WITOLD BRONIEWSKI.

UWAGI O WZORZE HELMHOLTZA, DOTYCZĄCE SIŁY ELEKTRYCZNEJ STOSOW.

(SUR LA FORMULE DE HELMHOLTZ RELATIVE À LA FORCE ELECTROMOTRICE D'UNE PILE).

Wiliam Thomson[1], przyjmując, że ciepło, któreby się wydzieliło przy reakcyi chemicznej, zostaje całkowicie zamienione w stosie elektrycznym na pracę, otrzymał wzór:

$$E = 0{,}0433\, Q\,,$$

gdzie E jest siłą elektryczną stosu w woltach, Q zaś ciepłem w wielkich kaloryach, wydzielonem przez reakcyę stosu i odniesionem do równoważnika elektrochemicznego.

Wzór ten dawał wyniki niedość dokładne (Bosscha, Edlund Braun). Niekiedy energia, zamieniona na pracę, mniejsza była, aniżeli wskazana przez wzór, i stos się ogrzewał, niekiedy większa—i stos wtedy się oziębiał, czerpiąc nadwyżkę energii z ciepła otaczającego.

Helmholtz[2]) zmienił wzór poprzedni, zakładając:

że energia chemiczna potencyalna składa się z dwu części, z których jedna (swobodna) zamienić się może na pracę, druga zaś (związana) zamienić się może tylko na ciepło;

---

[1]) W. Thomson, Phil. Mag. (4)—2—429—1851.

[2]) Helmholtz, Berl. Ber. 1882 p. 22 i 825; J. de phys. (2)—3—396—1884.

że zasada Carnota stosowana być może do stosów odwracalnych i to biorąc pod uwagę tylko energię „swobodną“.

Helmholtz otrzymuje w ten sposób wzór następujący:

$$E = 0{,}0433\,Q + T\frac{dE}{dT},$$

gdzie T oznacza temperaturę bezwzględną stosu.

Jeżeli się stosuje ten wzór algebraicznie, przyjmując, że spółczynnik temperatury $\frac{dE}{dT}$ może być zarówno ujemny, jak i dodatni, wzór Helmholtza zgadza się dobrze z danemi doświadczalnemi (Czapski, Gockel, John), ale interpretacya jego fizyczna nie odpowiada wtedy zasadom, na podstawie których wzór został wyprowadzony.

Tak więc, gdy spółczynnik temperatury jest dodatni, energia „swobodna“, zamieniona na pracę, większa jest, aniżeli energia, wydzielona przez reakcyę chemiczną; aczkolwiek według założenia powinna być mniejsza od niej o wartość energii „związanej“.

Własności innych stosów z trudnością tylko mogą być pogodzone z zasadą Carnota, ale zgadzają się z wzorem Helmholtza. Naprzykład przy działaniu stosu Bugarszkyego[1]) zachodzi reakcya endotermiczna; energia czerpana jest z ciepła otaczającego, które się zamienia równocześnie na pracę (3,78 kal. na równoważnik) i na energię chemiczną (1,64 kal.).

Dane te pobudziły mnie do bliższego przyjrzenia się zasadom i rozumowaniom, prowadzącym do wzoru Helmholtza, i stwierdzić wtedy mogłem, że wzór ten wyprowadzić można w formie ogólniejszej, nie przyjmując ani istnienia dwu rodzajów energii, ani stosowalności zasady Carnota.

Opierać się będziemy jedynie na następującem przypuszczeniu:

„gdyby stos mógł działać przy zerze bezwzględnem, praca jego równałaby się jego energii chemicznej“,

czyli, innemi słowy, przyjmiemy, że zasada W. Thomsona stosowalna by była przy zerze bezwzględnem.

Przypuszczenie to nasuwa się samo przez się, gdyż wiadomo, że przy zerze bezwzględnem zjawiska pasorzytne (zjawisko Peltiera i Thomsona) dążą do zaniku i nie mogą już pochłaniać energii chemicznej stosu. Niemożliwe jest również zapożyczanie energii przez stos od ciał otacza-

---

[1]) Bugarszky, ZS. anorg. Chem. 14—145—1897. Reakcya dla równoważnika jest: $\frac{1}{2}\,Hg_2Cl_2 + KOH \rightleftarrows \frac{1}{2}\,Hg_2O + KCl$.

jących, gdyż ciała te nie posiadają przy zerze bezwzględnem żadnej energii cieplnej.

Siła elektryczna stosu określona w ten sposób przy zerze bezwzględnem, zmienia się z temperaturą według odmiennej dla każdego stosu funkcyi, która może być wyrażona przez wzór doświadczalny o wystarczającej liczbie wyrazów:

(1) $$E = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots\, a_n T^n,$$

gdzie T oznacza temperaturę bezwzględną, $a_0, a_1, \dots, a_n$ są spółczynniki.

Wyznaczmy te spółczynniki.

Gdy

$$T = 0, \quad E = a_0,$$

jest według założenia:

(2) $$a_0 = 0{,}0433\,Q.$$

Dla wyznaczenia innych spółczynników zróżniczkujmy n razy wzór (1):

(3) $$\begin{cases} \dfrac{dE}{dT} = a_1 + 2a_2 T + 3a_3 T^2 + \dots + (n-1)a_{n-1}T^{n-2} + na_n T^{n-1} \\ \dfrac{d^2E}{dT^2} = 2a_2 + 3.2a_3 T + \dots + (n-1)(n-2)a_{n-1}T^{n-3} + n(n-1)a_n T^{n-2} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dfrac{d^{n-1}E}{dT^{n-1}} = (n-1)\dots 3.2.1a_{n-1} + n \dots 3.2a_n T \\ \dfrac{d^nE}{dT^n} = n \dots 3.2.1a_n. \end{cases}$$

Otrzymujemy w ten sposób n równań, z których wyznaczyć możemy wartości $a_1, a_2, \dots a_n$.

Podstawiając otrzymane wartości do wzoru (1), znajdujemy:

(4) $$E = 0{,}0433\,Q + T\frac{dE}{dT} - \frac{T^2}{2}\frac{d^2E}{dT^2} + \frac{T^3}{3.2}\frac{d^3E}{dT^3} - \dots \pm \frac{T^n}{n\dots 3.2}\frac{d^nE}{dT^n}.$$

Ograniczając wzór do dwu pierwszych wyrazów, do czego mamy prawo przy względnej małości następujących, odnajdujemy wzór Helmholtza.

Wzór nasz jest bardzo ogólny, gdyż może on być stosowany do wszystkich własności fizycznych, posiadających wspólny wyraz przy zerze bezwzględnem. Naprzykład opór elektryczny metali dąży do zera wraz z temperaturą bezwzględną i może być wyrażony dla wszystkich metali przez ten sam wzór (4) po zrównaniu w nim z zerem pierwszego wyrazu.

Tylko pierwszy wyraz naszego wzoru ma wartość teoretyczną, następne stanowią identyczność ze wzorem doświadczalnym i odnaleść w nich można tylko to, co się w spółczynnikach doświadczalnych już mieściło.

To też zarówno nasz wzór, jak i wzór Helmholtza służyć może jedynie do stwierdzenia przyjętego przez nas założenia, o ile się zna zmianę siły elektrycznej stosu z temperaturą, nie zaś do wyznaczenia tej siły przy pewnej temperaturze z góry dla każdego stosu.

G. A. MILLER.

Groups generated by two operators satisfying the condition $s_1 s_2 = s_2^{-1} s_1^n$.

(GRUPY, UTWORZONE PRZEZ DWA OPERATORY, SPEŁNIAJĄCE WARUNEK $s_1 s_2 = s_2^{-1} s_1^n$).

---

§ 1. General considerations.

Since $(s_1 s_2)^2 = s_1 s_2 s_1 s_2 = s_1 s_2 . s_2^{-1} s_1^n = s_1^{n+1} = (s_2 s_1)^2$, and $s_2^{-1} s_1^{n+1} s_2 = s_2^{-1} s_1^n . s_1 s_2 = (s_1 s_2)^2 = s_1^{n+1}$, it results that s_1^{n+1} is invariant under the group G generated by s_1, s_2 Hence G contains at least one invariant operator besides the identity whenever $n \neq -1$, and G is generated by the three operators $s_1 s_2$, $s_2 s_1$, s_1,—the first two of which have a common square and this square is the $n+1$ power of the third. If the condition $s_1 s_2 = s_2^{-1} s_1^n$ is transformed by s_2^{-1}, and the letters of the resulting equation are interchanged, it becomes $s_1 s_2 = s_2^n s_1^{-1}$. Hence these two conditions are equivalent. As $s_1 s_2 = s_2^{-1} s_1^n = s_2^{-1} s_1^{n-1} . s_1 s_2 . s_2^{-1}$ it is evident that $s_2^{-1} s_1^{n-1}$ is of the same order as s_2.

It seems desirable to state explicitly two elementary theorems which are of frequent use in the developments which follow, viz.

If two commutative operators satisfy the condition $s_1^\alpha = s_2^\beta$ they generate the direct product of two cyclic groups whose orders are respectively the lowest common multiple of the orders of s_1, s_2, and a divisor of the highest common factor of the four numbers α, β, and the orders of s_1, s_2. The latter cyclic group may be the