

GRUBER O ŠIRJENJU PLINOV V VAKUUM

Stanislav Južnič

University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, ZDA

POVZETEK

Opisujemo prva opazovanja ohlajanja plinov pri širjenju v vakuum in s ponosom poudarjamo delež Slovenca Gruberja pri zgodnjih raziskovanjih. Zgodbo pripeljemo do uporabne razlage pojava pri Joulu in Thomsonu ter do tehnične uporabe v tekmi za kondenzacijo plinov.

Gruber's study of gas expansion in vacuum

ABSTRACT

The first observation of the cooling of gases during their expansion in vacuum was described. The share our Slovene scientist Gruber gave to the early research was acknowledged with pride. We concluded our story with the usable explanation of the effect in the works of Joule and Thomson, and with the technological and industrial use of the Joule expansion in the early race for the condensation of the gases previously considered permanent.

1 UVOD

Pred dvema stoletjema je v Sankt Peterburgu umrl Slovenec Gabrijel Gruber (1840–1805), ki se je uvrstil med najpomembnejše ljubljanske profesorje matematičnih ved, arhitekta in inženirje. Skupaj z mlajšim polbratom Tobijo sta pisala o številnih panogah naravoslovnih znanosti in pri tem predvsem opazovala in eksperimentirala. Manj znano je, da sta se ukvarjala tudi z vakuumsko tehniko ob raziskavah delovanja črpalk.

2 GRUBER O TOPLOTNIH POJAVIH V RAZREDČENEM ZRAKU (1788, 1791)

Gruber je prvi na svetu v laboratoriju raziskoval totalni odboj na meji med segretim in hladnim zrakom. Poskusi so bili povezani z zmanjšanjem gostote segretega zraka; zato je raziskal še pojave v razredčenem zraku. V Pragi in v Leipzigu je objavil dve razpravi o ohlajanju pri širjenju plina v območje z nižjim tlakom.

Leta 1788 se je Gruber skliceval na barometrične meritve svojega prijatelja, profesorja dr. Gerstnerja.¹ Ta je z barometrom določal višino vrhov v Sudetih. Svoje meritve je opravil v dveh zaporednih zimah. S tehtanjem zraka pri različnih tlakih je skušal dokazati, da v ozračju ne velja logaritmčno spreminjanje gostote z višino² po Laplaceovi barometrični enačbi, objavljeni pozneje leta 1796. Gerstner se je skliceval na meritve Pascala,³ Bouguerja,⁴ Guerickeja, Mariotta⁵ in profesorja matematike, državnega svetnika Kästnerja.⁶ Leta 1866 je celovški profesor fizike Robida⁷ objavil nekoliko spremenjeno barometrično enačbo.

Preglednica 1: Gruberjeve reference pri raziskovanju toplotnih pojavov pri podtlaku

Leto in stran	Oseba	Naslov dela ⁸	Leto natisa
1791/189	Franklin ⁹	1ster Brief über die Erkaltung	(1758)
1788/139; 1791/194	Gerstner	Theorie des Barometerhöhen	(1791)
1791/190	Gruber	Versuche	1788
1791/191	Saussure ¹⁰	Gebirgsreisen, 3ten Theil	1784–1796
1791/188, 195, 197	Darwin ¹¹	(Frigoric Experiments)	(1791)
1791/192	Gruber	Ueber die Bestandtheile	1790
1791/190, 194, 195	Gruber	Beobachtungen	1791

Gerstner je končal filozofijo na jezuitskem kolegiju v Chomutovu, nato pa je študiral matematiko in astronomijo v Pragi. Raziskoval je v praški zvezdarni in poučeval matematične predmete. Utemeljil je tehniške visoke šole v nemškem jezikovnem prostoru z ustanovitvijo politehniške šole v Pragi leta 1806; kot njen direktor se je zgledoval po pariški École polytechnique.¹² Izkazal se je kot znanstveni sodelavec pri gradnji prekopa Vltava-Donava; zato so ga leta 1811 postavili za višjega direktorja vodnih gradenj na Češkem. Med pripravami za konstrukcijo dragega prekopa med Vltavo in Donavo pri Dunaju je projekt

¹ Franz Joseph vitez Gerstner (* 1756; † 1832)

² Gruber, 1788, 139; Gruber, 1791, 194

³ Gerstner, 1791, 273

⁴ Pierre Bouguer (* 1698 Bretagna; SJ; † 1758 (Gerstner, 1791, 274))

⁵ Gerstner, 1791, 275

⁶ Gerstner, 1791, 277

⁷ Karel Robida (* 1804; † 1877)

⁸ V oklepajih so podatki, ki jih Gruber ni navedel

⁹ Benjamin Franklin (* 1706; † 1790)

¹⁰ Horace Bénédict de Saussure (* 1740; † 1799)

¹¹ Erasmus Darwin (* 1731; † 1802)

¹² Rosner, 2002, 115

nadomestil s cenejšo železnico na konjski in pozneje parni pogon. Skupaj s sinom¹³ sta spodbudila gradnjo prve železnice na konjski pogon v monarhiji med Budweisom (České Budejovice) in Mauthausenom; pozneje leta 1822 je tračnice postavil do Gmunden in Linza. To je bila prva železnica na evropski celini. Pozneje je njun program med letoma 1829 in 1836 dopolnil Riepl.¹⁴ Gerstner je 14. 9. 1784 vstopil v ložo Zur Wohlthätigkeit, bil pa je tudi dopisni član lože Zur Eintracht. Jurij Vega ga je citiral kot sodelavca znanstvenika, seveda pa tudi kot brata prostozidarja.

Gruber je skupaj z Gerstnerjem domneval, da na višino živega srebra v barometru močno vpliva izparevanje vode v izpraznjenem prostoru. Verjel je v teorijo kalorika, ki prosto prehaja skozi steklo barometra.¹⁵ Opisal je kristalizacijo in širjenje ledu pri ohlajanju ob zagotovitvi, da zrak ne vpliva na kristalizacijo.¹⁶ Podobno so ljubljanski sodelavci G. Gruberja zagotavljali, da sol ni nujna za tvorbo ledu. Seveda se je pozneje izkazalo, da zračni tlak in sol nižata temperaturo tališča ledu; to pa ni bilo v nasprotju z dejstvom, da lahko nesoljena voda zmrzne v praznem prostoru.

Adiabatne pojave realnih plinov je začel raziskovati Cullen¹⁷ ob preučevanju ohlajanja pri izparevanju. V vakuumski posodi je izmeril spremembo temperature za nekaj stopinj, ko je v posodo spuščal ali iz nje črpal zrak. Sprva je bil lekarnar in zdravnik, nato pa je postal profesor kemije in medicine na univerzi v Glasgou. To je bila zelo posrečena odločitev, saj je bil med Cullenovimi študenti pozneje sloviti Black,¹⁸ ki je doktoriral iz medicine leta 1754. Cullen je postal profesor medicine v Glasgou leta 1751 in takoj po poskusih z adiabatnimi pojavi prevzel katedro za kemijo v Edinburghu leta 1756. Leta 1766 je presedlal na katedro za medicino, obenem pa je do leta 1773 poučeval še fiziko. Slovel je kot neprekosljiv učitelj in je predaval skoraj do smrti.

Kmalu za Cullenom je Arnold¹⁹ dopolnil njegovo raziskovanje adiabatnih pojavov v vakuumski posodi. Razpravo je objavil v disertaciji za habilitacijo za profesorja fizike na univerzi v Erlangenu. Oba sta imela adiabatno ohlajanje za posebno posledico izparevanja vode. Arnold je pripisal adiabatno segrevanje trenju med tokom zraka in termometrom. Lambert²⁰ si

je že leta 1761 ogledal Arnoldov poskus. Cullenove in Arnoldove rezultate je pojasnil s spremembami gostote delcev ognja v vakuumski posodi.²¹

Jasno razliko med švicarsko-nemškimi in škotskimi raziskovanji kaže Škot William Cleghorn, ki je leta 1779 adiabatne pojave povezal s snovno teorijo toplote. Z enakimi domnevami je pojasnjeval tako ohlajanje kot segrevanje. Prvi je poudaril, da spremembo temperature povzroča le zgoščevanje oziroma redčenje plina. Cleghorn je leta 1745 prevzel katedro za moralno filozofijo na univerzi v Edinburghu, potem ko je njegova stranka spodnesla podpornike tekmeča slovitega filozofa Huma.²² Večina raziskovalcev ni upoštevala Cleghornovih dognanj. Med redkimi izjemami je bila posmrtna izdaja Blackovih edinburških predavanj; seveda pa je Black doktoriral že po Cleghornovi smrti.²³

Lambertovo razlago je leta 1783 sprejel Saussure; le-tega pa je bral Gruber. 1. 1. 1791 je Gruber raziskal pojav, ki so ga opazili leta 1758 na ventilu rudniške črpalke v Schemnitzu (Banská Štiavnica) na Slovaškem. Gotovo mu je prišla prav lastna izkušnja, saj je Gabrijel Gruber leta 1770 obnavljal hidravlično črpalko ob Savi pri Ljubljani.

Črpalko v Schemnitzu je 23. 3. 1753 sestavil J. K. Hell,²⁴ starejši brat Maksimilijana in Ignaca Cornela Hella. Delovala je brez pogonskega motorja, saj jo je poganjala razlika hidrostatskega tlaka. Pri računih je J. K. Hellu pomagal brat Maksimilijan, ki je v tem času poučeval nedaleč stran v Banski Bistrici. Hellova črpalka je bila zelo znana in so jo skoraj stoletje pozneje uporabili za črpanje nafte v Pennsylvaniji.

Ko je stisnjen zrak iz črpalke v Schemnitzu puhtel skozi ventil, se je na ventilu nabiral sneg. V črpalki Hellovega tipa na vodni stolp, visok nad 40 metrov, je zrak pod visokim tlakom med širjenjem v ozračje naložil trden led na vsak objekt ob poti. Pojav sta med prvimi opisala Wolf in Jars.²⁵ Jars je bil sin direktorja rudnikov v krajih Ghessy in Sain-Bel iz Lyona. Med letoma 1757 in 1759 je skupaj s starejšim Guillot-Duhamelom²⁶ potoval po Saški, Avstriji, Češki, Tirolski, Koroški, Štajerski, Schemnitzu in drugih ogrskih krajih. Po vrnitvi s tega prvega potovanja po Evropi je bil 10. 1. 1761 izbran za dopisnega člana

¹³ Franz Anton Gerstner (František, * 1796; † 1840)

¹⁴ Franz Laurenz Riepl (* 1790; † 1857 Gradec)

¹⁵ Gruber, 1788, 148

¹⁶ Gruber, 1788, 150

¹⁷ William Cullen (* 15. 4. 1710 Hamilton; † 5. 2. 1790 Edinburgh)

¹⁸ Joseph Black (* 1728; † 1799)

¹⁹ Johann Christian Arnold (* 3. 2. 1724 Weissenfels; † 9. 7. 1765 Erlangen)

²⁰ Johann Heinrich Lambert (* 1727; † 1777)

²¹ Kuhn, 1958, 133–134; Fox, 1971, 47

²² David Hume (* 1711; † 1776)

²³ Fox, 1971, 47, 335

²⁴ Joseph Karl Hell (* 1713; † 1789)

²⁵ Gabriel Jars (* 1732; † 1769)

²⁶ Jean Pierre François Guillot-Duhamel (* 31. 8. 1730 Nicorps pri Coutances; † 19. 2. 1816 Pariz)



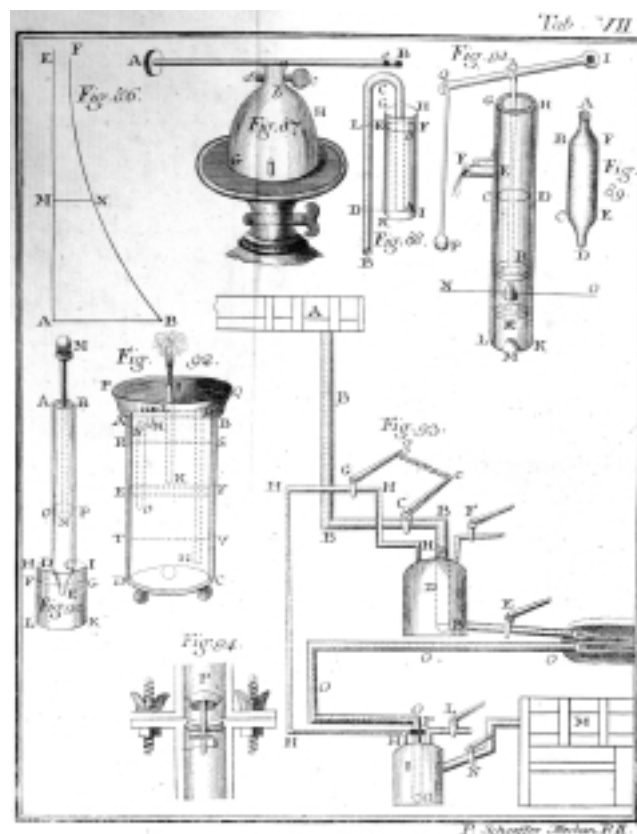
Slika 1: Naslovnica Scherfferejevega učbenika mehanike iz leta 1773

pariške Akademije, 19. 5. 1765 pa za rednega člana v tekmi s prvim kandidatom Lavoisierjem.

Hellovo črpalko je najprej uporabil še Gruberjev profesor fizike v Gradcu Poda in predložil izboljšave. Born je objavil oceno Podovega opisa. Že po 20 s do 30 s se je na koncu cevi nabiral led brez fizikalnega vzroka,²⁷ ki bi si ga tedanji opazovalci znali razložiti. Hellovo črpalko iz leta 1753 je leta 1773 opisal in narisal Gruberjev dunajski učitelj matematike Scherffer na koncu svojega učbenika hidrodinamike za študente jezuitskega filozofskega trojčka tik pred prepovedjo reda. Vendar ga ni zanimalo nastajanje ledu, temveč mehansko delovanje črpalke. Najbolj posrečeni so se mu zdeli zaporni ventili, ki jih je zato posebej narisal.²⁸ Tako je Scherffer oba svoja dijaka, Gabrijela in Tobijo Gruberja, že med poukom na Dunaju seznanil s Hellovo iznajdbo, ki je imela med jezuiti še posebno težo zaradi visokega položaja izumiteljevega brata Maksimilijana Hella.

Erasmus Darwin (1731–1802), ded slovitnega Charlesa,²⁹ je leta 1773 in 1775 ponovil Cullenove, Arnoldove in druge poskuse. Leta 1784 je v pismu lončarju Wedgwoodu³⁰ poročal o poskusih, pri katerih zrak ob širjenju vedno jemlje toploto telesom v svoji okolici. Wedgwood je svojo lončarsko delavnico

razvijal z znanstvenimi dognanji in se povzpel do naslova kraljičinega lončarja; leta 1783 je postal član kraljeve družbe v Londonu. Skupaj z Wattom, dr. Williamom Smallom, Darwinom, Wattovim asistentom Murdockom³¹ in Priestleyjem je bil član Mesečeve družbe v Birminghamu. Sestajali so se ob polni Luni, da bi se po neosvetljenih cestah laže vračali domov, vse do nemirov, med katerimi je bila leta 1791 požgana Priestleyjeva hiša.³² Darwin in De Luc sta bila edina raziskovalca, ki sta pred 19. stoletjem spoznala, da adiabatne pojave povzroča stiskanje zraka in ne polnjenje vakuuma. Zato niti nista bila posebej zagreta za poskuse v vakuumu. De Luc je kritiziral Irvinovo in Crawfordovo teorijo. Čeprav po rodu Švicar, je De Luc veliko potoval in se po naselitvi v Angliji oddaljil od švicarsko-nemškega opisa adiabatnih pojavov, ki je bil v nasprotju z britanskim. Podobno kot Leslie³³ in John Murray³⁴ z



Slika 2: Hellova (1753) črpalka (Scherffer, 1773, fig. 93 (Tab. VII)) s povečano skico zaklopke (Scherffer, 1773, fig. 94 (Tab. VII)). Vakuumska posoda GH pod cevjo AB s svinčeno kroglico e, v kateri opazujemo zmrzovanje pare po odprtju zaklopke cd (Scherffer, 1773, 120, fig. 87 (Tab. VII); Scherffer, 1769, 432–433, fig. AA in BB (Tab. XI))

²⁷ Born, 1771, 59

²⁸ Scherffer, 1773, 123–124, fig. 93, 94

²⁹ Charles Darwin (* 1809; † 1882)

³⁰ Josiah Wedgwood (* 12. 7. 1730 Burslem; † 3. 1. 1795 Etruria)

³¹ William Murdock (Murdoch, * 1754 Bellow Mill; † 1839 Soho)

³² Priestley, Autobiography 1966, 375; Fox, 1971, 57, 58, 79–80; Schiffer, 2003, 72

univerze v Edinburghu, tudi De Luc ni razlikoval med specifičnima toplotama pri konstantni prostornini in pri konstantnem tlaku.³⁵ Leslie je leta 1819 ločil tri načine prehajanja toplote: sevanje, konvekcijo (mešanje) in prevajanje.

Leta 1784 je Darwin skupaj s Foxom³⁶ raziskoval hlajenje ob nenadni izpustitvi stisnjenega zraka iz posode, ki je povzročala zmrzovanje vodne pare iz zraka v Schemnitzu. 13. 12. 1787 je pripomnil k razpravi, prebrani pred Royal Society, da bi s takšnim postopkom lahko zamrznili celo živo srebro. Razmišljal je o mrazu v višjih legah ozračja, kjer se pri nižjem tlaku zrak razširi in ohladi. Poznanje adiabatnih sprememb je pravilno uporabil v meteorologiji, vendar njegove ideje niso imele velikega odmeva. Razmišljal je o raketi na kisikovo in vodikovo gorivo, o parnih turbinah, teleskopu z več zrcali in kočiji na parni pogon.³⁷

Gruber in profesor kemije na medicinski fakulteti univerze v Halleju, Gren,³⁸ sta kritizirala Darwina. Darwinove ideje je sprejel Škot Hutton,³⁹ ki ga je Darwin leta 1774 vpeljal v Mesečevo družbo v Birminghamu. Zagovarjal jih je še Cavallo,⁴⁰ ki je leta 1782 zaslovel s preizkušanjem papirnatih balonov.⁴¹ Bil je član kraljeve akademije v Neaplju, leta 1803 pa se je naselil v Londonu. Več Cavallovih del je Gruber lahko našel v Zoisovi ljubljanski knjižnici.

Gruber je kritiziral Darwinove domneve, saj se mu niso zdele dovolj podprte s poskusi. Sprejel je Franklinovo idejo o električni naravi prevajanja toplote. Franklinova pisma je citiral z nemškim naslovom.⁴² Bržkone jih je bral v nemškem prevodu, ki so ga ljubljanski jezuiti nabavili leta 1761, tri leta po natisu. Ž. Zois je imel v svoji knjižnici francoski prevod Franklinovih del, v katerem je prevajalec kritiziral Franklinovo teorijo.

Franklinovo teorijo je s poskusi podprl Saussure. Saussurove barometre posebne izdelave so prav v tem času nabavili na liceju v Ljubljani. Med letoma 1762 in 1784 je bil Saussure profesor filozofije na akademiji v Ženevi. Med letoma 1758 in 1779 je vneto raziskoval geologijo in meteorologijo alpskih ledenikov. Prvi se je povzpel na vrh Mont Blanca leta 1787. Njegov sin, Nicolas Théodore de Saussure (1767–1845), je pojasnil fotosintezo, ki jo je leta 1779

Bemerkungen über H. Erasmus Darwins Folgerungen aus Versuchen auf die Erzeugung der Kälte durch die mechanische Ausdehnung der Luft u. s. w. Journal der Physik 1 Heft S. 73.

v o n

Herrn Abbé Gruber in Prag.

Darwins Schluss (S. 77. §. 5.) „dass (zufolge den Versuchen mit der Luftpumpe) die Luft in allen Umständen, wo sie mechanisch ausgedehnt wird, die Fähig-

Slika 3: Naslovna stran Gruberjeve kritike Darwina iz leta 1791

odkril Nizozemec Jan Ingenhousz (1730–1799) na Dunaju, tik pred vrnitvijo v London. Gruber je Saussurova popotovanja navedel z nemškim naslovom, saj je bral njegovo delo v prevodu, ki je izhajal med letoma 1784 in 1796. Saussure je objavljaj meritve s posebnim higrometrom na las, izoliranim pod zvonom. Določal je kvaliteto zraka z evdiometrom na dušikov oksid (NO), ki so ga tiste čase imeli za prav tako pomembno eksperimentalno napravo kot termometer ali barometer. Podobno kot Volta je imel izparevanje za vir elektrike v ozračju.⁴³

Gruber se ni strinjal z Darwinom, da mehansko raztezanje jemlje toploto telesom. Menil je, da redčenje tekočega kalorika samo zase vpliva na telesa v bližini. Po Gruberju gostejši zrak ne oddaja toplote okolici. Pri računih je uporabil svoje tri leta starejše meritve odvisnosti vrelišča vode od zunanjega tlaka.⁴⁴ Pri raziskovanju razmerij med prostorninami vodne pare in zraka se je skliceval na svojo razpravo iz leta 1790, v kateri je naelektrene oblake opisal kot toplotne izolatorje.⁴⁵ Z domnevo o mrzlih višjih delih ozračja je pojasnil nastanek toče. Pravilno je ugotavljal, da je v ozračju podobno plimovanje kot v oceanih.

Darwin je domneval, da raven živega srebra v barometru določa tlak spodnjih elastičnih plasti zraka. Na tlak vpliva še dež, ki med padanjem spremeni količino kisline (CO₂) v ozračju in z njo gostoto zraka. Gruber se je pri vzrokih za spreminjanje višine živega srebra v barometru ob deževju skliceval na svojo

³³ Sir John Leslie (* 1766; † 1832)

³⁴ John Murray (* 1778 Edinburgh; † 22. 7. 1820 Edinburgh)

³⁵ Fox, 1971, 48–49, 52–53, 158

³⁶ Verjetno Samuel Fox, mož Erasmusove sorodnice Anne Darwin in oče politika Williama Darwina Foxa

³⁷ Schiffer, 2003, 104

³⁸ Friedrich Albrecht Carl Gren (* 1760; † 1798)

³⁹ James Hutton (* 1726; † 1797)

⁴⁰ Italijan Tiberio Cavallo (* 1749; † 1809)

⁴¹ Fox, 1971, 57, 59, 337; Rosenberger, 1890, 74

⁴² Gruber, 1791, 189

⁴³ Gruber, 1791, 191; Rosenberger, 1890, 70, 523

⁴⁴ Gruber, 1791, 190

⁴⁵ Gruber, 1791, 192; Gruber, 1790, *Ueber die Bestandtheile*

potopisno razpravo, ki jo je dal "pravkar" natisniti v Dresdenu. Napisal jo je skupaj z Gerstnerjem in drugimi sodelavci pri znanstveni družbi v Pragi. Model ozračja je ponazoril z rezultati poskusov z zračno črpalko. Podobno zračno črpalko je G. Gruber pozneje junija 1799 razstavil v prostorih Akademije v Sankt Peterburgu in požel občudovanje ruskih dostojanstvenikov.

Kritiki Darwina se je v končni opombi k Gruberjevi razpravi pridružil še izdajatelj njegovega dela Gren, ki je pred tem v isti reviji natisnil prevod Darwinove razprave. Po Grenu izgube toplote ob redčenju zraka ni mogoče pojasniti z mehanskimi pojavi v zraku na Darwinov način. Gren se je strinjal z Gruberjem, da pojav povzroča toplotni fluid, kalorik.⁴⁶ Gren in Gruber sta bila tako zelo zaverovana v tedaj prevladujočo teorijo kalorika, medtem ko je bil Darwin bolj previden. Gren in Gruber sta verjela v dinamično teorijo Boškovića in Kanta in ne v atome. Gren je objavil priročnika fizike in kemije po idejah Immanuela Kanta.⁴⁷ Izdajal je revijo *Journal der Physik* med letoma 1790 in 1794, pozneje pa *Neues Journal der Physik* do leta 1798. To sta bili predhodnici *Annalen der Physik*, vodilne nemške fizikalne revije devetnajstega stoletja. Gren je menil, da je novo Lavoisierjevo kemijo mogoče združiti s starejšim Stahlovim flogistonom; zato ga je kritiziral nasprotnik flogistona, Nemeec švicarskega rodu Girtanner.⁴⁸

Z adiabatnimi pojavi so konec 18. stoletja pojasnjevali predvsem meteorološke pojave. V francoskem jeziku so objavljali malo poročil. Chaptal⁴⁹ je leta 1790 poročal o Cullenovem raziskovanju zračne črpalke, vendar je pojav pomotoma pripisal izparevanju.⁵⁰ Švicar Pictet,⁵¹ znan po raziskovanju odboja infrardečih žarkov, je leta 1792 raziskal adiabatne pojave ob nastajanju megle pri antičnem Heronovem reakcijskem gorilniku, ki so ga nabavili tudi ljubljanski jezuiti leta 1755. Pictet je po teoriji kalorika menil, da se toplota izloči iz plina kot voda iz gobe. Bil je Saussurejev učenec in prijatelj in je po njem podedoval katedro za filozofijo na univerzi v Genevi.⁵² Pictet je bil bližnji prijatelj grofa Rumforda,⁵³ podobno kot naš Jurij Vega. Chaptal je bil sin apotekarja, in

sprva zdravnik ter profesor kemije v Montpellierju; med letoma 1800 in 1804 je kot Napoleonov notranji minister krojil novo evropsko politiko skupaj z Gabrijelom Gruberjem.

Delamétherie je prevzel urejanje revije *Journal de physique*, ki jo je Abbé Rozier⁵⁴ ustanovil leta 1772. V njej je Delamétherie objavil Pictetove ideje, vendar je napačno razumel ugotovitev, da je mogoče ohlajanje stopnjevati z dodajanjem majhnih količin vode v vakuumsko posodo. Delamétherie je imel adiabatno ohlajanje za pojav, podoben izparevanju etra, podobno kot Chaptal; ni pa upošteval Pictetovih domnev. Delamétherie je bil iz pomembne francoske rodovine v La Clayette, leta 1800 pa je prevzel katedro za naravoslovje na Francoskem kolegiju v Parizu.

Delamétherijevo napako je popravil rudarski inšpektor Arsène Nicolas Baillet, ki je poučeval na rudarski šoli v Parizu. V dveh vzporednih poročilih je dojel pomen Pictetovega odkritja in ga povezal z opisi rudniške črpalke v Schemnitzu. Sprejel je domnevo Crawforda⁵⁵ o naraščanju kapacitete plina z zmanjševanjem njegove gostote.

Mladi nemški poet in novelist Arnim⁵⁶ je kot študent matematike v Göttingenu z Nemcem lastno natančnostjo povzel raziskave svojih predhodnikov o širjenju plinov v vakuumu. Nekdanji duhovnik in Jakobinec Jacques Michel Coupé je z adiabatnimi pojavi skušal pojasniti nedavne nenadne večdnevne pojave mraza in vročine v Franciji, podobno kot pred njim Darwin. Mollet⁵⁷ iz Aixa, profesor fizike na centralnih šolah, poznejši univerzi v Lyonu, je med redkimi citiral Coupéjeva raziskovanja. Francozi se niso v večji meri zanimali za adiabatne pojave, dokler jih ni Laplace in za njim Biot uporabil za pojasnitev pomembnega fizikalnega problema računanja hitrosti zvoka v zraku leta 1802.⁵⁸

Dalton⁵⁹ je z natančnimi poskusi ponovno predstavil celotni Pictetov problem. Dvig temperature pri širjenju v praznem prostoru je po principih glasgowskega profesorja Irvina,⁶⁰ dopolnjenimi s teorijo kalorika, pojasnil z večjo specifično toploto vakuuma od specifične toplote enake prostornine zraka. Domneva je bila ovržena z meritvami Delarochea⁶¹ in

⁴⁶ Gruber, 1791, 197

⁴⁷ Solovjev, 1983, 399; Lind, 1992, 318, 364–365, 375

⁴⁸ Christoph Girtanner (* 1760; † 1800 (Paušek-Baždar, 1994, 26))

⁴⁹ Jean Antoine Claude Chaptal grof de Chanteloup (* 4. 6. 1756 Nogaret; † 30. 7. 1832 Pariz)

⁵⁰ Fox, 1971, 49, 79

⁵¹ Marc Auguste Pictet (* 1752; † 1825)

⁵² Fox, 1971, 51

⁵³ Benjamin Thomson grof Rumford (* 1758; † 1814)

⁵⁴ Abbé François Rozier (* 24. 1. 1734 Lyon; † 29. 9. 1793 Lyon)

⁵⁵ Adair Crawford (1749; † 1795)

⁵⁶ Ludwig Achim von Arnim (1781; † 1831)

⁵⁷ Joseph Mollet (1756; † 1829)

⁵⁸ Fox, 1971, 52, 79–81

⁵⁹ John Dalton (1766; † 1844)

⁶⁰ William Irvin (1743; † 1787)

⁶¹ François Delaroche (1775; † 1815)

Bérarda⁶² leta 1812, ki jih je nagradila pariška akademija.⁶³

3 SPECIFIČNA TOPLOTA PLINOV V TEORIJI KALORIKA

Specifične toplote je težje meriti pri plinih kot pri kapljevinah in trdninah. Prve pomembnejše meritve je objavil Crawford leta 1779 in 1783. Eno medeninasto posodo je izčrpal, v drugi enaki pa je pustil zrak. Posodi je segreval in potapljal v enaka kalorimetra. Meril je naraščanje temperature kalorimetra in tako določil specifično toploto zraka pri konstantni prostornini. Rezultat je bil le za 3 % višji od sodobnega. Vendar je imela medeninasta posoda veliko večjo maso od merjenega plina, zato natančnost meritve ni bila visoka.⁶⁴ Crawfordovih meritev tako niso jemali resno, vse dokler jih ni leta 1808 in 1842 analiziral Dalton. Dalton je Irvinovo teorijo o sorazmernosti med specifično toploto v telesu uskladi s svojo teorijo kalorika, ki je bila sicer tuja tako Irvinu kot Crawfordu.⁶⁵ Crawford je menil, da njegove meritve potrjujejo Irvinovo teorijo.

Ledni kalorimeter sta sestavila Lavoisier⁶⁶ in Laplace pozimi 1782/83 in ga opremila z navodili za določanje specifične toplote plinov. Njuna meritve specifične toplote pri konstantnem tlaku presega sodobno vrednost za 36 %.⁶⁷

Crawford, Lavoisier in Laplace ob koncu osemnajstega stoletja niso razlikovali specifične toplote pri

konstantnem tlaku od tiste pri konstantni prostornini. V zadnjih letih prvega cesarstva pa so francoski raziskovalci razliko že poznali. Zanimal jih je predvsem vpliv specifičnih toplot na hitrost zvoka. Od tod nagradna naloga francoskega nacionalnega instituta, ki je januarja 1811 obljubljal 3000 frankov za: "Določitev specifičnih toplot plinov, posebno kisika, dušika in nekaterih sestavljenih plinov ter primerjava s specifično toploto vode (...)"

Nagrado naj bi podelili leta 1813. Predloženi sta bili dve pomembni razpravi. Clément⁶⁸ in njegov bratranec Désormes⁶⁹ nista bila nagrajena, češ da dobljenih rezultatov nista primerjala s specifično toploto vode. V razpravi, objavljeni šele leta 1819, sta se pritoževala kot žrtvi določene znanstvene politike. Vendar sta imela tovarno v Verberieju in predavateljski službi v Parizu, tako da jima nepravilni rojaki vendarle niso mogli do živenga.

V resnici so njune meritve nasprotovale temeljnemu principom Gay-Lussacovega⁷⁰ dela zadnjih let; to pa seveda ni moglo ostati brez posledic. Namesto domnev Laplaceovega kroga sta zagovarjala irvinistično teorijo Daltona in z njo nasprotovala zmagovitima tekmečema Delarochu⁷¹ in Bérardu.⁷² Merila sta tako, da sta zaprla posodo, polno zraka, povezano z vodnim manometrom in vakuumsko črpalko. Tlak v posodi sta znižala za približno centimeter živosrebrnega stolpa, torej na 0,987 Pa. Ventil sta za kratek čas odprla, da sta se zunanji in notranji tlak izravnala. Nato sta ventil zaprla. Zaprti plin je izgubljal toploto. Z manometrom

Preglednica 2: Pomembnejše zgodnje meritve specifičnih toplot v kcal/(kg K)

Avtorji	Leto		Merilna naprava	Merjena specifična toplota	Merjeni plini	Rezultati za zrak	Uporaba v teoriji
	meritve	objave					
Crawford		1779, 1788	zaprte posode namaka v kalorimetru	<i>c</i>	Zrak	0,179	Dalton 1808
Lavoisier in Laplace		1783	ledni kalorimeter	<i>C</i>	Zrak	0,33	
Dalton		1808, 1842	enako kot Crawford				
Delaroche in Bérard	1812	1813	pretočni kalorimeter	<i>C</i>	Razni	0,267	Laplace 1816 <i>C/c</i> = 1,5
Clément in Desormes	1812	1819	adiabatno raztezanje	<i>C</i> in <i>c</i>	Razni		Poisson 1823
Gay-Lussac in Welter		1822	neobjavljeno	<i>C/c</i>	Zrak	1,3748	Laplace 1823
Regnault		1853, 1862	pretočni kalorimeter	<i>C</i>	Razni	0,2377	Clausius 1862
Sodobni rezultati						<i>C</i> = 0,2420 <i>c</i> = 0,173	

⁶² Jacques Etienne Bérard (1789; † 1869)

⁶³ Fox, 1968, 191, 196; Kuhn, 1958, 134–135

⁶⁴ Mach 1919, 195 in Finn 1964, 11

⁶⁵ Fox 1968, 192, 196–197

⁶⁶ Antoine Laurent Lavoisier (* 1743; † 1794)

⁶⁷ Fox, 1968, 201; Finn, 1964, 11; Lavoisier, Laplace, 1982, XVI, 39

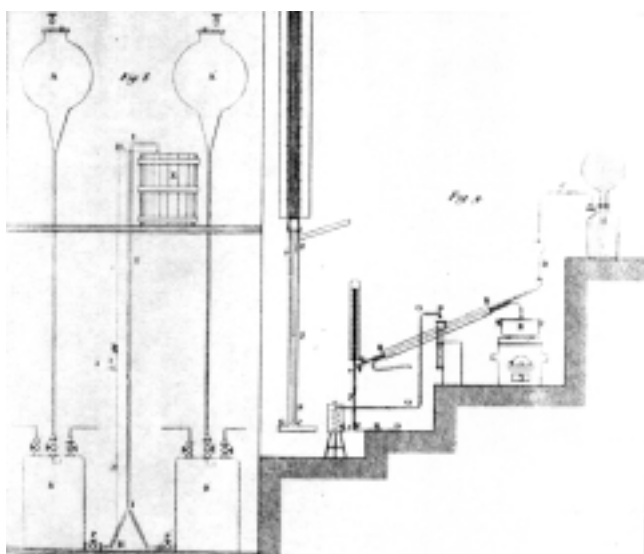
⁶⁸ Nicholas Clément (1778/79; † 1841 Pariz)

⁶⁹ Charles-Bernard Désormes (1777; † 1862)

⁷⁰ Joseph Louis Gay-Lussac (* 1778; † 1850)

⁷¹ Francois Delaroche (* 1775; † 1813 Pariz)

⁷² Fox, 1971, 138, 150. Jacques Étienne Bérard (* 12. 10. 1789 Montpellier; † 1869)



Slika 4: Merilna naprava Delarocha in Bérarda iz leta 1812 (Fox, 1971, 138–139, plošča 6)

sta merila padec tlaka zaprtega plina, ki je določal prirastek temperature med odpiranjem ventila. V drugem delu poskusa sta steklenico s plinom namočila v kalorimeter tako, da se je plin raztegnil proti vodnemu manometru. Raztezek je meril specifično toploto plina pri stalnem tlaku. Z malo spremenjenim postopkom sta lahko merila relativne specifične toplote pri treh različnih tlakih, nižjih od navadnega.

Iz prvega poskusa sta Clément in Désormes lahko izračunala specifično toploto pri konstantni prostornini. Če je T_2 zunanja temperatura, T_1 pa temperatura posode po zaprtju ventila in izenačenju tlaka z atmosferskim tlakom p_1 , velja:

$$T_1 = (C/c) T_2$$

Če z manometrom izmerimo končni tlak p_3 , velja po idealni plinski enačbi:

$$p_1 - p_3 = (R \rho/M)(T_1 - T_2)$$

$$C - c = R/M$$

$$c = (\rho T_2) (R/M)^2 / (p_1 - p_3)$$

Tako sta Clément in Désormes merila specifično toploto pri konstantni prostornini in pri konstantnem tlaku. Tudi v tem sta se razlikovala od Delarocha (1813), ki se mu Crawfordova specifična toplota pri konstantni prostornini ni zdela "specifična toplota v pomenu, kot jo (navadno) dajemo tej besedi, saj se tako zaprti plini ne morejo ne širiti, ne utekočiniti".⁷³ Pol stoletja pozneje je bil način popolnoma spremenjen, saj je imel Clausius⁷⁴ specifično toploto pri

⁷³ Finn, 1964, 12

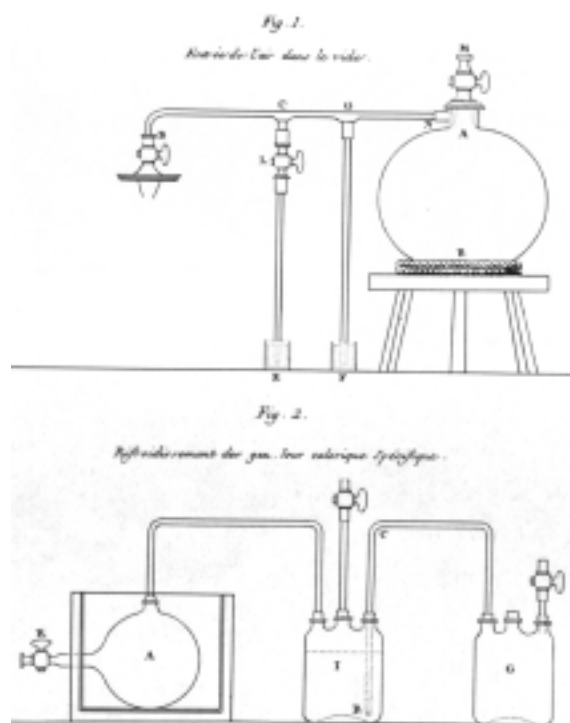
⁷⁴ Clausius 1862, ponatis 1864, 278

⁷⁵ Pierre Louis Dulong (* 1785; † 1838)

⁷⁶ Alexis Thérèse Petit (* 1791; † 1820)

⁷⁷ Daltonov zapis v dnevnik junija 1800; Fox, 1968, 191

⁷⁸ Henri Victor Regnault (* 1810; † 1878)



Slika 5: Vakuumska merilna naprava Clémenta in Désormesa iz leta 1812 (Fox, 1971, 142–143, plošča 7)

konstantni prostornini (c) za "wahre (Wärmecapacitat)".

Nagrado Instituta sta dobila Delaroché in Bérard za svoje meritve specifičnih toplot iz leta 1812, objavljene naslednje leto. Njuni rezultati so nasprotovali Irvinovi teoriji, podobno kot ugotovitve Dulonga⁷⁵ in Petita⁷⁶ o obratni sorazmernosti specifičnih toplot in atomskih mas kovin iz leta 1819. Podobno Delarochu in Bérardu sta tudi Dulong in Petit ugotavljala, da meritve ne potrjujejo sorazmernosti med spremembami specifičnih toplot in sprejemanjem ali oddajanjem toplote med kemičnimi reakcijami. Specifična toplota potem seveda ni sorazmerna vsebovani toploti, kot je napovedovala Irvinova teorija v Daltonovi inačici, ki je temeljila na kaloriku. Obe teoriji kalorika, Daltonova irvinistična in Delaroché-Bérardova, sta imeli tudi skupne točke. Obe sta napovedovali, da ima vakuum višjo specifično toploto od zraka enake prostornine. Delaroché in Bérard sta rezultate svojih meritev razložila tako, da z nižanjem tlaka narašča specifična toplota, saj kalorik lažje prodira v prazen prostor.⁷⁷

Trditve Delaroché in Bérarda so vse do meritev Regnaulta,⁷⁸ objavljenih leta 1853 in pozneje, opredeljevale razmišljanja o specifičnih toplotah plinov.

Napačno tolmačenje njihovih rezultatov je tako zapeljalo celo generacijo raziskovalcev.

Oglejmo si podrobneje meritev Delarocha in Bérarda. Sodobnega bralca velja opozoriti, da število objavljenih decimalnih mest v njihovih rezultatih močno presega natančnost njihovih meritev. To je bilo pač popolnoma v skladu s tedanjimi navadami v fiziki, danes pa se seveda sliši dokaj čudno.

V pretočnem kalorimetru Delarocha in Bérarda je po zaviti cevi pritekal konstantni masni tok plina s konstantnim tlakom in temperaturo T_1 v kalorimeter in je odtekal s temperaturo T_2 . Ob tem se je kalorimeter segrel s temperature T_3 na temperaturo T_4 . Velja:

$$m_g \cdot c_g \cdot (T_1 - T_2) = m_a \cdot c_a \cdot (T_4 - T_3)$$

Indeks g se nanaša na plin, indeks a pa vodo v kalorimetru.⁷⁹ Po tej enačbi so določali specifično toploto plina pri konstantnem tlaku (c_g).

Delarocha in Bérard sta raziskovala odvisnost specifične toplote od gostote plina. Poskus sta opravila tako, da je lahko zrak tekkel v kalorimeter pri dveh različnih tlakih. Prvi je meril 0,974 bar, drugi pa 1,322 bar. Objavila sta le dve meritvi; pri obeh je bila specifična toplota pri višjem tlaku večja v razmerju 1 : 1,2127 oziroma 1 : 1,2665. Ker sta si tlaka v razmerju 1 : 1,357, mora imeti plin manjšo specifično toploto pri višjem tlaku. Specifična toplota se je s povišanjem tlaka zmanjšala v razmerju 1 : 0,913.

Rezultat Delarocha in Bérarda se za manj kot 10 % razlikuje od sodobnih meritev. Danes na tako majhnem tlačnem intervalu pričakujemo komaj zaznavno zmanjšanje specifične toplote plina. Napaka ni bila velika, imela pa je usodne posledice. Rezultat Delarocha in Bérarda je bil namreč v skladu s pričakovanji tedanje teorije, po kateri stiskanje snovi ovira prodiranje kalorika v prostor med molekulami. Takšno teorijo je zagovarjal tudi vodilni francoski raziskovalec Laplace, ki je leta 1816 napačne rezultate Delarocha in Bérarda uporabil v svoji teoriji hitrosti zvoka. Laplaceove teorije so bile nadvse vplivne in so po njegovih napovedih radi prikrojevali celo rezultate meritev.

Nagrada pariškega Instituta je pomenila tako pomembno odlikovanje, da meritev Delarocha in Bérarda več kot tri desetletja niso resno preverjali, čeprav so druge teorije in poskusi ponujali popolnoma nasprotno sklepe o naravi specifičnih toplot plinov. Rezultatom Delarocha in Bérarda je nasprotovala teorija hitrosti zvoka Poissona⁸⁰ iz leta 1808 in meritve razmerja med specifičnima toplotama Gay-Lussaca in

Welterja. Ta⁸¹ nista objavila podrobnosti o svojih meritvah iz leta 1822, bržkone pa sta merila podobno kot Clément in Desormes. Njune rezultate je uporabil Laplace leta 1823 v svoji novi teoriji zvoka.

Rezultati Delarocha in Bérarda so se ohranili celo nekoliko dlje kot teorija kalorika, ki ni preživela srede 19. stoletja. Bili so osnova za mnoga teoretična razmišljanja. Še leta 1816 je bil Biot v Parizu prepričan, da so dotedanje meritve premalo natančne za postavitev prepričljive teorije o razmerju med specifičnimi toplotami plinaste spojine in njenih komponent ("Dei gaz componenti e gaz composto").⁸² Leta 1816 in 1817 je torinski profesor Avogadro⁸³ v Milanu objavil prav takšno teorijo. Analiziral je meritve specifičnih toplot različnih plinov, ki sta jih poleg opisane meritve objavila Delarocha in Bérard.

Kljub velikim odmikom v nekaterih primerih je Avogadro⁸⁴ verjel v veljavnost enačbe:

$$c^2 = \sum p_i \cdot c_i^2$$

kjer bi Avogadrov simbol c , uporabljen za "calore specifico riferito al volume" danes takole zapisali:

$$c = c_p \cdot \rho / (c_p(\text{zrak}) \cdot \rho(\text{zrak}))$$

Količine z indeksom "i" se nanašajo na komponente spojine, uteži p_i pa so relativni prostorninski deleži oziroma relativno število molekul posameznih elementov. Tako bi za ogljikov monoksid CO, ki s kisikom O₂ tvori ogljikov dioksid CO₂, veljalo:

$$(c \cdot \rho(\text{CO}))^2 + (1/2)(c \cdot \rho(\text{O}_2))^2 = (c \cdot \rho(\text{CO}_2))^2$$

Podobno enačbo je Dulong zapisal še leta 1830.⁸⁵ Sodobne meritve kažejo, da je pri ogljikovem dioksidu vsota na levi za 20 % manjša od desne strani enačbe. Z Avogadrovo enačbo za specifično toploto ogljikovega dioksida je dobil naslednje rezultate:

$$(cd(\text{CO}))^2 + (1/2)(cd(\text{O}))^2 = 1,3 \cdot 10^6 \text{ (J/(K}^3 \text{ m}^2 \text{))}$$

$$(cd(\text{CO}_2))^2 = 1,6 \cdot 10^6 \text{ (J/(K}^3 \text{ m}^2))$$

Še zanimivejše je bilo Avogadrovo pisanje o afiniteti za kalorik ("affinita per calorico", a) pri plinih:

$$a = (c^2/d)$$

kjer je:

$$d = \rho/\rho(\text{zrak})$$

Iz zapisanih Avogadrovih enačb sledi, da je afiniteta za kalorik pri spojini kar enaka vsoti afinitet njenih sestavin.⁸⁶

⁷⁹ Mach, 1919, 196

⁸⁰ Denis Poisson (* 1781; † 1840)

⁸¹ Jean Joseph Welter (* 1763; † 1852)

⁸² Avogadro 1816/17, ponatis 1911, 106

⁸³ Amedeo Avogadro (* 1776; † 1856)

⁸⁴ Avogadro 1816/17, ponatis 1911, 103

⁸⁵ Avogadro, 1911, CXV

⁸⁶ Avogadro 1816/17, ponatis 1911, 111

$$a_i = \sum a_i \cdot v_i$$

v_i so masni deleži elementov v spojini. Podobno enačbo uporabljamo še danes, le Avogadrovo afiniteto za kalorik "a" je treba nadomestiti s specifično toploto.

Avogadro je zapisal enačbo, ki povezuje fizikalne in kemične lastnosti plinov:

$$c = (a \cdot d)^{1/2} = K \cdot (m \cdot a)^{1/2}$$

m je masa molekule, K pa konstanta. Enačbo je ob znani Avogadrovi hipotezi iz leta 1811 mogoče izpeljati iz zgornjih trditev. Avogadro leta 1816/17 ni obravnaval specifične toplote pri konstantni prostornini. Te sicer še niso znali neposredno meriti, vendar bi jo lahko izračunal iz hitrosti zvoka po teoriji Poissona in Laplacea. Vendar je uporabne meritve za enoatomne pline objavil šele Dulong; Avogadro jih je uporabil v tretjem delu svojega najobsežnejšega spisa *Fisica dei corpi imponderabili* leta 1838.⁸⁷

Celo sloviti Carnot⁸⁸ je bil nekritičen do meritev Delarocha in Bérarda, čeprav je nanj vplival tudi njun nasprotnik Clément. Njuno napačno izmerjeno odvisnost specifične toplote zraka od tlaka je v svoji, pozneje sloviti knjigi iz leta 1824⁸⁹ razširil kar na celotno območje tlakov med 1/1024 in 1024 bar. Na tem intervalu tlakov naj bi se po Carnotu specifična toplota zraka zmanjšala kar za 11,5-krat! Tako visoke tlake je dosegal šele dunajski zdravnik Johann August Natterer (1821–1901) dvajset let po natisu Carnotove knjige! Med študijem medicine na Dunaju je Natterer že aprila 1844 napovedoval, da bo raziskal obnašanje plinov pri tlakih do 2000 bar. Novembra 1850 je Natterer opisal prve poskuse pri 1000 bar. O tolikšnih tlakih je tako Carnot leta 1824 razpravljajal četrto stoletja prezgodaj. Ob gmotni podpori dunajske Akademije in s sodelovanjem dopisnega člana Akademije (od 1. 2. 1848), zoologa in doktorja medicine Ludwiga Redtenbacherja, rojenega leta 1814 v Kirchhoffu, je Natterer že leta 1851 dosegel tlak 3600 bar. Tri leta pozneje je Natterer objavil natančne meritve petih različnih plinov pri tlakih do 2790 bar, ki jih je navajal tudi Andrews. Ludwig Redtenbacher je bil brat raziskovalcev "dynamid" Jacoba⁹⁰ in Josefa Redtenba-

cherja.⁹¹ Jacob je začel svoja raziskovanja kot asistent Arzbergerja, ki je raziskoval tekoče vode in ladje pri pouku mehanike in strojništva na dunajskem politehničnem inštitutu.⁹²

S splošnim priznanjem rezultatov meritev Delarocha in Bérarda so raziskovalci dali odločilen udarec Irvinovi teoriji. Dalton se je Irvinovi teoriji odrekel šele leta 1827, ko je sam ponovil poskuse Delarocha in Bérarda.⁹³ Obe nasprotujoči si teoriji sta ostali v območju domneve o ohranitvi kalorika. V zgodnji termodinamiki pa so raziskovalci končno zavrnili tudi kalorik sam.

Prve poskuse proti ohranitvi kalorika sta objavila že poznejši grof Rumford leta 1781 in 1798 in Davy.⁹⁴ Oba sta bila tesno povezana z začetki Royal Institution, kar je lahko vplivalo na soroden odklonilen odnos do kalorika pri obeh raziskovalcih. V obravnavanem času so za sodobni "idealni" plin uporabljali izraz "permanentni". Menili so namreč, da kisik, dušik, vodik in nekatere druge pline sploh ni mogoče utekočiniti. Prvi dvomi v poskuse Delarocha in Bérarda so se pojavili šele leta 1850, in to hkrati kar pri treh raziskovalcih: pri Joulu, Rankinu in Clausiusu. Joule⁹⁵ je že na začetku eksperimentalnega dela prišel na misel, da je toploto mogoče izraziti v enotah dela. Vendar njegovi poskusi sprva niso prepričali niti Williama Thomsona⁹⁶ in Helmholtza, čeravno sta se oba nagibala k sorodnim idejam.

Škot Rankine⁹⁷ si je na osnovi vrtnične teorije zgradbe molekul zamislil toploto kot gibanje delcev snovi. Joulove poskuse je kljub temu odklanjal in je mehanični ekvivalent toplote raje izračunal iz meritev specifične toplote zraka pri konstantnem tlaku. Uporabil je meritve Delarocha in Bérarda podobno kot Mayer⁹⁸ osem let pred njim. Rankinov račun specifične toplote zraka je bil v skladu z meritvami Regnaultove skupine, ki so bile objavljene tri leta pozneje.

Clausius je leta 1850 postavil teorijske ugotovitve pred eksperiment. Trdil je, da morata biti pri "permanentnem" plinu obe specifični toploti neodvisni od tlaka in temperature v nasprotju z meritvami Delarocha in Bérarda.

⁸⁷ Avogadro 1816/17, ponatis 1911, 118; Dulong, 1829, 113; Morselli, 1984, 314–315

⁸⁸ Sadi Carnot (* 1796; † 1832)

⁸⁹ Carnot, 1953, 63; Fox, 1971, 183–184

⁹⁰ Jacob Ferdinand Redtenbacher (* 1809; † 1863)

⁹¹ Natterer, Ann.Phys. (1844) 62: 134; Natterer, Wien.Ber. (1850) 5: 356; Natterer, Wien.Ber. (1851) 6: 568; Natterer, Wien.Ber. (1854) 12: 202; Natterer, Ann.Phys. (1855) 94: 436). Thomas Andrews (* 1813; † 1885), 1869 (ponatis 1889, 296)

⁹² Johann Arzberger (* 1778; † 1835 (Hantschk, 1988, 128))

⁹³ Fox 1968, str 191 in 196. Daltonov zapis iz junija leta 1800 (Fox, 1968, 191) opisuje inačico Irvinove teorije, po kateri naj bi imel vakuum večjo specifično toploto od zraka enake prostornine. Ta ugotovitev ni bila v nasprotju z domnevo Delarocha in Bérarda, po kateri z nižanjem zračnega tlaka narašča njegova specifična toplota.

⁹⁴ Humphry Davy (* 1778; † 1829)

⁹⁵ James Prescott Joule (* 1818; † 1889)

⁹⁶ William Thomson (* 1824; † 1907, od leta 1892 Lord Kelvin)

⁹⁷ William John Macquorn Rankine (* 1820; † 1872)

⁹⁸ Julius Robert Mayer (* 1814; † 1878)

Carnot je že leta 1824 vedel, da je razlika med specifičnima toplotama konstanta. Poisson, Gay-Lussac in Welter so dognali, da je konstantno tudi njuno razmerje. Clausius je v svoji teoriji le še povezal obe ugotovitvi.⁹⁹

Še zadnji dvom je izginil z meritvami Regnaultove pariške skupine, objavljenimi leta 1853. Uporabili so merilno metodo Delarocha in Bérarda iz leta 1812; toda rezultat je bil čisto drugačen. Specifična toplota zraka je ostala konstantna pri tlakih med 1 in 7,465 bar. Regnault je dokazoval, da se specifične toplote "permanentnih" plinov ne spreminjajo niti s temperaturo. Zato bi bilo v resnici zanimivo vedeti, kako bi Laplace in sodelavci raziskovali kalorik, če bi se kdo pol stoletja pred Regnaultom potrudil opraviti podobno skupino natančnih poskusov za določanje lastnosti plinov.¹⁰⁰

Po zelo odmevnih poskusih Regnaultove skupine se je pokazalo, da povečanje tlaka ni ovira za "prodiranje toplote v snov". K opuščanju teorije o kaloriku so prispevala še raziskovanja toplotnih žarkov.¹⁰¹ Zanje je bilo že po Herschelovih poskusih¹⁰² leta 1800 znano, da imajo lastnosti svetlobe.

Ko se je v zgodnjih dvajsetih letih 19. stoletja valovna teorija uveljavila v optiki, so jo mnogi poskušali razširiti na teorijo toplote.¹⁰³ Toploto so si zamišljali kot neke vrste gibanje, kar je bilo v drugi polovici 19. stoletja mogoče opreti že na zakon o ohranitvi energije. Ta zakon je sploh v nasprotju s teorijo o ohranitvi kalorika, saj napoveduje spreminjanje toplote v gibanje vidnih teles. Nova teorija toplote se je tako krepila, medtem ko ji je stara dajala prostor.

Teorijo toplote, ki je postopoma izrinila teorijo kalorika, imenujemo termodinamiko. Ime "Termodinamik" je prvi uporabil poznejši predsednik dunajske Akademije Baumgartner v knjigi iz leta 1837.¹⁰⁴ Novo ime je postalo kmalu znano tudi na naših tleh, saj so to Baumgartnerjevo knjigo uporabljali kot učbenik fizike na gimnazijah v Ljubljani in Celovcu v šestdesetih letih 19. stoletja. Pojem "thermodynamics" je W. Thomson sprejel leta 1851.

Valovno teorijo toplote imamo lahko, po analogiji z optiko, za prehod od teorije kalorika k sodobnejšim

teorijam. Sama ni ponujala prepričljivega modela sil in delcev snovi, s katerim bi lahko nadomestila kalorik. Zato se je postopoma uveljavila ideja o gibanju in trkanju delcev snovi.

Ideja nikakor ni bila nova. Daniel Bernoulli (1700–1782) je leta 1738 opisal teorijo o gibanju molekul snovi kot edino sprejemljivo teorijo toplote.¹⁰⁵ Raziskovalci kot Lavoisier in Laplace leta 1783¹⁰⁶ ter Lamé¹⁰⁷ v učbeniku iz leta 1836 so imeli ta opis za enakovreden teoriji o kaloriku.

Kinetična teorija v sodobnem pomenu je postala veljavna fizikalna teorija šele po razpravah Kröniga leta 1856 in Clausiusa leto pozneje. Prvi raziskovalci nove teorije so, vključno s Poljancem Šubicem,¹⁰⁸ raziskovali predvsem pline.

4 JOULE-THOMSONOVO OHLAJANJE

Hellove in Gruberjeve zgodnje poskuse so razvijali tako Britanci kot Francozi in Nemci. V Britaniji sta jih najprej dopolnila Cullen in Darwin, za njima pa Dalton, Joule, Thomson, Dewar¹⁰⁹ in končno Linde.¹¹⁰ V Franciji je o poskusu poročal Jars, nato pa sta razmišljanje kot kritiko Leslija nadaljevala Humboldt in Gay-Lussac ter končno Mach.

Štiri desetletja po Daltonu je njegovo raziskovanje adiabatnih pojavov dopolnil njegov učenec Joule, pivovarnar iz Manchestera. Do bankrota leta 1854 je bil tretja generacija pivovarnarjev, oče pa mu je ob tovarni dal postaviti laboratorij. Leta 1843 je začel raziskovati širjenje plina v zaprtem sistemu. Plin je iz zbiralnika pod pritiskom skozi ventil adiabatno odtekal v drugi izpraznjen zbiralnik. Joule je poskus opisal kot širjenje zraka v vakuum brez opravljenega dela in brez dovedene toplote. Notranja energija in temperatura ostaneta nespremenjeni.

Leta 1844 je Joule poznal Cullenovo, Darwinovo in Daltonovo delo, Gay-Lussacovi¹¹¹ poskusi v Bertholetovem laboratoriju Arcueil (1801) pa so mu ostali skriti in jih je zato ponovil.¹¹² Gay-Lussaca je k poskusom spodbudila Leslijeva napačna domneva, da imajo vsi plini enake toplotne kapacitete; bil je to pač čas, ko so posamezne pline komaj začeli ločevati med seboj. Gay-Lussac je uporabljal dve bronasti posodi s prostorninama po 12 L in z dvema odprtinama. Nje-

⁹⁹ Truesdell 1980, 274

¹⁰⁰ Fox, 1971, 298–299

¹⁰¹ Toplotne žarke imenujemo danes infrardeče valovanje

¹⁰² William Herschel (* 1738; † 1822)

¹⁰³ Brush 1976, 303

¹⁰⁴ Brush 1976, 322; Kangro 1976, 229

¹⁰⁵ Vdovičenko 1985, 256–257

¹⁰⁶ Lavoisier in Laplace 1783, 5–6

¹⁰⁷ Gabriel Lamé (* 1795; † 1870)

¹⁰⁸ Simon Šubic (* 1830; † 1903)

¹⁰⁹ James Dewar (* 1842; † 1923)

¹¹⁰ Karl Paul Gottfried von Linde (* 1842; † 1934)

¹¹¹ Louis Joseph Gay-Lussac (* 6. 12. 1778 St. Léonard v Limousin; † 9. 5. 1850 Pariz)

¹¹² Ames, 1898, V, 17

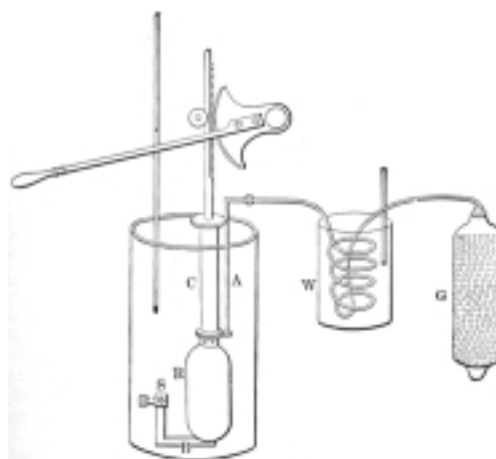
gov termometer je kazal do stotinke stopinje Celzija natančno; sprva je uporabljal termometer po idejah Rumforda in Leslija, pozneje pa je priredil sicer manj občutljivi termometer na alkohol. Ugotovil je, da se pri boljšem vakuumu osvobodi več toplote ob vdoru okoliškega plina. Zato je hotel najti zvezo med toploto, absorbirano v eni posodi, in toploto, osvobojeno v drugi posodi. Prav tako ga je zanimala odvisnost razlik temperatur od gostote zraka. Dokazal je, da se lažji vodik hitreje širi v vakuum od drugih plinov.¹¹³

Joule je svojemu učitelju Daltonu pripisal prve kvantitativne poskuse s širjenjem v vakuum; z njimi naj bi zanikal snovno naravo toplote.¹¹⁴ Leta 1853 sta s Thomsonom opazovala pronicanje zraka skozi svilo. Uporabljala sta kompresijsko črpalko z dvojnimi hodoma, polmerom valja 4,5 inča in delovno dolžino hoda 9 inčev. Ob šestdesetih polnih udarcih na minuto je črpalka lahko vsako minuto odstranila po 16000 kubičnih inčev zraka. Zaradi mehanskega bata so bile izgube zaradi puščanja seveda velike; zato nista nikoli črpala več kot s polovično močjo.¹¹⁵

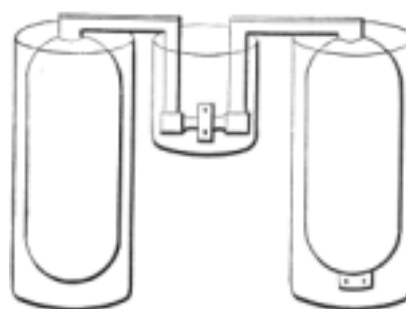
Pojav danes poznamo kot Joulovo ali prosto razpenjanje (ekspanzijo). K natančnejšim poskusom v odprtem sistemu je Joule leta 1852 pritegnil še Škota W. Thomsona; skupaj sta raziskala Joule-Thomsonovo ohlajanje. Vendar ga ni bilo mogoče pojasniti, dokler nista Irec Andrews in Nizozemec van der Waals¹¹⁶ objavila, da se pri širjenju plina opravlja delo proti privlačnim silam med molekulami. Zato pride do spremembe temperature.¹¹⁷

Ohlajanje pri širjenju v prazen prostor je raziskoval še Ježičan Karel Robida.¹¹⁸ Njegov primer za ponazoritev mešanja dveh plinov so bili napadalci, ki naskakujejo posadko trdnjave. V Joule-Thomsonovem poskusu se plini ohladijo pri širjenju v prazen prostor. Zato med delci plina nujno obstaja privlačna sila, ki se z večanjem medsebojnih razdalj manjša in hladi plin.

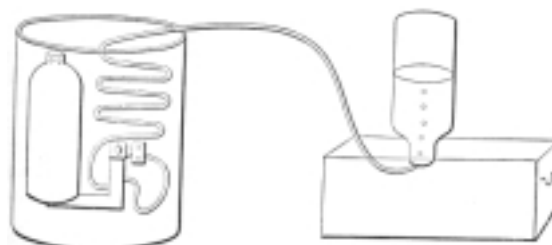
Večina plinov se pri navadnih temperaturah ohlaja med širjenjem v prazen prostor. Nekateri se pri tem segrevajo, med njimi tudi vodik in helij. Adiabatno hlajenje plinov ob širjenju v prazen prostor je postalo uporabno šele s Faradayevim načrtom za kondenzacijo vseh plinov; celo tistih, ki so dotlej veljali za permanentne. Izkazalo se je, da je prav širjenje plina v prazen prostor najprimernejši postopek za njegovo ohlajanje. Uporabljali so ga pri prizadevanjih za utekočinjanje zraka, vodika in helija v zadnji četrtini 19. stoletja. Danes ga uporabljamo v vseh domačih hladilnikih kompresorskega tipa; zanimiv je tudi za raziskovanje mikroskopskih lastnosti realnih plinov. V



Slika 6: Gay-Lussacova merilna naprava



Slika 7: Jouleovi merilniki iz leta 1845



Slika 8: Jouleova naprava za poskuse iz leta 1845

vseh teh sodobnih tehnologijah vidimo vgrajene poskuse našega Gruberja.

5 SKLEP

Polbrata Gabrijel in Tobija Gruber sta bila med vodilnimi raziskovalci v habsburški monarhiji. Svoj pečat sta pustila tudi pri raziskovanju ohlajanja plinov pri širjenju v vakuum. Razpravljala sta z najpomembnejšimi sodobniki, potegnili včasih s pravo in drugič znova z napačno stranjo in s tem proslavila slovensko fiziko daleč zunaj naših narodnostnih meja.

¹¹³ Ames, 1898, 4, 6, 12

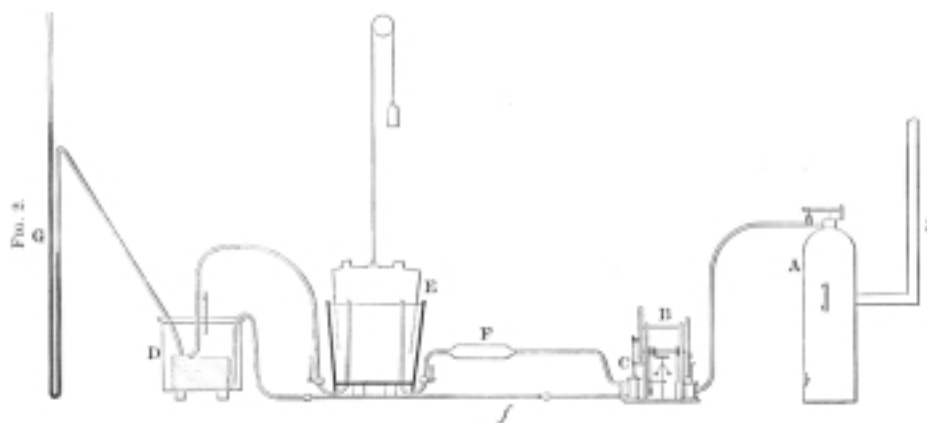
¹¹⁴ Ames, 1898, 29

¹¹⁵ Ames, 1898, 41, 88

¹¹⁶ Johannes Diderik van der Waals (* 1837; † 1923)

¹¹⁷ Mendelssohn, 1977, 47–48; Ayber, 1965, 5

¹¹⁸ Robida, 1865, 231



Slika 9: Jouleov in Thomsonov poskus iz leta 1862

6 LITERATURA

- Ames, Joseph Sweetman (ur.). 1898. The Free Expansion of Gases. *Memoirs by Gay-Lussac, Joule, and Joule and Thomson*. New York/London: Harper & Brothers
- Andrews, Thomas. 1869. The Scientific Papers of the Late Thomas Andrews, Vice President and Professor of Chemistry Queen's College Belfast. London
- Avogadro, Amedeo. 1911. *Opere Scelte di Amedeo Avogadro pubblicate dall R. Accademia delle scienze di Torino*. Torino: Unione tipografico-editrice Torinese
- Ayber, Refah. 1965. Thomson-Joule-Effekt von Methan-Wasserstoff- und Äthylen-Wasserstoff-Gemischen. Düsseldorf: Vereins Deutscher Ingenieure.
- Born, Ingnaaz von. 22. 10. 1771. Wien 1771 (Recenzija Podove knjige). *Prager gelehrte Nachrichten*. 4: 57–59
- Brush Stephen G. 1976. *The kind of motion we call heat*. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland
- Carnot, Sadi. 1924. *Reflexions sur la puissance motrice du feu*. Paris. – Ponatis: 1953. Paris: A. Blanchard
- Clausius, Rudolph. 1864. *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*. Braunschweig
- Dulong, Pierre Louis. 1829. *Ann.Chim.* 41: 113
- Finn, Bernard S. 1964. Laplace and the Speed of Sound. *Isis*. 55: 7–19
- Fox, Robert. 1968. Dalton's Caloric Theory. *John Dalton & the Progress of Science*. Manchester: University Press. 187–202
- Fox, Robert. 1971. The Caloric Theory of Gases From Lavoisier to Regnault. Oxford: Clarendon Press
- Gerstner, Franz Joseph vitez. 1791. Zweyte Abteilung. Beobachtungen über den Gebrauch des Barometers bei Höhenmessungen. *Der Beobachtungen auf Reisen nach dem Riesengebirge*. 4: 271–309
- Gruber, Tobija. 1788. Versuche über die Ausdünstung des Wassers im leeren Raume des Barometers. *Böhm.Ges.* 4: 139–151
- Gruber, Tobija. 1790. Ueber die Bestandtheile der Atmosphäre in beziehung auf Dichtigkeit und Druck. *Böhm.Ges.* Ponatis: 1791. *Böhm.Ges.* Ponatis: 1791. Betrachtungen über die Bestandtheile der Atmosphäre (Considerationes de partibus constitutivis Atmosphaerae relate ad densitatem et pressuram). Neuere Abhandlungen. Wien und Prag: Degen. 1: 187–189. – Ponatis: 1791–1794. Johan Mayer, Sammlung Physikalisch Aufsätze, besonders d. Böhmschen Gesellschaft; Böhmschen Naturforscher)
- Gruber, Tobija. 1791. Bemerkungen über H. Erasmus Darwins Folgerungen aus Versuchen auf die Erzeugung der Kälte durch die mechanische Ausdehnung der Luft u.s.w. *Journal der Physik* 1 Heft S. 73, *Gren's J. Phys.* 3: 188–196
- Hantschk, Christian. 1988. Johann Joseph Prechtel und das Wiener Polytechnische Institut. Wien/Köln/Graz: Böhlav Verlag
- Kangro, Hans. 1976. Le developpement de la thermodynamique de Clausius á Planck. *Table ronde du CNRS: Sadi Carnot. Paris 1974*. Paris: Editions CNRS. 229–246
- Kuhn, Thomas S. 1958. The Caloric Theory of Adiabatic Compression. *Isis*. 49: 132–140
- Lavoisier, Antoine Laurent, Laplace, Pierre Simon. 1783 (1784). Mémoire sur la chaleur, Lü á l'Académie Royale des Sciences, le 18 Juin 1783. Prednatis pred avgustom 1783. *Histoire de l'Académie Royale des Sciences (Paris)*. Anne 1780, Avec les Mémoires de Mathématique et Physique, 355–408. – Prevod: 1982. New York: Neale Watson Academic Publications Inc.
- Lind, Gunter. 1992. Physik im Lehrbuch 1700–1850. Zur Geschichte der Physik und ihrer Didaktik in Deutschland. Berlin: Springer-Verlag
- Mach, Ernst. 1919. *Die Principen der Wärmelehre*. Leipzig: Barth
- Mendelssohn, Kurt. 1977. *The Quest for Absolute Zero*. London: Taylor & Francis LTD
- Morselli, Mario. 1984. *Amedeo Avogadro (1776–1856). A Scientific Biography*. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company
- Natterer Johann August. 1844. Stickstoffoxydul in freier Luft im flüssigen und festen Zustande dargestellt. *Pogg. Ann.* 62: 132–135
- Natterer Johann August. 1850. Gasverdichtungs-Versuche. *Wien.Ber.* 5: 315–358
- Natterer Johann August. 1851. Ueber Gasverdichtungs-Versuche. *Wien.Ber.* 6: 557–570
- Natterer Johann August. 1854. Gasverdichtungs-Versuche. *Wien.Ber.* 12: 199–208. Ponatis 1855. *Pogg. Ann.* 94: 436
- Priestley, Joseph. 1966. *A Scientific Autobiography of Joseph Priestley, 1733–1804*. Cambridge/London: The M.I.T. Press
- Robida, Karel. 1865. Einige Bemerkungen zur Abhandlung des Prof. Dr. Krönig in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie Bd. 123, s. 299 ff.: Condensation der Luftarten. *Z.Math.Phys.* 10: 227–232
- Rosenberger, Ferdinand. 1890. *Die Geschichte der Physik in Grundzügen mit synchronistischen Tabellen*. III. Braunschweig: Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
- Rosner, Robert. Julij 2002. Organic Chemistry in the Habsburg Empire Between 1845–1865. *Ambix*. 49/2: 112–126
- Scherffer, Karl. 1773. *Institutionum mechanicarum / Pars prima sive de motu, et aequilibrio corporum solidorum in usum tironum / Pars secunda sive de motu, et aequilibrio corporum fluidorum in usum tironum*. Vindobonae: Trattner. (NUK-4225)
- Schiffer, Michael Brian. 2003. *Draw the Lighting Down. Benjamin Franklin and Electrical Technology in the Age of Enlightenment*. Berkeley/Los Angeles/London: University of California Press
- Solovjev, Ju. I. (ur.). 1983. *Stanovlenie himii kak nauki*. Moskva: Nauka
- Truesdell, Clifford Ambrose (1919–). 1980. *The tragicomical history of thermodynamics 1822–54*. New York: Springer
- Vdovičenko, Natalja Vasiljevna. 1985. Rol mehaniki v formirovanii termodinamiki. *Issledovanija po istorii fiziki i mehaniki*. Moskva: Nauka. 254–280