{\cdot}5,$$

pro jiné

$$\varepsilon = 1{\cdot}6.$$

Co se koefficientu β týče, vedou pozorování ve většině k hodnotě

$$\beta = \frac{1}{2}\gamma,$$

což by bylo v souhlasu s theorií Clausiovou. Zdá se však, že při nízkých teplotách (Eckerlein 1900) tento koefficient je značně větší, a že se pak blíží spíše hodnotě γ dle theorie Maxwellovy.

Bylo též zkoumáno (*Hahn* 1903), zdali paprsky Röntgenovy mají účinek na tepelné vedení plynů, jako mají účinek na elektrické vedení (ionisace); avšak výsledek byl negativní.

§ 164. Výsledky.

Z výsledků dosavadními pracemi nabytých buďtež uvedeny jen některé, zejména pro plyny nejvíce zkoumané, vzduch, vodík, kysličník uhličitý a uhelnatý, kyslík a dusík a některé jiné. Souhlas ve výsledcích pozorovatelů jednotlivých není vždy uspokojující, což souvisí s obtížemi úkolu. Tak na př. údaje pro vzduch při téže teplotě 0° pohybují se v mezích $k = 0{\cdot}000047$ až $0{\cdot}000057$. Účinek teploty jeví se nejlépe ve výsledcích, jež obdržel *P. A. Eckerlein* v době novější (1900). V mezích teplot nízkých, — 180° až 0°, vypočítal koefficienty, jak je v dalším uvádíme. Jsou positivní; tepelná vodivost plynů s teplotou se zvětšuje. Obdržel

pro vzduch	$\beta = 0{\cdot}00362,$
pro vodík	$\beta = 0{\cdot}00422,$
pro kysličník uhličitý	$\beta = 0{\cdot}00352.$

Tyto hodnoty blíží se dosti koefficientu rozpínavosti plynů $\gamma = 0{\cdot}00367$, tak že by dle toho tepelná vodivost plynů byla úměrná absolutní teplotě.

Tepelná vodivost k $\frac{g}{cm \cdot sec}$ některých plynů.

Plyn	t	k	Poznamenání
Vzduch	—	0·0000558	Stefan
	0	0492	Kundt a Warburg
	0	0568	Winkelmann
	0	0484	Grätz
	100	0573	„
	0	0562	Schleiermacher
	100	0720	„
	— 150	0215	Eckerlein
	— 59	0368	„
	0	0468	„
Vodík	0	0·0003270	Winkelmann
	0	3190	Graetz
	100	3693	„
	0	4100	Schleiermacher
	100	5228	„
	— 150	1175	Eckerlein
	— 59	2393	„
	0	3186	„
Kyslík	7 ... 8	0563	Winkelmann
Dusík	7 ... 8	0524	„
Argon	0	0389	Schwarze
Helium	0	3386	„
Kysličník uhličitý	0	0307	Winkelmann
	0	0327	Schleiermacher
	100	0506	„
	— 78·5	0255	Eckerlein
	— 50·5	0282	„
	0	0343	„
Kysličník uhelnatý	0	0·0000499	Winkelmann
	7 ... 8	0510	„
Ammoniak	0	0458	„
	100	0709	„
Páry rtuťové	203	0185	Schleiermacher

Lepší přehled podávají čísla o vodivosti relativní, kterou vztahujeme na vzduch, kladouce jeho vodivost = 100, t. j. vyjadřující vodivost plynů v procentech vodivosti vzduchu. Následující tabulka, uspořádaná dle klesající vodivosti, podává některé příklady. Vodičem nejlepším jest vodík, (helium snad ještě lepším, ač rozdíl není veliký), pak svítiplyn a methan. Ostatní plyny jeví rozdíly méně značné. Ze známějších plynů jest kysličník uhličitý příkladem vodivosti menší.

Relativní tepelná vodivost r některých plynů, vztahovaná na vodivost vzduchu = 100.

Plyn	r	Poznamenání
Vodík	710	Kundt a Warburg
„	701	Stefan
Svítiplyn	267	Plank
Methan	139	Stefan
Kyslík	102	„
Dusík	99·3	Plank
„	98	Narr
Kysličník uhelnatý	98	Stefan
Kysličník dusičitý	95	Plank
Ammoniak	92	„
Aethylen	74	Stefan
Kysličník uhličitý.	62	„
„	59	Kundt a Warburg
Methylamin	66	Häfker
Aethylamin	58	„
Propilamin	53	„
Butylamin	52	„
Amylamin	49	„

Co se *směsí plynů* týče, není ani zde vodivost vlastností additivní, podobně jako nebyla u kapalin. Otázku tuto studovala slečna *Wassiljeva* (1904) a odvodila jiné vzorce, než dle procentuálního zastoupení additivní, kteréžto vzorce jsou však značně komplikované.

§ 165. O temperaturním skoku na stykové ploše různých těles.

Kinetická theorie plynů, vykládajíc vedení tepla, dochází závěrku, že vedení toto není závislé na tlaku; je stejné pro plyny zředěné i zhuštěné. Skutečná pozorování s tímto důsledkem theorie souhlasí. Avšak malá, neočekávaná odchylka ukázala se přece. *Kundt* a *Warburg*, zkoumajíce způsobem v předešlém odstavci popsaným, jak ochlazování v plynech zředěných časově postupuje, nalezli, že tento postup až do zředění asi 1 *mm Hg* 0° je stálým, že však při dalším zředění plynu nastalo opozdování, tak, jako by odtud dále vodivost plynu se umenšovala *). Diskusse, o této otázce vedená, ukázala však, že věc souvisí s otázkou jinou, rázu všeobecného, totiž se skokem temperatury na rozhraní mezi stěnami nádoby a zředěným plynem v nádobě obsaženým.

Jak řečeno, jest otázka rázu všeobecného. Stýkají-li se dvě tělesa stejného nebo různého skupenství, na př. dva kovy nebo dvě kapaliny anebo kov a kapalina, sklo a plyn a pod. a není-li teplota ustálená, vzniká otázka, zdali změna teploty na ploše stykové se děje spojitě nebo přetržitě, t. j. zdali zde nevzniká změna náhlá, diskontinuita teploty, temperaturní skok. U těles pevných vyšetřovali otázku tu *A. Ångström* (1861) a *G. Wiedemann* (1885) a nalezli souhlasně, že při styku dokonalém není skoku žádného. U kapalin (vody a nitroglycerinu) nalezl *M. Despretz* skok 2° až 3°. *Rogovsky* (1903) napial do osy skleněné trubice drát a nechal pak trubicí prouditi vodu. Když se drát proudem oteplil, shledal v temperatuře drátu a vody rozdíl až 24°. Nebylo by nemožno, že by se zjevy uvedené mohly jinak ještě než skokem temperaturním vysvětliti. Naproti tomu jest dnes již nepochybno, že mezi plynem značně zředěným a stěnami nádoby plyn uzavírající při výměně tepelné skutečný skok temperaturní existuje. Zásluhu o theoretické i experimentální prozkoumání tohoto zjevu má *Smoluchowski* **). Jeho měření opakoval *Gehrke* (1900) a obdržel výsledky souhlasné.

*) Při *nejzazším* zředění, ale teprve při tomto, musí ovšem vodivost se umenšovati, poněvadž vakuum jest tepelný isolátor. Na tom se zakládá isolační mohutnost nádob Dewarových pro uchovávání zkapalněných plynů.

**) *Maryan rytíř Smoluchowski* (* 1872,) vynikající fysik polský, studoval na universitě ve Vídni, v Paříži, v Glasgowě a v Berlíně, habilitoval se r. 1898 ve Vídni, načež r. 1899 byla jeho habilitace uznána též pro universitu Lvovskou. Zde stal se r. 1900 mimořádným a r. 1903 řádným professorem fysiky theoretické. Příslušné pojednání o skoku temperaturním při vodivosti plynů uveřejnil ve Zprávách akad. Vídeňské 107, pag. 304, 1898 a 108, pag. 5, 1899.

Postoupíme-li ve směru normály k ploše stykové o dn, změní se teplota o dt. Differenciální poměr $\frac{dt}{dn}$ značí rychlost, s jakou teplota se mění. Při nenáhlém přechodu jest tato rychlost nekonečně malá. Existuje-li skok temperaturní $= \vartheta$, jest ona rychlost tomuto skoku úměrnou, t. j. má tu platnost rovnice

$$\gamma \frac{dt}{dn} = \vartheta.$$

Konstanta γ značí pak tloušťku dn vrstvy, v níž skok ϑ nastane. Značí-li L tak zvanou střední délku volné molekulové dráhy, t. j. délku, podél níž se molekula pohybuje než narazí na jinou, jest

$$\gamma = cL.$$

Tato délka L jest tím větší, čím je napětí p ($cm\ Hg\ 0^0$) plynů menší, a stává se značnější u plynů velice zředěných. *Smoluchowski* nalezl

$$\text{pro vzduch} \quad \gamma = 1{\cdot}70\ L = 0{\cdot}0000171\ \frac{76}{p}\ cm,$$

$$\text{pro vodík} \quad \gamma = 6{\cdot}96\ L = 0{\cdot}000129\ \frac{76}{p}\ cm.$$

Gehrke nalezl čísla poněkud větší:

$$\text{pro vzduch} \quad \gamma = 1{\cdot}83\ L = 0{\cdot}0000184\ \frac{76}{p}\ cm,$$

$$\text{pro vodík} \quad \gamma = 7{\cdot}70\ L = 0{\cdot}000143\ \frac{76}{p}\ cm,$$

což jest vzhledem k jemnosti celého zjevu shoda velmi dobrá. *Smoluchowski* řešil problém též theoreticky a ukázal kriticky, že i v resultátech mnohých dřívějších pozorovatelů, kteří vedení tepelné u plynů studovali (Winkelmann, Kundt a Warburg, Brush, Schleiermacher), lze skok temperaturní dokázati.

VIII.

Záření tepla.

§ 166. Skizza historická.

Ve výkladech o vedení tepelném bylo již naznačeno, že tento způsob, jak teplo se šíří, není jediným. Zkušenost denní poučuje nás o jiném ještě a daleko vydatnějším způsobu, který pro veškerý život v přírodě má význam dalekosáhlý. Jest to *záření* tepla čili *radiace* tepelná*). Přečetné úkazy přírodní sem příslušné byly pozorovány a poznány v dobách pradávných. Také některé pokusy, jimiž i dnes záření tepelné objasňujeme, byly známy již ve starém věku. Není také pochybnosti, že příbuznost a souvislost záření tepelného se světelným byla záhy postihnuta. S tím souvisí, že i vysvětlení theoretické prodělalo stejný rozvoj u záření tepelného jako u světelného. Theorie emanační předcházela i zde theorii undulační. Jakousi fasí přechodní byl názor, že aetherové vlny tepelné existují vedle světelných. Dlouhého trvání však názor tento neměl; vždy více utvrzovalo se přesvědčení, že záření tepelné a světelné jsou úkazy fysikálně identické.

Pravili jsme, že o základních úkazech záření tepelného poučuje denní zkušenost. Slunce svítí, ale také hřeje; obé přestává najednou, když mrak slunce zastře; jakmile slunce z mraku vyjde, ihned oba účinky se dostavují. Mrak jest od nás velmi vzdálen; jeho stínící účinek pozorujeme však okamžitě. Slunce jest daleko více od nás vzdáleno; ale i zde, jakmile nad obzor vyjde, ihned cítíme teplo, jež paprsky sluneční

*) Z latinského *radiare* zářiti, původně ovšem ve smyslu záření světelného (astra, sidera) a jemu podobného (o lesku, aurum, arma a j.). Názvu toho užil ponejprv švédský chemik *Karel Vilém Scheele* (1778) ve svém spise »O světle a ohni«.

nám přinášejí. Již v této ohromné rychlosti rozeznává se záření tepelné podstatně od vedení tepla, kteréž postupuje velice zvolna. Ale v jiné věci jest rozdíl neméně podstatný. Při vedení tepla prohřívá se vrstva za vrstvou, není možno, aby některá byla přeskočena. Avšak za mrazivého dne vzduch, kterým paprsky sluneční se šíří, zůstává chladným a přece teplo paprsků těch cítíme. Záření vzduchem prochází bez účinku a teprve tělem naším se jakožto tepelné vnímá. Naopak za dnů horkých chráníme se před tímto zářením stinítky, jimiž se zadržuje. Podobné zkušenosti činíme u jiných zdrojů svítících i zároveň hřejících. Cítíme blízkost ohně ve výhni, cítíme žár obloukové lampy a j. Ale též bez současného záření světelného může účinkovati záření tepelné. Cítíme hřející účinek kamen, když v nich bylo zatopeno, i když vzduch kamna obklopující jest ještě chladným; je-li nám účinek ten na obtíž, chráníme se před ním vhodnými stinítky. Jako jsou tedy tělesa průhledná a neprůhledná, tak máme též tělesa průteplivá a neprůteplivá.

Účinek zrcadel dutých, zápalných, byl znám již ve starověku. Sem náleží legenda o Archimedovi, který prý velkými zrcadly, soustřeďujícími světlo i teplo sluneční, zapálil loďstvo Římanů. V Italii byl již před založením Říma rozšířen kultus Vesty, při němž byl udržován svatý oheň. Když uhasl, směl býti, jak Plutarch vypravuje, opět zanícen jenom ohněm nejčistším, totiž žárem slunce. K tomu sloužily duté kovové misky*), jichž bylo užíváno jako dutých zrcadel.

Pokusy o teple zářivém za účely vědeckými konané začínají teprve ve století 17. Žáci Galileovi, členové „akademie pokusu“, zkoušeli zrcadly soustřediti chlad, vycházející od vzdáleného velkého, 500 liber těžkého ledového balvanu. Pokus jest jako první tohoto druhu historicky důležitý.

Mezi experimentátory 18. století vyniká *Lambert***). Užíval dvou souosých dutých zrcadel. Do ohniska jednoho vkládal dutou železnou kouli, do níž nalil horké vody, v ohnisku druhého pozoroval stoupání teploměru, jehož nádobka byla sazemi začerněna, věděl tedy již, že černý nátěr má na vnímání paprsků tepelných účinek příznivý. Pokusné úpravy Lambertovy užíval též *Pictet****). Dal zrcadla do odlehlosti až i přes 20 metrů.

*) Miska taková se nazývala scaphium, τὸ σκάφιον. Plutarch Num. 9.

**) *Jan Jindřich Lambert* (1728—1777); viz pag. 437.

***) *Marc Auguste Pictet* (1752—1825), professor a posledně ředitel hvězdárny v Ženevě.

Do ohniska jednoho položil zahřátou železnou kouli, na začerněném teploměru v druhém ohnisku pozoroval stoupání teploty. Pak vyměnil onu kouli za nádobku s mrazivou směsí, a pozoroval na teploměru klesání teploty. Správně usoudil, že v tomto případě teploměr vyzařuje teplo oproti mrazivé směsi. Jest pravděpodobno, že dle pokusu tohoto, který upomíná na onen pokus žáků Galileových, a dle jeho výkladu vytvořil *Prevost* *) svůj názor o tepelné rovnováze (équilibre mobile) mezi dvěma tělesy teplo vyzařujícími, která nastává, když každé těleso tolik tepla od druhého přijímá, kolik samo vydává, jak obrazně praví, „jako jezero, do něhož tolik vody prší, kolik se vypaří". O podstatě tepla vyzařovaného tvoří sobě v souhlasu s emanační theorií světla též jakousi theorii emissní; domnívá se, že tělesa vyzařují částečky látky tepelné, kteréž velikou rychlostí letí prostorem a jinými tělesy jsou odráženy anebo vnímány.

Pokusy o lomu paprsků tepelných konal *Tschirnhausen* **) a to, dle záliby své, ve velikém slohu. Podal o nich zprávu v pojednání: Effets des verres brûlants de trois ou quatre pieds de diamètre, Paris 1699. Velikými těmito čočkami, v průměru přes 100 *cm*, soustředil světlo i teplo sluneční a dosáhl výsledků překvapujících. Voda se vařila, kovy (olovo, ba i železo) se tavily, dřevo pod vodou zuhelnatělo; kovy do uhlí vložené se proměnily v páry; černé uhlí jevilo ohromnou vnímavost pro teplo vyzařované. Také *Pictet* hleděl čočkou soustřediti paprsky tepelné, kteréž vycházely z nádoby s vařící se vodou, tedy paprsky tmavé. Pokus se nezdařil (následkem absorpce), což ho vedlo ke klamnému domnění, že isolátory tepla (sklo) jsou též pro zářené teplo neprostupnými, tak že by dle toho čočkou kovovou koncentrace paprsků se nejlépe zdařila.

Na prahu nové doby stojí znamenitý experimentátor *Leslie* ***). Poznávaje, že obyčejný teploměr není dosti citlivým,

*) *Pierre Prevost* (1751—1839), posledně professor filosofie a fysiky na akademii ve svém rodném městě v Ženevě. Od něho pochází pokus pozorovati účinek záření svíčky na teploměr skrze vrstvu *proudící* vody, při kteréž tedy nebylo pochybnosti, že se sama neotepluje.

**) *Ehrenfried W. hrabě Tschirnhausen* (1651—1708), mathematik a fysik nikoli z povolání, ale ze záliby, podobně jako jeho vrstevník *Otto z Guericke* (1602—1686).

***) *John Leslie* (1766—1832), prof. mathem. a fysiky na univ. v Edinburku. O jeho teploměru byla zmínka učiněna v § 55., pag. 145. Také *Rumford* sestrojil teploměr podobný.

sestrojil svůj *vzduchový teploměr differenciální*, který byl nezávislý na tlaku i na teplotě okolního vzduchu. Jednu z obou koulí, začerněnou, umístil do ohniska dutého (cínového) zrcadla. Vedle toho upravil svou *kostku* — dle něho zvanou a dosud při experimentech užívanou — dutou, mosaznou, do které nalil vařící se vody. Postranní plochy této kostky mohly býti opatřeny různým nátěrem nebo byly hladké a drsné anebo se pokryly jinými látkami (sklem, papírem), tak že bylo možno studovati mohutnost emissní za různých poměrů při téže teplotě. Poznal již, že reflexe a emisse vespolek souvisí; velká reflexe je spojena s malou emissí. Zkoumal též průteplivost různých látek.

Do této doby, na začátku století 19. (1800), připadá též objev infračervené části při spektru slunečním, který učinil *Herschel* *).

Zkoumaje teploměrem účinek tepelný v sedmi barvách spektrálních, přešel přes část červenou a konstatoval, že zde, v části již neviditelné, účinek se ještě stupňuje až do jistého maxima a pak teprve klesá. Poloha tohoto maxima závisí ostatně, jak *Seebeck* poznal, na hranolu, kterým spektrum se vytvoří. *Herschel* se domníval, že paprsky tepelné existují vedle světelných, názor, který byl přechodním.

Novou dobu zahájil *Melloni* **). Jeho apparát, jak ho dosud k účelům přednášek užíváme, jest již upraven k soustavnému zkoumání paprsků tepelných dle analogie paprsků světelných. Moderním jest u tohoto apparátu thermoskop, založený na účinku thermoelektrickém. Sestrojil jej *Nobili* ***), přítel a krajan Melloniho, jenž s ním nějaký čas pracoval společně. Thermosloup ve spojení s galvanometrem velmi citlivým připouštěl jemnost a přesnost pokusů nepoměrně větší, než jak byla mož-

---

*) *Friedrich Vilém Herschel* (1738—1822), slavný astronom, původně hudebník (organista) v různých městech anglických, pak autodidakt a dilettant astronomický. Za svého pobytu v Bathu sestrojoval sám teleskopy a obdržev podporu krále Jiřího III přešel k velikým rozměrům těchto reflektorů. Objevil 13. března 1781 Urana (»Georgium sidus«) a stav se na to osobním astronomem královským, věnoval se úplně pracím vědeckým. »Coelorum perrupit claustra«, praví o něm náhrobní nápis v Uptoně.

**) *Macedonio Melloni* (1798—1854), stal se již r. 1824 professorem fysiky na universitě v Parmě, svém rodném městě. Z příčin politických byv r. 1831 vypuzen, zdržoval se v Paříži a v Ženevě (kde se seznámil s Prevostem), vrátil se r. 1839 do Italie a působil v Neapoli jako ředitel meteorolog. observatoře na Vesuvu. Byl povahy kontemplativní, nakloněn mysticismu.

***) *Leopoldo Nobili* (1784—1835), prof. fysiky ve Florencii.

nou dosavad. Methoda elektrická, kterou takto Melloni zavedl, zůstala pak v užívání až na naše doby, ovšem s účelnými modifikacemi, ale vždy tak, že účinek tepla zářícího se studoval dle změny elektrických vlastností vodičů. Objevy následovaly rychle za sebou a vedly k přesvědčení, že paprsky tepelné, pokud jsou zároveň světelné, jsou identické. Na místo dřívější *klassifikace paprsků* (tepelných, světelných, chemických) nastoupila *klassifikace účinků*. Paprsky samé jsou jednotné, repraesentujíce zářivou energii aetheru.

Identita paprsků tepelných a světelných vede přirozeně k otázce, zdali by nebylo důslednější vykládati o těchto paprscích jednotně, souvisle, nikoli z části v nauce o teple a z části v nauce o světle. Mnozí autorové k tomu přisvědčují *). Stanovisko toto jest principiálně dojista správné, ale účelným není. Při veškeré jednotnosti záření aetherového jsou přece jen účinky velmi různé, a dle těchto účinků řídí se i *přístroje* i *methody pozorovací*. Co můžeme viděti, to poznáváme jasněji, určitěji. Úkazy světelné budou vždy svou názorností základem pro stejné nebo analogické úkazy tepelné. Historický rozvoj jest toho přímým důkazem. Zachovati postup, jak v tomto rozvoji se jeví, má své výhody didaktické. Manipulace s thermosloupy a s bolometry teprve tehda se stává srozumitelnou, když úkazy, jež z optiky již velmi dobře známe, hledíme též v thermice zkoumati.

Také *O. D. Chwolson* pojednává o záření vůbec se stanoviska *jednotného*, ač *methodická různost* i při jeho výkladu zcela zřetelně vystupuje **). Ba jde tak daleko, že i pojmenování »teplo zářivé, záření tepelné, paprsky tepelné« jakožto nesprávné zamítá, ale názvu »kalorické záření« užívá. Jest pravda, že ve vibračním pohybu aetheru není nic tepelného — ale také ne světelného. Důsledně by musil též název »světlo, paprsky světelné, záření světelné« zamítnouti. Podrží-li však označení paprsků dle *účinku jednoho*, nemůže za nesprávné prohlásiti označení dle *účinku druhého*. Pravíme-li, že oblouková lampa, které na př. užíváme při projekci, nejen svítí, nýbrž též hřeje a hledíme-li praeparáty před koncentrací právě tohoto tepla chrániti tím, že paprsky necháme procházeti nádobou, v níž je voda nebo glycerin a tím je filtrujeme, rozumí každý tomuto výrazu a sotva vzniká nedorozumění o podstatě tohoto záření. Názvy »paprsky tepelné, světelné, chemické, elektrické« jsou brachylogické, ve výkladech pohodlné; jich odstranění by způsobovalo těžkopádnost výrazu, která by jistě nebyla věci na prospěch. O nějakém *ostrém rozlišování* paprsků tepelných a světelných nemůže ovšem býti řeči, poněvadž četné paprsky světelné jsou zároveň tepelnými, čímž chceme říci, že vzbuzují vedle účinku světelného v oku našem též účinek tepelný v našem těle a vůbec v látkách, kteréž

*) V novém 10tém vydání (1907) III. svazku známé učebnice Müller-Pouillet-ovy, kteréž obstaral *Pfaundler* s četnými spolupracovníky, schází již oddíl o teple zářivém, který byl vřaděn do nauky o světle.

**) Díl druhý jeho *Fysiky* jedná o Akustice a o Energii zářivé, t. j. tepelné světelné a elektrické. Viz zde § 12, pag. 173, 1904.

je absorbují. Právě tak jsou paprsky světelné zároveň chemické, poněvadž způsobují reakce chemické. Všechny tyto názvy mají poukazovati jen k účinku, který pozorujeme a který vždy znamená přeměnu energie zářivé.

§ 167. O přístrojích a methodách, jimiž se zkoumá záření tepelné.

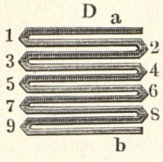
Úkazy *optické* zkoumáme zpravidla *subjektivně*, majíce k tomu zvláštní orgán neobyčejné citlivosti a jemnosti; někdy též *objektivně*, methodou fotografickou. Pro úkazy *tepelné* nemáme zvláštního orgánu té povahy jako jest naše oko; *subjektivní* zkoumání bylo by velice necitlivé. Zde pracujeme tedy jenom methodou *objektivní*. V dobách starších, jak v historickém úvodu vylíčeno, užívalo se *teploměrů*, s počátku rtuťových, později vzduchových differenciálních. Století 19., jež se charakterisuje velkolepým rozvojem elektřiny dynamické, dalo vědě prostředky daleko jemnější a citlivější, totiž teploměry elektrické. Absorpcí energie zářivé oteplují se kovy; tím se mění jejich vlastnosti elektrické. Není pak nesnadno tuto změnu vyjádřiti změnou intensity proudové, kterou lze galvanometricky velmi přesně a citlivě indikovati. Tímto směrem pracuje methoda thermoelektrická a bolometrická. Jsou to dle povahy své methody indirektní. Ale také direktně lze záření zkoumati.

§ 168. Methoda thermoelektrická.

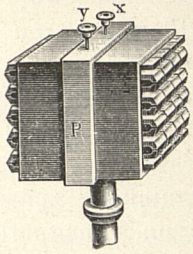
Užívání thermočlánků pro záření tepelné jest dle rozvoje historického starší a v experimentálním uspořádání jednodušší. Jediný thermočlánek nebyl by dosti citlivý; proto spojuje se několik thermočlánků za sebou. Tak vzniká *thermosloup*. Dle toho pak, zdali thermočlánky spojujeme do plochy nebo do přímky, rozeznáváme thermosloupy *plošné* a *lineární*.

Pro thermosloupy plošné užívá se s prospěchem kombinace *antimonu* a *vismutu*. Elektromotorická síla jest tu větší než při kombinaci jiné, což jest výhodné. Poněvadž však tyto kovy v tenké drátky zpracovati nelze, nutno užívati tyčinek. Následkem toho mají tyto thermosloupy velkou poměrně hmotu a tudíž i velkou tepelnou kapacitu, což jest zase na závadu. Obr. 168. a 169. znázorňuje plošný thermosloup, jakého užíval již *Melloni*. Tyčinky antimonové a vismutové jsou sletovány střídavě tak, že kontakty liché jsou na jedné, sudé na druhé

straně thermosloupu, v plochách, které se začerní sazemi. K vydatnější koncentraci paprsků bývá k thermosloupu připojen mosazný konický, uvnitř zlacený reflektor. Plošné thermo-



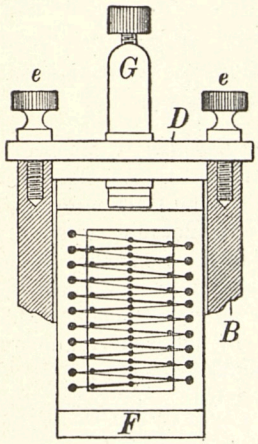
Obr. 168.
Spojování thermočlánků za sebou v thermosloup plošný.



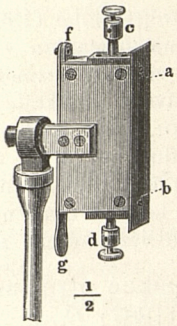
Obr. 169.
Thermosloup plošný z antimonu a vismutu.

sloupy, obyčejně k účelům přednášek užívané, mívají ve čtverci 5×5 nebo 8×8 článků.

Pro thermosloup lineární jsou tyčinky antimonové a vismutové příliš široké; zde dlužno užívati drátků. *H. Rubens*



Obr. 170.
Spojování thermočlánků za sebou v thermosloup lineární.



Obr. 171.
Thermosloup lineární Rubensův.

(1898) volil kombinaci *železa* a *konstantanu*. Drátky lze z těchto kovů zpracovati velice tenké, čímž se docílí malé tepelné kapacity; kontakty se pak zahřívají a chladnou velmi rychle a elektrická indikace nastává v době krátké. Obr. 170. a 171.

ukazuje lineární thermosloup Rubensův. Kontakty, kteréž zářením se mají otepliti, jsou uspořádány uprostřed nad sebou v přímce (18 *mm* dlouhé), kdežto druhé kontakty, jež mají míti teplotu obyčejnou, jsou umístěny po obou stranách na rámci. Celkem má sloup 20 jednotlivých článků. Reflektor bývá k tomuto thermosloupu též připojen a má pak přiměřenou formu podélnou.

Krátká theorie thermočlánků byla již v oddílu o thermometrii vyložena (§ 21.). Jednostranným ozářením vznikají rozdíly temperaturní a těmi elektromotorická síla, která v daném kruhu galvanickém způsobuje proud. Tento proud indikuje se galvanometrem s magnetkou astatickou nebo astasovanou velmi citlivě, když multiplikátor galvanometru má odpor přibližně týž jako thermosloup a při tom závitů pokud možná mnoho. S magnetkou je spojeno zrcátko. Subjektivně pozoruje se dalekohledem, proti zrcátku ve vhodné vzdálenosti (2·5 *m*) postaveným, k němuž je připojena stupnice (*mm*); objektivně pak optickou projekcí světelného indexu, na př. světlem Drummondským nebo lampou Nernstovou, na stupnici (*cm*), která je ve vhodné vzdálenosti (3 *m*) umístěna. Galvanometr se připojí k thermosloupu na svorkách (*x*, *y* obr. 169. a *c*, *d* obr. 171.) již k tomu připravených. Thermosloupy plošnými zkoumá se povšechné záření tepelné, kdežto lineárními vyšetřuje se záření tepelné na určitém místě v tepelném spektru.

V novější době (1902) zkoumal *Petr Lebeděv* v Moskvě thermočlánek platina-konstantan v prostoru evakuovaném *). Až do tlaku 5 *mm Hg* zůstala citlivost nezměněnou. Odtud až do tlaku 0·01 *mm Hg* stoupala citlivost, stávajíc se 7kráte větší u černěného a 25kráte větší u lesklého thermočlánku. Další zřeďování mělo již jen účinek nepatrný. Zvýšení citlivosti vysvětluje se tím, že rychlost ochlazování se evakuací zmenšuje. Vzhledem k tomu, že článek musí býti uzavřen ve skleněné nádobě a že sklo záření tepelné částečně pohlcuje, měly by takovéto vakuové thermočlánky spíše význam pro záření elektromagnetické.

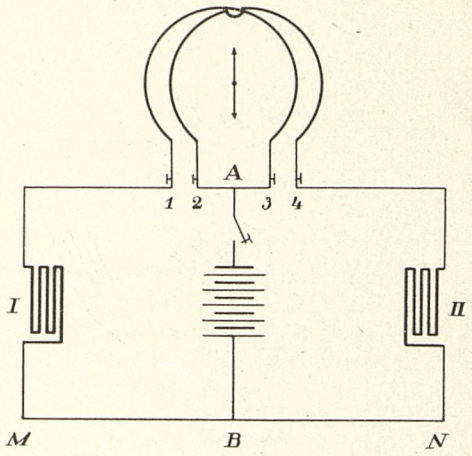
Na pěkné myšlence zakládá se *radiomikrometr*, který konstruoval (1887) *C. V. Boys*. Lehounký thermočlánek, uzavřený sám v sobě v galvanický kruh, zavěsí se (unifilárně nebo bifilárně) do silného pole magnetického. Když se zářením jeden z obou kontaktů zahřeje, vznikne v thermočlánku proud, následkem čehož se kruh proudový otáčí; toto otáčení lze po-

*) *Peter Lebedew*, Vacuum-Thermoelemente als Strahlungsmesser, Drude's Ann. der Ph. 9, pag. 209, 1902.

mocí zrcátka subjektivně nebo objektivně způsobem již popsaným velmi citlivě pozorovati. *Boys* zkoumal tímto přístrojem záření měsíčné.

§ 169. Methoda bolometrická.

V novější době přistoupily k thermosloupům jakožto další přístroje pro studium záření tepelného tak zvané *bolometry* *). O jich základu theoretickém bylo rovněž již jednáno v thermometrii (§ 22., pag. 40). Kovové vodiče, drátky, proužky, za účelem lepší absorpce sazemi začerněné, jsou-li ozářeny, oteplují se. Tím se zvětší jich galvanický odpor a seslabí tudíž proud jimi procházející. Toto seslabení lze galvanometricky zkoumati. Ale v *jednoduchém kruhu* galvanickém, jakého se užívá u ther-



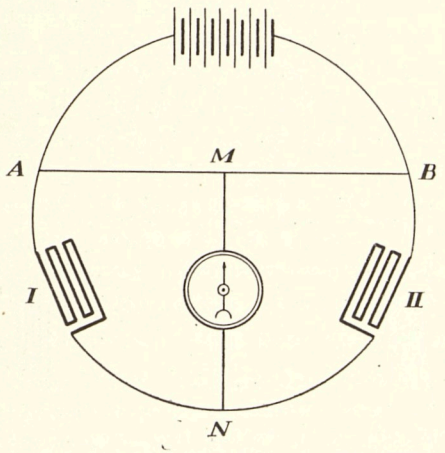
Obr. 172.
Schema spojení při galvanometru differenciálním.

mosloupů, bylo by pozorování málo citlivým, vzhledem k tomu, že jiné odpory v takovém kruhu (jako ballast) obsažené by celkovou změnu činily méně patrnou. Proto se užívá *rozvětvení* proudu a to buď dle methody differenciální nebo dle methody Wheatstoneova můstku.

*) Slovo je utvořeno z řeckého ἡ βολή (βάλλω) vrh, βολὴ ἡλίου paprsek slunce, tedy βολήμετρον přístroj, jímž se měří účinek paprsků slunečních. ὁ βόλος znamená též vrh, ale ve speciálním významu vrh kostkami nebo sítě při lovu ryb nebo ptáků. Nicméně se říká všeobecně bolometr, ač by správnějším bylo říkati bolemetr.

a) Methoda differenciální vyžaduje zvláštního *galvanometru differenciálního* s magnetkou astatickou, zrcátkem a dvojitě vinutým multiplikátorem. Když se má tento multiplikátor vinouti, oddělí se ze zásoby měděného drátu k tomu určeného polovička, a pak se z obou polovic současně, těsně vedle sebe, vinou na rámec závity multiplikátoru, tak že od svorek 1, 2 dvojité vinutí začíná a svorkami 3, 4 končí (obr. 172.). Při vinutí jednotlivých vrstev se dráty překládají, aby každý z nich byl jednou na pravo a jednou na levo.

Galvanometr differenciální má vyhovovati následujícím dvěma základním požadavkům. Když se vede proud v závitech za sebou a proti sobě, t. j. svorkami 1, $\overbrace{3, 4}$, 2, má zůstati magnetka v klidu, na důkaz, že magnetické pole vznikající týmž proudem v jednom a druhém vinutí, je intensity stejné. A když se proud na svorce $\overbrace{2, 3}$ rozvětví a vede jedna



Obr. 173.

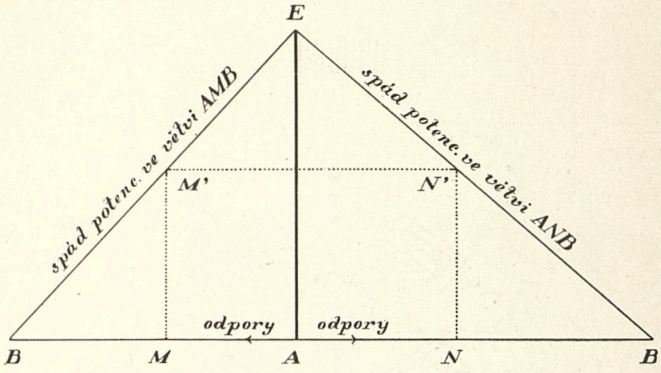
Schema spojení při Wheatstoneově můstku.

větev svorkami 3, 1, druhá svorkami 2, 4, má opět magnetka zůstati v klidu, na důkaz, že oba částečné proudy proti sobě působící jsou stejné a tedy že i odpory obou vinutí jsou stejné. Dlužno tudíž každý differenciální galvanometr zkoumati nejprve na stejnost magnetického pole a pak na stejnost galvanického odporu.

Vlastní methoda differenciální jest pak velmi jednoduchá. Hlavní proud dělí se (obr. 172.) v bodě A ($\overbrace{2, 3}$) ve dvě větve $A31MB$ a $A24NB$, jdoucí oběma závity 3,1 a 2,4 multiplikátoru proti sobě. Do větví jsou vepnuty bolometry I a II. Oba proudy částečné spojí se v bodě B. Jsou-li bolometry stejné (a také ostatní odpory ve větvích stejné a při tom nepatrné), zůstává magnetka galvanometru při spojení proudu hlavního v rovnováze, neboť oba částečné proudy jsou stejné a působí opačně. Jakmile na př.

bolometr I se ozáří, zvětší se jeho odpor, umenší se tudíž intensita proudová ve větvi AMB, a galvanometr indikuje výchylku ve smyslu proudu ve větvi druhé ANB *).

b) Při methodě Wheatstoneova můstku dělí se hlavní proud též ve dvě větve, AMB a ANB (obr. 173.), odporů libovolných. Od jedné větve ke druhé učiní se spojení MN (»položí se můstek«), do něhož je vepiat citlivý galvanometr s magnetkou astatickou a zrcátkem. V případě všeobecném prochází tímto můstkem také proud, a to buď v jednom nebo v druhém směru dle toho, je-li potenciál v bodu M vyšší nebo nižší než v bodu N. Je-li však v obou bodech potenciál stejný, nejde proud žádný.



Obr. 174.
Grafický důkaz zákona o můstku Wheatstoneově.

Tento případ nastává, když bodem M se dělí odpor celé větve AMB v témže poměru jako bodem N odpor celé větve ANB čili když o těchto částech odporových je v platnosti úměra

$$(AM) : (MB) = (AN) : (NB).$$

Důkaz plyne z grafického znázornění (obr. 174.) ihned. Je-li AE potenciální rozdíl mezi body A a B a je-li AMB odpor jedné, ANB odpor druhé větve, udává přímka $EM'B$ a $EN'B$ potenciální spád v obou větvích. Jakákoli (v obr. 174. tečkovaná) přímka rovnoběžně s BAB vedená vytkne dva body M', N' stejného potenciálu, jimž náleží na větvích příslušné body M, N. Dle jednoduchých pravidel geometrických jest

$$AM : MB = EM' : M'B$$
$$AN : NB = EN' : N'B.$$

A poněvadž jest $M'N' \parallel BB$, má platnost úměra

$$EM' : M'B = EN' : N'B,$$

*) Galvanometr differenciální jest úplné analogon pákových vah. Předpokládajíc, že jsou rovnoramenné, srovnáváme na nich váhy a dle toho hmoty jako tam intensity proudové a dle těch odpory.

tudíž také

$$AM : MB = AN : NB,$$

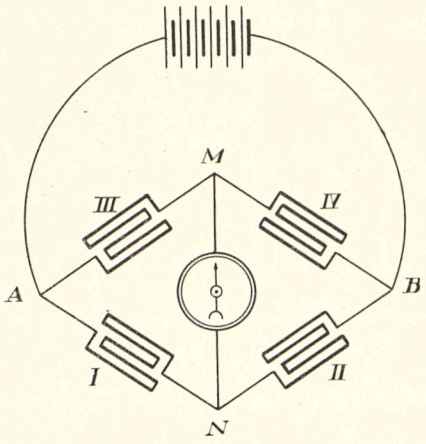
kdež délky mají význam odporů.

Speciálním případem jest ten, kdy onen poměr odporový jest = 1, t. j. když

$$(AM) = (MB) \quad \text{a} \quad (AN) = (NB).$$

Máme pak Wheatstoneův můstek »na rovnost«.

Při měření postačí dáti dva bolometry na místo I, II a odpory III, IV přiměřeně realisovati, aby v můstku nebylo proudu žádného. Jakmile jeden bolometr se ozáří, zvětší se jeho odpor, a galvanometr ukazuje proud.



Obr. 175.
Wheatstoneův můstek se čtyřmi bolometry.

Lépe jest též na místo III, IV dáti bolometry, t. j. užívati čtyř, nejlépe pokud možná stejných bolometrů (obr. 175.). Pak se citlivost zvýší, když se současně ozáří bolometry, na př. I a IV, poněvadž ve výrazu

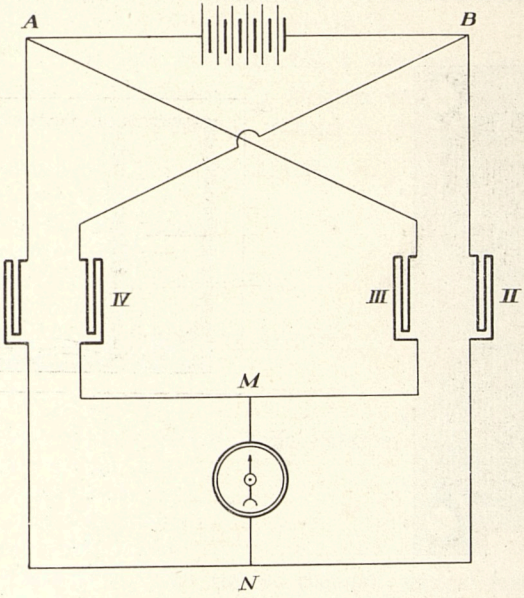
$$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{\text{III}}{\text{IV}}$$

nastane tím větší porušení rovnosti, když současně čítatel I prvého zlomku i jmenovatel IV druhého zlomku se stane větším. Spojení pro tento případ znázorňuje schematicky obr. 176. Přístroj s takovouto úpravou, zhotovený v laboratoři Siemens a Halske, demonstroval v sedění fysik. Spol. Berlínské dne 29. června 1888 *R. v. Helmholtz* *). Drátky byly platinové, v průměru 0·06 *mm*. Vhodnou kommutací bylo docíleno citlivosti v měření až na 0·00008° *C*.

*) Verh. d. physik. Ges. 7, pag. 71. 1888. *Robert v. Helmholtz* (1862—1889) byl syn slavného H. v. Helmholtze; zemřel u věku velmi mladém 27 let.

Dlužno ještě ke konci poznamenati, že ve všech zde uvedených schematických obrazcích, k můstku Wheatstoneovu se vztahujících, lze místa, určená pro batterie a galvanometr, vespolek vyměniti. Jinými slovy, místy stejného potenciálu mohou býti buď M, N, jak v obrazcích těch předpokládáno, nebo body A, B, když by se naznačená výměna stala.

Bolometr přivedl ve vědě k platnosti *Langley* *). Volil jemné lístečky ocelové, též platinové a palladiové, které sazemi



Obr. 176.

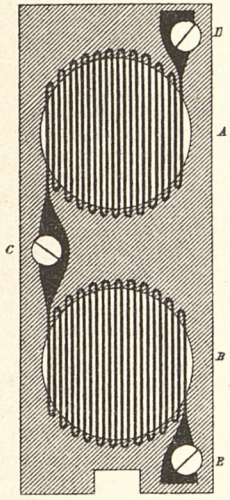
Nejvýhodnější umístění bolometrů při methodě Wheatstoneova můstku.

začernil; pracoval methodou galvanometru differenciálního. Přístroj svůj nazval „thermickými vážkami“; indikovaly rozdíl temperaturní až na nepatrný díl stupně **).

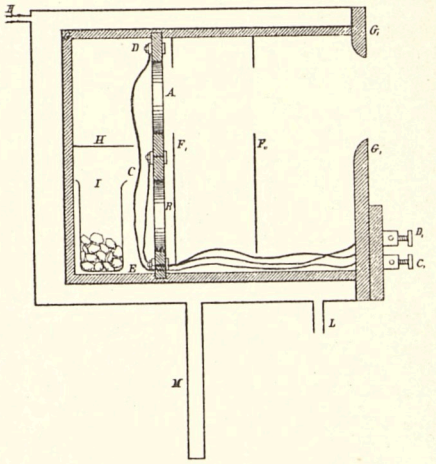
*) *Samuel Langley* (1834—1906), od r. 1867 ředitel hvězdárny v Allegheny (v Pennsylvanii, naproti Pittsburku), od r. 1887 sekretář Smithson. Instit. a Keeper of U. S. Nat. Museum ve Washingtonu; zemřel 27. února 1906 v Aiken v Jižní Karolině.

**) Dle referátu v Beiblätter d. Ph. 5. pag. 191, 1881 až na $0{\cdot}00002^{\circ}$ *F*. Indikace do těchto mezí neznamená ovšem, že by pozorování až na tak nepatrný díl stupně byla zaručena. Viz o tom poznámku níže. O prvních pracích Langleyových jedná se v Chem. News 43, pag. 6, 1881, a pozdějších Sill. Journ. 5, pag. 241, 1898.

Methodou Wheatstoneova můstku pracovali *C. Baur**) (1883), *H. Schneebeli* (1884), *K. Ångström* (1885), kteří všichni užívali jemných proužků stanniolových černí platinovou pokrytých. Úpravu, kterou bolometru dal *Ångström***), znázorňuje obr. 177. Byly to dvě stanniolové mřížky, potažené černí platinovou a ještě sazemi začerněné. Svorka *C* odpovídá bodu *N*, svorky *D*, *E* bodům *A*, *B* schematického výkresu v obr. 173. Mřížky stanniolové byly přitmeleny na rámečku ebonitovém,



Obr. 177
Dvojitý bolometr dle Ångströma.



Obr. 178.
Úprava bolometru Ångströmova.

tento byl vložen do pouzdra dřevěného, jak jej znázorňuje obr. 178., tento pak byl zase vsazen do plechové skříňky s dvojitými stěnami, mezi nimiž k ochraně tepelné proudila voda. Kulatým otvorem $G_1 G_1$ působilo záření na hořejší mřížku; dolejší byla chráněna diafragmaty F_1 a F_2. Malá nádobka *I*

---

*) *C. Baur*, Ein neues Radiometer; Wied. Ann. 19, pag. 12, 1883. Práce vznikla na popud Helmholtzův. Baur neznal prací Langleyových, upozorňuje však, že prioritu v konstrukci má *F. Svanberg*, který již roku 1851 (Pogg. Ann. 24, pag. 416, 1851) přístroj popsal. Přes to může se Langley za vynálezce bolometru uznati, poněvadž přístroj ten k vědeckým účelům uplatnil.

**) *Knut Jan Ångström* (* 1857), nyní prof. fysiky na universitě v Upsale. Konal mnohé práce o záření infračerveném zejména slunečním, kteréž publikoval v akademii Upsalské.

obsahovala chlorid vápenatý na vysušování. Spojovací dráty šly na venek ke svorkám, tak že celý přístroj měl úpravu velice pohodlnou.

Bolometrického principu upotřebili *A. Paalzow* a *H. Rubens* (1889) ke studiu kalorimetrického effektu, který vzniká jednotlivými výboji v Geisslerových trubičkách. Ovinuli tedy kolem kapillární části těchto trubiček jemný železný drátek a zkoumali dle změn jeho odporu souvislost kalorického effektu a intensity střídavých proudů a výbojů *).

Chtějíce bolometru užívati též k účelům fotometrickým odvodili *Lummer* a *Kurlbaum* **) theorii celého zjevu, aby na jejím základě zhotovili přístroj pokud možno dokonalý.

Dle této theorie jest bolometr citlivější,

čím je větší:

1. Intensita hlavního proudu.
2. Temperaturní koefficient.
3. Ozářená část větve bolometrické.
4. Odpor bolometru.
5. Absorpční koefficient plochy ozářené.
6. Ozářený povrch,

a *čím je menší*:

7. Mohutnost úhrnné plochy teplo zářením nebo vedením ztráceti.
8. Tepelná kapacita, t. j.
   a) objem bolometru,
   b) specifická hmota,
   c) specifické teplo.

Je-li kov již předem určen (na př. platina), možno místo podmínky 8. říci, čím je menší

8. tloušťka kovu.

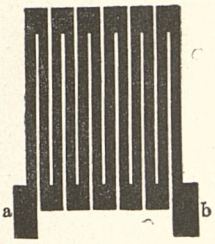
Vzhledem k podmínkám 3., 4., 6. jeví se býti účelným, aby užito bylo platiny pokud možno teničké, ale nikoli ve formě drátku, poněvadž zde povrch je proti objemu malým, nýbrž ve formě lístečků, ale tak formovaných, aby při velké ploše byl odpor dosti veliký.

Provedení bolometru bylo v souhlasu s theorií. Platinový plech byl s plechem stříbrným asi desetkráte tlustším dohromady svařen a válcován, naposled mezi plechy měděnými, tak aby platinový plíšek v plíšku stříbrném se vyválcoval do tloušťky jenom 1 μ (mikron). Kanadským balsámem přilepí se tento platino-stříbrný lísteček na sklo a dělicím strojem se

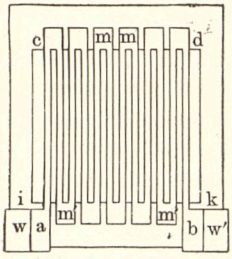
*) Wied. Ann. 37, pag. 529, 1889.

**) *O. Lummer* a *F. Kurlbaum*, Bolometrische Untersuchungen, Wied. Ann. 46, pag. 204, 1892.

z něho vyřízne mřížka v obr. 179. znázorněná. Jest to 12 rovnoběžných proužků 32 *mm* dlouhých, 1 *mm* širokých, od sebe 1·0 *mm* vzdálených a za sebou spojených. Tím se docílí velké plochy a přece velkého odporu, poněvadž proud musí procházeti všemi proužky za sebou. Chloroformem se mřížka ta opět odlepí a roztokem kolofonia v aetheru nalepí na rámeček břidlicový (obr. 180.). Konečně se kyselinou dusičnou rozpustí stříbro, a zůstane jen mřížka platinová. Zbývá ještě jen proužky začerniti, což se děje za chladu kouřem z hořáku petrolejového. Bolometr jest pak hotov.



Obr. 179.
Bolometr, jak jej udal Lummer a Kurlbaum.



Obr. 180.
Úprava bolometru, jak jí užívali Lummer a Kurlbaum.

Takových nutno zhotoviti větší množství a z těch vybrati čtyři (I, II, III, IV) pokud možná stejné, jimiž se pak provede kombinace můstku Wheatstoneova dle schematu v obr. 176. znázorněného. Při tom přijdou bolometry na př. I a IV těsně za sebe tak, aby se ozářily oba, totiž, aby záření, jež mezerami mřížky I proniká, dopadlo na kov mřížky IV těsně za ní umístěné. Podobně se umístí bolometry II a III. Celek montuje se pak vhodným způsobem na společném stojanu, na němž jsou upevněny též svorky k pohodlnému připojení do vedení proudového *).

Bolometry dosud popsané jsou plošné. Lineární bolometry obsahují jenom jediný drátek nebo proužek, po případě vlákno křemenové platinované.

Oproti thermosloupu má bolometr závažnou vadu, kteráž přístroj ten, jinak velmi cenný, činí velmi choulostivým. V thermosloupu vzniká proud teprve ozářením; jinak jest

*) O podrobnostech dalších nutno se poučiti z citovaného pojednání původního, z něhož tuto podán krátký výtah.

thermosloup *bez proudu* — galvanometr jest v klidu. Bolometrem, ať dle methody differenciální nebo dle methody Wheatstoneova můstku upraveným, *prochází stále proud*, a tímto proudem vzniká *také oteplení*. Nahodilými příčinami — na př. již proudy vzduchovými — může toto oteplení se poněkud měniti, a následek toho jest *neklid galvanometrické indikace*. Nullový bod není konstantním. Tento neklid působí při práci ovšem velice rušivě a může býti zdrojem chyb; proto se smí intensita proudová v bolometrech stupňovati jen až do určitých mezí, aby zahřátí bolometru nebylo značné.

Jest patrno, že již vzhledem k proudům vzduchovým bylo by výhodné vložiti bolometr do vakua. Odpadlo by také vedení tepelné. Otázku tuto studovali v nejnovější době *Leithäuser* a *Johansen* *) a došli výsledku, že indikace ve vakuu jest citlivější, a to zvláště tehda, když proužky bolometrické jsou velmi úzké, jak jest to žádoucí, když se zkoumá záření spektrální. Citlivost může zde býti 3- až 4krát větší než za stejných okolností ve vzduchu.

§ 170. Methoda radiometrická.

Ke studiu záření bylo užito ještě jednoho principu, na kterém se známý *Crookes-ův radiometr* zakládá. Byl to *Pringsheim*, jenž sestrojil (1882) zvláštní radiometr **), kterého užíval (1883) k měření vln v infračervené části spektra slunečního***).

Radiometr ten zdokonalil (1897) *Nichols* †). Ve válci mosazném, který spočívá dole na rovinné podložce a nahoře jest uzavřen skleněným zvoncem s kohoutem, visí na křemenovém vláknu vedle sebe dva lehounké proužky slídové vespolek nitkami skleněnými spojené a pod nimi malé zrcátko (obr. 181. a 182.). Oba proužky jsou na přední straně, t. j. na té, na kterou záření má padati, začerněné. Z válce se vzduch oním kohoutem téměř úplně vyčerpá. Okénkem, které jest uzavřeno deštičkou z kazivce a ještě deštičkou z chloridu stříbrnatého, dopadá na *jeden* z obou slídových proužků záření. Tím vzniká jednostranný tlak, kterým se celý lehounký systém ††) pootočí a vláknu udělí

*) *E. Warburg, G. Leithäuser* a *Ed. Johansen*, Ueber das Vakuumbolometer, Ann. der Phys. 24, pag. 25, 1907.

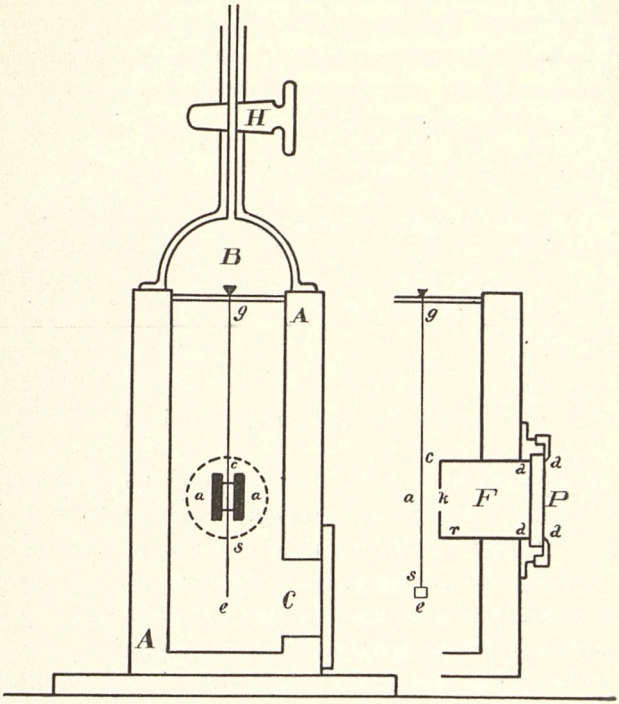
**) *E. Pringsheim*, Ueber das Radiometer, Inaug.-Dissert. Berlin 1882.

***) Wied. Ann. 18, pag. 32, 1883.

†) *Ernest Fox Nichols*, Wied. Ann. 60, pag. 401, 1897. Dle tohoto původního pojednání jsou kresleny oba hořejší obrazce.

††) Proužky slídové se zrcátkem váží dohromady 7 *mg*.

torse. Pootočení se pozoruje na zrcátku okénkem pomocí dalekohledu stupnicí opatřeného. Zředění vzduchu nesmí jíti příliš daleko; vhodný stupeň se pokusem ustanoví. Přístroj má tu vadu, že záření musí dříve projíti deskou kazivce a chloridu stříbrnatého než dopadne na vlastní radiometr. Při thermo-



Obr. 181.
Radiometr Nicholsův; pohled z předu.

Obr. 182.
Radiometr Nicholsův; pohled se strany.

sloupu a bolometru dopadá záření bezprostředně. Ačkoli kazivec a chlorid stříbrnatý jsou pro záření infračervené značně prostupné, přece není prostupnost absolutní, tak že zkoumají se jakoby paprsky filtrované. Nicméně základní myšlenka radiometru tohoto jest velmi zajímavá.

§ 171. Zdroje tepelné.

Zdrojem tepelným při studiu záření může, jak se rozumí samo sebou, býti každé těleso. Jednáme-li zde o zdrojích tepelných zvlášť, míníme zdroje takové, jež slouží účelům experimentování.

Na prvém místě budiž uvedena *kostka Leslieova*, kterou jsme seznali již ve výkladech historických. Účelné jest, zaříditi ji na zahřívání vodní parou 100-stupňovou, nikoli horkou vodou, aby během pokusů teplota se neměnila. Plochy její postranní bývají obyčejně jedna hlazená, jedna drsná, jedna s nátěrem bílým a jedna konečně s vrstvou sazí. Indikátorem záření bývá zpravidla, zejména pro účely přednášek, thermosloup. Ukazuje se, jak při téže teplotě záření je různé dle toho, jaký jest povrch. Plochy kompaktní vyzařují méně, plochy drsné, a zejména zvrstvené, zvláště sazemi, vyzařují více.

Tyto rozdíly lze též ukázati na skleněné baňce, horkou vodou naplněné, která jest na jedné straně zvenčí stříbřena a na opačné straně začerněna sazemi z plamene terpentinového. Pěkným a velmi jednoduchým pokusem lze totéž přímo ukázati na třech stejných teploměrech, z nichž jeden má nádobku teploměrnou stříbřenou, druhý sazemi začerněnou a třetí obyčejnou. Když se tyto teploměry v lázni vzduchové na stejně vysokou teplotu zahřejí a pak volně do vzduchu postaví, lze přímo pozorovati, jak různě chladnou, a ovšem také naopak, když se postaví proti témuž zdroji tepla, jak různě se zahřívají.

Pohodlným zdrojem záření jest koule měděná nebo lépe železná, poněvadž specif. teplo železa (0·11) je větší než mědi (0·09). Tato koule se rozpálí nesvítivým plamenem Bunsenovým do žáru tmavočerveného a lze jí pak k experimentování dosti dlouho užívati, poněvadž chladne zvolna.

Jiným zdrojem jest *síťka platinová*, která se — podobně jako síťka Auerova — rozežhaví nesvítivým plamenem plynovým; v jejím pozadí bývá umístěn mosazný reflektor. Také plynového plamene Argandského, vhodným diafragmatem opatřeného, lze užívati.

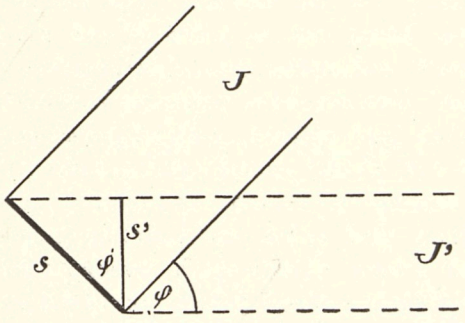
Pro nízké teploty slouží baňky skleněné naplněné mrazivou směsí; pokryjí se jinovatkou z vodních par ve vzduchu, čímž jejich povrch se stává drsným a záření následkem toho vydatnějším.

Všechny tyto a podobné zdroje vyzařují paprsky o rozmanitých délkách vlnitých. Pro další studium tohoto záření jest důležitou okolností, že vzduch je propouští; jako jest průhledný, tak jest i průteplivý. Nemusíme tudíž experimentovati v prostorech evakuovaných. Sledujíce pak postup záření, klademe si především otázky, jak se oproti záření rozmanitá tělesa chovají. Studujeme, jak se záření na plochách hraničních odráží, jakou

měrou vniká po případě do těles samých a jak se tu láme a rozkládá. Jak patrno, postup je analogický jako v optice geometrické.

§ 172. Zákon Lambertův.

Budiž dána malá rovinná ploška s, od níž vychází záření na všechny strany. Ve směru k plošce kolmém budiž J množství



Obr. 183.
Zákon Lambertův.

energie za určitou dobu vyzářené. Ve směru šikmém, o úhel φ (obr. 183.) rozdílném, bude toto množství J' jiné. Zákon *Lambertův* *) stanoví závislost

$$J' = J \cos \varphi.$$

Význam tohoto zákona jeví se býti jednoduchým, když přihlížíme ke vztahu

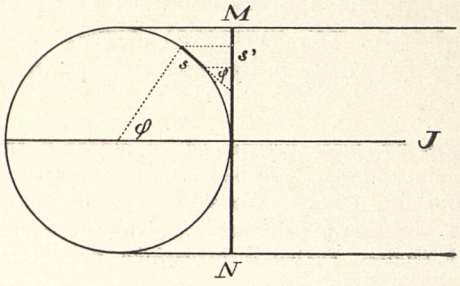
$$s' = s \cos \varphi.$$

Jest tudíž záření ve směru šikmém takové, jaké by vycházelo ve směru kolmém od plochy s', v níž projekcí plochu tu šikmo vidíme.

Je-li dána zářící koule a pozorujeme-li množství vyzářené ve směru libovolném J (obr. 184.), jest úhel φ pro rozmanité částečky plošné různý. Utvoříme-li však projekce všech těchto

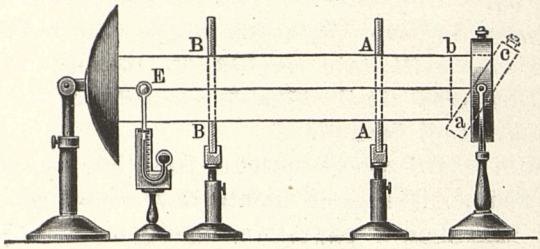
*) *Jan J. Lambert*, viz pag. 437. Zákon krátce »cosinusový« zvaný jest obsažen ve spise: Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae. Aug. Vind. 1760.

plošných částí do směru J, pak obdržíme jakožto jich součet rovinnou plochu MN. Záření koule jest tedy takové, jako by vycházelo od roviny MN. Proto jeví se koule tato, jedná-li se o záření světelné, stejnoměrně světlou.



Obr. 184.
Záření plochy kulové ve smyslu zákona Lambertova.

Ve skutečnosti jeví se svítící koule kovové z daleka vskutku jako desky rovnoměrně zářící. Také měsíc v úplňku působí na pouhé oko dojmem desky celkem rovnoměrně světlé — nehledíc k různostem, které vznikají povahou půdy měsíční.



Obr. 185.
Jak zkoušel Leslie zákon Lambertův.

Slunce, když je pozorujeme přímo, nebo i v passážním dalekohledu, majíce oko chráněno tmavým sklem, anebo když dalekohledem na bílou stěnu promítneme reálný jeho obraz, jeví se býti též deskou celkem rovnoměrné světlosti, ovšem opět nehledíc k různostem lokálním (skvrny, pochodně a pod.). Tato pozorování jsou zase naopak důkazem správnosti zákona Lambertova, který z nich zajisté byl odvozen. Při přesnějším měření ukazuje však kraj slunce proti střední části záření slabší. Zákon

Lambertův nemá totiž platnosti pro žhoucí plyny a páry, tudíž také ne pro fotosféru sluneční.

Že zákon Lambertův také pro záření tepelné jest platným, zkoušel již *Leslie* jednoduchým způsobem v obr. 185. znázorněným. Zdrojem tepelným byl dutý válec *ac*, horkou vodou naplněný, který bylo možno kolem vodorovné osy otáčeti. *Při stejně velikých diafragmatech AA* a *BB* indikoval differenciální vzduchový teploměr totéž, když válec *ac* byl postaven přímo, jako když byl postaven šikmo.

Zákon Lambertův platí přesně jen o plochách zářivých, jež nejeví žádného pravidelného odrazu, při nichž tedy intensita odraženého záření nezávisí na úhlu dopadu. Plochy takové jsou bez lesku, tudíž mdlé, matné. U těles obyčejných jeví zákon Lambertův v podrobnostech odchylky, o nichž pojednáme blíže v Optice. Výklad o theoretické stránce zákona Lambertova zejména ve smyslu optickém podal m. j. *F. Koláček* ve Wied. Ann. 39, pag. 236, 1890 a 64, pag. 398, 1898.

§ 173. Odraz záření tepelného.

Zaveďme otvorem heliostatovým do zatemněné síně světlo sluneční. Zachytíme-li je *dokonalým zrcadlem*, na př. skleněným s folií stříbrnou, vidíme světlo *jenom* ve směru paprsků *pravidelně odražených*. Dopadne-li světlo na stěnu *bílou*, svítí tato na *všechny strany* světlem *diffusním bílým*; dopadne-li světlo na stěnu *barevnou*, svítí tato rovněž na *všechny strany* světlem *diffusním, barevným*. Je-li stěna *černá, svítí jen málo*, tím méně, čím jest dokonaleji černou.

Základní tyto zjevy optické jsou již z denní zkušenosti všeobecně známé. Dle zjevů těchto zavádíme analogické pojmenování též vzhledem k paprskům tepelným. Plochy, jež *všechny* tepelné paprsky odrážejí *pravidelně*, zoveme thermicky *zrcadlícími*. Thermicky *bílé* plochy jsou takové, jež *všechny* paprsky odrážejí *diffusně*; *thermicky barevné* jsou pak plochy takové, jež diffusně odrážejí jenom *některé* paprsky, dle nichž se pak barva blíže určí. Thermicky *černé* neodrážejí paprsků vůbec.

Pokusy o pravidelném odrazu záření tepelného konají se buď rovinnými nebo dutými zrcadly. Výhodné jsou mosazné, niklované, nebo měděné, stříbřené. Když se užívá dvou stejných dutých zrcadel sdružených, t. j. proti sobě do společné osy postavených, lze obě zrcadla od sebe vzdáliti na mnoho metrů (10 až 20 a více), čímž pak effekt záření ještě lépe vynikne.

Do ohniska jednoho zrcadla vloží se tepelný zdroj, do ohniska druhého indikátor záření. Tím bývá pro účely přednášek thermosloup ve spojení s galvanometrem na projekci; ale je-li zdroj tepelný dostatečně mohutný, může indikátorem býti zápalná látka, která se pak, když se diafragmata záření zadržující odstraní, náhle zapálí. Za zdroj tepelný hodí se dobře žár elektrického světla. *Tyndall* užíval k indikaci kollodiového ballónku, který byl naplněn směsí vodíku a chloru nebo jednoho objemu kyslíku a dvou vodíku, kterážto směs pak explodovala, prvá účinkem světla, druhá tepla.

Pro intensitu paprsků odražených rozhoduje při určitém úhlu dopadu, na př. 45°, těleso odrážející. Dle pozorování, jež *Magnus* (1869) konal, reflektuje z množství jednotky dopadajícího záření stříbro 83 až 90%, sklo 6 až 14%, kamenná sůl 5 až 12%, kazivec 6 až 10%. Rozhoduje však též zdroj záření, t. j. povaha paprsků dopadajících. Když volil za zdroj záření kamennou sůl na 150° zahřátou, odrážel kazivec z tohoto záření značně více, 28 až 30%, kdežto u ostatních uvedených těles nějakého přírůstku nebylo žádného. Odraz stupňovaný, jako zde u kazivce, zoveme kovovým, metallickým.

Jest z toho patrno, že po odrazu nastává jiné *poměrné* rozdělení intensity u paprsků odražených, než jaké bylo před odrazem u paprsků *dopadajících*. Po odrazu jsou některé paprsky svou intensitou v převaze. Když by se tudíž odraz *opakoval*, stoupala by *poměrně* intensita *těchto určitých paprsků* vždy více, tak že by po několikanásobném odrazu tyto zůstávaly jakožto jediné, zbývající. Na tom zakládá se methoda, opakovaným odrazem docíliti záření *homogenního*, methoda, jak říkáme, „paprsků zbytkových", kterou zejména *Rubens* a *Nichols* přivedli k platnosti*).

Tak odráží *kazivec* maximálně paprsky o délce vlny

$$\lambda = 24{\cdot}0\,\mu \text{ a } 31{\cdot}6\,\mu,$$

při čemž však také paprsky mezi těmito obsažené odrážejí se poněkud, jak se zdá, v intensitě poměrně větší.

Maximum intensity paprsků odražených mají dále:

Kamenná sůl při $\lambda = 51{\cdot}2\,\mu$,
sylvin „ $\lambda = 61{\cdot}1\,\mu$,

*) *H. Rubens* a *F. E. Nichols*, Wied. Ann. 60, pag. 418, 1897. Autoři nazývají tyto paprsky »Reststrahlen«. Pokračováním práce té jest pojednání, které uveřejnil *H. Rubens* sám ve Wied. Ann. 69, pag. 576, 1899, kde objevil druhé maximum.

křemen při $\lambda =$ 8·5 μ, 9·0 μ, 20·8 μ,
slída „ $\lambda =$ 9·2 μ, 18·4 μ, 21·3 μ.

Tato methoda, *vybrati* z daného záření složitého mnohonásobným odrazem jenom *některé* paprsky a docíliti tak záření dosti homogenního, má význam zejména tehda, jedná-li se o paprsky o *velmi značné délce vlny*, jako u kazivce, kamenné soli a sylvinu.

Při *odrazu diffusním* rozhoduje o intensitě paprsků odražených především úhel, pod kterým v rovině dopadu záření na těleso odrážející dopadá. Jest však zvláštností odrazu *diffusního*, že můžeme odražené záření pozorovati již v rovině dopadu samé v *rozmanitém úhlu*, ve kterém záření vychází. Ale vedle toho můžeme je také pozorovati v *jakékoli jiné*, kolmicí dopadu položené *rovině*, na př. v rovině, která jest na dopadovou kolmá. Někdy se nazývá rovina dopadová *první hlavní rovinou*, a rovina kolmicí dopadu k ní kolmo položená *druhou hlavní rovinou*. Když se v určité rovině pozorovací, na př. v první neb v druhé hlavní rovině, od bodu dopadu vedou průvodiče v různých úhlech, a když se na tyto průvodiče nanesou délky úměrné intensitě diffusního záření, řadí se konečné body k sobě v křivkách, jež jsou ellipsy. Rozměry osové těchto ellips souvisí hlavně s úhlem dopadu záření daného, poněkud málo též s polohou oné roviny pozorovací.

Takovýmto způsobem vyšetřoval *K. Ångström**) diffusní odraz na plochách, jež byly utvořeny látkami pulverisovanými nebo zrnitými, na př. kysličníku hořečnatého, zinečnatého, uhličitanu hořečnatého, křídy, sádry, kamenné soli, rumělky, květu sirného a j., také papíru, broušené mědi a brouseného železa. Pohlíží-li se na věc s hlediska prostoru, možno říci, že u ploch *úplně nelesklých* jest diffusní plochou rotační ellipsoid, jehož osou jest kolmice dopadu, t. j. že diffuse jest kolem této osy souměrná.

Význam záření *dopadajícího* jeví se u tak zvaného odrazu vybíravého čili u *reflexe selektivní***), která se pozoruje u některých kovů. V té příčině se kovy vůbec dělí ve dvě skupiny. Některé odrážejí diffusně *všechny* paprsky *rovnoměrně*. Sem náleží platina, železo, cín, zinek, olovo a některé slitiny. Jiné

*) Práce byla provedena v laboratoři prof. *Kundta* ve Strassburku a vyšla ve Wied. Ann. 26, pag. 253, 1885. V této práci užíval autor bolometru, popsaného v § 169., obr. 177. a 178.

**) Z lat. seligere, vybírati.

kovy ukazují odraz *vybíravý*. Sem náleží zlato, stříbro, měď, rtuť a mosaz.

V nejnovější době podniknuty podrobné práce*) za tím účelem, aby se pro některé kovy stanovily — při normální incidenci — relativní hodnoty odraženého záření, a z toho aby se soudilo na množství záření do kovu vnikajícího. Tím se obdrží hodnoty charakterisující *prostupnost* kovů pro záření dané délky vlny — tedy to, co bychom u světla zvali průhlednost. Tato prostupnost má důležité vztahy k vlastnostem elektrickým. Značí-li číslo 100 energii dopadající, R energii reflektovanou, tedy jest $100 - R$ energie do kovu vnikající. Ukazuje se, že tato energie souvisí s vodivostí elektrickou $\varkappa$ a s délkou vlny λ dle rovnice

$$100 - R = \frac{C}{\sqrt{\varkappa\lambda}}.$$

Zde jest $\varkappa$ vyjádřeno v jednotce *Mho*, t. j. reciprokou hodnotou specifického odporu, určeného dle jednotek

$$\frac{m}{mm^2}\ Ohm,$$

a délka vlny λ v jednotce μ (mikron). Pro tyto jednotky vypočtena hodnota konstanty

$$C = 36{\cdot}5.$$

Největší vodivost má stříbro; tedy také nejmenší $100 - R$ a největší R. Dlouhé vlny odráží tudíž stříbro nejvíce, po něm měď, zlato, platina, nikl, ocel, vismut atd. Vztah ten má důležitý význam pro elektromagnetickou theorii Maxwellovu.

§ 174. Lom a rozklad záření tepelného.

Pokusy *orientační* o lomu paprsků tepelných lze při různých zdrojích tepelných prováděti nejlépe hranolem z kamenné soli, který záření tepelné téměř úplně propouští. Za indikátor záření hodí se pro pokusy takové thermosloup, plošný nebo lépe lineární. Tak experimentoval již *Melloni* (1833), užívaje tepelných zdrojů, jichž teplota se v mezích dosti značných měnila. Effekt-

*) *E. Hagen* u. *H. Rubens*, Über Beziehungen des Reflexions- und Emissionsvermögens der Metalle zu ihrem elektrischen Leitvermögen. Drude's Annalen 11, pag. 873, 1903.

ním způsobem ukázal *Tyndall* koncentraci tmavého záření světla slunečního nebo elektrického dutou čočkou skleněnou, do níž nalil roztoku jodu v sirouhlíku; v ohnisku čočky zapálil hubku nebo střelnou bavlnu nebo rozežhavil i platinu. *E. Lommel* dává před roztokem jodu v sirouhlíku přednost nigrosinu*) rozpuštěnému v chloroformu nebo v alkoholu. Doporučuje též tmavé ohnisko takových čoček učiniti viditelným na základě fosforescence. Látkou k tomu výhodnou jest sirník vápenatý *CaS* (nebo barnatý *BaS* nebo strontnatý *SrS*); *E. Lommel* (1885) klade tenkou vrstvu tohoto sirníku mezi dvě desky skleněné, které na krajích jsou setmeleny. Na takovém stinítku jeví se infračervená část spektra zelenomodrým světlem, které na přední i zadní stěně možno pozorovati. Tmavé ohnisko se prozradí, pokud záření působí, positivně skvrnou *jasnou*, a pak ve světle denním, když záření přestalo, skvrnou *tmavou*, tedy negativně.

Přesné pokusy o lomu a rozkladu záření infračerveného vyžadují, aby jednotlivé látky, z nichž se hranoly pro rozklad brousí — jako sklo, křemen, vápenec, kazivec, kamenná sůl, sylvin — byly tak propracovány, jako se to děje v optice, aby totiž byla zjednána pozorovací data pro dispersi. Tato data obsahují sdružené hodnoty délky vlny λ a exponentu lomu n. Délkou vlny je stanoveno záření jakožto dané; příslušným exponentem lomu pak lámavost dané látky. Četnými takovýmito hodnotami podvojnými jest dán dostatečný materiál pro *dispersní křivku* i pro *číselný výraz* této křivky dle některé dispersní formule. V optice jest úloha usnadněna tím, že tmavé čáry Fraunhoferovy nebo světlé čáry některých svítících plynů a par jsou jakoby indexy již přírodou dané pro určité délky vlny. Při záření neviditelném takových indexů není, a nutno tudíž zavésti je do spektra uměle.

To se děje *methodou interference*. Z optiky jest známo, jak lze ve spektru obdržeti řadu tmavých proužků, jež jsou — dle délky vlny — aequidistantní. Takovými jsou tak zvané proužky Talbotovy, vznikají též při chromatické polarisaci, když se mezi nikoly rovnoběžné nebo skřížené vloží deštičky křemenové nebo sádrové. Tyto proužky nutno pak dle indikace elek-

*) Barvivo tmavomodré, náležející mezi tak zvané induliny; nigrosin čili modř Coupierova vzniká z anilinu a nitrobenzolu dle rovnice

$$2C_6H_5 . NH_2 + C_6H_5 . NO_2 = C_{18}H_{15}N_3 + 2H_2O.$$

trické (thermosloupem lineárním nebo bolometrem lineárním) sledovati do části neviditelné, pokud možná daleko, a současně měřiti úhly, z nichž by index lomu bylo možno počítati.

Jiná methoda používá mřížky. Touto lze délku vlny pro záření dané měřiti, a pak paprsky o této známé délce vlny vésti na hranol a určiti odchylku. Také naopak lze nejprve použíti hranolu a potom mřížky.

Látky, jež pro spektrální rozbor záření tepelného mají největší význam, jsou kamenná sůl, sylvin a kazivec*). Lámavost těchto látek zkoumali velmi podrobně a u velkém rozsahu v dobách nejnovějších (1892—1901) *H. Rubens*, *B. W. Snow*, *A. Trowbridge*, *E. L. Nichols*, *F. Paschen*, dříve již *Langley*. Vzhledem k velikému významu oněch látek pro účely spektrální jsou v následujícím sestaveny tabulky, obsahující výsledky badatelů zde jmenovaných; na základě pak číselného materiálu v tabulkách obsaženého jest provedeno v obr. 186. grafické znázornění, t. j. jsou kresleny křivky dispersní, jež způsobem přehledným a poučným závislost exponentu lomu na délce vlny daného záření vyjadřují**).

Index lomu n kamenné soli v závislosti na délce vlny λ (μ)
$t = 18^0$.

λ	n	λ	n
0·226	1·6991	1·008	1·5321
0·396	1·5682	1·054	1·5315
0·589	1·5442	1·106	1·5310
0·799	1·5357	1·178	1·5303
0·884	1·5340	1·260	1·5297
0·972	1·5325	1·487	1·5285

*) Kamenná sůl jest, jak známo, krystallisovaný chlorid sodnatý $NaCL$, sylvin krystallisovaný chlorid draselnatý KCL, který se hojně vyskytuje v dolech ve Stassfurtu a v Kaluszu, též v Americe. Kazivec (fluorit) jest fluorid vápenatý CaF_2; čirý, bezbarvý je dosti vzácný. Všechny tři minerály krystallisují v soustavě tesserální, v krychlích často velikých.

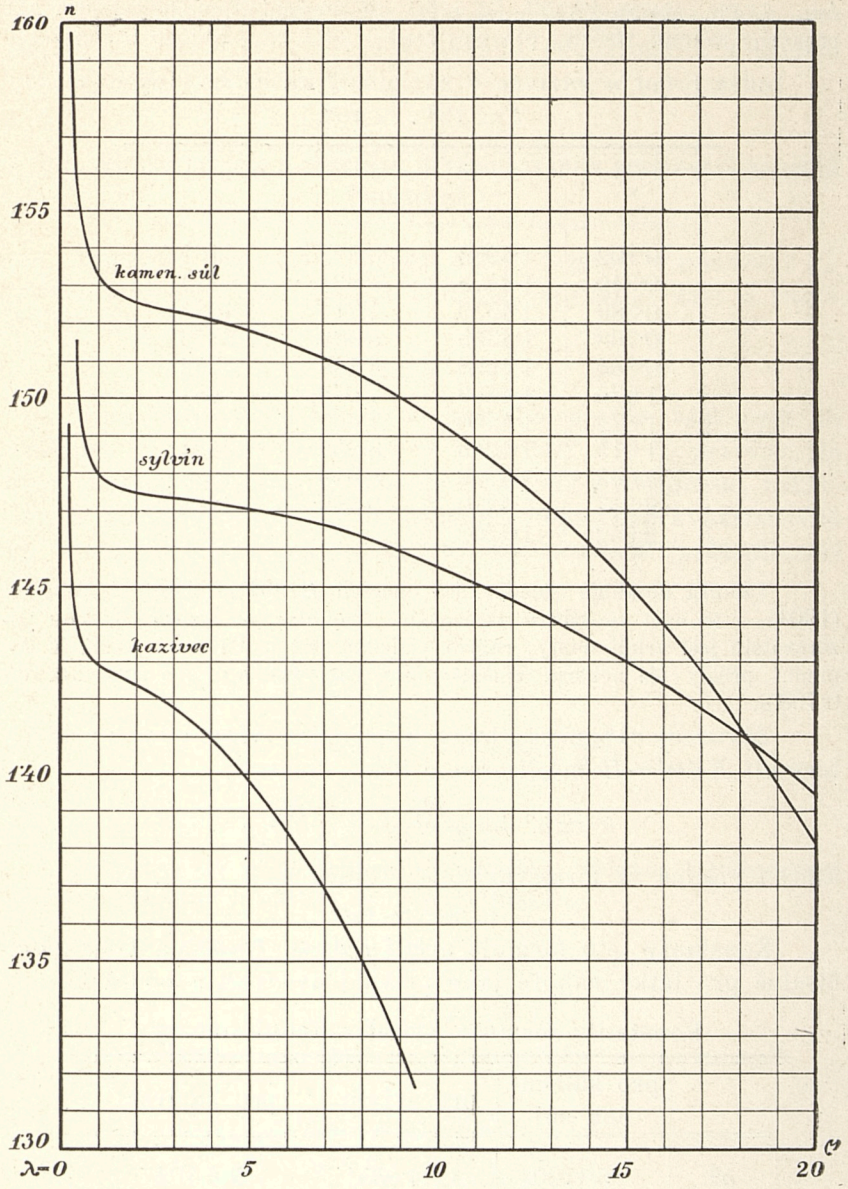
**) Rozměr zvolen jest poněkud větší než u jiných diagrammů, v této knize provedených, aby bylo možno délku vlny ještě na desetiny mikronu a index lomu na třetí místo decimální z diagrammu vyčísti, což jest tím více žádoucí, poněvadž tabulky nejsou dle postupující délky vlny pravidelně uspořádány. Spektrum viditelné, od $\lambda = 0{\cdot}4$ až $0{\cdot}8$ μ, tvoří v diagrammu jen nepatrnou část.

λ	n	λ	n
1·637	1·5278	7·22	1·5102
1·767	1·5274	7·59	1·5085
2·182	1·5262	8·04	1·5064
2·356	1·5258	8·67	1·5030
2·808	1·5246	9·95	1·4951
3·110	1·5240	11·88	1·4805
3·370	1·5235	13·96	1·4627
3·819	1·5224	15·89	1·4410
4·712	1·5198	17·93	1·4149
5·890	1·5155	20·57	1·3735
6·78	1·5121	22·3	1·3403

Výsledky zde uvedené od $\lambda = 0{\cdot}8$ do $6{\cdot}5$ nalezl *Langley* (1886); jsou zde vypsány zkráceně; úplný číselný materiál obsahují tabulky Landolt-Börnsteinovy, pag. 627, 1905. Výsledky od $\lambda = 6{\cdot}78$ do $8{\cdot}67$ nalezl *Rubens* (1895), od $\lambda = 9{\cdot}95$ do $17{\cdot}93$ *Rubens* a *Trowbridge* (1897), od $\lambda = 20{\cdot}57$ do $22{\cdot}3$ *Rubens* a *Nichols* (1897). O svých pracích podali zprávu ve Wied. Ann. d. Ph., svazek 45, 46, 53, 54, 60 a 61. K dosažení kontinuity pro křivku v diagrammu jsou připojeny též výsledky pro vlny krátké, $\lambda = 0{\cdot}226$ do $0{\cdot}799$ μ.

Index lomu n sylvinu v závislosti na délce vlny λ (μ)
$t = 18^0$.

λ	n	λ	n
0·185	1·8270	4·81	1·4709
0·394	1·5121	5·137	1·4706
0·589	1·4904	5·471	1·4699
0·768	1·4837	5·95	1·4686
0·845	1·4823	7·080	1·4660
0·940	1·4809	7·661	1·4645
0·982	1·4802	9·006	1·4603
1·070	1·4793	10·193	1·4549
1·179	1·4780	11·197	1·4522
1·584	1·4765	14·14	1·4362
2·23	1·4749	18·10	1·4108
2·947	1·4742	20·60	1·3882
4·125	1·4721	22·50	1·3692



Obr. 186.
Křivky dispersní pro kamennou sůl, sylvin a kazivec.

Tabulka obsahuje zkráceně výsledky, jež v letech 1892 až 1897 obdrželi *Rubens*, jednak sám, jednak ve spojení s jinými, jako byli *Snow*, *Trowbridge* a *Nichols*. Obšírnou zprávu podali o svých pracích ve Wied.

Ann. d. Ph., svazek 46, 53, 54 a 60. K docílení kontinuity jsou i zde připojeny některé výsledky pro vlny krátké, od $\lambda = 0{\cdot}185$ do $0{\cdot}768\ \mu$.

Index lomu n kazivce v závislosti na délce vlny λ (μ)
$t = 18^0 \ldots 20^0$.

n	λ	n	λ
0·202	1·4933	3·241	1·4161
0·340	1·4478	3·831	1·4112
0·589	1·4339	4·715	1·4024
0·768	1·4309	5·893	1·3872
0·884	1·4298	6·483	1·3782
1·376	1·4269	7·072	1·3681
1·572	1·4260	7·661	1·3568
1·915	1·4243	8·251	1·3444
2·063	1·4236	8·840	1·3308
2·357	1·4220	9·429	1·3161
2·652	1·4202		

Tabulka obsahuje výsledky, jež obdrželi *Langley* (1900) a *Paschen* (1901), a to opět ve výběru zkráceném. Souhlas ve výsledcích obou pozorovatelů jest velmi dobrý; rozsah výsledků jest u Paschena větší. K doplnění přijaty též některé výsledky pro vlny krátké, od $\lambda = 0{\cdot}202$ do $0{\cdot}768\ \mu$.

Závislost exponentu lomu n na délce vlny λ lze vyjádřiti formulí *Ketteler-Helmholtzovou* o třech členech

$$n^2 = a^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{M_2}{\lambda_2^2 - \lambda^2},$$

kterou píšeme ve formě uvedené, vzhledem k tomu, že jest

$$\lambda_1 < \lambda < \lambda_2.$$

Konstanty této formule určili *Rubens*, *Nichols* a *Trowbridge* číselně pro látky nahoře jako příklad uvedené, a obdrželi:

Konstanty formule Ketteler-Helmholtzovy

	pro kamennou sůl	pro sylvin	pro kazivec
a^2	5·1790	4·5531	6·09104
M_1	0·018496	0·0150	0·00612093
M_2	8977·0	10747	5099·15
λ_1^2	0·01621	0·0234	0·00884
λ_2^2	3149·3	4517·1	1258·47

Podobné výsledky byly odvozeny též pro jiné látky, zejména pro různé druhy skla flintového, pro sirouhlík a benzol, pro křemen, vápenec a j.

§ 175. Diathermansie a absorpce. (Prostupování a pohlcování paprsků tepelných.)

Dopadá-li na nějaké těleso záření tepelné v množství J_0, odráží se jedna jeho část R a druhá zbývající část J vniká do tělesa*), tudíž jest

$$J_0 = R + J.$$

Z množství J do tělesa vnikajícího projde však opět do vzduchu jenom část i; ztrácí se tedy část $J - i$; pravíme, že byla tělesem pohlcena. Určíme-li tyto obě části *relativně*, vzhledem k množství do tělesa vnikajícímu, stanovíme kvantitativně ty vlastnosti tělesa, jež se nazývají *diathermansie* (průteplivost) a *absorpce* (pohlcování).

Jest tedy

$$\textit{diathermansie} \ldots D = \frac{i}{J},$$

$$\textit{absorpce} \ldots A = \frac{J - i}{J},$$

tudíž

$$D + A = 1.$$

Někdy stanoví se diathermansie a absorpce vzhledem k *původnímu* na těleso dopadajícímu záření J_0. Píše se tedy

$$D' = \frac{i}{J_0},$$

$$A' = \frac{J - i}{J_0},$$

tak že jest

$$D' + A' = \frac{J}{J_0}$$

$$= \frac{J_0 - R}{J_0}$$

$$= 1 - \frac{R}{J_0}.$$

*) Označení dle latinského incidere (I, dopadati), reflectere (R, odrážeti).

Způsob tento jest méně vhodný a nebudeme ho nadále užívati. Pro případ, že R jest velmi malé, možno ovšem klásti, alespoň přibližně,

$$D' = D, \qquad A' = A.$$

Jak diathermansie tak absorpce souvisí s tloušťkou x daného tělesa dle zákona exponenciálního, který již *Biot* (1836) znal.

Jest totiž

$$D = \frac{i}{J} = e^{-kx} \qquad \text{tedy} \qquad i = Je^{-kx}$$

anebo

$$D = \frac{i}{J} = 10^{-ax} \quad \text{tedy} \qquad i = J.10^{-ax}.$$

První forma hodí se pro logarithmy přirozené, druhá pro logarithmy Briggsovy, jež jsou obvyklejší. Koefficienty k nebo a nazýváme *absorpčními*. Čím jsou větší, tím menší množství i vychází z tělesa ven.

Odvození zákona jest velmi jednoduché. Každou vrstvou o nekonečně malé tloušťce dx umenší se množství i tělesem postupující o di, a toto umenšení jest úměrné jak množství danému i, tak i tloušťce dx.

Značí-li tedy k konstantu úměrnosti, jest

$$di = -ki\,dx,$$

kdež znamení negativní poukazuje k tomu, že di značí umenšení. Integrace differenciální rovnice

$$\frac{di}{i} = -k\,dx$$

jest snadná. Zavedeme-li $i = J$ pro $x = 0$, vyjde

$$log\ i - log\ J = -kx$$

čili

$$i = Je^{-kx}.$$

První, jenž o průteplivosti různých látek konal přesnější pokusy, byl *Melloni* *). Ukázal především, že *průteplivost* a *průhlednost* vždycky vespolek nesouhlasí, tak že látky průhledné nemusí vždy býti průteplivé a naopak. V tehdejší době budila věc tato pozornost a podivení. Ale ukázal zároveň, že rozhodujícím jest kvalita záření dopadajícího. K tomu cíli experi-

*) Předchůdcové jeho byli *G. Mariotte*, *P. Prevost*, *J. Leslie* a j. Melloni zavedl nomenklaturu dosud užívanou, rozeznávaje tělesa diathermanní a athermanní; od něho pochází též název thermochrose, tepelná barva.

mentoval různými zdroji tepelnými, totiž lampou (*L*) Locatelliho *), spirálou platinovou (*Pt*), jež v plamenu lampičky alkoholové byla zahřáta do červeného žáru, měděným asi na 400° zahřátým plechem (*Cu*) a konečně nádobou mosaznou, začerněnou, v níž byla vařící se voda (*V*). Tyto zdroje tepelné obsáhly tudíž intervall temperaturní asi 100° až 1200°. Zkoušel pak nejprve účinek tloušťky při témže materiálu, totiž sklu, a potom účinek materiálu při téže tloušťce. Intensita záření dopadajícího byla položena = 100.

Vzhledem k historické zajímavosti buďtež zde výsledky, kterých *Melloni* došel, ve zkráceném výtahu podány.

Následující tabulka ukazuje především, jak se stupňuje absorpce, když při témže materiálu, a to při sklu, tloušťka deštičky se zvětšuje.

Jak se absorbuje záření různých zdrojů tepelných skleněnými deskami různé tloušťky *x*.

x mm	*L*	*Pt*	*Cu*	*V*
0·07	77	57	24	12
0·5	54	37	12	1
1·0	46	31	9	0
2·0	41	25	7	0
4·0	37	20	5	0
6·0	35	18	4	0
8·0	33·5	17	3·4	0

Dle této tabulky jest kreslen diagramm obr. 187. Exponenciální povaha křivek vyniká velmi zřetelně a dobrý souhlas výsledků jest zároveň důkazem o přesnosti, s jakou Melloni pozoroval. Podobných výsledků došel u jiných ještě látek, jako záhnědy, křišťálu, a také u některých kapalin, jako řepkového oleje a vody, kde ovšem bylo třeba užívati jen zdrojů tepelných o vysoké teplotě (*L* a *Pt*), poněvadž záření zdrojů o nižší teplotě (*Cu* a *V*) se absorbovalo měrou velikou.

*) Malá, olejová lampa s knotem průřezu čtverečného, bez cylindru.

K vysvětlení toho slouží následující tabulka, kterou se číselně ukazuje, jak při téže tloušťce vrstvy 2·6 *mm* *) různé látky absorbují procentuálně velmi různé části záření původního, a tu zase rozmanité, dle toho, jaké toto záření jest.

Jak se absorbuje záření různých zdrojů tepelných deskou tloušťky 2·6 *mm* z různého materiálu.

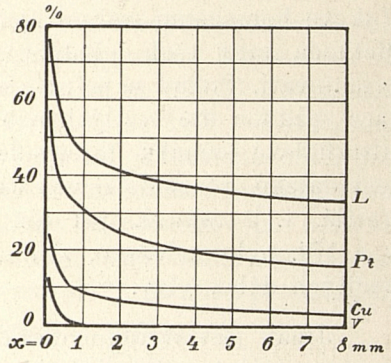
Materiál	*L*	*Pt*	*Cu*	*V*
Kamenná sůl, čirá, bezbarvá . .	92	92	92	92
Kazivec, čirý, bezbarvý	78	69	42	33
Kamenná sůl, průhledná	65	65	65	65
Vápenec, čirý, bezbarvý	39	28	6	0
Zrcadlové sklo, čiré, bezbarvé . .	39	24	6	0
Křišťál, čirý, bezbarvý	38	28	6	0
Topas zahnědlý, čirý, zbarvený .	37	28	6	0
Topas, čirý, bezbarvý	33	24	4	0
Baryt, čirý, bezbarvý	24	18	3	0
Achat, průsvitný, bílý	23	11	2	0
Turmalín, jasný, tmavozelený . .	18	16	3	0
Sádrovec, čirý, bezbarvý	14	5	0	0
Jantar, přirozený, průsvitný, žlutý	11	5	0	0
Kamenec, čirý, bezbarvý	9	2	0	0
Cukr, roztavený, čirý, žlutavý . .	7	0	0	0
Led, velmi čistý, čirý, bezbarvý .	6	0	0	0

Z výsledků zde uvedených vyniká především význam kamenné soli jakožto látky, která téměř všechno záření tepelné propouští, při čemž je zvlášť pozoruhodno, že nerozhoduje kvalita tepelného zdroje. Jest tedy kamenná sůl dokonale průteplivou. Podobně chová se sylvin (kterého Melloni nezkoušel), menší již měrou kazivec. Naproti tomu sádrovec, kamenec jsou příkladem látek, které značně absorbují zejména záření při nižší teplotě. Ještě více jest to v platnosti o ledu, který jest typickým příkladem

*) K porozumění tohoto čísla 2·6 *mm* budiž uvedeno toto: Melloni pracoval v Neapoli. Měrou délkovou byla tam tehda stopa, zvaná palma, která se dělila na 10 decimi po 10 centesimi. Tato stopa byla = 264 *mm*. Melloni volil tedy za tloušťku deštiček centesimo stopy Neapolské.

látek dokonale průhledných a při tom neprůteplivých. Opak toho jsou látky zcela neprůhledné, jako černé sklo, černá slída, jež Melloni též vyšetřoval a při nichž dokázal, že mají značnou průteplivost, zejména pro záření při vyšší teplotě. Typickým příkladem jest však v té příčině ebonit, který v novější době vyšetřovali *E. Arno* (1894) a *E. Bianchi* (1898). Jest to materiál úplně neprůhledný, ale značně průteplivý a to pro záření, jež vysílají zdroje teploty nejen vysoké, nýbrž také již nižší. Ebonit jest tedy jaksi protějškem ledu.

Byla-li již pokusy zde popsanými závislost diathermansie resp. absorpce na kvalitě dopadajícího záření nad všelikou pochybnost dokázána, vynikla ještě více, když takové záření bylo předběžnou filtrací paprsků, t. j. průchodem jinými absorbujícími látkami pozměněno. Také tuto otázku studoval Melloni pečlivými pokusy. Za látky filtrační užíval desek tloušťky 2·6 *mm* z kamence, sádrovce, chromanu draselnatého, jakož i deštiček tloušťky 1·85 *mm* ze skla zeleného a černého. Jenom u kamenné soli a kazivce neměnila se diathermansie předběžnou filtrací, u jiných látek nastaly změny značné. Tak na př. paprsky, jež prošly zeleným neb černým sklem, byly deskou z kamence téměř úplně absorbovány; černá slída je propouští dosti dobře, ale za to nepropouští paprsků, jež prošly kamencem.



Obr. 187.
Závislost absorpce skla na tloušťce při různých zdrojích záření.

Z vylíčení zde podaného jest patrno, že *Melloni* svými pracemi, do let 1830 až 1850 připadajícími, předmět svůj vyčerpal způsobem na svou dobu velice dokonalým. Částečně již za jeho života a pak po jeho náhlé smrti *) pokračovali v letech 1847—1861 v pracích jím zahájených *Knoblauch, Masson* a *Jamin, Zantedeschi*, kteří potvrdili výsledky jím nalezené.

Nová doba, kteráž vědě přinesla neobyčejné zdokonalení jak pozorovacích method, tak i pozorovacích přístrojů, přivedla

*) Byl r. 1854 v Portici zachvácen cholerou.

též do badání o teple zářivém, anebo všeobecněji řečeno, o energii zářivé, nové směry jak theoreticky, tak i experimentálně. Melloni, jakož i jeho pokračovatelé, užívali při svých pokusech různých sice zdrojů tepelných, ale vždy takových, při nichž se vyzařují paprsky rozmanité délky vlny λ, tedy při nichž se jedná o celý větší neb menší soubor $\Sigma\lambda$ jednotlivých tónů tepelných, po případě i světelných. Záření takové označujeme jakožto *integrální*. Oproti tomuto jest záření tak zvané *spektrální*, při němž užíváme homogenních zdrojů, charakterisovaných délkou vlny λ, tedy jako by jediného tónu tepelného neb i světelného. Takové homogenní záření zjednáme si rozkladem spektrálním. Methoda tato však předpokládá, že se dovedeme ve spektru orientovati. Pokud se jedná o spektrum viditelné, jest tato orientace snadnou dle světlých neb tmavých čar ve spektru. V části ultrafialové pomáhá fotografie. V části však infračervené, jež jest daleko rozsáhlejší než části ostatní, jest nutna orientace umělá, t. j. taková, při níž na základě interference, jak již v § 174. bylo vyloženo, zjednají se tmavé čáry jakoby indexy určitých délek vlny.

Jinak jest studium diathermansie nebo absorpce povahou svou speciálním. Všeobecně platných výsledků jest málo; úkol nutno řešiti dle daných látek více méně propustných pro každou látku zvlášť. Pro účely naše přestáváme v následujících výkladech na některých, zvlášť zajímavých příkladech, zejména takových, jež illustrují zákonitosti všeobecně platné.

Pro výklad budiž ještě tolik podotčeno. Diathermansie a absorpce jsou veličiny komplementární dle rovnice

$$D + A = 1.$$

Jest tedy jednostejné, zdali se vykládají zjevy diathermansie nebo absorpce; jedno jest opakem druhého; větší diathermansie znamená menší absorpci a naopak. Není však didakticky vhodné, když se s jednoho pojmu sem a tam přechází na druhý. Lépe jest zůstati při jednom, na př. při absorpci.

Absorpce tepelná.

§ 176. Absorpce integrální u těles pevných.

Mezi tělesy pevnými zaujímá vynikající postavení *kamenná sůl NaCl* a *sylvin KCl*. Jsou opticky i thermicky čiré, propouštějí téměř úplně všechny paprsky a to stejnou měrou. Kamennou sůl zkoumal v té příčině *Melloni* a později *Knoblauch* a dokázal, že oproti paprskům buď z různých zdrojů vyzařovaným anebo z téhož zdroje na př. ze slunce vycházejícím, ale odrazem nebo průchodem jinými látkami všelijak pozměněným, kamenná sůl svou prostupnost zachovává. Na sylvin upozornil *Magnus*, načež *Knoblauch* též o této látce dokázal, že se chová jako kamenná sůl. Pokusy tyto připadají do let 1835 až 1870. Nová doba ukázala, že jak kamenná sůl, tak i sylvin, jež jeví absorpci pro paprsky skrovnou, ale stejnou, přece pro *některé* paprsky jsou *nepropustnými*, v souhlasu se zákonem Kirchhoffovým, o němž v dalším jednáme. Tyto paprsky mají však délku vlny velmi velikou. *H. Rubens* a *A. Aschkinass* nalezli *), že absorpce nastává

u kamenné soli pro $\lambda = 51{\cdot}2\,\mu$,
u sylvinu „ $\lambda = 61{\cdot}1\,\mu$.

U obyčejných zdrojů záření jsou tyto dlouhé vlny zastoupeny v intensitě jen skrovné, tak že jich absorpce oproti diathermansii ostatních kratších vln úplně mizí.

Různé druhy *skla* jeví absorpci mírnou. *R. Zsigmondy* zkoumal (1893), jak se oproti tepelnému záření z plamene Argandského chovají skleněné desky 8 *mm* silné, a nalezl u obyčejných skel různého složení dosti souhlasně absorpci asi 40%. Pozoruhodno jest však, že absorpce *velmi značně stoupne*, když jsou ve skle obsaženy *soli železnaté* (ferro-soli). Tak stoupla u oněch skel absorpce na 99·3%, ba až na 100%, když sklo obsahovalo 1% nebo 2% kysličníku železnatého *FeO*. Dle toho by skla tohoto druhu poskytovala znamenitá stinítka proti záření tepelnému.

Co se *koefficientu k* týče, kterým se *absorpce číselně určuje* dle exponenciální rovnice

$$i = Je^{-kx},$$

ukazuje se, že závisí velmi značně na *teplotě tělesa*, kteréž záření tepelné vysílá. *H. Schneebelli* (1884) užíval za tepelný zdroj

*) Wied. Ann. d. Ph. 65, pag. 271. 1898.

platinového plechu, který byl plamenem Bunsenovým více neb méně zahříván, a vyšetřoval absorpční koefficient pro sklo. U desky 1·75 *mm* silné nalezl při různých teplotách t zdroje tepelného následující hodnoty koefficientu k:

$$t = 100^0, \quad 250^0, \quad 1000^0,$$
$$k = 2{\cdot}4, \quad 1{\cdot}47, \quad 0{\cdot}42.$$

Klesání koefficientu absorpčního při vzrůstající teplotě tepelného zdroje konstatoval též *E. Baur* (1884) pro kamennou sůl, *J. Edler* (1890) pro slídu, *E. Bianchi* (1898) pro ebonit.

Blízkou jest otázka, zdali též teplota absorbujícího tělesa má vliv na koefficient absorpční, zdali na př. skleněná deska zahřátá absorbuje jinak než chladná. Pozorování v této příčině konaná ukázala, že pro absorpci integrální teplota tělesa absorbujícího má význam jen malý; spíše se účinek její ukazuje při absorpci spektrální pošinutím absorpčních křivek.

§ 177. Absorpce integrální u kapalin.

Mezi kapalinami zaujímá přední místo *voda*. Opticky jest průhledná, thermicky však jen průsvitná, absorbujíc paprsky záření neviditelného měrou značnou, a to tím větší, čím větší jest délka vlny; pro vlny dlouhé možno vodu za thermicky nepropustnou pokládati. Skleněná parallel-epipedická nádoba o stěnách ze skla zrcadlového, naplněná vodou, jest tudíž dobrým stinítkem pro paprsky tepelné a užívá se jí v tomto smyslu při optických projekcích velmi často.

Zdálo by se, že tato vlastnost vody, zadržovati paprsky tepelné, se zvýší, když se v ní rozpustí kamenec, vzhledem k tomu, že kamenec jako krystall dle výsledků v § 175. uvedených absorbuje paprsky tyto velmi značně. Avšak pokusy, jež zejména *B. Donath* v novější době (1896) konal s kamencem draselnatým [alumen, $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24\,H_2O$] ve vodě rozpuštěným ukázaly, že takové zvýšení absorpce neexistuje. To souhlasí na druhé straně s tím, že absorpce vody zase nikterak se nesníží, když se v ní rozpustí kamenná sůl nebo sylvin, ačkoli tyto soli paprsky tepelné téměř úplně propouštějí.

Jinak se má věc, když ve vodě rozpustíme látky, jež činí roztok barevným. Takovéto roztoky absorbují některé druhy paprsků viditelných úplně, z čehož lze souditi, že tato absorpce zasahuje i dále do sousedního oboru paprsků neviditelných.

Roztoky modré, jako na př. roztok skalice modré ($CuSO_4$) anebo lazurový roztok síranu kuproammonatého ($CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O$) absorbuje paprsky žluté i červené a zároveň i paprsky neviditelné infračervené měrou velmi značnou. Menší absorpci těchto paprsků jeví roztoky žluté, jako dvojchromanu draselnatého ($K_2Cr_2O_7$), a ještě menší roztoky červené, jako chloridu železitého (F_2Cl_6).

Velmi značně zvýší se absorpce vody (podobně jako absorpce skla, § 176.), když jsou v ní rozpuštěny soli železnaté (ferro-soli), třebas jen v množství tak skrovném, že roztok se jeví bezbarvým. *R. Zsigmondy* vyšetřoval podrobněji (1893) roztoky chloridu železnatého (ferrochloridu $FeCl_2$), síranu železnatého (ferrosulfátu $FeSO_4$, skalice zelené), a shledal, že na př. při vrstvě 9·5 *mm* silné propustnost vody klesne na polovičku, když se do ní přidá 1·4% železa. U vrstev silnějších, na př. 24·3 *mm*, klesla při stejném procentuálním množství železa propustnost na třetinu, u vrstvy 53·3 *mm* silné na pětinu.

Zajímavo jest, že alkohol aethylnatý absorbuje paprsky tepelné viditelné měrou poněkud větší, neviditelné měrou menší než voda; přechod, kde absorpce obou kapalin je stejná, nastává u paprsků žlutých.

Co se účinku teploty týče, absorbují kapaliny zahřáté více než chladné, ale rozdíl není značný.

Absorpci kapalin úhrnnou, integrální, studoval ze starších badatelů zejména *R. Franz* (1855) a později *J. Tyndall* (1864). V novější době zabývali se četní badatelé otázkou, jak souvisí absorpce integrální s chemickou konstitucí kapalin. Výsledky poukazují k tomu, že jsou to zvláště některé prvky, jako dusík, vodík a kyslík, které ve sloučeninách způsobují větší absorpci. Možno je však, že jsou spíše určité *skupiny atomů*, jimiž v molekulách absorpce se zvyšuje. Určitěji, než pro absorpci integrální, lze úkoly takové řešiti při absorpci spektrální.

§ 178. Absorpce integrální u plynů a par.

První pokusy o absorpci plynů konal *R. Franz* (1855) a zejména *G. Magnus* (1861). Po nich zkoumal *J. Tyndall* (v letech 1861 až 1864) podrobně absorpci plynů a par a to methodou velmi citlivou, totiž differenciální. Indikátorem záření byl thermosloup. Na tento nechal s obou stran dopadati paprsky ze

dvou stejných zdrojů tepelných a to tak, že na jedné straně paprsky dopadaly přímo, na druhé pak prostupovaly trubicí cínovou dosti prostrannou*), na obou stranách deskami z kamenné soli uzavřenou, do níž pomocí dvou uprostřed upevněných kohoutů bylo možno rozmanité plyny (dobře vysušené) a páry vpouštěti anebo zase vývěvou z ní vyčerpávati. Zdrojem tepelným na jedné i druhé straně thermosloupu byla Leslieova kostka vařící se vodou naplněná a sazemi začerněná. Thermosloup byl spojen s velmi citlivým galvanoskopem. Způsob pozorování byl pak jednoduchý. Trubice byla nejprve vyčerpána a galvanometr uveden na nullu. Na to se do trubice vpustil plyn a pozoroval účinek na galvanometr. Větší neb menší změna nullové polohy naznačovala větší nebo menší absorpci onoho plynu. Tyndall shledal, že vzduch, úplně suchý, čistý (bez kysličníku uhličitého) a podobně kyslík, dusík, vodík**) „jsou pro paprsky tepelné vakuum". Velmi značnou absorpci jeví aethylen (C_2H_4); tato s počátku, pokud je plyn velmi zředěný, roste s hustotou jeho téměř úměrně, pak při pokračujícím zhušťování vždy volněji a volněji. Absorpci v podobném způsobu stoupající jevily následující plyny v pořádku vzestupném: chlor (Cl_2), chlorovodík (ClH), kysličník uhelnatý (CO), uhličitý (CO_2), dusnatý (N_2O), sirovodík (SH_2), methan (CH_4), kysličník siřičitý (SO_2), aethylen (C_2H_4), ammoniak (NH_3). Tento pořádek, který Tyndall nalezl při napětí plynů jedné atmosféry, změní se poněkud, když se plyny zředí. Tyndall zkoumal též absorpci četných par, a to při různém tlaku. K parám mírně absorbujícím náleží na př. páry sirouhlíku (CS_2), methyljodidu (CH_3J),

---

*) Délka její byla 4 angl. stopy (= 1·22 *m*), průměr 3 angl. palce (= 7·6 *cm*). Apparát Tyndallův jest v jeho spise »O teple« v přednášce dvanácté podrobně popsán a se všemi podrobnostmi pokusu zobrazen. Tyndall sám označuje svou methodu jakožto kompensační.

**) O plynech těchto praví Tyndall: I prostředky největšími a methodami nejcitlivějšími nepodařilo se mi stanoviti rozdíl mezi kyslíkem, dusíkem, vodíkem a vzduchem. Absorpce těmito plyny jest neobyčejně malá, bezpochyby ještě menší, než jak jsem ji předpokládal. Čím lépe jsou plyny ty vyčištěny, tím více blíží se jich účinek prostoru prázdnému. A kdo může tvrditi, že nejlepší vysušovací přístroj jest dokonalý? Nevíme ani, zdali z nejčistší kyseliny sírové nepřejde něco páry do plynů kyselinou procházejících, čímž absorpce se jeví větší než vskutku jest. Kohouty nutno tukem mazati a tak je možno, že vzduch jimi proudící se v míře třebas jen malé znečistí. Budiž však tomu jakkoli, tolik je jisto, že čím čistější ony slabě působící plyny si zjednáme, tím více stoupají ohromné zde uvedené rozdíly v absorpci.

benzolu (C_6H_6), chloroformu ($CHCl_3$), methylalkoholu (CH_3OH) a amylenu (C_5H_{10}); více absorbují páry aetheru aethylnatého (OC_4H_{10}), alkoholu aethylnatého ($OH \cdot C_2H_5$), mravenčanu aethylnatého ($CHO_2 \cdot C_2H_5$), octanu aethylnatého ($C_2H_3O_2 \cdot C_2H_5$), propionanu aethylnatého ($C_3H_7O_2 \cdot C_2H_5$) a nejvíce boranu aethylnatého $B(OC_2H_5)_3$. Zajímavo jest, že kyslík v modifikaci ozonu (O_3) jevil absorpci značnou, daleko větší než kterýkoli z plynů dříve uvedených. Tyndall vyšetřoval též absorpci způsobenou látkami vonnými, těkavými, jako jest na př. tymián, rozmarýn, anýz a j., a shledal absorpci dosti značnou.

Co se týče vztahu mezi kapalinami a jich parami, dokázal *Desains* (1867) na parách aetheru a mravenčanu aethylnatého, že při stejném množství látky jest absorpce stejná, že tedy pára ve vrstvě silné může absorbovati tolik jako kapalina ve vrstvě slabé; výsledek dojista pozoruhodný.

Tyndall zkoumal též, jak se absorpce plynů a par mění, když stoupá teplota zdroje tepelného, a shledal, že absorpce klesá, když tato teplota stoupá. Rozhoduje však netoliko vyšší teplota, nýbrž též kvalita záření. Chovají se tudíž v této otázce plyny a páry podobně jako tělesa pevná a kapalná.

Velmi zajímavou a meteorologicky důležitou jest otázka, jaký účinek absorpční jeví *vodní páry* ve vzduchu. *Magnus* nenalezl účinku žádného, *Tyndall* naopak zjistil účinek značný. Z rozporu tohoto vznikla diskusse (1861—1867), kteráž skončila alespoň v hlavní věci ve smyslu Tyndallově. Magnus nenalezl účinku žádného, poněvadž experimentoval vrstvami příliš krátkými, pro kteréž jeho ostatní pokusové zařízení nebylo dosti citlivé. Tyndall zase nalezl absorpci poněkud velikou, poněvadž při vpouštění vlhkého vzduchu vodní páry na stěnách trubice se částečně kondensovaly ve vrstvu vodní, kteráž zase vypařujíc se způsobila ochlazení vzduchu a tím účinek na thermosloup takový, jaký by měla absorpce. Úkaz tento byl označen jako vaporhaese*). Že však vodní páry vskutku absorpci jeví, dokázali podrobnými pracemi *J. L. Hoorweg* (1875), *H. Haga* (1877), *E. Lecher* a *J. Pernter* (1881), *J. Tyndall* (1882) a *W. C. Röntgen* (1884), poslední dva methodou tlakovou, která totiž ze změny tlaku u daného plynu soudí na absorpci (jak o tom ke konci tohoto odstavce jednáme), v novější pak době (1890) ještě *K. Ångström* methodou bolometrickou.

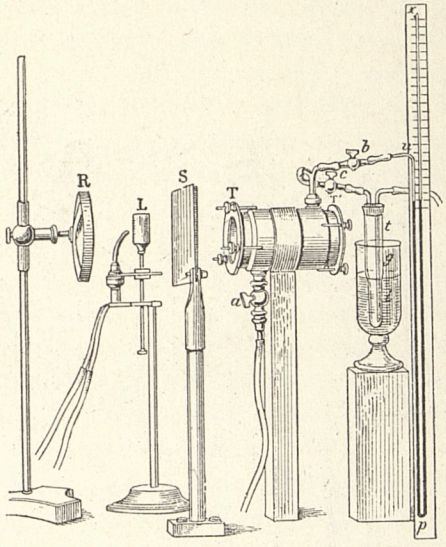
*) t. j. adhaesio vaporis, přilnutí (kondensované) páry ke stěnám trubice.

Veliký význam, kterýž tato absorpční mohutnost vodní páry má pro úkazy meteorologické, jest patrný z jednoduché úvahy. Vzduch vlhký zadržuje ze záření slunečního jistou část tepla, a když slunce zajde a nastane noc, zabraňuje přílišné ztrátě tepla, jež nastává vyzařováním z půdy do prostoru světového. Chrání tudíž vzduch vlhký před přílišným ochlazením půdy a ovšem též před zahřátím. Na vysokých horách jest vzduch suchý. Zde tedy se za dne půda insolací zahřívá více než v údolí, ale ovšem v noci vyzařováním rychle chladne. Na horských polích sněhových a na ledovcích sníh a led za dne žárem slunce taje, je měkký a vodou prosáklý, za noci však opět mrzne. Proto musí turisté přes ledovce přecházeti časně z rána nebo v prvních hodinách dopoledních. Také vzduch sám jest při insolaci, jaká v létě bývá, na horách, kde je sucho, chladným, v údolích, kde je vlhko, teplým. Velmi pěkně líčí Tyndall tento význam vodních par ve svém díle »O teple« v přednášce třinácté: »Vzdaluje-li se slunce od krajiny, nad níž atmosféra jest suchá, následuje rychlé ochlazení. Kdyby se z atmosféry, která Anglii pokrývá, na jedinou letní noc odstranily vodní páry, mělo by to za následek zničení všech rostlin, které mráz umrtvuje. Působením této jediné příčiny stává se měsíc pro bytosti nám podobné úplně neobyvatelným. Rozdíl mezi jeho měsíčním maximem a minimem teploty jest při vyzařování, kterémuž nebrání žádná pára vodní, neobyčejně veliký. Zima v Tibetu jest z téže příčiny téměř nesnesitelnou . . . Ochlazení v noci jest neobyčejně veliké, poněvadž jest vzduch suchý. V Sahaře, kde »půda jest ohněm a vítr plamenem«, lze ochlazení noční často sotva vydržeti. Možno s jistotou říci, že, kde vzduch jest suchý, denní střídání teploty jest značné. To však jest něco jiného, než kdybych řekl, že bude střídání teploty veliké tam, kde je vzduch jasný. Veliká průhlednost vzduchu snáší se dobře se značnou neprostupností tepla; atmosféra může býti vodní parou naplněna, zatím co tmavomodré nebe se nad námi klene, a v případě takovém by se vyzařování půdy přes onu jasnost přece zadrželo . . . « Tyndall uvádí četné zprávy cestovatelů, kteří vypravují o tom, jak v mnohých krajinách po parném dni se dostavují rychle chladné večery a noci, tak že denní rozdíl v teplotě jest velice značný. Dr. Livingstone vypravuje ve svých »Cestách v Jižní Africe“: »Pocit chladu po horku denním byl velmi citlivým. Obyvatelé krajin těchto (Balongové, kmen kaferský v Africe) neodcházejí v této roční době od svých ohňů před 9. nebo 10. hodinou ranní.« A jak to vypadá na vysokých horách, vypravuje *Hooker* ve svých »Himalayan Journals«: »Viděl jsem ve výšce 10.000 stop v prosinci o 9. hod. ranní teploměr (na slunci) stoupnouti na 55·5° *C*, zatím co teplota sněhu těsně vedle ležícího, ale ve stínu, činila — 5·6°. Ve výšce 13.000 stop ukazoval v lednu v 9 hod. ráno teploměr ve stínu — 1·2° *C*, na slunci však 36·7° *C*, o 10. hodině ve stínu 0·4° *C*, na slunci 45·6° *C*. Při východu slunce pak ukazoval teploměr na sněhu — 18·2° *C*.« Tyndall dokládá: »Veliké tyto rozdíly dlužno nad všelikou pochybnost přičísti nepatrnému množství vodních par v této výšce. Vzduch není schopen, aby záření slunce nebo země zadržoval, a proto odlehlost mezi maximem tepla na slunci a maximem zimy ve stínu jest velmi veliká. Stejnou příčinou vysvětluje se rozdíl v podnebí mezi Kalkuttou a pláněmi Indie.«

Zájem nemenší budila otázka, jaký účinek na absorpci má *kysličník uhličitý*, který rovněž ve vzduchu atmosférickém se na-

lézá. Účinek tento zkoumal *L. Heine* (1882) methodou tlakovou, *J. E. Keeler* (1884), *K. Ångström* (1890) methodou bolometrickou, *Sv. Arrhenius* (1901), jenž význam této absorpce velice přeceňoval.

Ke konci zmíníme se ještě o zajímavé methodě, která zkoumá absorpci na základě změn v napětí daného plynu nebo dané páry. Methoda je znázorněna v obr. 188. Zdrojem záření

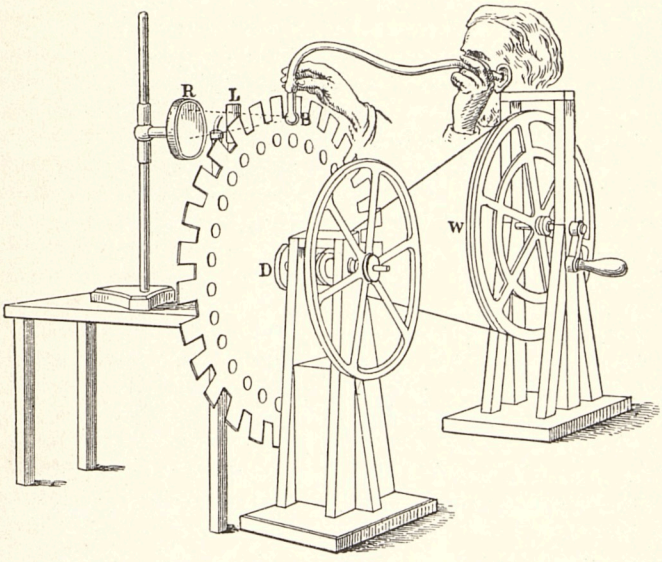


Obr. 188.
Jak se studuje absorpce plynů a par dle změny v napětí.

jest světlo Drummondské *L*, kteréž se dutým, na přední ploše stříbřeným zrcadlem *R* koncentruje do trubice *TT'*. Tato jest s obou stran uzavřena deskami z kamenné soli a kommunikuje kohoutem *a* s vývěvou a kohoutem *b* s manometrem. Když se vývěvou mírně čerpá, vstupují plyny v trubici *t* kyselinou sírovou, kde se suší, do trubice *TT'*. Když se tato naplní a když se teplota ustálila, uzavrou se kohoutky *a*, *c* a nechá se otevřený jen kohout *b*. Jakmile se stínítko *S* skloní, zahřeje se absorpcí paprsků tepelných více nebo méně plyn, a stoupne následkem toho jeho napětí, jak manometr udává. Dle stoupnutí většího nebo menšího možno plyny seřaditi na př. v řadu podle absorpce vzestupnou.

Methoda připouští pěknou modifikaci akustickou. Když se plyn vpustí do malé baňky *B* (obr. 189.), která je kaučukem

spojena s naslouchátkem přímo do ucha vloženým a když se na baňku soustředí záření a to intermittovaně, pomocí ozubeného, velmi rychle otáčeného kola, nastává periodické stoupání a klesání tlaku, které působíc přímo na bubínek ucha způsobuje pravidelnou vibraci, tudíž dojem tónu. Tento je dle větší nebo menší absorpce přiměřeně silnější nebo slabší. Lze tedy i na základě tohoto akustického účinku plyny a páry dle absorpce v řady uspořádati, třebas že způsob pozorování, dle povahy



Obr. 189.

Jak se studuje absorpce plynů a par akusticky.

účinku, jest jenom kvalitativní, kdežto dle změny tlaku jest kvantitativní. Tyndall obdržel na př. tóny slabé při parách amylalkoholu, xylolu, oleje terpentinového, silné naproti tomu u aetheru, benzolu, chloroformu. Když se baňka uzavře membránou na př. slídovou a připojí kónický resonátor, lze tóny takové obdržeti též objektivně. K cíli tomu upravil *Duboscq* v Paříži dle bližších údajů, jež podal *Mercadier*, přístroj, který nazval *radiophonem*. K dosažení většího účinku lze tu užívati světla elektrického nebo slunečního.

§ 179. Absorpce spektrální; methody pozorovací.

Prochází-li dané záření hranolem, rozloží se dle délek vln v pásmo, kteréž zoveme *spektrum*. Ve viditelné části tohoto pásma bude záření na všech místech, pro všechny délky vlny více méně seslabené následkem povšechné absorpce v hranolu, bez které není žádná látka. Vedle toho však pozorujeme na určitých místech pro určité délky absorpci silnou, jevící se tmavými, více méně ostrými čarami nebo pruhy, tedy místy, kde záření jest seslabeno absorpcí zvláštní, silnější; nazýváme ji *absorpcí kovovou*. Lze očekávati, že také v neviditelných částech spektra budou zjevy podobné; i jest úlohou vědeckého badání, vhodnými methodami, pokud možno, jak absorpci povšechnou, tak zejména onu absorpci kovovou zkoumati.

Absorpci v části ultrafialové lze učiniti též viditelnou na základě *fluorescence*. Zachytíme-li na př. záření sluneční, jež prochází hranolem z nějaké látky, na stínítku z cyanidu barnato-platičitého, objeví se pokračování spektra a v něm po případě tmavé čáry nebo pruhy. Určitěji lze takováto místa kovové absorpce vystihnouti *methodou fotografickou*, kteréž se také pro viditelnou a ultrafialovou část spektra nejvíce užívá.

Při velikých výhodách methody fotografické jest pochopitelno, že byly záhy činěny pokusy, užíti této methody též pro zkoumání *infračervené části spektra*. *H. W. Vogel* *) ukázal (1873), jak se želatinová emulse bromostříbrnatá učiní přidáním zvláštních látek, tak zvaných sensibilátorů, citlivou i pro záření infračervené. Ve směru jím zahájeném pracovali *J. Waterhouse*, *W. Abney* a podařilo se fotografovati spektrum až do $\lambda = 1{\cdot}0\,\mu$. V novější době udal *H. Lehmann* (1901) jinou přípravu desk, kterými fotografoval spektrum až do $\lambda = 1{\cdot}2\,\mu$.

Lze však ještě jinak postupovati methodou velmi zajímavou, která má svůj základ ve zvláštním účinku infračerveného záření na látky fluorující. Když totiž na desku fluorující, tedy svítící, dopadne záření infračervené, uháší se fluorescence, trvá však na těch místech, kde je absorpce, následkem čehož tato místa, t. j. tyto pruhy neb čáry absorpční se objevují jako světlé na půdě tmavé. Zajímavý tento zjev pozoroval *E. Becquerel* a studoval

*) *Hermann Wilhelm Vogel* (1834—1898), professor fotochemie a spektr. analyse na vys. škole technické v Charlottenburku.

podrobněji jeho syn *H. Becquerel* *) a to ve spektru slunečním, kde tedy čáry Fraunhoferovy, ve viditelné části spektra tmavé, se staly v neviditelné části světlými. Jest pak možno tyto čáry buď kresliti, anebo, jak to *Draper* (1881) učinil, fotografovati. Methodu, dosud jen na záření sluneční, ke studiu čar Fraunhoferových užívanou, zdokonalil (1890) *E. v. Lommel* **).

Větších úspěchů dosáhly *methody elektrické*. Jednotlivá místa ve spektru lze zkoumati buď lineárním thermosloupem nebo bolometrem. Zde zase vyniká methoda bolometrická, poněvadž lze užíti drátku velice jemného, a tím docíliti i v daleké části infračervené té jemnosti a určitosti, kterou v části viditelné a ultrafialové vyniká methoda fotografická měrou ovšem ještě větší. Za to methoda bolometrická poskytuje výsledky kvantitativní; dle přeměny energie zářivé v tepelnou možno i větší nebo menší stupeň absorpce vystihnouti. Vedle toho vyniká methoda bolometrická svou extensitou; lze jí užíti v celém rozsahu spektra, od vln nejkratších až k nejdelším.

Dle toho, co zde vyloženo, lze spektrum zkoumati buď opticky nebo fotograficky anebo bolometricky. Negativní výsledek podávají tyto tři methody ovšem souhlasně; kde záření schází, neindikuje ničeho ani oko, ani deska fotografická, ani bolometr. Co se však positivního výsledku týče, reaguje oko v rozsahu velmi skrovném, ve větším již deska fotografická, v daleko největším však bolometr. Nicméně jsou methody optické a fotografické v části viditelné a ultrafialové dokonalejší, jemnější; v části však infračervené jest bolometr přístrojem jedině možným, jistě též jemnějším než lineární thermosloup, zejména, když se užívá drátku pokud možná tenkého.

§ 180. Absorpce spektrální u těles pevných.

Mezi tělesy pevnými vynikají svým významem pro záření tepelné kamenná sůl, sylvin a kazivec. Absorpci těchto látek zkoumali podrobněji *H. Rubens* a *A. Trowbridge* (1891). Výsledky své přepočítali na tloušťku 1 *cm* a mohli tím způsobem sestaviti číselná data, dle nichž absorpční mohutnost A látek uvedených lze srovnávati. Absorpce byla číselně udána dle vzorce

$$A = \frac{J - i}{J},$$

*) *Edmond Becquerel* (1820—1891) a jeho syn *Henry Becquerel* (* 1852), jenž jest od r. 1895 prof. na polyt. škole v Paříži, prosluli mnohými pracemi zejména optickými. *Henry Becquerel* objevil paprsky dle něho nazvané.

**) Dle jeho návodu pracoval v jeho laboratoři *L. Fomm* a uveřejnil výsledky ve své dissertaci Phosphorophotographie des Sonnenspektrums, Mnichov 1890.

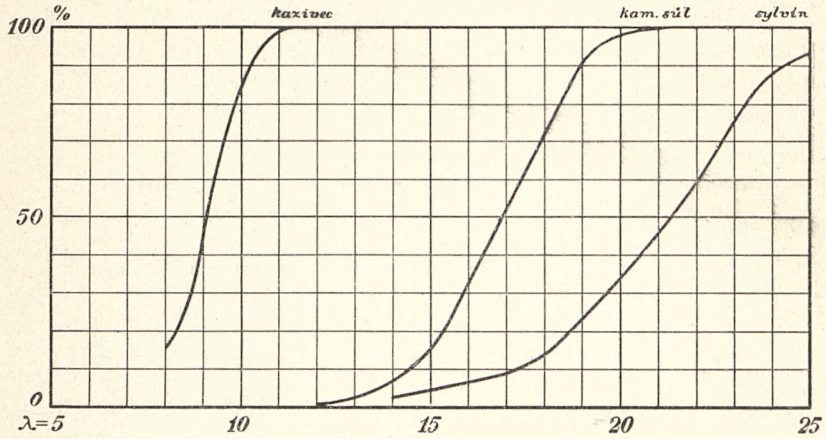
t. j. v procentech záření. Vedle toho studovali též absorpci chloridu stříbrnatého, která jeví průběh dosti zvláštní. Pozorování nebyla však tak četná, aby byli mohli výsledky přepočísti též na tloušťku 1 *cm*; deska chloridu stříbrnatého měla tloušťku 3·08 *cm*. Proto čísla zde zjednaná nejsou s čísly pro předešlé tři látky platnými srovnatelná. Výsledky všechny jsou sestaveny v tabulce následující.

Absorpce kamenné soli, sylvinu, kazivce a chloridu stříbrnatého v závislosti na délce vlny.

λ	Kamenná sůl 1 *cm*	Sylvin 1 *cm*	Kazivec 1 *cm*	Chlorid stříbrnatý 3·08 *cm*
8 μ			15·6	59·5
9	0·5	0	45·7	55·2
10	0·3	1·2	83·6	48·5
11	0·5	1·0	99·9	45
12	0·7	0·5	100·0	42·2
13	2·4	0·5		40·8
14	6·9	2·5		39·8
15	15·4	4·6		40·1
16	33·9	6·4		36·2
17	48·4	7·8		32·2
18	72·5	13·8		
19	90·4	24·2		32·1
20·7	99·4	41·5		35·3
23·7		84·5		72·0

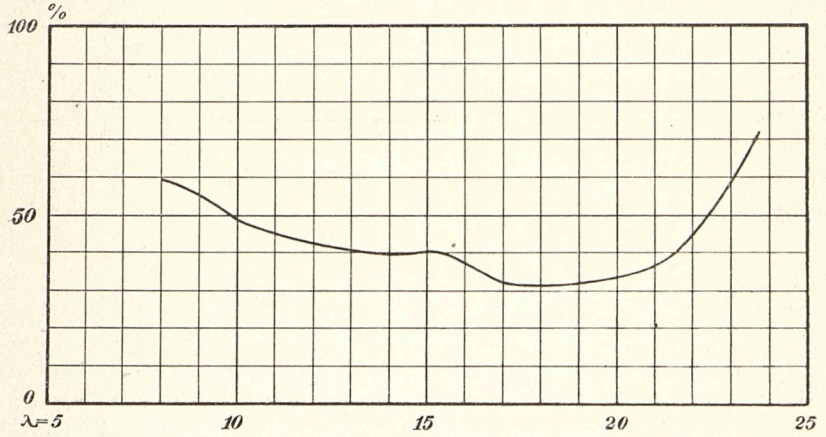
Lépe než tato tabulka vysvětlují věc oba diagrammy (obr. 190. a 191.), dle udaného číselného materiálu sestrojené. První z nich, (obr. 190.) znázorňuje absorpci kazivce, kamenné soli a sylvinu. Křivky absorpční mají průběh dosti souhlasný, ale polohu různou. Absorpce začíná u kazivce nejdříve a stoupá s délkou vlny rychle, u kamenné soli začíná absorpce později a stoupá již volněji, u sylvinu pak začíná ještě později a stoupání s délkou vlny jest mírné. Vzájemný poměr těchto tří látek jest tímto diagrammem velmi dobře objasněn. Druhý diagramm (obr. 191.) znázorňuje absorpci chloridu stříbrnatého. Absorpce jest mírná, má značný rozsah a nemění se mnoho. S délkou

vlny klesá až k minimu, které nastává při $\lambda = 18\,\mu$, a teprve odtud stoupá poněkud rychleji. Propouští tedy chlorid stříbrnatý



Obr. 190.
Spektrální absorpce kazivce, kamenné soli a sylvinu.

záření o těch délkách vlny, které se kamennou solí a zejména kazivcem již absorbují.



Obr. 191.
Spektrální absorpce chloridu stříbrnatého.

O látkách jiných pojednáme jen kursorně, hlavně potud, pokud jeví některé zvláštnosti.

Saze absorbují záření všech délek vln. U *skla* začíná absorpce při $\lambda = 3\,\mu$. Ovšem rozhoduje kvalita skla. Tak *sklo ko-*

baltové má absorpční pruhy při $\lambda = 0{\cdot}82\,\mu$. Jinak lze sklo pokládati za stinítko tepelného záření pro délky $\lambda = 3{\cdot}5$ až $20\,\mu$. U *slídy* začíná absorpce při $\lambda = 4\,\mu$ a sesiluje se postupně, až při $\lambda = 9\,\mu$ je úplná.

Ebonit propouští záření mezi $\lambda = 0{\cdot}8$ až $3\,\mu$, teprve odtud začíná absorpce.

Bylo již řečeno, že jest možno několikanásobným odrazem (kovovým) na některých látkách obdržeti paprsky tak zvané zbytkové o délce vlny velmi značné. Tak na př. při kazivci o délce $\lambda = 23{\cdot}7\,\mu$, při kamenné soli $\lambda = 51{\cdot}2\,\mu$, při sylvinu $\lambda = 61{\cdot}1\,\mu$. Jsou to nejdelší vlny tepelné, kteréž známe. Otázku, jak se různá tělesa chovají oproti těmto paprskům, studovali *H. Rubens* a *F. E. Nichols* (1897) a později *H. Rubens* a *E. Aschkinass*. Ukázalo se, že mnohé elektrické isolátory tyto paprsky propouštějí, tak jako také propouštějí paprsky elektrické, při nichž délka vlny jest ovšem ještě daleko větší. Ale úkaz činí dojem, jako by tato větší propustnost již zde začínala, čili, jako by se ukazovala jakási kontinuita mezi zářením tepelným a elektrickým.

Isolátory elektrické, na nichž úkaz ten byl konstatován, jsou slída, paraffin, guttaperča, křemen — z kapalin zejména sirouhlík, benzol, petroleum, toluol a j.

Co se dvojlomných krystallů týče, ukazuje se pro paprsek řádný povšechně jiná absorpce než pro mimořádný. Krystally jsou tudíž dichroitické, resp. pleochroitické, jak se zdá, hojněji v záření neviditelném než ve viditelném. Kde absorpce jeví maximum, bývá poloha tohoto maxima pro řádný a mimořádný paprsek poněkud různá.

§ 181. Absorpce spektrální u kapalin.

Mezi kapalinami zaujímá významem svým přední místo voda. Absorpci její studovali *W. H. Julius* (1892), *F. Paschen* (1894), nejobšírněji pak *E. Aschkinass* (1895), jehož výsledky potvrdil *B. Donath* (1896). Uvedeme zde přehledně výsledky, jež obdržel *Aschkinass*. Modifikace spektra, kteráž nastává absorpcí vodní, souvisí s tloušťkou vodní vrstvy. Je-li tato značná, mizí absorpcí celé partie spektra; detaily této absorpce jsou setřeny. Mají-li tyto přijíti k platnosti, jest nutno, aby tloušťka vrstvy byla velice malá. Aschkinass vyšetřoval absorpční

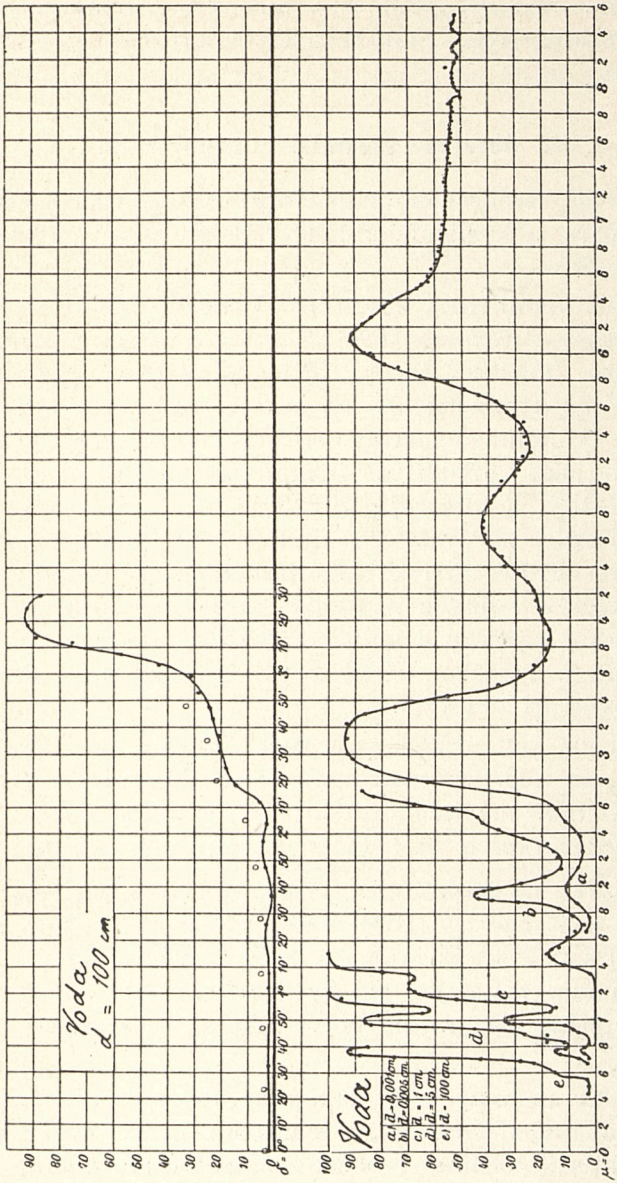
spektrum vody při tloušťkách vrstvových 0·001 *cm*, 0·005 *cm*, 1 *cm*, 5 *cm*, 100 *cm*, tedy velice různých. Byla-li tloušťka jen 0·001 *cm*, tedy velice nepatrná, mohl absorpční spektrum sledovati od $\lambda = 1{\cdot}6$ až $8{\cdot}6\ \mu$. Diagramm (obr. 192.) ukazuje velice zajímavý průběh absorpční křivky (*a*), kteráž má dvě hlavní maxima, jedno střední a při začátku jedno malé. Při tloušťce 0·005 *cm* ukazuje průběh absorpce křivka (*b*), při tloušťkách následujících 1 *cm*, 5 *cm*, 100 *cm* křivky (*c*), (*d*), (*e*). Jest viděti, jak vrstva vody 5 *cm* silná absorbuje úplně veškeré tmavé záření již od $\lambda = 1{\cdot}2\ \mu$ počínajíc.

Autor měl dobrou myšlenku zkoušeti, jakou absorpci jeví optická prostředí našeho oka. Ukázalo se, že jejich absorpce jest stejná jako absorpce vody. Z toho plyne, že začátek záření infračerveného dopadá neabsorbovaný na sítnici. Příčinou že záření toho nevidíme jest, že sítnice je pro ně necitlivou, ale nikoli, že by toto záření se absorbovalo v optických prostředích, kteréž jsou před sítnicí.

Co se roztoků vodních týče, ukazují maxima absorpce podobná jako voda, ale vedle toho vystupují účinkem rozpuštěných solí maxima další. Zajímavou látkou jest jod. Ve skupenství pevném má absorpční pruh při $\lambda = 7{\cdot}4\ \mu$ a vedle toho jiný ve viditelné části spektra. Rozpuštěný v sirouhlíku, alkoholu nebo chloroformu ukazuje touž absorpci, ale slabší, propouští záření infračervené v množství a rozsahu značném, ač záření viditelné absorbuje — až na část modrou a fialovou — úplně.

B. Donath zkoušel (1896) bolometricky absorpci roztoků fluorujících, jako uraninu, eosinu, fluorescinu, aeskulinu, chlorophyllu, a nalezl, že až do $\lambda = 2{\cdot}7\ \mu$ absorpčních pruhů nejeví žádných. Ale zkušenost velmi pozoruhodnou učinil při roztoku chlorophyllu (tloušťky 3·2 *mm*). V části viditelné spektra, kde vystupuje absorpční pruh u paprsků červených, ukazoval bolometr ještě jiné absorpční pruhy u paprsků oranžových, žlutých a zelených, kde oko nepozoruje zatemnění žádného. Podobné zkušenosti učinil *Aymonnet* (1894). Látky jako chloroform, voda, některá skla, jevily při zkoumání bolometrickém maxima a minima záření ve viditelné části spektra, kterých oko nevidí. Z toho jest patrno, že bolometr jest přístrojem pro kvantitativní zkoumání citlivějším, než orgán náš zrakový.

Zkoušena byla ještě celá řada kapalin jiných, zejména organických. Ukazují charakteristická maxima absorpce na



Obr. 192.
Spektrální absorpce vody.

určitých místech ve spektru. Tak na př. alkohol aethylnatý při $\lambda = 3{\cdot}45$ a $5{\cdot}58$ μ (od $8{\cdot}0$ až 20 μ absorpci povšechnou), sirouhlík při $\lambda = 4{\cdot}65$ a $8{\cdot}05$ μ, benzol při $\lambda = 3{\cdot}21$, $8{\cdot}05$, $8{\cdot}98$, $11{\cdot}9$ μ atd. Výsledků povšechně platných zde není; mají vesměs

ráz speciální. Zdá se, jako by v mnohých případech určité absorpční pruhy byly charakteristické pro některé skupiny molekulové.

§ 182. Absorpce spektrální u plynů a par.

V popředí všeobecného zájmu stojí otázka, jakou absorpci jeví vodní pára a kysličník uhličitý jakožto plyny, které jsou v naší atmosféře.

Absorpci vodní páry studovali *Paschen* (1894) a zejména obšírně *Rubens* a *Aschkinass* (1894). Jest znázorněna v diagrammu obr. 193. pro tloušťku vrstvy 75 *cm*. Úsečkou v diagrammu jsou stupně spektrometrické, ale nahoře jsou též připojeny délky vlny. Pořadnice udávají absorpci v procentech záření dopadajícího (jako v předešlých diagrammech). Průběh absorpce jest dosti složitý. V intervallu $\lambda = 9$ až 11 μ a také ještě 11 až 14 μ jest absorpce skrovná, ale odtud rychle stoupá a jeví některá maxima. Průběh křivky také naznačuje, že paprsky zbytkové o délkách λ velikých se vodní parou též absorbují, zejména zbytkové paprsky sylvinu ($\lambda = 61{\cdot}1\ \mu$), ale také, ač méně, kamenné soli ($\lambda = 51{\cdot}2\ \mu$). *Drude* soudí, že maximum absorpce má vodní pára při $\lambda = 78\ \mu$.

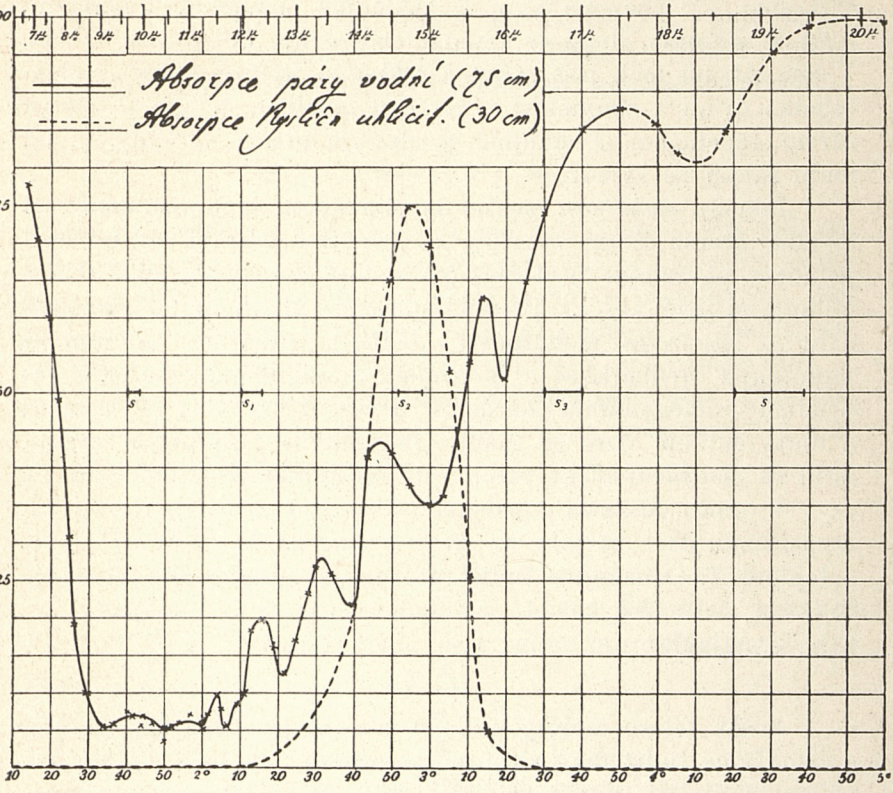
Jednodušší jest průběh absorpce, kterou jeví kysličník uhličitý. V obr. 193. jest znázorněn čarou tečkovanou. Ukazuje se charakteristické maximum při $\lambda = 14{\cdot}7\ \mu$, velmi značné, které při všech pozorováních ve vzduchu konaných se účinkem svým jeví, jak později na konkrétních příkladech shledáme. *Ångström* (1889) a po něm *Paschen* (1894) nalezl ještě menší, sekundární maxima při $\lambda = 2{\cdot}36$ až $3{\cdot}02\ \mu$ a při $\lambda = 4{\cdot}0$ až $4{\cdot}8\ \mu$. Jinak, hlavní maximum vyjímajíc, má kysličník uhličitý absorpci nepatrnou, zejména též pro zbytkové paprsky kamenné soli a sylvinu.

Kysličník uhelnatý jeví maximum absorpce při $\lambda = 4{\cdot}5\ \mu$ dosti význačné, vedle toho malé maximum při $\lambda = 2{\cdot}5\ \mu$. Tato maxima souhlasí poněkud s oněmi sekundárními maximy kysličníku uhličitého.

Páry aetherové mají maximum absorpce při $\lambda = 3{\cdot}45\ \mu$; od $\lambda = 9{\cdot}9$ až přes $16\ \mu$ jest absorpce velmi značná.

Přestáváme na těchto příkladech. Úkol studovati absorpci všech možných kapalin a jejich par, jakož i plynů, jest ovšem

velmi rozsáhlý a byl dosud řešen jen v rozsahu velmi skrovném v posledních dvou desítiletích. Fysika všeobecná přihlíží k výsledkům potud, pokud mají ráz všeobecný anebo zasahají svým



Obr. 193.

Spektrální absorpce vodní páry a kysličníku uhličitého.

účinkem, jako na př. absorpce plynů a par v atmosféře obsažených, do měření fysikálních ve vzduchu konaných. Jinak budou speciální úkoly takové vždy více a více se soustřeďovati ve fysikální chemii.

Emisse tepla.

§ 183. Emisse spektrální; zákon Kirchhoffův.

Výklady dosavadní o záření tepelném byly rázu více kvalitativního. Přicházíme nyní k výkladům povahy kvantitativní, totiž k *zákonům*, jimiž se stanoví vyzařování čili *emisse tepelná*. V čele zákonů těch jest *zákon Kirchhoffův*, kterým se tato emisse tepelná uvádí v souvislost s *absorpcí* tepelnou, t. j. *pohlcováním* záření tepelného. Definujme především přesně veličiny, jimiž tento zákon se vyjadřuje.

Jakožto *mohutnost emissní* daného tělesa stanovíme množství tepelné, kteréž těleso vyzařuje za jednotku doby (1 *sec*) z každé jednotky povrchové *) (1 cm^2) při teplotě T (absol.) proti tělesu teploty nullové (absol.). Při tom můžeme jednati buď o *integrální* nebo o *spektrální* mohutnosti. Jedna i druhá jest podmíněna teplotou T. Jedná-li se o *spektrální* emissi, míní se jen ta, která přísluší homogennímu záření o *určité* délce vlny λ a která s touto délkou vlny se mění. Jedná-li se o *integrální* emissi, míní se *summární* effekt všech jednotlivých emissí homogenních.

V tomto odstavci pojednáme hlavně o *emissi spektrální* čili *homogenní*. Jest závislá na dvou proměnných, na délce vlny λ a teplotě T. Označujíce tudíž tuto emissi píšeme buď zkráceně

$$e$$

nebo zřetelněji

$$e(\lambda, T).$$

Avšak těleso teploty nullové (absol.) nemůžeme si zjednati a nemůžeme tudíž také mohutnost emissní, jak byla definována, přímo zkoumati. Vyzařování děje se proti tělesu (thermosloupu, bolometru) obyčejné teploty, nullové neb jakékoli jiné. Podaří-li se nalézti zákon, jímž záření ve své závislosti na teplotě absolutní T (nebo obyčejné t) je vyjádřeno, pak lze extrapolací emissi, jak byla definována, počítati.

Někteří autorové rozeznávají vzhledem k právě vytčené okolnosti záření *absolutní* (proti tělesu teploty 0^0 absol.) a *relativní* (proti tělesu teploty obyčejné). Názvy jsou však méně vhodné. Pojem relativnosti je

*) Netřeba připomínati, že slovu »povrch« nesmí se rozuměti ve smyslu geometrickém. Povrch ovšem záření nevysílá, nýbrž těleso jako *hmota*; záření má tedy svůj původ ve vnitru tělesa, ať vzniká z jeho energie tepelné nebo chemické anebo elektrické.

ve fysice již ustálen a rozumí se jím zpravidla *poměr* dvou veličin stejnorodých (na př. relativní vlhkost, relativní tepelná vodivost a pod.). Ono rozeznávání, kteréž ostatně není tak nutné, bylo by spíše dle analogie relativního pohybu ve smyslu *differenčním*.

Při vyzařování myslíme si těleso jakoby aktivním. V odstavci 175. jednali jsme o tom, jak se těleso chová jakožto passivní, t. j. když naopak záření tepelné přijímá. Toto záření se z části odráží, z části (J) vniká do tělesa a vychází z tělesa v množství menším (i). Definovali jsme pak *mohutnost absorpční a* jakožto poměr

$$a = \frac{J - i}{J}$$

záření pohlceného a záření do tělesa vnikajícího. Při této definici, poněvadž se jedná o poměr, jest velikost povrchu jednostejnou, netřeba tudíž předpokládati jednotku povrchovou. Naproti tomu zůstává, podobně jako při emissi, závislost na teplotě T, ať se jedná o absorpci spektrální nebo integrální.

V tomto odstavci zkoumáme *absorpci spektrální*. Tato jest tudíž, podobně jako emisse, závislá na dvou proměnných λ a T. Označujeme ji buď jednoduše

$$a$$

nebo zřetelněji

$$a(\lambda, T).$$

Veličiny e, a jsou podmíněny, každá *jednotlivě*, povahou daného tělesa. Naproti tomu jest velice pozoruhodno, že jich *poměr*

$$\frac{e}{a}$$

povahou těles podmíněn *není*. Určitěji řečeno, jest poměr tento též závislý na obou proměnných λ a T, ale funkce, kterou se mathematicky udává *způsob* této závislosti, *jest pro všechna tělesa stejnou*. Tato věta vyjadřuje *zákon Kirchhoffův*.

Jest zajímavo vzpomenouti historicky, jaký byl podnět, který vedl k objevení tohoto zákona. *Gustav Robert Kirchhoff* (* 1842 v Královci) pracoval, jako ř. professor fysiky (od r. 1854) na universitě v Heidelberku, o analysi spektrální. Na téže universitě působil pozdější jeho spolupracovník *Robert Vilém Bunsen* (* 1811) jako professor chemie. Chtěje zkoumati koincidenci světlé *Na*-čáry s tmavou *D*-čarou Fraunhoferovou, postavil Kirchhoff před štěrbinu svého spektrálního apparátu, na kterou dopadalo sluneční světlo, ještě plamen se žhoucími parami natriovými. K svému překvapení pozoroval absorpci. Čára *D* se *jevila sesílenou*. Bylo tedy

patrno, že natriové páry totéž světlo absorbují, které samy vysílají. Kirchhoff však poznal v pozorovaném zjevu význam hlubší, význam všeobecného zákona tepelného. S větší emissí je spojena větší absorpce. Pojednání, v němž o této souvislosti jedná, má název: Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme (Monatsber. d. Akad. Berlin, 1859).

Souvisí-li absorpce s kmitosměrem světla polarisovaného, souvisí s ním též emisse. Turmalin absorbuje paprsek řádný; naopak, když se rozežhaví, vysílá též paprsek řádný.

Dlužno však poznamenati, že zákon Kirchhoffův jest platným jenom, *když záření má původ ve zvýšení teploty*. Jeho platnost však přestává, když záření má svůj základ v pochodech *chemických*, při zjevech tak zvaných *luminiscenčních*. Tělesa na př. fluorující jiné světlo vysílají a jiné pohlcují*).

Budiž E, A emisse a absorpce jiného tělesa. Pak jest dle zákona Kirchhoffova

$$\frac{e}{a} = \frac{E}{A}.$$

Tímto jiným tělesem budiž tak zvané *těleso absolutně černé*. Dle § 175. jest absorpce všeobecně určena poměrem

$$A = \frac{J - i}{J}.$$

Jakožto *těleso absolutně černé* zavádíme „ex definitione“ takové, které *veškeré záření* na ně dopadající *absorbuje*, tudíž *žádného nepropouští*, tedy takové, pro které jest

$$i = 0$$

čili

$$A = 1,$$

a to pro jakoukoli teplotu T a jakoukoli délku vlny λ. Pak jest

$$\frac{e}{a} = E,$$

t. j. stálý poměr $e : a$ značí *emissi* tělesa absolutně černého, pro stejnou teplotu T a stejnou délku vlny λ. Jinak píšeme poslední relaci ve formě

$$e = Ea$$

v označení zkráceném anebo ve formě

$$e(\lambda, T) = E(\lambda, T) \cdot a(\lambda, T)$$

naznačujíce zřejměji závislost veličin e, a, E na obou proměnných λ a T.

*) *E. Wiedemann*, Wied. Ann. 37, p. 183, 1889.

Ve skutečnosti tělesa absolutně černého, jak bylo definováno, nemáme žádného. Ale máme některá tělesa černá, kteráž se této definici alespoň přibližují. Tak na př. dostatečně silná vrstva platinové černi anebo sazí absorbuje každé záření téměř úplně. Jest patrno, jak se zavedením pojmu tělesa absolutně černého problém zjednodušuje. Především odpadá funkce A, kteráž jest ex definitione $= 1$. V popředí vystupuje pak funkce E. Majíc platnost pro *těleso určitě charakterisované*, jest též *určitou*, a poněvadž se jí vyjádřuje poměr $e : a$ pro *jakékoli* těleso, jest povahy *všeobecné, universální*. Úkol, tuto funkci E stanoviti, nabývá pak důležitosti všeobecné a stává se úkolem nad jiné významným.

Pracemi experimentálními získáváme pro spektrální emisse nebo absorpce hodnoty, jichž souvislost s teplotou a délkou vlny přehlédneme nejlépe grafickým znázorněním. Abychom toto znázornění mohli prováděti v rovině, podržujeme jednu z obou proměnných λ a T za *arbitrární konstantu*, a nanášíme druhou jako *úsečku*, k níž pak jest e nebo a, po případě E pořadnicí. Křivky, při nichž jest λ arbitrární konstantou, zoveme *isochromatické* čili *isochromaty*. Křivky, při nichž jest T arbitrární konstantou, zoveme *isothermické* nebo *isothermy* *).

Způsob, znázorniti spektrální emisse nebo absorpce isothermami, má některé výhody. Rozvinutí křivky dle délek vln jest pro rozbor spektrální přirozenější. Obdržíme diagramm, z něhož jest patrno, jak při *určité teplotě* emisse nebo absorpce se mění, když od menších délek vln postupujeme k větším.

Při emissi vystupují v popředí diagrammy pro E. Vzhledem k relaci

$$e \leqq E$$

jsou všechny křivky e směrem k pořadnicím jakoby ohraničeny křivkou E.

Pro absorpci platí podobně

$$a \leqq A.$$

Poněvadž $A = 1$, jsou čísla a vesměs zlomky. Čteme je jako procenta té absorpce, kterou jeví těleso absolutně černé.

---

*) Jak patrno, přenášíme slovo »barva«, v označení »křivky isochromatické« (χρῶμα, -ατος, τό), z optiky do thermiky. Tím nemá nic dále býti vyznačeno nežli *určitá délka vlny* λ, kterou se v optice vyznačuje »barva« viditelná, v thermice neviditelná.

V označování funkcí e, a, E, A není shody. Někteří autorové užívají — naopak než přijato ve výkladech našich — pro absolutně černé těleso písmen malých e, a. Avšak mnemotechnicky upomínají *velká* písmena na něco *většího*, malá na něco menšího. Poněvadž pak absorpce a emisse tělesa absolutně černého jest *vůbec největší*, jeví se býti přirozenějším, užívati zde písmen velkých. Relace

$$e \leqq E, \quad a \leqq A$$

pamatují se pak snadno.

K porozumění zákona Kirchhoffova buďtež uvedeny některé příklady. Kovy jsou pro záření tepelné (i světelné) neprostupné; při nich jest a veliké; tudíž také e, t. j. kovy vyzařují paprsky tepelné (i světelné) v míře značné. Naproti tomu sklo, křišťál a pod. propouštějí záření tepelné (a světelné), mají a malé, tudíž také e, t. j. tělesa ta za stejné teploty hřejí (a svítí) v míře daleko menší. Železo a sklo lze uvésti do červeného žáru rozežhavením stejným, na touž teplotu; ale železo září mohutněji než sklo. Talíř s kresbou černobílou, když se rozežhaví, ukazuje kresbu negativní; části černé září více než bílé (Stewart).

Zákon Kirchhoffův praví, že emisse E absolutně černého tělesa závisí *jenom* na λ a T. Avšak také *prostředí*, v němž se těleso absolutně černé nalézá, jeví na jeho záření *určitý vliv*. V tomto smyslu vyžaduje tudíž zákon Kirchhoffův jakéhosi doplnění, kteréž ostatně Kirchhoff sám již znal, ale kteréž formuloval *R. Clausius* (1864). Mějmež dvě absolutně černá tělesa ve dvou prostředích 1 a 2, kteráž jsou charakterisována exponenty lomu n_1 a n_2 anebo jinak rychlostmi v_1 a v_2, jimiž se v nich záření šíří. Značí-li E_1 a E_2 záření oněch těles v obou prostředích, vyžaduje tepelná rovnováha vztah

$$E_1 : E_2 = n_1^2 : n_2^2$$

čili *)

$$E_1 : E_2 = v_2^2 : v_1^2$$

anebo též

$$E_1 v_1^2 = E_2 v_2^2.$$

Dle toho jest součin

$$Ev^2 \quad \text{anebo} \quad \frac{e}{a} v^2$$

ona funkce, která závisí jen na λ a T.

Tato věta zove se často *Clausiova*, správněji *Kirchhoffova*. Experimentální důkaz provedl *Quintus Icilius* (1866). Nové odvození této

*) V optice se vykládá, že exponent lomu n jest nepřímo úměrný rychlosti v, jakou záření se v daném prostředí šíří. Součin nv jest konstantou a znamená rychlost, jakou se šíří záření ve vakuu, resp. ve vzduchu, dle toho, zdali jest n exponent absolutní nebo relativní vzhledem ke vzduchu.

věty a též nový důkaz experimentální podal *Smoluchowski* *). Umístil dvě desky nad sebou, z nichž hořejší udržoval na teplotě 31°, dolejší na teplotě 0°. Mezi ně vložil desku třetí a měřil thermoelektricky záření kteréž přijímala, a to když mezi deskami byl jednou vzduch, po druhé sirouhlík. V tom případě jest

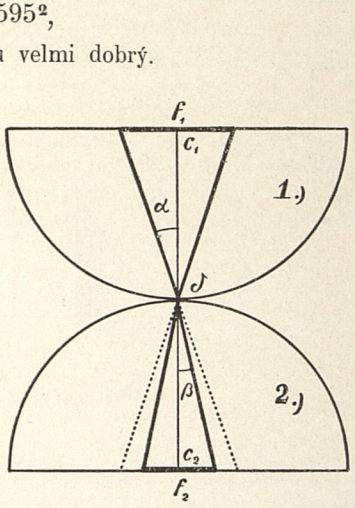
$$n_2 : n_1 = 1{\cdot}523.$$

Experiment vedl k výsledku

$$E_2 : E_1 = 1{\cdot}595^2,$$

což jest souhlas vzhledem k obtížím úkolu velmi dobrý.

Opticky lze správnost věty Kirchhoff-Clausiovy pochopiti způsobem, který udal *E. Mach* **) a který zde budiž jen naznačen. Mysleme si dvě prostředí obsažená v polokoulích 1, 2 (obr. 194.), jež se dotýkají v otvoru S velice malém. Kolmo na středové přímce kolem středu C_1 budiž dána malá, černá kruhová ploška f_1 v prostředí řidším, od níž jde záření k otvoru S. Světelný tento kužel, o otvoru α, zhušťuje se lomem ke kolmici v kužel o menším otvoru β, který má pak menší základnou kruhovou plošku f_2. V tomto zhuštění paprsků lomem spočívá jádro zákona Kirchhoff-Clausiova. Jest zajisté patrno, že když ploška f_2 je též černou a zářící, že toto záření musí přiměřeně k menší plošce býti mocnější, aby byla mezi oběma černými ploškami f_1 a f_2 rovnováha. Je-li E_1 a E_2 emisse na 1 cm^2 vztahovaná na plošce f_1 a f_2, jest tato rovnováha formulována rovnicí



Obr. 194.
Základ věty Kirchhoff-Clausiovy.

$$f_1 E_1 = f_2 E_2.$$

Z té pak následuje

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{f_1}{f_2} = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2 = n^2 = \frac{n_2^2}{n_1^2},$$

kdež jest n relativní exponent lomu (dle zákona Ptolemaeova) prostředí druhého vzhledem k prvému, anebo n_1, n_2 exponenty lomu vzhledem ke vzduchu nebo k vakuu.

§ 184. Emisse integrální; modifikace zákona Kirchhoffova.

V předcházejícím odstavci přihlíželi jsme k záření spektrálnímu, homogennímu. Příslušné funkce

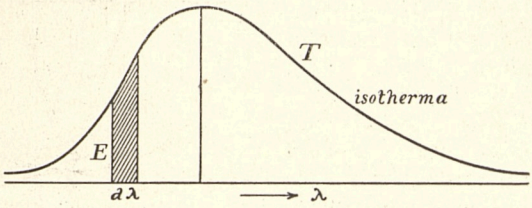
$$e(\lambda, T) \quad \text{nebo} \quad E(\lambda, T)$$

*) *Maryan ryt. Smoluchowski*, Journ. de Phys. (3) 5, pag. 411, 1896, C. R. 123, pag. 230, 1896.

**) *E. Mach*, Principien der Wärmelehre, pag. 146, 1900.

přehlédneme nejlépe soustavou křivek isothermických, při nichž jest T arbitrární konstanta a λ základní proměnnou.

Konkrétní případy takovýchto isochromat seznáme později. Zde však budiž o jich průběhu povšechně poznamenáno toto: Mění-li se λ od velmi malých hodnot k větším a větším, začíná emisse hodnotami ne sice nullovými, ale velmi nepatrnými, stoupá pak s počátku zvolna, pak rychleji k jednomu nebo k několika hodnotám maximálním, mezi nimiž jsou hod-



Obr. 195.
Schematický průběh isothermy.

noty minimální, načež při délkách λ větších a větších emisse nenáhle klesá k hodnotám ne sice nullovým, ale opět velice nepatrným. Isotherma v obou směrech, jak k malým, tak k velkým délkám λ sestupuje v těsnou blízkost s osou úseček, při malých délkách λ rychleji, při velkých nenáhle a pozvolna. Zde tedy může *emisse prakticky za nullovou* býti pokládána, třebas že mathematicky se nikdy nullovou nestává.

K objasnění toho, co zde řečeno, slouží *schematicky* kreslená isotherma (obr. 195.), která by mohla vyjadřovati na př. záření platiny nebo záření tělesa černého. Zde máme jediné maximum; křivka odtud v obou směrech klesá a blíží se ose úseček, na straně k vlnám krátkým rychleji, na straně opačné nenáhleji. Pro tělesa jiná bývá povšechně průběh isothermy složitější, ježto přicházejí často maxima a minima záření v počtu větším.

Máme-li diagrammem znázorněno záření homogenní, spektrální, můžeme sobě učiniti představu též o záření úhrnném, integrálním. Pro každé λ udává e záření jednotlivě; pro všechna λ udává součet všech e záření úhrnné. Geometricky jest záření pro λ a hodnoty v jeho nejbližším sousedství udáno uzounkým proužkem e plochy, která jest omezena křivkou a osou úseček. Úhrnné záření udává tedy tato *plocha celá*. Prakticky jest ome-

zena těmi pořadnicemi e na obou stranách, které právě ještě od nully rozeznáme.

Přesněji řečeno, jest záření homogenní vyjádřeno součinem

$$e\,d\lambda \quad \text{nebo} \quad E\,d\lambda.$$

Záření úhrnné tudíž integrálem

$$\int e\,d\lambda \quad \text{nebo} \quad \int E\,d\lambda,$$

kterým se komplanace plochy stanoví. Meze integrační jsou hodnoty λ_1 a λ_2 vln nejkratších a nejdelších, dosud známých. Ale dle toho, co v předcházejícím o průběhu emissních křivek bylo řečeno, možno tyto meze rozšířiti a voliti je 0 a ∞ vzhledem k tomu, že mezi $0 \ldots \lambda_1$ jakož i mezi $\lambda_2 \ldots \infty$ hodnoty e nebo E jsou prakticky nullové. Píšeme tudíž integrální emisse ve formě

$$\int_0^\infty e\,d\lambda \quad \text{nebo} \quad \int_0^\infty E\,d\lambda$$

aneb zřetelněji

$$\int_0^\infty e(\lambda, T)\,d\lambda \quad \text{nebo} \quad \int_0^\infty E(\lambda, T)\,d\lambda.$$

Funkce, kterou omezený integrál představuje, neobsahuje již proměnné λ, dle níž integrujeme, nýbrž jen proměnnou T.

Záření *integrální* jest podmíněno *jenom teplotou* (abs.) T. Volíce tudíž k jeho označení písmena s a S, což má upomínati na summaci, píšeme zkráceně

$$s \quad \text{a} \quad S$$

nebo zřetelněji

$$s(T) \quad \text{a} \quad S(T)$$

pro těleso obyčejné nebo absolutně černé *).

Vzniká otázka, zdali zákon Kirchhoffův má platnost též pro *integrální emisse* a *integrální absorpce*. Vzhledem k veliké rozmanitosti komplexů paprskových, kteréž na daná tělesa, jichž integrální emisse a absorpce srovnáváme, mohou dopadati, nelze očekávati, že by zákon ten zcela všeobecně byl platným. Jest však možno odvoditi podmínky, kdy o této platnosti nelze pochybovati.

---

*) Někteří autorové označují emissi integrální stejnou písmenou e, E jako spektrální, ale připojují index T, píšíce e_T nebo E_T. Ale dle zásady v § 57. vytčené značí index arbitrární konstantu. Proto by dle toho znamenalo e_T nebo E_T isothermu při záření spektrálním.

Majíce zkoumati zákon Kirchhoffův pro integrální emissi a absorpci, stanovme především definice těchto veličin. Pro *integrální emissi* jsme již odvodili výraz

$$s = \int e \, d\lambda.$$

Zde přichází v úvahu jenom těleso, jež paprsky vyzařuje. Majíce pro *totéž* těleso stanoviti jeho *integrální absorpci*, připomeňme si, že se absorpcí a udává procentuální množství, jež se absorbuje ze *záření* na *těleso dané dopadajícího*, tedy odjinud, od *jiného tělesa* vycházejícího. Toto těleso *jiné* emittuje světlo intensity ε, jež se mění též dle λ a ovšem též dle T. Pro každé místo ve spektru udává součin $a\varepsilon$ množství záření absorbovaného; pro všechny možné paprsky obdržíme úhrnnou absorpci integrováním

$$\int a\varepsilon \, d\lambda$$

a tuto úhrnnou absorpci vyjadřujeme opět procentuálně, t. j. vzhledem k úhrnné emissi na těleso dopadající, kterou obdržíme též integrací

$$\int \varepsilon \, d\lambda.$$

Tím nabýváme pro integrální absorpci daného tělesa, pro kterou volíme označení ω (nebo Ω), výraz

$$\omega = \frac{\int a\varepsilon \, d\lambda}{\int \varepsilon \, d\lambda},$$

kdež, jak již řečeno, ε se vztahuje k onomu tělesu *jinému*, kteréž pro *dané* těleso jest zdrojem záření. Meze integrační jsou zde λ_1, λ_2 čili prakticky, ve smyslu již vyloženém, 0 a ∞.

A nyní přikročme ke zkoumání věty Kirchhoffovy. Dle této má býti, při téže teplotě,

$$\frac{s}{\omega} = \frac{s'}{\omega'}$$

čili

$$\frac{s}{\omega} : \frac{s'}{\omega'} = 1,$$

kdež veličiny čárkované se vztahují k jiné kombinaci tělesa daného a toho, od kterého toto záření přijímá. Znamenejmež hodnotu tohoto dvojpoměru všeobecně k a vyjádřeme veličiny v něm přicházející oněmi integrály. Pak máme

$$k = \int e \, d\lambda \frac{\int \varepsilon \, d\lambda}{\int a\varepsilon \, d\lambda} : \int e' \, d\lambda \frac{\int \varepsilon' \, d\lambda}{\int a'\varepsilon' \, d\lambda}.$$

Pokud jest e, e', a, a', ε, ε' libovolné, jest patrno, že k jest od 1 od-

chylné. *Zákon Kirchhoffův tudíž všeobecně pro emissi a absorpci integrální platným není.*

Mohlo by však pro obě daná tělesa zdrojem záření, kteréž přijímají, býti *těleso dokonale černé.* Pak jest

$$\varepsilon = E, \quad \varepsilon' = E,$$

tudíž

$$k = \int e\, d\lambda \frac{\int E\, d\lambda}{\int aE\, d\lambda} : \int e'\, d\lambda \frac{\int E\, d\lambda}{\int a'E\, d\lambda}.$$

Jest však

$$e = aE, \quad e' = a'E,$$

tudíž

$$k = 1,$$

t. j. zákon Kirchhoffův pro integrální emisse a absorpce jest platným.

Mohla by však obě daná tělesa býti *sobě vzájemně* zdrojem záření. Pak by ono těleso jiné, jako jiný zdroj, odpadlo a měli bychom

$$\varepsilon = e', \quad \varepsilon' = e,$$

tudíž

$$k = \int e\, d\lambda \frac{\int e'\, d\lambda}{\int ae'\, d\lambda} : \int e'\, d\lambda \frac{\int e\, d\lambda}{\int a'e\, d\lambda} = \frac{\int a'e\, d\lambda}{\int ae'\, d\lambda}.$$

Avšak pro *spektrální* záření jest zákon Kirchhoffův platným *vždy*, t. j. máme vždy

$$\frac{e}{a} = \frac{e'}{a'}$$

čili

$$ea' = e'a,$$

pročež

$$k = 1,$$

t. j. zákon Kirchhoffův pro integrální emissi a absorpci jest také v tomto případě v platnosti.

Zákon Kirchhoffův jest tudíž pro *integrální emissi* a *absorpci* platným ve dvou případech:

1. Když se *absorpce* daných těles *vztahuje na záření od absolutně černého tělesa vysílané.*

2. Když jsou *obě* tělesa daná sobě *vzájemně zdrojem záření, na kteréž se jejich absorpce vztahuje.* Teplota, jakožto arbitrární konstanta, jest ovšem *vždy u všech těles*, o jichž emissi a absorpci se jedná, stejnou.

§ 185. Zákony emisse integrální; skizza historická.

Již velmi záhy, počátkem století 19-tého, byly činěny pokusy vystihnouti závislost záření úhrnného na teplotě, a to na základě pozorování, jež nebyla konána na tělesech černých, nýbrž na kovech. *Dulong* a *Petit* (1818) zkoumali záření teploměru rtuťového, zahřátého až do největší možné teploty, která se již blížila bodu varu pro rtuť. Pozorovali, že toto záření s teplotou t roste velmi rychle. Proto pomýšleli na funkci exponenciální, na zákon formálně velice jednoduchý, totiž

$$s = ma^t.$$

Koefficient m charakterisoval povrch daného tělesa; konstanta a pak byla pro všechna tělesa stejnou. Z pokusů svých nalezli číselně

$$a = 1{\cdot}0077.$$

Postupem času byl zákon Dulong-Petitův zkoušen a zdálo se, že se osvědčuje uspokojivě. Dobrý souhlas s pozorováním nalezli *De la Provostaye a Desains* (1846), kteří užívali též rtuťových teploměrů s povrchem skleněným hladkým nebo stříbřeným, zlaceným, černěným, a vedle toho též drátů galvanicky rozežhavených. Rovněž *Hopkins* (1868), jenž studoval záření různých minerálů. Ale byli též pozorovatelé, jako *Draper* (1847), *Wilhelmy* (1851), *Soret* (1872) a j., kteří o platnosti onoho zákona pochybovali anebo zřejmě platnost popírali. To byli pozorovatelé, kteří při pokusech postoupili k teplotám vyšším. Tu pak se ukázalo, že exponenciální zákon *Dulong-Petitův* podává výsledky příliš veliké. Pádně to illustrují čísla *Draperova*. Při teplotách galvanicky rozežhaveného drátu, které *Draper* odhadl na 800°, 1200°, 1600°, nalezl pro úhrnné záření poměrná čísla 1 : 5 : 16, kdežto ze zákona Dulong-Petitova následovala čísla 1 : 22 : 462, tedy příliš veliká. Bylo patrno, že funkce *exponenciální* jest pochybenou.

Roku 1878 uveřejnil *Rossetti* spis cenou poctěný *), v němž dokazuje neplatnost zákona Dulong-Petitova a udává zákon jiný, *algebraický*, který jeho pozorováním dobře vyhovoval, totiž

$$s = aT^2(T - \vartheta) - b(T - \vartheta),$$

kdež značí T absol. teplotu tělesa zářícího, ϑ tělesa ozářeného, t. j. thermosloupu.

Krátce na to (1879) uveřejnil *Violle* **) práci velmi pečlivou, v níž měřil záření žhoucí platiny, od teploty 800° až do blízkosti tavení 1775°. Výsledky bylo lze vyjádřiti zákonem exponenciálním ve formě

$$\log s = -\alpha + \beta t + \gamma t^2.$$

---

*) *Francesco Rossetti* (1833—1895), posledně prof. fysiky na universitě Paduanské. Spis má název: Indagini sperimentali sulla temperatura di sole, Roma, R. Accad. Linc. Mem. 2. 1878.

**) *Jules Violle* (* 1841), vynikající fysik francouzský. Příslušné pojednání má název: Radiation du platine incandescent, loi du rayonnement, Paris, C. R. 88 a 92, 1879 a 1881.

V pozdější své práci (1881) přijal formuli kombinovanou, částečně algebraickou a částečně exponenciální, totiž

$$s = mT^3(1 + \varepsilon\alpha^{-T})^T,$$

a později ještě formuli jinou

$$s = mTa^T b^{T^2},$$

která vyhovovala nejen pro záření integrální, nýbrž též spektrální.

V týchž letech, kdy *Violle* svá první pozorování činil, uveřejnil *Stefan* roku 1879 zákon, který oproti formulím, jež Violle svým pozorováním položil za základ, vyniká *velikou jednoduchostí* a který dnes za pravdě nejpodobnější se pokládá, ačkoli *Violle* dle svých pozorování zákon neuznával. *Stefan* sám pozorování nekonal, ale zkoumal kriticky výsledky jiných pozorovatelů, zejména údaje Tyndallovy, ale také výsledky, které již obdrželi Dulong a Petit a jejich následovatelé.

Poznáváme z této skizzy historické, jak první formulace zákona vyzařovacího funkcí exponenciální vynikala jednoduchostí svou, jak se pak exponenciální funkce nahrazovaly algebraickými, do mocnosti třetí, také smíšeně algebraickými a exponenciálními, čímž vznikaly značné komplikace ve formulaci zákona, až konečně Stefan návratem k funkci algebraické a to v mocnosti *čtvrté* vystihl zákon ve formě ne méně jednoduché, než jak byl onen čistě exponenciální zákon prvý.

§ 186. Zákon Stefanův pro integrální emissi tělesa černého.

Roku 1879 uveřejnil o záření integrálním *Stefan* zákon, k němuž byl veden srovnáváním výsledků Tyndallových. Týž nalezl, že záření platiny stoupne (relativně) od 10·4 na 122, když jeho teplota se zvýší od žáru slabě červeného 525° do jasně bílého 1200°.

Absolutní teploty těchto žárů činí

$$273 + 525 = 798, \quad 273 + 1200 = 1473.$$

Poměr čísel, v jednotce empirické záření vyjadřujících, dává

$$\frac{122}{10{\cdot}4} \doteq 11{\cdot}7.$$

Zkouší-li se pak, ve které mocnosti by absolutní teploty dávaly poměr týž, nalezne se velmi přibližně mocnost čtvrtá; neboť jest

$$\left(\frac{1473}{798}\right)^4 \doteq 11{\cdot}6.$$

Stefan provedl pak revisi starších pozorování a nalezl souhlas uspokojivý. Tak zejména u výsledků, jež obdrželi *Dulong* a

Petit, *De la Pravostaye* a *Desains*, *Draper* a j. Proto stanovil zákon integrálního záření ve formě

$$s = \sigma T^4.$$

Konstanta σ zve se *emissní mohutností* daného tělesa. Značí záření s pro $T = 1$, t. j. značí množství tepla (cal.), kteréž každá jednotka povrchová (cm^2) vyzařuje při teplotě 1^0 (absol.) proti tělesu teploty 0^0 (absol.).

Děje-li se záření při teplotě T proti tělesu, jehož teplota není 0^0 (absol.), nýbrž ϑ (absol.), jest

$$s = \sigma (T^4 - \vartheta^4).$$

Stefan měl za to, že zákon jím vyslovený platí pro záření, zejména kovů, všeobecně. *L. Boltzmann* ukázal (1884), že zákon Stefanův lze odvoditi též theoreticky, ale s platností jenom pro záření tělesa absolutně černého, pro kteréž jest tudíž přesně

$$S = \sigma T^4$$

anebo

$$S = \sigma (T^4 - \vartheta^4).$$

Zákon Stefanův byl od četných badatelů experimentálně zkoušen a to s počátku pro tělesa obyčejná, zejména platinu. Výsledky nebyly příznivé. Zákon Stefanův se buď vůbec přesně neosvědčoval anebo jen pro některou polohu temperaturní. Jenom *H. Schneebeli* (1884) nalezl, že zákon v mezích temperaturních velmi značných (okrouhle $T = 400^0$ až 1700^0) se dobře osvědčoval. Naproti tomu se zákon speciálně pro platinu nikterak neosvědčil. Z pozorování, jež konali *Lummer* a *Kurlbaum* (1898) a *Paschen* (1901) vycházelo, že by pro tento kov se osvědčovala úměrnost nikoli se čtvrtou, nýbrž spíše pátou (nebo ještě poněkud větší) mocností absolutní teploty. Naproti tomu osvědčil se zákon Stefanův velmi dobře pro tělesa absolutně černá, v souhlasu s theoretickým výsledkem, který odvodil Boltzmann. Rozhodující pokusy konali v té příčině *Lummer* a *Pringsheim* (1897) a později *Lummer* a *Kurlbaum* (1898) a konečně sám *Kurlbaum* (1898) v uspořádání, o němž ve výkladech následujících ještě budeme jednati obšírněji.

Také příznivý výsledek, jehož došel Schneebeli, vysvětlil se dodatečně tím, že pozorovatel tento dle způsobu, jak pokus svůj uspořádal, vlastně pracoval s tělesem černým.

Není nezajímavo na některé momenty, jež se týkají zákona Stefanova, zvlášť upozorniti. Stefan přišel na svůj zákon srovnávaje výsledky, jež ob-

držel Tyndall pro platinu. Ale pak se ukázalo, že právě pro platinu jeho zákon *není platným*. Čísla Tyndallova o teplotě platiny byla jen odhadnuta, tedy přibližná; a této nahodilé okolnosti dlužno objev onoho zákona přičísti. Podobně se věc měla u starších pozorování, na nichž Stefan svůj zákon zkoumal a při nichž se zákon osvědčil. Dnes se na celou otázku pohlíží střízlivěji. Těleso dokonale černé jest určitě *definováno*, a lze je, jak později seznáme, též experimentálně *realisovati*. Pro toto *určité* a dle své definitorické povahy *tepelně velmi jednoduché* těleso jest zákon Stefanův *plně v platnosti*. Co se jiných, skutečných těles týče, jest v nich tak veliká *rozmanitost*, že vlastně ani není pravděpodobno, že by pro ně nějaký *jednotný* zákon vyzařovací mohl existovati. Na tuto okolnost upozornil již r. 1896 *A. Winkelmann*. Proto také nelze očekávati, že by zákon Kirchhoffův v plné všeobecnosti, pro záření integrální, mohl míti platnost. A vskutku příslušná úvaha (§ 184.) ukázala, že platnost tohoto zákona jest vázána na určité podmínky. To, co zoveme zářením integrálním, jest komplex velice složitý; teprve spektrálním rozkladem objevují se podrobnosti a zvláštnosti, jimiž tepelná povaha jednotlivých těles konkretních vynikne.

§ 187. Zákon Wienův pro spektrální emissi tělesa černého.

Spektrální emisse E tělesa *černého* jest, jak již bylo řečeno, funkcí dvou proměnných, délky vlny λ a teploty T (absol.). O povaze této funkce orientujeme se graficky obyčejně soustavou křivek isothermických.

Takováto isotherma, příslušná teplotě T, má určitý, typický průběh, jak jej znázorňuje obr. 195. Když délka vlny λ od nejmenších hodnot stoupá k větším, jest emisse E s počátku velice nepatrnou, ale nikoli nullovou; stoupá pak stále rychleji až dostoupí maxima E_m při délce vlny λ_m; odtud zase klesá s počátku rychle, pak nenáhle, stávajíc se při velikých hodnotách λ konečně opět velmi nepatrnou, ale nikoli nullovou.

Zvětšuje-li se teplota T, přichází isotherma do vyšších poloh; maximum E_m se *zvyšuje*, ale zároveň, což jest velmi pozoruhodno, *se pošinuje* a to směrem k *menším* délkám vlny λ_m. Toto pošinování maximálního záření pozoroval již *Langley* (1886). Po něm nalezl (1893) *Wien**) jednoduchý zákon, dle něhož toto pošinování se děje. Zákon ten jest vyjádřen relací

$$\lambda_m T = A,$$

kdež A jest konstanta.

---

*) *Wilhelm Wien* (* 1864), od r. 1900 professor fysiky na universitě ve Würzburku. Příslušné pojednání má název: Temperatur und Entropie der Strahlung, vyšlo v Berl. Ber. $^9/_2$ 1893 a Wied. Ann. 52, pag. 156, 1894. V novější době podali důkaz zákona Wienova též *Thiesen* (1901) a *Lorentz* (1901).

Pokud se pak emisse samotné týče, nalezl *Wien* zajímavou *formu její závislosti* na λ a T, totiž

$$E = T^5 . f(\lambda T).$$

To znamená, že emisse E závisí jednak na páté mocnosti teploty T (absol.), jednak na *součinu* λT vystupujícím jako *druhá proměnná*, kterou zkráceně můžeme označiti

$$\lambda T = u.$$

Tím není ještě emisse E určena, poněvadž o tvaru funkce f není rozhodnuto.

Pro maximum emisse vychází pak

$$E_m = T^5 . f(\lambda_m T)$$

čili

$$E_m = T^5 . f(A)$$

anebo

$$E_m = B . T^5,$$

kdež B jest konstanta. Můžeme tudíž říci: *Stoupá-li teplota* T (absol.), *zvyšuje se maximum záření tak jako pátá mocnost teploty* T *a zároveň se pošinuje k menším délkám vlny* λ_m, *jež jsou této teplotě* T *nepřímo úměrny.* Tato věta zove se *pošinovacím zákonem Wienovým.*

Jest pravdě podobno, že *Wien* zákon pošinovací, vyjádřený vztahem

$$\lambda_m T = A$$

svým důvtipem uhodl. Dle zákona toho pak usoudil, že ve funkci, která vyjadřuje záření spektrální, součin λT vystupuje jako *samostatná proměnná* u, že tedy jest, při *určitém* T,

$$E_T = \varphi(u),$$

což jest rovnice křivky isothermické. Pro maximum funkce jest

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = 0$$

čili

$$\frac{d\varphi}{du} \frac{du}{d\lambda} = 0$$

anebo

$$\varphi'(u) . T = 0,$$

z čehož

$$\varphi'(u) = 0.$$

Tuto rovnici nutno řešiti, t. j. hledati hodnotu — nebo hodnoty — proměnné u, jež rovnici vyhovují. Zkušenost potvrzuje, že maximum

vskutku existuje; jedna hodnota jest tedy jistě reálnou. Zoveme-li tuto hodnotu A, máme

$$u = A$$

nebo dle našeho způsobu označování

$$\lambda_m T = A,$$

což jest zákon pošinovací.

Jakmile jest rozhodnuto, že ve funkci pro E vystupuje λT jako samostatná proměnná, doplní se faktor T^5 vzhledem k zákonu Stefanovu již velice snadno.

Pišme prozatím

$$E = T^x f(u).$$

Emisse integrální S jest pak dána výrazem

$$S = \int_0^\infty E\, d\lambda$$

čili

$$S = T^x \int_0^\infty f(u)\, d\lambda.$$

Jest však

$$\lambda T = u,$$

pročež

$$d\lambda = \frac{du}{T},$$

tudíž

$$S = T^x \int_0^\infty f(u) \frac{du}{T}$$

čili

$$S = T^{x-1} \int_0^\infty f(u)\, du.$$

Omezený integrál neobsahuje již proměnné u, jest *určitým číslem.* Položme

$$\int_0^\infty f(u)\, du = \sigma.$$

Pak obdržíme

$$S = \sigma T^{x-1},$$

z čehož následuje zákon Stefanův, když jest

$$x = 5.$$

Proto jest emisse spektrální stanovena funkcí

$$E = T^5 f(\lambda T).$$

Maximum E_m této funkce nastává při

$$\lambda_m T = A,$$

jest tedy dáno výrazem

$$E_m = T^5 f(A)$$

čili

$$E_m = BT^5,$$

kdež jest B nová konstanta $= f(A)$. Jest tudíž maximum homogenního záření čili maximum v jednotlivých křivkách isothermických úměrno páté mocnosti absolutní teploty, stoupá tudíž s touto teplotou velmi rychle.

Wien odvodil zákon svůj též theoreticky, na základě hlavních vět thermodynamiky a principu Dopplerova, čímž ovšem platnost zákona ještě více byla utvrzena.

§ 188. Zákony pro spektrální emissi tělesa černého.

V odstavci 185. bylo vyloženo, jak během dob rozmanité byly navrhovány zákony, než se došlo zákona Stefanova, o jehož platnosti pro černé záření integrální dnes již není pochybnosti. Podobně měla se věc pokud se týče záření spektrálního. Úloha je zde obtížnější, poněvadž se jedná o funkci *dvou* proměnných λ a T. Jako tam, tak i zde hledány formule, o nichž autoři se domnívali, že by byly platnými pro záření jakékoliv. Dnes víme, že dlužno se uskromniti. Záření rozmanitých těles nelze vyjádřiti funkcí jednotnou. Přestáváme na tom, když nalezneme alespoň výraz pro *spektrální záření tělesa černého*.

Sledujíce postup historický uveďme na prvém místě vzorec, který (1887) theoreticky odvodil *Michelson* *),

$$E = C \frac{T^{\frac{5}{2}}}{\lambda^6} e^{-\frac{c}{\lambda^2 T^2}}.$$

Ze vzorce tohoto lze pro maximum záření dokázati vztahy

$$\lambda^2_m \,.\, T = A$$
$$E_m = B \,.\, T^{4 \cdot 5}.$$

Vzorec Michelsonův měl své doby význam iniciativní. Jím učiněn byl začátek, byl dán popud k badáním dalším. Jinak má dnes význam jen historický.

Původní vzorec Michelsonův byl ještě komplikovanější; zde jsme uvedli vzorec pozdější, jednodušší. Důkaz relací z něho plynoucích děje se snadno počtem differenciálním; ale neuvádíme důkazu toho, poněvadž relace ty mají dnes též význam jen historický.

---

*) *Vladimír Alexandrovič Michelson*, (* 1860), nyní professor fysiky a meteorologie na vysoké škole zemědělské blíže Moskvy.

Nedlouho po Michelsonovi udal (1888) *H. F. Weber* vzorec

$$E = \frac{c\pi}{\lambda^2} e^{aT - \frac{1}{b^2 T^2 \lambda^2}},$$

který odvodil na základě pozorování Langleyových. Pro konstanty c, a, b ve vzorci přicházející zavedl zvláštní jména; c jest dle něho konstanta emissní, a koefficient temperaturní, b koefficient mohutnosti zářivé. Pro integrální záření následoval ze vzorce výraz

$$S = CT\, e^{aT},$$

tedy výraz velmi jednoduchý. Ze vzorce svého odvodil *H. F. Weber* též relaci

$$\lambda_m T = A$$

jako později *Wien*. Domníval se, že vzorec jest platným pro čisté kovy, zejména platinu, stříbro a j.

Jiný vzorec udal (1890) *Radó šlechtic Kövesligethy* (ředitel astrofysikální observatoře v O' Gyalla v Uhrách), totiž

$$E = CT^2 \frac{\lambda^2 T^2}{(\lambda^2 T^2 + \lambda_m^2 T^2)^2},$$

později pak vzorec pozměněný

$$E = CT^5 \frac{\lambda^2 T^2}{(\lambda^2 T^2 + \lambda_m^2 T^2)^2}.$$

Z obou vzorců následoval zákon pošinovací

$$\lambda_m T = A.$$

Pro maximum E_m záření samého dával prvý relaci

$$E_m = BT^2,$$

což by znamenalo stoupání velmi slabé, druhý pak

$$E_m = BT^5.$$

Se zákonem Stefanovým jest v souhlasu jenom druhý z předchozích vzorců pro E, který formálně se shoduje se vzorcem Wienovým

$$E = T^5 . f(\lambda T).$$

Dlužno zmíniti se též o vzorci, který udal (1893) *C. Violle*, totiž

$$E = m\, T b^{T^2} (\alpha - \beta\lambda)^T,$$

o kterém autor se domníval, že má význam všeobecný. V některých případech osvědčil se dobře i v intervallu tepelném

700° až 1700°, tedy dosti značném. Konstanty b, α, β jsou čísla všeobecně platná, m se mění od látky k látce.

Vzorce dosavad uvedené jsou velmi komplikované. Proto vzbudily velikou pozornost vzorce, které současně uveřejnili (1896) *W. Wien* a *L. Paschen*, prvý theoreticky a jen pro těleso černé, druhý na základě vlastních experimentů, ale pro tělesa libovolná. Vskutku jest vzorec Wienův specialisací vzorce Paschenova *).

Dle Wiena jest pro těleso černé

$$E = \frac{C}{\lambda^5} e^{-\frac{c}{\lambda T}}.$$

Konstanty C, c jsou podmíněny volbou jednotek; nemají vztahu k tělesům rozmanitým, nýbrž jenom k tomu určitému typickému záření, jaké vysílá těleso dokonale černé; proto jest jich význam povšechným.

Dle Paschena jest všeobecněji

$$E = \frac{C}{\lambda^\alpha} e^{-\frac{c}{\lambda T}}.$$

Konstanta α charakterisuje těleso zářící; blíží se tím více speciální hodnotě Wienově

$$\alpha = 5,$$

čím jest těleso černější. Ze vzorce lze odvoditi relace další o maximu záření,

$$\lambda_m T = \frac{c}{\alpha}$$

$$E_m = const.\ T^\alpha,$$

kdež jest

$$const. = C\left(\frac{\alpha}{c}\right)^\alpha.$$

Úhrnná pak emisse jest

$$S = \sigma T^{\alpha-1}.$$

Položíme-li $\alpha = 5$, obdržíme známé již relace *Wienovy* a zákon *Stefanův*.

Aby vynikla forma zákona Wienova

$$E = T^5 f(\lambda T),$$

*) *Louis Friedrich Paschen* (* 1865), od r. 1901 ř. professor fysiky v Tubinkách, znamenitý experimentátor. Práce obou badatelů uveřejněny jsou v témže svazku Wied. Ann. d. Ph. 58, pag. 455, resp. 662, 1896.

měli bychom oba vzorce psáti jinak, totiž Wienův ve tvaru

$$E = CT^5(\lambda T)^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}}$$

a Paschenův ve tvaru

$$E = CT^\alpha(\lambda T)^{-\alpha} e^{-\frac{c}{\lambda T}}.$$

Integrací vychází z prvého zákon Stefanův

$$S = \sigma T^4,$$

z druhého pak zákon všeobecnější

$$S = \sigma T^{\alpha-1}.$$

Vzorce Wienův i Paschenův mají však theoretickou závadu, kterou vytkl (1899) *Lord Rayleigh* a která v tom spočívá, že pro $T = \infty$ podávají pro E hodnotu *limitní*

$$lim\ E = \frac{C}{\lambda^5} \quad \text{a} \quad lim\ E = \frac{C}{\lambda^\alpha}.$$

Vzhledem k tomu chtěl Lord Rayleigh korrigovati zákon Wienův připojením faktoru λT, kterým by pro $T = \infty$ se stalo též $E = \infty$. Bylo by pak

$$E = \frac{C}{\lambda^5} \lambda T \,.\, e^{-\frac{c}{\lambda T}}.$$

Tento vzorec se však pro malé délky vlny λ neosvědčuje. Proto přidal *Thiesen* (1900) faktor $\sqrt{\lambda T}$, tak že by bylo

$$E = \frac{C}{\lambda^5} \,.\, \sqrt{\lambda T} \,.\, e^{-\frac{c}{\lambda T}}.$$

Lummer a *Jahnke* (1900) podrželi faktor, který připojil Lord Rayleigh, ale modifikovali funkci exponenciální ve způsobu

$$E = \frac{C}{\lambda^5} \,.\, \lambda T \,.\, e^{-\frac{c}{(\lambda T)^{1\cdot 3}}},$$

čímž se mělo pro malé délky vlny docíliti lepšího souhlasu s výsledky pozorovacími. Mocnitel 1·3 má ovšem ráz příliš empirický.

Smysl těchto korrekcí vystihneme lépe, když v zákonech těch faktor T^5, který je nutný pro zákon Stefanův, explicite vytkneme a vše ostatní píšeme ve formě funkce

$$f(\lambda T).$$

Pišme opět zkráceně

$$\lambda T = u.$$

Pak máme: Zákon *Wienův*

$$E = CT^5 \frac{e^{-\frac{c}{u}}}{u^5}.$$

Zákon *Rayleighův*

$$E = CT^5 \cdot \frac{e^{-\frac{c}{u}}}{u^4}.$$

Zákon *Thiesenův*

$$E = CT^5 \frac{e^{-\frac{c}{u}}}{u^{4\cdot 5}}.$$

Lummer a *Jahnke* položili všeobecně

$$E = CT^5 \cdot \frac{e^{-\frac{c}{u^\nu}}}{u^\mu}$$

a nalezli pak empiricky nejlepší shodu s pozorováním při

$$\mu = 4, \quad \nu = 1{\cdot}3 \text{ (původně } 1{\cdot}2).$$

Konečně *Planck* (1900) upravil vzorec ve způsobu jednoduchém. Píše totiž vzorec Wienův ve formě

$$E = \frac{C}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}}}.$$

Aby pak docílil $E = \infty$ pro $T = \infty$, připojuje k exponenciální funkci, která má limitní hodnotu $= 1$, jako subtrahend též 1, aby rozdíl se blížil limitní hodnotě 0 a tím E limitní hodnotě ∞. Jest tedy

$$E = \frac{C}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1};$$

anebo též jinak psáno

$$E = C\lambda^{-5}\left(e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1\right)^{-1}.$$

Tato korrektura jest poměrně ze všech nejjednodušší a jest v dobré shodě s pozorováním. Proto se dnes *zákon Planckův* pokládá za pravdě nejpodobnější *).

Budiž ještě připojeno, jak ze zákona *Planckova* se odvodí zákon *Stefanův*, abychom vystihli souvislost všech konstant obou těchto zákonů.

---

*) *Max Planck* (* 1858) jest od r. 1892 ř. professorem theoret. fysiky na universitě Berlínské. Příslušné pojednání uveřejnil ve Wied. (Drude) Ann. d. Ph. 3, pag. 764, 1900, (Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum).

Integrální záření jest dáno integrálem

$$S = \int_0^\infty E\,d\lambda.$$

Při tom jest zákon Planckův

$$E = C\lambda^{-5} \cdot (e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1)^{-1}$$

čili

$$E = CT^5 \frac{(e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1)^{-1}}{(\lambda T)^5}.$$

Jest tedy

$$S = CT^5 \int_0^\infty \frac{(e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1)^{-1}}{(\lambda T)^5}\,d\lambda.$$

Zaveďme novou proměnnou

$$\frac{c}{\lambda T} = x,$$

$$\lambda = \frac{c}{T} \cdot \frac{1}{x},$$

$$d\lambda = -\frac{c}{T} \cdot \frac{dx}{x^2}.$$

Dosadíce obdržíme

$$S = \frac{C}{c^4}\, T^4 \int_0^\infty x^3 (e^x - 1)^{-1}\,dx.$$

Integrační meze jsou ∞ a 0, kteréž znamením negativním se opět obrátí na 0 a ∞.

Majíce vyčísliti integrál

$$\int_0^\infty x^3 (e^x - 1)^{-1}\,dx,$$

rozviňme funkci exponenciální v řadu

$$(e^x - 1)^{-1} = e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \ldots,$$

Máme pak integrály vesměs formy

$$\int_0^\infty x^3 e^{-kx}\,dx.$$

Když integrujeme per partes, dle vzorce

$$\int_0^\infty u\,dv = [uv]_0^\infty - \int_0^\infty v\,du,$$

pokládajíce x^3 za u, $e^{-kx}\,dx$ za dv, ukazuje se, že výraz $[uv]_0^\infty$ při substituci mezí se stává nullovým (což známým způsobem lze odvoditi). Ná-

sledkem toho jest

$$\int_0^\infty x^3 e^{-kx}\,dx = \frac{3}{k}\int_0^\infty x^2 e^{-kx}\,dx$$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-kx}\,dx = \frac{2}{k}\int_0^\infty x\, e^{-kx}\,dx$$

$$\int_0^\infty x\, e^{-kx}\,dx = \frac{1}{k}\int_0^\infty e^{-kx}\,dx$$

$$\int_0^\infty e^{-kx}\,dx = \frac{1}{k}$$

a spojíme-li tyto výsledky, obdržíme

$$\int_0^\infty x^3 e^{-kx}\,dx = \frac{6}{k^4}.$$

Dosadíme-li tento výraz do oněch hořejších integrálů, jak vzniknou rozvinutím v řadu, obdržíme, kladouce za k speciální hodnoty,

$$\int_0^\infty x^3 (e^x - 1)^{-1}\,dx = 6\left[1 + \left(\frac{1}{2}\right)^4 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \left(\frac{1}{4}\right)^4 + \ldots\right].$$

Hodnota nekonečné řady v závorce jest

$$1{\cdot}0823232337 = \frac{\pi^4}{90}.$$

Tudíž definitivně

$$S = \frac{C}{c^4}\, T^4 \,.\, 6 \,.\, \frac{\pi^4}{90}$$

anebo číselně

$$S = 6{\cdot}49394\, \frac{C}{c^4}\, T^4.$$

Jest tudíž konstanta zákona Stefanova

$$\sigma = 6{\cdot}49394\, \frac{C}{c^4}.$$

Tato relace, odvozená spojením zákonů Planckova a Stefanova, jest pro některé výpočty důležitou, jak v dalším výkladu ještě shledáme.

§ 189. Jak se pokusem zkoumá záření tělesa absolutně černého.

Výklady, kteréž podány byly v předešlém odstavci o záření černém, mají ráz více theoretický. K jich porozumění a oživení přispěje další výklad o tom, jak záření černé bylo pokusně zkoumáno a jak na základě skutečných pozorování byly stanoveny *číselně* konstanty zákonů, o nichž bylo jednáno.

První otázkou jest, jak si zjednati těleso absolutně černé. Jako příklad těles takových uvedli jsme dříve vrstvu (dostatečně silnou) platinové černi nebo sazí. Takové zdroje tepelné lze však jen přibližně za černé, ale nikoli za *absolutně* černé pokládati. Na dokonalý zdroj černého záření upozornil však již (1860) *G. Kirchhoff*. Jest to *záření dutin*, jichž stěny jsou udržovány na stejné konstantní teplotě, čili, *jichž stěny jsou isothermické*. Když do takovéto dutiny otvorem velice malým vniká záření, zůstává v dutině, při čemž jednostejno jest, zdali stěny toto záření odrážejí nebo pohlcují. Záření dopadající do dutiny se tudíž chová tak, jako by bylo dokonale absorbováno, což jest definice tělesa absolutně černého. Na tomto základě provedli v době nejnovější (1897 a 1900) *Lummer* a *Pringsheim* své klassické práce o záření černém.

Jest zajímavo poznamenati, že mnozí pozorovatelé již dříve dle svého experimentálního uspořádání zkoumali vlastně — mimoděk — záření černé. Již před půl stoletím (1847) zkoumal *John William Draper* záření kousků vápna, kazivce, mramoru, uhlí a některých kovů, při čemž kladl tyto kousky dovnitř železné trubice, na jedné straně uzavřené a na druhé otevřené. Ze svých pozorování usoudil zákon, že všechna tělesa při téže teplotě 525° začínají vysílati viditelné červené paprsky, a tento tak zvaný *Draperův zákon* byl po mnohá desítiletí pokládán za správný. Práce novější dokázaly, že správným není; Draper zkoumal mimoděk záření černé. Podobně *C. Christiansen* (1884) vyvrtal dírky do kostky Leslieovy a pozoroval, že z nich vychází záření jako z černých skvrn. Také *L. Boltzmann* (1884) užíval ke studiu černého záření dutiny stejnoměrně vyhřáté s malým otvorem neb s malou štěrbinou. V novější pak době (1895) *St. John* zahříval v chamottové peci platinové plechy jednak čisté, jednak pokryté kysličníky vzácných zemin, a shledal, že v horké oné peci zářily všechny stejně, tak že nebylo možno od okolí je rozeznati. Avšak k *soustavnému měření* černého záření užíval dutin teprve v době novější *Lummer* *).

Lummer a *Pringsheim* připravili k černému záření tři dutiny, dle teplot, při jakých se mělo pozorovati. Pro teplotu 100° užívali zlepšené Leslieovy kostky, totiž nádoby měděné s dvojitými stěnami, mezi nimiž byla vařící se voda. Pro vyšší teplotu 200° až 600° upravili dutou měděnou kouli, kterou obklopili lázní ledkovou, totiž směsí ledku sodnatého a draselnatého, která měla bod tavení 219° a kterou bylo lze zahřáti až na 600°. Teplota lázně měřila se jednak obyčejnými teploměry (pro vysoké

*) *Otto Lummer* (* 1860), jeden z nejčinnějších badatelů říšského fysikálně-technického ústavu v Charlottenburku. Jeho spolupracovníky byli *F. Kurlbaum*, *E. Pringsheim*, *E. Jahnke*, *E. Gehrke* a *E. Brodhun*.

teploty, § 15.), jednak thermočlánky Le Chatelierovými. Pro žár ještě vyšší užívali železných dutých nádob, jež byly vytápěny v pecích chamottových. Indikátorem záření byl ve všech třech případech bolometr.

Kombinováním všech těchto pozorování zjednán byl intervall temperaturní dosti značný, totiž 100° až 1262°, čili absolutně 373° až 1535°. Teplota bolometru byla 17° čili absolutně 290°. Zkoušen byl zákon Stefanův

$$S = \sigma(T^4 - 290^4).$$

Intensita záření integrálního S byla úměrná výchylce α galvanometru s bolometrem spojeného. Zákon se osvědčil v celém tom rozsahu tepelném velmi dobře. Později (1898) postoupili *Lummer* a *Kurlbaum* k temperaturám tak vysokým, jak je vůbec lze realisovati. K tomu cíli upravili z porculánu nesnadno tavitelného trubici délky 40 *cm*, vnitřního průměru 4 *cm* a tloušťky stěn 2 *mm*. Uvnitř byla trubice potřena oxydy různých kovů k docílení lepší absorpce. Přes tento válec, jehož dutina představovala zdroj černého záření, byl přešinut válcovitý platinový plášť tloušťky jen 0·01 *mm*, který proudem 100 Ampère mohl býti uveden do největšího ještě možného žáru asi 1500°. Celek byl pak vsazen pomocí zvláštních prstenců do jiné porculánové trubice, která sloužila k ochraně vnitřních částí a k zamezení vyzařování. Teplota uvnitř dutiny byla měřena thermočlánkem Le Chatelierovým. Aby pak záření z vnitřka vycházelo jen malým otvorem, bylo uvnitř užito četných diafragmat.

Důležitější než zkouška zákona Stefanova byla zkouška zákonů pro záření spektrální, zejména zákona *Wienova*

$$E = \frac{C}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}}}$$

a zákona *Planckova*

$$E = \frac{C}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1}.$$

V první své práci (z roku 1898) za tímto účelem podniknuté *)

*) Práce byla provedena ve fysikálně-technickém říšském ústavu v Charlottenburku. O výsledcích práce podal praesident ústavu *F. Kohlrausch* Berlínské akademii zprávu dne 24. listopadu 1898. Práce má název: Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers, Verh. d. d. physik. Ges. pag. 23, 1899. Z tohoto pojednání vyňat též obr. 196.

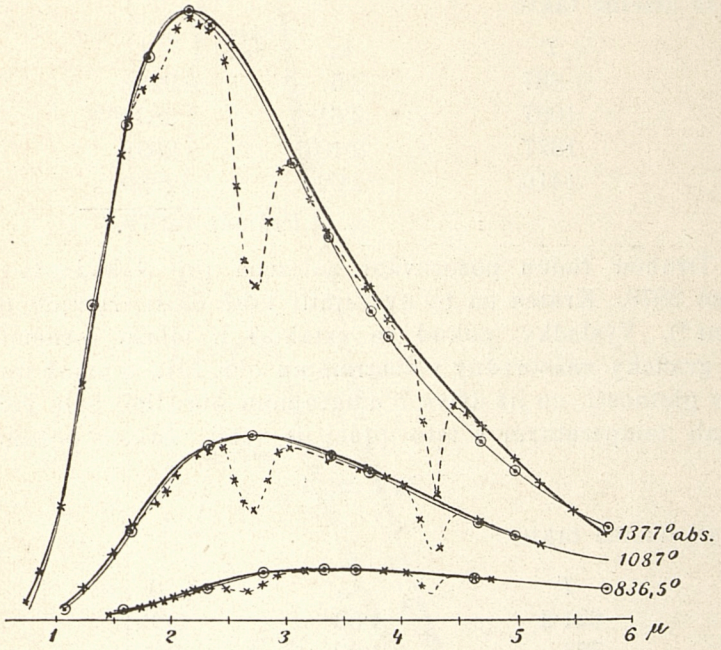
zkoumali *Lummer* a *Pringsheim* záření černé při teplotách Celsiových

563·5, 814, 1104, 1143° *C*

čili absolutních

836·5, 1087, 1377, 1416°

a rozkládali je hranolem kazivcovým. Spektrum mělo rozsah od 1 μ do 6 μ.



Obr. 196.
Isothermy, jak je obdrželi Lummer a Pringsheim pro záření černé.

Velmi zajímavé jest grafické znázornění výsledků. Obr. 196. ukazuje první tři isothermy pro absol. teploty v pravo připsané. Ležaté kříže (×) udávají data pozorovací. Křivky čárkovaně vyznačené jsou isothermy, jak byly pozorovány. Každá z nich ukazuje dvě význačná minima, kteráž jsou však způsobena zjevy podřízenými; prozrazuje se jimi absorpce, kterouž způsobují vodní páry a kysličník uhličitý ve vzduchu (§ 182.). Křivky plně vytažené jsou isothermy vedené bez ohledu na tyto — nahodilé — absorpce dle dat pozorovacích grafickou interpolací tak, aby záření bylo samo vystiženo. Velmi dobře vynikají maxima E_m záření a jich závislost na

teplotě T, jež se jeví jednak v pošinování k menším délkám vlny, jednak v rychlém vzrůstání, když teplota stoupá. Body kolečkem označené a křivky plně, ale slaběji kreslené ukazují průběh isotherm *dle zákona Wienova*. Souhlas jest dobrý. Dle toho usoudili autorové, že zákon Wienův jest platným. Zákon pošinovací

$$\lambda_m T = A$$

jeví se číselně takto:

T	λ_m	A
837	3·5	2928
1087	2·61	2837
1377	2·10	2892
1416	2·02	2860
	Průměr	2879.

Druhou řadou pozorování nalezena pro A hodnota souhlasná 2876. Krátce na to uveřejnili ještě další tři řady pozorování *). Výsledky, pokud se vztahují k tělesu černému **), jsou graficky znázorněny v diagrammu obr. 197., o jehož úpravě jest v platnosti, co již dříve o diagrammu obr. 196. bylo řečeno. Rozsah temperaturní v této práci je větší. Zákon pošinovací

$$\lambda_m T = A$$

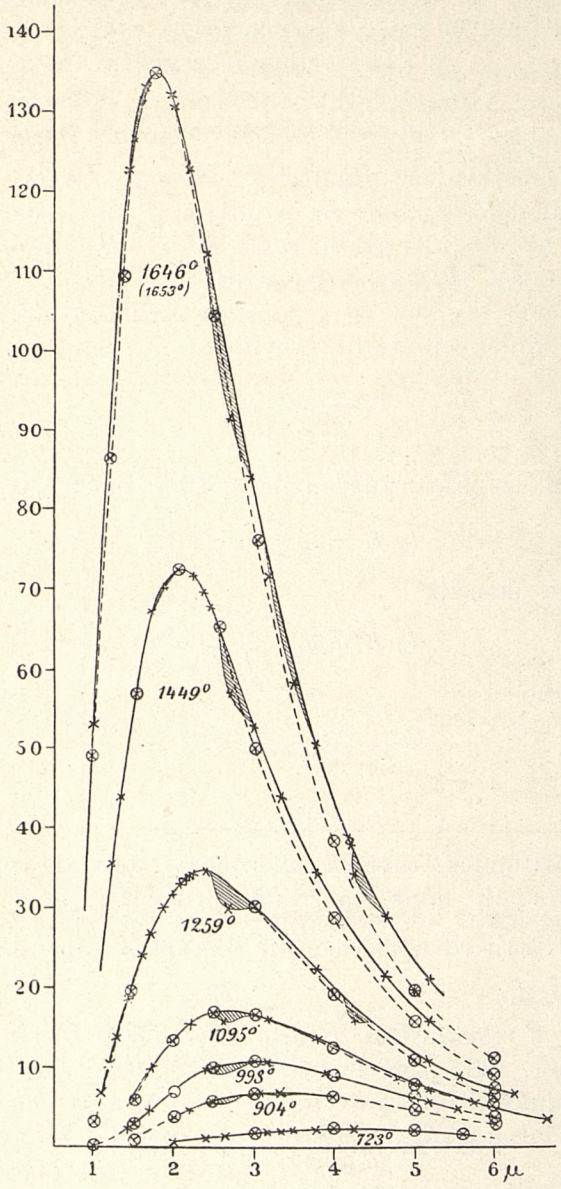
jeví se číselně takto:

T	λ_m	A
621·2	4·53	2814
723	4·08	2950
908·5	3·28	2980
998·5	2·96	2956
1094·5	2·71	2966
1259·0	2·35	2959
1460·4	2·04	2979
1646	1·78	2928
	Průměr	2940.

Jinak ukazovaly se ve výsledcích dle zákona Wienova počítaných odchylky ještě větší než při práci prvé.

*) Práce má název: Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers und des blanken Platins. Verh. d. d. physik. Ges. pag. 215, 1899.

**) O záření platiny bude jednáno později.



Obr. 197.

Isothermy, jak je v pozdější práci obdrželi Lummer a Pringsheim pro záření černé.

V roce následujícím (1900) rozšířili *Lummer* a *Pringsheim* *) rozsah temperaturní velmi značně, totiž

$$\text{od } t = -186 \text{ až } 1377^0\ C$$

čili absol.

$$T = 87^0 \text{ až } 1650^0$$

a to tím, že užívali též kapalného vzduchu. Záření černé rozkládali hranolem sylvinovým a pokročili tím k délkám vlny značnějším až 18 μ. Tu pak ukázaly se při zpracování výsledků značné odchylky od zákona Wienova.

Tyto odchylky jeví se lépe v křivkách isochromatických než v isothermických. Je-li v rovnici

$$E = \frac{C}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}}}$$

λ konstantou, lze psáti, když užijeme logarithmů (přirozených),

$$lg\ E = lg\ \frac{C}{\lambda^5} - \frac{c}{\lambda} \cdot \frac{1}{T}.$$

Píšeme-li na okamžik

$$lg\ E = y, \quad \frac{1}{T} = x,$$

a ke zkrácení

$$lg\ \frac{C}{\lambda^5} = a, \quad \frac{c}{\lambda} = b,$$

obdržíme

$$y = a - bx,$$

což jest logarithmická rovnice isochromaty. Jest lineární, a značí přímku. Stoupají tudíž logarithmy přímočaře, když reciproké teploty $\frac{1}{T}$ klesají rovnoměrně, při postupu k teplotám T vždy vyšším a vyšším.

Avšak s konklusemi těmito nejsou pozorování v souhlasu. V obr. 198. jsou logarithmické isochromaty rýsovány pro délky vlny

$$\lambda = 12{\cdot}3,\ 13{\cdot}3,\ 15{\cdot}0,\ 16{\cdot}5,\ 17{\cdot}9\ \mu$$

a to na základě pozorování při teplotách

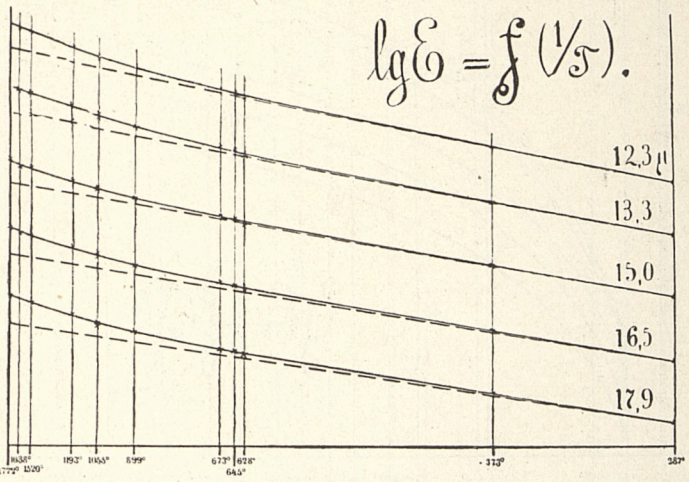
$T = 287,\ 373,\ 628,\ 645,\ 673,\ 899,\ 1055,\ 1193,\ 1520,\ 1638,\ 1772^0$.

*) Práce má název: Ueber die Strahlung des schwarzen Körpers für lange Wellen; Verh. d. d. physik. Ges. pag. 163, 1900.

Jest patrno, že logarithmické isochromaty při teplotách vysokých stoupají urychleně, odchylujíce se od přímočarého průběhu velmi zřetelně. Zároveň seznáváme, že by přímočarý průběh bylo lze připustiti při menších délkách vlny až k teplotám vyšším, při větších délkách vlny jen k teplotám nižším, tak že by bylo lze stanoviti mez součinu λT, který by dle diagrammu měl hodnotu

$$\lambda T = 18 . 400 \text{ až } 12 . 6000, \text{ t. j. } 7200.$$

Až do této hodnoty bylo by tudíž nanejvýše ještě možno také platnost zákona Wienova připustiti.



Obr. 198.
Logarithmické isochromaty, jak je obdrželi Lummer a Pringsheim pro záření černé.

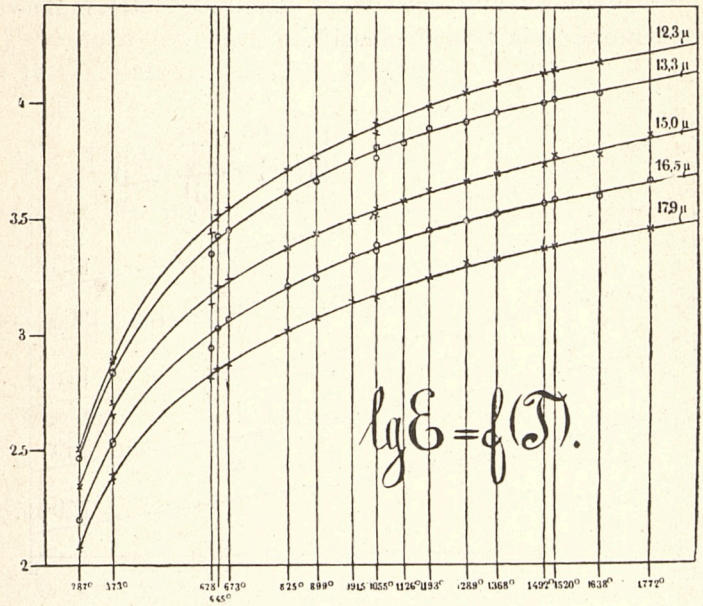
K doplnění obrazce 198. slouží ještě obrazec 199., který znázorňuje *lg E* v závislosti přímo na *T*.

Ale nejen dle průběhu logarithmických isochromat, nýbrž také dle průběhu křivek isothermických došli autoři téhož výsledku, pokud se týče zákona Wienova.

Obr. 200. ukazuje isothermu pro teplotu vysokou 1650° absol. Čára plně vytažená udává její průběh skutečný, t. j. dle pozorování, čára tečkovaná průběh počítaný dle formule, kterou udal *Wien*, čára pak čárkovaná průběh počítaný dle formule, kterou udal *Lord Rayleigh*. Tato jest značně nad skutečnou,

ona pod skutečnou isothermou, jakož pro velké délky vlny v části zvětšené, na pravo, dobře lze viděti. Formule Thiesenova vyhovuje lépe. Formule Planckova nebyla tehda ještě známa, jsouc data pozdějšího (1901).

V pokusech těchto pokračovali (1901) *Rubens* a *Kurlbaum*. Černé záření bylo realisováno dutými tělesy, umístěnými v lázni tekutého vzduchu, směsi Thilorierovy a vodní páry; ostatní tělesa

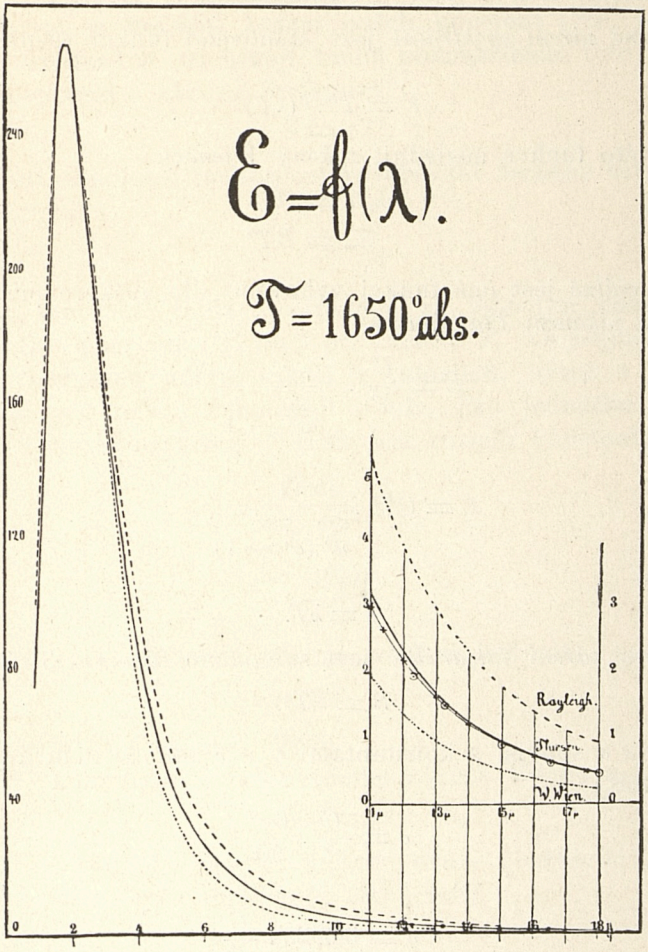


Obr. 199.
Logarithmické isochromaty, jak je obdrželi Lummer a Pringsheim pro záření černé.

se zahřívala elektricky. Pozorování konána pro vlny velmi dlouhé, tak zvané zbytkové (§ 173.), jež byly získány mnohonásobným odrazem na plochách křišťálu (8·85 μ), kazivce (24·0 a 31·6 μ) a kamenné soli (51·2 μ). Rýsovány byly isochromaty a hodnoty pozorované byly srovnávány s počítanými dle jednotlivých zákonů. Ukázalo se, že zákon *Wienův* — pro ony dlouhé vlny — ukazoval odchylky největší; jiné zákony, jež udali *Thiesen* a *Rayleigh*, menší, *nejlepší souhlas* však jevil zákon *Planckův*.

Pokusy dosavad popsané byly konány v říšském fysikálně-technickém ústavě v Charlottenburku.

Samostatné pokusy konal zejména *Paschen**) (částečně s *Wannerem*), jenž nejdéle zákon Wienův hájil, ale konečně



Obr. 200.

Isotherma černého záření pro teplotu vysokou dle pozorování, jež konali Lummer a Pringsheim.

(1901) též uznal, že jeho platnost jest limitována; jakožto mez této platnosti udává součin

$$\lambda T = 3000.$$

§ 190. Číselné hodnoty konstant.

Přehlédněme ještě jednou zákony černého záření, o nichž dnes můžeme říci, že jsou určitě dokázány.

Černé záření spektrální jest stanoveno funkcí všeobecného tvaru

$$E = T^5 . f(\lambda T).$$

Z této funkce následují *zákony Wienovy*

$$\lambda_m T = A$$
$$E_m = BT^5.$$

Speciálně jest oné funkci vyhověno dle veškeré pravděpodobnosti *zákonem Planckovým*

$$E = \frac{C}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1}$$

čili

$$E = CT^5 . \frac{1}{u^5 \left(e^{\frac{c}{u}} - 1\right)},$$

kdež jest

$$u = \lambda T.$$

Černé záření integrální jest stanoveno *zákonem Stefanovým*

$$S = \sigma T^4.$$

Konstanta σ souvisí s konstantami C a c zákona Planckova relací (§ 188.)

$$\sigma = \frac{C}{c^4} \cdot \frac{6\pi^4}{90}$$

čili

$$\sigma = 6{\cdot}49394 \frac{C}{c^4}.$$

Průběh isothermy záření černého jest typický. Mění-li se λ od nejmenších hodnot k největším, vystupuje křivka od počátečních hodnot — téměř nullových — k hodnotě maximální E_m a odtud nenáhleji sestupuje k hodnotám konečným — opět téměř nullovým. Výstup a sestup stává se příkřejším, když teplota T je vyšší. Při tom se maximum pošinuje směrem k vlnám kratším.

Průběh *logarithmické isochromaty* černého záření s reciprokou teplotou jest — téměř — přímočarý, ale při vyšších teplotách poněkud urychlený.

Jest patrno, že tímto jest záření černé úplně a podrobně vystiženo tak, že tuto otázku již za uzavřenou lze pokládati.

Pokud se *číselných hodnot* oněch konstant týče, jež v zákonech uvedených přicházejí, budiž poznamenáno toto:

Konstanta σ zákona Stefanova

$$S = \sigma T^4,$$

tak zvaná absolutní mohutnost vyzařování černého tělesa, jest určena rovnicí

$$\sigma = \frac{S}{T^4}.$$

S značí množství tepla vyzářeného za jednotku času (1 *sec*) z jednotky povrchové (1 cm^2) při teplotě T. Obyčejně se toto množství tepelné udává nikoli v kaloriích, nýbrž v jednotce pracovní erg nebo přehledněji Joule. Pro jednotku „stupeň Celsiův“ volme označení (^{0}). Pak jest rozměr konstanty σ

$$\frac{Joule}{sec \,.\, cm^2} \frac{1}{(^0)^4}$$

čili

$$\frac{Watt}{cm^2 (^0)^4}.$$

Za pravdě nejpodobnější přijímá se dnes hodnota

$$\sigma = 5{\cdot}32 \,.\, 10^{-12},$$

kterou určil*) *Kurlbaum* (1898).

Pro konstantu A pošinovacího zákona Wienova (1900)

$$\lambda_m T = A$$

přijímá se hodnota, kterou ve své druhé obsáhlejší práci obdrželi *Lummer* a *Pringsheim* (§ 189.), totiž

$$A = 2940 \,\mu\, (^0)$$

čili

$$A = 0{\cdot}294 \; cm \; (^0).$$

Z číselných hodnot σ a A, jakož i z relace

$$\frac{C}{c^4} = \frac{\sigma}{6{\cdot}49394}$$

lze určiti konstanty C a c.

*) Wied. Ann. 65, p. 746, 1898.

Ze zákona Planckova

$$E = \frac{C}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1},$$

který raději píšeme ve formě

$$E = CT^5 \frac{1}{u^5 \left(e^{\frac{c}{u}} - 1\right)}$$

anebo

$$lg\ E = const. - 5\ lg\ u - lg\left(e^{\frac{c}{u}} - 1\right),$$

obdržíme pro maximum podmínku

$$\frac{dE}{d\lambda} = 0 \text{ čili } \frac{dE}{du} = 0$$

anebo

$$\frac{d\ lg\ E}{du} = 0,$$

kteráž vede k rovnici

$$\frac{5}{u} = \frac{\frac{c}{u^2} \cdot e^{\frac{c}{u}}}{e^{\frac{c}{u}} - 1};$$

odtud pak po krátké redukci obdržíme

$$e^{\frac{c}{u}} \left(1 - \frac{c}{5u}\right) = 1,$$

kde dlužno položiti

$$u = A.$$

Zákon Planckův vede ke vztahu

$$e^{\frac{c}{A}} \left(1 - \frac{1}{5} \frac{c}{A}\right) = 1.$$

Položíme-li ke zkrácení na okamžik

$$\frac{c}{A} = x,$$

máme numericky řešiti rovnici

$$e^x \left(1 - \frac{x}{5}\right) = 1$$

čili

$$x\ lg\ e + lg\left(1 - \frac{x}{5}\right) = 0$$

anebo

$$x\ .\ 0{\cdot}4343 + lg\left(1 - \frac{x}{5}\right) = 0.$$

Patrně jest $x < 5$; ale jest od 5 málo rozdílné, poněvadž výraz $1 - \frac{x}{5}$ musí býti velmi malý, aby jeho negativní logarithmus se vyrovnal součinu $x \,.\, 0{\cdot}4343$. Zkusmo najdeme

$$x = 4{\cdot}9651.$$

Jest tedy

$$c = 4{\cdot}9651 \,.\, A,$$

tudíž, dosadíme-li za A hodnotu dříve uvedenou,

$$c = 4{\cdot}9651 \,.\, 0{\cdot}294$$

čili

$$c = 1{\cdot}4598 \; cm\,(^0).$$

Konečně jest

$$C = \frac{\sigma \,.\, c^4}{6{\cdot}49394}.$$

Dosadíme-li sem za σ a c hodnoty již nalezené, obdržíme

$$C = 3{\cdot}720 \,.\, 10^{-12}$$

v jednotce

$$\frac{Watt}{cm^2 \,.\, (^0)^4} \,.\, cm^4\,(^0)^4$$

čili

$$Watt \,.\, cm^2$$

anebo

$$C = 3{\cdot}720 \,.\, 10^{-6}$$

v jednotce

$$\frac{erg \,.\, cm^2}{sec}.$$

K porozumění rozměru dlužno míti na mysli, že množství tepla (v ergách) za 1 *sec* pro 1 cm^2 vyzářeného jest dáno součinem $E\,d\lambda$, kdež $d\lambda$ značí intervall $\lambda \ldots \lambda + d\lambda$, pro který při teplotě T jest platným E. Proto jest rozměrově

$$E \,.\, d\lambda \ldots \frac{erg}{sec \,.\, cm^2}$$

a tudíž

$$E \ldots \frac{erg}{sec \,.\, cm^3}.$$

A vskutku v rovnici Planckově vystupuje veličina

$$\frac{C}{\lambda^5},$$

která má rozměr

$$\frac{erg \,.\, cm^2}{sec} : cm^5 = \frac{erg}{sec \,.\, cm^3}.$$

Koefficient

$$\frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1}$$

jest pouhé číslo a má rozměr 1.

Konstanty σ, C, c jsou *povahy všeobecné, universální*, a řadí se ke konstantám podobným, jako je na př. rychlost světla nebo konstanta gravitační.

Pokud se konečně konstanty B týče, máme pro ni ze zákona Planckova, který píšeme ve formě

$$E = C \,.\, T^5 \frac{1}{u^5 \left(e^{\frac{c}{u}} - 1\right)},$$

výraz

$$B = \frac{C}{A^5 \left(e^{\frac{c}{A}} - 1\right)}.$$

Zde jest číselně

$$c = 1{\cdot}4598$$

$$A = 0{\cdot}294$$

$$e^{\frac{c}{A}} = 143{\cdot}36$$

$$e^{\frac{c}{A}} - 1 = 142{\cdot}36.$$

K tomu

$$C = 3{\cdot}720 \,.\, 10^{-12}\ Watt \,.\, cm^2$$

$$\frac{C}{A^5} = 16{\cdot}935\ \frac{Watt}{cm^3\,(^0)^5}.$$

Z toho dále

$$\frac{C}{A^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c}{A}} - 1} = \frac{16{\cdot}935}{142{\cdot}36}$$

čili

$$B = 0{\cdot}119\ \frac{Watt}{cm^3\,(^0)^5}.$$

Sestavme ke konci přehledně veškeré konstanty s udáním jich rozměrů:

$$\sigma = 5{\cdot}32 \,.\, 10^{-12}\ \frac{Watt}{cm^2\,(^0)^4},$$

$$A = 0{\cdot}294\ cm\,(^0),$$

$$c = 1{\cdot}4598\ cm\,(^0),$$

$$C = 3{\cdot}720 \,.\, 10^{-12}\ Watt \,.\, cm^2,$$

$$B = 0{\cdot}119\ \frac{Watt}{cm^3\,(^0)^5}.$$

Pozorováním byly určeny konstanty σ a A; ostatní C, c, B vycházejí ze zákona *Planckova*.

Proveďme dle těchto dat úkol zvláštní, vypočtěmež, mnoho-li energie za každou sekundu (Watt) přechází z každého cm^2 Leslieovy kostky sazemi začerněné, když se udržuje kostka na teplotě 100^0 C (čili absol. 373^0) a okolí (bolometr) na teplotě 0^0 (čili absol. 273^0).

Zde máme dle zákona Stefanova

$$S = \sigma (T^4 - \vartheta^4)$$

$$T = 373 \qquad T^4 = 1{\cdot}936 \,.\, 10^{10}$$

$$\vartheta = 273 \qquad \vartheta^4 = 0{\cdot}555 \,.\, 10^{10}$$

$$T^4 - \vartheta^4 = 1{\cdot}381 \,.\, 10^{10}$$

$$\sigma = 5{\cdot}32 \,.\, 10^{-12},$$

tudíž

$$S = 7{\cdot}347 \,.\, 10^{-2},$$

t. j.

$$S = 0{\cdot}07347 \ \frac{Watt}{cm^2}.$$

Chceme-li převésti výsledek na jednotku tepelnou gramm-kalorii, připomeňme si, že jest (§ 61.)

$$Watt = \frac{Joule}{sec} = 0{\cdot}239 \ \frac{cal}{sec}.$$

Tudíž jest

$$S = 0{\cdot}01756 \ \frac{cal}{sec}$$

anebo, přepočteno na minutu,

$$S = 1{\cdot}0536 \ \frac{cal}{min}.$$

Výsledek lze snadno pamatovati. Každý cm^2 plochy 100^0, černé, vyzařuje do okolí 0^0 za každou minutu jednu kalorii. Při tom nutno — k vůli jednoduchosti — předpokládati, že se vypařování děje ve vakuu.

Příklad uvedený byl často realisován (Stefan, Christiansen, Kurlbaum a j.), ale za účelem opačným. Bolometricky se měřila energie S a dle toho se počítala konstanta σ.

§ 191. Měření teploty na základě záření.

Zákony v předešlém odstavci uvedené a číselně objasněné mohou sloužiti za *základ* pro *měření temperatur*, zejména velmi vysokých. Takovýto nový, od obyčejných method thermometrických odchylný základ není nikterak zbytečný, nýbrž naopak vítaný, tím spíše, poněvadž obyčejné methody thermometrické stávají se při velmi vysokých teplotách nejistými a

konečně vůbec nemožnými. Teploměru plynového lze užívati nanejvýše až do teplot 1200°. Teploměrů thermoelektrických lze užívati do teplot značně vyšších; ale dlužno je připojiti k teploměru plynovému, aby kontinuita stupnice teploměrné byla zachována. Toto připojení děje se *srovnáváním* obou teploměrů *při teplotách nižších*; tím se obdrží vztah mezi thermoelektrickou silou a teplotou, dle něhož se pak *extrapoluje k teplotám vyšším*. Tato extrapolace jest sice v intervallu velmi značném platnou; ale konečně měření přece přestává, když se blížíme teplotám, při nichž kovy thermočlánku se taví. Mimo to vzniká již dříve obtíž tím, že látky, za isolátory sloužící, při teplotách vysokých se stávají vodivými.

Prozkoumáním záření černého a zjednáním si spolehlivých číselných relací nabyla thermometrie *nových základů* pro obor jinak nepřístupný, t. j. pro obor teplot nejvyšších, jež realisovati lze.

Zákony, jež podávají tento nový základ, jsou:

$$S = \sigma T^4,$$
$$\lambda_m T = A,$$
$$E_m = B T^5.$$

Vzhledem k tomu, že zákony ty nejen experimentálně, nýbrž též theoreticky byly odůvodněny, dlužno je pokládati za *zákony přírodní*, které jsou platnými nejen pro intervally tepelné, v nichž byly zkoumány, nýbrž pro teploty vůbec. Tím právě se rozeznávají od vzorců interpolačních. Proto také, když se dle těchto zákonů teplota černého záření zkoumá, musí všechny tři vésti k výsledku souhlasnému.

K experimentálnímu zkoumání této otázky provedli *Lummer* a *Pringsheim* práci *), jejížto výsledek úvahy právě uvedené plnou měrou potvrdil. Zdrojem černého záření byla dutina uhelného tenkostěnného válce, který byl galvanickým proudem uveden v žár. Válec měl délku 34 *cm*, vnitřní průměr 1 *cm* a stěny silné 0·12 *cm*. Zdrojem galvanického proudu byla akkumulátorová batterie. Při intensitě proudové 160 Ampère dosaženo žáru as 2300° (absol.), a na žáru tomto bylo lze válec po několik hodin konstantně udržeti. Žáru ještě většího dosaženo proudem 200 Ampère z akkumulatorové batterie o 64 Volt. Energie záření integrálního S měřena byla bolometrem plošným.

*) *O. Lummer* a *E. Pringsheim*, Verhandl. d. d. physik. Ges. (d. d. $^9/_1$ 1903) 5, pag. 3. 1903.

Celková tato energie byla hranolem kazivcovým rozložena a spektrální energie E zkoumána bolometrem lineárním *) a vedle toho též fotometrem spektrálním. Všechny přístroje byly předběžně cejchovány.

Práce vedla k výsledkům následujícím. Z rovnic v předcházejícím uvedených hodí se k měření temperatury T *nejméně* rovnice

$$\lambda_m T = A.$$

Maximum záření E_m lze sice dle jeho *velikosti* stanoviti velmi dobře, ale *polohu* jeho ve spektru nelze přesně určiti, t. j. nelze přesně udati, ku které délce vlny λ_m náleží, poněvadž se v okolí této určité délky vlny maximum málo mění.

Naproti tomu lze teplotu T velmi dobře počítati dle záření úhrnného

$$S = \sigma T^4$$

a rovněž tak dle záření maximálního

$$E_m = BT^5.$$

Když se pak z jedné nebo druhé rovnice teplota T vypočítá, lze zase naopak z rovnice

$$\lambda_m T = A$$

hodnotu λ_m, t. j. *polohu* tohoto maxima přesně určiti.

Autoři obdrželi pro teplotu svého černého tělesa dle různých těch method čísla velmi souhlasná, jež se pohybovala v mezích poměrně malých, totiž 2310° až 2345° (absol.). Dle této velmi dobré shody lze zase naopak souditi, že uvedené zákony o záření tělesa černého jsou platné až do nejvyšších teplot, kteréž realisovati dovedeme. Stupnice temperaturní, těmito zákony definovaná, jest absolutní, t. j. přírodou samou daná; i jest pozoruhodno, že se stupnicí dle plynového teploměru stanovenou se úplně shoduje.

§ 192. Záření těles obyčejných.

Záření tělesa černého, dutinami realisovaného, tvoří extrém určitě definovaný, jemuž se některá skutečná tělesa více méně přibližují. Tak na př. saze, uhlí, platinová čerň, oxydy některých kovů a j. Těleso černé dává *spektrum spojité*. Látky, kteréž tak jako těleso černé dávají spektrum *spojité*, řadíme do

*) Celé spektrum mělo úhlový rozsah 5°, sahalo od $\lambda = 0{\cdot}6$ až 7 μ. Spektrální bolometr zaujímal z oněch 5° čili 300′ jen 5′, tedy 60tý díl.

třídy prvé. Ostatní látky, jež dávají spektrum *přetržité*, řadíme do *třídy druhé.*

Pokud se látek třídy prvé týče, jest pravdě podobno, že lze jejich spektrální emissi

$$e\,(\lambda,\ T),$$

která je funkcí délky vlny λ a teploty T, vystihnouti jednotným výrazem, v němž jenom některé konstanty se dle povahy látek mění. Z emisse spektrální počítá se pak emisse integrální

$$s = \int_0^\infty e\,d\lambda,$$

která závisí jenom na teplotě T. Zdali je při tom zákon Stefanův splněn, zůstává otázkou, kterou dlužno vyšetřiti zvlášť.

Pokud se látek třídy druhé týče, hledí se spektrální emisse vystihnouti graficky, diagrammem, totiž *soustavou isothermických křivek*, při nichž veškeré diskontinuity snadno přehlédneme. Řešení mathematickému není úkol přístupný. Látky této třídy se vyznačují selektivní reflexí a absorpcí.

§ 193. Záření těles pevných.

Tělesa pevná náleží ve smyslu předešlého odstavce povšechně do třídy prvé. Pozorovatelé dob starších vyšetřovali jejich záření v rozkladu spektrálním, užívajíce hranolů a čoček z kamenné soli, při čemž studovali hlavně otázku, jaká jest relativní intensita tohoto záření, indikovaná thermoelektricky, a kam připadá maximum. Tak zkoumal *S. Lamansky* (1870) záření světla Drummondského, *Tyndall* (1866) a po něm *Langley* (1889) a *B. W. Snow* (1892) záření elektrického světla obloukového, *W. W. Jacques* (1879) záření četných oxydů kovů (železa, chromu, mědi, aluminia), *P. Desains* a *P. Curie* (1886) záření platiny a mědi, *Langley* (1886) záření positivního uhlíku při obloukové lampě elektrické, záření platiny a mědi, záření kostky *Leslieovy*, naplněné jednak vodou (v mezích teplot 0...100°), jednak anilinem (100° až 178°) a j. Všechna pozorování tato vedla k výsledkům analogickým s těmi, jež charakterisují záření černé. Maximum připadalo do infračervené části a pošinovalo se s rostoucí teplotou směrem k vlnám menším.

Zákony tohoto záření vyšetřoval teprve v době novější *Paschen* *). Pro záření spektrální E předpokládal zákon **)

$$E = \frac{C}{\lambda^{\alpha}} \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}}}$$

čili

$$lg\, E = lg\, C - \alpha\, lg\, \lambda - \frac{c}{\lambda T}$$

anebo zkráceně, pro křivky isochromatické,

$$lg\, E = \gamma_1 - \frac{\gamma_2}{T},$$

kdež jest

$$\gamma_1 = lg\, C - \alpha\, log\, \lambda, \quad \gamma_2 = \frac{c}{\lambda}.$$

Pro maximum záření vychází vztah

$$\lambda_m T = A,$$

kdež jest

$$A = \frac{c}{\alpha},$$

a pro integrální záření vzorec

$$S = \sigma T^{\alpha - 1}.$$

První rovnici obdržíme, differencujíce výraz pro $lg\, E$ dle λ, při čemž T jest arbitrární konstanta. Vyjde pak

$$\frac{dE}{d\lambda} \cdot \frac{1}{E} = -\frac{\alpha}{\lambda} + \frac{c}{\lambda^2 T}.$$

Pro maximum jest

$$\frac{dE}{d\lambda} = 0,$$

tudíž

$$\frac{\alpha}{\lambda_m} = \frac{c}{\lambda_m^2 T}$$

čili

$$\lambda_m T = \frac{c}{\alpha},$$

tedy

$$\lambda_m T = A.$$

Dosadíme-li tuto speciální hodnotu do rovnice pro E, obdržíme

$$E_m = \frac{C}{A^{\alpha}} T^{\alpha} e^{-\alpha}$$

*) Wied. Ann. 58, pag. 455, 1896 a 60, pag. 662, 1897.

**) Užíváme podle příkladu, kterýž dali *Lummer* a *Pringsheim* (viz níže), pro záření těles do prvé třídy náležejících téhož označení jako pro tělesa absolutně černá, aby mnohé analogie tím více vynikly.

anebo

$$E_m = BT^\alpha,$$

kdež jest

$$B = \frac{C}{A^\alpha} e^{-\alpha}$$

čili

$$C = BA^\alpha e^\alpha.$$

Integrální emissi obdržíme integrujíce funkci

$$\int_0^\infty E(\lambda, T)\, d\lambda,$$

při čemž jest T arbitrární konstanta. Položíme-li

$$\lambda T = u,$$

vyjde

$$E(\lambda, T) = \frac{CT^\alpha}{u^\alpha} \frac{1}{e^{\frac{c}{u}}},$$

$$d\lambda = \frac{du}{T},$$

tudíž

$$S = CT^{\alpha-1} \int_0^\infty E(u)\, du.$$

Omezený integrál jest určité číslo. Spojíme-li je s konstantou C v jedinou konstantu σ, obdržíme

$$S = \sigma\, T^{\alpha-1}.$$

Zákon, který *Wien* theoreticky odvodil pro záření černé, jest specialisací zákona Paschenova pro

$$\alpha = 5.$$

Paschen určil pro řadu látek konstanty svého zákona, i jest zajímavo jeho výsledky srovnávati, aby vynikly rozdíly, které ve třídě prvé zářících těles se vyskytují.

Konstanty zákona Paschenova.

Látka	α	C	c	$\frac{C}{\alpha}$
Kysličník železnatý .	5·61	1946000	10470	2609
Kysličník měďnatý .	5·56	1611000	14245	2562
Lampová čerň . . .	5·53	1566000	14500	2623
Uhlí	5·09	1009000	13670	2606
až	5·58	1687000	13830	2505
Platina	6·42	614700	15000	2336

Z čísel těchto zajímá nejvíce exponent α.

Pro záření tělesa absolutně černého jest

$$\alpha = 5.$$

Pro záření těles v tabulce uvedených jest

$$\alpha > 5,$$

nejvíce odchylnou je hodnota pro platinu

$$\alpha = 6{\cdot}4.$$

Pro záření integrální jsme měli u tělesa absolutně černého dle zákona Stefanova

$$S = \sigma T^4.$$

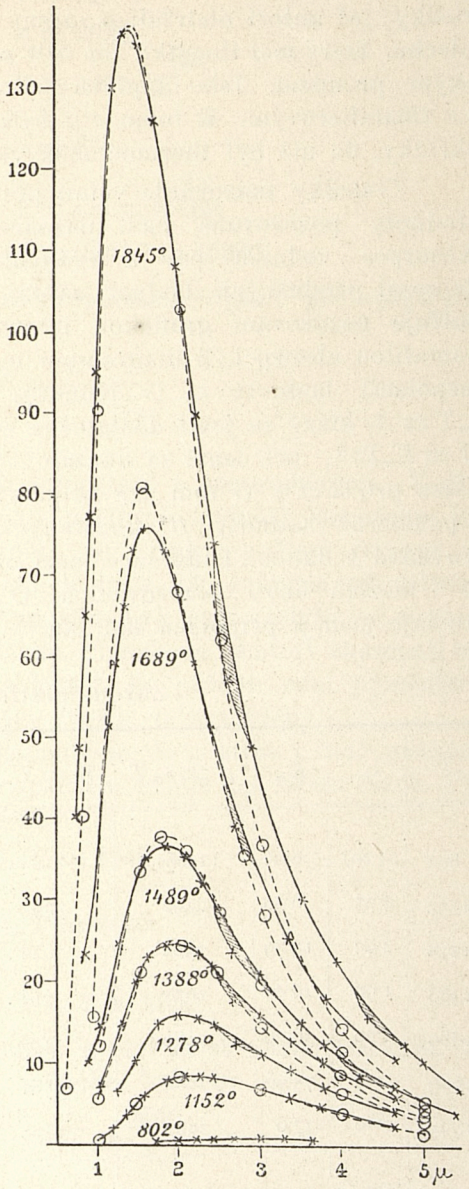
Zde by pro platinu následovalo

$$S = \sigma T^{5{\cdot}4},$$

což by ukazovalo ke stoupání s teplotou daleko rychlejšímu.

Výsledky Paschenovy, pokud se platiny týče, potvrdili *Lummer* a *Kurlbaum* (1898), kteří shledali, že záření integrální stoupá úměrně s *pátou* mocností absolutní teploty.

Krátce na to (1899) uveřejnili *Lummer* a *Pringsheim* práci, v níž zkoumali methodou spektrobolometrickou jednak záření tělesa černého jednak platiny. O výsledcích této důležité práce, pokud se týkala záření



Obr. 201.
Křivky isothermické, jak je pro záření platiny obdrželi Lummer a Pringsheim.

černého, bylo již (§ 189.) jednáno *). Neméně zajímavy jsou výsledky, jež autoři obdrželi o záření platiny. Užívali platinového plechu, který měl tloušťku jen 0·01 *mm*. Byl rozežhaven elektrickým proudem. Jeho teplota T byla měřena thermočlánkem Le Chatelierovým. K tomu cíli byla platina složena na způsob skříňky, do níž byl thermočlánek vložen.

Výsledky znázorňuje velmi přehledně diagramm obr. 201. Hodnoty pozorované jsou naznačeny ležatým křížkem (×). Absorpce vodních par a kysličníku uhličitého se pozoruje depressí příslušných hodnot záření. Křivka plně vytažená vyjadřuje pozorování grafickou interpolací, bez ohledu na tuto nahodilou absorpci. Z diagrammu byly odečteny (grafickou interpolací) hodnoty λ_m (v jednotce μ) a E_m. Počítán součin $\lambda_m T = A$, který se jevil dostatečně souhlasným. Zkoušen zákon $B = E_m T^{-\alpha}$, při čemž se ukázalo, že se dobrého docílí souhlasu pro $\alpha = 6$. O tom lze se přesvědčiti ještě lépe, když se z průměrné hodnoty B^* konstanty B počítá zpět teplota T a srovnává s danou. Difference mezi oběma hodnotami pohybují se v mezích chyb pozorovacích. O všem tom, co zde řečeno, poučuje jasněji připojená tabulka.

Záření platiny.

T	λ_m	E_m	$A = \lambda_m T$	$B = E_m T^{-6}$	$T = \sqrt[6]{E_m : B^*}$	*Diff.*
802	(3·20)	0·94	(2566)	$3544 \cdot 10^{-21}$	804·6	+ 2·6
1152	2·25	8·40	2592	$3595 \cdot 10^{-21}$	1158	+ 6·0
1278	2·02	15·79	2582	$3624 \cdot 10^{-21}$	1287	+ 9·0
1388	1·90	24·41	2637	$3414 \cdot 10^{-21}$	1387	— 1·0
1489	1·80	36·36	2680	$3336 \cdot 10^{-21}$	1479	— 10·0
1689	1·59	75·96	2685	$3348 \cdot 10^{-21}$	1672	— 17·0
1845	1·40	137·0	2581	$3473 \cdot 10^{-21}$	1844·7	— 0·3
	Průměr		2626	$3476 \cdot 10^{-21}$		

*) Práce, na onom místě již citovaná, byla uveřejněna ve Verh. d. d. physik. Ges. pag. 215, 1899.

Na základě hodnot průměrných

$$A = 2626,$$

$$B = 3476 \,.\, 10^{-21}$$

při

$$\alpha = 6$$

lze počítati

$$c = \alpha A = 15760,$$

$$C = BA^6 e^6 = 45980,$$

a z těchto číselných dat lze propočítati rovnici pro spektrální záření platiny

$$E = \frac{C}{\lambda^6} \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}}}$$

a srovnávati hodnoty takto vypočtené s pozorovanými. V diagrammu obr. 201. jsou tyto počítané hodnoty označeny kolečkem (○). Jest dobře viděti, že křivky počtem získané se přece jen od křivek původních dosti liší, zejména při délkách vlny značnějších. Snad by souhlas byl lepší, kdyby se rovnice pro E modifikovala dle zákona Planckova. Autoři zkoumali též křivky isochromatické a shledali, že průběh není přímočarý, nýbrž že směrem k teplotám vyšším je urychlený.

Dle všeho jest pravdě podobno, že platina v řadě pevných zářících těles nalézá se na opačném křídle než těleso černé. Pro toto jsme měli číselnou relaci

$$\lambda_m T = 2940,$$

pro platinu jest

$$\lambda_m T = 2630.$$

Pro jiné pevné látky bude

$$2940 > \lambda_m T > 2630.$$

Kdybychom této relace použili k účelům thermometrickým, ke stanovení teploty T tělesa zářícího, bylo by

$$\frac{2940}{\lambda_m} > T > \frac{2630}{\lambda_m}$$

čili

$$T_{max} > T > T_{min},$$

tak že by teplota T, na základě záření určená, byla mezi dvě mezní hodnoty, asi o 10% rozdílné, zařaděna. Bylo by to tedy určení taxativní, pro mnohé účely postačující. Předpokladem

jest, že křivka záření vyjadřující má průběh podobný jako křivka pro záření černé.

Jako příklad takovýchto měření uvádějí autoři tyto výsledky:

Přibližné určení teploty T z relace $\lambda_m T = A$.

Těleso zářící	λ_m	T_{max}	T_{min}
Lampa oblouková	0·7	4200	3750
Lampa Nernstova	1·2	2450	2200
Lampa Auerova .	1·2	2450	2200
Žárovka	1·4	2100	1875
Svíčka	1·5	1960	1750
Lampa Argandská	1·55	1900	1700

Z výsledků dalších, jež byly získány pro tělesa třídy prvé, buďtež ještě uvedeny krátce následující.

Sklo a křišťál, v mezích teploty 200° až 575°, ukazují maximum záření při $\lambda_m = 4{\cdot}6$ u skla a 4·9 u křišťálu, a toto maximum pošinuje se v udaných mezích oněch mírných teplot jen málo, asi úměrně T^{-6} (*Z. P. Bouman*, 1895). Záření kamenné soli pro teploty až do 100° vyšetřovali *Abramczyk* (1890), jakož i *Rubens* a *Aschkinass* (1891). Není homogenní, nýbrž dává spektrum rozsahu asi jedné oktávy.

§ 194. Záření plynů a par.

Žhoucí plyny a páry náleží k druhé třídě těles, která vydávají záření selektivní. Jako ve viditelné části spektra, tak existují i v části infračervené jednotlivá maxima záření, která lze nalézti buď methodou fotografickou, až do malých délek vlny, nebo methodou bolometrickou po případě též radiometrickou do délek vlny libovolných. Práce nutno prováděti dle jednotlivých látek. Výsledků povšechně platných zde není. Tato část nauky o tepelném záření má tedy povahu *speciální*.

Z pozorovatelů dob starších, kteří vyšetřovali spektra žhoucích par, buďtež uvedeni *Abney* (1879), *H. Becquerel* (1883), *Snow* (1892). Velmi přesná měření konali methodou radiomikrometrickou *E. P. Lewis* a *E. S. Ferry* (1895). Jejich výsledky

uvádíme zde jako příklad. V připojené tabulce značí λ (v jednotce μ) délku vlny, pro kterouž záření mělo své maximum (analogon jasné čáry ve spektru viditelném) a J relativní intensitu těchto maxim.

Selektivní záření, jakéž jeví žhoucí páry některých kovů.

Natrium		Calcium		Stříbro		Strontium	
λ	J	λ	J	λ	J	λ	J
0·81837	60	0·76637	30	0·76884	25	1·03266	40
0·81942	25	0·85419	50	0·82740	25	1·09156	45
1·13811	35	0·86620	50				
1·14039	35						

Páry lithiové mají maximum relativní intensity 40 při $\lambda = 0{\cdot}81263$.

Páry thalliové podobně maximum relativní intensity 40 při $\lambda = 1{\cdot}15117$.

Výsledky tyto potvrdil *H. Lehmann* (1901) methodou fotografickou, kterouž se vedle oněch maxim objevila ještě četná jiná maxima intensity slabší. Pokud methody fotografické užíti lze, jeví ovšem podrobnosti nejčetnější.

V nejnovější době (1903) vyšetřovali *W. Coblentz* a *W. Geer* radiometricky spektrum *Aronsovy* lampy rtuťové, a nalezli mezi $\lambda = 1$ až 5 devět maxim emissních.

Záření horkého kysličníku uhličitého a horké páry vyšetřoval spektrobolometricky *Paschen* (1893 a 1894). Výsledky jeho jsou tyto:

CO_2

1. Slabší maximum při $\lambda = 2{\cdot}358$ až $3{\cdot}016$
2. Hlavní maximum „ $\lambda = 4{\cdot}009$ „ $4{\cdot}799$

H_2O

1. Slabé maximum při $\lambda = 1{\cdot}141$ až $1{\cdot}733$
2. Slabé „ „ $\lambda = 1{\cdot}733$ „ $2{\cdot}245$
3. Silnější „ „ $\lambda = 2{\cdot}242$ „ $3{\cdot}272$
4. Silné „ II. „ $\lambda = 4{\cdot}800$ „ $6{\cdot}250$
5. Silné „ I. „ $\lambda = 6{\cdot}25$ „ $8{\cdot}54$.

Poloha obou hlavních maxim I. a II. mění se poněkud s teplotou.

Stejným úkolem zabývali se *Rubens* a *Aschkinass* (1898), kteří však dospěli užívajíce hranolu sylvinového, k délkám vlny λ ještě větším, až 20. Kysličník uhličitý jevil ještě jedno maximum při $\lambda = 14{\cdot}1$, vodní páry ještě slabé maximum při $\lambda = 13{\cdot}1$.

§ 195. Záření sluneční.

Předmětem pro studium záření nejvděčnějším a nejdůležitějším jest slunce. Ohromné toto těleso nebeské vysílá do prostoru světového paprsky světla a tepla, z nichž jenom poměrně nepatrná část připadá na zemi naši. Tyto paprsky procházejí atmosférou, která zemi obklopuje a dopadají pak na pevninu i na moře. Při průchodu atmosférou se částečně absorbují a rozptylují; dopadajíce pak na zemi, z části absorbují se opětnou a z části odrážejí. Absorpce tu i tam způsobuje zahřátí, v atmosféře jen velmi malé, poněvadž plyny jsou propustné, na moři a na pevnině značné; odtud zahřívá se pak atmosféra nepřímo vedením tepla, jež jest podporováno prouděním. Takovýmto způsobem stává se slunce hlavním zdrojem světla i tepla na zemi naší a základem všeho života.

Měsíc jest pro naši zemi zdrojem tepla velice nepatrným. *Langley* odhadl teplo, kteréž země od měsíce přijímá, na stotisící díl toho tepla, které jí poskytuje slunce. Země naše sama jest též zdrojem tepla, vysílajíc z vnitra na povrch konstantní proud tepelný. Přijme-li se za pravdě podobný gradient temperaturní $2{\cdot}8^0$ na 100 *m* a za vodivost vrstev povrchových $0{\cdot}006 \frac{g}{cm \,.\, sec}$, lze vypočísti (§ 151.), že každý cm^2 za *sec* přivádí $0{\cdot}0000017$ *cal*, tedy za 1 rok okrouhle 54 *cal* (*Hann*). Střední teplota na zemi zvýší se tím jenom o $0{\cdot}1^0$ až $0{\cdot}2^0$ (*Trabert*). To vše jsou čísla tak nepatrná, že proti tepelnému účinku slunce úplně mizí.

Záření sluneční zkoumáme jako každé jiné dvojím způsobem; buď spektrálně nebo integrálně. Při zkoumání spektrálním vytvoříme hranolem nebo mřížkou spektrum a měříme bolometrem lineárním, postupujíce od nejkratších vln k nejdelším, relativní intensitu tohoto záření pro jednotlivé délky vlny. Při zkoumání integrálním stanovíme množství tepelné q (*cal*), kteréž kolmo dopadá na jednotku plochy (cm^2) tělesa černého, dokonale teplo absorbujícího, za jednotku doby. (Za tuto nevolí se zde sekunda, nýbrž minuta, aby se obdrželo číslo přehlednější.)

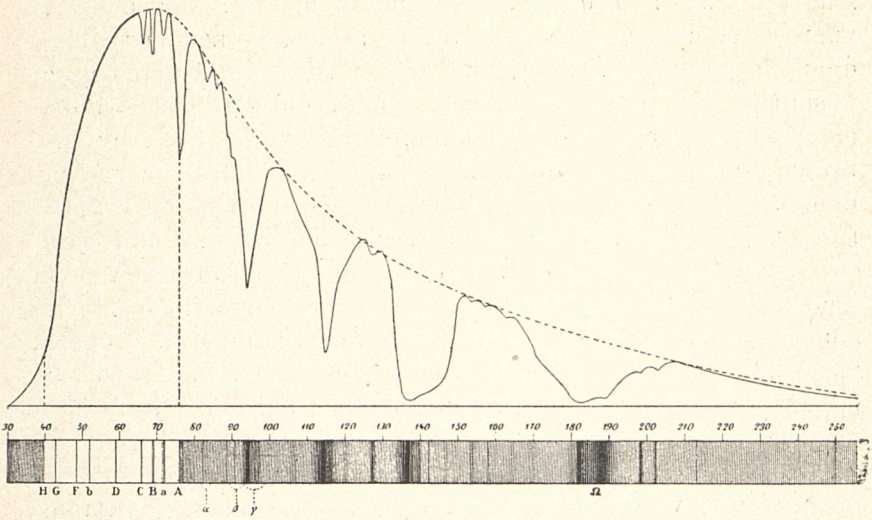
První úkol náleží fysice, druhý meteorologii. Methody jsou tu i tam fysikální. To odvětví meteorologie, které se zabývá měřením záření integrálního, jmenujeme aktinometrií *).

Zkoumá-li se úkol podrobněji, nutno přihlížeti k tomu, že slunce není tělesem homogenním; na svém povrchu, který jest jedině pozorování našemu přístupný, má místa intensity zářivé menší, skvrny, a v sousedství intensity větší, pochodně. Obyčejně studujeme záření průměrné. Dále nutno počítati s možností, že paprsky slunce, než dojdou hranic atmosféry naší, pravděpodobně prostupují shlukem malých tělísek, kteráž jako prach kosmický, jak obrazně říkáme, slunce obklopují nebo kolem něho krouží, jakož úkazy zodiakálního světla i skvrny sluneční a protuberance tomu nasvědčují. Neboť jest pravdě podobno, že tyto skvrny a protuberance nejsou původu eruptivního, nýbrž gravitačního; že vznikají pádem těles anebo řícením se kosmického prachu do fotosféry, kdež ponenáhlu se tepelně i chemicky s touto assimilují. Všechny tyto modifikace záření slunečního můžeme jen tušiti, ale nikoli vystihnouti. Konečně procházejí paprsky sluneční atmosférou naší země, a zde vykonávají dráhu s, jež jest měnlivou dle postavení slunce i dle postavení pozorovatele. Atmosféra seslabí poněkud záření, dle délky této dráhy s, způsobem různým. Tento účinek hledíme pozorováním vystihnouti a určiti počtem to množství A tepla v kaloriích, kteréž by každá jednotka povrchová, cm^2, tělesa černého absorbovala za jednotku doby, na př. za jednu minutu *na kraji naší atmosféry.* Číslo A nazývá se *solární konstantou.* Jest patrno, že lze toto číslo obdržeti jenom *extrapolací,* když z empirické jakési rovnice, která množství q vyjadřuje v závislosti na dráze s, vypočítáme $q = A$ pro $s = 0$. Každá extrapolace jest nejistou, tím více tato zde, kde extrapolujeme z malých rozdílů v dráze s až na $s = 0$. Proto nelze pro A než jen přibližnou hodnotu udati.

Po těchto povšechně orientujících úvahách přejděme k úkolu, pojednati o spektrálním záření slunečním vzhledem k účinkům tepelným. Na prahu století 19tého učinil *F. W. Herschel,* zkoumaje thermometricky spektrum slunečního záření, překvapující objev, že tepelný účinek tohoto záření nepřestává tam, kde končí spektrum viditelné, nýbrž že přesahuje přes barvu červenou do

*) Z řeckého ἀκτίς -ῖνος ἡ paprsek Homer: ἠελίοιο slunce, též světlo, oproti σκιά ἡ stín; μέτρον τό míra.

té části, kterou nyní zveme infračervenou. Pracemi, jež se k objevu tomuto v prvních letech 19. století připojily, ukázalo se, že maximum tepelného účinku připadá do poloh poněkud měnlivých dle látkové povahy hranolu, kterým světlo slunce zakládáme. U spektra mřížkového jest tato poloha též jinou než u hranolového.



Obr. 202.
Intensita záření slunečního v různých částech spektra.

Intensitu slunečního záření ve spektru zkoumali *R. Franz* (1857), *J. Müller* (1858) a j. thermoelektricky, nejdůkladněji pak a velikými prostředky *S. P. Langley* (1883) bolometricky. Obr. 202. ukazuje jako příklad výsledky jeho četných měření pro spektrum hranolové v grafickém znázornění. Délka vlny jest jako úsečka udána v jednotce $0{\cdot}01\,\mu$; viditelná část jest mezi Fraunhoferovými čarami H a A ponechána bílou, neviditelná, t. j. ultrafialová a infračervená jest stínována. Absorpční čáry a pruhy jsou v této části silněji vyznačeny. Nad spektrem jest sestrojena křivka udávající intensitu záření. Četná více méně ostrá minima odpovídají absorpčním čarám a pruhům. Křivka čárkovaná udává intensitu záření bez ohledu na tuto absorpci.

Kdyby slunce vysílalo záření tak jako těleso absolutně černé, mohli bychom použíti relace (§ 190.)

$$\lambda_m T = 2940$$

a z té počítati teplotu sluneční. Z obr. 202. vycházelo by

$$\lambda_m = 0{\cdot}7\ \mu.$$

Spektra mřížková vedou k hodnotě

$$\lambda_m = 0{\cdot}5\ \mu.$$

Kdybychom tuto přijali, vycházelo by

$$T = 5880 \text{ (absol.)}$$

čili

$$t = 5600^0\ C.$$

Teplota, kterou pro aequivalentní těleso černé vypočítáme, nazývá se často *effektivní teplotou slunce*. *Skutečná* teplota slunce je dojista větší. Z různých účinků, také z integrálního záření, lze souditi, že činí ne méně než 6000° a ne více než 9000°, pravdě podobně 7000°.

Světlo měsíční v rozboru spektrálním, nehledíme-li k absorpcím v zemské atmosféře, jeví maximum záření asi v téže poloze jako sluneční, ale vedle toho, jak *Langley* (1889) nalezl, ještě maximum sekundární při $\lambda_m = 14\ \mu$, které přísluší vlastnímu záření půdy měsíční. Vzhledem k tomu, že kostka Leslieova (100°) jeví maximum záření při $\lambda = 8\ \mu$, počítá Langley, že by teplota půdy měsíční byla v mezích $-10^0 \ldots 0^0$, což jsou čísla dosti malá, nasvědčující tomu, že absorpční mohutnost půdy měsíční je nepatrná.

Pokud se *integrálního záření slunečního* týče, připadají první pokusy, stanoviti toto záření kvantitativně, do druhé polovice 18tého století (*P. Bouguer*, *J. H. Lambert*, *R. de Saussure*). Ve století 19tém konal pokusy již dokonalejší *J. Leslie* a zejména *J. Herschel*, jenž pozorování konal na mysu Dobré Naděje (1825). Jeho methoda byla thermometrická. Pozoroval na teploměru, jak teplota stoupala na slunci a jak klesala ve stínu. Methodou kalorimetrickou určoval přímo záření sluneční *C. S. Pouillet* (1838). Jeho *pyrheliometr* *) znamenal na svou dobu veliký pokrok. Kalorimetrem byla cylindrická stříbrná nádoba, naplněná vodou, do níž zasahal jemný teploměr. Základna válce byla začerněna a postavena proti slunci. Ze známé kapacity přístroje, ze zvýšení teploty a z doby, po kterou pozorováno, bylo lze množství tepla absorbovaného jednoduše počítati. Jako korrekci bylo nutno v počet uvésti teplo, kteréž vyzařováním se ztrácelo,

*) Z řeckého πῦρ τό žár, oheň, ἥλιος ὁ slunce, μέτρον τό míra.

což se zjistilo pozorováním ve stínu. *A. Crova* (1877) na místě vody užíval rtuti v kalorimetru železném. Jiní pozorovatelé, jako *Exner* a *Röntgen* (1879), později *W. Michelson* (1894), užívali s dobrým výsledkem kalorimetru ledového. *J. Violle* (1874) vrátil se k methodě thermometrické a pozoroval, jako *J. Herschel*, na teploměru se začazenou teploměrnou nádobkou, ale pokrok byl v tom, že se teploměr nalézal uvnitř duté koule s dvojitými stěnami, mezi nimiž proudila voda, aby okolí teploměru ozářeného bylo udržováno na konstantní teplotě.

Z moderních pyrheliometrů budiž jako příklad uveden přístroj, který udal *K. Ångström* (1886) a upravil pro ruské stanice meteorologické *O. Chwolson* (1894).

Spočívá na základě kalorimetrickém, při čemž měření rozdílů tepelných se děje thermoelektricky. Obsahuje dvě stejné, kruhovité desky měděné *a*, *a* (obr. 203.), kteréž na straně ke slunci obrácené jsou začerněny. Na straně opačné jsou vespolek spojeny drátem argentanovým *d*, a mimo to jde od každé desky měděný drát ke galvanometru. Jest patrno, že každá deska s argentanovým drátem poskytuje *thermočlánek* měď-argentan, a že oba působí *proti sobě*, tak že galvanometr udává odchylku, jež přísluší *rozdílu temperaturnímu*. Nad deskami *a*, *a* jsou nahoře umístěna trojitá stínítka *MN*, *MN*, jichž postavení lze jednoduchým mechanismem z pozorovacího stanu, kde se nachází galvanometr, měniti, tak ovládati, aby vždy jedna deska byla ozářena a druhá zastíněna. Před pozorováním postaví se přístroj proti slunci tak, aby záření dopadalo na desky *a*, *a* kolmo. Pak se jedna zastíní, druhá ozáří. Za nějakou dobu ukáže galvanometr temperaturní differenci τ ve vhodné velikosti. Na to se zastínění vymění. Pozoruje se pak doba Θ, za kterou se stejná difference temperaturní τ ukáže v opačném smyslu. Je-li c kapacita desky *a*, s její povrch, udává pokus výměnu tepelného množství

$$2c\tau \; cal$$

za dobu Θ (*sec*) na ploše s (cm^2), tak že jest

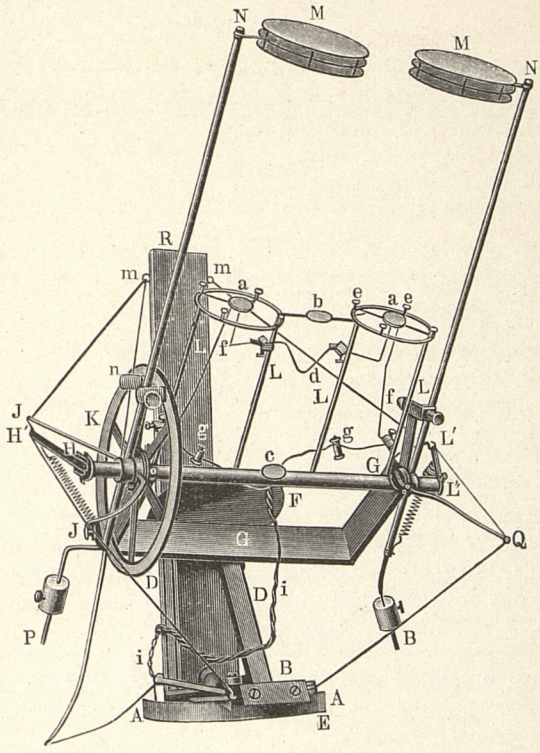
$$q = \frac{2c\tau}{s\Theta}.$$

Tímto pyrheliometrem konají se v Pavlovsku (a Petrohradě) na Centrální observatoři fysikálně-meteorologické pravidelná pozorování.

V novější době (1899) udal K. Ångström ještě jiný *pyrheliometr*, tak zvaný *kompensační*, kterého lze ostatně použíti ke zkoumání jakýchkoli zdrojů tepelných. Obsahuje dvě úplně stejné na jedné straně začerněné lamelly kovové, velmi tenké a úzké. Na jednu z nich dopadá záření, tak že se oteplí. Druhou lze proudem elektrickým o značném effektu též otepliti a to na teplotu stejnou. Tato stejnost se určí thermočlánky proti sobě,

tudíž differenčně působící, které jsou k lamellám připojeny. Vytvoří se tedy stav stationární. Obě lamelly stejně tepla ztrácejí a stejně nabývají, jedna zářením, druhá proudem. Teplo proudem za každou sekundu dodávané lze určiti, činí

$$Q = 0{\cdot}239 \,.\, rJ^2,$$



Obr. 203.
Pyrheliometr Ångström-Chwolsonův.

kdež jest r odpor lamelly, J intensita proudu. Stejného tepla dostává se druhé lamelle zářením. Je-li s její plocha, činí patrně

$$q = \frac{Q}{s} \frac{cal}{cm^2 \,.\, sec},$$

což lze pak na minutu přepočísti.

Výsledky měření aktinometrických rozeznávají se, dle různých badatelů, od sebe velmi značně, což vzhledem k obtížím extrapolace, již vytčeným, nemůže překvapiti. Pro solární

konstantu byly odvozeny hodnoty, jež se pohybují v mezích 1·7 až 4, tedy značně odlehlých. Zde pak není průměrná hodnota pravdě nejpodobnější, nýbrž hodnoty větší, poněvadž různé zdroje chyb výsledek vždy umenšují. Proto *A. Crova* (1900) pokládá za pravdě nejpodobnější hodnotu

$$A = 4 \frac{cal}{cm^2 . min.}.$$

Přijmeme-li číslo 4 *cal* (za minutu) pro konstantu solární, pak vysílá slunce za rok množství tepla 2·1 milliony *cal* na každý cm^2 naší země; tímto teplem by roztálo 26 kilogrammů ledu, což činí ledové prisma při bási 1 cm^2 o délce 280 metrů. Kdybychom si tedy představili kolem slunce ledovou kouli dutou o vnitřním průměru, který se rovná průměru dráhy zemské, roztála by tato koule za rok do hloubky 280 metrů.

V novější době (1901) zkoumal *E. F. Nichols* svým velice jemným a citlivým radiometrem (§ 170.) záření některých stálic a oběžnic, a nalezl na př. poměr

Wega: Arktur: Jupiter: Saturn = 1 : 2·2 : 4·7 : 0·74.

Výsledek pro obě stálice je dosti překvapující vzhledem k tomu, že Wega, v souhvězdí Lyry, od nás 20 světelných roků vzdálená, svítí světlem bílým, Arktur pak, v souhvězdí Bootes, od nás 163 světelných roků vzdálený, světlem červenavým.

Vzhledem k otázkám týkajícím se fysikální konstituce našeho slunce jest velmi zajímavo, co zjistil *S. P. Langley*, že sluneční koróna má bolometrický účinek velmi nepatrný. Z toho lze souditi, že koróna není úkazem tepelným, nýbrž elektrickým.

O nejnovějších pracích v oboru energie záření pojednali Dr. *J. Theurer*, Časop. pro pěstov. math. a fys. 17. 1888, a Dr. *Frant. Záviška*, ibidem 34. 1905.

IX.

Základové thermodynamiky.

§ 196. Úvod historický.

Obecný život vede k četným zkušenostem, kteréž poukazují na příbuznost úkazů mechanických a tepelných. Nástroje, jimiž řezáme, pilujeme, vrtáme a pod., jakož i tělesa, která těmito nástroji zpracujeme, zahřívají se, někdy velice značně, tak že je nutno v práci ustáti a sečkati, až nastane ochlazení. Všude tam, kde pohybu těles brání tření, anebo kde třením tento pohyb zadržujeme, vzniká teplo. Jest též známo, že národové v prvních počátcích kultury třením si opatřovali oheň. Vzhledem k takovýmto denním zkušenostem jest přirozeno, že od nejstarších dob, kdy někteří badatelé o podstatě tepla přemýšleli, dvojí se vyskytuje názor, jednak kalorický, jednak mechanický *). Názor kalorický shledával podstatu tepla v jemném jakémsi fluidu tepelném, které se zvalo „caloricum"; názor mechanický vysvětloval teplo pohybem těles a to nikoli jako celku, nýbrž nejmenších jeho částic.

Rozvoj obou názorů postupoval parallelně s rozvojem analogických theorií světelných. Také to jest pochopitelné, poněvadž příbuznost zjevů tepelných a světelných, jak se jeví v záření, jest velmi blízká. Nemůže tudíž překvapiti, že *Ch. Huygens* (1629—1695), geniální tvůrce undulační theorie světla, měl též o teple názor mechanický. Vykládaje záření světla i tepla pohybem soudil zcela důsledně, když koncentrací paprsků tělesa se zahřívají, že z pohybu v paprscích vzniká také

*) O historickém rozvoji základních pojmů a vět thermodynamických jedná způsobem velice poutavým *E. Mach* ve svém spise: Die Principien der Wärmelehre 2. vyd. 1900, pag. 211—346. Velmi pěkně a obšírně jedná o těchto otázkách též *J. Tyndall* ve svých přednáškách o teple. Z obou těchto spisů jsou přijata některá data v tomto odstavci obsažená.

pohyb v tělesích *). Velmi zřetelně vyslovují se o této otázce *Lavoisier* (1743—1794) a *Laplace* (1749—1827). Praví, že fysikové mají o podstatě tepla jednak hypothesu fluidovou, jednak hypothesu molekulového pohybu, nechtějí však rozhodnouti, které z obou náleží přednost. Jako v optice autorita *Newtonova*, tak v thermice autorita *Blackova* působila, že theorie fluidová byla všeobecněji uznávána. Oteplování pak třením bylo vysvětlováno umenšením tepla specifického. Když v rovnici $Q = MCt$ se stává C menší, musí ovšem t se státi větší.

Na prahu století 19tého vystupuje markantní osobnost *hraběte Rumforda* **). V arsenálu Mnichovském pozoroval s úžasem, jak veliké oteplování vzniká při vrtání bronzových děl. Bronzové piliny byly tak horké jako vařící voda. Zkoumal pak jejich teplo specifické a nenalezl umenšení žádného. Výklad změnou specifického tepla ukazoval se býti nemožným, tím více, poněvadž zásoba tepla vrtáním vznikajícího jevila se býti nevyčerpatelnou. Aby toto teplo určil, vložil válec bronzový do dřevěné nádoby s vodou. Při vrtání ocelovým nebozezem docíleno po půl třetí hodině toho, že voda se začala vařiti. Docela správně poznal, že toto teplo vzniká na účet práce koně anebo na účet potravy, kterouž kůň se krmí. Přesvědčení svému, že teplo není látkou, dal výraz pěknou parallelou: „Teplo se podobá zvučícímu zvonu, ale nikoli vlhké houbě vodu vydávající."

O účinku svého pokusu vypravuje Rumford: »Bylo by nesnadno líčiti výraz překvapení a úžasu, který se zračil na tvářích všech přítomných, když viděli, jak se tato veliká hmota vodní zahřívala a konečně ve var přišla, ač nebylo užito žádného ohně. Ačkoli věc sama o sobě nic divného neposkytovala, přece rád přiznávám, že jsem z toho průběhu cítil oprav-

*) » . . . on voit que quand la lumière est ramassée, comme par des miroirs concaves, elle a la vertu de bruler comme le feu, c'est-à-dire qu'elle desunit les parties des corps; ce qui marque assurément du mouvement, au moins dans la vraye Philosophie, dans laquelle on conçoit la cause de tous les effets naturels par des raisons de mechanique . . « Traité de la lumière. Leide 1690.

**) Vlastní jeho jméno jest *Sir Benjamin Thompson*. Narodil se r. 1753 ve Woburnu, ve státu Massachusetts v Sev. Americe, r. 1772 byl učitelem v Rumfordu (nyní Concord) a když r. 1774 vypukl boj o svobodu Severoamerických kolonií proti Angličanům, vstoupil do služeb anglických, později po ukončení onoho boje 1783 mírem ve Versaillu, r. 1784 do služeb bavorských, kdež jako reorganisátor armády dosáhl vysokých vojenských hodností. R. 1799 byl od kurfirsta Karla Theodora Falckého povýšen do stavu hraběcího s titulem hrabě Rumford. Zemřel r. 1814 v Auteuilu. V Mnichově byl mu postaven pomník, který modelloval Zumbusch.

dovou dětinskou radost, kterou bych byl měl spíše zakrýti než ukázati, kdybych byl kdy toužil po slávě vážného filosofa.«

Týž Rumford učinil již r. 1778 pozorování, jež svědčí o jeho velikém talentu pozorovacím. Konal pokusy o síle střelného prachu; dal stříleti buď na prázdno nebo s jednou neb i několika kulemi. Tu pak s podivením pozoroval, že se při výstřelu na prázdno hlaveň ručnice více zahřála než při výstřelu s kulí. Rumford ovšem nemohl tehda podati vysvětlení, jež v tom spočívá, že prach, když koná práci menší, vyvine více tepla.

Pokusem ještě frappantnějším ukázal *Sir H. Davy* (1778 až 1829) pravděpodobnost theorie mechanické. Dva kusy ledu, teploty $-1{\cdot}7^{\circ}\,C$ ($29^{\circ}\,F$), třením vzájemným roztály. Výklad změnou tepla specifického je zde naprosto nemožný, poněvadž specifické teplo vody je dvakráte větší než ledu. Když by theorie kalorická měla býti zachována, bylo by nutno předpokládati latentní teplo práce, jako existuje latentní teplo na př. páry.

V této době, kdy mechanický názor o teple vždy více pronikal, jest zjevem zajímavým a sympathickým mladý *Carnot**). Byl názoru mechanickému velmi blízký. Přemýšlel o tom, jak práce teplem vzniká; hledal toho podmínky; poznal, že práce jest možnou jenom, když teplo z tělesa teplejšího přechází na chladnější, tedy když teplo s vyššího temperaturního niveau přechází na nižší. Analogie s vodou je blízkou. Také voda vykonává práci, když s vyšší hladiny padá do hladiny nižší.

Množství vody se při tom nemění. Carnot soudil, že také množství tepla se nemění, a že podmínkou práce je spád tepla jako spád vody. U spádu vody je výkon pracovní prostě úměrný rozdílu hladin; u spádu tepla je závislost na rozdílu temperatur složitější. Carnot hledá pak, kdy podmínky pro vykonání práce jsou nejpříznivější, kdy lze očekávati maximum práce. Vymýšlí zvláštní myšlenkový experiment, děj tak zvaný kruhový, o němž níže jednati budeme podrobněji. Shledává, že maximum práce nastane, když změny temperaturní, nehledíc k nahodilým ztrátám tepelným, jsou vázány jenom na změny objemové. Jinak povaha látky, která při tom práci sprostředkuje, není rozhodující.

Své úvahy činil Carnot na základě představy o stálosti tepelného množství, tedy na základě theorie kalorické. O hloubce

---

*) *Nicolas L. Sadi Carnot* (1796—1832), druhý syn slavného státníka, stratéga a mathematika francouzského *Lazara N. M. Carnota* (1753—1823). Byl žákem školy polytechnické v Paříži, načež vstoupil r. 1813 do vojska, stal se inženýrem-kapitánem, ale ve věku ještě mladém 39 let zemřel na choleru. Slavný jeho spis má název: Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Vyšel r. 1824 v Paříži.

a významu úvah těchto svědčí okolnost, že se za dnů našich s malými změnami též na theorii mechanickou převádějí.

»Carnot, jehož myšlenky ještě dnes celou thermodynamiku ovládají a jejž dle biografie, od jeho bratra s pietou sepsané, jakož i dle denníku, který zanechal, poznáváme jakožto osobnost též ethicky vynikající a milou, jest zjevem vzácným. Poskytuje nám neobyčejně zajímavý obraz genia, který bez zvláštní námahy, bez velikého upotřebování obšírných a těžkopádných vědeckých prostředků, jenom šetřením nejjednodušších zkušeností věci nejdůležitější, skoro bychom řekli, téměř bez námahy vystihuje.« (E. Mach.)

§ 197. Teplo jako energie, rozvoj principu o zachování energie.

V odstavci předešlém byly vylíčeny úkazy, kteréž způsobily, že theorie kalorická v průběhu prvé polovice století 19tého vždy více ustupovala theorii mechanické. Jest pravdě podobno, že i *Carnot* sám představu o stálosti tepelného množství konečně opustil a připouštěl, že teplo může prací mechanickou vznikati, ba že i o vztazích kvantitativních k této přeměně se vztahujících měl správné představy. Toto prohloubení celé otázky ve smyslu kvantitativním přispělo nemálo ke konečnému rozhodnutí, které připravovali již *Séguin*, *Colding* a dovršili v prvé polovici století 19tého *Mayer*, *Joule* a *Helmholtz*. Původní programm, zjistiti vztahy mezi úkazy mechanickými a tepelnými, byl v postupném rozvoji celé otázky rozšířen a dovršen *formulací zákona o zachování energie* platného pro veškeré obory fysiky a věd přírodních vůbec.

J. R. Mayer *), meškaje jako lodní lékař v Batavii, pozoroval při pouštění žilou, že venosní krev tamějších obyvatelů jest značně červenější než jak bývá u obyvatelů krajin severních. Tímto úkazem byl upozorněn na souvislost mezi produkcí tepla a spotřebou kyslíku k oxydaci krve. Myšlenky o těchto vztazích zaměstnávaly jej na zpáteční cestě do Evropy a způsobily, že jeho názory nabyly rázu všeobecného, že se neomezovaly jen na obor mechaniky a tepla, nýbrž na obory fysikální

*) *Julius Robert Mayer* narodil se 1814 v Heilbronnu, studoval medicinu na universitě v Tubinkách, později v Mnichově a v Paříži. Roku 1840 vykonal jako lodní lékař ve službách hollandských cestu na Javu, kdež v Batavii nějakou dobu se zdržel. Vrátiv se 1841 usadil se ve svém rodném městě jako lékař. Jeho další život nebyl prost mnohého strádání a rozmanitých útrap, kteréž na krátkou dobu i jeho duševní stav rozrušily. V posledních však letech jeho života dostalo se mu všestranného uznání a zadostučinění za dřívější příkoří. Zemřel r. 1878.

i chemické i fysiologické, na obory přírodní vůbec. Ve svém prvním pojednání, které vyšlo krátce po jeho návratu z cest *), omezil se sice ještě na vzájemné vztahy mezi úkazy mechanickými a tepelnými a zejména vypočítal zde již veličinu, kterou nyní nazýváme mechanickým aequivalentem tepla (ač v podání nikoli jasném). Za to v druhé své práci, která vyšla tři léta později **), pojednává o novém pojmu „síly“ (Kraft — ve smyslu *energie*) v celé všeobecnosti, odvozuje mechanický aequivalent tepla a vyslovuje ve způsobu velmi duchaplném a poutavém své názory o principu, který dnes zveme principem zachování energie. Vzhledem k tomu dlužno tento spis za jeho hlavní pokládati.

Mayer a dle něho též Helmholtz a jiní vrstevníci užívají slova »síla« (Kraft) ve smyslu nynějšího názvu »energie«. Tím mohou při čtení jejich spisů za dnů našich, kdy slovo »síla« má význam zcela jiný, vzniknouti mnohá nedorozumění a nejasnosti. *Joule* užíval označení »mechanical power« *Carnot* a *Clapeyron* »puissance motrice« ; později teprve, po roce 1850, ujal se hlavně vlivem anglických fysiků vhodný název energie.

Z hlavního díla Mayerova buďtež zde uvedeny některé zajímavé věty, ale se záměnou slova »*síla*« za správný název »*energie*«. »Co chemie vzhledem ke hmotě, to má fysika vykonati vzhledem k energii. Tuto energii v různých její formách poznávati, podmínky jejích změn zkoumati, to jest jediným úkolem fysiky, neboť stvoření nebo zničení energie jest mimo obor lidského myšlení a konání . . . V pravdě jest jenom jediná energie. Ve věčném střídání koluje v mrtvé i živé přírodě. Zde i tam není žádného zjevu bez formální změny energie.« Na jiném místě: »Při všech fysikálních a chemických pochodech zůstává daná energie veličinou konstantní . . . . Processy životní znamenají přeměnu jak hmoty tak energie, nikdy však stvoření jedné nebo druhé . . . Energie nahromaděná vzrůstem rostlin připadá jiné třídě bytostí, jež sobě zásoby loupežně osvojují a k účelům individuálním upotřebují. Jsou to zvířata. Živoucí zvíře přijímá stále látky spalné, pocházející z říše rostlin, aby je s kyslíkem atmosféry zase spojilo. Přiměřený této spotřebě jest výkon, charakterisující život zvířecí: způsobení effektů mechanických, vykonávání pohybů, zvedání břemen a j.« Mayer rozvádí tyto myšlenky šíře způsobem velmi poutavým a tak dokonalým, jak bychom i dnes lépe učiniti nemohli.

*) Pojednání má název: Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur, Liebigs Annalen, 42, 1842. Mayer zaslal tuto práci Poggendorffovi, jenž ji však do svých Annálů fysiky a chemie nepřijal. Tato věc se Poggendorffovi vytýká jako důkaz, že významu práce Mayerovy nepochopil. Zde však také má platnost známé: tout comprendre c'est tout pardonner. Pojednání Mayerovo nebylo prosto mnohých vad. Mayer nebyl fysikem. Věty jako: »síla je prostorová difference ponderabilních objektů« zarážely svou nejasností. Proto také tato první publikace Mayerova neučinila ve vědeckém světě dojmu žádného.

**) Práce má název ne právě šťastný a srozumitelný: Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel, Heilbronn, 1845.

V téže době, kdy *J. R. Mayer* na základě výsledků jinými badateli získaných, methodou vědecké spekulace došel až principu zachování energie, pracoval v Anglii *J. P. Joule**) o stejném předmětu methodou zkoumání experimentálního. Již roku 1840 zabýval se úkolem stanoviti množství tepla, jež vzniká ve vodičích proudem galvanickým; shledal, že toto množství je u proudů z batterie pocházejících úměrno odporu vodiče a čtverci intensity proudové (zákon *Jouleův*). Na to experimentoval proudy indukovanými, jež vznikly otáčením solenoidu v poli magnetickém. Zákon jeho se osvědčil i zde. Avšak otáčení solenoidu bylo spojeno s mechanickou prací. Tím přichází Joule k otázce, zdali mezi množstvím tepla a touto prací jest určitý poměr. Zkoumá pak podobné úkoly v případech, kdy teplo vzniká mechanickou prací přímo, a přichází tak k úkolu stanoviti mechanický aequivalent tepla, kteryžto úkol řeší s velikou péčí a důkladností četnými pokusy. Joule, vykonávaje tyto pokusy, stojí de facto na stanovisku principu o zachování energie, třeba by principu toho zvlášť neformuloval.

Tento, jakoby závěrečný úkol, princip o zachování energie vědecky přesně a jasně formulovati a theoreticky odvoditi, provedl *Helmholtz***). V oboru mechaniky byl tento princip znám. Jednalo se tedy o jeho rozšíření do všech oborů fysikálních. Pátráme-li po tom, jaké jsou poslední příčiny všech zjevů fysikálních, přicházíme k silám, kterými na sebe působí hmoty.

---

*) *James Prescott Joule* narodil se r. 1818 v Salfordu (u Manchestru), kdež žil jako majitel velkého závodu pivovárečného. Ve fysice pracoval ze záliby a proslul jako experimentátor. Při některých výzkumech plynů se týkajících byl *William Thomson* (*lord Kelvin*) jeho spolupracovníkem. Zemřel r. 1889 ve svém rodném městě. K uctění jeho památky byla praktická jednotka práce dle něho pojmenována.

**) *Hermann L. F. von Helmholtz* narodil se r. 1821 v Postupimě, studoval lékařství v Berlíně, zde stal se 1842 assistentem v Charité, 1843 voj. lékařem v Postupimě, 1848 učitelem anatomie a assistentem při anatomickém museu v Berlíně, r. 1849 professorem fysiologie a všeob. pathologie v Královci, roku 1855 v Bonnu, r. 1858 v Heidelberku, vrátil se pak r. 1871 do Berlína jako professor fysiky a stal se r. 1888 ředitelem říšského fysik. techn. ústavu v Charlottenburku. Zemřel r. 1894. Úspěchy Helmholtzovy měly základ v jeho neobyčejné všestrannosti. Byl fysiologem a fysikem, ale též mathematikem, byl theoretikem a při tom znamenitým experimentátorem. Jeho činnost vědecká byla velmi rozsáhlá, v mnohých oborech (akustiky, optiky, zejména v otázkách fysiologických) epochální. Ale nejen pro vědu, nýbrž i pro umění (hudbu, malířství) jevil hluboké porozumění. — Spis, v němž (v 26. roce svého věku) formuloval princip o zachování energie, má název: Ueber die Erhaltung der Kraft, vyšel r. 1847.

Tyto síly lze však rozložiti na síly, jimiž na sebe působí jednotlivé částečky hmotné čili hmotné body, a síly tyto jsou buď přitažlivé nebo odpudivé. V obou případech závisí však velikost i směr těchto sil jenom na poloze obou hmotných bodů; proto musí velikost síly souviseti se vzdáleností a směr síly připadnouti do spojovací přímky obou bodů. Tím jeví se tyto síly jakožto centrální. Pro takové lze snadno dokázati, že živá síla a napětí, jak se tehda říkalo, čili energie pohybu a polohy, aktuální a potenciální, jak dnes říkáme, jsou vespolek ve vzájemné souvislosti, tak že jedna vzniká, když druhá zaniká, nebo jedna se zvětšuje, když druhá se zmenšuje, čili že součet, t. j. energie totální, zůstává nezměněnou. Zjednav si tak pro princip zachování energie základ všeobecný, přechází Helmholtz k speciálním applikacím principu, především na obor tepla, ale též elektřiny a magnetismu a zkoumá jeho důsledky. Zajímavé jsou zejména jeho úvahy o magnetoindukci, v nichž odvozuje rovnici, která dnes jako Helmholtzova je všeobecně užívána*). Shledává, že tyto důsledky v žádném oboru fysikálním neodporují zkušenostem dotud učiněným, staví tedy svůj theoreticky odvozený princip pod kontrolu empirie. „Účelem tohoto pojednání bylo vysvětliti fysikům v největší možné úplnosti theoretický, praktický a heuristický význam zákona, jehož úplné potvrzení za jeden z hlavních úkolů nejbližší budoucnosti fysikální dlužno pokládati.“

Ze stručné této skizzy je patrno, že základ, na němž Helmholtz své úvahy theoretické budoval, byl dosti úzký; základem tím byla supposice, že všechny síly v přírodě jsou centrální a že jich velikost závisí jen na vzdálenostech působících bodů (a nikoli na př. na jich rychlostech). Jeho pojednání bylo v kruzích vědeckých přijato tak málo vlídně jako první pojednání Mayerovo; také práce Helmholtzova nebyla přijata do Annálů Poggendorffových. V té příčině měl Joule posici výhodnější; proti jeho výsledkům experimentálním nebylo možno činiti žádných námitek.

Z úvah těchto poznáváme, že princip, dnes jako základní celé fysiky, ba přírodních věd vůbec uznávaný, v prvních počátcích svého rozvoje byl přijat dosti chladně. Mayerovi přísluší zásluha, že cestou filosofické spekulace, používaje výsledků tehda známých, význam principu v celé všeobecnosti správně

*) *F. Koláček*, Elektřina a magnetismus, p. 295, 521, 533, 1904.

poznal a na jednom případě též číselně odvodil. Joule postupoval cestou empirie, cestou vědeckého experimentu a položil tak základy pevné a spolehlivé, na nichž bylo lze princip zbudovati. Helmholtz vyšetřoval princip theoreticky, podal přesnou mathematickou formulaci a ukázal, že důsledky principu nejsou nikde v odporu s dosavadním stavem badání vědeckého.

§ 198. Mechanický aequivalent tepla.

Teplem vzniká práce; za každou jednotku tepelnou obdržíme určité množství J jednotek pracovních. Číslo J nazývá se *mechanický aequivalent tepla*. Jeho reciproká hodnota $\frac{1}{J}$ udává naopak, kolik jednotek tepelných obdržíme za jednotku pracovní. Nazývá se *kalorický aequivalent práce*.

Číselná hodnota aequivalentu J závisí na *jednotkách*, jimiž měříme *teplo* a *práci*. Postupem času užíváno jednotek dosti různých, zejména pro práci.

Jednotkou tepelného množství byla a jest *kalorie*, buď malá, gramm-kalorie (*cal*), nebo velká, kilogramm-kalorie (*Cal*). Práce novější ukázaly, že tuto jednotku dlužno *určitěji*, než dříve se dálo, definovati (§ 61.). Dnes se užívá téměř všeobecně kalorie *Maxwellovy* (cal_{15} nebo Cal_{15}), která je (prakticky) stejná s kalorií průměrnou ($0^0 \ldots 100^0$) čili *Bunsenovou*.

Pokud se jednotky pracovní týče, užívalo se v dobách dřívějších tak zvané libro-stopy, při níž byla síla měřena vahou libry, dráha pak na stopy. Obě tyto jednotky byly však u různých národů, ba i v různých městech velmi rozdílné. Po zavedení soustavy metrické nastoupila jako jednotka pracovní *kilogramm-metr*, při níž jednotkou síly byla váha kilogrammu, jednotkou dráhy pak metr. Vzhledem k tomu, že váha kilogrammu závisí na intensitě gravitačního pole, t. j. na urychlení tíže g, nutno, přísně vzato, jednotku kilogramm-metr vztahovati na určitou geografickou šířku, anebo ještě správněji, na určité místo, na kterém se měření konají.

Vědecká jednotka práce *) jest *erg* nebo jeho násobek 10^7 . *erg* = *Joule*. Proto jest se stanoviska vědeckého nejvhodnější, definovati číslo J relací

$$cal_{15} = J \text{ . } Joule.$$

*) Mechanika, pag. 140, 1901.

Dle nynějšího stavu vědy pokládá se za pravdě nejpodobnější hodnota

$$J = 4{\cdot}1861,$$

tudíž

$$\frac{1}{J} = 0{\cdot}2389.$$

Užívá-li se jako jednotky pracovní kilogramm-metru, máme pro přepočtení relace *)

$$(kg) = 1000 \,.\, g \,.\, dyna,$$
$$m = 100 \,.\, cm,$$

tudíž

$$(kg)\, m = g \,.\, 10^5 \,.\, erg$$
$$= g \,.\, 10^{-2}\, Joule$$

anebo

$$Joule = \frac{100}{g}\,(kg)\, m.$$

Jest tedy v jednotce *Joule*

$$J = 4{\cdot}1861$$

anebo v jednotce $(kg)\, m$

$$J = \frac{418{\cdot}61}{g}.$$

Číslo J jest tudíž urychlení gravitačnímu g nepřímo úměrno, jest menší pro města, která leží severněji **).

Pro normální intensitu tíže, t. j. v geografické šířce 45° a při hladině mořské, jest ***)

$$g = 980{\cdot}606\ \frac{cm}{sec^2},$$

tudíž

$$J = 0{\cdot}42689.$$

Pro Prahu, Klementinum, jest

$$g = 981{\cdot}01\ \frac{cm}{sec^2},$$

tudíž

$$J = 0{\cdot}42671.$$

---

*) Aby nevzniklo nedorozumění, užíváme pro *váhu* jednoho kilogrammu označení (kg), ježto kg značí hmotu.

**) Této větě nesmí se ovšem rozuměti tak, jako by tepelný aequivalent sám byla veličina měnlivá. Zdánlivá tato měnlivost je zaviněna nevhodností jednotky pracovní, která dle geografické polohy nabývá různých hodnot.

***) Mechanika, pag. 349, 1901.

Aby se obdržela čísla přehlednější, jest obyčejem zde, kde se za jednotku pracovní volí kilogramm-metr, vztahovati mechanický aequivalent na velkou kalorii Cal_{15}. Pak jest

pro normální intensitu tíže

$$J = 426{\cdot}89,$$

pro Prahu, Klementinum

$$J = 426{\cdot}71.$$

Čísla zde uvedená lze pokládati za správná asi na 1 až $2^0/_{00}$. Pro obyčejné úvahy, kde se nejedná o největší přesnost, postačí psáti (§ 61.)

$$cal_{15} = 4{\cdot}19 \; Joule,$$
$$Cal_{15} = 427 \; (kg) \; m.$$

Označení mechanického aequivalentu tepla písmenou J jest voleno dle jména Joule, jenž četnými experimenty je zvlášť určil. Často se mechanický aequivalent tepla také nazývá »číslem Jouleovým«.

§ 199. O methodách, jimiž se stanoví mechanický aequivalent tepla.

Mechanický aequivalent tepla byl postupem času určován od pozorovatelů četných methodami velmi různými. Zachovávajíce ve výkladu postup historický, vylíčíme tyto methody v jejich základech, přestávajíce na těch, jež jsou jednak historicky, jednak věcně nejdůležitější.

1. Způsobem velmi duchaplným vypočítal *) *J. R. Mayer* dle číselných dat tehda známých mechanický aequivalent tepla. Základ jeho methody spočíval v různosti tepla specifického pro vzduch při konstantním tlaku C_p a při konstantním objemu C_v (§ 80.).

Opakujme jeho úvahy, ale užívejme číselných dat nejnovějších.

Mějmež v krychli o straně jednoho metru uzavřený vzduch, normální teploty 0^0 a normálního tlaku 1 atm. Hmota jeho jest (§ 107.)

$$10^6 \; cm^3 \; . \; 0{\cdot}001293 \; \frac{g}{cm^3} = 1{\cdot}293 \; kg.$$

Zahřívejme vzduch tento z 0^0 na 100^0 při konstantním tlaku. Specifické teplo jest pro tento případ (§ 86.)

$$C_p = 0{\cdot}2374,$$

*) V prvním pojednání z roku 1842 (pag. 29) je výpočet jen stručně naznačen, v druhém z roku 1845 (pag. 55) obšírněji proveden.

tudíž spotřeba tepla při onom zahřátí

$$1{\cdot}293 \,.\, 0{\cdot}2374 \,.\, 100 = 30{\cdot}70 \; Cal.$$

Když bychom týž vzduch zahřívali z 0^0 na 100^0 při konstantním objemu, byla by spotřeba tepla menší, a to k-kráte, kdež jest

$$k = \frac{C_p}{C_v}.$$

Pravdě nejpodobnější hodnota, jak v dalším výkladu ještě uvedeme, jest pro suchý vzduch

$$k = 1{\cdot}406.$$

Činila by tedy spotřeba tepla jen

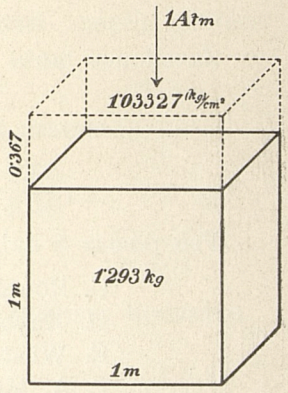
$$\frac{30{\cdot}70}{1{\cdot}406} = 21{\cdot}84 \; Cal,$$

tudíž v prvém případě *více* o

$$30{\cdot}70 - 21{\cdot}84 = 8{\cdot}86 \; Cal.$$

J. R. Mayer vystihl správně, že tato větší spotřeba tepla jde na účet mechanické práce, kterouž vykonává plyn, když se při konstantním tlaku roztahuje.

Abychom sobě tuto práci názorně představili, mysleme sobě hořejší stěnu oné krychle, kterou vzduch vyplňuje, pohyblivou (obr. 204.). Na této stěně spočívá tlak jedné atmosféry, kterýž na každý cm^2 činí, v jednotce »váha kilogrammu« vyjádřeno *),



Obr. 204.
Jak počítal J. R. Mayer mechanický aequivalent tepla.

$$1{\cdot}03327 \; \frac{(kg)}{cm^2},$$

tudíž na celou stěnu čtverečného metru

$$10000 \; cm^2 \,.\, 1{\cdot}03327 \; \frac{(kg)}{cm^2} = 10332{\cdot}7 \; (kg).$$

Při zahřátí z 0^0 na 100^0 pošine se tato stěna o

$$1 \; m \,.\, 0{\cdot}003665 \,.\, 100 = 0{\cdot}3665 \; m,$$

vykoná se tudíž práce

$$10332{\cdot}7 \,.\, 0{\cdot}3665 = 3787 \; (kg) \; m.$$

Srovnávajíce vykonanou práci s větší spotřebou tepla, obdržíme aequivalent

$$\frac{3787}{8{\cdot}86} = 427.$$

*) Mechanika, pag. 523, 1901.

V rouchu moderním jeví se celá úvaha býti jednodušší na základě relace (§ 81.)

$$J\,(C_p - C_v) = R,$$

ze kteréž lze J přímo počítati. Známo jest teplo specifické pro vzduch při konstantním tlaku (§ 86.)

$$C_p = 0{\cdot}2374,$$

a pak poměr obou tepel specifických pro vzduch

$$\frac{C_p}{C_v} = k.$$

Zavedouce tento poměr k do hořejší relace, obdržíme

$$JC_p\left(1 - \frac{1}{k}\right) = R,$$

$$J = \frac{R}{C_p} \cdot \frac{k}{k-1}.$$

Pro poměr k nalezli

C. Röntgen	$k = 1{\cdot}405$,
H. Kayser	$1{\cdot}411$,
E. Wiedemann	$1{\cdot}405$
P. A. Müller	$1{\cdot}406$
Lummer a Pringsheim	$1{\cdot}402$
Webster Low	$1{\cdot}397$.

Průměrná hodnota všech těchto výsledků jest

$$k = 1{\cdot}4043.$$

Kdybychom však vyloučili hodnotu poslední, která patrně jest příliš malá, obdrželi bychom průměrnou hodnotu

$$k = 1{\cdot}4058,$$

která se jeví býti pravdě podobnější.

Pokud se konečně týče konstanty R, dlužno přijmouti tu číselnou hodnotu, která je ve shodě s jednotkami, v nichž chceme aequivalent J vyjádřiti.

Jest totiž (pro $\frac{m}{\mu} = N = 1$) dle § 51.

$$R = 82{\cdot}02\ cm^3\ .\ atm.,$$
$$0{\cdot}08202\ litr\ .\ atm.,$$
$$8{\cdot}310\ Joule,$$
$$0{\cdot}8474\ (kg)\ .\ m.$$

Počítejme J přímo v jednotce Joule. Pak klademe

$$R = 8{\cdot}310\frac{m}{\mu}.$$

Molekulovou váhu μ dlužno počítati dle pravidla směšovacího pro vzduch, který má 21% kyslíku, 79% dusíku, tak že jest

$$\mu = 0{\cdot}21 \,.\, 32 + 0{\cdot}79 \,.\, 28{\cdot}08,$$

t. j.

$$\mu = 28{\cdot}90.$$

Vzhledem k tomu, že je ve vzduchu též něco argonu (ne zcela 1%, oč pak dlužno dusíku počítati méně), přijímá se obyčejně

$$\mu = 28{\cdot}95.$$

Obdržíme tedy konečně pro $m = 1$ gramm

$$J = \frac{8{\cdot}310}{28{\cdot}95} \cdot \frac{1}{0{\cdot}2374} \cdot \frac{1{\cdot}4058}{0{\cdot}4058},$$

což vypočteno podává

$$J = 4{\cdot}189.$$

Výsledek je v dobrém souhlasu s číselnou hodnotou

$$J = 4{\cdot}186,$$

kterou jsme nahoře uvedli za pravdě nejpodobnější.

Přes tento souhlas dlužno přiznati, že tato methoda, stanoviti výpočtem aequivalent J, není dosti spolehlivou. Důvod toho jest v konstantě k. Kdybychom byli přijali hořejší průměr ze *všech* pozorování (*inklusive* hodnoty Webster-Low)

$$k = 1{\cdot}4043$$

a počítali pak J, obdrželi bychom

$$J = \frac{8{\cdot}310}{28{\cdot}95} \cdot \frac{1}{0{\cdot}2374} \cdot \frac{1{\cdot}4043}{0{\cdot}4043},$$

t. j.

$$J = 4{\cdot}199,$$

což jest hodnota o 0·25% větší, ač hodnota $k = 1{\cdot}4043$ proti $k = 1{\cdot}4058$ jest jen o 0·1% menší; ale ve vzorci přichází též $k - 1$, stojí pak vedle sebe hodnoty 0·4043 a 0·4058, jichž procentuální rozdíl je ovšem větší. Poněvadž pak k na více než 0·1% zaručiti nelze, nutno připustiti, že J může býti o 0·25% chybné. Mimo to padá též na váhu, že rovnice

$$pv = RT$$

má platnost jen pro plyny ideální a že by pro plyny skutečné bylo nutno užívati rovnic složitějších, na př. rovnice van der Waalsovy.

Počítá-li se J dle starší jednotky kilogramm-metr, dlužno psáti

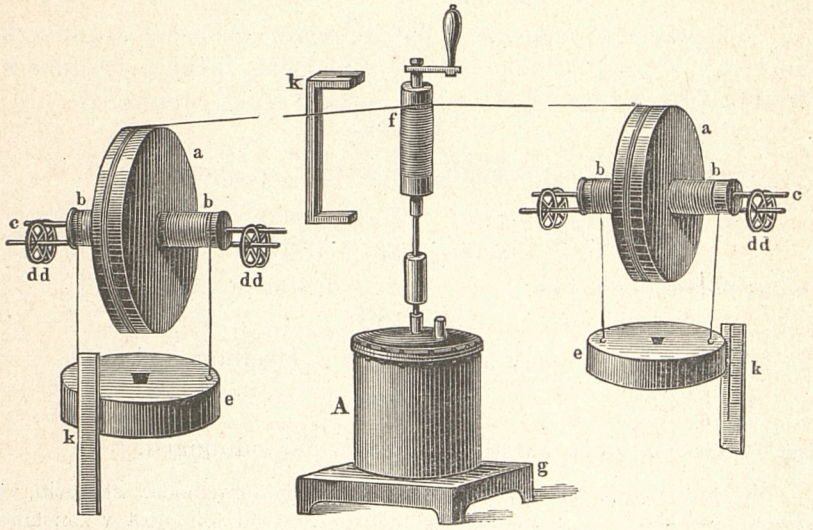
$$R = 0{\cdot}8474,$$

tudíž

$$J = \frac{0{\cdot}8474}{28{\cdot}95} \cdot \frac{1}{0{\cdot}2374} \cdot \frac{1{\cdot}4058}{0{\cdot}4058},$$

což podává výsledek

$$J = 0{\cdot}4272.$$



Obr. 205.
Pokusné zařízení Jouleovo ke stanovení mechanického aequivalentu tepla.

Tento výsledek vztahuje se na *malou kalorii*. Obyčejně se při jednotce kilogramm-metr počítá výsledek pro *velkou kalorii*. Pak jest

$$J = 1000 \cdot 0{\cdot}4272,$$

t. j.

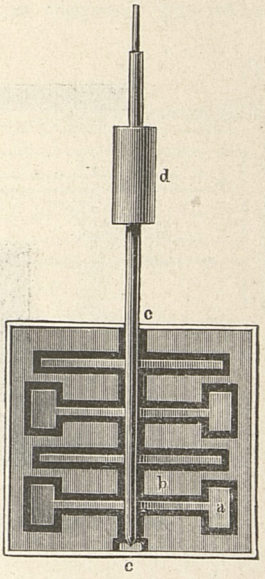
$$J = 427,$$

jakož již dříve bylo vypočteno.

2. Nejvhodnějším základem, na kterémž přeměnu mechanické práce v teplo lze přímo kvantitativně studovati, jest *tření*. První, jenž na tomto základě prováděl pokusy mnohostranné a obsáhlé, byl *Joule*.

Při prvních pokusech použil tvaru lopatkových křídel, jež se otáčela ve vodě. Zařízení pokusu objasňuje obr. 205. Dlužno

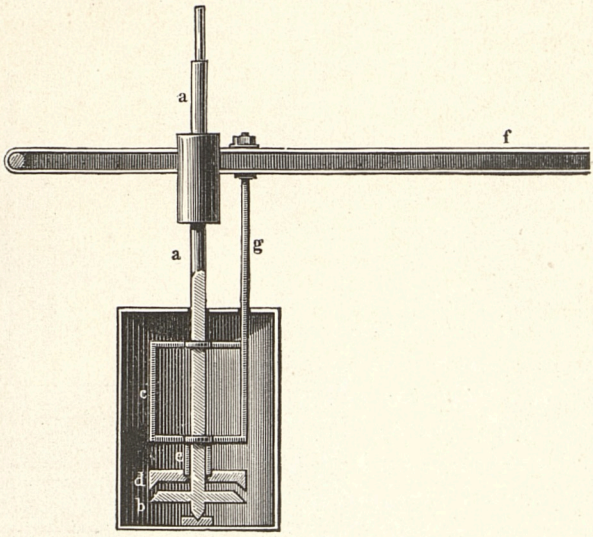
v zařízení tom rozeznávati část kalorickou a část mechanickou. V části kalorické se měří teplo, jež prací vzniká, v části mechanické pak práce, jež se spotřebuje. Část kalorická obsahuje kalorimetrickou měděnou nádobu *A*, formy válcovité, shora krytou, spočívající na dřevěné podložce *g*. Do nádoby zasahá kovová osa *cc*, na níž jsou ve čtyřech k sobě souměrně v úhlu 45° postavených rovinách upevněna křídla, dvě plochá a dvě lopatková, jak je v jedné rovině obr. 206. znázorňuje. Kalorimetr naplní se vodou; křídla se uvedou v rotaci. Ale pak by se voda jako celek uvedla též v rotaci. Aby se tomu zabránilo, jsou v nádobě upevněny čtyři od obvodu k ose směřující a k sobě kolmé stěny, jež jsou opatřeny přiměřenými výřezy, aby ona křídla mohla jimi procházeti. Tím se pohyb vody jako celku znemožní, křídla prostupují vodou s velikým třením, kterým vzniká teplo způsobující stoupání teploty; tato se odčítá na jemném teploměru do kalorimetru zasazeném. Část mechanická pokusného záření má poskytovati a měřiti práci k otáčení oněch křídel potřebnou. Práce se vykonává padajícím dvojitým závažím *ee*, které visí na provazcích, natočených na hřídelech *bb*, jichž osy spočívají na protitočných kladkách *dd*. Na hřídelech jsou upevněna kola *aa*, od nichž jdou provazce na válec *f*, klikou opatřený, který je zasazen na válečku *d* zakončujícím osu *cc* kalorimetrické nádoby. Provazce od kol *aa* na válec *f* jdoucí táhnou na protilehlých bodech a působí na válec *f* momentem rotačním. Klikou se mohou provazce na válec *f* natočiti a tím závaží *ee* vyzvednouti; při tomto natočení se spojení válce *f* s osou kalorimetru uvolní. Když se má pokus provésti, pak se toto spojení pokaždé obnoví.



Obr. 206.
Kalorimetr Jouleův.

Měření vyžaduje, aby byly provedeny některé práce přípravné. Tepelná kapacita kalorimetru a všech částí ke kalorimetru příslušných vypočítá se ze hmoty a tepla specifického pro daný materiál platného. Stanoví se též závaží, kterým se celý mechanismus udrží v rovnoměrném pohybu, když kalorimetr

ještě není vodou naplněn; tím se pak eliminují překážky pohybu. Při vlastním pokusu nutno voliti závaží jen tak velké, aby celý mechanismus se udržoval v pohybu pokud možno rovnoměrném, anebo lépe řečeno, jen málo urychlovaném, při čemž nutno pak odpočísti práci, která se spotřebuje pro toto urychlování a pro energii pohybu tím vznikající.



Obr. 207.
Jak určoval Joule mechanický aequivalent tepla třením desk.

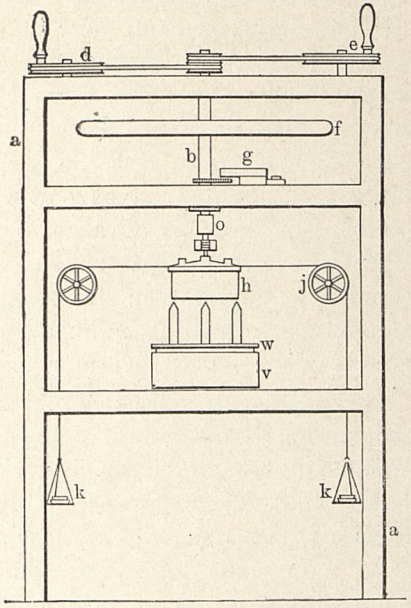
Buďtež ještě uvedeny některé podrobnosti pokusného zařízení. Závaží *ee* byla olověná; každé vážilo 29 angl. liber čili 13·15 *kg*. Padala s výšky 63 angl. palců čili 1·6 *m*. Když dopadla na zem, byla znovu natažena, což bylo opakováno 20krát. Tím byl pokus dokončen. Teplota vody stoupla jen o málo více než půl stupně Fahrenheita (0·56 *F*); malé toto zvýšení teploty jest při velkém specifickém teple vody pochopitelno. Vykládati četné korrekce, k nimž bylo nutno přihlížeti, jako na př. vzhledem k napětí provazců, k záření tepla a j., vedlo by příliš daleko.

Aby docílil značnějšího zvýšení teploty, užíval Joule při jiné řadě pokusů na místě vody raději rtuti, tedy kapaliny o malém teple specifickém. Kalorimetr a veškeré jeho části byly ovšem železné.

Joule určoval též teplo vznikající třením dvou desk z litiny pracovaných a k sobě dobře přibroušených; z nich jedna *b* se otáčela, druhá *d* pak se k ní nehybně přitlačovala a to za-

řízením pákovým z obr. 207. patrným. Obě desky měly formu zkomolených kuželů, a byly vloženy s celým příslušenstvím do kalorimetru. Při pohybu otřásal se celý přístroj; desky, trouce se o sebe, vydávaly tón. Oba tyto účinky bylo nutno zvláštními korrekcemi z definitivních výpočtů vyloučiti.

Jak již v úvodu historickém bylo vyloženo, setkaly se pokusy Jouleovy — opačně než práce Mayerovy a Helmholtzovy — ve světě vědeckém se všeobecným uznáním. Experimenty působily větším dojmem než filosofické spekulace anebo mathematické výklady. Byly činěny návrhy na zlepšení pokusného zařízení, kterých si Joule všímal. V roce 1879, kdy již nové názory o povaze tepla a o jeho aequivalenci s mechanickou prací všeobecně byly uznávány, podnikl nové pokusy *), aby mechanický aequivalent tepla přesněji stanovil. Jeho zařízení pokusné jest znázorněno schematicky v obr. 208. Mechanická práce byla vykonávána rukou. Hořejší část jest jakoby dvojí centrifugální apparát; k docílení stejnoměrnosti při otáčení sloužil velký setrvačník *f*. Jednalo se pak o to, jak měřiti práci na otáčení křídel v kalorimetru vynaloženou. Zde byla provedena myšlenka nová, kterou navrhl *Hirn*. Kalorimetr *h* byl postaven na tři sloupečky dřevěné upevněné na nádobě rovněž dřevěné *w*, která plovala ve vodě, jež byla nalita do nádoby *w*. Tímto zařízením byl tedy kalorimetr zcela volným a byl by se při pokusu uvedl též v rotaci jakýmsi momentem rotačním. Tomu se však zabránilo jiným momentem rotačním, opačně působícím, který pocházel ze dvou závaží *kk*, od nichž šly provazce přes kladky na hřídel s kalorimetrem spojený, jemuž



Obr. 208.
Pozdější pokusné zařízení Jouleovo.

*) J. P. Joule, New determination of the mechanical equivalent of heat, Phil. Trans. 169, 1879.

udílely rotaci opačnou. Moment této rotace lze počítati; jest to moment dvojice silové. Tření působí také takovým momentem. Dlužno tedy pokus zaříditi tak, aby oba momenty se právě kompensovaly, t. j. aby kalorimetr zůstával v klidu.

Je-li ϱ poloměr hřídele, p síla závažím způsobená, jest $2\varrho p$ moment dvojice. Při otočení hřídele jednou kolem, t. j. o obvod $2\pi\varrho$ vykoná se práce $2p \,.\, 2\pi\varrho = 4\pi\varrho \,.\, p$, tudíž při n otočení práce $4\pi n\varrho p$. Číslo n bylo stanoveno zvláštním počítadlem.

Tento způsob, měřiti mechanickou práci, byl zachov i při pozdějších velmi přesných měřeních, jež na základě tření byly provedeny. Mezi těmi vynikají zejména práce, jež (v letech 1879 až 1882) provedl *Rowland* *). Úprava pokusu znázorněná v obr. 209. podobala se úpravě Jouleově, vynikala však v ohledu methodickém šetřením všech jemných korrekcí, jež byly způsobeny různými vlivy vedlejšími. Kalorimetrická nádoba byla zavěšena na drátu. Osa, na níž byla upevněna soustava křídel, byla do kalorimetru vsazena zdola a otáčela se rychle pomocí ozubených kol, z obrazce patrných, motorem petrolejovým. Počet otoček byl registrován samočinně. Rovněž okamžiky, kdy teplota v kalorimetru dostoupila určité výše, registrovaly se samočinně. Otáčecí moment určil se z průměru kladky kl a ze závaží o, p jako při úpravě Jouleově.

Zvláštností pokusného zařízení Rowlandova bylo, že se mechanický aequivalent tepla mohl určiti v různých temperaturních polohách, a že se dle výsledků mohlo stanoviti specifické teplo vody pro různé teploty (§ 63.), čímž práce Rowlandova nabyla významu zvýšeného.

V novější době prováděli přesná měření mechanického aequivalentu tepla na základě tření *C. Miculescu* (1892), *Reynolds* a *Moorby* (1898) a j.

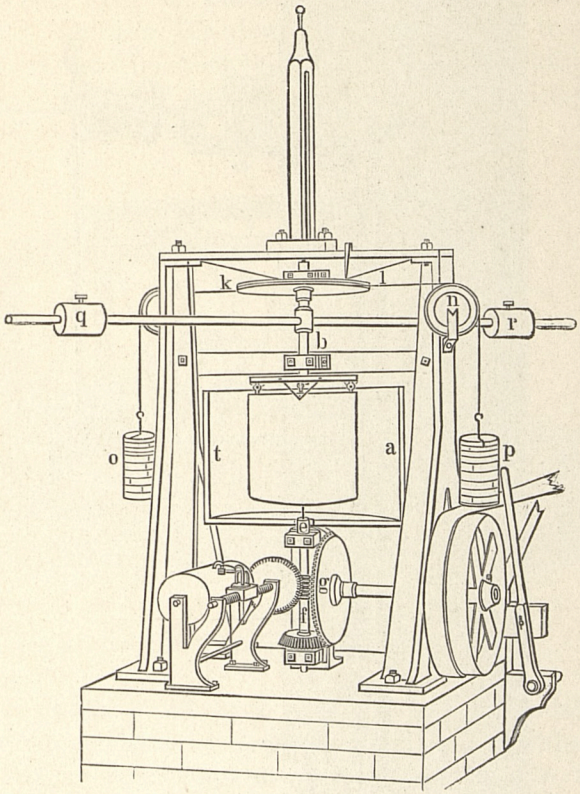
Pro účely laboratorní a přednáškové udal (1875) *Puluj* **) přístroj velmi účelný a přehledný (obr. 210.), který lze na každý

---

*) *Henry Rowland* (1848—1901), od r. 1876 professor fysiky na Hopkinsově universitě v Baltimoru, vynikající badatel a experimentátor. Práce, jež vyšla v jazyku italském, byla vyznamenána cenou »Instituto Veneto« (král. ústav pro vědy a umění, založený r. 1838) a medaillí Rumfordovou. Známy jsou Rowlandovy velice jemné optické mřížky, ryté na kovu, konkávní, jež na 1 *mm* obsahují až 6000 čárek.

**) *Jan Puluj*, narozen 1845 v Hrymalově v Haliči, (Rusín), habilitoval se r. 1877 na universitě Vídeňské, odkud byl r. 1884 povolán za professora fysiky a elektrotechniky na něm. techniku do Prahy. Od r. 1902 zastupuje výhradně

centrifugální stroj umístiti. Na osu takového stroje, který je opatřen počítadlem otoček, upevní se ocelová kuželovitá nahoru se rozšiřující nádoba k, do níž jest zabroušena druhá podobná ocelová nádoba, kterou lze nahoře uzavříti příklopem. Tato

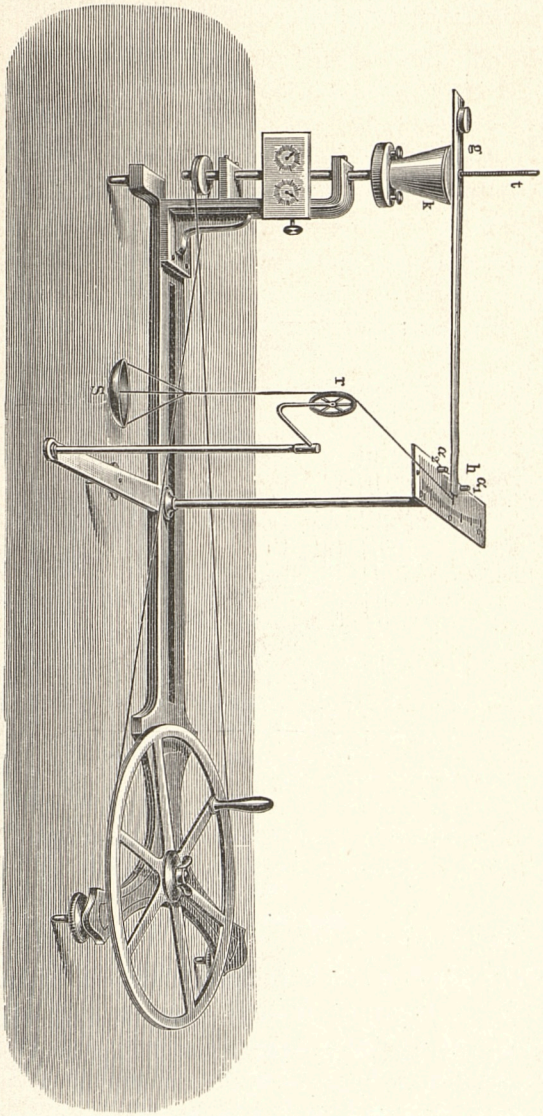


Obr. 209.
Apparát Rowlandův.

druhá nádoba sloužící za kalorimetr, naplní se rtutí. Její teplotu lze měřiti jemným teploměrem do příklopu zasazeným. Na příklopu jest upevněn ukazovatel gh; od jeho konce h jde šňůra přes kladku a nese mističku S, na niž se kladou závaží. Postavení ukazovatele h pozoruje se na stupnici $\alpha_1\alpha_2$.

obor elektrotechniky. Vynikl v oborech elektrotechnických jako vynálezce četných přístrojů (Pulujovy lampy) i jako výborný experimentátor. Jeho přístroj ke stanovení mechanického aequivalentu tepla byl vyznamenán na elektrotechnické výstavě Pařížské 1878.

Při provádění pokusu točí se strojem centrifugálním tak, aby kužel vnější stáčel třením kužel vnitřní a tím i ukazovatele



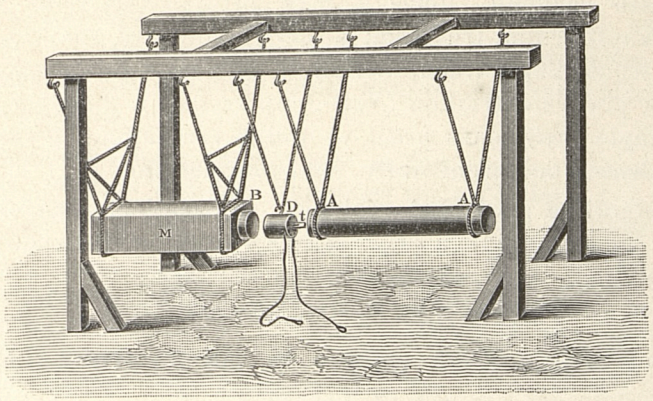
Obr. 210.
Apparát Pulujův.

gh opačně, než jej otáčí závaží na misce *S*. Podmínky pokusu (rychlost otáčení, velikost závaží na misce) zařídí se tak, aby ukazovatel zůstával v poloze nullové. Pak se vypočítá práce

třením způsobená dle výrazu již v předešlém užitého

$$w = 2\pi\varrho \,.\, n \,.\, p,$$

kdež znamená ϱ délku ukazovatele od osy až k bodu, na kterém působí šňůra, p váhu závaží, n počet otoček určený počítadlem. Na druhé straně určí se množství tepla třením vznikajícího kalorimetricky, dle toho, jak stoupá teplota rtuti. Při tom dlužno ovšem kapacitu kalorimetrických částí, t. j. obou kuželů, vzíti v počet a také korrekci vzhledem ke ztrátám tepelným, jež vznikají vedením a zářením tepla.



Obr. 211.
Jak určoval Hirn mechanický aequivalent tepla.

3. Velmi poučnou, ač méně přesnou, jest methoda, kterou *Hirn* *) stanovil mechanický aequivalent tepla na základě rázu hmot nepružných. Jeho apparát je znázorněn v obr. 211. Na provazcích (asi 3 *m* dlouhých) je zavěšen válec *A* železný, o hmotě 350 *kg*; naproti němu podobně hranol *M* pískovcový, o hmotě 941 *kg*, který na své, k válci *A* obrácené straně má připevněnou desku železnou *B*. Válec *A* jest jakoby kladivem, blok *M* jako kovadlinou. Mezi obě lze vložiti olověnou nádobku *D*, o hmotě 3 *kg*, uvnitř dutou, sloužící za kalorimetr. Před pokusem určí se teplota kalorimetru *D* teploměrem do dutiny vloženým. Pak se kalorimetr dřevěnou vidlicí přidrží na desce *B*, válec *A* se odtáhne do polohy vyšší, kterou dlužno vyměřiti,

*) *Gustav Adolf Hirn* (1815—1890), civilní inženýr, geniální autodidakt, pracoval v oborech velmi četných, v geometrii, meteorologii, ve fysice, zde hlavně v thermice.

a spustí. Padaje udeří na kalorimetr, který se rázem tím oteplí. Energii pohybu válce A v okamžiku rázu lze počítati. Celá energie se ovšem nepromění v teplo, nýbrž jen část, kterou nutno určiti, neboť po rázu odrazí se od sebe válec A i blok M. Množství tepla v kalorimetrické nádobce rázem vznikající určí se hned po pokusu tak, že se do dutiny naleje odměřené množství vody a pozoruje, jak její teplota stoupne. Ztráty tepelné nutno jako korrekce vyšetřiti a vzíti v počet.

4. O jiných methodách budiž jen kursórně učiněna zmínka. *Joule* určoval mechanický aequivalent tepla z isothermické kompresse vzduchu. *Joule* a *Hirn* protlačovali vodu velkým tlakem kapillárními trubicemi a měřili teplo, jež vzniklo třením vody v těchto kapillárách. *Joule* a po něm četní jiní pozorovatelé určovali práci elektrickou (Volt-Ampère-sec) a měřili v kalorimetru teplo (*cal*) touto prací ve vodiči vznikající. *Edlund* měřil aequivalent z ochlazení drátu náhle zatíženého.

Jednotlivé závěrečné výsledky, dle method různých vyjádřené v jednotce Joule a cal_{15}, differují dosti značně, pohybujíce se v mezích

$$J = 4{\cdot}167 \ldots 4{\cdot}194.$$

Za pravdě nejpodobnější přijímá se, jak již uvedeno, hodnota

$$J = 4{\cdot}186,$$
$$\frac{1}{J} = 0{\cdot}2389.$$

Chyba, jež by snad ještě ve výsledku tomto byla, odhaduje se nejvýše na 2 pro mille.

§ 200. První hlavní věta thermodynamiky.

Budiž dán hmotný systém o vnitřní energii U. Tuto energii můžeme sobě mysliti jako energii molekulovou, dílem potenciální, dílem aktuální. Pokud tento systém před jakýmikoli účinky vnějšími jest chráněn, zůstává tato energie celkově konstantní. Zvýšiti se může buď energie potenciální na ujmu aktuální nebo naopak energie aktuální na ujmu potenciální.

Přivádíme-li však tomuto systému z vnějška teplo, nastává povšechně úkaz dvojí. Může se tímto teplem jednak zvýšiti vnitřní energie systému, která z hodnoty U_1 stoupne na U_2;

může však vedle toho daný systém na účet tohoto tepla vykonati práci W proti silám vnějším.

Jest obyčejem teplo, kteréž se tělesu přivádí, počítati positivně; zároveň jest k zjednodušení výhodno, když se toto teplo, v kaloriích vyjádřené, hned násobí číslem Jouleovým a tak přepočítá na svou pracovní hodnotu Q. Rovněž tak jest pravidlem práci, která se proti vnějším silám vykoná, počítati positivně.

Pak jest v platnosti rovnice

$$Q = U_2 - U_1 + W,$$

t. j. teplo systému přiváděné a v pracovní hodnotě vyjádřené jest rovno přírůstku vnitřní energie a práci proti silám vnějším vykonané. Tato základní věta nazývá se *první hlavní větou thermodynamiky.*

Zahříváme-li nějaké těleso, zvýší se jeho teplota; zároveň se těleso roztahuje, při čemž se jednak překonávají síly molekulové, t. j. vykonává se práce vnitřní, a současně se překonávají síly vnější na těleso působící, na př. tlak atmosférický, t. j. vykonává se práce vnější (§ 69.). Zvýšení teploty znamená zvětšení vnitřní energie aktuální, živé síly molekulového pohybu; práce pak vnitřní znamená zvětšení molekulové energie potenciální; obé dohromady značí $U_2 - U_1$, práce vnější jest W. Při zahřívání přechází jakési quantum tepla na př. z lázně do tělesa, kteréž vyjádřeno v kaloriích a násobeno číslem Jouleovým dává Q.

Formálně vhodněji vyjadřuje se první hlavní věta thermodynamiky, když se do rovnice zavedou malé *změny* (difference Δ) veličin Q, U, W, t. j. když se píše první hlavní věta ve způsobu

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W.$$

Práce vnější záleží často v překonávání tlaku p při změně objemu dv. Zde značí p vždy tlak na jednotku povrchovou vztahovaný, dle rozměru

$$\frac{F}{L^2}.$$

Poněvadž pak změna dv má rozměr

$$L^3,$$

značí $p\,dv$ rozměrově

$$FL,$$

t. j. práci dW při oné změně objemové vykonanou. Máme tedy

$$dW = p\,dv,$$

kteréžto rovnice jsme již u plynů užívali (§ 81.).

V rovnici

$$Q = U_2 - U_1 + W$$

pozorujeme daný systém ve dvou stavech, začátečním 1 a konečném 2. Práce W závisí též na způsobu čili na *cestě, kterou systém převedeme ze stavu začátečního do stavu konečného*; naproti tomu změna vnitřní energie $U_2 - U_1$ jest na této cestě nezávislá. Jest stanovena prostě stavem začátečním U_1 a konečným U_2. Proto jest také na této cestě nezávislým rozdíl $Q - W$, který jest roven $U_2 - U_1$.

Ze všeobecné formulace první hlavní věty thermodynamiky vytkněme dva zvláštní případy.

1. Budiž $Q = 0$. Process touto podmínkou vyjádřený označujeme jakožto *adiabatický* (§ 84.). Pro tento máme speciálně

$$0 = U_2 - U_1 + W,$$

t. j. práce proti vnějším silám vykonává se na účet energie vnitřní.

2. Budiž $U_2 - U_1 = 0$ čili $U_2 = U_1$. Systém přichází do téhož stavu, ze kterého jsme vyšli. Process takový označujeme jakožto *kruhový*. Pak jest

$$Q = W,$$

t. j. teplo tělesu přiváděné jeví se zcela ve vykonané práci vnější.

Processy čili děje adiabatické bývají v přírodě dosti časté. Náhlé rozpětí plynu neb páry, jež děje se proti tlaku vnějšímu, je spojeno s ochlazením, rovněž tak náhlé prodloužení tyčí a pod. V Akustice (§ 208. 1902) vytkli jsme, že také kmity zvukové ve vzduchu (a v plynech vůbec) se dějí tak rychle, že vyrovnávání teplot jest nemožné; nedějí se tedy isothermicky, nýbrž adiabaticky; odtud korrekce Laplaceova ve vzorci Newtonově.

Zajímavý pokus, který již dříve provedl *Gay-Lussac*, opakoval (1844) *Joule*. Připravil dvě kovové nádoby R a E, jež byly vespolek spojeny trubicí s kohoutem. Jedna z nich R obsahovala vzduch komprimovaný na 22 atmosfér, druhá E byla prázdná. Když se kohout otočil, proudil vzduch z nádoby R do E, až nastala tlaková rovnováha. Rozpětím se tudíž vzduch v R ochlazoval, stlačením v E oteploval. Aby zkoumal kalorimetrický effekt, vložil Joule obě nádoby do *společného* kalorimetru s vodou. Při promíchání vody nejevila se žádná změna teploty. Ochlazení se tudíž kompensovalo zahřátím. Vzduch, když se rozpíná, nevykonávaje žádné práce vnější, nemění své teploty; jeho energie není tudíž závislá na objemu. Joule učinil kontrolní pokus tím, že dal *každou* nádobu do *zvláštního* kalorimetru. Voda v prvém kalorimetru jevila ochlazení o 2·36°, v druhém zahřátí o 2·38°. V mezích chyb pozorovacích potvrdil tudíž tento experiment, že celkem teplo se nemění.

Věta právě vyslovená, že energie plynu nezávisí na jeho objemu, vyžaduje malé opravy. Jemnější pokusy (W. Thomson) ukázaly celkové, byť nepatrné, ochlazení plynu. Důvod toho spočívá v malých přitažlivých silách

molekulových, které jsou v rovnici stavojevné van der Waalsově vyjádřeny členem $\frac{a}{v^2}$ (§ 58.) představujíce molekulovou kohaesi. Když se plyn rozpíná z malého objemu na větší, překonávají se tyto síly, plyn vykonává tudíž práci vnitřní na účet svého tepla, nastává tedy malé ochlazení.

§ 201. Isothermické a adiabatické změny objemové u plynů.

Tlakem p mění se objem v plynu; a naopak dle objemu v mění se napětí p plynu. Děje-li se tato změna *isothermicky*, jest stanovena zákonem *Boyle-Mariotte-ovým* (§ 52.)

$$vp = const.$$

Děje-li se *adiabaticky*, jest určena rovnicí *Poissonovou* (§ 84.)

$$v^k p = Const.$$

Hodnota obou konstant se vypočítá, když jest dána jedna dvojice sdružených hodnot v_0, p_0 objemu a tlaku. Pak jest

$$vp = v_0 p_0,$$
$$v^k p = v_0^k p_0.$$

Výhodno jest zde užívati znázornění grafického. Nanášíme v rovině objem v jako úsečku, tlak p jako pořadnici. Každá dvojice sdružených hodnot v, p určuje v rovině bod; oněmi zákony jest pak dána rovnice celého pásma takovýchto bodů, t. j. rovnice *křivky*, kterouž zoveme v prvém případě isothermickou čili zkrátka *isothermou*, v druhém případě adiabatickou čili krátce *adiabatou*. Jediným bodem (v_0, p_0) jest již určena jak isotherma, jež jím prochází, tak adiabata. Teplota T, kteráž této isothermě přísluší, vypočítá se z rovnice stavojevné

$$vp = RT,$$

v níž jest konstanta R číselně podmíněna jednak množstvím plynu, t. j. počtem N gramm-molekul $\frac{m}{\mu}$, jednak volbou jednotek pro objem a tlak, jak o tom jedná § 51. Pro jednotky nejvíce užívané, totiž cm^3 a *atmosféru*, jest

$$R = 82{\cdot}02 \frac{m}{\mu}.$$

Rovnici Poissonovu můžeme obdržeti v jiných formách, když na základě rovnice stavojevné zavedeme do ní teplotu T a to buď na místě tlaku p nebo na místě objemu v. V prvém pří-

padě obdržíme na místě původní relace

$$v^k p = v_0^k p_0$$

formu jinou

$$v^k \frac{RT}{v} = v_0^k \frac{RT_0}{v_0}$$

čili

$$v^{k-1} T = v_0^{k-1} T_0.$$

V druhém případě podobně, na místě původní relace

$$v^k p = v_0^k p_0,$$

formu jinou

$$\frac{R^k T^k}{p^k} p = \frac{R^k T_0^k}{p_0^k} p_0$$

čili

$$\frac{T^k}{p^{k-1}} = \frac{T_0^k}{p_0^{k-1}}$$

anebo též

$$\frac{T}{p^{\frac{k-1}{k}}} = \frac{T_0}{p_0^{\frac{k-1}{k}}}.$$

Máme tudíž rovnici Poissonovu v těchto třech důležitých formách:

$$v^k p = v_0^k p_0$$
$$v^{k-1} T = v_0^{k-1} T_0$$
$$\frac{T}{p^{\frac{k-1}{k}}} = \frac{T_0}{p_0^{\frac{k-1}{k}}}.$$

Na základě těchto rovnic můžeme řešiti všechny úkoly ke změnám adiabatickým se vztahující. Zejména lze počítati, jak se mění teplota T plynu, když postupujeme na určité křivce adiabatické od místa k místu, hledíce při tom buď k objemu v nebo ke tlaku p.

Aby význam těchto vztahů jasně vynikl, jakož i aby se jasně poznala rozdílnost, jakou ve svém průběhu jeví adiabata oproti isothermě, jež obě týmž daným bodem procházejí, jest v následujícím propočítán konkrétní příklad, a to pro hodnotu (zaokrouhlenou)

$$k = 1{\cdot}41,$$

jež přísluší dokonalým plynům dvojatomovým (zejména vodíku H_2, § 86., též vzduchu, pro který jsme hodnotu 1·406 uznali za pravdě nejpodobnější).

Jakožto bod, kterým isotherma i adiabata mají procházeti, volme jednoduše

$$v_0 = 1, \quad p_0 = 1.$$

Počítejme pak napětí p pro řadu speciálních, aequidistantních hodnot objemu v, totiž

jednak $v = 0{\cdot}1,\ 0{\cdot}2,\ 0{\cdot}3, \ldots 0{\cdot}9,\ 1{\cdot}0,$
jednak $v = 1,\ 2,\ 3, \ldots 9,\ 10,$

a to pro změny jak isothermické, tak adiabatické. K tomu počítejme též příslušnou teplotu T, volíce pro onen společný bod v_0, p_0) speciální hodnotu

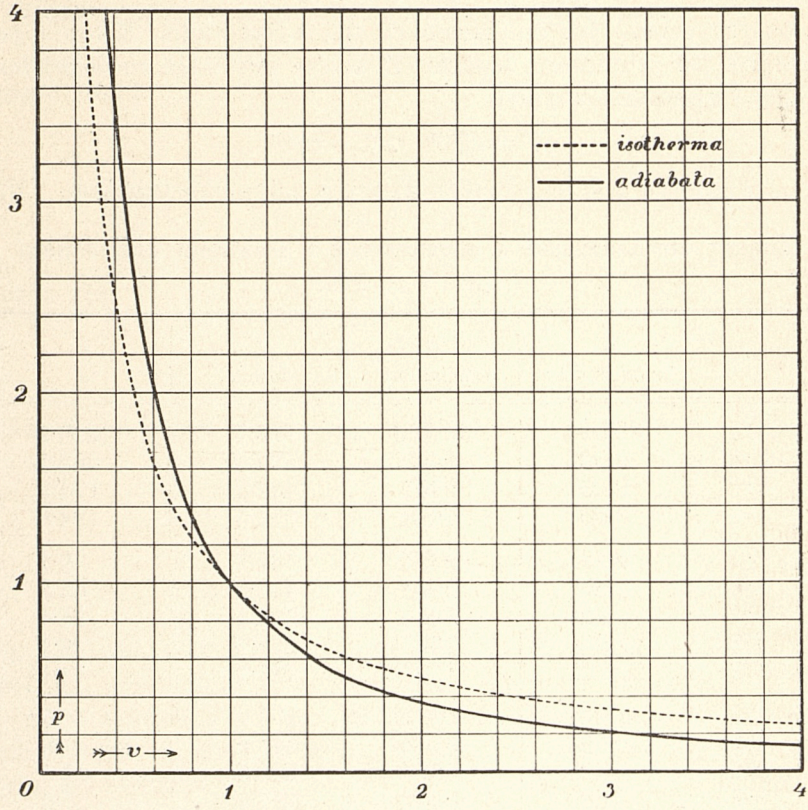
$$T = 273^0, \text{ t. j. } t = 0^0.$$

Výsledek těchto výpočtů ukazuje připojená tabulka.

Změny isothermické a adiabatické v číselném znázornění pro $k = 1{\cdot}41$.

v	p isothermicky	p adiabaticky	T absol.	t °C
0·1	10·000	25·700	701·7	428·7
0·2	5·000	9·673	528·1	255·1
0·3	3·333	5·461	447·2	174·2
0·4	2·500	3·640	397·5	124·5
0·5	2·000	2·657	362·7	89·7
0·6	1·667	2·048	336·3	63·3
0·7	1·429	1·661	317·4	44·4
0·8	1·250	1·370	299·1	26·1
0·9	1·111	1·160	285·1	12·1
1·0	1·000	1·000	273·0	0·0
1·5	0·666	0·565	231·2	— 41·8
2·0	0·500	0·376	205·5	— 67·5
2·5	0·400	0·275	187·5	— 85·5
3·0	0·333	0·212	174·0	— 99·0
3·5	0·286	0·171	163·3	— 109·7
4·0	0·250	0·142	154·6	— 118·4
5	0·200	0·103	141·1	— 131·9
6	0·167	0·080	131·0	— 142·0
7	0·143	0·064	122·9	— 150·1
8	0·125	0·053	116·4	— 156·6
9	0·111	0·046	110·9	— 162·1
10	0·100	0·039	106·2	— 166·8

Z tabulky této poznáváme jasně, jak při adiabatické kompressi plynů napětí p daleko rychleji stoupá než při isothermické, a rovněž tak, jak při adiabatické dilataci plynů napětí p daleko rychleji klesá než při isothermické. Zvláště poučná jsou však čísla temperaturní. Poznáváme, jak se plyn při adiabatické kompressi rychle zahřívá, a rovněž při adiabatické di-



Obr. 212.
Isotherma a adiabata.

lataci rychle ochlazuje. Stlačení na objem poloviční způsobuje již zahřátí z 0° na 90° a stlačení na desetinu objemu již téměř 430°. Tím se vysvětluje účinnost pokusu, kterým se obyčejně zahřátí vzduchu při náhlé značné kompressi v přednáškách vysvětluje. Ve válci skleněném, silnostěnném, pohybuje se vzduchotěsně píst, který na své dolejší ploše ve vhodné pro-

hloubeninĕ má hubku. Když se prudce píst stlačí pokud možná dolů, zapálí se hubka. Předpokládáme-li, že se při tom objem vzduchu stlačí na dvacetinu a že začáteční teplota vzduchu jest $t = 20^0$, plyne z rovnice

$$\left(\frac{v}{v_0}\right)^{k-1} T = T_0,$$

dosadíme-li

$$\frac{v}{v_0} = 0{\cdot}005, \quad T_0 = 273 + 20,$$

že jest

$$T = 1000,$$
$$t = 727,$$

kterážto teplota k zapálení hubky stačí.

Pokus dlužno činiti po tmě; zapálení hubky jeví se pak zablesknutím, jež lze i z daleka pozorovati. Má-li se pokus opakovati, dlužno plyny při zapálení hubky vzniklé z válce odstraniti. Vyfouknou se gummovým dmuchadlem nasazeným na trubičce skleněné, která se vloží dovnitř válce. Hubka i vzduch mají býti suché. Píst, aby se volně a přece vzduchotěsně pohyboval, natře se hustším minerálním olejem.

Z předchozích čísel jest také pochopitelno, proč se recipient vývěvy pokryje mlhou, když se vzduch začne čerpati. Již při mírném rozpětí vzduchu vzniká ochlazení, teplota klesne pod bod rosný a následkem toho páry vodní, ve vzduchu obsažené, srážejí se jako mlha na vnitřní stěně skleněného recipientu; ovšem rychle zase mizejí, poněvadž se teplota uvnitř opět vyrovnává s teplotou vnější.

Adiabatickou kompressí vysvětluje se značné zahřátí proudů vzduchových sestupujících s výšin alpských do údolí (Föhn). Naopak adiabatickou expansí podporuje se kondensování plynů, již před tím značně ochlazených, jak o tom na svém místě bylo pojednáno.

Na základě číselných hodnot pro v, p v tabulce sestavených jest v obr. 212. provedeno přesné grafické znázornění isothermy a adiabaty. Diagramm znázorňuje ještě lépe než tabulka rozdílnost objemových a tlakových změn, jsou-li isothermické nebo adiabatické.

§ 202. Práce plynu při expansi isothermické a adiabatické.

Rozpíná-li se plyn proti tlaku p, *vykonává* vnější práci, kterou počítáme za *positivní*. Naopak, když se plyn stlačuje tlakem p, *spotřebuje* práci vnější; tuto počítáme za *negativní*.

Element práce jest dán součinem (§ 200.)

$$p\,dv,$$

tudíž práce úhrnná integrálem

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv,$$

kdež meze integrační znamenají objem začáteční v_1 a konečný v_2.

1. Při změnách *isothermických* jest v platnosti vztah

$$p = \frac{const}{v}.$$

Integrál nabývá tím tvaru

$$W = const \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = const\,[lg\,v]_{v_1}^{v_2}$$

$$= const\ lg\ \frac{v_2}{v_1}.$$

Za konstantu můžeme klásti výrazy

$$const = v_1 p_1 = v_2 p_2$$

anebo také, dle rovnice stavojevné,

$$const = RT.$$

Pro práci, kterou plyn vykonává nebo spotřebuje, když se isothermicky z objemu v_1 (při tlaku p_1) rozpíná nebo stlačuje na objem v_2 (při tlaku p_2), maje teplotu T, obdržíme tudíž výrazy

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

nebo

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

anebo

$$W = RT\ lg\ \frac{v_2}{v_1} = RT\ lg\ \frac{p_1}{p_2}.$$

2. Při změnách *adiabatických* jest v platnosti vztah

$$p = \frac{Const}{v^k}.$$

Obdržíme tudíž

$$W = Const \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^k} = Const \left[\frac{v^{-k+1}}{-k+1} \right]_{v_1}^{v_2}$$

$$= \frac{Const}{k-1} \left(\frac{1}{v_1^{k-1}} - \frac{1}{v_2^{k-1}} \right).$$

Za konstantu klademe výrazy

$$Const = v_1^k p_1 = v_2^k p_2$$

a píšeme vzhledem k tomu výraz pro W ve formě

$$W = \frac{1}{k-1} \left(\frac{v_1^k p_1}{v_1^{k-1}} - \frac{v_2^k p_2}{v_2^{k-1}} \right).$$

Pro práci, kterou plyn vykonává nebo spotřebuje, když se adiabaticky rozpíná nebo stlačuje z objemu v_1 (při tlaku p_1 a teplotě T_1) na objem v_2 (při tlaku p_2 a teplotě T_2), obdržíme tudíž vzorec

$$W = \frac{1}{k-1} (v_1 p_1 - v_2 p_2)$$

anebo též dle rovnice stavojevné

$$W = \frac{1}{k-1} (T_1 - T_2).$$

Vzorec tento jest pozoruhodný. Práce při změnách adiabatických jest určena začáteční a konečnou teplotou, a to ve způsobu velmi jednoduchém, jsouc prostě úměrná rozdílu obou těchto teplot. Když se plyn adiabaticky rozpíná, ochladí se, tudíž jest $T_2 < T_1$ a W positivní. Naopak, když se plyn adiabaticky stlačuje, zahřeje se, tudíž jest $T_2 > T_1$ a W negativní. Oba pochody, za sebou provedené, se navzájem úplně kompensují.

Při mnohých úvahách jest výhodno užívati methody grafické, při níž práce se jeví ve významu geometricky jednoduchém. Patrně značí integrál

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

komplanaci plochy, která je omezena osou úseček, oběma pořadnicemi p_1, p_2, jež přísluší k úsečkám v_1, v_2, a obloukem buď isothermy nebo adiabaty, na níž body (v_1, p_1) a (v_2, p_2) jsou položeny.

§ 203. Princip Carnotův.

S. Carnot, o jehož významu v thermodynamice již v úvodu historickém byla zmínka učiněna, hleděl vystihnouti *podmínky*, při kterých *plyn* (nebo pára) svou expansí *vykonává práci* a při tom zpětnou kompressí *se vrací do stavu původního*. Děj takový nazvali jsme *kruhovým* čili *cyklickým*. Opakujme úvahy Carnotovy ve způsobu poněkud změněném, a to na základě methody grafické a analytické, kterou udal *Clapeyron* a které jsme také již v odstavcích předešlých užili.

S. Carnot uveřejnil své úvahy ve spise již citovaném: Sur la puissance motrice du feu, Paris, 1824. O 10 let později zabýval se řešením Carnotovým *Clapeyron* *), jehož pojednání má název zcela podobný: Sur la puissance motrice de la chaleur, Journ. de l'école polytechn. 23, 1834. Užívaje při svých výkladech methody grafické a analytické, učinil úvahy Carnotovy názornějšími a tím přístupnějšími, tak že teprve po této době pronikly do širších kruhů vědeckých.

Začáteční stav plynu budiž dán bodem A (obr. 213.). Položme tímto bodem isothermu a adiabatu. Plyn se může rozpínati buď dle isothermy nebo dle adiabaty a při tom vykonává práci. Kdyby však touže cestou byl zase stlačován do stavu původního, spotřeboval by touž práci, kterou dříve vykonal, tak že úhrnem by nevyšel pracovní zisk žádný. Jest patrno, že dlužno podmínky pokusu zaříditi tak, aby *stlačování* plynu se dálo *snáze*, t. j. při *menším napětí* jeho, než se děje rozpínání. Umenšení napětí nastane povšechně *ochlazením* plynu. Proto nutno rozpínání isothermické kombinovati s *adiabatickým*, čímž teplota plynu klesne.

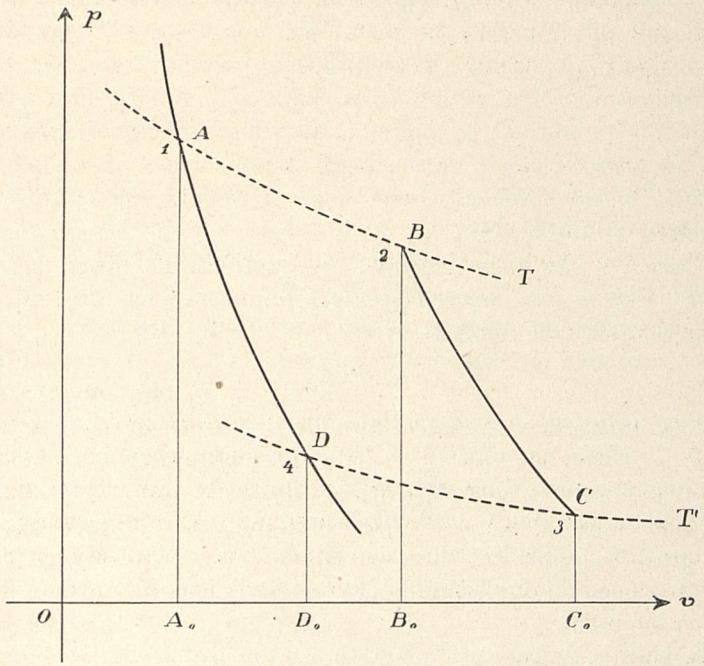
Nechť se plyn rozpíná isothermicky podél AB a pak ještě dále adiabaticky podél BC. Původní teplota T klesne adiabatickým rozpětím na nižší T'. Nyní stlačujme plyn, ale nikoli touže cestou CBA napřed adiabaticky a pak isothermicky, při čemž by práce plynem dříve vykonaná se opět stlačením spotřebovala, nýbrž napřed isothermicky, při teplotě T' podél isothermy CD, až stihneme adiabatu bodem A položenou, a pak podél této DA adiabaticky do původního stavu A. Tím prošli jsme stanicemi 1, 2, 3, 4 do 1, cyklus jest dovršen.

---

*) *Benoit Clapeyron* (1779—1864) byl praktický inženýr, působil 10 let v Petrohradě (1820—1830), načež se vrátil do Paříže, svého rodného města, a řídil tu mnohé důležité práce stavební, jako stavby mostů, železnic a j. Uveřejnil četné vědecké práce významu technického.

V předešlém odstavci jsme seznali, jak se vypočítá práce při změnách objemových plynů, a to buď isothermických nebo adiabatických, a jak se znázorní geometricky. Přihlížíme-li především k tomuto významu geometrickému, poznáváme jediným pohledem na obrazec, že práce při rozpínání plynu vykonaná (positivní), znázorněná plochou

$$ABA_0B_0 + BCB_0C_0,$$



Obr. 213.
Diagramm jednoduchého cyklu Carnotova.

jest větší než práce při stlačování plynu spotřebovaná (negativní), znázorněná plochou

$$CDC_0D_0 + DAD_0A_0,$$

a že rozdíl jeví se jako plocha

$$ABCD.$$

Výsledek úhrnný znamená tudíž *zisk práce* *).

*) Budiž zde upozorněno, že obr. 213., aby byl zřetelnějším, není kreslen správně. Adiabaty jsou rýsovány příkřeji než vskutku jsou, jak z obr. 212. jasně vysvítá. Kdyby se obr. 213. rýsoval správně, jevila by se plocha *ABCD* táhlejší a užší. Poněvadž se jedná jen o skizzu schematickou, jest obyčejem k přesnému průběhu isotherm a adiabat nepřihlížeti.

Vizme nyní, v čem dlužno hledati *aequivalent* této práce získané. Isothermické rozpětí plynu od stanice 1 ke 2 znamená, že teplota T plynů zůstala nezměněnou. To jest možno jenom tak, že plyn jest ve styku s nějakým tělesem M teploty T a veliké (nevyčerpatelné) zásoby tepelné, kteréž plynu při rozpínání dodává tolik tepla Q, mnoho-li k udržení konstantní teploty T je potřebí. Podobně isothermické stlačení plynu od stanice 3 ke 4 znamená, že jeho teplota T' zůstala nezměněnou. To lze si opět tak představiti, že plyn jest v doteku s jiným tělesem M' teploty T' a veliké (nezvětšitelné) zásoby tepelné, kteréž při stlačování ubírá plynu tolik tepla Q', mnoho-li k udržení konstantní teploty T' je potřebí. Nazveme těleso M *zahřívačem*, těleso M' *chladičem*. Pak můžeme krátce říci: Plyn při *vyšší* teplotě T *přijímá* od zahřívače teplo Q a pak při *nižší* teplotě T' *vydává* chladiči teplo Q'.

Carnot a *Clapeyron*, stojíce na základním stanovisku, že *množství tepelné jest neproměnitelné*, domnívali se, že teplo přijaté se rovná vydanému, t. j. že

$$Q' = Q,$$

a hledali *aequivalent* oné získané práce v tom, že teplo Q s *vyšší* teploty T klesá na *nižší* T'. *Carnot* představuje sobě, že mechanická práce tímto klesáním tepla (chute du calorique) se vykonává zcela analogicky jako při vodopádu padáním vody. Zde jest vskutku množství vody neproměnlivé. Aequivalent mechanické práce spočívá jediné v padání vody (chute d'eau) s vyšší hladiny na nižší.

Avšak analogie tato nemá tu platnosti. *Množství tepla není neproměnlivé*. Poznání toto pronikalo dosti pozvolna. I sám *W. Thomson* (později lord *Kelvin*), vykládaje (1848) pěknou myšlenku o absolutní stupnici teploměrné *), tkvěl ještě v představě o neproměnlivosti tepelného množství, přes to, že *Joule* svými pokusy vznik tepla z mechanické práce v těch letech byl již dokázal. Stojíme-li na stanovisku, kteréž formuluje první hlavní věta thermodynamiky, dokážeme snadno, že sice teplo s vyšší temperaturní hladiny T klesá na nižší T', ale vedle toho že také jakési quantum tepla jakožto takové *se ztrácí*, a toto quantum že dlužno za aequivalent *vykonané práce* pokládati.

) ve spise On an Absolute Thermometric Scale, Phil. Mag. 33, pag. 313. Tehda byl W. Thomson (1824) ve věku 24 let. Byv r. 1846 jmenován prof. fysiky na univ. v Glasgowě, zemřel ve věku 82 let koncem r. 1907.

Stanovme práci W_{12}, W_{23}, W_{34}, W_{41} vykonanou nebo spotřebovanou při přechodu ze stanice 1 do 2, 2 do 3, 3 do 4, 4 do 1. Obdržíme dle předešlého odstavce:

$$W_{12} = RT\, lg \frac{v_2}{v_1},$$

$$W_{23} = \frac{R}{k-1}(T - T'),$$

$$W_{34} = -RT'\, lg \frac{v_3}{v_4},$$

$$W_{41} = -\frac{R}{k-1}(T - T').$$

Patrně jest

$$W_{23} + W_{41} = 0.$$

Práce adiabatickým rozpětím 2, 3 vykonaná se zase spotřebuje adiabatickým stlačením 4, 1. Zisk práce pochází tedy jenom z toho, že jest

$$W_{34} < W_{12},$$

t. j. že práce při isothermické kompressi za nižší teploty T' spotřebovaná je menší než při isothermické expansi za vyšší teploty T vykonaná.

Zároveň jsou vzhledem k adiabatickým změnám BC a DA v platnosti relace (§ 84.)

$$\left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{k-1} = \frac{T}{T'},$$

$$\left(\frac{v_4}{v_1}\right)^{k-1} = \frac{T}{T'},$$

tak že jest

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1}$$

čili

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}$$

a následkem toho, nehledě ku znamení

$$\frac{W_{34}}{W_{12}} = \frac{T'}{T}.$$

Značí-li J koefficient Jouleův, jest

$$W_{34} = JQ',$$

$$W_{12} = JQ,$$

tudíž také

$$\frac{Q'}{Q} = \frac{T'}{T}.$$

Rovnice tato je velmi důležita. Poučuje nás, že jest $Q' < Q$, poněvadž jest $T' < T$, že tedy z celkového tepla Q o teplotě T jen část Q' přechází na nižší teplotu T', *zbytek pak* $Q - Q'$ že jako teplo *se ztrácí*. Jest to teplo, které se spotřebuje na vykonanou práci, jsouc jí aequivalentní. Máme pak vztahy

$$(Q - Q') : Q : Q' = (T - T') : T : T'.$$

Carnot označil jakožto *výkonnost cyklu* N poměr práce vykonané W k teplu Q, kteréž dle jeho názoru s vyšší teploty T přešlo na teplotu nižší T', tedy

$$N = \frac{W}{Q}.$$

Souhlasně s tímto výrazem stanovíme dle nynějšího správného názoru *výkonnost* čili *oekonomický koefficient* N poměrem

$$N = \frac{Q - Q'}{Q},$$

kladouce za práci W teplo $Q - Q'$ této práci aequivalentní. Vzhledem k úměrnosti tepla Q a Q' s teplotou T a T' jest v platnosti též vztah

$$N = \frac{T - T'}{T},$$

dle něhož v konkrétních případech lze lépe výkonnost počítati.

Kdyby na př. zahřívačem byla pára 100stupňová parním kotlem dodávaná a chladičem tající led 0^0, bylo by

$$T = 373, \quad T' = 273,$$

tudíž

$$N = \frac{100}{373} = 0{\cdot}268,$$

přibližně

$$N = \frac{4}{15}.$$

Na základě výrazu pro N, v němž teploty jsou ve vztah uvedeny s oekonomickým koefficientem pracovním N, stanovil *W. Thomson* (1848) svou *absolutní stupnici temperaturní*, o níž dříve učiněna zmínka. Přizpůsobme výklad o této stupnici našim nynějším zásadám thermometrickým.

K tomu cíli podržme i zde naše dvě teploty základní, totiž

$0^0\ C$ čili $T' = 273$,
$100^0\ C$ „ $T = 373$

a stanovme (jakož jsme právě v příkladu učinili) *pro tyto základní teploty* oekonomický koefficient N dle výrazu

$$N = \frac{T - T'}{T},$$

totiž

$$N = \frac{100}{273}$$

čili přibližně

$$N = \frac{4}{15}.$$

K určení *stupně* absolutní stupnice počítejme pak *stý díl* tohoto koefficientu

$$\frac{N}{100} = \frac{4}{1500}$$

a stanovme *ex definitione*, že budeme rozdíl temperaturní $T - T'$, od teploty $T = 373$ počítaný, označovati jakožto rovnající se x stupňům, když oekonomický koefficient kruhového processu zvratného, který bychom provedli mezi teplotami

$$T \text{ a } T' = T - x,$$

činí

$$N = x \frac{4}{1500}.$$

Jak patrno, poukazuje kruhový process přirozeně k tomu, aby se graduace provedla od teploty $T = 373$ směrem k teplotě nižší $T' = T - x$ přes 273 až k absolutnímu bodu nullovému; ve směru opačném od teploty $T = 373$ nahoru, směrem k teplotě vyšší $T' = T + x$ vystupuje x negativně; kruhový process byl by obrácený. *Číslování* teploměru by ovšem bylo souhlasné jako u teploměru plynového.

Jest zajímavo, že absolutní stupnice Thomsonova jest při normálním teploměru plynovém s velkou approximací realisována. Otázku tuto studovali již *W. Thomson* a *Joule* (1852). Za dnů našich, kdy stupnice plynová jest zákonem stanovena, nemá absolutní stupnice Thomsonova významu praktického, ale ovšem eminentní význam theoretický.

Ve výkladech tohoto odstavce odchýlili jsme se od označování všeobecně užívaného v jednom ohledu, totiž v označování teplot T, T' a množství tepelných Q, Q'. Zde se píše v knihách T_1, T_2 a Q_1, Q_2. Ale také v označování má se šetřiti určitého principu. Při označení objemů a tlaků (v_1, p_1; v_2, p_2; v_3, p_3; v_4, p_4) znamenají indexy 1, 2, 3, 4 *stanice*

A, B, C, D, ve kterých má plyn onen objem nebo onen tlak. Dle zásady koncinnity znamenalo by analogicky T_1, T_2 teplotu, kterou má plyn ve stanicích 1, 2. Zde však má se označiti teplota, kterou plyn má mezi stanicemi 1 a 2 a podobně mezi stanicemi 3 a 4. Mohlo by se psáti T_{12} a T_{34} a podobně Q_{12}, Q_{34} (jako jsme psali W_{12} a W_{34}). Volili jsme kratší označení T, T' a podobně Q, Q'.

Zavedení tělesa M (zahřívače), kteréž teplo vydává, aniž by jeho teplota T klesala, a podobně tělesa M' (chladiče), kteréž teplo přijímá, aniž by teplota T' stoupala, připadá nám v prvém okamžiku cizím, nezvyklým. Tu však připomeňme si analogii jezera, jehož hladina neklesá, když z něho konev vody nabereme, a nestoupá, když do něho konev vody přilejeme.

§ 204. Processy zvratné a nezvratné.

Kruhový process Carnotův, o němž v předešlém odstavci bylo jednáno, uvádí se jako typický příklad processů, kteréž nazýváme *zvratnými* čili *reversibilními*. Jsou to processy takové, kteréž mohou probíhati též v pořádku obráceném. Processy, při nichž pořádek průběhu obrátiti nelze, nazývají se *nezvratnými* čili *irreversibilními* *).

Probíhají-li při kruhovém processu Carnotově změny v pořádku 1 2 3 4 1, přijímá plyn od zahřívače teplo Q při teplotě T a vydává chladiči teplo Q' při nižší teplotě T', při čemž se teplo $Q - Q'$ ztrácí a za to mechanická práce získává. Při postupu opačném, v pořádku 1 4 3 2 1, přijímá plyn teplo Q' od chladiče při teplotě T' a odevzdává zahřívači teplo Q při vyšší teplotě T, při čemž jest toto odevzdané teplo o $Q - Q'$ větší než přijaté, kterýžto zisk tepla se uhrazuje mechanickou prací.

Zisk práce v případě prvém pochází odtud, že se plyn při napětí povšechně větším rozpíná a při menším stlačuje. Spotřeba práce v případě druhém jest zase tím odůvodněna, že se plyn při napětí povšechně menším rozpíná a při větším stlačuje.

Dlužno však jasně sobě uvědomiti, jaký jest vlastně základ toho, že process Carnotův lze obrátiti. Pravíme, že plyn mezi A a B se rozpíná. To jest možno jenom tak, že jest jeho napětí větší než vnější tlak. Pak zase pravíme, že při obrácení

*) Latinské názvy *reversibilis* a *in-reversibilis* jsou utvořena od reverto, obrátiti (častěji revertor vrátiti se), subst. reversio, návrat. V češtině užívá se též názvů děje převratné a nepřevratné. O povaze těchto dějů pojednal Dr. *J. Theurer* v článku O thermodynamice dějů nepřevratných, Časop. pro pěst. math. a fys. 35. pag. 89 a násl. 1905.

pochodu plyn mezi *B* a *A* se stlačuje. Ale to by zase vyžadovalo, aby naopak vnější tlak byl větší než napětí plynu. Má-li jedno i druhé býti možným, musíme si mysliti, že v prvém případě jest vnější tlak jen o *nekonečně málo* menší, v druhém případě podobně o *nekonečně málo* větší než napětí plynu, což vlastně znamená, že vnější tlak a napětí plynu *jsou stejné*. Ale pak nenastane fakticky ani rozpínání plynu ani stlačování, jedno i druhé jest jen *myšlené*, vskutku jest *rovnováha*. A podobně má se věc v dalším průběhu mezi stanicemi *B* a *C*, *C* a *D*, *D* a *A*. Poznáváme z toho, že možnost, onen process obrátiti, v tom spočívá, že process ten *vůbec nenastane*, že jest *rovnováha*, a že si jen *myslíme*, jaký by jeho průběh byl, kdyby nastal, při čemž vzhledem k rovnováze jest jednostejno, zdali si myslíme, že process probíhá v jednom nebo v druhém smyslu.

Podobně jako s napětím má se věc s teplotou. Má-li změna od *A* do *B* býti isothermická, musí plyn od zahřívače teplo přijímati. Ale to je možno jen, když jeho teplota je nižší. Při zpátečním pochodu má plyn zahřívači teplo odevzdávati; to zase je možno jenom, když je teplota jeho vyšší. Má-li býti jedno i druhé možným, dlužno si mysliti, že teploty jen o nekonečně málo se liší, což jest fakticky totéž, jako že jsou stejné. Tedy jako dříve jsme byli vedeni k rovnováze ve smyslu mechanickém, jsme zde vedeni k rovnováze ve smyslu tepelném.

Touto úvahou docházíme výsledku důležitého. Tak zvaný zvratný *děj* Carnotův *není vůbec dějem*; změny, o nichž při výkladu jednáme, *jsou jen myšlené*. Carnotův princip jest principem *rovnováhy*.

Výsledek tento má platnost všeobecnou pro každý děj zvratný. Jen proto lze si v myšlenkách představiti, jako by se dál v jednom nebo druhém smyslu, poněvadž se fakticky neděje ani v jednom ani v druhém smyslu, poněvadž jest rovnováha. Jakmile by děj v jednom smyslu fakticky pokračoval, jak tomu ve skutečnosti bývá, pak nemůže se obrátiti, smysl jest již určen, děj jest nezvratným.

Jest dobře poukázati k zajímavé analogii v oboru mechaniky. Jest to princip virtuálných posuvů nebo virtuálných rychlostí *), jehož užíváme u strojů.

*) Mechanika, § 153., 1901.

Mějmež na př. kolo na hřídeli. Břemeno Q jest v rovnováze se silou P. Nenastane tedy žádné pošinutí, žádná rychlost. Ale můžeme si *mysliti*, jako bychom kolo otočili, až přijde zase do své původní polohy. Zde pak jest též jednostejno, zdali si myslíme otočení ve smyslu jednom nebo ve smyslu druhém; proto jest to jedno, poněvadž fakticky otočení ani v jednom ani v druhém smyslu nenastane. Při tom myšleném pošinutí břemeno Q stoupne o b, síla P klesne o a, anebo naopak.

Relace

$$Qb = Pa$$

udává pak podmínku rovnováhy, ale při tom lze z ní přece souditi na podmínky pracovní, jaké by byly, kdyby stroj v *určitém* smyslu se vskutku pohyboval.

Podobně jest děj Carnotův dějem toliko myšleným, kterýž vzniká, když sobě myslíme podmínky pokusu, jež jsou vlastně podmínkami rovnováhy, nekonečně málo pozměněny, buď ve smyslu jednom nebo obráceném; tím objasníme sobě podmínky pracovní, jež by nanejvýš byly dosažitelné, kdyby děj ve skutečnosti v určitém — a pak ovšem nikoli zvratném — způsobu postupoval.

Rozpínání plynu ve smyslu určitém — a tudíž nezvratném — nastane, když vnější tlak o *konečný* rozdíl se stane menším než napětí plynu. *Nejzazším* případem bylo by, kdyby vnější tlak se stal *nullovým*, kdyby plyn (na př. otočením kohoutu, kterým se plyn v nádobě udržuje) se uvedl ve spojení s prostorem prázdným. Vylíčili jsme již dříve (§ 200.), jaký průběh v ohledu thermickém tento děj má; jest extrémním příkladem dějů nezvratných.

Mějmež v cylindrické nádobě, nahoře pohyblivým pístem opatřené, směs kapaliny a její *nasycené* páry. Jest rovnováha, vypařování a zkapalňování přestalo, anebo, chceme-li rovnováhu ve smyslu dynamickém si mysliti, vypařování a zkapalňování se vzájemně vyrovnávají. Zde jest dána možnost processu zvratného. Mysleme si nádobu vloženou do lázně o konstantní teplotě. Pošinujeme-li v myšlenkách nekonečně málo píst vzhůru, zvýší se vypařování, kapalina chladne a přijímá teplo z lázně. Když naopak v myšlenkách nekonečně málo píst pošineme dolů, zvýší se zkapalňování, kapalina se zahřívá a odevzdává lázni teplo dříve přijaté. Process jest tedy zvratný, ale jen proto, že vůbec nenastane, že celý děj jest jen myšlený.

Kdybychom píst náhle odstranili, probíhal by process v určitém směru skutečně a nebyl by již zvratným.

Vzájemné vyzařování tepla u dvou těles proti sobě postavených anebo vzájemné vedení tepla u dvou těles se stýkajících jest processem zvratným, pokud jest rovnováha ve smyslu dynamickém, t. j. pokud teploty těles jsou stejné. Můžeme si je mysliti nekonečně málo rozdílné, a pak buď v jednom smyslu nebo ve smyslu obráceném. Jakmile je však rozdíl teplot konečný, nastane děj ve smyslu určitém a není zvratným.

Mějmež těleso pevné, spočívající na vodorovné drsné půdě. Jest rovnováha. Mysleme si těleso nekonečně málo pošinuto; při tom vzniká třením teplo. Zde však nelze ani v myšlenkách process obrátiti. Tření jest typickým příkladem processů nezvratných. Podobné příklady poskytují úkazy diffuse v tělesech pevných, kapalných i plynných. Podobně úkazy takové, při nichž rovnováha sice jest, ale labilní, jako na př. přechlazení kapalin. Rovněž úkazy výbušné (explosivní) nebo zápalné, spojení elektrického proudu, výboj elektrických kondensátorů a pod.

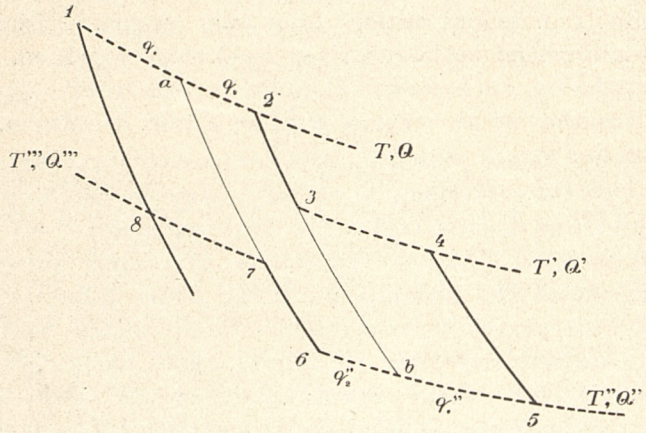
Přijmeme-li, jakož se nyní často děje, *mechanický názor* světový, t. j. snažíme-li se veškeré zjevy fysikální vysvětlovati pohybem molekulovým nebo atomovým, po případě pohybem elektronů, pak vzniká dosti značná obtíž při otázce, proč některé děje, jako na př. tření, diffuse a j., rozhodně jsou nezvratnými. Děje čistě mechanické jsou totiž vždy zvratnými, a děje jiné, jež mechanicky vysvětlujeme, mají býti nezvratnými. O rozluštění tohoto rozporu pokusil se *Boltzmann* *) na základě počtu pravděpodobnosti. Formule, kterou rozřešení záhady podal, vyznívá v ten smysl, že theoreticky jsou všechny processy zvratné, ale u některých vede obrácení processu k dějům, jichž pravděpodobnost jest nekonečně malou.

§ 205. Rozšířený princip Carnotův.

Význam vztahů, odvozených při zvratném processu Carnotově, vynikne lépe, když tento jednoduchý process provedeme ve způsobu složitějším a všeobecnějším. Volme větší počet stanic, postupujíce od stanice začáteční 1 (obr. 214.) po isothermách (v obrazci čárkovaně kreslených) a po adiabatách

*) *Ludvík Boltzmann* (1844—1906), jeden z nejpřednějších theoretických fysiků, jehož práce zejména o mechanické theorii plynů jsou základními. Působil jako professor fysiky na universitě ve Štyrském Hradci, v Mnichově, v Lipsku a ve Vídni.

(v obrazci plně kreslených) ke stanicím 2 3 4 5 6 7 8 a zpět k začáteční 1. Tento složitější process můžeme rozložiti v řadu jednoduchých, když prodloužíce adiabaty až k průsekům a, b s isothermami, postupujeme v cyklech 1 2 3 4 5 b 3, 3 b 6 7 a, a 7 8 1.



Obr. 214.
Diagramm cyklu složitějšího.

Pro jednoduchý cyklus 3 4 5 b 3 jest v platnosti relace

$$\frac{Q'}{T'} - \frac{q_1'}{T''} = 0.$$

Podobně pro jednoduchý cyklus a 2 3 b 6 7 a

$$\frac{q_2}{T} - \frac{q_2''}{T''} = 0.$$

Konečně pro jednoduchý cyklus 1 a 7 8 1

$$\frac{q_1}{T} - \frac{Q'''}{T'''} = 0.$$

Přihlížejíce ke vztahům

$$q_1 + q_2 = Q,$$
$$q_1'' + q_2'' = Q''$$

a sečtouce ony relace pro cykly jednoduché, obdržíme pro daný složitý cyklus

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q'}{T'} - \frac{Q''}{T''} - \frac{Q'''}{T'''} = 0.$$

Z výsledku tohoto lze souditi, že pro každý sebe složitější zvratný process, který se děje po isothermách a adiabatách, obdržíme všeobecně vztah formy

$$\Sigma \frac{Q}{T} = 0,$$

kdež symbol summační naznačuje summaci *algebraickou*, při níž dlužno teplo *přijímané* počítati *positivně*, *odevzdávané* pak *negativně*.

Je-li počet stanic veliký a jich vzdálenost velmi malá, stávají se hodnoty Q, Q', Q'', ... velmi malými; označujeme je pak jako malé tepelné přírůstky ΔQ, positivní nebo negativní. Teploty T, T', T'', ... liší se pak *od sebe* velmi málo, ale *jednotlivě* jsou jakkoli velikými.

Píšeme tedy výsledek takového zvratného processu ve formě

$$\Sigma \frac{\Delta Q}{T} = 0.$$

Můžeme pak pokročiti ještě dále, až ke krajnímu případu, kdy počet stanic je nekonečně veliký a kdy ve svém pásmu tvoří křivku v souřadnicích (v, p), která naznačuje, jak kruhový process zvratný postupuje. Pak přejdou konečné přírůstky ΔQ v nekonečné malé dQ a summace v integraci. Máme tedy pro kruhové processy zvratné relaci velmi důležitou

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

§ 206. Druhá hlavní věta thermodynamiky.

Studium dějů kruhových vedlo již Carnota k odvození věty, kterouž význam těchto dějů ještě více vyniká. Při ději kruhovém určitého daného plynu získává se práce W tím, že — dle názoru Carnotova — *určité množství tepla* Q přechází (padá) s vyššího tepelného niveau T na nižší T'. Carnot vystihl správně, že *při týchž poměrech*, t. j. týmž teplem Q, nelze žádným jiným plynem nebo parou zjednati práci w *větší* nebo *menší*, nýbrž vždy *jen stejnou*. Neboť, kdyby bylo na př. $w < W$, provedli bychom process prvý přímo, process druhý obráceně. Při prvém bychom práci W vyzískali, při druhém práci w vynaložili. Resultát byl by *zisk práce* $W - w$ a to z *ničeho*; neboť obě tělesa přijdou do stavu původního, a také zahřívač i chladič totéž teplo Q, které při prvém processu vydal, resp. přijal, při

druhém zase přijímá, resp. vydává. Zisk práce z ničeho znamenal by však, že perpetuum mobile by bylo možným.

Tento důsledek Carnot odmítá jakožto absurdní *). Nemůže však též býti $w > W$, neboť bychom došli téhož výsledku, kdybychom oba processy kruhové provedli proti sobě, ale oba ve smyslu opačném než dříve. Nezbývá tudíž nežli že jest $W = w$.

Nelze upříti, že dedukce Carnotovy jsou na první pohled přesvědčivé, ale jich základ není správný. Víme, že věc není tak jednoduchou, jak Carnot předpokládal. Při processu kruhovém nepřechází (nepadá) jenom teplo s vyššího tepelného niveau T na nižší T', nýbrž část jeho též se spotřebuje jako aequivalent práce vykonané. Jest tudíž třeba v tomto smyslu dedukce Carnotovy revidovati a přihlédnouti, za jakých podmínek bychom došli téhož výsledku, jehož správnost jest velice pravdě podobnou.

Tuto revisi provedl (1850) *Clausius* **) a po něm (1851) *W. Thomson* ***). Oba poznali, že jest nutno vývody Carnotovy doplniti jakousi větou fundamentální a axiomatickou, kteráž má význam vědeckého postulátu. Formulovali ji různě, *Clausius* dříve, *W. Thomson* málo později; dnes označujeme ji jakožto *druhou hlavní větu* thermodynamiky.

Mějmež dvě tělesa K, k, kteráž vykonávají process kruhový *mezi týmiž teplotami* T zahřívače a T' chladiče. Veličiny k jednomu tělesu se vztahující označme velkými, k druhému pak malými písmenami, ale jinak souhlasně dle označení v § 203. Obdržíme přehledně:

Teploty	Těleso K	Těleso k
T	Q	q
T'	Q'	q'
	W	w

$$N = \frac{Q - Q'}{Q}, \quad n = \frac{q - q'}{q}.$$

*) Podobně odvodil *Simon Stevinus* (1548—1620) četné věty o rovnováze mechanické na základě zásady, že perpetuum mobile jest nemožné. (Hypomnemata mathematica, Lugduni Batavorum 1608.)

**) *Rudolf Clausius* (1822—1888), proslulý theoretický fysik, habilitoval se na université Berlínské, kdež byl učitelem na tamější dělostřelecké a inženýrské škole, působil pak jako professor fysiky na polytechnice v Curychu (1857—1867), pak ve Würzburku (1867—1869) a na to v Bonnu, kdež setrval až do konce svého života. První jeho pojednání, v němž doplňuje úvahy Carnotovy ve smyslu moderním, má název: Ueber die bewegende Kraft der Wärme, Pogg. Ann. 79. 1850.

***) Základní jeho dílo má název: On the Dynamical Theory of Heat, 1851.

Jedná se — ve smyslu Carnotově — o důkaz, že jest

$$n = N,$$

t. j. oekonomický koefficient zvratného kruhového processu není závislý na povaze dané látky.

Proveďme v myšlenkách oba processy *souhlasně*. Pak zahřívač vydává teplo $Q + q$, chladič přijímá teplo $Q' + q'$. Ztráty tepla $Q - Q'$ a $q - q'$ jdou na účet vykonané práce W a w. Mysleme si však jeden z obou processů, na př. tělesem k vykonaný, opačně. Pak zahřívač vydává teplo $Q - q$, chladič přijímá teplo $Q' - q'$; při tom jde ztráta tepla $Q - Q'$ na účet práce vykonané W, a zisk tepla $q - q'$ na účet práce spotřebované w.

Až dosud nestanovili jsme pro oba processy žádných bližších podmínek. Hledajíce takových, volme je tak, aby v rovnici

$$n = N$$

čili

$$\frac{q - q'}{q} = \frac{Q - Q'}{Q},$$

o jejíž platnost se jedná, byly buď čítatele nebo jmenovatele obou zlomků stejné.

1. Volme tedy především

$$w = W,$$

t. j. vynaložme na zpětný process u tělesa k jenom tolik práce, kolik jsme jí u tělesa K získali. Jest tedy také

$$q - q' = Q - Q'.$$

Pak jedná se o to dokázati, že jest též

$$q = Q.$$

Dejme tomu, že by bylo

$$q > Q.$$

Pak by byl rozdíl

$$Q - q$$

negativní; to by znamenalo, že by zahřívač *vydal* celkem *negativní* teplo, tudíž že by *přijal* teplo. Dle rovnice, z uvedené plynoucí,

$$Q' - q' = Q - q$$

byl by pak rozdíl

$$Q' - q'$$

též negativní; to by znamenalo, že by chladič *přijal* celkem *negativní* teplo, tudíž, že by *vydal* teplo. Výsledek pokusu byl by

tedy ten, že by určité quantum tepla z chladiče, t. j. z teploty T' přešlo na zahřívač, t. j. na teplotu T; vše ostatní by zůstalo nezměněno.

Kdybychom vyšli od druhé možnosti

$$q < Q,$$

pak by bylo třeba oba processy prováděti proti sobě, ale oba obráceně než dříve, a opět bychom došli výsledku, že jakési množství tepla by z chladiče, t. j. z teploty nízké T' přešlo na zahřívač, t. j. na teplotu vysokou T, a vše ostatní by zůstalo nezměněno.

Poznáváme již, že důkaz věty

$$n = N$$

souvisí s tím, zdali možnost takového přechodu připustíme nebo zamítneme.

Clausius vyslovil (1850) jakožto postulát thermodynamiky axiomatickou větu: *Teplo nemůže samo sebou od studenějšího tělesa přejíti na teplejší* *). Přijmeme-li tuto větu, pak jest

$$n = N,$$

t. j. výsledek Carnotův jest i dle moderních názorů správný.

V pozdějších letech dal Clausius větě své jinou formulaci, kterou také vysvětlil, jak rozuměti dlužno výrazu „samo sebou“, jehož užil při formulaci prvé.

Clausius rozeznává fysikální pochody čili proměny *dvojího* způsobu, *positivní* a *negativní*. Positivní mohli bychom označiti též jakožto přirozené, negativní jakožto nepřirozené.

Positivní proměny jsou na př.:

Proměna práce v teplo.
Proměna tepla s vyšší teploty na nižší.
Diffuse plynů ve směs.
Negativní proměny jsou na př.:
Proměna tepla v práci.
Proměna tepla z nižší teploty na vyšší.
Rozloučení plynů z jich směsi.

Jenom positivní proměny dějí se samy sebou. Negativní proměny nedějí se nikdy samy sebou. Každá negativní proměna

*) Výraz »samo sebou« není tak nesrozumitelný, jak se někdy tvrdívá. Znamená to *bez nějaké kompensace*, na př. *tepelné* nebo *mechanické* nebo jakékoli jiné.

vyžaduje kompensace, kteráž je dána současnou proměnou positivní.

Při zvratném processu Carnotově přeměňuje se teplo v práci, zároveň část tepla přechází s vyšší teploty na nižší. Prvá proměna jest negativní, současně druhá, ke kompensaci, positivní. Při obráceném processu Carnotově proměňuje se práce v teplo a zároveň přechází část tepla z nižší teploty na vyšší. Prvá proměna jest positivní, a kompensuje současnou proměnu druhou, která je negativní. Třením, rázem a pod. vzniká teplo; tato proměna je positivní a nevyžaduje kompensace. Vedením tepla a zářením přechází teplo s vyšší teploty na nižší. Také tato proměna jest positivní a nevyžaduje kompensace.

2. Pokračujme v úvahách dřívějších, které se týkaly oekonomického koefficientu N a n kruhových dějů dvou těles mezi teplotami T a T'. Zařiďme podmínky pokusu tak, aby bylo

$$q = Q,$$

t. j. aby se zahřívači tolik tepla q vrátilo při processu druhém, kolik tepla Q vydal při processu prvém. Jeho zásoba tepelná se tedy nemění. Jedná se pak o to dokázati, zdali jest

$$q - q' = Q - Q'.$$

Dejme tomu, že by bylo

$$q - q' < Q - Q',$$

tudíž

$$n < N$$

a

$$w < W.$$

Oběma processy proti sobě vedenými bychom tedy *získali* práci

$$W - w,$$

a to tím, že by bylo

$$q' < Q',$$

t. j. že bychom chladiči při processu druhém více tepla q' ubrali, než jsme při processu prvém Q' jemu přivedli. Práce $W - w$ byla by tedy získána teplem $q' - Q'$ čerpaným ze zdroje tepelného o *nižší teplotě*.

Téhož výsledku bychom došli, kdybychom předpokládali

$$q - q' > Q - Q'.$$

Bylo by pak třeba oba processy vésti sice proti sobě, ale každý ve smyslu obráceném.

Poznáváme tedy, že rovnice

$$n = N$$

jest anebo není platná, dle toho, zdali odmítneme nebo připustíme možnost, že by práci bylo možno získati teplem ubíraným z tělesa na nižší teplotě se nalézajícího. To by tedy byla přímá přeměna tepla v práci, tedy proměna negativní, bez kompensace. Taková jest však dle věty Clausiovy nemožnou. Pak tedy jest

$$n = N,$$

t. j. výkonnost zvratného kruhového děje Carnotova není závislou na tělesu, které kruhovým dějem probíhá.

Snadno lze pochopiti, že tato výkonnost je určitou, danými teplotami T a T' stanovena, že neexistuje žádná větší a také ne žádná menší. Mysleme si pochody, jak jsme je na dvou různých tělesích K a k právě vylíčili, provedené na *témže tělesu* na př. na témže plynu. Vše, co jsme řekli, lze opakovati. Jest vyloučen případ

$$n > N$$

právě tak, jako

$$n < N,$$

což znamená, že vykonnost N jest určitá a závislá jenom na daných teplotách T a T'.

Význam druhé hlavní věty thermodynamiky vynikne lépe, když ji porovnáme s první hlavní větou. Tato vyslovuje aequivalenci různých druhů energie, speciálně aequivalenci mechanické práce a tepla. Proměny práce v teplo používá se, aby se aequivalent stanovil. Dle toho zdálo by se, že by se také opačné proměny, totiž tepla v práci mohlo použíti, aby se aequivalent určil, a to bezpodmínečně. Ale druhá věta praví, že to možné není. Teplo nelze vůbec bezpodmínečně v práci proměniti, leč s určitou kompensací. To jest dojista překvapující. Tím se vlastně prvá věta thermodynamiky omezuje, anebo, lépe řečeno, doplňuje a vysvětluje. Různé druhy energie jsou svým obnosem aequivalentní, ale jich přeměna není vždy možnou bez jakési kompensace.

§ 207. Pokračování. Formulace W. Thomsonova.

Krátce po tom, kdy *Clausius* formulací své věty hleděl princip Carnotův v souhlas uvésti s názory moderními, zabýval se též *W. Thomson* stejným úkolem. Dobře vystihl jádro věci, že různé druhy energie jsou sice vespolek aequivalentní, ale že jich vzájemná proměna není vždy bezpodmínečně možnou. Ze-

jména jest to v platnosti o proměně tepla v práci. Není-li zároveň možný současný přechod tepla ve smyslu Carnotově, s vyššího niveau na nižší, není proměna možnou. Pro přechod tento nutno však míti tělesa, jež jsouce chladnější mohla by onen přechod jako chladiče umožniti. Proto praví *W. Thomson*: „Jest nemožno prostřednictvím neoživeného hmotného agens získati mechanický výkon z jakési části hmoty, když by byla ochlazena pod teplotu nejchladnějšího z předmětů okolních“ *). Jest patrno, že věta Thomsonova vyjadřuje totéž, co Clausiova, a že příklad 2. v předešlém odstavci projednávaný, dle něhož pouhé ubírání tepla z chladiče nemůže býti zdrojem práce, jest jenom jiným výrazem věty Thomsonovy.

Této větě lze dáti jinou formulaci, která jest slovně zajímavá, ač poněkud umělá. Dle prvé hlavní věty thermodynamiky jest perpetuum mobile vyloučeno. Mechanická práce není myslitelna bez úhrady. Ale touto úhradou nemůže býti prostě teplo. Neboť jinak mohl by nějaký stroj pracovati tak, že by ubíral teplo moři nebo zemi, kde je zásoba tepelná (prakticky) nevyčerpatelná. Takový stroj byl by pak též perpetuum mobile.

Rozeznáváme-li tedy jedno i druhé jménem perpetuum mobile prvého způsobu a druhého způsobu, můžeme říci: Obě hlavní věty thermodynamiky vyjadřují, že perpetuum mobile jak prvého, tak druhého způsobu jest vyloučeno.

Zajímavější a významem svým hlubší jest však výklad jiný. Práci na základě úhrady tepelné lze jen získati současným přechodem tepla s vyššího temperaturního niveau na nižší. Využitkování tepla k účelům pracovním, které jest podmíněno rozdíly temperaturními, patrně se stále znesnadňuje tím, že tyto rozdíly temperaturní se právě tím využitkováním vyrovnávají. Zásoba pracovní v teple obsažená se tím stále umenšuje. Poněvadž pak všechny proměny rozmanitých druhů energie

*) V původním jazyku zní jeho věta takto:

»It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.« K tomu přidává: »If this axiom be denied for all temperatures, it would have to be admitted, that a self-acting machine might be set to work and produce mechanical effect by cooling the sea or earth with no limit but the total loss of heat from the earth and sea, or, in reality, from the whole material world«. Dlužno upozorniti, že se vždy jedná nikoli o *jednotlivý* výkon pracovní, nýbrž o práci stálou, jakou vykonává nějaký stroj cyklem kruhovým.

vždy z části vedou na energii tepelnou, lze říci, že zásoba pracovní vůbec, která jest ve světě obsažena, se umenšuje. Nikoli, že by se ztrácela — to by se příčilo prvé hlavní větě thermodynamiky — ale nelze jí k účelům pracovním využitkovati. W. Thomson označuje tento zjev jakožto *dissipaci* energie, tedy nikoli ztrátu, nýbrž její rozptýlení v určitém směru přeměňovacím, t. j. její proměnu v teplo teploty stejnoměrné a stále klesající.

§ 208. Význam entropie.

Odvodili jsme pro zvratné kruhové processy relaci

$$\Sigma \frac{\Delta Q}{T} = 0.$$

V průběhu kruhového processu přijímá na př. plyn od zahřívačů různých teplot množství tepelné ΔQ (positivní) a zase odevzdává chladičům též různých teplot množství tepelné ΔQ (negativní). Dělíme-li každé množství ΔQ teplotou T zahřívače nebo chladiče, obdržíme veličiny

$$\frac{\Delta Q}{T}$$

positivní a negativní, jichž součet jest pro zvratný kruhový process nullovým. Při tom jest teplota plynu vždy jen nekonečně málo rozdílná od teploty těles, zahřívajících nebo chladících, s nimiž se plyn stýká. Vzhledem k tomu jest vlastně rovnováha, process jest pouze myšlený, čili, jak se vyjadřujeme, probíhá nekonečně zvolna.

Že výraz

$$\Sigma \frac{\Delta Q}{T}$$

jest nullovým, plyne z povahy processu kruhového zvratného. Kdyby byl od nully rozdílným, na př. positivním (> 0), provedli bychom process kruhový v myšlenkách *obráceně*, a pak by týž výraz se stal negativním (< 0), což ovšem jest nemožno.

Jinak má se však věc, když process není zvratný. Zde jest v platnosti výraz

$$\Sigma \frac{\Delta Q}{T} < 0.$$

Důkaz provésti všeobecně jest nesnadno. Ale na příkladech lze objasniti, že vskutku onen součet jest negativním.

Dlužno upozorniti, že při processech nezvratných, jak se v přírodě dějí, není již teplota plynu na jedné straně a zahřívače nebo chladiče na druhé straně nekonečně málo rozdílnou, nýbrž konečně; právě proto process probíhá v určitém smyslu. Teplota T v uvedeném výrazu není pak teplotou plynu, nýbrž oněch těles, s nimiž se plyn stýká.

Při styku plynu se zahřívači jest teplota plynu o něco nižší, tudíž positivní elementy ΔQ oné summy Σ o něco menší. Při styku s chladiči jest naopak teplota plynu o něco větší, tudíž negativní elementy ΔQ summy Σ o něco větší. Z obou příčin jest summa menší než nullová. Když se plyn rozpíná, překonává vnější tlak, který je o něco menší; tím vykonává menší práci, spotřebuje proto méně tepla, tudíž jsou opět positivní elementy ΔQ, ubírané zahřívačům menší. Naopak, když se plyn stlačuje, jest vnější tlak větší, tím i práce vynaložená větší, tím i vznikající teplo chladičům odevzdané větší, tudíž opět negativní elementy ΔQ větší. Z obou příčin jest summa Σ menší než nullová. Také tření, nárazy a pod. mají týž účinek; neboť buď se pak zahřívačům za teplo třením vznikající méně tepla ubírá anebo se chladičům o to větší teplo odevzdává.

Přestávajíce tudíž na tomto vysvětlení, ač není důkazem všeobecným, píšeme pro nezvratné processy kruhové

$$\Sigma \frac{\Delta Q}{T} < 0.$$

Když tedy spojíme kruhové processy zvratné i nezvratné, obdržíme důležitou relaci

$$\Sigma \frac{\Delta Q}{T} \leqq 0.$$

Užívajíce ve smyslu počtu differenciálního integrace píšeme předchozí výraz ve formě

$$\int \frac{dQ}{T} \leqq 0.$$

Tento výraz pokládá se za mathematickou formulaci druhé hlavní věty thermodynamiky. Položíme-li funkci za symbolem integračním

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

a sledujeme-li process, zvratný nebo nezvratný, mezi stavem A a B, obdržíme všeobecněji

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leqq S_B - S_A.$$

Pro $B = A$ následuje výraz dřívější. Funkci S nazývá Clausius *entropií* * tělesa. Při processu zvratném se entropie nemění. Změny stavu, při nichž entropie zůstává konstantní, nazval *Gibbs* změnami *isentropickými*. Při processech nezvratných entropie stoupá, což znamená, že se zvětšuje ta část energie, která další přeměny již není schopna. Clausius chtěje označiti tuto tendenci, jak se jeví při skutečných proměnách přírodních, vyslovuje věty:

1. Energie světová jest konstantní.
2. Entropie světová tíhne k maximu.

Věta vyjadřuje totéž, co W. Thomson označil jako *dissipaci* energie. Process světový směřuje ke stavu, v němž ochlazení těles, jež jest s přeměnou energie tepelné spojeno, klesne na jakousi míru nejnižší, čímž další přeměňování tepla v energii mechanickou bude vyčerpáno; *entropie* dosáhne maximální, lépe řečeno, své *mezní hodnoty*.

Výklady dosavadní byly jen povšechně orientační. Stojíme vlastně jakoby na prahu theoretické thermodynamiky. Další její rozvoj dál se za použití celého apparátu vyšší mathematiky a výklad jeho náleží do fysiky theoretické. Četní badatelé, jako *Rankine*, *Boltzmann*, *Ostwald*, *Mach*, *Wald*, *C. Neumann*, *Le Chatelier* a j., hleděli hluboko vniknouti do úkolů thermodynamických a někteří z nich vymýšleli nové formulace oné druhé věty.

Ale i z toho, co zde uvedeno, lze porozuměti, že druhá hlavní věta thermodynamiky, obyčejně větou *Clausius-Thomsonovou* zvaná, má význam hluboký, kterýž není omezen na obor thermiky, nýbrž zasahá do všech oborů fysikálních. Jest pravda, dogmatický ráz této věty v prvním okamžiku zaráží. Není proto divu, že se proti ní činily se strany četných fysiků námitky. Tak na př. namítal *Rankine* (1852), že lze koncentrací paprsků tepelných (zrcadly nebo čočkami), na př. slunečních, docíliti teplot velmi vysokých bez kompensace. Správně však upozornil Clausius, že by musilo býti dokázáno, zdali teplota v takovém ohnisku vznikající jest větší než teplota zdroje, od něhož tepelné paprsky vycházejí, tedy na př. slunce. Při této příležitosti to bylo, kdy Clausius upozornil na účinek prostředí a odvodil zákon, který již Kirchhoff znal a který se nyní obyčejně Kirchhoff-Clausiovým nazývá (§ 183). Také jiné námitky byly vyvráceny, tak že není pochybnosti, že žádný úkaz přírodní neodporuje druhé hlavní větě thermodynamiky, alespoň pokud se týče světa anorganického. Úkazy světa organického jsou ještě v mnohém ohledu neprozkoumané a záhadné, tak že nelze poslední slovo promluviti. Pokud se však světa anorganického týče, poskytuje druhá hlavní věta thermodynamiky stanovisko, se kterého s jasnějším porozuměním lze nazírati na všechny úkazy přírodní, tak četné, tak rozmanité, v nichž však přece se zračí společná určitá tendence hlubokého významu světového.

---

*) V pojednání, v němž *Clausius* tohoto výrazu ponejprv užívá (Pogg. Ann. 125, 1865) praví: »Utvořil jsem slovo entropie úmyslně podobným slovu energie, neboť obě veličiny, které těmito slovy mají býti označeny, jsou svým významem fysikálním sobě tak příbuzné, že jakási stejnost v označení se mi zdála býti odůvodněnou.« Budiž podotčeno, že výraz *energie* zavedl *W. Thomson*.

Abecední seznam.

Absolutní bod nullový 129
Absolutní bod varu 361
Absolutní stupnice temperaturní 638
Absolutní teplota 128
Absorpce 525
Absorpce integrální
u těles pevných 531
u kapalin 532
u plynů a par 533
Absorpce kovová 539
Absorpce spektrální
u těles pevných 540
u kapalin 543
u plynů a par 546
Adiabata 630
Adiabatické změny 627
Advance 40
Aequivalent kalorický práce 610
Aequivalent mechanický tepla 610
Airy-ho kompensace 88
Andrewsovy pokusy o zkapalnění plynů 358
Anisotropie tepelná 73
Anomalie vody 105
Avogadrova hypothesa 324

Blackův kalorimetr ledový 175
Bod mrazu 7, 10
Bod nullový maximálně deprimovaný 21
Bod tavení a tuhnutí 242
Bod varu 7, 11, 13
Bolometr 43, 503
Bottomleyův pokus 264
Boyle-Mariotte-ův zákon 127
Bunsenův ledový kalorimetr 175
Bunsenova methoda pro hutnotu plynů 323

Cailletetovy pokusy o zkapalnění plynů 362
Carnelley-ův vztah 245
Carnotův princip 634
Celsiova stupnice 8
Černé záření 550

Daltonův zákon 287
Davyho ochranná lampa 469
Densimetry 93
Dešťoměry 329
Dewarovy nádoby 371
Diathermansie 525
Diathermometr 475, 487
Differenciální galvanometr 504
Dilatometry 91
Dispersní křivky 523
Dissipace energie 652
Dulong-Petitův zákon 192
Dumasova methoda pro hutnotu par 316

Emisse integrální 548
„ zákony 558
„ spektrální 548
„ zákony 564
Endothermické reakce 415
Energie, princip zachování 606
Entropie 654
Evaporometry 336
Exothermické reakce 415

Fahrenheitova stupnice teploměrná 7
Faradayovy pokusy o zkapalnění plynů 354

Gay-Lussac-ův zákon 125
Gay-Lussac-Hofmannova methoda pro hustotu par 318
Grahamovo kyvadlo rtuťové 84

Harrisonovo kyvadlo mřížkové 82
Hirnův apparát 623
Hutnota par 312
Hygrograf 351
Hygrometrie 328
Hygrometr Daniellův 342
„ Regnaultův 344
„ vlasový 350
Hypsothermometr 32

Ingenhouszův přístroj 454
Intensita deště 329
Interferenční methoda pro stanovení roztažnosti 64
Irreversibilní processy 640
Isentropické změny 654
Isobarické změny 124
Isochorické změny 125
Isotherma 630
Isothermické změny 627

Jenské sklo normální 21
Joule-Koppův zákon 203
Joule-ův apparát 616

Kalibrace teploměrů 15
Kalorie Bunsenova 158
„ Maxwellova 158
„ Regnaultova 158
Kalorifer 210
Kalorimetr elektrický 211
„ ledový 173
„ parní 179
„ thermochemický 418
Kalorimetr na chladnutí 181
„ na kapalný vzduch 401
„ na směšování 167
Kalorimetrická bomba 421
Kapacita tepelná 160
Kapaliny přehřáté 295
Kapalnění 270
Kirchhoff-Clausiova věta 552
Kirchhoffův zákon 548
Kladívko vodní 405
Koefficient absorpce 531
Koefficient roztažnosti 48, 55, 90
„ „ pravý 49, 91
„ „ průměrný 49, 90
Kondensace plynů 353
Kondensační vlhkoměry 342
Kondukce tepla 435
Konstanta stavojevné rovnice 129
Konvekce tepla 436
Kritická hustota 361
Kritická teplota 354, 361
Kritický specifický objem 361
Kritický tlak 354
Kruhový process 626
Kryofor Wollastonův 404
Kysličník uhličitý, pokusy 433
Kyvadlo kompensované 81

Lambertův zákon 514
Lamellové methody 475
Latentní teplo 243
Led, výroba 406
Leslieova kostka 513
Lindeův apparát 370

Meyerova methoda pro hutnotu par 321

Negativní proměny 648
Neumannův zákon 196
Nezvratné děje 640

Objem těles při tavení 257
Odraz diffusní 516
Odraz vybíravý 519
Oekonomický koefficient 638
Ombrometry 329

Páry nasycené 270
Páry přehřáté 275, 277
Permanentní plyny 362
Personovo pravidlo 386
Pictetovy pokusy 362
Planckův zákon 568
Platina, záření 592
Positivní proměny 648
Pošinovací zákon Wienův 562
Proudění tepla 436
Přechlazení kapalin 253
Průteplivost a průhlednost 526
Psychrometr 345
Psychrometr aspirační 348
Pyrheliometr Ångström-Chwolsonův 600

Pyrheliometr kompensační 600
Pouilletův 599
Pyrometr Fery-ův 46
„ Hempelův 44
„ Holbornův a Kurlbaumův 45
„ Wannerův 44

Radiometr 511
Réaumurova stupnice 8
Reflexe selektivní 518
Regenerativní princip 369
Reversibilní processy 640
Rosný bod 339
Rowlandův apparát 621
Rozpínavost plynů 127
Roztažnost délková 53
„ objemová 47
Roztoky, bod mrazu 268
„ bod varu 299
Rtuť, roztažnost 96
„ teplo specifické 214

Sféroidální stav 297
Skok temperaturní 493
Skupenské teplo 242
Slitiny, bod tavení 247
Sloupcové methody 471
Směsi mrazivé 431
Směsi par 282
Solární konstanta 597
Souhlasné stavy plynů 377
Spád temperaturní 438
Specifické teplo pravé 162
„ „ průměrné 162
Stefanův zákon 559
Strömerova stupnice 8

Těleso absolutně černé 550
Tepelná kapacita 160
Teplo specifické 156
„ skupenské 380
Teplo tavení 380, 385
„ vypařovací 389, 392, 397, 399
Teploměr kovový 86
„ líhový 31
Teploměr pentanový 31
„ petrolaetherový 31
„ plynový 24, 141
„ rtuťový 4, 30
„ toluový 31
Teploměr hypsometrický 32
„ kalorimetrický 43
„ manipulační 5
„ normální 5
Teploměr maximální 33
„ minimální 33
Teplota absolutní 27, 128
„ platinová 41
Teplota na základě záření 585
Teplota slunce effektivní 599
Thermobarometr 32
Thermočlánky 36, 38
Thermograf 35
Thermochemie 409
Thermosloup 498
„ lineární 500
„ plošný 500
Tlak a tavení 263
Tyndallův pokus 195

van der Waalsova rovnice 150
Var kapalin 290
Vedení tepla 435
Vlhkost absolutní 337
„ relativní 337
Voda, roztažnost 110
„ specif. teplo 163
Vodní páry nasycené 303
Výkonnost cyklu 638
Vypařování 270

Wheatstoneův můstek 505
Wienův zákon 561

Záření integrální 530
„ sluneční 596
„ spektrální 530
„ vůbec 495
Zkapalnění plynů 353
Zvratné děje 640

Chyby tiskové.

(První číslo udává stránku knihy, druhé řádek, na to následuje čtení chybné a naposled je uvedeno čtení správné.)

223.	6 zdola	§ 50	čti § 51,
224.	8 shora	0·10321	» 0·101321.

Dr. Č. Strouhal:

THERMIKA.

XIII
53