

$$dQ = C D \frac{\partial V}{\partial t} dx dy dz,$$

w którym C oznacza ciepłok właściwy, a D gęstość ciała.

Oznaczając więc przez $d \int dQ / V$ zmianę całki $\int dQ / V$ w czasie dt , otrzymamy

$$d \int \frac{dQ}{V} = C D dt \iiint \frac{\partial V}{\partial t} \frac{dx dy dz}{V}. \quad (1)$$

Podług Stokesa ¹⁾ mamy dla ciał krystalicznych:

$$C D \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{I}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathcal{I}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathcal{I}_z}{\partial z}, \quad (2)$$

gdzie:

$$\mathcal{I}_x = k_{11} \frac{\partial V}{\partial x} + k_{12} \frac{\partial V}{\partial y} + k_{13} \frac{\partial V}{\partial z}$$

$$\mathcal{I}_y = k_{21} \frac{\partial V}{\partial x} + k_{22} \frac{\partial V}{\partial y} + k_{23} \frac{\partial V}{\partial z}$$

$$\mathcal{I}_z = k_{31} \frac{\partial V}{\partial x} + k_{32} \frac{\partial V}{\partial y} + k_{33} \frac{\partial V}{\partial z}.$$

Wstawiając do równania (2), otrzymamy:

$$\begin{aligned} C D \frac{\partial V}{\partial t} = & k_{11} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + k_{22} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + k_{33} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \\ & + (k_{12} + k_{21}) \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + (k_{23} + k_{32}) \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} + \\ & + (k_{13} + k_{31}) \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x}. \end{aligned}$$

Z równania (1) wynika:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \frac{dQ}{V} = & \iiint \left[k_{11} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + k_{22} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + k_{33} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right. \\ & + (k_{12} + k_{21}) \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + (k_{23} + k_{32}) \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} + \\ & \left. + (k_{31} + k_{13}) \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} \right] \frac{dx dy dz}{V}. \quad (1') \end{aligned}$$

O WARUNKACH, KTÓRYM STAŁE PRZEWODNICTWA CIEPLNEGO KRYSZTAŁÓW CZYNIC ZADOSYĆ POWINNY.

PRZEZ

J. KOWALSKIEGO.

Badając ciało izotropowe, którego temperatura w różnych miejscach jest różnaitą i biorąc pod uwagę zjawisko wyrównywania się tej różnicy, dojdziemy do wniosku, że dla zachowania zasady zwiększania się entropii jest koniecznym a równocześnie i dostatecznym warunkiem, jak to już Planck ¹⁾ dowiódł, aby wymiana ciepła odbywała się w ten sposób, iżby miejsce o wyższej temperaturze oddawało ciepło miejscu o niższej temperaturze.

Warunek ten, który można nazwać warunkiem Clausiusa, jest bezpośrednim wynikiem spostrzeżenia i, według słownictwa, przyjętego w teorii przewodnictwa ciepła, daje się wyrazić matematycznie za pomocą zdania, że stała Fouriera musi być większą od zera.

Byłoby niewątpliwie rzeczą ciekawą przekonanie się, o ile powyższy warunek Clausiusa jest również wystarczającym i dla ciał krystalicznych. Mniemam, iż poniżej przytoczony wywód analityczny pytanie postawione chociaż w części wyjaśnić potrafi.

Jeżeli mamy ciało krystaliczne, którego temperatura V jest funkcją współrzędnych x, y, z i czasu t , wówczas ilość ciepła dQ , którą element ciała o masie $D dx dy dz$ wymienia w czasie dt , wyraża się za pomocą wzoru:

¹⁾ Planck: Ueber den 2-ten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, 1879, p. 40.

¹⁾ Philosophical Transactions. 1855.

Otrzymujemy dalej, całkując przez części:

$$\int k_{11} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \frac{1}{V} dx = \left[\frac{k_{11}}{V} \frac{\partial V}{\partial x} \right] + \int \frac{k_{11}}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 dx$$

i dwie całki podobne, a także:

$$\int \frac{k_{12}}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} dx = \left[\frac{k_{12}}{V} \frac{\partial V}{\partial y} \right] + \int \frac{k_{12}}{V^2} \frac{\partial V \partial V}{\partial x \partial y} dx$$

i pięć całek podobnych. Przystępując do wyrażenia w nawiasach oznaczają wartości, wzięte na powierzchni ciała. Wprowadzając te wartości do równania (1') i uwzględniając równania:

$$dz dy = d\sigma \cos(px)$$

$$dx dz = d\sigma \cos(py)$$

$$dy dx = d\sigma \cos(pz),$$

w których p normalną a $d\sigma$ element powierzchni oznacza, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \frac{dQ}{V} = & \iint \frac{d\sigma}{V} \left[\left(k_{11} \frac{\partial V}{\partial x} + k_{12} \frac{\partial V}{\partial y} + k_{13} \frac{\partial V}{\partial z} \right) \cos(px) \right. \\ & + \left(k_{21} \frac{\partial V}{\partial x} + k_{22} \frac{\partial V}{\partial y} + k_{23} \frac{\partial V}{\partial z} \right) \cos(py) \\ & \left. + \left(k_{31} \frac{\partial V}{\partial x} + k_{32} \frac{\partial V}{\partial y} + k_{33} \frac{\partial V}{\partial z} \right) \cos(pz) \right] \\ & + \iiint \frac{dx dy dz}{V^2} \left[k_{11} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + k_{22} \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + k_{33} \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 + \right. \\ & + (k_{12} + k_{21}) \frac{\partial V \partial V}{\partial x \partial y} + (k_{23} + k_{32}) \frac{\partial V \partial V}{\partial y \partial z} + \\ & \left. + (k_{31} + k_{13}) \frac{\partial V \partial V}{\partial z \partial x} \right]. \end{aligned}$$

Całka podwójna z prawej strony równania powyższego wyraża przepływ ciepła przez powierzchnię ciała; jeżeli więc przypuścimy, że ciało jest tak oddzielone od świata zewnętrznego, iż ani traci, ani zyskuje na ciepło, wówczas całka ta równa się zeru i

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \frac{dQ}{V} = & \iiint \frac{dx dy dz}{V^2} \left\{ k_{11} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + k_{22} \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + k_{33} \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 + (k_{12} + k_{21}) \frac{\partial V \partial V}{\partial x \partial y} \right. \\ & \left. + (k_{23} + k_{32}) \frac{\partial V \partial V}{\partial y \partial z} + (k_{31} + k_{13}) \frac{\partial V \partial V}{\partial z \partial x} \right\}. \end{aligned}$$

Lewa strona tego równania przedstawia teraz zmianę entropii, równoczesną

ze zmianą czasu t , dla ciała, zupełnie odgraniczzonego od świata zewnętrznego. Zmiana ta musi być zawsze dodatnią, jeżeli zasada zwiększania się entropii ma być zachowaną, a więc i forma kwadratowa, w nawiasach znajdująca się pod potrójną całką, powinna być zawsze dodatnią. Podług Jacobiego zaś forma kwadratowa:

$$a_{11} \xi_1^2 + 2 a_{12} \xi_1 \xi_2 + \dots$$

jest dodatnią, jeżeli wielkości p_m są dodatniemi. Znaczenie wielkości p_m określa wyznacznik:

$$p_m = \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1,m+1} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{m+1,1} & \dots & a_{m+1,m+1} \end{vmatrix}$$

W danym więc wypadku mamy warunki formy:

$$\text{I) } k_{11} > 0 \quad \text{II) } k_{11} k_{22} - \left(\frac{k_{12} + k_{21}}{2} \right)^2 > 0;$$

stąd zaś wynika, że, obok warunków formy I, identycznych z warunkiem Clausiusa, dla ciał krystalicznych wymagane są jeszcze warunki formy II, sprawdzenie których drogą doświadczenia byłoby niewątpliwie interesującym.

W końcu nadmienić mi wypada, że warunki formy II, za wyłączeniem systematu monoklinicznego i tryklinicznego, są zawsze wypełnione, gdyż ze względów symetrii w czterech pierwszych systematach krystalicznych mamy albo $k_{\mu\nu} = 0$ (gdy $\mu > \nu$ lub $\mu < \nu$), albo też $k_{\mu\nu} + k_{\nu\mu} = 0$. Do bliższego więc zbadania doświadczalnego pozostaje jeszcze zachowanie się kryształów, należących do dwóch powyższych systematów.

Olięcin, w Marcu 1889.