

PRZEGLĄD NIEKTÓRYCH NOWSZYCH POSTĘPÓW W DZIEDZINIE TERMODYNAMIKI.

PRZEZ

J. KOWALSKIEGO.

I.

Po dokładném sformułowaniu praw termodynamiki pierwszym i najważniejszym zadaniem było znalezienie metody, która pozwoliłaby zastosować prawa te do badania zjawisk fizycznych ¹⁾. Pierwszą dosyć ogólną metodę podał Kirchhoff. Polega ona na następującém sformułowaniu praw teorii mechanicznej ciepła:

I. Różnica między pracą sił zewnętrznych a powstającém ciepłem jest przy każdej odwracalnej zmianie stanu różniczką zupełną energii zewnętrznej.

II. Elementarna ilość ciepła, podzielona przez temperaturę bezwzględną, jest różniczką zupełną funkcji, zwanéj entropią.

Kirchhoff wyraża oba te prawa przez równania i podaje warunki całkowalności tychże. Metody téj używał Kirchhoff, aby wyprowadzić niektóre ciekawe własności roztworów i mieszanin. Po Kirchhoffie używał téj metody I. Moutier, stosując ją do badania dysocjacji, zjawiska, odkrytego przez Sainte-Claire-Deville'a i przedstawiającego tyle analogii ze zmianami stanu skupienia materji, że fizycy zostali zachęceni do stosowania przy badaniach tego zjawiska metod termodynamicznych.

¹⁾ Porówn. w przedmocie niniejszego referatu „Wstęp do fizyki teoretycznej“ Wład. Natanson'a, rozdziały V, VI oraz VII.

Metoda Kirchoffa, odznaczająca się ścisłością analityczną, nie zadowolila jednakże fizyków, którzy szukali pokrewieństwa pomiędzy prawami termodynamiki a ogólnymi prawami mechaniki. Szczególniej zaś zrodziło się pytanie, co odpowiada w termodynamice zasadzie prędkości przysposobionych dynamiki, i czy nie możnaby otrzymać twierdzeń analogicznych do zasad równowagi w statyce. Pierwszą próbę w tym kierunku uczynił Berthelot, badając warunki równowagi przy procesach chemicznych, i postawił *zasadę największej pracy*. Podług niej gra energia wewnętrzna podobną rolę w statyce chemicznej jak potencjał w mechanice. Zasada ta wszelako, jak to wykazały dalsze badania, odpowiada rzeczywistości w niektórych tylko przypadkach, w przeważnej zaś ich większości jest w grubym tylko przybliżeniu prawdziwą lub nawet zgoła sprzeczną z faktami.

Odczuwając potrzebę innego rozwiązania, zaczął (jak to sam powiada w kurses termodynamiki z roku 1885) I. Willard Gibbs swe badania, których wynikiem były cztery następujące ważne prace, ogłoszone między rokiem 1873 a 1879:

- 1) On the equilibrium of heterogeneous substances (1875—1879),
- 2) On the density of vapours (1879),
- 3) Graphical methods in the thermodynamics of fluids (1873),
- 4) A method of geometrical representation of substances by means of surfaces (1873).

Prace 1-sza, 3-cia i 4-a są ogłoszone w „Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences“, 2-ga w „American Journal of Sciences and Arts“. Badania Gibbsa ogłasza obecnie w wydaniu niemieckim prof. Ostwald z Lipska.

Gibbs bierze za podstawę swoich rozumowań następujące sformułowanie zasad teorii mechanicznej ciepła:

1. Energia wszechświata jest stałą.
2. Entropia wszechświata dąży do maximum.

Z dwóch tych zasad znajduje Gibbs następujące warunki równowagi układów materjalnych:

1) Dla równowagi układu odosobnionego koniecznym i wystarczającym jest warunek, ażeby przy wszystkich możliwych zmianach układu, przy których energia się nie zmienia, zmiana entropii była równą zeru lub też mniejszą od zera. Jeżeli więc przez ε oznaczmy energią, przez η entropią układu, możemy ten warunek wyrazić przez równanie następujące:

$$(\delta \eta)_\varepsilon \leq 0 \quad (1)$$

2) Dla równowagi układu izolowanego jest koniecznym i wystarczającym warunkiem, by przy wszystkich możliwych zmianach, przy których entropia układu się nie zmienia, zmiana energii była dodatnią lub równą zeru. Równanie

$$(\delta \varepsilon)_\eta \geq 0 \quad (2)$$

wyraża ten warunek.

Z równań tych wyprowadza Gibbs najpierw warunki równowagi układu materjalnego, który się składa z n różnych ciał, przyjąwszy, że na układ żadne siły zewnętrzne nie działają. Oznaczmy przez ε energią, przez η entropią, przez v objętość, przez t temperaturę bezwzględną układu. Niechaj prytém masa każdego z ciał $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$, wchodzących do układu, będzie zmienną. Oznaczmy te masy przez m_1, m_2, \dots, m_n .

Wówczas mamy równanie.

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv + \mu_1 dm_1 + \dots + \mu_n dm_n, \quad (3)$$

prytém oznaczają $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ odpowiednio pochodne:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial m_1}, \frac{\partial \varepsilon}{\partial m_2}, \dots, \frac{\partial \varepsilon}{\partial m_n};$$

wielkości te nazywa Gibbs potencjałami.

Jeżeli rozłożymy układ na ν układów jednorodnych, wówczas, ażeby w całym układzie była równowaga, trzeba, aby przy stałej entropii, stałej objętości i stałej masie każdej z części składowych s_1, s_2, \dots, s_n było:

$$d\varepsilon' + d\varepsilon'' + \dots + d\varepsilon^{(\nu)} \geq 0,$$

co się zawsze spełnia, jeżeli mamy równania:

$$\begin{aligned} t' &= t'' = t''' = \dots = t^{(\nu)}, \\ p' &= p'' = p''' = \dots = p^{(\nu)}, \\ \mu_1' &= \mu_1'' = \mu_1''' = \dots = \mu_1^{(\nu)}, \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_n' &= \mu_n'' = \mu_n''' = \dots = \mu_n^{(\nu)}. \end{aligned}$$

Mamy więc $(n + 2)(\nu - 1)$ równań warunkowych dla równowagi całego układu.

W dalszym ciągu swej pracy wprowadza Gibbs tak zwane *równania zasadnicze*.

Niechaj ε będzie dane jako funkcja entropii, objętości i mas $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$; wówczas można otrzymać przez różniczkowanie: $t, p, \mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_n$ jako funkcje tych samych wielkości. Tak więc, znalazłszy za pomocą doświadczenia równanie, wyrażające zależność pomiędzy $n + 3$ wiel-

kośćmi $\varepsilon, \eta, v, m_1, \dots, m_n$, można znaleźć zależność pomiędzy $2n + 5$ wielkościami $\varepsilon, \eta, t, p, v, m_1, m_2, \dots, m_n, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$. Równania, mające tę własność, nazywa się *Gibbs zasadniczymi*. Trzeba jednakże zaraz zauważyć na tym miejscu, że na przykład równanie pomiędzy $\varepsilon, t, v, m_1, m_2, \dots, m_n$ nie dozwoliloby nam znaleźć zależności pomiędzy temi $2n + 5$ zmiennymi.

Wprowadziwszy, oprócz już określonych funkcji, trzy funkcje

$$\begin{aligned}\varphi &= \varepsilon - t\eta, \\ \chi &= \varepsilon + p v, \\ \zeta &= \varepsilon - t\eta + p v,\end{aligned}$$

łatwo się przekonać, że zależności między temi wielkościami w następujących kombinacjach są równaniami zasadniczymi:

$$\begin{aligned}\varepsilon, \eta, v, m_1, m_2, \dots, m_n, \\ \varphi, t, v, m_1, m_2, \dots, m_n, \\ \chi, \eta, p, m_1, m_2, \dots, m_n, \\ \zeta, t, p, m_1, m_2, \dots, m_n, \\ t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n.\end{aligned}$$

Przejdźmy teraz do własności nowo wprowadzonych funkcji.

Funkcja φ jest określoną przez równanie:

$$\varphi = \varepsilon - t\eta,$$

czyli, że dla zmiany izotermicznej mamy

$$\varphi' - \varphi'' = \varepsilon' - \varepsilon'' - t(\eta' - \eta''),$$

gdzie znaczki nad głoskami wielkości odpowiadają stanom początkowym i końcowym. Ale podług praw termodynamiki jest

$$\begin{aligned}\varepsilon' - \varepsilon'' &= W - Q, \\ t(\eta' - \eta'') &= Q,\end{aligned}$$

przyczem W oznacza wykonaną pracę zewnętrzną a Q ilość pochłoniętego ciepła; a więc dla odwracalnego procesu:

$$\varphi' - \varphi'' = W,$$

a dla nieskończenie małej zmiany:

$$-d\varphi = dW.$$

Jak energią można nazwać funkcją sił przy stałej entropii, tak samo można nazwać φ funkcją sił przy stałej temperaturze.

Dla zmiany izotermicznej warunek równowagi będzie więc polegał na tym, że dla wszystkich możliwych zmian tego rodzaju

$$(\delta\varphi)_t \geq 0.$$

Tak samo można postawić warunki równowagi

$$(\delta\zeta)_{p,t} \geq 0 \quad \text{i}$$

$$(\delta\chi)_p \geq 0.$$

Gibbs wprowadza dalej nowe pojęcie, a mianowicie *fazy* materii. Ciała, które się różnią od siebie jedynie wielkością i kształtem, są w tej samej fazie. Jeżeli dwa ciała są w różnych fazach, jednakże w danych warunkach mogą się dotykać bez naruszenia równowagi, to wówczas nazywamy te fazy współzłożiwymi (coexistent).

Niechaj jednorodny układ będzie określony przez n zmiennych niezależnych; wówczas w fazie układu może zajść $n + 1$ zmian niezależnych. Układ r faz współzłożiwych ciała, określonego przez n zmiennych niezależnych, jest zatem zdolny do $n + 2 - r$ zmian niezależnych. Tak więc dla $r = n + 2$ nie może zajść żadna zmiana fazy. Jako przykład $n = 1$ i $r = 3$ podaje *Gibbs* ciało o stałym składzie chemicznym, które jednocześnie znajduje się w stanie stałym, ciekłym i gazowym. Jako przykład $n = 2$ i $r = 4$ podaje roztwór soli w wodzie w obecności dwóch różnych rodzajów kryształów soli i pary wodnej. Jeżeli $r = n + 1$, wówczas tylko jedna zmiana jest możliwą.

Jeżeli więc zmiennymi są $t, p, \mu_1, \dots, \mu_n$, to możemy jako zmienną niezależną uważać t . Jeżeli układ jest złożony z n części, to otrzymuje *Gibbs* równanie:

$$\begin{vmatrix} v', m_1', m_2', \dots, m_n' \\ v'', m_1'', m_2'', \dots, m_n'' \\ \dots \\ \dots \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} \eta', m_1', m_2', \dots, m_n' \\ \eta'', m_1'', m_2'', \dots, m_n'' \\ \dots \\ \dots \end{vmatrix} dt,$$

przyczem znaczki u góry głosek oznaczają, że wielkości wzięte są dla faz pierwszej, drugiej i t. d.

W przypadku $n = 1$ mamy

$$(m'' v' - m' v'') dp = (m'' \eta' - m' \eta'') dt.$$

Kładąc $m'' = 1$ i $m' = 1$, mamy znany wzór:

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{\eta' - \eta''}{v' - v''} = \frac{Q}{t(v' - v'')},$$

gdzie Q oznacza ilość ciepła, pochłoniętą przez jednostkę masy przy przejściu z jednego stanu do drugiego, bez zmiany temperatury i ciśnienia.

Jako pierwszy wypadek szczególny rozwija Gibbs warunki równowagi stałej cieczy jednorodnych i mieszanin gazów.

Nie zatrzymując się dłużej nad cieczami, przejdziemy wprost do gazów, ponieważ głównie z powodu tych prac Europa zapoznała się wogóle z pracami Gibbsa. Wspomnimy tylko, że w ciągu swoich poszukiwań nad cieczami wprowadza Gibbs bardzo ciekawe pojęcie faz krytycznych, a mianowicie fazami krytycznymi nazywa te, które otrzymujemy, zmieniając w sposób ciągły fazy współmożliwe dotąd, aż zniknie różnica między temi fazami.

Dla zastosowania swjej teorii do gazów doskonałych wychodzi Gibbs z równań

$$pv = at,$$

$$d\varepsilon = c dt,$$

przyczém a i ε są stałemi; przez całkowanie mamy

$$\varepsilon = ct + E,$$

a z równań termodynamicznych

$$d\varepsilon = \frac{\varepsilon - E}{c} d\eta - \frac{a}{v} \frac{\varepsilon - E}{c} dv,$$

albo

$$c \frac{d\varepsilon}{\varepsilon - E} = d\eta - a \frac{dv}{v},$$

czyli

$$c \log \frac{\varepsilon - E}{c} = \eta - a \log v - H.$$

Wchodzą tutaj dwie stałe dowolne E i H , które jednak mają znaczenie fizyczne, a mianowicie E jest energią jednostki masy gazu przy temperaturze $t = 0$, a H entropią dla $t = 1, p = 1$. Zamiast ε, η, v wprowadza Gibbs

$\frac{\varepsilon}{m}, \frac{\eta}{m}, \frac{v}{m}$ i otrzymuje równanie

$$c \log \frac{\varepsilon - Em}{cm} = \frac{\eta}{m} - H + a \log \frac{m}{v}.$$

Jeżeli teraz przypuścimy, że i masa gazu się zmienia, otrzymamy

$$\frac{c}{\varepsilon - Em} d\varepsilon = \frac{1}{m} d\eta - \frac{a}{c} dv + \left(\frac{cE}{\varepsilon - Em} + \frac{c + a}{m} - \frac{\eta}{m^2} \right) dm.$$

Porównanie z ogólném równaniem

$$d\varepsilon = t dy - p dv + \mu dm$$

daje:

$$t = \frac{\varepsilon - Em}{cm},$$

$$p = a \frac{\varepsilon - Em}{cv},$$

$$\mu = E + \frac{\varepsilon - Em}{cm^2} (cm + am - \eta),$$

$$\psi = Em + mt \left(c - H - c \log t + a \log \frac{m}{v} \right)$$

$$p = a c \frac{H - c - a}{a} \frac{c + a}{t} \frac{a - E}{e^{at}}.$$

Ażeby wzory te zastosować, przyjmuje Gibbs następującą zasadę: funkcya ψ dla mieszaniny kilku gazów jest równa $\sum \psi_m$, gdzie ψ_m jest funkcją ψ , wziętą dla gazu m -tego, gdyby ten gaz przy tej samej temperaturze wypełniał przestrzeń, zajmowaną przez całą mieszaninę.

Zasadę tę, przyjętą przez Gibbsa, można łatwo wyprowadzić z twierdzeń następujących:

a) Energia mieszaniny m gazów jest równą $\sum \varepsilon_m$, gdzie ε_m oznacza energią m -tego gazu, gdy ten gaz przy téjże samej temperaturze zajmuje objętość wypełnianą przez całą mieszaninę.

b) Entropia mieszaniny równa się sumie entropij, jakie posiadałyby gazy, gdyby każdy z nich przy téj samej temperaturze zajmował objętość równą objętości, jaką w danym wypadku zajmuje cała mieszanina.

Twierdzenie pierwsze zostało dowiedzioném np. przez C. Neumanna¹⁾, drugie daje się dowieść w sposób zupełnie analogiczny.

Gibbs, przy pomocy swojej zasady, otrzymuje dla równowagi mieszanin gazów następujący warunek:

$$\left(H_1 - a_1 - c_1 - \frac{E_1}{t} + c_1 \log_N t - a_1 \log \frac{m_1}{v} \right) dm_1$$

$$+ \left(H_2 - a_2 - c_2 - \frac{E_2}{t} + c_2 \log_N t - a_2 \log \frac{m_2}{v} \right) dm_2 + \dots = 0.$$

¹⁾ C. Neumann, Mechanische Wärmetheorie, str. 166.

Gibbs stosuje ten wzór do szczególnych przykładów, a mianowicie do dwutlenku azotu, kwasu mrówczanego, kwasu octowego i pięciochlorku fosforu.

W przypadku pierwszym równanie równowagi składa się tylko z dwóch wyrazów; przytém $a_1 = 2a_2$, $dm_1 = -dm_2$; można więc równanie to sprowadzić do kształtu

$$\log \frac{m_1 v}{m_1^2} = -A - B \log t + \frac{C}{t},$$

gdzie A , B i C oznaczają pewne stałe. Oznaczając przez p ciśnienie, przez D gęstość mieszaniny a przez D_1 gęstość teoretyczną części lżejszej, otrzymamy:

$$\log \frac{D_1 (D - D_1)}{(2 D_1 - D)^2} = -A' - B' \log t + \frac{C}{t} + \log p,$$

gdzie $B' = B + 1$, a ponieważ $c_1 - c_2 = 0$, więc $B' = 1$.

Przyjąwszy za gęstości teoretyczne N_2 , O_4 i NO_2 3,17 i 1,58, otrzymujemy z pewnym przybliżeniem

$$\log \frac{1,58 (D - 1,58)}{(3,17 - D)^2} = \frac{3118}{t} + \log p - 12,451.$$

Gibbs porównywa D , obrachowane z tego wzoru, z liczbami, otrzymanymi doświadczalnie przez Troost'a i Deville'a a także przez Playfaira i Wanklyna i otrzymuje dosyć zadawalające rezultaty. Jednakże, jak to pokazały doświadczenia pp. E. i W. Natansonów, liczby, znalezione przez dawniejszych badaczy, nie są zupełnie dokładne. Więcej zadawalającymi są wyniki, otrzymane dla pięciochlorku fosforu, dla którego Gibbs znajduje wzór:

$$\log \frac{3,6 (D - 3,6)}{(7,2 - D)^2} = \frac{5441}{t} + \log p - 14,353.$$

W dalszym ciągu rozwija Gibbs na podstawie swojej metody teorię sprężystości ciał stałych izotropowych, zwracając szczególną uwagę na znaczenie stałych sprężystości i na różnicę, jaka zachodzi pomiędzy stałymi adiabatycznymi i izotermicznymi, różnicę, na którą już Maxwell zwrócił był uwagę.

Przejdźmy teraz do teorii *włoskowatości*, którą Gibbs także rozwiązał za pomocą zupełnie nowej metody. Wyobraźmy sobie dwa ciała, dotykające się, i weźmy pod uwagę powierzchnię geometryczną S , która te dwa ciała od siebie oddziela; niechaj pole tej powierzchni równa się s . Jeżeli będziemy przechodzili od jednego ciała do drugiego, to zauważymy, że powierzchnia S jest powierzchnią zerwania ciągłości, ponieważ z jednej strony tej powierz-

chni energia, entropia i masy będą miały wartości, różniące się od wartości z drugiej strony powierzchni o pewne wielkości $\varepsilon^{(s)}$, $\eta^{(s)}$, $m_1^{(s)}$, $m_2^{(s)}$, Wielkości te przypisuje Gibbs samej powierzchni, tak, że nazywa n. p. $\varepsilon^{(s)}$ energią powierzchniową i t. p. Z ogólnych równań znajdujemy dla tych wielkości równanie

$$\delta \varepsilon^{(s)} = t \delta \eta^{(s)} + \mu_1 \delta m_1^{(s)} + \mu_2 \delta m_2^{(s)} + \dots + \sigma \delta s + C_1 \delta c_1 + C_2 \delta c_2,$$

przytém c_1 i c_2 są krzywiznami głównymi powierzchni, σ , C_1 i C_2 są równe

$$\text{odpowiednio } \frac{\partial \varepsilon}{\partial s}, \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} \text{ i } \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2}.$$

Daliej znajduje Gibbs, że σ jest związane z c_1 i c_2 równaniem $\sigma (c_1 + c_2) = p' - p''$, gdzie p' i p'' oznaczają ciśnienia w obu dotykających się ciałach, czyli inaczej σ jest napięciem powierzchniowym. Znalazłszy w dalszym ciągu równanie zasadnicze dla powierzchni zerwania ciągłości, wprowadza Gibbs warunki równowagi stałej. W podobny sposób rozwija Gibbs teorię dla ciała stałego w obecności cieczy; szczególnie ciekawym jest rozdział, w którym traktuje teorię rośnięcia kryształów, i która zawiera też same rezultaty, które Wald otrzymał na drodze cokolwiek odmienniej w pracy, ogłoszonej w roku 1889.

Toż samo można powiedzieć o pracach nad siłą elektromotoryczną. W pracach swych nad termodynamiką zjawisk chemicznych Helmholtz wychodzi z zasady, postawionej już w r. 1878 przez Gibbsa.

Pierwszym badaczem, który poszukiwał związku pomiędzy siłą elektromotoryczną ogniwa galwanicznego a zjawiskami termicznymi, jakie w tém ogniwie zachodzą, był E. Becquerel. Prawo, jakie ten uczony wypowiada, jest następujące:

Wyobraźmy sobie ogniwo galwaniczne o sile elektromotorycznej E , które wytwarza prąd o natężeniu $= 1$. Gdyby reakcja chemiczna, zachodząca w ogniwie, nie wytwarzała prądu lecz ciepło, ilość tego ciepła Q równałaby się AE , gdzie A jest równoważnikiem cieplnym pracy.

Prawo Becquerela nie okazało się ściśłem Favre (1858), Raoult (1865), Edlund (1869-83), Braun (1878) wykazali, że ilość ciepła, wytworzona przez reakcją chemiczną, nie jest równą ilości AE . Gibbs stawia nową zasadę, która zastępuje Q przez zmianę wielkości ζ , co się wyraża równaniem:

$$\zeta_1 - \zeta_2 = AE.$$

Twierdzenie to jest zupełnie równoważne z postulatem Helmholtza. Nie będziemy wchodzić bliżej w konsekwencje teorii Gibbsa, ponieważ są one przedstawione w formie przystępniejszej w pracach Helmholtza. (Prace mat.-fizyczne, tom II.)

Rozmiary tego referatu nie pozwoliły nam streścić wielu niezmiernie ciekawych a bardzo mało znanych poszukiwań Gibbsa, mamy jednak nadzieję, że chociaż w części można z niego nabyć przekonania o doniosłości prac tego uczonego i o głębokości jego pomysłów.

II.

W 1836 roku ukazała się obszerna praca P. Duhema pod tytułem: „Le potentiel thermodynamique et ses principales applications”. Praca ta składa się z dwóch części. W pierwszej stara się autor przedstawić dawniejsze poszukiwania Kirchhoffa, Gibbsa i Helmholtza nad zastosowaniem zasady wzrastania entropii, w drugiej zaś usiłuje zastosować metody te do zjawisk elektrycznych, ale, niestety, nie przynosi nam część ta nic nowego, ponieważ rezultaty, jakie Duhem za pomocą rachunku otrzymuje, prawie wszystkie są już w hipotezach autora zawarte. I w pierwszej części, w której autor przedstawia badania innych uczonych, wprowadza on funkcje zasadnicze Gibbsa (które nazywa potencjałami termodynamicznymi) tak nieszczęśliwie, że zdawałoby się, iż wszystkie dalsze rezultaty muszą być fałszywymi. Oto sposób, w jaki Duhem wprowadza potencjał termodynamiczny.

Niechaj U będzie energią wewnętrzną układu, S entropią, Q ciepłem, oddanym na zewnątrz, \mathfrak{X} , pracą zewnętrzną, A równoważnikiem cieplnym pracy, E równoważnikiem mechanicznym ciepła, a T temperaturą bezwzględną. Zasada zachowania energii daje nam:

$$dQ = -dU + A \mathfrak{X}.$$

Z zasady zaś wzrastania entropii otrzymujemy:

$$\int_0^1 \frac{dQ}{T} - (S_1 - S_0) = N,$$

jeżeli przez 0 i 1 będziemy oznaczali wielkości, odnoszące się do stanów początkowego i końcowego, przez N zaś wielkość, która równa się zeru, gdy przejście ze stanu (0) do stanu (1) jest procesem odwracalnym.

Dla dalszych rozumowań przyjmuje Duhem, że temperatura jest stała, czyli że mamy do czynienia ze zmianami izotermicznymi; możemy więc napisać

$$N = S_1 - S_0 + \frac{1}{T} \int_0^1 dQ.$$

Jeżeli teraz założymy

$$N = \frac{A}{T} \cdot \mathfrak{X}$$

i nazwiemy \mathfrak{X} pracą nieskompensowaną, wówczas otrzymamy:

$$\mathfrak{X} = ET(S_1 - S_0) - E(U_1 - U_0) + \int_0^1 d\mathfrak{X},$$

Jeżeli siły zewnętrzne posiadają potencjał, wówczas mamy

$$\int_0^1 d\mathfrak{X} = W_0 - W_1.$$

Niechaj teraz

$$\Omega = E(U - TS) + W;$$

praca nieskompensowana \mathfrak{X} będzie czyniła zadość równaniu

$$\mathfrak{X} = \Omega_0 - \Omega_1.$$

Ω nazywamy potencjałem termodynamicznym. W razie równowagi układu staje się on najmniejszą. Istnieją dwa najprostsze przypadki, w których siły zewnętrzne posiadają potencjał, a mianowicie:

- 1) ciśnienie p jest stałym,
- 2) objętość v jest stałą.

W pierwszym przypadku mamy

$$\Omega = \Phi = E(U - TS) + pv,$$

w drugim

$$\Omega = F = E(U - TS).$$

Tak więc otrzymał Duhem Φ i F , jako funkcje stanu danego układu, przyjąwszy dwa parametry układu za stałe: w pierwszym wypadku T i p , w drugim T i v . Dla układów więc, zupełnie określonych przez dwa parametry (np. dla gazów doskonałych), wielkości Φ i F są stałymi, tak że różniczki ich zawsze będą równymi zeru, a nie tylko w razie równowagi, jak to powiada Duhem. Ze Duhem potem otrzymuje jednakże pewne rezultaty, zgadzające się np. z rezultatami Gibbsa, łatwo sobie objaśnić, jeżeli zwrócimy uwagę na to, w jaki sposób wyprowadza on wartość funkcji F dla gazów doskonałych.

Funkcja F jest określoną przez równanie

$$dF = E(dU - TdS).$$

Przyjawszy T za stałe, otrzymuje Gibbs

$$F = E(U - TS) \quad (a)$$

„Ale dla gazu doskonałego, — mówi Duhem, — mamy

$$\begin{aligned} dU &= c dT, \\ dS &= c \frac{dT}{T} + A \frac{v dv}{T}, \end{aligned}$$

a więc całkując,

$$S = S_0 + c l \left(\frac{T}{T_0} \right) + A R l \left(\frac{v}{v_0} \right), \quad (b)$$

gdzie R jest stałą prawa Mariotte-Gay-Lussaca

$$U = U_0 + c(T - T_0)“.$$

Otrzymawszy tak wartości dla S i U , wstawia je Duhem w równanie

(a). Inaczej mówiąc, operuje w sposób następujący:

$$\begin{aligned} dF &= E(c dT - cT \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v}), \\ \int dF &= E \left(c \int dT - cT \int \frac{dT}{T} + AR \int \frac{dv}{v} \right). \end{aligned}$$

Dr Drude ¹⁾ wykazał, że potencjał termodynamiczny Duhema można jednakże wprowadzić bez przyjęcia dwóch parametrów za stałe, i że z tego powodu można go użyć do znalezienia kryterium równowagi również i w takich układach, które są wyznaczone przez dwa parametry niezależne. Z tego powodu ta część książki, w której Duhem historycznie omawia wiele zastosowań potencjału termodynamicznego, może być czytana z wielką korzyścią. Nie będziemy się nad tą częścią dłużej zatrzymywali, natomiast przejdziemy do części oryginalnej. W części tej zajmuje się Duhem najpierw zjawiskami, zachodzącymi w roztworach solnych; jest to część zapewne najlepsza z całej książki. Znajdujemy tam teoretyczne uzasadnienie zmiany punktu zamarzania roztworów, prawa eteryfikacji, zgadzające się bardzo dobrze z doświadczeniem, uzasadnienie i opracowanie teoretyczne wyników, otrzymanych przez Rüdorffa przy badaniach roztworów mieszanin soli i wreszcie równania charakterystyczne izomorfizmu, których wynikiem jest następujące prawo:

„Ciało stałe, wprowadzone do przesyconego roztworu ciała izomorficznego, określa zupełnie krystalizacją tego ostatniego“. Prawo to może być uważane jako określenie izomorfizmu.

W trzeciej części omawia Duhem zjawiska elektryczne. Z doświadczeń Couloba wypływa następująca zasada:

„Dwie cząsteczki materialne, naładowane jednoimienną elektrycznością, odpychają się; dwie cząsteczki, naładowane elektrycznością różnoimienną, przyciągają się. Siła działająca pomiędzy nimi jest odwrotnie proporcjonalną do kwadratu odległości pomiędzy cząsteczkami, a wprost proporcjonalną do ilości ładunków“.

Oznaczmy przez F działanie wzajemnie dwóch cząsteczek naelektryzowanych; wówczas oznaczywszy przez q i q' ładunki obu cząsteczek, przez ϵ pewną stałą, a przez r odległość, można wyrazić powyższą zasadę przez równanie

$$F = \epsilon \frac{qq'}{r^2}.$$

Zasadę tę wyrażają fizycy także w sposób następujący: „Dwa ładunki elektryczne w równowadze działają na siebie z siłą proporcjonalną do ich iloczynu, a odwrotnie proporcjonalną do odległości pomiędzy nimi. Wystawiając w ten sposób zasadę Couloba, przyjmujemy hipotezę, że działają na siebie nie ciała naelektryzowane, lecz same ładunki. Z tej hipotezy można wyprowadzić prawie wszystkie twierdzenia, odnoszące się do rozkładu elektryczności na przewodnikach, gdy rozkład ten osiągnął pewien stan równowagi. Poisson ¹⁾ mianowicie wyprowadził z tej hipotezy zasadę następującą, która pozwala rozwiązać zagadnienie co do rozkładu elektryczności: „Ażeby elektryczność na powierzchni przewodników znajdowała się w równowadze, jest koniecznym warunkiem, aby funkcja sił miała tę samą wartość dla wszystkich punktów, wziętych wewnątrz przewodników“. Zasada ta może być zastosowana w wielu przypadkach, są jednakże i takie przypadki, w których nie zgadza się ona z doświadczeniem, np. gdy przewodniki składają się z różnych metali. Ażeby te niedokładności dawniej teorii usunąć, postawił sobie Duhem za zadanie rozwinąć teorię zjawisk elektrycznych na podstawie termodynamiki. W tym celu dowodzi dwóch twierdzeń zasadniczych.

Twierdzenie I. Gdy w jakimkolwiek układzie zachodzi pod działaniem pewnych sił zewnętrznych albo wewnętrznych zmiana, przy której nie zmienia się ani kształt, ani objętość ani stan fizyczny, ani stan chemiczny, ani wreszcie temperatura ciał składających układ, to wówczas zmiana energii wewnętrznej U

¹⁾ Göttinger gelehrte Anzeigen, 1889, str. 744.

¹⁾ Mémoires de l'Institut, 1811.

$$\delta U = - A \mathfrak{X}'$$

gdzie \mathfrak{X}' oznacza pracę sił wewnętrznych, działających pomiędzy punktami materialnymi układu.

Twierdzenie II. Dla takich zmian, przy których nadto prędkość każdego z punktów materialnych, składających układ, równa się zeru na początku i przy końcu zmiany, przyrost entropii równa się też zeru.

Na zasadzie tych twierdzeń znajduje Du h e m zmianę potencjału elektrycznego, rozważając przesunięcia dwóch cząsteczek elektrycznych.

W dalszym ciągu rozważa Du h e m proces przewodnictwa elektryczności przez przewodnik jednorodny. Jest to zjawisko termiczne, ponieważ wiązuje się przy tém ciepło. Zjawisko to zastępuje Du h e m przez zjawisko czysto mechaniczne, rozważane poprzednio. Zastąpienie takie jest dozwolóném tylko wtedy, gdy przyjmiemy prawo Joule'a, t. j. gdy przyjmiemy, że ilość ciepła, wyrażona w jednostkach mechanicznych, jaką trzeba odjąć przewodnikowi, ażeby proces był izotermicznym, równa się ilości pracy zewnętrznej, jaką trzeba zużyć przy procesie, którym Du h e m dany proces zastępuje, ażeby zmiana sił żywych równała się zeru. Du h e m nie zwraca na to uwagi i poczytuje za zdobycz swojej teorii wyprowadzenie prawa Ohm'a. Jednakże wiadomo, że z prawa Ohm'a otrzymuje się bezpośrednio prawo Joule'a, więc naodwrot założywszy prawo Joule'a, możemy z niego otrzymać prawo Ohm'a. Jako najważniejszą część swojej pracy uważa Du h e m wyprowadzenie teoretyczne zasady Gibbsa i Helmholtza, dotyczącej związku pomiędzy siłą elektromotoryczną a zjawiskami termicznymi, zachodzącymi wewnątrz ogniwa galwanicznego. Jednakże i ta część nie daje nic nowego. Po pierwsze, twierdzenia, wzięte z danych doświadczalnych przez Du h e m a, nie są pewniejszemi od prac doświadczalnych, z których można się wprost przekonać o prawdziwości prawa Gibbsa i Helmholtza. Po drugie, znajduje się w rozumowaniach Du h e m a, jak to pokazał D r u d e ¹⁾, pewna niedokładność. Przyjmijmy z Du h e m e m, że Ω zależy w tym przypadku od dwóch parametrów α i β , gdzie zmiana α odpowiada zmianom elektrycznym, a zmiana β zmianom chemicznym, wówczas możemy napisać

$$d\Omega = A d\alpha + B d\beta.$$

Jeżeli α i β są niezależne od siebie, wówczas dla całkowalności tego równania warunkiem koniecznym jest następujący:

$$\frac{\partial A}{\partial \beta} = \frac{\partial B}{\partial \alpha},$$

Du h e m przyjmuje implicite, że A niezależny od β , a B od α . Pierwsze założenie nie jest pewném, ponieważ w A są stałe, które wyznaczają różnicę potencjałów przy dotknięciu się dwóch ciał, a te mogą zależeć od ich składu chemicznego, a więc i od β .

III.

Przechodzimy teraz do prac Plancka nad zasadą entropii ¹⁾. Zastosowania teorii Plancka do poszczególnych zjawisk po większej części już się znajdują w pracach Gibbsa, ale nie na tych zastosowaniach, polega główna zasługa Plancka, lecz na wyjaśnieniu i uogólnieniu pojęcia entropii. Ponieważ ta część prac jego jest zapewne klasyczną, więc postaramy się ją przedstawić nieco obszerniej.

Weźmy pod uwagę jakikolwiek proces, który przeprowadził szereg ciał z pewnego oznaczonego stanu początkowego do pewnego stanu końcowego. Zachodzą tutaj dwie możliwości: albo w razie powrotu do stanu początkowego *wszystko* jest tak, jak było na początku, albo też powrót taki jest niemożliwym. Jasném jest, że możliwość albo niemożliwość tego przejścia zależy wprost od własności stanu początkowego i stanu końcowego. W pierwszym przypadku możemy powiedzieć, że przyroda ma jednakową skłonność do stanu początkowego jako też do stanu końcowego, w drugim skłonność do stanu końcowego jest większą.

Tak więc możemy podzielić wszystkie zjawiska w przyrodzie na dwie klasy.

1. Zjawiska obojętne, t. j. takie, przy których przyroda ma tę samą skłonność do stanu końcowego, co i do stanu początkowego.
2. Zjawiska naturalne, t. j. takie, przy których przyroda ma większą skłonność do stanu końcowego niż do stanu początkowego.

Z tych określeń wypływają oczywiście następujące twierdzenia:

1. Zmiana stanu nie może być jednocześnie naturalną i obojętną.
2. Suma zmian stanu obojętnych i naturalnych daje nam naturalną zmianę stanu.
3. Zmianę obojętną stanu można rozłożyć tylko na sumę obojętnych zmian stanu.

Przyjmijmy teraz, że dla każdego stanu danego mamy miarę skłonności przyrody do tego stanu. Miara ta będzie oczywiście funkcją parametrów, które dany stan zupełnie określają.

Oznaczmy funkcją taką przez S . Wówczas jeżeli przejdziemy od pewnego stanu początkowego, dla którego funkcya ta ma wartość S_1 , do pe-

¹⁾ Gütt, Anz. 18:9, str. 748.

¹⁾ Ueber den zweiten Hauptsatz d. mech. Wärmetheorie. 1879; Gleichgewichtszustände isotroper Körper, 1880; Wiedemanns Annalen tomy 16, 30, 31, 32.

wnego stanu końcowego, dla którego wartość funkcji jest S_2 , to zmiana stanu, towarzysząca temu przejściu, będzie obojętną, jeżeli

$$S_1 - S_2 = 0;$$

naturalną, jeżeli

$$S_1 - S_2 > 0.$$

Dla nieskończenie małych zmian możemy napisać

$$dS \geq 0.$$

Naodwrot, mając dwa stany pewnego układu, możemy się spytać, czy w przyrodzie stan pierwszy przechodzi w drugi czyli też odwrotnie. Oczywiście możemy pytanie to rozstrzygnąć, jeżeli wiemy, czy $S_1 - S_2$ jest dodatnie lub ujemne. Jasném jest, że aby w ogóle porównywanie dwóch różnych stanów układu było dozwoloném, koniecznym jest, aby układ w obu porównywanych wypadkach posiadał tę samą substancję w tej samej ilości i tę samą energią.

Jeżeli teraz zwrócimy się do teorii ciepła, to łatwo się przekonać możemy, że funkcja S rzeczywiście istnieje i jest właśnie entropią, wprowadzoną do nauki przez Clausiusa.

Planck otrzymuje ten rezultat najpierw, porównując dwa stany tego samego gazu doskonałego.

Oznaczmy przez c prawdziwe ciepło właściwe gazu, przez R stałą prawa Mariotte-Gay-Lussaca wówczas mamy:

$$R = \frac{vp}{T}$$

(T temperatura bezwzględna, v objętość, p ciśnienie). Weźmy za zmienne niezależne T i v . Niechaj pierwszy stan będzie scharakteryzowany przez wartości

$$T, v \quad (1)$$

drugi przez

$$T + dT, \quad v + dv. \quad (2)$$

Zauważmy, że ażeby oba stany można było porównywać, potrzeba, aby energia była jednakową i materya pozostała tą samą. Energia gazu w pierwszym przypadku jest cT , przez podniesienie do temperatury $T + dT$ zwiększa się o $c dT$, musimy więc odjąć pewną ilość energii gazowi w drugim stanie, np. przez to, że każemy mu wykonać pewną pracę mechaniczną $= c dT$.

Znajdźmy teraz warunek dla możliwości przejścia z jednego stanu do drugiego za pomocą procesu obojętnego. Niechaj gaz przez zmianę odwracalną

(np. pod ciśnieniem równym rozprężliwości tego gazu i bez dodania ciepła zzewnątrz) zmieni swą objętość v na objętość $v + dv$, niechaj się przytém temperatura zmieni o ΔT . Wówczas mamy równanie

$$0 = c \Delta T + p dv,$$

a ponieważ

$$p = \frac{kT}{v}, \quad \text{więc}$$

$$0 = \frac{c \Delta T}{T} + \frac{k dv}{v}$$

Nowy stan, scharakteryzowany przez $T + \Delta T$, $v + dv$, może być w każdym razie przeprowadzonym przez proces odwracalny do stanu $T + dT$, $v + dv$, jeżeli tylko $dT = \Delta T$. Mamy więc jako warunek przejścia obojętnego ze stanu (v, T) do stanu $(v + dv, T + dT)$:

$$c \frac{dT}{T} + k \frac{dv}{v} = 0.$$

Jeżeli wielkość po lewej stronie równania powyższego będzie większą od zera, to łatwo się przekonać, że zmiana, zachodząca przy przejściu ze stanu v, T do stanu $v + dv, T + dT$, jest naturalną.

Jeżeli zaś wielkość ta jest mniejszą od zera, to przejście od $(v + dv, T + dT)$ do (v, T) jest naturalném. Wyraz ten ma więc zupełnie też same własności, jakie charakteryzują dS , możemy więc dla gazu doskonałego założyć

$$dS = c \frac{dT}{T} + k \frac{dv}{v}, \quad \text{czyli}$$

$$S = c \log T + k \log v + \text{const.}$$

Planck otrzymuje w podobny sposób dla entropii ciała, którego stan jest wyznaczonym w zupełności przez dwie zmienne niezależne, np. przez T i p , równanie następujące:

$$ds = \frac{dU + p dv}{T}.$$

Dla ciała, które się rozszerza bez wytwarzania pracy zewnętrznej, będziemy mieli

$$ds = p \frac{dv}{T}.$$

Jeżeli ciało cieplejsze o temperaturze T' oddaje ciału zimniejszemu o temperaturze T ilość ciepła dQ , wówczas otrzymamy

$$dS = dQ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right),$$

Jeżeli jednak jedno ciało doda ilości ciepła dQ drugiemu ciału przez tarcie, nie zmieniając swego stanu zewnętrznego, wówczas

$$ds = \frac{dQ}{T}.$$

Ażeby pokazać, w jaki sposób Planck stosuje teorię wzrastania entropii do zjawisk naturalnych, zachodzących w przyrodzie, przytoczymy jeden z prostszych przykładów, a mianowicie rozwiązanie pytania co do warunków równowagi stałej między różnymi częściami tego samego ciała, mogącymi być w różnym stanie skupienia, jeżeli całkowita masa, objętość i energia nie ulegają zmianie.

Oznaczmy przez M masę ogólną, przez M_1 masę części stałej, M_2 — części ciekłej, M_3 części gazowej, wówczas mamy

$$M = M_1 + M_2 + M_3. \quad (1)$$

Niechaj dalej v_1, v_2, v_3 oznaczają objętości właściwe dla stanu stałego, ciekłego i gazowego; u_1, u_2, u_3 — energie właściwe, a s_1, s_2, s_3 — entropie właściwe. Przez V, U, S oznaczmy całkowitą objętość, całkowitą energię i całkowitą entropię. Wówczas istnieją równania

$$V = M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3, \quad (2)$$

$$U = M_1 u_1 + M_2 u_2 + M_3 u_3, \quad (3)$$

$$S = M_1 s_1 + M_2 s_2 + M_3 s_3. \quad (4)$$

Jeżeli cały układ ma się znajdować w równowadze stałej, to funkcja S musi osiągnąć największość, ponieważ wówczas żadna zmiana naturalna w łonie układu zajść nie może. W wypadku tym powinna każda możliwa wariacja δS równać się zeru. W ogóle w rozpatrywanym układzie może zajść 9 wariacji niezależnych, a mianowicie

$$\delta M_1, \delta M_2, \delta M_3,$$

$$\delta v_1, \delta v_2, \delta v_3,$$

$$\delta u_1, \delta u_2, \delta u_3.$$

Z tych 9-ciu jest jednakże tylko 6 niezależnych, ponieważ mamy 3 równania warunkowe (1) (2) (3).

Z równania (4) mamy

$$\delta S = M_1 \delta s_1 + M_2 \delta s_2 + M_3 \delta s_3, \quad (5)$$

a ponieważ

$$\delta s_1 = \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T},$$

$$\delta M = 0,$$

$$\delta V = 0,$$

$$\delta U = 0,$$

więc podstawivszy te wartości w równanie (5), znajdziemy że

$$\delta S = 0, \quad \text{I}$$

przy warunku koniecznym, aby

$$(1.) \quad T_1 = T_2 = T_3,$$

$$(2.) \quad p_1 = p_2 = p_3,$$

$$(3.) \quad \left\{ \begin{array}{l} (s_1 - s_2) = \frac{(u_1 - u_2) + p_1 (v_1 - v_2)}{T_1} \\ (s_1 - s_3) = \frac{(u_1 - u_3) + p_1 (v_1 - v_3)}{T_1} \end{array} \right. \quad \text{II}$$

Inaczej mówiąc, możemy dwa pierwsze równania II wystawić w twierdzeniu następującem:

„Jeżeli w danym wypadku ma istnieć równowaga stała, wówczas pierwszym warunkiem koniecznym jest, aby cały układ miał tę samą temperaturę i to samo ciśnienie.“

Równania (3), II będą zachowane, jeżeli zajdzie jeden z trzech przypadków następujących:

$$1. \quad v_1 = v_2 = v_3$$

Czyli, że ciało jest zupełnie jednorodnem i znajduje się w tym samym stanie skupienia.

$$2. \quad v_1 = v_2, \quad v_3 \neq v_1$$

Ten wypadek prowadzi nas do teorii ciała ciekłego w zetknięciu z własną parą.

$$3. \quad v_1 \neq v_2, \quad v_2 \neq v_3, \quad v_3 \neq v_1$$

Przypadek ten może zajść tylko przy pewnej zupełnie oznaczonej temperaturze; inaczej mówiąc, ciało może się znajdować we wszystkich trzech sta-

nach skupienia obok siebie tylko przy pewnej oznaczonej temperaturze. Z tego przykładu najlepiej można się przekonać o jasności i dokładności metody Plancka. W ten sam zupełnie sposób rozwija on teorię dysocjacji i rozcieńczonych roztworów solnych.

Zastanawiając się nad pracami Plancka, nabywamy przekonania, że ważną ich zaletą jest nadzwyczajna prostota metody; prace te przyczyniły się w znacznym stopniu do tego, że pojęcie entropii i zasada zwiększania się jej coraz głębiej zaczynają przenikać przez cały obszar umiejętności fizycznych.

O ODBICIU I ZAŁAMANIU ŚWIATŁA.

TEORYA Sir WILLIAMA THOMSONA.

PRZEZ

WŁ. GOSIEWSKIEGO i WŁ. NATANSONA.

We wzorze na pracę, zużywaną na odkształcanie się jednostki objętości ośrodka izotropowego, występują dwa współczynniki, które wyrażają zasadnicze własności dynamiczne ośrodka. Jednym z pomiędzy nich opatrzone są wyrazy, odpowiadające zmianie objętości elementu; drugim — wyrazy, odpowiadające obracaniu się elementu. Za przykładem Greena, oznaczamy te współczynniki przez A i przez B .

Wiadomo, że wartości A i B są proporcjonalne odpowiednio do kwadratów prędkości rozchodzenia się w ośrodku fali podłużnej i fali poprzecznej. Lecz w teoriach optycznych mamy do czynienia li tylko z falami poprzecznymi; od fal podłużnych należy się zatem uwolnić, zakładając, że A , a zatem i prędkość fali podłużnej, jest niezmiernie małą; lub też, że jest niezmiernie wielką. Tymczasem, według Greena, założenie, że A jest niezmiernie małą, nie zapewnia ośrodkowi równowagi stałej w jego stanie naturalnym, a zatem nie może być przyjęte. Nierówność

$$A > \frac{4}{3} B$$

jest, według Greena, warunkiem koniecznym i dostatecznym, ażeby ośrodek okazywał własność sprężystości doskonałej. Nie pozostaje przeto nic innego, powiada Green, jak tylko przypuścić, iż współczynnik A jest nieskończenie wielkim. Lecz teoria Greena doprowadza do formuł, niezgodnych z doświadczeniem. Tym sposobem teorie, które zdawały się zadawalająco odpo-