

Vážení pane vrchní inspektore,

Odporuji na Vaš věrejný dopis, sdělují toto:

- Ad 1.) Ano. Dalo se předvídati, protože se isotopy téhož prvku mají chemickými vlastnostmi.
- Ad 2.) Existují sloučeniny téhož složení různých isotopů jednoho prvku s podobnými vlastnostmi.
- Ad 3.) Ve smyslu odpovědi na otázku 2) je tedy těžká voda isotopu sloučeninou. ^{existenci}
- Ad 4.) Krey předpokládá ^{težkého} isotopu vodíku ^{*} musí k bytí vědom toho, že také existuje těžká voda.
- Ad 5.) Tato otázka, myslím, odpadá podle toho, co jsem odpověděl na předchozí otázku.
- Ad 6.) a 7.) Na základě teorie fází není po měn soudu možno přijíti ani k existenci isotopů, ani jejich sloučenin, tedy sloučenin isotopických. Množství těžké vody, obsažené v obyčejné vodě, je příliš malé (ani
- *) K tomuto předpokladu přišel theoretickou úvahou o vzájemné jadriskosti protonů a elektronů, obsažených v atomových jádrech. (Journal of Americ. Chem. Soc. 53, str. 2872).

0.02%), takže ani nejzřejmějšími našimi pomíchání
nemůžeme o její existenci se přesvědčit.

Podívám, že celou subatomární chemii nemůžeme
vztáhnouti pod chemii fyzik. Snad to bude možné
jednou v budoucnosti; ale bylo zjevy lépe rozpačité
a až bude experimentální metoda extra- i
intraatomární přiměřeně zdokonalena a zjemněna.

Vidím nesmrtelnou zástupu pana otce v tom, že Tobážík,
že k důkazu správnosti atomistiky nestal stoehio-
metrické vzhledy. V tom mu dal ^{střed} vývoj fyziky
a chemie nesprávně za pravdu. Všecky důkazy
správnosti atomistiky, které se dnes uvádějí,
at jsou povahy chemické (radioaktivita a
radioaktivní přeměny) či fyzikální (obryb a
interference Röntgenových paprsků, Brownův pohyb,
fluktuace zjevy atd.) nemají nic co dělat se
stoehiometrií. A jistě v žádné věci viděl pan otec
Tobážík jasné dalšího paprsků. V žádné své publikaci

praví: a Znamená přisvědčení k poznání, že odvození
tečto (t.j. stoichiometrických) zákonů není nejdůležitějším
cílem a snad se dalo nyní úbole formulovat chemické
problémy tak, aby se ne mohly býti aplikovány mathe-
matické poučky." Tedy matematická formulace
chemických vztahů je nyní cílem. Když se podíváte,
kam spěje vlnová mechanika, myslím, že je to
totéž: Také matematická formulace dějů,
probíhajících uvnitř atomů. A tato formulace je
teh výlučně matematická, je se nyní ani
jiným názorným způsobem představitelná.

Nevím, uspokojí-li Vás moje odpovědi.

Kdybyste se chtěl s objevem sežbe vody potobněji,
a hlavně krátce, poučiti, pošlu Vám příloženou
knihu Markova, o jejíž vrácení prosím.

Sděčnu Vás pozdravuje

Váš oddaný

J. Babořinský

Změna rozměrů

Martin Sekerka

Slavný Laplace došel k přesvědčení, že bychom ráno po svém probuzení nic nepozorovali, kdyby se přes noc náhle všechny rozměry věci zvětšily — my taky — řekněme desetkrát. Na velikosti a rozměrech podle něho vůbec nezáleží.

Jediný filosof mezi českými chemiky Wald potíral toto mínění. Zvětší-li se velikost člověka desetkrát, zvětší se povrch žaludku stokrát a objem těla tisíckrát. Pak by ovšem žaludek jen stokrát větší neuživil tělo větší tisíckrát. Z toho soudí, že bychom náhle zvětšení ráno poznali a dokonce z něho umřeli hlady. Rozměry tvorů jsou tedy dány a nemohou být jiné.

Takhle se rozejdou přírodovědci, když začnou filosofovat. Ale to neodstraší jiné. Einstein přišel k poznání, že vesmír je konečný, i když nemá hranic. Poloměr vesmíru je — dejme tomu — dvě miliardy světelných let; je to slušné číslo v kilometrech; ale přece jen nějaké číslo a žádná nekonečnost, něco docela určitého.

Určitého? Zamyslel se Lemaître a nad slunce jasněji dokázal, že tento konečný vesmír se ustavičně zvětšuje. Svět se nadýmá jako mydlinová koule, do níž foukáme vzduch. Dejme tomu; pak si stejně dobře můžeme představit, že se vesmír může smrskovat. Nu tedy: někdy se nadouvá, jindy smrskuje, obojí může trvat miliardy let, snad biliony let. Hvězdáři mají dobré důvody předpokládat, že za našich časů právě teď vesmír vzrůstá. Žijeme v době kosmického vzrůstu.

Ptáme se, odkud to hvězdáři vědí? Spektrální čáry se jim ve vidmu hvězd posunují. Skeptikové již začínají pochybovat, že ty čáry postrkuje jen vzrůst vesmíru, a hledají jiné příčiny. Ale myšlenka nadouvajícího se vesmíru není k zahoezení.

Před padesáti lety byla malá jablička, malé pivoňky, malé zahradní jahody. Úsilí zahradníků vypěstovalo jablka ohromná, pivoňky rozložitě, jahody naducané. Na hospodářské

výstavě ukazují vždy ohromnější slepice a obrovitější králíky. Ano, všechno na světě se zvětšuje.

To platí zvláště o dílech techniky. Malinké lokomotivy devatenáctého století jsou nahrazeny mohutnými dlouhými obry. Inženýři staví větší stroje, hvězdáři rozměrnější dalekohledy, sochaři vždy vyšší pomníky. Domům přibývá na velikosti a vyrůstají v mrakodrapy. Města rostou do výše i do šíře. Ale i člověk je větší a větší. Podle přesných lékařských měření má dnešní mládež průměrnou výšku větší než před lety.

Formát roste. Tendence růsti jest obecná. Státy chtějí zvětšovatí svá území, byť i za cenu válek. Rozpočty států dosahují astronomických čísel a výroba vyústila v nadvýrobu.

Pravdu mají hvězdáři: žijeme v údobí zvětšovací. Víc, výš, dál — toť heslo dneška, heslo slavné a oprávněné, neboť je to heslo kosmické.

A přece najdete věci, které porušují tento kosmický řád a jeví v době ustavičného a obecného zvětšování nepokrytou tendenci se zmenšovat. Jen mi řekněte, kde se berou u hokynářů malinkatá vajíčka v době výstavních slepičích obrů? Naše babička by je byla odmítla s rozhořčením a snad i podezřením, že byla nasbírána na poli a že je snesla hoptev nebo křepelka. Kde jsou malinké slepičky, které snášejí stále menší a přece o nic lacinější vajíčka? Těchto droboulinkých vajíček jsou v krámech celé bedny a tím mizí domněnka, že je snesly ozdobné liliputánky, chované pro parádu — tolik liliputánek není na světě. Kam se dějí solidní velká vejce? Jak a proč to lidstvo zařídilo a zařizuje, aby vejce byla vždy menší a menší?

Lidé jsou větší a větší a přece se zmenšují ruce uzenářů. Ptáte se, jak vím, že se ruce uzenářů staly útlejšími? Snadná odpověď: dělají čím dál menší burty. A kdyby velikost této potraviny proletariátu nebyla chráněna zákonnými předpisy, klesla by na drobnohlednou veličinu.

Proč zrovna tyto věci se zmenšují? Hvězdáři ze spektrálních čar soudí, kam spěje vesmír. Máme my hádat z tohoto zmenšování, kam spěje lidstvo? Lidičky, nezmenšuje se nám taky žaludek?

Mathesius-Baborovský 1939 :

Univ.Prof.Dr.O. T o m í ě k v anglické knize Prof.Mathesiuse:

C o d a l o Č e s k o s l o v e n s k o E v r o p ě
a l i d s t v u .

F.Wald /1861-1930/. původně chemik Kladenských železáren, od r. 1907 až do své smrti profesor teoretické a fyzikální chemie na vysokém učení technickém v Praze, snažil se teorií fází vysvětliti a matematicky formulovati stechiometrické vztahy prvků ve sloučeninách i chemické procesy bez předpokladů atomů. Třeba výzkumy moderní atomové fyziky obrátily vývoj teoretické chemie jiným směrem, vzbudily práce Waldovy pro svou myslitelskou svébytnost velmi mnoho pozornosti./W.Ostwald/.

Vědecká činnost chemiků u nás od r. 1850 až do světové války byla většinou spjata s činností na vysokých školách. Tam působili: B. Brauner /1855-1935/, který jako žák Bunsenův a Rosce-ův studoval na universitě v Manchesteru, kdež se mu dostalo čestného doktorátu. Byl vynikajícím pěstitelem anorganické chemie, zabýval se též stanovením atomových vah a věnoval mnoho svých prací vzácným zeminám. Byl přítelem D.I. Mendělejeva a neúnavně propagoval a spolupracoval na jeho periodickém systému prvků. Byl profesorem anorganické a analytické chemie na Karlově universitě. F. Wald /1861-1930/, původně chemik Kladenských železáren, od r. 1907 až do své smrti profesor teoretické a fyzikální chemie na vysokém učení technickém v Praze, snažil se teorií fází vysvětliti a matematicky formulovati stechiometrické vztahy prvků ve sloučeninách i chemické ^{procesy} ~~atomy~~ bez předpokladů atomů. Třeba výzkumy moderní atomové fyziky obrátily vývoj teoretické chemie jiným směrem, vzbudily práce Waldovy pro svou myslitelskou svébytnost velmi mnoho pozornosti. /W. Ostwald/.

Svémi pracemi v oboru kvasného průmyslu /lihovarnictví/ získal zvučné jméno K. Kruis /1851-1917/. Z ostatních chemiků té doby, pomíjíme-li žijící, buďtež aspoň uvedeni V. Šafařík, Ant. a Aug. Bělohoubek, B. Raýman, V. Štolba, K. Preis a zvláště E. Bořický /1840-1881/, povoláním mineralog, zakladatel mikroanalýsy; posléze J.S. Štěrba-Böhm /1874-1938/, který si získal jméno v anorganické chemii vzácných zemin zvláště svými pracemi o skandiu.

O. Tomíček.

O Vlad. Novák, Fyzika II. druhé vyd. 1921
(ny Roz)

§ 1156: ... četné jevy chemické, fyzikálně-chemické a fyzikální se vhodně vy-
kládají představou o složení hmoty z
malých, navzájem shodných částic. Tyto
částice si představujeme vzájemně na sebe
působící, polosa jsou ve vzdálenostech do-
statně malých, a obzvláště jim přidělujeme
stav polylyový, pohyb limitový, polosa jsou
u sebe blízká a vzájemně vázány na polosa
rovnovážné, nebo polyly postupný, jsou-li
částice vzájemně volné.

U těchto důvodů atomistické theorie při-
hlédneme alež se výsledků, aby bylo přesně,
jak rozumíme a četně je apřena theorie ato-
mistická a jak rozumíme úlohou jevo há-
jiti theorie jiné.

Z chemického stanoviska se uvádí jako
důvody pro atomovou theorii pálcový che-
mického složení. 34a, U nás učí Wald,

W
přec k tomu fází vyložit. Typo práce
musím všeobecněji, ovšem přec ne
náročně.

Prof. Dr. Vlad. Nowák: Vzpomínky a paměti 1939 str. 75.

..... Mezi našimi přírodovědci našli Machovy filosofické směry nadšeného následovníka ve F r a n t i š k u W a l d o v i / 1861 v Brandýsku u Slaného - + 19. října 1930 ve Vítkovicích /, který byl tehdy chemikem železáren na Kladně a později profesorem teoretické chemie na české technice v Praze. Zejména Waldovy práce " Die Energie und ihre Entwerthung " / 1889 / a " O směru samočinných lučebních reakcí " / 1892 / vzbudily Machovu pozornost a trvalý styk obou badatelů jak osobní, tak písemný. V prvním z uvedených spisů vykládá Wald druhou větu thermodynamickou, která se jeví v ubývání působivosti energie. V přírodě není návratu k počátečnímu stavu, a tak energie, pozbývající své působivosti, přestává vlastně býti energií. V druhé práci vysvětluje se fakt, že samočinné lučební reakce probíhají při vybavení tepla prostě tím, že reagencie chemických laboratoří, kterými se ony reakce způsobují, jsou připravovány spalováním uhlí, tedy zabavením /absorpcí/ tepla. Mach také úplně s Waldem souhlasil o dalším kritickém rozboru základních chemických pojmů, který vedl k nedostatečnosti atomové teorie. Mach se o tom zmiňuje v dopisu ze dne 5. února 1905 k Waldovi.

..... Dne 22. srpna 1923 jsme odjeli do Železné Rudy, vystoupili jsme na úbočí Špičáku, prohlédli obě jezera, Černé i Čertovo, a za velkého lijáku vrátili se do Železné Rudy do hotelu Seidlova. Starý pan Seidl, snad ještě kulatější než před 30 lety, mne poznal. Večer nám mile uběhl v společnosti profesora Františka Walda z české techniky pražské.

Doc.Dr. A.K.Vlček: O fázovém procesu
cyklickém, necarnotickém. 1937.

A. K. Vlček:

O fázovém procesu
cyklickém-
necarnotickém.

ČESKÝ JIHLAVA

VEKDRUKOVNÁ PRÁCE

P. f. 1938 autor.

(Z Ústavu barvářství a chem. technologie textilního průmyslu na českém vysokém učení techn. v Praze. Předn. prof. Ing. Dr. V. Křepelka.)

A. K. Vlček:

**O fázovém procesu
cyklickém-
necarnotickém.**

CYKlickÝ PROCES

KVALITATIVNĚ-KVANTITATIVNÍ.



Zvláštní otisk z časopisu „Chemický obzor“,

XII. roč., 1937, str. 206—210.

Tiskem Dr. Ed. Grégra a syna v Praze.

Pojem procesu cyklického známe v přírodních vědách již více než sto let. Byl to Carnot¹⁾, který se prvý tímto problémem zabýval a s jeho jménem jsou všechny úvahy o pochodech cyklických nerozlučně spjaty. Výsledky jeho práce staly se, možno říci, fundamentálním kamenem moderní vědy přírodní. Nestalo se tak ovšem ihned. Carnot sám stál mimo řady oficiální vědy a tak výsledky jeho práce zůstaly dlouho nepovšimnuty. Teprve v. Helmholtz přivedl Carnotovy výsledky k plné platnosti.

Str. 206

V čem vlastně spočívá hlavní myšlenka Carnotových pochodů? Je známo, že Carnot nepopsal jen jediný cyklický pochod, popsal jich víc. Nejznámější se stal ovšem pochod isothermicko-adiabatický, ve vhodné formě kombinovaný. S hlediska fázového jsou všeobecně Carnotovy procesy cyklické prováděny s jedinou fází. (Tím není řečeno, že by výsledky Carnotových úvah neplatily i pro soustavy vícefázové.) Po celý cyklický proces *nemění se kvalita*, t. j. složení fáze, s níž je Carnotův proces prováděn a *němění se také její kvantita*, t. j. její množství. Jsou tedy carnotické cyklické procesy vysloveně procesy „*iso*“ *kvalitními* i „*iso*“ *kvantitními*. Mění se podle vůle experimentátorovy ve zvláštních zařízeních *fyzikální stavojevné souřadnice soustavy*, tedy teplota a tlak (fyzikální volnosti soustavy) a zároveň s těmito změnami mění se i jiné charakteristické vlastnosti soustavy, které s těmito změnami souvisí. Při vlastnostech navzájem spjatých zůstává na vůli, kterou ze změn budeme považovati za nezávislou a kterou za závislou.

(Nejznámější Carnotův cyklický pochod můžeme stejně dobře znázorniti v souřadnicové soustavě $p-v$, jako v soustavě $p-t$, nebo v soustavě $v-t$, když při daném kvantu plynu a známých dvou hořejších hodnotách je třetí stavovejnými rovnicemi jednoznačně určena.) Změny fyzikálních souřadnic (volností) jsou v cyklu vedeny tak, aby po ukončení cyklického pochodu se shodoval konečný stav soustavy se stavem výchozím. Těchto změn dosahujeme vnějšími okolnostmi (pomocí zařízení, které mění tlak v soustavě, střídavým zapětím různých tepelných reservoirů).

Str. 206
Str. 207

Provedený cyklický pochod zanechává „následky“ v zařízení, v němž byl proveden. Poněvadž hodnota fyzikálních souřadnic (teploty a tlaku) se mění jen účinkem kvant energie, projevují se následky v energickém obsahu vnějšího cyklického zařízení a bilance těchto energických účinků v poměru k provedenému cyklickému procesu fyzikálních stavovejných souřadnic je pak hlavním ziskem všech úvah, které jsou připínány k těmto cyklickým procesům, které můžeme souhrnně nazývati *cyklickými procesy carnotickými*.

Avšak carnotické cyklické pochody nejsou *jediné* cyklické pochody, které můžeme ve fázové soustavě uskutečniti. Fázová soustava není určena jen stavovejnými souřadnicemi (volnostmi) fyzikálními, ale také souřadnicemi *kvalitními*. (Odlišení volností fyzikálních od volností kvalitních je dílem Waldovým²) a ukazuje se znovu jako hluboko opodstatněné.) Každá soustava fázová má ovšem tolik volností kvalitních (a tolik kvalitních stavovejných souřadnic musíme znáti, aby její stav byl jednoznačně určen), kolik jich počet složek a fází podle fázového pravidla určuje. Kvalitní souřadnice můžeme také měniti, poněvadž jsou ve smyslu fázového pravidla volnostmi. Vedle cyk-

lických pochodů carnotických, vyznačujících se cyklickou proměnou jen souřadnic (volností) fyzikálních, můžeme tedy konstruovati i cyklické pochody definované jinak. Takové cyklické pochody (zásadně jiné než carnotické) mohou ve fázové soustavě vzniknouti i tenkrát, jestliže ve fázové soustavě budeme měniti cyklickým způsobem kvalitní souřadnice této soustavy. Pro snazší pochopení toho, kam naše úvahy směřují, sledujeme takový fázový cyklický pochod, jehož podmínky jsou *úplně obrácené* než u vlastních pochodů carnotických. Fyzikální souřadnice soustavy fázové, t. j. tlak a teplota, zůstanou v celém cyklu neproměnné. Budou se však měniti *kvalitní souřadnice fázové* (kvalitní volnosti), a to tak, aby počáteční a konečný stav takového cyklického pochodu se úplně shodoval. Chceme sledovati tedy cyklus kvalitativní a *takový cyklus budeme nazývati na rozdíl od cyklu carnotického cyklem necarnotickým*.

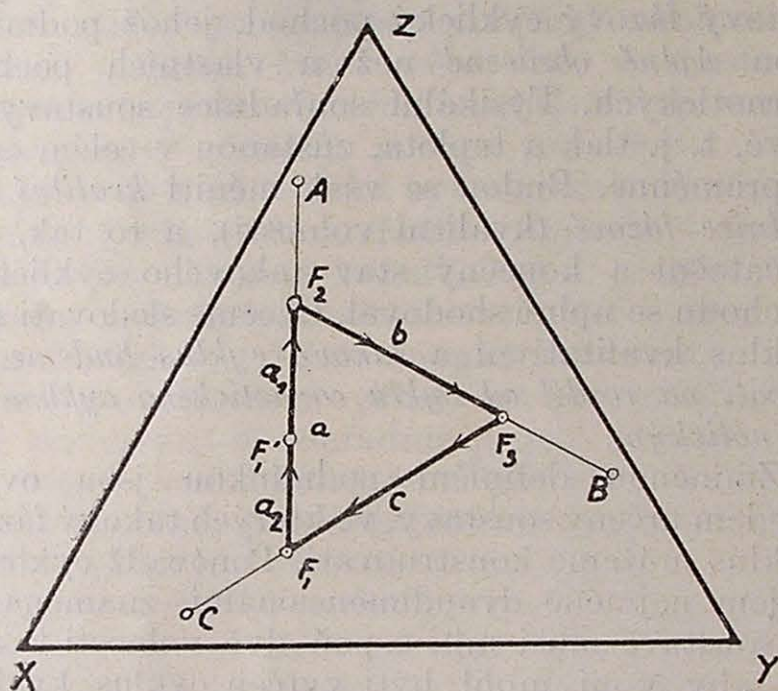
Zmíněnou definiční podmínkou jsou ovšem předem určeny soustavy, ve kterých takový fázový cyklus můžeme konstruovati. Poněvadž cyklus je pojem nejméně dvoudimensionální, znamená to, že soustava musí míti aspoň dvě volnosti kvalitní, aby v ní mohl býti vytčen cyklus kvalitativní, neboť soustava a všechny kvalitativní změny v ní možné musí býti znázorňována nejméně dvoudimensionálně. Rozumí se samo o sobě, že nemůžeme uskutečniti pravý cyklus kvalitativní v soustavě dvousložkové, která je znázorněna přímkou — graficky jednodimensionálně. Všechny kvalitativní změny v takové soustavě pohybují se na této přímce a cyklický pochod by zdegeneroval v řadu posunů na jedné přímce.

Podle Waldovy³⁾ formulace fázového pravidla $v_q + f = s$, kterým je určován počet kvalitativních

volností soustavy, vyplývá pro soustavy, v nichž je cyklický pochod kvalitativní možný, podmínka

$$s - f = 2 \quad (1)$$

Po určení této základní podmínky musíme se rozhodnouti, kolika fázemi chceme cyklický pochod kvalitativně-quantitativní uskutečniti. Mohli bychom jej zajisté uskutečniti s libovolným počtem



fází, ale pro první počáteční úvahy, aby se předešlo zbytečné komplikace v úvahách, omezíme se na cyklický pochod monofázový. Znamená to, že celý cyklický pochod fázový musí probíhati v soustavě, v jejímž grafickém znázornění neexistuje prostor fází nemožných, anebo v soustavě, kde sice takový prostor fází nemožných existuje, ale probíhá tak, že čáry, kvalitativní cyklus omezující, v žádném případě tímto prostorem neprojdou.

Podle hořejší podmínky (1) musí míti soustava taková o jedné fázi nejméně tři složky.

Budeme tedy sledovati takový necarnotický cyklický pochod kvalitativně-quantitativní v soustavě monofázové o třech složkách X , Y , Z .

Soustavu takovou znázorňuje nám trojúhelník (viz obr.). I v tomto případě si celý pochod zidealizujeme, předpokládáme, že všechny tři složky X , Y , Z jsou ideální plyny, které navzájem jsou úplně inertní, t. j. nevstupují v chemickou reakci za podmínek dříve vytčených (při uvedené teplotě a tlaku, které v celém průběhu cyklického procesu udržujeme konstantními). V této soustavě mějme fázi F_1 , jejíž složení vyplývá z polohy v diagramu. Je to směs zmíněných tří plynů v nějaké nádobě pod pístem, který určuje předem stanovený tlak (teplota je předem stanovena). Tato fáze je v cyklu výchozí. Vedle této fáze výchozí máme po ruce ještě jiné tři fáze A , B , C , které jsou také směsí složek X , Y , Z . Tyto tři fáze plynné máme v libovolném, avšak určitém množství k dispozici ve třech nádržích, pod stejným tlakem a za stejné teploty jako fázi výchozí (F_1).

Všechny tři nádrže, v nichž uchováváme fáze A , B , C , jsou nějakým zařízením spojeny s válcem V , v němž máme na počátku cyklického pochodu určité, jednotkové množství fáze F_1 , takže můžeme kdykoliv z těchto reservoirů připouštěti po nejmenších množstvích (plynule) fáze A , B , C do válce V . Rozumí se samo o sobě, že fáze výchozí F_1 musí býti vzhledem k pomocným fázím A , B , C kongruentní, t. j. musí býti možno uskutečniti její rozklad ve fáze A , B , C kvantitativně beze zbytku. Znamená to, že bod F_1 musí ležeti při kvantitativním znázornění n -i dimensionálním uvnitř obrysového trojúhelníka $A B C$.

V tomto zařízení bude uskutečňován první pochod cyklický, kvalitativně-quantitativní. Budeme nejprve měniti kvalitu fáze F_1 tím, že k ní budeme zvolna připouštěti fázi na př. A za neustálého promíchávání. Tím se bude kvalita fáze F_1 měniti podle přímky $F_1 A$ ve směru šipkou označeném. Zároveň se bude ovšem měniti i kvantita fáze. Bude vzrůstat o množství fáze A , jímž jsme změnu kvality fáze F_1 způsobovali. Dospěvše touto změnou kvality k fázi označené bodem F_2 , zastavíme volné přidávání fáze A a počneme přidávati fázi B stejným způsobem. Kvalita fáze F_2 se počne měniti podle přímky $F_2 B$ zase ve směru šipkou naznačeném a zároveň se opět zvětší kvantita fáze o množství přidané fáze B . Když změna kvality fáze dospěla až k fázi F_3 , zastavíme opět přídavek fáze B a měníme kvalitu fáze F_3 přídavkem fáze C . Touto cestou dospějeme konečně ke kvalitě fáze výchozí F_1 . Je jasno, že bod F_3 a tudíž i přídavek fáze B nemůžeme voliti libovolně. Přídavek musí býti volen tak, aby bod F_3 padl na přímkovou spojnici CF_1 , poněvadž jinak bychom nemohli kvalitativní cyklus dokončiti (podobné omezení musí se vyskytnouti u jakéhokoliv cyklického pochodu a shledáváme se s ním i u vlastních pochodů carnotických). Posledním přídavkem fáze C je daný kvalitativní cyklus ukončen. Je trojčlenný. Mohli bychom ovšem konstruovati i pochod čtyř a vícečlenný, stejně tak jako cykly jiné, mnohem důležitější. Pro první vysvětlení pojmu fázového cyklu kvalitativního volíme popis případu nejjednoduššího, tvaru úplně elementárního.

Konečná bilance celého procesu je velmi prostá. Ve válci V nachází se opět výchozí fáze F_1 , ale její množství je zvětšeno. Vytvořili jsme fázi F_1 z určitých podílů pomocných fází A , B , C , jejichž

poměr je ovšem dán známým trojúhelníkovým pravidlem. *Cyklickým pochodem kvalitativně-quantitativním produkuje se určité množství fáze výchozí, na úkor vnějšího zařízení, kterým je cyklus vytvořován (pomocné fáze A, B, C), stejně jako se cyklickým pochodem Carnotovým produkuje energetické přesuny na úkor vnějšího zařízení. Shody a protiklady obou zásadně důležitých cyklických pochodů jsou jasné.*

Oba druhy procesů jsou uskutečňovány účinkem vnějších zařízení: u carnotických jsou to ona zařízení, jimiž se mění fyzikální stavové souřadnice soustavy (píst, tepelné reservoiry), u necarnotických jsou to reservoiry pomocných fází, jimiž se mění kvalitní souřadnice soustavy. Carnotické pochody cyklické fyzikálně stavových souřadnic zasahují do oboru energetického a nezasahují do oboru hmotně kvalitního nebo kvantitního, cyklické pochody necarnotické stavových souřadnic kvalitních zasahují do kvantitativního oboru a nezasahují do oboru energetického. Carnotické procesy podávají důležité vztahy energetické a necarnotické procesy důležité vztahy fázové stoechiometrie. Propočít procesů carnotických opírá se o základní vztahy mezi fyzikálními stavovými souřadnicemi (rovnice isoterem, adiabat atd.), propočít procesů necarnotických opírá se o základní vztahy stoechiometrie fázové: v popsaném nejelementárnějším případě o nejjednodušší takový vztah-pravidlo pákové.

Výchozí množství fáze F_1 nazveme Q_p . Provedená postupná kvalitativní proměna fáze F_1 ve fázi F_2 přídatkem fáze A je podle pákového pravidla vázána vztahem

$$a Q_p = m Q_A \quad (2),$$

kde a je úsek vyjadřující kvalitní fázovou pro-

měnu z F_1 do F_2 , m vzdálenost F_2A a Q_A množství fáze potřebné k proměně. Potom je

$$Q_A = \frac{a Q_p}{m} \quad (3).$$

Množství fáze F_2 , vzniklé kvalitativní proměnou F_1 ve F_2 , se skládá z původního množství fáze F_1 a z přidaného množství fáze A .

$$\text{Tedy} \quad Q_{F_2} = Q_{F_1} + Q_A \quad (4).$$

Z rovnic (3) a (4) plyne

$$Q_{F_2} = Q_p + \frac{a}{m} Q_p = Q_p \left(1 + \frac{a}{m}\right) \quad (5).$$

Kvalitativní proměna fáze F_2 ve fázi F_3 účinkem fáze B je opět dána vztahem

$$b Q_{F_2} = p Q_B \quad (6),$$

kde Q_{F_2} je ono množství fáze F_2 předchozím pochodem vzniklé a Q_B je množství fáze B potřebné k proměně fáze F_2 na fázi F_3 , b je úsek této přeměny a p je rameno kvantitativního účinku fáze B . Je tedy

$$Q_B = \frac{b}{p} Q_{F_2} \quad (7).$$

O toto celkové množství fáze B se zvýšilo množství fáze F_2 při vzniku fáze F_3 . Je pak

$$Q_{F_3} = Q_{F_2} + Q_B \quad (8).$$

Z rovnic (5) a (7)

$$\begin{aligned} Q_{F_3} &= Q_p \left(1 + \frac{a}{m}\right) + \frac{b}{p} Q_p \left(1 + \frac{a}{m}\right) \\ &= Q_p \left(1 + \frac{a}{m}\right) \left(1 + \frac{b}{p}\right) \end{aligned} \quad (9).$$

A poslední kvalitativní proměna z F_3 na F_1 , je opět vázána rovnicí

$$c Q_{F_3} = r Q_c \quad (10),$$

kde c je úsek kvalitativní proměny fáze z F_3 do F_1 , r rameno kvantitativního účinku fáze C , Q_{F_3} množství fáze F_3 a Q_c množství fáze C , potřebné na kvalitativní proměnu fáze F_3 na fázi F_1 .

Odtud

$$Q_c = \frac{c}{r} Q_{F_3} \quad (11)$$

a je tedy konečné množství fáze F_1 , cyklickým pochodem vzniklé, dáno rovnicí

$$\begin{aligned} Q_{F_1} &= Q_{F_3} + \frac{c}{r} Q_{F_3} = Q_{F_3} \left(1 + \frac{c}{r}\right) \\ &= Q_p \left(1 + \frac{a}{m}\right) \left(1 + \frac{b}{p}\right) \left(1 + \frac{c}{r}\right) \quad (12). \end{aligned}$$

Množství fáze F_1 tímto cyklickým kruhem vzniklé je množství konečné Q_K , na něž uzavřeným cyklickým pochodem necarnotickým vzroste počáteční množství Q_p .

$$Q_{F_1} = Q_K \quad (13).$$

Str. 208
Str. 209

Podle rovnice (12) je

$$Q_K = Q_p \left(1 + \frac{a}{m}\right) \left(1 + \frac{b}{p}\right) \left(1 + \frac{c}{r}\right) \quad (14).$$

Zlomkový součin $\left(1 + \frac{a}{m}\right) \left(1 + \frac{b}{p}\right) \left(1 + \frac{c}{r}\right)$

obsahuje pro daný necarnotický cyklický pochod vesměs konstanty. Můžeme jej tedy celý nahraditi jedinou konstantou f (konstanta účinnosti cyklu).

Zní pak rovnice (14)

$$Q_K = f Q_p \quad (15).$$

Množství fáze, které vznikne určitým necarnotickým cyklem kvalitativně-quantitativním z původního množství výchozí fáze, je přímo úměrné počátečnímu množství fáze a koeficientu cyklické účinnosti. Zlomkový výraz pro koeficient cyklické účinnosti můžeme psát i v jiném tvaru

$$f = \frac{m+a}{m} \cdot \frac{p+b}{p} \cdot \frac{r+c}{r} \quad (16).$$

Hodnota čitatele v těchto zlomcích ($m+a$, $p+b$, $r+c$), má svůj zvláštní význam. Z obrázku vidíme, že $m+a$ je vzdálenost mezi F_1 a A , $p+b$ je vzdálenost mezi F_2 a B , atd. Na tuto vzdálenost je maximálně možno změnit kvalitu fáze F_1 účinkem fáze A (nekonečně velkým přídavkem fáze A). Znamená tedy úsek $m+a$ rameno maximální dosažitelné účinnosti kvalitní změny fáze A vzhledem k fázi F_1 .

Podobně je $p+b$ ramenem maximální účinnosti kvalitního účinku fáze B ve fázi F_2 atd. Je tedy

$$m+a = R_d', \quad p+b = R_d'', \quad r+c = R_d''' \quad (17).$$

S tohoto stanoviska jsou pak úseky m (vzdálenost $F_1 A$), p (vzdálenost $F_2 B$), r (vzdálenost $F_3 C$) ramena nevyužití účinnosti. Je tedy

$$m = R_n', \quad p = R_n'', \quad r = R_n''''.$$

Má potom hodnota koeficientu cyklické účinnosti obecně tvar

$$f = \frac{R_d' \cdot R_d'' \cdot R_d''' \cdot R_d'''' \cdot \dots \cdot R_d^{(n)}}{R_n' \cdot R_n'' \cdot R_n''' \cdot R_n'''' \cdot \dots \cdot R_n^{(n)}} \quad (18),$$

zcela obecně, myslíme-li na cyklus o libovolné členitosti.

Koeficient cyklické účinnosti nejjednoduššího necarnotického fázového cyklického pochodu kvalita-

tivně-kvantitativního je dán součinem všech ramen maximální dosažitelné účinnosti pomocných fází děleným součinem všech ramen účinnosti v daném uspořádání nevyužité. Celkový efekt, kvantitativní přírůstek, vzniklý cyklickým pochodem vztažený na jednotku fáze výchozí, je pak dán jednoduchou rovnicí

$$\frac{Q_k - Q_p}{Q_p} = \frac{R_d' \cdot R_d'' \cdot R_d''' \cdot \dots \cdot R_d^{(n)}}{R_n' \cdot R_n'' \cdot R_n''' \cdot \dots \cdot R_n^{(n)}} - 1 \quad (19).$$

Poněvadž hodnota všech účinnostních ramen (maximální účinnosti i nevyužité účinnosti) se nemění, nechť počáteční fázi položíme třeba do jiného rohu cyklu (tedy na př. do F_2 nebo do F_3) a poněvadž na pořadí činitelů v součinu nezáleží, *musí býti cyklický pochod kvalitativně-kvantitativní stejně účinný, nechť výchozí fázi přeložíme do kteréhokoliv rohu daného cyklu. Tento velmi důležitý vztah je nutno ověřiti i pro výchozí fáze ležící i mimo rohy cyklu.*

Přeložíme tedy výchozí fázi z bodu F_1 do bodu F_1' , (v našem případě nachází se tento bod na spojnici $F_1 F_2$. Jeho vzdálenost od bodu F_1 je a_1 a od bodu F_2 je a_2 ($a_1 + a_2 = a$). Z tohoto bodu povedeme necarnotický pochod cyklický touže kvalitativní cestou, týmž směrem, za použití stejných fází pomocných (cesta je vyznačena pořadím bodů $F_1' \rightarrow F_2 \rightarrow F_3 \rightarrow F_1 \rightarrow F_1'$).

Kvalitní změna z F_1' do F_2 se uskuteční tentokrát jiným množstvím fáze A (Q'_A), pro než platí vztah

$$Q'_A = \frac{a_1 Q_p}{m} \quad (20).$$

Poznamenáváme, že počáteční množství výchozí fáze F_1' (Q_p) je stejné jako v případě předcházejícím.

Množství fáze F_2 bude po přidavku fáze A dáno rovnicí

$$Q'_{F_2} = Q_p \left(\frac{1 + a_1}{m} \right) \quad (21).$$

Další přeměna fáze F_2 ve fázi F_3 je dána vztahem

$$Q'_B = \frac{b}{p} Q'_{F_2} \quad (22),$$

je pak

$$\begin{aligned} Q'_{F_3} &= Q'_{F_2} + Q'_B = Q_p \\ \left(1 + \frac{a_1}{m} \right) + \frac{b}{p} Q_p \left(1 + \frac{a_1}{m} \right) &= \\ &= Q_p \left(1 + \frac{a_1}{m} \right) \left(1 + \frac{b}{p} \right) \end{aligned} \quad (23).$$

Další přeměna z F_3 do F_1 pokračuje známým způsobem

$$\begin{aligned} Q'_{F_1} &= Q'_{F_3} + \frac{c}{r} Q'_{F_3} = Q'_{F_3} \left(1 + \frac{c}{r} \right) = Q_p \\ \left(1 + \frac{a_1}{m} \right) \left(1 + \frac{b}{p} \right) \left(1 + \frac{c}{r} \right) & \end{aligned} \quad (24).$$

Zbývá ještě dokončiti cyklus kvalitní přeměnou fáze F_1 do F'_1 , což se děje opět pomocí fáze A . Pákové pravidlo podává v tomto případě vztah

$$a_1 Q'_{F_1} = Q'_A (a_2 + m) \quad (25),$$

kde Q''_A je množství fáze A , které po druhé v cyklu přidáváme (po prvé byla přidavkem fáze A uskutečněna kvalitativní přeměna z F'_1 do F_2). Zní pak rovnice kvantitativní přeměny F_1 ve fázi F'_1

$$Q''_A = Q'_{F_1} \frac{a_1}{a_2 + m} \quad (26).$$

Konečné množství fáze F'_1 při uzávěrcce cyklu bude tedy

$$\begin{aligned} Q'_{F_1} &= Q'_{F_1} + Q''_A = Q'_{F_1} + Q'_{F_1} \frac{a_1}{a_2 + m} = \\ &= Q'_{F_1} \left(1 + \frac{a_1}{a_2 + m} \right) \end{aligned} \quad (27).$$

Z rovnic (24), (26) a (27) plyne tedy, že

$$\begin{aligned} Q'_K &= Q'_{F_1} = Q_p \left(1 + \frac{a_1}{m} \right) \left(1 + \frac{a_1}{a_2 + m} \right) \\ &\quad \left(1 + \frac{b}{p} \right) \left(1 + \frac{c}{r} \right) \end{aligned} \quad (28).$$

Tuto rovnici můžeme však psát ve tvaru:

Str. 209

Str. 210

$$Q'_K = Q_p \cdot \frac{m + a_1}{m} \cdot \frac{a_1 + a_2 + m}{a_2 + m} \left(1 + \frac{b}{p} \right) \left(1 + \frac{c}{r} \right) \quad (29).$$

Je tedy

$$Q'_K = Q_p \frac{a_1 + a_2 + m}{m} \left(1 + \frac{b}{p} \right) \left(1 + \frac{c}{r} \right) \quad (30).$$

Poněvadž $a_1 + a_2 = a$, zní konečný výsledek

$$Q'_K = Q_p \left(1 + \frac{a}{m} \right) \left(1 + \frac{b}{p} \right) \left(1 + \frac{c}{r} \right) \quad (31).$$

Srovnáme-li tento výsledek tohoto cyklu s výsledkem cyklu (rovnice (14)) dříve popsaného, musíme konstatovati, že *výsledek je shodný* (poněvadž hodnoty a , b , c , m , p , r jsou v obou případech shodné konstanty a poněvadž Q_p je také v obou případech stejné).

$$Q'_K = Q_k. \quad (32).$$

Můžeme pak bez dalšího shrnouti výsledek úvah o necarnotickém cyklickém pochodu kvalitativně-

kvantitativním ve větu vyslovující novou zákonitost fázové stoechiometrie.⁴⁾

Fázovým cyklickým pochodem necarnotickým, kvalitativně-kvantitativním, mezi určitými fázemi provedeným, produkuje se na jednotku fáze výchozí vždy stejné množství této fáze, lhostejno v kterém bodě tento cyklus počínáme, jen když určenou kvalitativní dráhu dodržíme.

Literatura.

1. S. Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice de feu*. Paris 1824. Něm. překlad. Ostwaid's *Klasiker*. Lipsko 1892.
2. F. Wald, *Ann. d. Naturphil.* 3, 283, 1907. — A. Kříž, *F. Wald's Theory of phases and of chemical Stoechiometry*, *Collect.* III., 1/2., 10., 1931.
3. F. Wald l. c. 2.
4. A. K. Vlček, *Chem. Obzor*, 10, 1, 1935.

Summary.

A n t. K. V l ě k: On the Cyclic, Noncarnotic Phase Process. (The Cyclic Process Qualitatively-Quantitative).

The author describes the phase cyclic process noncarnotic, i. e. qualitatively-quantitative. The carnotic process is characterized as »iso«-qualitative and »iso«-quantitative process, in which by recalculation of changes occurred by cyclic change of physical state-showing coordinates of the system, the formulation of basic thermodynamic correlations is being obtained. In case of the described noncarnotic process qualitatively-quantitative, the phase system is being subject to the cyclic changes of quality coordinates (quality freedoms) in a cyclic closed cycle, and eo ipso also to quantitative changes, the state-showing coordinates of the system (temperature and pressure) remaining, at the same time, without change.

Further, the simplest noncarnotic cyclic process in the phase system of three components is being described. The basic phase F_1 is by superaddition of the adjuvant phase A changed into the phase F_2 , and this further by addition of adjuvant phase B into the phase F_3 , and this finally by means of the phase C into the phase F_1 . By means of this, the trinomial phase process is being terminated. The calculation yields a new rule of the phase stoichiometry:

By means of the cyclic phase noncarnotic process, qualitatively-quantitative, carried out among certain adjuvant phases, always the same quantity of this phase is being produced for the unit of the original phase, no matter in which point of the cycle is being started, only when the basic qualitative cyclic passage is being observed under any circumstances.

Prague, October 1937.

F r. H r u š k a.