TERMODYNAMIKA ZJAWISK CHEMICZNYCH.

PRZEZ

H. v. HELMHOLTZA.

ZA UPOWAŻNIENIEM AUTORA PRZEŁOŻYŁ

F. TOMASZEWSKI.

ROZPRAWA PIERWSZA [1]).

Dotychczasowe badania nad wydajnością zjawisk chemicznych dotyczą prawie wyłącznie ilości ciepła, powstających lub znikających przy tworzeniu się i rozpadaniu połączeń. Lecz z przeważną ilością zmian chemicznych nierozdzielnie są połączone zmiany stanu skupienia i gęstości. O tych ostatnich zmianach wiemy, że mogą wytwarzać lub zużywać pracę w dwojakiéj formie: mianowicie w formie ciepła i w formie pracy, dającéj się zamieniać bez ograniczenia. Podług prawa Carnota, przez Clausiusa ściśléj sformułowanego, nie można zamieniać ciepła na inne równoważniki pracy bez ograniczenia. Możemy to osiągnąć, i to tylko częściowo, w ten sposób, że dozwalamy nie zamienionéj części ciepła przejść do ciała o niższéj temperaturze. Wiemy, że przy topieniu się, parowaniu, przy rozszerzaniu się gazów i t. d. ciepło może również być wzięte z ciał otaczających, mających też samą temperaturę i zamienione w inną formę pracy. Ponieważ zmiany takie są nierozdzielnie połączone z przeważną liczbą zjawisk chemicznych, więc już ta okoliczność wskazuje, że potrzeba uwzględniać przy zjawiskach chemicznych powstawanie

[1]) Die Thermodynamik chemischer Vorgänge. Von H. Helmholtz; vorgetragen am 2. Februar 1882. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1882, p. 22.

tych dwu form pracy i rozważać je ze stanowiska prawa Carnota. Już oddawna wiadomo, że odbywają się same przez się powstające i bez zewnętrznéj pobudki trwające działania chemiczne, przy których powstaje zimno. Dotychczasowe poglądy, które uważają tylko ciepło wywiązane za miarę pracy sił powinowactwa chemicznego, nie mogą zdać z tych działań dostatecznéj sprawy. [1]) Wydaje się owszem, jakoby te działania zachodziły wbrew siłom powinowactwa. Owo dawniejsze zapatrywanie, którego sam w poprzednich pismach moich broniłem, jest w zasadzie, co prawda, usprawiedliwioném. Bezwątpienia w tych wypadkach, w których działają stosunkowo potężne siły powinowactwa, znaczniejsze wywiązanie ciepła odpowiada większemu powinowactwu, o ile to ostatnie poznać można z powstawania i rozpadania się połączeń chemicznych. Nie dzieje się tak jednakże we wszystkich przypadkach. Jeżeli tedy rozważymy, że siły chemiczne mogą wytwarzać nietylko ciepło, lecz także inne formy energii, a przy ostatnich nie potrzebuje nawet powstawać zmiana temperatury, odpowiadająca wielkości działania (jak np. przy pracy, wykonywanéj przez baterye), to wydaje się rzeczą niewątpliwą, że także przy działaniach chemicznych potrzeba koniecznie rozdzielić część sił powinowactwa, zdolną do swobodnéj zamiany na inne formy pracy, od części, która tylko jako ciepło wytwarzać się może. Pozwolę sobie nazywać te części energii: jedną—energią *wolną*, a drugą *związaną*. Zobaczymy późniéj, że procesy, które rozpoczynają się od stanu spoczynku, przy stale utrzymanéj jednostajnéj temperaturze ciała i trwają bez pomocy zewnętrznéj, odbywać się mogą tylko w taki sposób, że wolna energia maleje. Do téj kategoryi potrzeba także zaliczyć procesy chemiczne, które poczynają się przy stałéj temperaturze i trwają same przez się. Przypuściwszy nieograniczoną ważność prawa Clausiusa, widzimy, iż wartość wolnéj energii, a nie wartość całkowitéj energii, objawiającéj się przez wywiązywanie się ciepła, rozstrzyga o tém, w jakim kierunku działać może powinowactwo.

Obliczyć da się energia wolna wogóle tylko przy takich przemianach, które w myśl termodynamiki są doskonale odwracalne. Przypadek ten zachodzi przy wielu rozczynach i mięszaninach, w których stosunek składników w pewnych granicach jest dowolny. Do tego działu należą np. badania Kirchhoffa [2]) nad rozczynami soli i gazów. Ważnym przykładem zjawisk odwracalnych dla związków chemicznych, skojarzonych podług stałych równoważników, są procesy elektrolityczne między niespolaryzowanemi elektrodami. Mnie samego naprowadziło na pojęcie wolnéj energii chemicznéj, które tu rozwinąć zamierzam, rozważanie pytania o związku między siłą elektrobodźcą takich ogniw, a działaniami chemicznemi, które się w nich odbywają. I tu na

[1]) Patrz B. Rathke: O zasadach termochemii w Abhandlungen d. Naturforsch. Gesell. zu Halle. Tom XV.

[2]) Poggendorff's Annalen, Bd. 103. Bd. 104.

suwają się pytania, czy i kiedy wpływa ciepło utajone gazów, wywiązujących się przy rozkładzie wody lub ciepło, oswabadzane przez krystalizowanie soli, wytworzonéj przy elektrolizie, na siłę elektrobodźczą. Praca moja *„o prądach galwanicznych, powstających wskutek różnic koncentracyi“*, wkracza już w tę dziedzinę.

Działania w stateczném ogniwie galwaniczném, które odbywają się przy znikająco małém natężeniu prądu, przyczém pominąć można ciepło, wywiązane w drucie zamykającym, proporcyonalnie do oporu i kwadratu tego natężenia, jako wielkość drugiego rzędu, są doskonale odwracalne i muszą podlegać prawom termodynamicznym, dotyczącym zjawisk odwracalnych. Jeżeli mamy ogniwo galwaniczne o jednostajnéj bezwzględnéj temperaturze ϑ, to stan jego zmienia się, podczas przejścia ilości elektryczności $d\varepsilon$, przez to, że następuje zmiana chemiczna, proporcyonalna do téj ilości $d\varepsilon$. Możemy przyjąć, że stan ogniwa jest określony przez ilość elektryczności ε, przechodzącéj przez ogniwo w pewnym, za dodatni przyjętym kierunku. Jeżeli bieguny bateryi statecznéj są połączone z obu płytami kondensatora o bardzo wielkiéj pojemności, naładowanego do różnicy potencyału p, to przejście ilości $d\varepsilon$ od ujemnéj do dodatniéj płyty odpowiadałoby wzrostowi zapasu elektrostatycznéj energii o $pd\varepsilon$. Oznaczmy przez dQ ilość ciepła, którą do ogniwa galwanicznego doprowadzić (względnie odprowadzić) potrzeba, ażeby, przy wspomnianém przejściu elektryczności $d\varepsilon$, temperaturę jego niezmienną utrzymać; przez J równoważnik mechaniczny jednostki ciepła a przez U całkowity zapas zawartéj w nim energii, którą uważać można za funkcyą ϑ i ε. Podług zasady zachowania energii jest:

$$J\,dQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta}\,d\vartheta + \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p\right) d\varepsilon\,. \qquad (1)$$

Z drugiéj strony istnieje, podług zasady Carnota—Clausiusa, funkcya zmiennych ϑ i ε, przez Clausiusa *entropią* systematu nazwana, któréj różniczka

$$dS = \frac{1}{\vartheta} J\,dQ = \frac{1}{\vartheta}\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\,d\vartheta + \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p\right) d\varepsilon \qquad (1\,a)$$

a równocześnie

$$\frac{\partial S}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\vartheta}\frac{\partial U}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\vartheta}\left[\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p\right].$$

Stąd wynika, że:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \vartheta\,\partial \varepsilon} = \frac{1}{\vartheta}\frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta\,\partial \varepsilon} = \frac{1}{\vartheta}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon\,\partial \vartheta} + \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right] - \frac{1}{\vartheta^2}\left[\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p\right]$$

albo

$$\vartheta\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} + p\,.$$

Można więc równanie (1) napisać:

$$J\,dQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta}\,d\vartheta + \vartheta\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,d\varepsilon \qquad (1^*)$$

t. j. ostatni wyraz wyraża mechaniczny równoważnik téj ilości ciepła, którą podczas przejścia $d\varepsilon$ ogniwu doprowadzić musimy, ażeby temperatura jego się nie zmieniła. W istocie, jeżeli w (1*) za $d\vartheta$ podstawimy zero, to

$$\vartheta\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,d\varepsilon = J\,dQ\,.$$

Ilość ciepła, w ten sposób wywiązana, jest najczęściéj stosunkowo mała i przy ogniwach silnie pracujących trudno by ją było odkryć za pomocą doświadczeń kalorymetrycznych między daleko większemi, do oporu przewodników i kwadratu natężenia prądu proporcyonalnemi, ilościami ciepła. Do tego przybywają jeszcze na obu elektrodach różnice ogrzania, podobne do zjawiska Peltiera przy prądach termoelektrycznych, chociaż może co do przyczyn różne. Natomiast może łatwiéj i z większą dokładnością da się zbadać, czy siła elektrobodźcza ogniwa statecznego maleje czy rośnie przy podnoszeniu się temperatury. Badania tego rodzaju wykonał Lindig. [1]) Niestety dotyczą one głównie przypadku nie ściśle odwracalnego, mianowicie ogniw Daniella, których cynk zanurzony był w rozwodnionym kwasie siarkowym. Więc, przy odwrotnym prądzie, musiał się H przy cynku wyswobadzać. Rzeczywiście odwracalne Daniele, w których cynk zanurzony jest w rozczynie siarkanu cynkowego, wykazują, podług moich doświadczeń, przy wzrastającéj temperaturze ubytek siły, jeżeli rozczyn siarkanu jest mierny albo bardzo stężony; przeciwnie wzrost przy bardzo rozrzedzonych rozczynach siarkanu cynkowego. Między temi dwiema alternatywami jest granica, przy któréj siła elektrobodźcza od temperatury w nieznacznym tylko stopniu zależy. Jeżeli rozczyn siarkanu miedzi jest stężony, to wypadek ten następuje, gdy ciężar gatunkowy rozczynu siarkanu cynkowego wynosi około 1,04. Ogniwa p. Latimer Clarka, w których w stężonym rozczynie siarkanu cynkowego leży warstwa siarkanu rtęciowego na rtęci, jako na anodzie, a katodą jest amalgamowany cynk, są do ścisłych pomiarów szczególniéj stosowne, bo nie ma się tu do walczenia z dyfuzyą dwóch cieczy a można nawet całość zamknąć w zalutowaném szkłaném naczyniu. Siła elektrobodźcza tych ogniw jest uderzająco od temperatury

[1]) Poggendorff's Annalen Bd. 123.

zależną. Clark[1]) podał sam, że siła ta maleje o 0,06 proc. przy podwyższeniu temperatury o 1° C. Maximum téj zmienności następuje, jeżeli proszek soli cynkowéj leży na rtęci między jéj siarkanem, jakotéż na ciekłym amalgamie cynkowym. Znalazłem zmienność, wynoszącą 0,08 %; malała ona przy silném rozrzedzeniu roztworu cynkowego aż do 0,03, przyczém z drugiéj strony siła elektrobodźcza znacznie rosła. Z powyższego wzoru można poznać, że, przy owym najbardziéj zgęszczonym rozczynie, praca, w postaci ciepła oddana, ma się do pracy, pojawiającéj się jako siła elektrobodźcza, jak:

$$\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} : p = 1 : 4{,}2 .$$

W tym wypadku nie może już rozpuszczać się świeżo przez prąd wytworzony siarkan cynkowy. Ciepło utajone tego rozczynu zaoszczędza się, a wywiązuje się w ogniwie więcéj ciepła pomimo słabszéj siły elektrobodźczéj. Dyskusya stosunków termodynamicznych rozczynów krystalizujących soli, któréj podanie zastrzegam sobie na późniéj, wykazuje całkiem ogólnie, że w ogniwach tego typu rozcieńczenie rozczynu potęguje siłę elektrobodźczą o ilość, rosnącą z temperaturą. Przeciwnie, siła ogniw podobnego typu, których, dla ich czystości i stateczności przy słabych natężeniach prądu, często używałem, w których siarkan rtęciowy ogniw Clark'owskich zastąpiony jest przez chlorek rtęciowy a rozczyn siarkanu cynkowego przez rozczyn chlorku cynkowego silnie rozcieńczony, wzrasta nieznacznie przy podwyższeniu temperatury. Przytaczam te fakty, ponieważ z nich poznać można, że zachodzą tu bardzo różnorodne stosunki. Termoelektryczne badania Lindiga, Bleekrode'a, [2]) Bouty'ego, [3]) Gore'a [4]) wykazują częstość takich różnic. Wystawmy sobie naczynie centralne, połączone lewarkami z czterema bocznemi naczyniami. Wszystkie naczynia napełnione są tą samą cieczą, lecz dwa boczne naczynia są ogrzane a dwa inne zimne. Jeżeli A i a oznaczają różnice potencyału pomiędzy dwiema metalicznemi niepolaryzującemi się elektrodami jednego rodzaju a cieczą centralnego naczynia; B i b — pomiędzy elektrodami innego rodzaju a tą samą cieczą (A i B różnice potencyału względem cieczy ogrzanéj, a i b względem zimnéj), to połączenie elektrod A z a daje stos termoelektryczny, tak samo połączenie B z b. Przeciwnie daje połączenie A z B stos woltaiczny o wyższéj, a połączenie a z b o niższéj temperaturze. Jeżeli siła elektrobodźcza

$$A - a > B - b$$

to także

$$A - B > a - b$$

[1]) Proc. Roy. Soc. XX.
[2]) Poggendorff's Annalen, Bd. 138.
[3]) Journal de Physique, tom 9.
[4]) Proc. Roy. Soc., 23-go lutego 1871.

i

$$(A - B) - (a - b) = (A - a) - (B - b).$$

Jeżeli np. A i a dotyczą amalgamatu cynku, B i b rtęci, przesypanéj siarkanem rtęci i wszystko jest zanurzone w rozczynie siarkanu cynku, to mogłem to równanie sprawdzić doświadczalnie.

Ażeby jednak te i inne fakty módz spożytkować, uznałem za konieczne roztrząśnięcie nieco uogólnionéj postaci zasad termodynamiki i wysłowienie ich, bardziéj do przedmiotu zastosowane. To doprowadziło do uproszczenia kształtu analitycznego tych praw. Ograniczę się tutaj na uwagach teoretycznych.

Pojęcie energii wolnéj.

W Dynamice uproszczono i uogólniono przez to wywody, że wprowadzono pojęcie energii potencyalnéj (nazywanéj podług C. G. J. Jacobi'ego ujemnie wziętą *funkcyą sił*, podług Clausiusa *Ergalem*, podług Helmholtza *ilością sił napiętych*). W dotychczasowém zastosowaniu tego pojęcia nie uwzględniano jednak wogóle zmian temperatury, bądź dla tego, że siły, których pracę obliczano, wcale od temperatury nie zależą, jak np. grawitacya, bądź dla tego, że można było uważać temperaturę za niezmienną w ciągu badanych działań, lub za funkcyą pewnych mechanicznych zmian (np. przy falach głosowych za funkcyą gęstości gazu). Wprawdzie mogły ilości stałe, wchodzące do wartości ergalu, jak gęstość, współczynnik sprężystości i t. p., zmieniać się z temperaturą, a w tém rozumieniu była już owa wielkość funkcyą temperatury. Lecz oznaczenie stałéj całkowania dla każdéj nowéj temperatury pozostawało dowolném i nie można było przechodzić od jednéj temperatury do drugiéj. Jak to uskutecznić, wynika z zasadniczych równań termodynamiki, przez Clausiusa podanych. Clausius ograniczył się przedewszystkiém do tych przypadków, w których stan ciała zależy tylko od temperatury i jednego jeszcze parametru. Wyrażenie prawa w przypadku, gdy stan ciała zależy od kilku innych parametrów, obok temperatury, można łatwo utworzyć podług tych samych zasad, jak dla jednego parametru. Będę oznaczał odtąd temperaturę bezwzględną przez ϑ a niezależne od siebie i od temperatury parametry, określające stan ciała, przez p_α. Liczba ich musi być skończoną, zresztą może być dowolnie wielką. Clausius używa do wyrażenia praw ogólnych dwóch funkcyj temperatury i jednego zatrzymanego parametru, które nazywa energią U i entropią S. Obie nie są jednak od siebie niezależne, lecz związane równaniem różniczkowém

$$\frac{\partial S}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial U}{\partial \vartheta} .$$

Pokażę, że obie te funkcye można przedstawić za pomocą pochodnych ergalu,

który jako funkcya temperatury zupełnie jest określony, tak że zasadnicze równania termodynamiki nie wymagają dwu funkcyj parametrów, lecz tylko jednéj t. j. ergalu. Funkcya, oznaczana przez Clausiusa przez W, jest jednoznaczną z ergalem, jeżeli temperatura się nie zmienia, przy zmiennéj zaś temperaturze funkcya ta nie jest w ogóle jednoznaczną funkcyą temperatury i parametrów. To, co nazwał Kirchhoff „*wielkością skutku*", jest funkcyą U. Przyjmuję najpierw dowolny układ ciał, które posiadają tę samą temperaturę ϑ i doznają stale jednakowego podwyższenia temperatury. Stan układu niechaj zupełnie określa ϑ i pewna liczba niezależnych parametrów p_a. Oznaczam, jak Clausius, przez dQ ilość ciepła, przybywającą przy znikająco małéj zmianie stanu ciała, a przez U energią wewnętrzną. Prawo zachowania energii ma postać:

$$J\,d\,Q = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \sum_a \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right) dp_a \right\}, \tag{1}$$

gdzie J oznacza równoważnik mechaniczny ciepła, a $P_a\,dp_a$ całą pracę, przy zmianie dp_a wytworzyć się mającą i swobodnie zamienną, która w części może być na otoczenie przeniesioną, w części zamieniona na żywą siłę mas. Tę ostatnią część należy uważać za pracę zewnętrzną w przeciwstawieniu do wewnętrznych zmian systematu.

Drugie prawo mechanicznéj teoryi ciepła orzeka, że

$$\int \frac{d\,Q}{\vartheta} = 0\,,$$

jeżeli stan końcowy ciała jest ten sam, jak początkowy a szereg zmian, których ciało doznało, jest doskonale odwracalny. Ostatni warunek wymaga dla układu, którego części mają zawsze tę samą temperaturę, ażeby ciepło na koszt innych form energii się nie wytwarzało. Żądanie to nie może być spełnione, jeżeli pod warunkami wymienionemi dQ/ϑ nie jest różniczką funkcyi jednoznacznéj, tylko od temperatury i stanu ciała, t. j. od parametrów p_a zależnéj, którą Clausius dla jednego parametru „entropią" nazwał i przez S oznaczył.

Więc

$$\frac{dQ}{\vartheta} = d\,S = \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\, d\vartheta + \sum_a \left\{ \frac{\partial S}{\partial p_a}\, dp_a \right\}. \tag{1a}$$

Z (1) i (1a) wynika:

$$J \frac{\partial S}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial U}{\partial \vartheta}$$

$$J \frac{\partial S}{\partial p_a} = \frac{1}{\vartheta} \left[\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right]$$

a stąd:

$$P_a = \frac{\partial}{\partial p_a} [J\vartheta S - U] \tag{1b}$$

$$J \frac{\partial^2 S}{\partial \vartheta \partial p_a} = \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta \partial p_a} = \frac{1}{\vartheta} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta \partial p_a} + \frac{\partial P_a}{\partial \vartheta} \right] - \frac{1}{\vartheta^2} \left[\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right] \tag{1c}$$

Z ostatniego równania wynika znowu:

$$\vartheta \frac{\partial P_a}{\partial \vartheta} = \frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a. \tag{1d}$$

Jeżeli założymy

$$F = U - J\,\vartheta\,S, \tag{1e}$$

to F jest, tak jak U i S, jednoznaczną funkcyą wielkości p_a i ϑ. Funkcye U i S, określone tylko przez wielkość swoich pochodnych, zawierają po stałéj dowolnéj. Jeżeli te stałe oznaczymy przez α i β, to wynika stąd, że w funkcyi F pozostaje dowolna stała postaci:

$$[\alpha - \beta\, J\,\vartheta].$$

Zresztą ta funkcya F przez równanie 1e jest zupełnie określoną.

Równania (1b) przyjmują przeto postać:

$$P_a = -\frac{\partial F}{\partial p_a} \tag{1f}$$

t. j. *przy wszystkich przejściach, odbywających się przy niezmiennéj temperaturze, funkcya F przedstawia wartość energii potencyalnéj czyli ergalu.*

Różniczkując równanie 1e względem ϑ, otrzymujemy:

$$\frac{\partial F}{\partial \vartheta} = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} - JS - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta};$$

ponieważ jednak

$$J \frac{\partial S}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial U}{\partial \vartheta},$$

więc równanie sprowadza się do

$$\frac{\partial F}{\partial \vartheta} = -J\,S, \tag{1g}$$

skąd wobec (1e) wypada:

$$U = F - \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}. \tag{1h}$$

Te dwa równania wyrażają więc wartość obu funkcyj U i S (energii i entropii podług Clausiusa) przez pochodne funkcyi F.

Z ostatniego równania wynika:

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = -\vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2} = J\vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta}.$$

Jest to już wyżéj omówiony związek między funkcyami S i U przez równanie różniczkowe, który przeto w naszém przedstawieniu tych wielkości za pomocą funkcyi F bezpośrednio jest spełniony. Przy parametrach p_a stałych równanie (1) daje:

$$J d Q = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta.$$

Ilość $\partial U/\partial \vartheta$ przedstawia więc i w naszym uogólnionym przypadku pojemność cieplną układu przy stałych parametrach, obliczoną razem dla wszystkich mas, do układu należących. Oznaczymy ją przez Γ. Mamy:

$$J\Gamma = -\vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2}. \tag{1i}$$

Ponieważ Γ jest jak i ϑ stale dodatnią, więc $\partial^2 F/\partial \vartheta^2$ jest stale ujemną; zatém $\left(-\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)$ i $\left(F - \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)$ przy rosnącéj temperaturze a niezmienionych parametrach posuwać się muszą ku wartościom dodatnim i coraz większym. Są to ilości JS i U.

Do obliczenia wartości F przy wzrastającéj temperaturze i niezmienionych parametrach mamy daléj:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2} = -J\frac{\partial S}{\partial \vartheta} = -\frac{J\Gamma}{\vartheta}.$$

Ponieważ z drugiéj strony

$$\vartheta \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2} = \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left[\vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta} - F\right] = -J\Gamma;$$

otrzymujemy więc różnicę dwóch wartości F, należących do tego samego systematu wartości parametrów ale do dwóch różnych temperatur, które odznaczamy wskazówkami 1 i 0, pod postacią:

$$F_1 - F_0 = J\left\{(\vartheta_0 - \vartheta_1) S_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} \Gamma\left(1 - \frac{\vartheta_1}{\vartheta}\right) d\vartheta\right\}. \tag{1k}$$

Wartości F_0 i S_0, które można obrać dowolnie, stanowią wyżéj wspomniane dwie stałe dowolne.

W granicach takich odstępów temperatury, w których Γ uważać można za stałą, byłoby:

$$F_1 - F_0 = J(\Gamma - S_0)(\vartheta_1 - \vartheta_0) - J\Gamma\vartheta_1 \log\left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_0}\right). \tag{1l}$$

Stąd wynika, że wartość F_1 pozostałaby także dla bezwzględnego zera $\vartheta = 0$ skończoną, nawet gdyby wartości Γ pozostały skończonemi aż do téj granicy, podczas gdy $\partial F/\partial \vartheta = -JS_1$ przybrałaby na granicy $\vartheta = 0$ wielkość nieskończoną, jeżeli Γ, odniesiona do bezwzględnéj temperatury, nie staje się znikająco małą przy $\vartheta = 0$. Przeciwnie iloczyn $\vartheta_1 S_1$ staje się zerem także przy skończonéj wartości Γ na granicy $\vartheta = 0$. Przy obliczaniu wydajności pracy zjawisk fizycznych nie przeszkadza nieoznaczoność tych dwu stałych, mamy bowiem zawsze do czynienia z różnicami wartości pracy między różnemi stanami i temperaturami ciała. Ponieważ ilość S, która ze względu na wymiary odpowiada pojemności cieplnéj, wzrasta z każdą ilością ciepła, doprowadzoną do układu, więc w dalszym ciągu zakładać będziemy zawsze taki dobór wartości S_0, ażeby, przy każdym osiągnąć się dającym stopniu zimna, wartość S pozostała dodatnią. Będę téż dla tego używał znaku JS, jako wielkości zasadniczo dodatniéj, zamiast ujemnie oznaczonéj wartości $\left(-\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)$.

Skoro wartości F_0 i S_0 są wybrane dla stanu, przyjętego za początkowy, to dadzą się oznaczyć, jak to z poprzedniego wynika, wszystkie wartości F, jeżeli znana jest dla pewnego układu wartości parametrów pojemność Γ, i jeżeli da się obliczyć dla każdéj stałéj temperatury praca między tym a każdym innym układem wartości.

Funkcya F zgadza się w zmianach izotermicznych z energią potencyalną dla ilości pracy, zamiennych bez ograniczenia. Proponuję więc nazywać ją *energią wolną* danego układu. Wielkość

$$U = F - \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta} = F + J\vartheta S$$

możnaby, jak dotychczas, nazywać *całkowitą* (wewnętrzną) *energią*. W razie, jeżeli masy układu posiadają siłę żywą, jest ona wyłączona z F i z U, o ile należy do swobodnie zamiennych równoważników pracy, a w ciepło się nie zamieniła. Możnaby daléj:

$$U - F = -\vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta} = J\vartheta S$$

nazwać *energią związaną*.

Z porównania wartości energii związanéj:

$$U - F = J\vartheta S$$

z równaniem (1a)

$$dQ = \vartheta\, dS$$

wypada, że energia związana przedstawia mechaniczny równoważnik téj ilości ciepła, którąby należało przy temperaturze ϑ do ciała doprowadzić, ażeby wytworzyć wartość S jego entropii.

Zauważyć należy, że wszystkie te wartości U, F, S przedstawiają tylko nadwyżki po nad wartości ich dla stanu początkowego, ponieważ brak nam danych, ażebyśmy się cofnąć mogli aż do bezwzględnego zera temperatury.

Potrzebujemy tu wreszcie jeszcze jednego wyrażenia, ażeby to, co mechanika teoretyczna nazywała dotychczas siłą żywą lub energią cynetyczną (aktualną), odróżnić wyraźnie od równoważników ciepła, które przecież pojmować należy jako przeważnie siłę żywą niewidocznych ruchów cząsteczkowych. Proponowałbym pierwszą nazwać *siłą żywą ruchu uporządkowanego*. Ruchem uporządkowanym nazywam taki ruch, przy którym składowe prędkości mas poruszonych uważać można za dające się różniczkować funkcye współrzędnych przestrzennych. Ruchem nieuporządkowanym przeciwnie byłby ruch taki, podczas którego ruch każdéj poszczególnéj cząstki nie potrzebowałby mieć żadnego podobieństwa do ruchu cząstek sąsiednich. Mamy wszelkie powody do przypuszczania, że ruch, objawiający się jako ciepło, należy do ostatniego rodzaju i możnaby w tém rozumieniu wielkość entropii uważać za *miarę nieporządku*. Naszemi w porównaniu do budowy cząsteczkowéj stosunkowo nieudolnemi środkami da się tylko ruch uporządkowany znowu na inne formy pracy zamienić [1]).

Wyrażenie prac wykonanych zapomocą energii wolnéj.

Powiedzieliśmy, jak funkcyą F tworzyć należy i jak wyprowadzić z niéj obie funkcye U i S; łatwą teraz jest rzeczą wyrazić także dwie inne wielkości dW i dQ, zachodzące w równaniach Clausiusa, które ogólnie całkowalnemi nie są. Dla skrócenia wyrażajmy zmiany, których doznaje dowolna funkcya współrzędnych, gdy zmieniają się parametry p_a przy stałéj temperaturze, za pomocą znaku δ, a zmiany zupełne, przy których i temperatura się zmienia, przez d. Dla dowolnéj funkcyi φ parametrów p_a i ϑ byłoby więc:

$$\delta\varphi = \sum_a \left[\frac{\partial\varphi}{\partial p_a}\delta p_a\right]$$

$$d\varphi = \delta\varphi + \frac{\partial\varphi}{\partial\vartheta}d\vartheta.$$

[1]) Czy taka zamiana jest niemożliwą w obec delikatnéj budowy tkanek organicznych jest, jak mi się zdaje, zawsze jeszcze kwestyą otwartą, któréj ważność dla ekonomii natury, jest oczywistą.

A zatém swobodnie zamienna praca zewnętrzna wynosi:

$$dW = \Sigma(P_a dp_a) = -\delta F$$

$$= -dF + \frac{\partial F}{\partial\vartheta}d\vartheta = -dF - JS\,d\vartheta. \qquad (1m)$$

Ciepło napływające jednocześnie byłoby podług równania (1)

$$J\,dQ = dU - \delta F,$$

albo, używając wartości U, znalezionéj w (1h):

$$J\,dQ = dF - d\left[\vartheta\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right] - \delta F$$

$$= -\vartheta\, d\left[\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right] = \vartheta J\,dS,$$

jak tego (1a) i (1g) wymagają.

Przyjąwszy te znaczenia dla dQ i dW, widzimy, że równania zasadnicze (1) i (1a) są zupełnie identyczne także na wypadek kilku parametrów a przez to wynikają wszystkie wnioski, wyprowadzone z nich przez Clausiusa i innych fizyków.

Co się tyczy procesów kołowych, to możemy pracę ich obliczyć pod postacią wziętą z (1m)

$$dW = -dF - JS\,d\vartheta. \qquad (1m)$$

Gdy szereg mających się odbyć zmian jest tego szczególnego rodzaju, że podczas nich można S przedstawić jako jednowartościową funkcyą temperatury ϑ, np. pod postacią:

$$S = \frac{\partial\sigma}{\partial\vartheta}, \qquad (2)$$

gdzie σ jest funkcyą tylko ϑ, to:

$$dW = dF - J d\sigma,$$

a ponieważ prawa strona jest zupełną różniczką, jest więc nią także i lewa. A zatém dla szeregu zmian kołowych:

$$\int dW = 0.$$

Przytém nie jest warunkiem koniecznym, ażeby w drodze wstecznéj wartości parametrów p_a dla każdéj wartości ϑ były też same, jak w drodze prostéj, lecz potrzeba, ażeby, dla każdéj wartości ϑ, S miało tę samą wartość. Proces kołowy bez pracy ma tu o tyle większą swobodę niż w wypadku jedynego parametru.

Z drugiéj strony okazuje się tu, że

$$\int_1^2 d\,W = F_1 - F_2$$

nawet wtenczas, gdy podczas przemiany równanie (2) jest spełnioném i

$$\vartheta_2 = \vartheta_1\,,$$

lecz parametry p_a mają na końcu inne wartości niż na początku.

Najprostszym przypadkiem równania (2) jest przypadek zmiany adiabatycznéj:

$$S = \text{stałéj}.$$

Wówczas:

$$\int_1^2 d\,W = F_1 - F_2 + J\,S\,(\vartheta_1 - \vartheta_2).$$

Jeżeli stałą S_0, zawartą w wartościach F i S, obierze się tak, ażeby zawarta w nich wartość S stała się zerem, to praca zewnętrzna jest dana przez różnicę wartości F na początku i na końcu zmiany. Potrzeba wtenczas tylko wyrugować z wartości F temperaturę za pomocą równania:

$$\frac{\partial F}{\partial \vartheta} = 0.$$

A zatém przy kilku parametrach praca może być, jak to wskazuje równanie ($1m$), wykonaną zapomocą procesu kołowego wtedy tylko, kiedy

$$\int S\,d\,\vartheta < 0$$

albo

$$\int \vartheta\,d\,S > 0,$$

t. j. wzrastanie ϑ musi odpowiadać przeważnie mniejszym wartościom S, przeciwnie wzrastanie S czyli dodatnie wartości dla dQ muszą przypadać na wyższe wartości ϑ. Wartości parametrów mogą przytém doznawać wszelkich zmian, które są zgodne z wartością S dla każdorazowéj wartości ϑ.

Przejście pracy wolnéj w związaną.

Wartość pracy związanéj, którą oznaczam przez G, jest:

$$G = J\,\vartheta\,S;$$

różniczka jéj zatém wynosi

$$\begin{aligned} d\,G &= J\,\vartheta\,d\,S + J\,S\,d\,\vartheta \\ &= J\,d\,Q + J\,S\,d\,\vartheta \end{aligned}$$

Przeciwnie

$$\begin{aligned} d\,F &= \delta\,F + \frac{\partial F}{\partial \vartheta}\,d\vartheta \\ &= -\,d\,W - J\,S\,d\,\vartheta. \end{aligned}$$

To znaczy, że G rośnie po pierwsze prawidłowo na koszt doprowadzonego ciepła dQ, po drugie przy podwyższaniu temperatury na koszt energii wolnéj o ilość $J\,S\,d\,\vartheta$. Energia wolna maleje o tę ostatnią ilość i o ilość pracy, nazewnątrz wykonanéj, jak to wskazuje bezpośrednio równanie:

$$-\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\,d\,\vartheta = J\,S\,d\,\vartheta.$$

Zmiana funkcyi F, odpowiadająca zmianie ϑ, otrzymuje więc również znaczenie wykonanéj pracy, a entropia S przedstawia się jako *pojemność dla ciepła, wytworzonego na koszt energii wolnéj przy przemianie adiabatycznéj.*

Przy wszystkich zmianach izotermicznych, gdzie $d\,\vartheta = 0$, praca wykonywa się tylko na koszt energii wolnéj. Energia związana zmienia się przytém na koszt dopływającego, lub odpływającego ciepła. Przy wszystkich zmianach adiabatycznych, gdzie $dQ = 0$, praca wytwarza się tak na koszt wolnéj, jakotéż związanéj energii. We wszystkich innych przypadkach można się na sprawę zapatrywać tak, że całą zewnętrzną pracę pokrywa wolna energia, a cały odpływ ciepła związana, i że wreszcie przy każdém podwyższeniu temperatury energia wolna zamienia się na związaną w ilości powyżéj podanéj. Ta ostatnia zamiana może zachodzić również przy zjawiskach nieodwracalnych przez to, że energia wolna przechodzi w siłę żywą a ta przez działania, do tarcia podobne, częściowo lub w całości na ciepło się zamienia. Jeżeli zachodzi ostatni przypadek, to mamy

$$J\,dQ = d\,U,$$

więc ilość ciepła, oddana przy przejściu ze stanu początkowego, oznaczonego wskazówką (1), do stanu końcowego, oznaczonego wskazówką (2), wynosi:

$$J\,Q = U_1 - U_2.$$

To właśnie jest ilość, którą dotychczas oznaczano przy badaniach nad ciepłem, wiązaném przy zjawiskach chemicznych, przyczém przyjmowano tę samą temperaturę dla stanu początkowego i końcowego. Praca wolna przy przemianie izotermicznéj różni się od téj ilości istotnie, a mianowicie

$$W = F_1 - F_2$$

i nie można jéj znaleźć, jak to już we wstępie wspomniałem, przez samo oznaczenie całego wywiązanego ciepła.

Warunki równowagi i kierunek zmian, które same przez się następują.

Ponieważ przy nieskończenie małych zmianach wchodzi do rachunku zmiana δF, zależna od zmian parametrów, niezależnie od wartości równocześnie zachodzącéj zmiany temperatury $d\vartheta$, więc wynika stąd najprzód, że bez współudziału odwracalnych zewnętrznych ilości pracy, do których należałaby także siła żywa ruchu uporządkowanego, dodatnia wartość δF, z czasem δt rosnąca, miejsca mieć nie może. W takich warunkach stosunek $\delta F/\delta t$ może być tylko ujemnym lub zerem. Trwanie w stanie danym byłoby więc zapewnioném, gdyby dla wszystkich możliwych zmian parametrów przy danéj temperaturze było:

$$\delta F \geqq 0.$$

Jeżeli przez podniesienie temperatury można osiągnąć punkt, gdzieby δF zaczynało przechodzić przez zero do ujemnych wartości, to przy połączeniach chemicznych nastąpiłoby tu zjawisko dyssocyacyi. Poniżéj tego punktu zaś wartość δF musiałaby wzrastać przy spadaniu temperatury, t. j.:

$$\frac{\partial}{\partial\vartheta}[\delta F] = \delta\left[\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right] = -J\delta S$$

musiałaby mieć ujemne, więc δS dodatnie wartości, a ponieważ dla $d\vartheta = 0$

$$dQ = \vartheta\, dS,$$

więc wypada, że wszystkie połączenia chemiczne, które w temperaturze wyższéj ulegają dyssocyacyi, w najbliżéj przynajmniéj pod temperaturą dyssocyacyi leżących częściach skali termometrycznéj muszą oddawać ciepło, gdy się tworzą na drodze odwracalnéj, a wiązać, gdy się rozkładają. Odwrotnie dziać się będzie w takich połączeniach, które rozkładają się w nizkiéj temperaturze na składniki, jak np. rozczyny soli krystalizujących. Z temi ogólnemi wnioskami zgadzają się rzeczywiście wyżéj wspomniane spostrzeżenia na ogniwach galwanicznych.

Poniżéj zestawiono ważniejsze własności funkcyi F, z których wypływa jéj znaczenie fizyczne.

1) Cała zewnętrzna praca odwracalna odpowiada zmianie F, od zmiany parametrów zależnéj:

$$dW = -\delta F.$$

2) Pochodna $\partial F/\partial\vartheta$ może się zmienić tylko przez doprowadzenie nowego ciepła dQ. Pod „nowém ciepłem“ rozumiem takie ciepło, które albo dopływa z otoczenia, albo téż wytwarza się przez przemianę na ciepło swobodnie zamiennych równoważników pracy:

$$d\left[\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right] = -\frac{JdQ}{\vartheta}.$$

Przytém zauważyć należy, że przy zamianie dW na ciepło dQ:

$$dW = JdQ.$$

3) Pochodna

$$\frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta^2} = -\frac{J\Gamma}{\vartheta}$$

jest koniecznie zawsze ujemną.

Że Γ jest koniecznie dodatnią, przypuszczamy milcząco we wszystkich badaniach termodynamicznych, lecz jest to koniecznym warunkiem tego, że tylko przejście ciepła z wyższéj do niższéj temperatury może pracę wytworzyć.

Co się tyczy stosunków wzajemnych pomiędzy kilku ciałami lub układami ciał o różnéj temperaturze, to funkcya F każdego zosobna jest zgoła niezależną od funkcyi téj dla pozostałych. Wzajemne pomiędzy niemi stosunki wynikają stąd, że mogą one sobie udzielać energii wolnéj lub ciepła i że ilości obu przechodzą niezmienione (od ciała do ciała) przy zjawiskach odwracalnych; przy zjawiskach nieodwracalnych może przechodzić, jak już wspomniałem, praca w ciepło. Dla przemian podobnych nowy pojawia się w tém warunek odwracalności, ażeby przechodzenie ciepła odbywało się tylko pomiędzy ciałami o temperaturze jednakowéj. We wszystkich tych prawach żadna stąd nie powstaje zmiana, że wyraziliśmy tu zasady termodynamiki w sposób odmienny i ogólniejszy.

Uwaga. Być może, że nie dosyć wyraźnie zaznaczono w tekście powyższym, iż twierdzenia podane stosują się wtedy tylko, kiedy parametry tak wybrano, ażeby zmiana temperatury, przy parametrach stałych, nie była połączoną z wykonywaniem pracy.

ROZPRAWA DRUGA. [1])

Zależało mi na tém, ażeby prawa temodynamiczne, które w rozprawie pierwszéj wyprowadziłem z drugiéj zasady mechanicznéj teoryi ciepła, zbadać za pomocą dokładniejszych, na stosownych przykładach ilościowo prze-

[1]) Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge; zweiter Beitrag. Vorgetragen am 27 Juli 1882. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, p. 825, 1882.

prowadzonych doświadczeń. Liczba nadających się przykładów nie jest dotychczas wielką. Ażeby módz zbadać, czy prawa termodynamiczne stosują się do pewnéj przemiany chemicznéj, powinniśmy módz jéj użyć do wykonania pracy odwracalnéj przynajmniéj na dwóch różnych drogach. Jest to możliwe dla zmiany stężenia rozczynów; można ją wywołać przez odparowanie, względnie skroplenie pary, ale także przez elektrolizę.

Że różnice w sile elektrobodźczéj ogniw galwanicznych, spowodowane przez różnicę stężenia rozczynów soli, użytych jako elektrolity, obliczyć się dadzą z prężności par tych rozczynów, okazują to doświadczenia p. Mosera, wykonane w celu sprawdzenia twierdzeń moich, w r. 1877 akademii do wiadomości podanych. [1]) Ale w owych przykładach skutek zależy głównie od prędkości, z którą odbywa się w cieczy wędrówka elektrolityczna rozmaitych składników. Przez to wprowadza się nowe zakłócenia, które należy brać w rachubę. O wielkości tego zakłócenia, szczególniéj co do cieczy stężonych, mamy dotychczas bardzo niewiele pomiarów, dla naszego celu dostatecznie zupełnych. Od zakłócenia tego wszelako można się uwolnić, używając ogniw o jednéj cieczy i o jednéj nierozpuszczalnéj depolaryzującéj substancyi, jakiemi są np. ogniwa Leclanché'go, Pincusa, Warrena de la Rue, Latimer Clarka i inne. Ogniwa te, do których należą także ogniwa kalomelowe, nie mogą wprawdzie wytwarzać silnych i trwałych prądów. Lecz do pomiarów sił elektrobodźczych metodą kompensacyjną Poggendorffa są bardzo stosowne, gdyż używa się ich przytém tylko bez prądu. Przy tych doświadczeniach można również użyć do wytworzenia prądu kompensującego zaleconych przezemnie ogniw kalomelowych. Składnikami takiego ogniwa są: cynk; rozczyn chlorku cynku (zawierający 5 do 10 proc. soli); kalomel, miałko sproszkowany; rtęć. Dwa takie ogniwa, połączone równolegle, dają w obwodzie o oporze 10,000 jednostek Siemensa prąd, który trwać może miesiące bez widocznéj polaryzacyi elektrod a przy użyciu bardzo czułego galwanometru wystarcza do wykrycia różnicy, wynoszącéj nawet jedną milionową część siły elektrobodźczéj Daniela. Zmiany temperatury wpływają na siłę elektrobodźczą tych ogniw bardzo nieznacznie (przy podwyższeniu o 1° C. wzrasta siła elektrobodźcza o 0,0002 swéj wartości) a opór ich jest wobec 10,000 jednostek Siemensa znikająco małym. Po przejściu silniejszych prądów następuje wprawdzie polaryzacya, podobnież wstrząśnienie mechaniczne działa szkodliwie, przyczém powierzchnia rtęci po części się rozciąga, po części ściąga i występują siły elektrobodźcze, przez Lippmanna spostrzeżone. Lecz w ogniwach, zawierających w rozczynie więcéj niż 5% $Zn\ Cl_2$, zakłócające te zjawiska znikają po 5—10 minutach. Przy rozczynach, jeszcze bardziéj rozcieńczonych, ogniwo staje się tak czułém na wstrząśnienia mechaniczne, że magnes galwanometru, tu w Berlinie przynajmniéj, pod wpływem wstrząśnień ulicznych nieustannie jest w ruchu.

[1]) Wiedemann's Annalen; t. III; t. XIV.

Ponieważ z pomiędzy soli, przydatnych do ogniw, istnieje dla rozczynów chlorku cynku najobszerniejszy szereg spostrzeżeń nad prężnością pary, więc najpierw poddałem zbadaniu opisane ogniwa kalomelowe. W ciągu doświadczeń pokazały się niektóre trudności, które wymagałyby do zupełnego usunięcia pomocy bieglejszego w pracach chemicznych spostrzegacza.

Obliczenie energii wolnéj w rozczynach solnych.

Prąd, płynący w tym kierunku, w jakim go usiłuje wzbudzić siła elektrobodźcza, rozpuszcza cynk, podczas gdy równoważna ilość kalomelu zostaje zredukowaną i oddaje chlor. Powstaje więc na nowo chlorek cynku $Zn\ Cl_2$, który się rozpuszcza. Z drugiéj strony rozpada się nierozpuszczona stała sól rtęciowa $Hg_2\ Cl_2$ na rtęć Hg_2, która się miesza z resztą rtęci i na Cl_2, który idzie do cynku. Przeciwnie, przy odwrotnym kierunku prądu, cynk się redukuje i powstaje na nowo chlorek rtęci. Przy różném stężeniu cieczy zmienia się w tych zjawiskach tyle tylko, że nowo wytworzony chlorek cynku wstępuje w rozczyn téj saméj soli o innem stężeniu lub téż, wydzielony, z tegoż występuje. Prócz sił chemicznych, które sprzyjają tworzeniu się chlorku cynku na koszt kalomelu, należy uwzględnić te, które usiłują zamienić utworzony chlorek cynku w rozczyn wodny. Te siły będą skuteczniejsze w rozczynach rozcieńczonych, niż w stężonych, jak a priori spodziewać się należy. Istotnie doświadczenia okazują, że rozczyny rozcieńczone dają ogniwom większą siłę elektrobodźczą.

Jeżeli, jak się to działo przy doświadczeniach, przeciwstawimy sobie dwa ogniwa z rozmaicie stężonemi rozczynami, to prąd, przechodzący przez oba, wytworzy w jednym tyle $Zn\ Cl_2$, ile się w drugim rozkłada, a w pierwszym rozłoży tyle $Hg_2\ Cl_2$, ile się tworzy w drugim. Jeżeli jednak chlorek cynku wstępuje w rozczyn więcéj rozcieńczony, a ta sama ilość występuje z bardziéj stężonego, będzie to zjawisko, które może pracę wykonać, więc także prąd wzbudzić jako siła elektrobodźcza. Zresztą, przy nieznacznem natężeniu prądu, przy którém ciepło, w obwodzie wywiązane, a do kwadratu natężenia proporcyonalne, jest znikającém i tylko ilości wprost proporcyonalne do natężenia na uwagę zasługują, zjawisko to jest odwracalném. Stężenie takich rozczynów możemy zmieniać także na innéj drodze odwracalnéj, mianowicie za pomocą odparowywania. Niech w oznacza ilość wody w rozczynie, a s ilość soli. Ażeby składniki od siebie oddzielić, potrzeba zużyć pewną ilość pracy, mianowicie jednakowo wiele pracy na każdy miligram rozczynu, lecz praca ta może być różną, stosownie do stężenia.

Załóżmy

$$\frac{w}{s} = h; \tag{1}$$

praca, zużyta na każdą jednostkę masy, będzie funkcyą h, którą przez F_h ozna-

czymy. *Energia wolna,* odpowiadająca tworzeniu się całego rozczynu, będzie zatém:

$$F = (w+s)\,F_h \tag{1a}$$

albo, ze względu na równanie (1),

$$F = s\,(1+h)\,F_h. \tag{1b}$$

Jeżeli dozwolimy, ażeby ilość wody zmieniła się przez odparowanie lub skroplenie pary, podczas gdy s pozostaje stałém, wówczas

$$\frac{\partial F}{\partial w} = s\frac{\partial}{\partial h}\left[(1+h)F_h\right]\frac{\partial h}{\partial w},$$

albo, uwzględniając wartość h,

$$\frac{\partial F}{\partial w} = \frac{\partial}{\partial h}\left[(1+h)F_h\right]. \tag{1c}$$

Ilość ta, pomnożona przez dw, wyraża pracę, którą przy stałéj temperaturze zużyć potrzeba dla odwracalnego przeniesienia wody dw z wody czystéj do rozczynu. Oznaczmy przez p prężność, przez v objętość jednostki masy pary; mamy

$$\frac{\partial F}{\partial w} = -\int_{h=\infty}^{h=h} p\,dv. \tag{2}$$

Opuszczone są przytém małe zmiany w objętości cieczy, gdyż znikają one w wypadkach, które tu z początku rozważać będziemy, wobec objętości pary. Zresztą uzupełnienie wzorów pod tym względem nie przedstawia trudności.

Oznaczywszy w równaniu (2) wartości p i v, odpowiadające nasyconéj parze wody czystéj, t. j. te, które odpowiadają $h=\infty$, przez P i V, należy przy obliczeniu całki w równaniu (2) odróżnić trzy okresy. Najpierw musimy dozwolić wyparować z wody czystéj ilości dw [1]), co daje jako część całki pracę

$$P\,V\,dw.$$

Następnie musimy pozwolić rozszerzyć się parze bez zetknięcia się jéj z wodą, aż zajmie właściwą objętość v_h pary nasyconéj, znajdującéj się nad rozczynem solnym; to daje do całki

$$d\,w\int_V^{v_h} p\,dv.$$

Wreszcie należy ścisnąć parę w zetknięciu z rozczynem solnym przy niezmiennéj prężności p_h; to daje

[1]) [W oryginale stoi błędnie $d\,W$.]

$$-p_h\,v_h\,dw;$$

więc

$$\frac{\partial F}{\partial w} = -PV - \int_V^{v_h} p\,dv + p_h v_h,$$

lub, po zcałkowaniu przez części:

$$\frac{\partial F}{\partial w} = \int_P^p v\,dp = -\int_h^\infty v\,\frac{\partial p}{\partial h}dh. \tag{2a}$$

Ponieważ podług równania (1c) jest $\partial F/\partial w$ funkcyą h tylko, a v i p są po prawéj stronie także funkcyami h tylko, można więc równanie (2a) różniczkować względem h, co daje:

$$\frac{\partial^2}{\partial h^2}\left[(1+h)\,F_h\right] = v_h\frac{\partial p}{\partial h}. \tag{2b}$$

Podług wywodów § 1 rozprawy pierwszéj należy ilość $-\partial F/\partial w$ *uważać za siłę, z jaką rozczyn przyciąga wodę.* Równanie (2a) pozwala obliczać wielkość téj siły z prężności pary.

Z drugiéj strony otrzymujemy z równania 1b, różniczkując częściowo względem s,

$$\frac{\partial F}{\partial s} = (1+h)\,F_h - h\frac{\partial}{\partial h}\left[(1+h)\,F_h\right]. \tag{1d}$$

Jeżeli prąd galwaniczny o natężeniu J przepływa przez jedno z naszych ogniw a q oznacza tę ilość soli, którą jednostka prądu rozpuszcza w jednostce czasu, to po t sekundach istniejący zapas energii powiększy się przez rozpuszczenie soli o

$$\frac{\partial F}{\partial s}Jqt = Jqt\left\{(1+h)F_h - h\frac{\partial}{\partial h}\left[(1+h)F_h\right]\right\}.$$

Praca, wykonywana przez siłę elektrobodźczą A, gdy prąd J przez czas t w kierunku, w którym A działa, przepływa przez łącznik, wynosi AJt w założeniu, że jednostka, którą mierzymy A, jest odpowiednio do tego określenia obrana.

W dalszych obliczeniach przyjmuję za jednostki ampery i wolty. Wówczas należy obliczać pracę par w odpowiednich jednostkach, mianowicie w cg. 10^{-9} dla mas, w cm. 10^9 dla długości a w sekundach dla czasu. Pracę par, obliczoną według układu C. G. S., potrzeba przeto pomnożyć przez 10^{-7}, ażeby przejść do naszego układu miar.

Z równania 2*b* wynika więc:

$$A = -\ q\left\{(1+h)F_h - h\frac{\partial}{\partial h}\left[(1+h)F_h\right]\right\} \tag{2c}$$

a uwzględniając równanie (2)

$$\frac{\partial A}{\partial h} = qh\frac{\partial^2}{\partial h^2}\left[(1+h)F_h\right] = q\,h\,v\,\frac{\partial p}{\partial h}. \tag{2d}$$

Znak jest tu tak obrany, że prąd, rozkładający zasadę metaliczną soli, oraz siłę elektrobodźczą, działającą w jego kierunku, uważa się równocześnie za ilości dodatnie.

Jeżeli w jedném naczyniu o rozrzedzeniu h_0 wydziela się sól a rozpuszcza się w drugiém naczyniu o rozrzedzeniu h_1, natenczas znajdziemy z równania (2*d*), całkując względem h,

$$A_1 - A_0 = q\int_0^1 h v\frac{\partial p}{\partial h}\,dh. \tag{2e}$$

Równanie to pozwala obliczyć z prężności par siły elektrobodźcze, odpowiadające różnicom zawartości wody w rozczynach.

Ponieważ przy temperaturach poniżéj 40° gęstość nawet nasyconéj pary wody czystéj jest bardzo małą, więc możemy ilość v oznaczyć na podstawie praw, dotyczących gazów doskonałych. Oznaczając przez V_0 i P_0 wielkości dla v i p, odpowiadające czystéj wodzie przy bezwzględnéj temperaturze θ, otrzymujemy

$$\frac{P_0 V_0}{\theta} = \frac{pv}{\vartheta} \tag{3}$$

i

$$A_1 - A_0 = \frac{\vartheta\, q\, P_0\, V_0}{\theta}\int_0^1 h\,\frac{\partial \log p}{\partial h}\,dh. \tag{3a}$$

Ponieważ nie mamy jeszcze spostrzeżeń nad prężnością pary chlorku cynku przy różnych temperaturach, przeto następująca uwaga może być użyteczną.

Różniczkując równanie (2*d*) względem ϑ, otrzymamy

$$\frac{\partial^2 A}{\partial h\partial\vartheta} = qh\frac{\partial^2}{\partial h^2}\left[(1+h)\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right]. \tag{4}$$

Jeżeli (4) pomnożymy przez ϑ i odciągniemy od (2*d*), otrzymamy:

$$\frac{\partial}{\partial h}\left\{A - \vartheta\frac{\partial A}{\partial\vartheta}\right\} = qh\frac{\partial}{\partial h}\left[\frac{\partial F}{\partial w} - \vartheta\frac{\partial^2 F}{\partial\vartheta\partial w}\right], \tag{4a}$$

przyczém uwzględnić należy, że w i s zawarte są w $\partial F/\partial w$, więc także i w pochodnéj téj ilości względem ϑ, tylko o tyle, o ile wchodzą w h.

Jak w poprzedniéj rozprawie wykazano,

$$F - \vartheta\frac{\partial F}{\partial\vartheta} = U,$$

gdzie U jest całkowitą wewnętrzną energią, sumą wolnéj i związanéj. Przeto $\partial U/\partial v$ jest również funkcyą tylko h, a $(\partial U/\partial w)\,dw$ oznacza mechaniczny równoważnik téj ilości ciepła, którą potrzeba przy dodaniu wody w ilości dw doprowadzić do rozczynu solnego, ażeby utrzymać stałą temperaturę rozczynu, jeśli dodaje się wodę, albo wprost, bez wykonywania pracy zewnętrznéj, albo téż z zamianą pracy téj na ciepło. Załóżmy więc $-\partial U/\partial w = W$. W jest ilością ciepła, mającą się wywiązać przez rozcieńczenie za pomocą jednostki wagowéj wody i jest także tylko funkcyą h i ϑ.

Równanie (4*a*) przemienia się na

$$\frac{\partial}{\partial h}\left\{A - \vartheta\frac{\partial A}{\partial\vartheta}\right\} = -\,q\,h\,\frac{\partial W}{\partial h}. \tag{4b}$$

Stąd wynika, że przy rozczynach, które przy dalszém rozcieńczeniu żadnego ciepła nie wywiązują ani nie wiążą, części siły elektrobodźczéj, zależne od stężenia rozczynu, winny rosnąć proporcyonalnie do temperatury bezwzględnéj, ponieważ wówczas:

$$\frac{\partial A}{\partial h} = \vartheta\,\frac{\partial^2 A}{\partial\vartheta\partial h}$$

albo

$$d(\log\vartheta) = d\left(\log\frac{\partial A}{\partial h}\right)$$

$$\frac{\partial A}{\partial h} = C\,\vartheta.$$

Ponieważ dla czystéj wody ($h = \infty$), $W = 0$, więc przy ujemnéj wartości $\partial W/\partial h$ ilość W jest dodatnią i odwrotnie. Jeżeli więc rozcieńczenie wywiązuje ciepło, $\partial A/\partial h$ winno powolniéj rosnąć, niż temperatura bezwzględna, w przeciwnym razie prędzéj.

Wprowadźmy założenie (3) do równania (2*d*):

$$\frac{\partial A}{\partial h} - \vartheta\,\frac{\partial^2 A}{\partial h\partial\vartheta} = q\,h\,\frac{V_0\,P_0}{\theta}\,\vartheta^2\,\frac{\partial^2}{\partial h\partial\vartheta}(\log p) = -\,qh\frac{\partial W}{\partial h}.$$

Więc

$$-\frac{\partial W}{\partial h} = \frac{V_0\,P_0}{\theta}\,\vartheta^2\,\frac{\partial^2}{\partial h\partial\vartheta}(\log p).$$

A całkując względem h aż do $h = \infty$, gdzie $W = 0$ być musi, otrzymujemy:

$$W = \frac{V_0 P_0}{\theta} \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[log \frac{P}{p} \right]. \qquad (4c)$$

Z tego równania[1]) można obliczyć ciepło rozcieńczenia ze zmian z temperaturą prężności par, lub drugie z pierwszego.

O obliczaniu doświadczeń.

Dla rozczynów solnych o małéj zawartości soli znalazł Wüllner, że w przybliżeniu

$$P - p = \frac{b}{h} P, \qquad (5)$$

gdzie b oznacza stałą, zależną od natury soli, która przy niektórych solach jest niezależną od temperatury. Wstawiając to do równania (3a), otrzymujemy

$$A_1 - A_0 = \frac{\vartheta P_0 V_0}{\theta} q b \log \left(\frac{h_1 - b}{h_0 - b} \right). \qquad (5a)$$

Przy chlorku cynku można użyć względnie wysokich stężeń, dla których prosty wzór Wüllnera już nie wystarcza. Dość dobrze odpowiada spostrzeżeniom Mosera nad prężnością pary chlorku cynku wzór drugiego stopnia

$$P - p = \frac{\mathfrak{A}}{h} + \frac{\mathfrak{B}}{h^2}. \qquad (6)$$

Stąd można wyrazić p jak następuje:

$$p = \mathfrak{B} \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{h} \right] \left[\frac{1}{\beta} - \frac{1}{h} \right],$$

gdzie $-\alpha$ i β są wartości b, które w równaniu (6) dałyby $p=0$. Stąd wynika

$$A_1 - A_0 = \frac{q P_0 V_0 \vartheta}{\theta} \left\{ \beta \log \left(\frac{h_1 - \beta}{h_0 - \beta} \right) - \alpha \log \left(\frac{h_1 + \alpha}{h_0 + \alpha} \right) \right\}. \qquad (6a)$$

Współczynniki $\mathfrak{A}$ i $\mathfrak{B}$ obliczyłem ze spostrzeżeń Mosera podług metody najmniejszych kwadratów; znalazłem:

$$\mathfrak{A} = 4 \,.\, 17{,}1608$$

$$\mathfrak{B} = 16 \,.\, 1{,}9559$$

[1]) [To i dwa poprzednie równania są błędnie wydrukowane w oryginale.]

Porównanie rachunku ze spostrzeżeniami daje dla 20,2° C. następujące liczby, przyczém ciśnienie jest wyrażone w milimetrach wody.

Tablica.

4/h	P—p obliczone	P—p obserwowane	Różnica
1	19,127	19,50	+0,373
2	42,145	39,83	—2,315
3	69,085	69,87	+0,785
4	99,938	101,9	+1,961
5	134,701	133,6	—1,101

Wartość P równa się, podług tablic prężności par Magnusa, 239,79^{mm} wody przy 20,2° C. Stąd i z wartości $\mathfrak{A}$ i $\mathfrak{B}$ wypada:

$$\alpha = 0{,}24545.$$

$$\beta = 0{,}53171.$$

Dla jednego ampera q podług nowych pomiarów F. Kohlrauscha w odniesieniu do srebra wynosi 0,0011363 gr. na sekundę, więc w odniesieniu do $Zn\ Cl_2$ wynosi 136/216 razy więcéj t. j. $q = 0{,}00071545$. Za $P_0\ V_0$ wzięto dla 0° wartość teoretyczną, dotyczącą bardzo małych gęstości pary wodnéj a mianowicie w mierze *C.G.S.*:

$$P_0\ V_0 = 1{,}25985 \,.\, 10^9.$$

Będę nazywał wartości siły elektrobodźczéj, obliczone podług powyższego wzoru interpolacyjnego (6) za pomocą podanych wartości $\mathfrak{A}$ i $\mathfrak{B}$ „obliczonemi podług a.“ Ponieważ przy porównaniu obliczonych i obserwowanych prężności par, jakie mamy w powyższéj tablicy, zdarzają się niektóre różnice (np. 2 i 4), większe niż różnice pojedyńczych spostrzeżeń Mosera i ponieważ możliwą jest rzeczą, że tworzenie się wodanów soli mogłoby wpływać na rozmaity przebieg funkcyi dla różnych stężeń, więc podjąłem drugi jeszcze rachunek. Przytém zastosowałem wzór, utworzony podobnie jak (6), do trzech, po sobie następujących, ze spostrzeżeń wynikających wartości, między któremi leżały stężenia odnośnych ogniw. Wypadające stąd wartości będę oznaczał, jako „obliczone podług b“. Rachunki te różniły sie dla mniejszych odstępów dość znacznie; lecz suma dla sił elektrobodźczych większych odstępów zgadzała się dość dobrze. Przeszkodą do ścisłego wykonania pomiarów jest wielka skłonność chlorku cynku do tworzenia soli zasadowych. Rozczyn normalny, przez rozcieńczenie którego otrzymywano inne stężenia, musiał być tak

dobrany, ażeby nie mogło już nastąpić rozpuszczanie się cynku w ogniwach, połączone z wywiązaniem się wodoru przy temperaturze pokojowéj, nadto rozczyn ten musiał zawierać nieco zasadowego chlorku cynku. Z drugiéj strony nie powinien zawierać rozczyn tyle tego ciała, ażeby przy rozcieńczeniu obfitą ilością wody dawał osady soli silniéj zasadowéj. Te dwa warunki sprowadzają dość ciasne granice dla składu cieczy. Rozczyn mój zawierał podług oznaczenia zawartości cynku i chloru w 100 gr.: 63,736 gr. $Zn\,Cl_2$, 0,881 gr. $Zn\,O$, 35,383 gr. $H_2\,O$. Sądzę, że rozczyny Mosera były podobnemi t. j. na zimno cynkiem nasyconemi rozczynami chlorku. Musiał bowiem przy swoich doświadczeniach powyższych dwóch trzymać się warunków. O tym przedmiocie, jakotéż o sposobie, w jaki oznaczał stężenie rozczynów, nie wspomniał atoli w swych pracach.

Wartość ogniw kalomelowych w woltach została oznaczoną przez znalezienie ich równoważnika elektrolitycznego; opór mierzono jednostkami Siemensa. Ponieważ wartość równoważnika elektrolitycznego srebra wziąłem z pomiarów F. Kohlrauscha, przeto przyjąłem również zespoloną z nią, przez tegoż badacza oznaczoną wartość jednostki Siemensa, wynoszącą 0,9717 teoretycznego ohma. Podług tego siła elektrobodźcza ogniw kompensujących kalomelowych, działających przez 10,000 jednostek oporu, wynosiła 1,043 woltów. Ponieważ jednak dotychczasowo oznaczenia bezwzględnéj wartości jednostki Siemensa, dokonane przez najlepszych badaczy, różnią się jeszcze o 3%, więc wartość moich ogniw w woltach nie mogłaby być pomimo to dokładnie oznaczona. Wolałem więc ilości obliczone wyrazić przez siłę elektrobodźczą moich ogniw kalomelowych.

Ponieważ nadto okazały się pewne drobne różnice w prętach cynkowych, które wywierają na wartości mniejszych odstępów znaczny wpływ, więc wystarczy podanie wyników dla największego odstępu stężenia, którego użyć było można między h=0,8 i h=9,1992, między 17,7° i 21° C.

Siła elektrobodźcza.

Obserwowana	Maximum	0,11648
	Minimum	0,11428
Średnia wartość z 13 dni		0,11541
Obliczona . .	a.	0,11579
	b.	0,11455.

Prócz tego poleciłem zrobić termostat, do którego można było wstawić sześć ogniw, mających być skompensowanemi. Spostrzeżenia, czynione między 35,1° a 36,1° C., wykazały: Maximum 0,11609.
Minimum 0,11524.
Średnia wartość z 8 dni 0,11569.

Stąd wynika, że część siły elektrobodźczéj, zależna od różnicy koncentracyi, prawie wcale z temperaturą się nie zmienia. Więc $\partial^2 A/\partial\vartheta\partial h$ w równaniu (4b) jest prawie równą zeru, z czego wynika, że $\partial W/\partial h$ ilością ujemną być musi. Ponieważ $\partial A/\partial h$ jest ilością dodatnią a W dla $h = \infty$ (t. j. czystą wodę dodajemy do czystéj) koniecznie zerem się staje, więc W musi być dla wszystkich rozczynów chlorku cynku ilością dodatnią. Dodanie wody musi wywiązać ciepło. Że tak rzeczy się mają, i prawie w tym stopniu, jakiego oczekiwać należy, wykazały już przedwstępne doświadczenia. Lecz dokładne obliczenia i pomiary będą możliwe dopiero po dokładném oznaczeniu przebiegu prężności par i sił elektrobodźczych.

Siła elektrobodźcza między metalami wzrasta przy ogrzaniu w podanym już stopniu, t. j. ogniwo kalomelowe należy do ogniw, wiążących ciepło, które pracują w części na koszt ciepła termometrycznego otaczających je ciał.

Uwagi godną cechą w tych zjawiskach jest to, że przyciąganie wody przez sól, mającą być rozpuszczoną, może stanowić tak wielką część sił chemicznych między zastępującemi się wzajemnie pierwiastkami (cynkiem a rtęcią). W powyższych pomiarach siła elektrobodźcza rozczynu samego wynosi zaledwie ósmą część całéj siły bardziéj zgęszczonego rozczynu. Lecz siła rozczynów może się jeszcze znacznie powiększyć przy dalszych rozrzedzeniach, które do dokładniejszych pomiarów nie mają już wystarczającéj stałości. Podług wzoru, podanego w równaniu (5a), siła ta mogłaby wzmódz się, przy ciągle wzrastających wartościach b, do dowolnego stopnia. Stądby wynikało, że w bardzo rozcieńczonych rozczynach lub w kwasach, zupełnie wolnych od soli, metale, które zwykle za nierozpuszczalne w kwasie uważamy, mogłyby się w bardzo małéj ilości aż do pewnéj granicy rozpuszczać w połączeniu z wywiązywaniem wodoru. Zwracam uwagę na to, że zupełnie podobne stosunki zachodzą podług teoryi mechanicznéj ciepła przy rozpuszczaniu się gazów, skąd mogłyby wypłynąć po części zupełnie odmienne zapatrywania na istotę polaryzacyi galwanicznéj.

ROZPRAWA TRZECIA.[1])

Do historyi twierdzeń, rozwiniętych w pierwszéj rozprawie, pozwolę sobie dodać, że, jak przekonałem się późniéj, lord Rayleigh pierwszy, w wykładzie, mianym w Royal Institution (5-go marca 1875 r.), wypowiedział jako ogólną zasadę, że nie samo wywiązywanie ciepła rozstrzyga o tém, czy zjawi-

[1]) Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge: dritter Beitrag. Folgerungen die galvanische Polarisation betreffend; von H. v. Helmholtz. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1883, p. 647.

sko chemiczne następuje w pewnym kierunku, że to się tylko wówczas stać może, jeżeli przytém entropia rośnie, albo przynajmniéj nie maleje. Że samo wywiązywanie ciepła o wielkości sił elektrobodźczych ogniw galwanicznych nie rozstrzyga, wypowiedział Braun[1]) i udowodnił za pomocą ważnych doświadczeń. Teoretyczne co prawda zapatrywania, z których w pierwszéj rozprawie wychodzi, mianowicie twierdzenie, że „energia chemiczna ma naturę ciepła", że każde zjawisko chemiczne najpierw zawsze tylko ciepło wytwarza i że tylko od przypadkowych, ubocznych okoliczności zależy, jaka część ciepła, wytworzonego dzięki połączeniu się atomów, zamienia się w pracę, stoją podług mego zdania w sprzeczności z faktami, które wykazują, że ogniwa galwaniczne mogą wykonywać pracę wraz z wiązaniem ciepła. Ponieważ zresztą wymieniony autor zgodził się ostatnio na moje sformułowanie zasady, więc dalsza dyskusya tego pytania jest zbyteczną.

Wielkie uproszczenie twierdzeń termodynamicznych, które wynika z przedstawienia energii i entropii układu ciał za pomocą pochodnych funkcyi całkowéj (Integralfunction), znalazł już w roku 1877 Massieu[1]) i zupełnie przeprowadził, przynajmniéj dla dwu zmiennych, lecz nie w odniesieniu do zjawisk chemicznych. Funkcyą całkową, odpowiadającą memu $(-F)$, oznacza przez H i nazywa *„charakterystyczną funkcyą* ciała". Wolę zatrzymać dla funkcyi F obraną przezemnie nazwę *wolnéj energii*, ponieważ nazwa ta wyraźniéj określa ważne znaczenie fizyczne téj wielkości.

Massieu przedstawił twierdzenia swe w nieco ogólniejszéj i dla przeprowadzenia pewnych rachunków korzystniejszéj postaci. Wywód mój opiera się mianowicie na założeniu, że parametry p, które, w połączeniu z temperaturą ϑ, zupełnie określają stan ciała, tak są obrane, że praca, na zewnątrz wykonana, zależy tylko od dp a nie od $d\vartheta$. Można zawsze stosownie do tego warunku dobrać parametry, lecz wybór ich trudno niekiedy uskutecznić, tak iż wygodniéj jest innych parametrów używać, przy których, dopóki są stałe, zmiana temperatury bez pracy nie może nastąpić. Odpowiednie zmiany we wzorach łatwo przeprowadzić. W pracy Massieu'go znajduje się na to przykład, gdzie używa on ciśnienia i temperatury jako parametrów dla gazów i cieczy.

W bardzo obszerny i ogólny sposób rozwinął J. W. Gibbs[3]) warunki termodynamiczne dla zjawisk molekularnych i chemicznych w układach, które są połączeniami lub mięszaninami dowolnéj liczby ciał.

Massieu'go funkcya charakterystyczna została tam także znaleziona i nazwana *„funkcyą sił dla stałéj temperatury"*. W ogólnych wynikach wszystkich tych poszukiwań niema naturalnie zasadniczych różnic, o ile są one wnioskami, wypływającemi ze znanych zasad termodynamiki.

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 5; 16; 17.
[2]) Mémoires des Savants étrangers, t. XXII. Journal de Physique, t. VI.
[3]) On the Equilibrium of heterogeneous substances. Transact. Connecticut Acad. III. Silliman's Journal, 1878; XVI.

Dla teoryi polaryzacyi galwanicznéj wnioski te są dla tego bardzo ważne, ponieważ okazuje się, że nadwyżka energii wolnéj gazu piorunującego nad energią wody w wysokim stopniu zależy od ciśnienia, podczas gdy wywiązanie ciepła przy połączeniu od niego prawie nie zależy. Póki myślano, że siłę elektrobodźczą polaryzacyi obliczać trzeba podług wywiązanego ciepła, jak sam sądziłem w poprzednich pracach, siła ta musiała wydawać się ilością prawie niezmienną, a to sprawiało, że niektórych zjawisk polaryzacyi woltametru prawie niepodobna było wytłomaczyć. Jeżeli się jednak obliczy siłę elektrobodźczą podług energii wolnéj, przedstawia się ona jako ilość, w najwyższym stopniu zmienna, stosownie do nasycenia gazem błonek cieczy, przylegających do elektrod. Przez to w tłomaczeniu znacznéj części zjawisk polaryzacyi wiele się zmienia i wiele z tego, co dotychczas było zagadkowém, staje się zrozumiałém.

Ponieważ moje próby wytłomaczenia zjawisk polaryzacyi galwanicznéj są rozproszone w szeregu prac[1]) a znaczna część ich treści musi uledz zmianie według nowego punktu widzenia, więc pozwolę sobie wszystko tu w związku powtórzyć.

Zasadniczemi założeniami, z których zawsze wychodziłem, są: prawo zachowania energii i ścisłe stosowanie Faraday'owskiego prawa elektrolitycznego. Stosownie do tego ostatniego prawa, trzymam się założenia, że elektryczność może przejść z cieczy na elektrody tylko w połączeniu z równoważnym chemicznym rozkładem. Przejście to nie może nastąpić, płaszczyzna graniczna działa owszem jako doskonale izolująca przegroda, jeżeli praca, potrzebna do rozkładu, nie może być wykonana przez istniejące siły elektryczne. Jeżeli w woltametrze obie elektrody zostaną naładowane elektrycznością i otrzymają różny potencyał, siły elektryczne są czynne wewnątrz cieczy, odpowiadające spadkowi potencyału, które niosą elektryczność + do katody a — do anody. Ten ruch elektryczności nie odbywa się nigdy, o ile nam wiadomo, bez równoczesnego ruchu ionów elektrolitu, na których tkwi w ruch wprawiona +E i —E. Więc dodatnio naładowany wodór (H +.H +) dąży do ujemnie naładowanéj katody, a ujemnie naładowany tlen (—O—) do dodatnio naładowanéj anody. Gdy potém przychodzi do wywiązania gazów, gazy te są pod względem elektrycznym obojętne. Więc, podług konsekwentnie przeprowadzonéj zasady Faraday'a, wywiązany wodór musi być: (H +.H —); a tlen oswobodzony jest albo (— O —.+ O +) albo (— O +). Ponieważ cząsteczki wywiązanego tlenu są złożone z dwu albo (ozon) z trzech atomów, więc uważam pierwszą formę za prawdopodobniejszą. Ozon miałby postać:

$$(-\,O\,-.+\,O\,-.+\,O\,+).$$

[1]) Monatsberichte der Akad., 1873; 1877, 1880, także Poggendorff's Annalen, Bd. CL. Wiedemann's Annalen, Bd. III. Faraday Lecture w Journal of the Chemical Society, 1881.

Powstające przytém nagromadzenie wodoru (H+) przy ujemnie naładowanéj katodzie i tlenu (—O—) przy dodatniéj anodzie daje najpierw prądy ku polaryzującym się elektrodom, takie, jak przy wyładowaniu kondensatorów. Obie powierzchnie elektrod zachowują się przytém jak dwie powierzchnie kondensatorów o olbrzymiéj pojemności, spowodowanéj nadzwyczaj małą, bo tylko molekularną odległością obu warstw, przeciwnie naładowanych.

Jeżeli po wyłączeniu bateryi połączy się obie elektrody drutem, kondensatory wyładowują się i dają prąd depolaryzujący. Zdaje się, że powstającemu przytém ruchowi elektryczności, który nie przekracza granic przewodnika ciekłego, siły chemiczne wewnątrz cieczy żadnego nie stawiają oporu, ponieważ, pod wpływem sił elektrobodźczych, elektrolityczne przewodniki dochodzą tak samo do zupełnéj elektrostatycznéj równowagi, jak metaliczne. Wykazuje to do wysokiego stopnia doskonałości Sir W. Thomsona water-dropping collector, w którym najsłabsze elektrostatyczne siły są w stanie naładować powierzchnią odrywających się kropelek wody aż do najdoskonalszéj równowagi elektrostatycznéj. W naczyniach, służących do elektrolizy, możliwie pozbawionych powietrza, zdołałem śledzić proporcyonalność między siłą elektrobodźczą a wielkością ładunku (dającą się przy bardzo małych siłach elektrobodźczych łatwo stwierdzić) aż do 0,0001 Daniela. Przeciwnie, przejście elektryczności od naładowanych ionów warstwy granicznéj do metalu podlega widocznie oporowi sił chemicznych. Dopiero wyładowanie elektryczności ionów rozprzęga stanowczo połączenie chemiczne. Dopóki iony nie są wyładowane, mogą jeszcze powrócić z nagromadzenia w warstwach granicznych, przy powolném słabnięciu przytrzymującego je przyciągania elektrycznego, do pierwotnego połączenia, bez znacznego wywiązania ciepła. Stąd wynika wniosek, że najpotężniejsza i najistotniejsza część sił chemicznych, utrzymująca mianowicie typowe połączenia, polega na rozmaitém przyciąganiu obu elektryczności przez różne pierwiastki. Prawo Faraday'a zmusza przytém do przypuszczenia, że każda wartościowość każdego pierwiastku naładowana jest zawsze całym równoważnikiem elektryczności bądź dodatniéj, bądź ujemnéj i że wielkość tych elektrycznych równoważników jest tak samo niezależną od materyi, z którą się łączą, jak niezależne są ciężary atomowe poszczególnych chemicznych pierwiastków od połączeń, w które wchodzą, jak gdyby elektryczność sama na atomy podzieloną była.

Że czynne tu siły elektryczne wcale nie są za małe do wykonania wielkich prac przy rozpadaniu się i ponowném tworzeniu się związków, staje się to rzeczą widoczną, jeżeli się uwzględni olbrzymią wielkość wymienianych przy tych procesach równoważników elektrycznych. Z rachunku, ogłoszonego w *Faraday Lecture* wypada, że gdyby się +E, tkwiąca na atomach w 1 *mg* wody, przeniosła bez strat na kulę, a —E na inną kulę, odległą o kilometr, obie kule przyciągałyby się z siłą, równającą się ciężkości 26,800 kg. Z powodu olbrzymiéj wielkości tego ładunku atomów nawet stosunkowo małe siły przyciągania, wywołane w płynie elektrolitycznym przez jedno lub dwa ogniwa Daniela, są zdolne do stosunkowo tak wielkich działań. Są to siły słabe tylko wobec małych ilości wolnéj elektryczności, które dają nasze machiny elektryczne. Wytwarzanie się podwójnych warstw elektrycznych, potrzebne do ustalenia równowagi elektrycznéj, objaśnia wielką i istotną część zjawisk polaryzacyi, mianowicie silne prądy początkowe przy ładowaniu i wyładowaniu elektrod. Prądy te mogą się znacznie przedłużać, jeżeli równocześnie ma miejsce pochłanianie jednego lub obu gazów przez metal elektrody.[1]) Lecz żaden z tych procesów nie wyjaśnia nieograniczonego trwania prądów przy słabszych siłach elektrobodźczych. W pracy z roku 1873 wykazałem, że zawartość gazów, rozpuszczonych w cieczach elektrolitycznych, mianowicie tlenu atmosferycznego, wywiera na siłę tych trwałych prądów wpływ bardzo wielki i wyjaśniłem powstawanie zależnych od tego t. zw. prądów konwekcyjnych. Przytém należy uwzględnić, że elektrycznie obojętne gazy, rozpuszczone w cieczy, nie podlegają przyciąganiu elektrod, elektrycznie naładowanych, jak elektrycznie naładowane iony przed wyładowaniem, lecz mogą swobodnie przez ciecz dyfundować. Przypuśćmy, że tlen przyciąga silniéj — E; obojętny tlen rozpuszczony będzie mógł przy katodzie ujemnie naładowanéj nasycić się ujemną elektrycznością bez oporu; może przytém nawet wykonać dodatnią pracę, wspierającą prąd, a potém albo połączy się z (H +. H +), bądź też rozpocznie nową wędrówkę jako anion ku anodzie, podczas gdy równocześnie zobojętnia się przy anodzie cząsteczka (—O—). Cała praca[2]) siły elektrobodźczéj polega wtedy tylko na tém, że rozpuszczony obojętny tlen znika jako taki przy katodzie, w cieczy, ubogiéj w tlen, ładuje się ujemnie i staje się napowrót składnikiem wody, podczas gdy przy anodzie anion wody staje się obojętnym, rozpuszczonym tlenem, lecz wstępuje do płynu, obfitującego w tlen. Prąd trwały jest możliwy, póki powraca przez dyfuzyą tyleż rozpuszczonego tlenu od anody do katody, ile dostaje się, dzięki prądowi, jako anion od katody do anody. Od czasu ogłoszenia owéj pracy wykonywałem rozmaite doświadczenia, ażeby usunąć ostatnie ślady rozpuszczonych gazów, lecz bez lepszego niż wówczas skutku. Usunąłem zetknięcie się cieczy elektrolitycznéj z rtęcią pompy rtęciowéj, ponieważ można było podejrzewać, iż mogą się tworzyć ślady rozpuszczonych soli rtęciowych. Z zalutowanego naczynia[3]) starałem się wypłukać powietrze atmosferyczne za pomocą elektrycznie wywiązanego gazu piorunującego, a ten znowu usunąć za pomocą płyty z palladyum, zawierającéj wodór, która miała tlen zamienić znowu w wodę, a wodór pod wpływem prądów elektrycznych pochłonąć. Woda w naczyniu wydawała odgłos jak w młotku wodnym, lecz trwałe prądy elektryczne ciągle jeszcze istniały.

[1]) W pracy „Prądy przy spolaryzowanéj platynie" (1880) przeceniłem ten wpływ, ponieważ uważałem przeciwdziałanie rozkładu wody za niezmienne. Widzę obecnie, że wiele objaśnień, tam podanych, można daleko łatwiéj i logiczniéj wysnuć z dyfuzyi gazów w cieczach.

[2]) [W zdaniu tém są w oryginale liczne błędy druku.]

[3]) Faraday Lecture, Fig. 1.

Osiągnąłem wszystko, co można na téj drodze osiągnąć, ostatniemi czasy w prostszy sposób: za pomocą małych, ze szkła wydętych naczyń, połączonych z górnym końcem rury barometrycznéj. Najlepiéj wlutować cztery elektrody z drutu platynowego na krzyż, z których dwie poplatynować można. W ten sposób można wywiązać dowolne ilości gazu piorunującego za pomocą dwu elektrod a pozostałych użyć do pomiaru polaryzacyi. Dolne naczynie barometru tworzy flaszka o dwu szyjkach. W jedną z nich wkitowana jest szczelnie rurka barometryczna. W drugiéj szyjce tkwi krótsza rurka szklana, przez którą można nalewać rtęci lub cieczy, lub za pomocą pipety odlewać. Tę samą rurkę można także połączyć z pompką wodną w celu usunięcia powietrza z rury barometrycznéj. Jeżeli ciecz, zawartą w téj rurce, ogrzeje się do 30° lub 40° C., powstaje w wielkiéj ilości para, która usuwa ostatnie ślady powietrza. Jeżeli się wpuszcza powoli powietrze napowrót do flaszki, wówczas rtęć w barometrze podnosi się aż do wysokości barometrycznéj, zmniejszonéj o prężność pary wodnéj. Z tych aparatów można gaz nowo wytworzony zawsze łatwo usunąć, można je dokładnie wygotować. Mimo to zawsze przekonać się można, że stanu cieczy takiego, przy którym by wystarczająco czuły multyplikator nie okazywał trwałego prądu, także przy siłach mniejszych od jednego Daniela, niepodobna osiągnąć. W ostatnich czasach używałem instrumentu Siemens'owskiego z astatycznym magnesem w kształcie dzwonu, tak iż jedna część podziałki odpowiadała natężeniu 10^{-9} amperów. Prąd téj siły, który można jeszcze z zupełną pewnością obserwować, potrzebowałby 334 lat, ażeby rozłożyć 1 *mg.* wody. Gdyby więc tylko 1 *cm.* sześć. gazu piorunującego przy 0° C. i 760 *mm.* (0,0005 *mg*) był rozpuszczony w wodzie, składniki jego potrzebowałyby tylko raz w 36 dni przejść od anody do katody, aby wytworzyć prąd o wspomnianéj sile. W naczyniach, podobnież możliwie wypróżnionych, polaryzacya nie osiągała najwyższéj granicy, gdy się poczynało wywiązywanie pęcherzyków gazowych, a więc gdy siła elektrobodźcza ogniwa była dość wielką do pokonania oporu sił chemicznych. Przeciwnie, przeciwdziałanie polaryzacyi wzrastało jeszcze ciągle ze wzmaganiem się siły bateryi, chociaż już oddawna gaz obficie się wywiązywał. Przy wszystkich wielkościach siły elektrobodźczéj, które leżą blizko granicy wywiązywania się gazu, nie można niczego odkryć w zachowaniu się prądu, coby wskazywało nagle następujące przezwyciężenie sił chemicznych przez siły elektryczne. Pożądane wyjście z tych trudności otwiera teorya termodynamiczna, wykazując, że, gdy wytworzone gazy rozpuszczają się w cieczy, opór sił chemicznych, który prąd ma pokonać, coraz większym stawać się musi, im więcéj jest gazów rozpuszczonych około elektrod. Udział gazów nie jest wcale nieznaczny, lecz może mieć dowolną dodatnią wartość od 0 aż do ∞. Że rozkład gazów może pod wysokiém ciśnieniem ustać, nawet przy siłach elektrobodźczych, wynoszących 3—4 Danieli, wykazał Werner Siemiens[3]). Niestety brakuje danych

[1]) Gesammelte Abhandlungen u. Vorträge, p. 445.

o wielkości osiągniętego ciśnienia i o natężeniu występującego równocześnie prądu konwekcyjnego, który znacznie obniżać musiał część siły elektrobodźczéj, dającéj się użyć do pracy chemicznéj.

Obliczenie termodynamiczne energii wolnéj gazu piorunującego.

Oznaczam przez U_g całkowitą wewnętrzną energią 1 gr. gazu piorunującego, przyczém zakładam, że gazy nie są ze sobą zmięszane.[1]) U_g niech będzie funkcyą temperatury i gęstości gazów. Te trzy ilości są zmiennemi niezależnemi w zagadnieniu. U_w niech oznacza całą wewnętrzną energią 1 gr. wody przy téj saméj bezwzględnéj temperaturze ϑ, dla któréj U_g została oznaczoną; $(U_g - U_w)$ jest tedy równoważnikiem ciepła, wywiązanego przy spaleniu gazu piorunującego i zamianie go na wodę ciekłą. Zauważyć tylko należy, że, gdy gazy są przed spaleniem i przy niém pod ciśnieniem atmosferyczném, wywiązuje się jeszcze ciepło wskutek tego ciśnienia, gdy objętość gazu zmniejsza się do objętości wody. Ciepło to Q wynosi:

$$Q = \frac{pv}{J} ,$$

gdzie p oznacza normalne ciśnienie atmosferyczne, v objętość 1 gr. gazu piorunującego pod ciśnieniem p, a J mechaniczny równoważnik jednostki ciepła. Wywiązane ciepło musi mieć postać następującą w granicach temperatur, w których cieplik właściwy wody i gazów nieznacznie się zmienia:

$$U_g - U_w = C - Jk\vartheta \tag{1}$$

$$k = 1 - \frac{2\alpha_h \gamma_h + \alpha_o \gamma_o}{2\alpha_h + \alpha_o} ,$$

gdzie α_h i α_o oznaczają ciężary atomowe wodoru i tlenu; γ_h i γ_o cieplik właściwe przy stałéj objętości. Jeśli gazy zachowują stałą objętość, i jeśli zaniedbamy pracę mechaniczną, wykonywaną przy bardzo małych zmianach objętości wody, to pozostaje do uwzględnienia przy podnoszeniu się temperatury tylko zmiana energii wewnętrznéj, wywoływana przez pochłanianie ciepła. Zmiany objętości gazów nie mają téż znacznego wpływu na wartości U, ponieważ gazy spełniają z wielkiém przybliżeniem warunki doskonałego stanu gazowego. Praca więc zewnętrzna jest dokładnym równoważnikiem ciepła utraconego. Po przywróceniu przeto pierwotnéj temperatury zmiana wartości U wyrównywa się napowrót. Oznaczając przez v objętość 1 gr. gazu pod ci-

[1]) Zmięszanie zmieniłoby wolną energią, jak to Lord Rayleigh udowodnił (Philosophical Magazine, 1875). Patrz także Boltzmann, Sitz. Ber. d. kais. Akademie d. Wissenschaften zu Wien, Bd. LXXXVIII.

śnieniem p przy temperaturze ϑ a przez c cieplik właściwy przy stałém ciśnieniu i kładąc:

$$\frac{pv}{\vartheta} = R, \tag{1a}$$

otrzymujemy z powyższego wzoru następujące wartości:

$$\alpha_h = 1; \qquad \alpha_0 = 16;$$

$$J\gamma_h = J c_h - R_h \qquad J\gamma_0 = Jc_0 - R_0.$$

Podług Regnaulta jest

$$c_h = 3{,}4090$$
$$c_0 = 0{,}2175$$
$$v_h = 11163{,}6 \frac{cm^3}{g} \text{ dla } 0^0 \text{ i } 760^{mm};$$

więc

$$\gamma_h = 2{,}29965$$
$$\gamma_0 = 0{,}17371$$
$$k = 0{,}58007.$$

Z doświadczeń, wykonanych w kalorymetrze lodowym przez Schullera i Warthę (Wiedemann's Annalen, II, wartości α), wypada, jako przeciętna wartość ciepła, wywiązanego przy spaleniu 1 gr. H na wodę ciekłą, 34123,56 kaloryj, więc dla jednego gramu H_2O 3791,5 kaloryj. Praca atmosfery dostarczyła z tego 45,232 kaloryj, więc 3746,268 pozostaje dla chemicznego procesu przy 0^0. Stąd wynika, że stała C równania (1)

$$C = J.\ 3904{,}63.$$

Podług znakowania, użytego w rozprawie pierwszéj, można całkowitą energią układu ciał obliczyć z wartości jego wolnéj energii F z następujących równań:

$$U = F - \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}$$

albo

$$-\frac{U}{\vartheta^2} = \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left[\frac{F}{\vartheta}\right].$$

Podstawiając w tém równaniu za $U_g - U_w$ wartość z równania (1) i całkując, otrzymujemy:

$$F_g - F_w = C + J k \vartheta \log \vartheta + \vartheta \varphi, \tag{1b}$$

gdzie φ oznacza stałą całkowania, która zależy od v_h i v_0, lecz nie od ϑ.

Zależność φ od v_0 i v_h oznacza się przez obliczenie pracy przy zmianie objętości poszczególnych gazów. Tylko F_g może zależeć od obu ilości:

$$\frac{\partial F_g}{\partial v_h} = \frac{-2 p_h \alpha_h}{2\alpha_h + \alpha_0} \text{ i } \frac{\partial F_g}{\partial v_0} = \frac{-p_0 \alpha_0}{\alpha_0 + 2\alpha_h}.$$

Jeżeli użyjemy powyższego równania (1a), wypada:

$$\frac{\partial F_g}{\partial v_h} = -R_h \frac{\vartheta}{v_h} \frac{2\alpha_h}{2\alpha_h + \alpha_0} \text{ i } \frac{\partial F_g}{\partial v_0} = -R_0 \frac{\vartheta}{v_0} \frac{\alpha_0}{2\alpha_h + \alpha_0};$$

z równania (1b) przeciwnie:

$$\frac{\partial F_g}{\partial v_h} = \vartheta \frac{\partial \varphi}{\partial v_h} \text{ i } \frac{\partial F_g}{\partial v_0} = \vartheta \frac{\partial \varphi}{\partial v_0}.$$

Więc

$$\varphi = -R_h \frac{2\alpha_h}{2\alpha_h + \alpha_0} \log v_h - R_0 \frac{\alpha_0}{2\alpha_h + \alpha_0} \log v_0 + H',$$

gdzie H' jest stałą całkowania.

Jako nadwyżka energii wolnéj gazów rozdzielonych po nad energią wody wypada:

$$F_g - F_w = C + J k \vartheta \log\left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\right) - \vartheta\left[\frac{R_h . 2\alpha_h}{2\alpha_h + \alpha_0} \log v_h + R_0 \frac{\alpha_0}{2\alpha_h + \alpha_0} \log v_0 + H\right], \tag{1c}$$

gdzie

$$H = H' + J k \log \vartheta_0$$

odpowiada tylko innemu oznaczeniu stałéj całkowania a ϑ_0 oznacza pewną stosownie obraną temperaturę, np. topniejącego lodu.

Zauważyć zresztą należy, że dla gazów doskonałych jest, podług prawa Avogadra:

$$R_h \alpha_h = R_0 \alpha_0. \tag{1d}$$

Równanie (1c) wskazuje, że praca, wykonana przez połączenie się gazów, zależy w istocie od ich gęstości przed połączeniem się, podczas gdy ciepło połączenia się ich od tego nie zależy, jeżeli niema przytém pracy zewnętrznéj, np. pracy ciśnienia atmosferycznego. Ponieważ objętości v_h i v_0 mogą przyjmować wszystkie dodatnie wartości od 0 do ∞, więc logarytmy mogą wzrastać od $-\infty$ do $+\infty$, a ponieważ pozostałe wielkości z prawéj strony równania (1c) są skończone, przeto wartość $F_g - F_w$ mogłaby zmieniać się od $-\infty$ do $+\infty$; lub, ponieważ ujemne wartości wykluczają możliwość spalenia, przynajmniéj od 0 do $+\infty$.

Równoważnik pracy gazów rozpuszczonych.

Przy rozkładzie elektrolitycznym gazy rozpuszczają się najpierw w cieczy, a dopiero, gdy w warstwie, dotykającéj elektrod, ilość rozpuszczona przekracza granicę nasycenia, odpowiadającą danemu ciśnieniu, wydzielają się bańki gazu.

Jeżeli woda w objętości V pod ciśnieniem p rozpuściła gaz do nasycenia, to ilość rozpuszczoną m daje równanie

$$\frac{bp}{\vartheta}=R\frac{m}{V}, \tag{2}$$

gdzie b jest Bunsen'a współczynnikiem pochłaniania, który zresztą jest *funkcyą temperatury*. Gdy ilość dm z cieczy występuje, wykonywa pierwszą część pracy

$$-dF_1=p\,v\,dm.$$

Jeżeli daléj gaz występujący ma być doprowadzony do normalnego stanu, który oznaczymy wskaźnikiem 1, natenczas druga część pracy wynosi

$$dF_2=dm.\int_v^{v_1} p\,dv$$

$$=dm.p_1 v_1-dm.\int_p^{p_1} v\,dp-dm.p\,v.$$

Więc cała praca, którą wykonywa gaz, występując z cieczy w ilości dm i przechodząc do obranego stanu normalnego, wynosi:

$$\left.\begin{aligned}-dF&=-(dF_1+dF_2)\\&=\vartheta\,R\,dm\left[1-\log\left(\frac{p_1}{p}\right)\right]\\&=\vartheta\,R\,dm\left[1+\log\left(\frac{v_1}{v}\right)\right]\\&=\vartheta\,R\,dm\left[1-\log\left(\frac{m_1}{m}\right)\right].\end{aligned}\right\}\tag{2a}$$

W ostatniém równaniu oznacza m_1 ilość gazu, któraby pod ciśnieniem p_1 stanu normalnego rozpuszczoną została. Równania te wykazują, że, przy malejących wartościach m, wzrasta praca, potrzebna do wydobycia z cieczy gazu w ilości dm, że więc ciecz ostatnie resztki rozpuszczonego gazu przytrzymuje z siłą, aż do nieskończoności rosnącą. Jeżeli więc przy rozkładzie wody pierwiastki zwolnione nie wywiązują się jako gazy pod ciśnieniem p_1, lecz pozostają rozpuszczone w wodzie, natenczas potrzeba od pracy, wykonanéj przy rozkładzie, odciągnąć ilość dF, obliczoną dla 1 gr. gazu piorunującego, jako pracę jeszcze niewykonaną; dla 1 gr. wody daje to:

$$F_g-F_w=C+Jk\vartheta\log\left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\right)$$
$$+\vartheta\left\{R_h\frac{2\alpha_h}{2\alpha_h+\alpha_0}\left[1-\log v_h\right]+R_0\frac{\alpha_0}{2\alpha_h+\alpha_0}\left[1-\log v_0\right]-H\right\}\tag{3}$$

W równaniu tém oznaczają litery v_h i v_0 objętości właściwe, które zajmować by musiał gaz, stojący nad cieczą, ażeby wywołać ten sam stopień nasycenia, który ma gaz, rozpuszczony w warstwach granicznych przy elektrodzie. W tym wypadku więc F_g-F_w może być zerem, nawet ujemną, jeżeli jeszcze bardzo mało cieczy jest rozpuszczonéj, a więc objętości v bardzo są wielkie. Stała równowaga sił chemicznych jest zatém możliwą w wodzie wogóle tylko przy pewnym małym stopniu dysocyacyi jéj składników; a z drugiéj strony tém mniejszego potrzeba nakładu pracy (obcéj siły elektrobodźczéj) do wywołania rozkładu, im mniéj znajduje się gazów, w wodzie już rozpuszczonych. A więc prąd konwekcyjny będziemy, ściśle rzecz biorąc, zawsze mieli w elektrolitach wodnych, nawet przy najsłabszych siłach elektrobodźczych. Przy większych siłach będzie wzrastała zawartość rozpuszczonych gazów, a więc i siła prądu konwekcyjnego. Z drugiéj strony wynika z powolności dyfuzyi, że wiele dni może upłynąć, nim przy stałéj sile elektrobodźczéj wytworzy się stan trwały rozczynu gazu i prądu. Jasną jest także rzeczą, że każdy ruch cieczy, bądź to wywołany przez mechaniczne przyczyny, bądź przez nierówność temperatury, musi wywołać zmianę siły prądu, po większéj części jéj wzrost,—ponieważ zaburza porządek warstw płynu o różnéj zawartości gazu. Z obu okoliczności wypływa wielka trudność wykonania doświadczenia nad stanem trwałym, ponieważ potrzeba do tego długiego czasu, a zaburzeń wskutek wstrząśnień, szczególniéj w wielkiém mieście, nie można prawie uniknąć. Ogniwa galwaniczne dostatecznie stałe można zbudować przy małém natężeniu prądów za pomocą ogniw kalomelowych albo innych podobnych. Tylko przy ostatnich doświadczeniach zachowałem tę ostrożność, że używałem ogniw, służących do pomiaru siły elektrobodźczéj, tylko skompensowanych a więc prawie bez prądu, i że mierzyłem siłę elektrobodźczą tych ogniw, które miały dawać trwałe prądy, od czasu do czasu zapomocą ogniw bez prądu. Jeżeli do pomiaru prądów użyjemy amperów, woltów i ohmów, to $AJt=J^2Wt$ jest pracą siły elektrobodźczéj A przy natężeniu prądu J podczas czasu t, wyrażoną w odpowiednich jednostkach: cg. 10^{-9}, cm. 10^9 i sekundach. Jednostką pracy byłby przez Sir W. Siemensa zalecony Watt, który jest 10 milionów razy większy niż jednostka pracy w układzie C. G. S., jaką wzięliśmy za podstawę przy obliczaniu pracy gazu.

Jeżeli oznaczymy przez η ilość wody, którą rozkłada przez sekundę 1 amper (podług Kohlrausch a[1]) $\eta = 0{,}00009476$), to jako wartość pracy, wykonanéj przez 1 amper przez 1 sekundę przy rozkładzie wody, otrzymamy:

$$A = 10^{-7}\eta(F_g - F_w). \tag{3a}$$

Jeżeli, przy podstawieniu wartości ostatniego nawiasu w równaniu (3), oznaczymy przez A_a wartość téj siły elektrobodźczéj, która powstaje, gdy wywiązujące się gazy stoją pod ciśnieniem atmosferyczném p_a, to

$$v_h = R_h \frac{\vartheta}{p_a} \qquad v_0 = R_0 \frac{\vartheta}{p_a};$$

więc

$$\left.\begin{aligned} A_a &= 10^{-7}\eta\Big[C + Jk_a\vartheta\log\left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\right) + \vartheta\Big\{R_h\frac{2\alpha_h}{2\alpha_h+\alpha_0}\log p_a \\ &\quad + R_0\frac{\alpha_0}{2\alpha_h+\alpha_0}\log p_a - H_a\Big\}\Big] \\ k_a &= \frac{2\alpha_h(1-c_h)+\alpha_0(1-c_0)}{2\alpha_h+\alpha_0} = 0{,}5970 \\ H_a &= H + Jk_a\log\vartheta_0 - R_h\frac{2\alpha_h}{2\alpha_h+\alpha_0}[1-\log R_h] - R_0\frac{\alpha_0}{2\alpha_h+\alpha_0}[1-\log R_0]. \end{aligned}\right\} \tag{3b}$$

Natomiast dla innych wartości ciśnienia rozpuszczonych gazów

$$A = A_a + 10^{-7}\eta\vartheta\left\{R_h\frac{2\alpha_h}{2\alpha_h+\alpha_0}\log\left(\frac{p_h}{p_a}\right) + R_0\frac{\alpha_0}{2\alpha_h+\alpha_0}\log\left(\frac{p_0}{p_a}\right)\right\}. \tag{3c}$$

Ażeby najpierw dać przybliżone wyobrażenie o stopniu zmienności siły elektrobodźczéj, użyłem wartości A_a, która wypadła z doświadczeń na naczyniach barometrycznych w początku wywiązywania się pęcherzyków gazowych:

$$A_a = 1{,}6447 \text{ woltów.}$$

Jeśli tylko gaz piorunujący jest rozpuszczony w cieczy, oznaczmy przez P ciśnienie, które panowałoby w objętości gazu wyswobodzonego, równéj objętości cieczy; mamy:

$$\tfrac{2}{3}P = b_h\bar{p}_h \qquad \tfrac{1}{3}P = b_0 p_0. \tag{3d}$$

Współczynniki pochłaniania b są podług R. Bunsena przy 20° C.: $b_h = 0{,}0193$, $b_0 = 0{,}0480$. Z tych danych wypada dla $A=0$ z równania (2b)

$$P = \frac{p_a}{3{,}420 \,.\, 10^{38}} = p_a . 0{,}2923 . 10^{-38}$$

[1]) Poggendorff's Annalen, Bd. 49.

albo $0{,}2655 . 10^{-36}$ gr. gazu piorunującego w 1 cm³. płynu, podczas gdy dotychczas najlepszemi pompami rtęciowemi osiągnięto[1]) tylko $p_a\,10^{-8}$. Dla wszystkich chemicznych a nawet galwanometrycznych badań taką ilość uważać musimy za niedostrzegalną. Różnicę $(A_a - A)$ potrzebaby przeto przez wprowadzenie i powiększenie siły elektrobodźczéj A zmniejszyć do $A_a/4$ (więc $A = 1{,}2$ wolta = prawie 1 Daniel), nimby gaz rozpuszczony zaczął stawać się widocznym. Jeżeli obierzemy P tak, że odpowiada rozkładowi w ciągu sekundy przez prąd, wychylający mój galwanometr o 1 podziałkę i założymy, że gaz wytworzony est zamknięty w 1 cm.³ cieczy, to

$$P = \frac{\eta\,10^{-9}}{v_h},$$

wypada więc z równań (3c) i (3d) wartość

$$A_a - A = 0{,}33745$$
$$A_a = 1{,}3 \text{ wolta.}$$

Ponieważ w moich naczyniach barometrycznych było około 100 cm.³ wody, które przy prądzie trwałym winny otrzymać połowę tego ładunku gazu, jaki przypuściliśmy, przeto prąd dyssocyacyjny mógłby był dać już odchylenie o jedną podziałkę przez 50 sekund. Możemy to uważać niejako za granicę, przy któréj podobna wykryć ten prąd za pomocą galwanometru.

Jeżeli natomiast działa całkowita siła elektrobodźcza A_a, to nawias po prawéj stronie równania (3c) musi stać się zerem, więc

$$\frac{P}{p_a} = 0{,}04942,$$

co odpowiada prądowi, którego całka czasowa dla 100 cm³. płynu równałaby się iloczynowi z *2176 milionów podziałek przez sekundę.*

Rzeczywiście, wykazały to już doświadczenia z r. 1881[2]), że uderzająco silniejsze i trwalsze prądy występują, gdy siła elektrobodźcza wynosi nieco więcéj niż jeden Daniel, niż przy mniejszych siłach, a to samo okazywało się również stale w nowszych doświadczeniach. Ażeby módz obserwować te silniejsze prądy na granicy wywiązywania się gazu, musiałem obniżyć bardzo znacznie część prądu, idącego przez galwanometr, mianowicie do $^1/_{630}$. Natężenie pozostających prądów konwekcyjnych wynosiło około 0,001 ampera. Gdyby przecież te natężenia zużyte zostały całkowicie do wywiązania gazu, upłynęłoby 36 minut, zanim wywiązałaby się ilość gazu, potrzebna do nasycenia. W rzeczywistości trwa to wiele godzin lub nawet dni, ponieważ największa część prądu odpowiada nie wywiązaniu, lecz dyfuzyi już wywiązanego gazu.

[1]) E. Bessel-Hagen. Wiedemann's Annalen, Bd. 12.
[2]) Wissenschaftliche Abhandlungen, I, 903.

Współczynnik zmieniania się z temperaturą siły A_a jest, podług powyższych wzorów, ilością bardzo małą, mianowicie wynosi prawie $^1/_{3000}$ wartości dla 1°C.

Tworzenie się baniek gazowych.

Gdy nasycenie gazem warstw, najbliższych do elektrod, stanie się dość wielkiém, ażeby przy ciśnieniu, ciążącém nad cieczą, mogły wywiązywać się bańki gazowe, poczynają one wznosić się w górę. Bańki zawierają tylko gaz, wywiązujący się przy odpowiedniéj elektrodzie i stosowną do temperatury ilość pary wodnéj. Stoją one pod ciśnieniem gazu, znajdującego się nad cieczą, słupa wody, znajdującego się nad niemi, wreszcie napięcia powierzchniowego powierzchni kulistéj wody otaczającéj. Ciśnienie wewnątrz powierzchni kulistéj est, jak wiadomo,

$$p = \frac{2T}{r},$$

jeżeli r oznacza promień kuli, T napięcie powierzchniowe. Jeżeli, opierając się na pomiarach Quincke'go, przyjmiemy, że T równa się ciężkości 8,253 mg., działającéj na 1 mm., to w bańce o promieniu 0,1 mm. wynosi ciśnienie 12,14 mm. rtęci. W bańkach bardzo drobnych o promieniu 0,01 mm. ciśnienie byłoby 10 razy większém. Stąd wypływa, że pierwsze wywiązanie się baniek odbywa się z wielką trudnością. Trudność ta objawia się, jak wiadomo, uderzająco przez powstrzymanie wrzenia cieczy, nie zawierających powietrza. Wogóle zdaje się, że najłatwiéj tworzą się bańki na powierzchni zetknięcia się cieczy ze ścianą, jeżeli adhezya nie jest bardzo wielka. Jak wielki wpływ wywiera w tym względzie natura ściany, wiadomo z badań nad powstrzymywaniem wrzenia. Bezwodnik węglany, w wodzie rozpuszczony, wywiązuje się również o wiele obficiéj przy metalach, szczególniéj szlachetnych, niż przy szkle, a na chropawych lub ostremi krawędziami opatrzonych miejscach szkła obficiéj, niż na całkiem gładkich. Gazy elektrolityczne zachowują się podobnie. Potrzeba z początku użyć większéj siły elektrobodźczéj, ażeby otrzymać pierwsze bańki, niż późniéj, ażeby wywiązywanie się utrzymać. Skoro wywiązywanie rozpoczęło się, można powolnie siłę elektrobodźczą obniżać. Wtenczas wydobywają się bańki wreszcie tylko na jedném lub kilku miejscach drutu. Jeżeli się przerwie wywiązywanie, chociażby tylko na kilka minut, przez zbyt wielkie lub zbyt prędkie obniżenie siły elektrobodźczéj, potrzeba na nowo stosować daleko większą siłę do wywołania nowego strumienia baniek. Widocznie zamknęła się szczelina między cieczą a elektrodą, i trzeba ją na nowo wytworzyć.

Początek wywiązywania się gazu może przeto zależeć od wielu drobnych przypadków na powierzchni elektrody. Platynowana platyna wytwarza łatwiéj bańki, niż gładka.

Na przeciwdziałającą siłę elektrobodźczą woltametru t. j. na ilość, którą zazwyczaj nazywamy *wielkością polaryzacyi*, musi wywiązywanie się gazu mieć

wpływ istotny, o ile praca chemiczna, podług powyżéj podanego prawa, zależy od naładowania gazem ostatnich warstw płynu i o ile ten ładunek zmniejsza się przez wywiązywanie się baniek gazu. Tém możnaby wytłomaczyć różnicę sił elektrobodźczych ogniw o jednéj cieczy, w których wodór wywiązuje się przy różnych metalach. Gdzie bańki wywiązują się z trudnością, tam będzie się musiał wodór wywiązywać w cieczy, obficiéj nasyconéj tym gazem, co wymaga więcéj energii wolnéj. Wypadek taki mógłby zachodzić przy metalach nieszlachetnych w przeciwstawieniu do platyny i mógłby tłomaczyć ich zmienne zachowanie się. Wszystkie te okoliczności utrudniają w wysokim stopniu pomiar sił elektrobodźczych, potrzebnych w danym wypadku do wzbudzenia trwałego wywiązywania się gazów. Opór przeciwko tworzeniu się baniek jest stosunkowo większym w tych wypadkach, w których ciecz mniejsze ilości gazu zawiera; w takim razie trudniéj zebrać w jednym punkcie ilość gazu, potrzebną do zrównoważenia ciśnienia powierzchni włoskowatéj, które nie zmienia się, jeżeli wielkość baniek pozostaje stałą. Do tego potrzeba przy równie wielkich bańkach zawsze téj saméj ilości gazu, podczas gdy ilość, wytrzymująca ciśnienie atmosfery, jest do tego ciśnienia proporcyonalną, tak iż o tyle mniéj gazu do napełnienia bańki potrzeba, o ile mniéj go płyn zawiera. Przekonałem się istotnie, że, przy możliwie zupełném usunięciu gazu z po nad powierzchni cieczy, wydobywały się bańki przy mniejszéj sile elektrobodźczéj, niż gdy ciśnienie gazu piorunującego nad cieczą wynosiło $^1/_3$ lub $^1/_2$ atmosfery. Lecz różnice nie były tak znaczne, jak podług teoryi oczekiwać było można. Widziałem powstawanie baniek przy 1,5877 wolta, gdy ciecz ulegała tylko ciśnieniu pary, bez ocenialnego ciśnienia gazu, a w tém samém naczyniu poczęły się tworzyć bańki dopiero przy 1,6314 wolta, gdy ciążyło nad cieczą ciśnienie gazu piorunującego, wynoszące 380 mm. i ciśnienie pary wodnéj, równe 16 mm. Atoli przekonałem się, że także jeszcze przy mniejszych siłach elektrobodźczych, jak pierwsza z pomiędzy przytoczonych, barometr powoli opada, nawet, gdy już niema widocznego wywiązywania się gazów; spodziewam się, że przez oznaczenie granicy, do któréj opada, otrzymam dokładniejszą miarę siły elektrobodźczéj, odpowiadającéj pewnemu ciśnieniu, niż dała dotychczas obserwacya powstawania baniek. Takie doświadczenia wymagają jednakże stosunkowo długiego czasu, przeto nie mogę ich jeszcze dziś przedłożyć.

Praca dyfuzyi.

Gdy masa δm gazu rozpuszczonego przechodzi z części cieczy, więcéj nasyconéj, zawierającéj w jednostce objętości $m+dm$, do mniéj nasyconéj części, zawierającéj tylko m, znika energia wolna, któréj ilość podług równania (2a) wynosiłaby

$$\frac{\partial}{\partial m}[\delta F] = \frac{\vartheta R}{m}\delta m. \qquad (4)$$

Ten równoważnik pracy może się zamieniać tylko na ciepło, ponieważ żadna inna forma energii wolnéj na jego miejsce nie występuje. Do ciepła, wywiązanego przez prąd, odpowiadającego w przewodnikach elektrolitycznych tarciu ionów przenoszonych, musi przybyć tu jeszcze ciepło, wywiązane przez dyfuzyą rozpuszczonych elektrycznie obojętnych składników, które posuwają się w kierunku przeciwnym do tego samego rodzaju ionów. Jeżeli nazwiemy oporem każdy proces, zamieniający część energii elektryczności płynącéj na ciepło, to byłoby to rzeczywiście działanie, które nazwać by można oporem przy przejściu (Übergangswiderstand). Gdy przejście z nasycenia $m+dm$ do m na długości ds dochodzi do skutku, natenczas iloraz wartości pracy wyżéj podanéj przez ds jest siłą, która usiłuje każdą cząstkę masy m poruszyć w kierunku ds. Ponieważ ta siła jest proporcyonalną do m, a z drugiéj strony poruszona masa jest odwrotnie proporcyonalną do m, więc w tych granicach gęstości rozpuszczonego gazu, w których tarcie dyfundującéj masy o wodę jest niezależne od jéj gęstości, a proporcyonalne do prędkości, prędkość prądu dyfuzyi będzie musiała być niezależną od wartości m, a proporcyonalną do $\partial m/\partial s$. Z tego wynika, według znanych, w teoryi przewodnictwa ciepła stosowanych zasad, że w obrębie takich granic, w których warunki wspomniane zachodzą, mamy:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -k^2\left[\frac{\partial^2 m}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 m}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 m}{\partial z^2}\right], \tag{5}$$

gdzie m oznacza jak przedtém ilość gazu rozpuszczonego, a k^2 stałą, zależną od natury gazu i cieczy. Równanie, którego przekształcenia znane są z teoryi przewodnictwa ciepła, pozwala wraz z poprzednio znalezioném równaniem podać, przynajmniéj dla pryzmatycznego kształtu przewodników elektrolitycznych, zupełną analityczną teoryą prądów polaryzacyjnych, któréj konsekwencye, jak się zdaje, zgadzają się z doświadczeniem we wszystkich szczegółach istotnych.

O „PRAWIE NAJWYŻSZÉM“ HOENE-WROŃSKIEGO W MATEMATYCE.

PRZEZ

S. DICKSTEINA.

Artykuł pierwszy.

1. W roku 1810 przedstawił Wroński Instytutowi francuskiemu rozprawę p. t. „Premier principe des méthodes algorithmiques comme base de la Technie mathématique“, zawierającą odkryty przez siebie jeszcze w roku 1804 wzór ogólny na rozwinięcie wszelkich funkcyj jednéj lub wielu zmiennych na szereg nieskończony, postępujący według innych funkcyj dowolnych téjże zmiennéj, a mianowicie (w przypadku jednéj zmiennéj) na szereg postaci

$$F(x) = A_0\,\Omega_0 + A_1\,\Omega_1 + A_2\,\Omega_2 + \ldots$$

w którym $F(x)$ jest funkcyą daną; $\Omega_0, \Omega_1, \Omega_2$, owe funkcye dowolne, zwane tworzącemi (génératrices); $A_0, A_1, A_2 \ldots$ współczynniki od zmiennéj niezależne, a których oznaczenie stanowi właśnie zadanie główne w metodzie Wrońskiego.

W przytoczonéj rozprawie, która drukiem ogłoszoną nie została, podaje Wroński wzór ogólny na szukane współczynniki, a następnie ze swojego szeregu wyprowadza inne znane wówczas rozwinięcia specyalne (wzory Lagrange'a, Bürmana i t. d.) i wiele nowych.

Wzór swój nazywa Wroński „prawem algorytmicznem bezwzględném“, w późniejszych swych pracach nadaje mu miano „prawa najwyższego“ (loi suprême). Na sprawozdawców rozprawy Wrońskiego wybrała Akademia