NOTATKA O ZASADACH TERMODYNAMIKI

przez

Wł. Gosiewskiego.

W artykuliku niniejszym próbujemy wyłożyć zasady termodynamiki, określając temperaturę bezwzględną, jako napięcie energii cieplnej, a ciało — jako zbiornik energii cieplno-dynamicznej. Zresztą, w przedstawieniu tych zasad, ograniczamy się do przypadku najprostszego.

Rozważajmy ciało fizyczne, jednorodne i izotropowe, jako zbiornik energii dynamicznej i energii cieplnej, jednostajnie rozprzestrzenionych. Napięciem energii dynamicznej będzie wtedy ciśnienie normalne p na jednostkę pola, a napięciem energii cieplnej będzie temperatura ciała, T, którą przyjmujemy za liczbę oderwaną.

Powyższe określenie temperatury wiąże się ściśle z tym wiadomym faktem, że równowaga cieplna polega, między innemi, na wyrównaniu się temperatur, podobnie jak równowaga dynamiczna polega na wyrównaniu się ciśnień, skąd wniosek, że czem jest ciśnienie dla energii dynamicznej, tem być powinna temperatura dla energii cieplnej, ergo jej napięciem.

Z samej istoty rzeczy wypływa, że napięcie energii równe zeru oznacza brak energii; zatem ani p ani T zerami stawać się nie mogą: są to wielkości stale dodatnie, przyczem T otrzymuje nazwę temperatury bezwzględnej.

Odpowiednio do napięć T i p obu energij, stan ciała określa się także dwoma parametrami, powiędzmy, dodatniemi: s i v, które obierzmy nadto tak, aby Tds i $-pdv$ wyobrażały spółczesne przyrosty energii cieplnej i energii dynamicznej w ciele, wyrażone w tych samych jednostkach. Wtedy, dzięki przekształceniu (ds, dv), ciało zyskuje ciepło Tds i traci pracę pdv; zostaje mu zatem na korzyść energii wewnętrznej:

$$(1) \qquad dU = Tds - pdv,$$

przyczem, ponieważ energia wewnętrzna U powinna być z natury rzeczy funkcyą jednowartościową stanu ciała (s, v), mamy

$$T = \frac{dU}{ds}, \tag{2}$$

$$p = -\frac{dU}{dv}. \tag{3}$$

Tym sposobem napięcie energii wewnętrznej ciała, t. j. temperatura ciała bezwzględna i ciśnienie, są funkcyami danemi stanu ciała, przez równania (2) i (3).

Wyobraźmy sobie teraz, że w tej samej chwili, w której stan ciała jest (s, v), otoczenie ciała posiada temperaturę bezwzględną T' i ciśnienie p'. To otoczenie, sprawiające w ciele przekształcenie (ds, dv), doznaje samo przekształcenia $(-ds, -dv)$. Z powodu przekształcenia (ds, dv), ciało zyskuje energię $Tds - pdv$, a z powodu przekształcenia $(-ds, -dv)$, otoczenie zyskuje energię $-T'ds + p'dv$. Łącznie zatem ciało i otoczenie zyskują energię $(T - T')\,ds - (p - p')\,dv$, lub, co jest to samo, tracą energię $(T' - T)\,ds - (p' - p)\,dv$. Jak doświadczenie naucza, ta strata jest rzeczywistą, t. j.

$$(T' - T)\,ds - (p' - p)\,dv \geqslant 0. \tag{4}$$

Uwzględniliśmy przeto dwie zasady, obie oparte na doświadczeniu: jednę zawierającą się w równaniu (1), pod warunkami (2) i (3), co stanowi prawo zachowania energii, i drugą zawierającą się w nierówności (4), co stanowi prawo rozpraszania się energii. Związkom jednak (1) i (4) możemy nadać postać nieco odmienną, a mianowicie: przez wyrugowanie Tds z równania (1) i nierówności (4), oraz założenie

$$dQ = dU + p'dv, \tag{5}$$

otrzymać nierówność:

$$T'ds - dQ \geqslant 0 \tag{6}$$

i zamiast równania (1) i nierówności (4), uważać równanie (5) i nierówność (6).

Odpowiednio do ich nowej postaci matematycznej (5) i (6), pomienione wyżej zasady i interpretują się także inaczej. Według nierówności (6) i równania (5), z ciepła wydzielonego przez otoczenie, w ilości $T'ds$, ilość ciepła dQ częścią wchodzi do ciała, pod postacią energii wewnętrznej dU, a częścią wraca do otoczenia, pod postacią pracy $p'dv$; reszta ciepła $T'ds - dQ$ ginie bezpożytecznie. Zjawisko więc przedstawia się tak, jak gdyby ciało pobrało z otoczenia tylko ciepło dQ, i kosztem tego ciepła podniosło swą energię (wewnętrzną) o dU oraz wykonało pracę (zewnętrzną) $p'dv$, podczas gdy reszta ciepła $T'ds - dQ$ uległa rozproszeniu. W tem rozumieniu, równanie (5) wyraża prawo równoważności ciepła i pracy, t. j. pierwszą zasadę termodynamiki, a nierówność (6) wyraża prawo rozpraszania się energii, t j. drugą zasadę termodynamiki.

Z powyższego wynika, że przejściu ciała od stanu (s, v) do stanu $(s + ds, v + dv)$ towarzyszy wogóle strata energii, w ilości $T'ds - dQ$. Powrót ciała do stanu pierwotnego, przez odwrócenie przekształcenia, byłby więc niemożliwy bez nakładu energii $T'ds - dQ$, poprzednio rozproszonej. Z tego powodu zjawisko termodynamiczne jest wogóle nieodwracalnem. Tylko w przypadku, gdy nierówność (6) staje się równością, zjawisko może być odwracalnem, albowiem wtedy powrót ciała do stanu pierwotnego odbywałby się bez żadnego nakładu energii. Wedlug równań (1) i (5) następuje to pod warunkami:

$$T' = T , \tag{7}$$

$$p' = p , \tag{8}$$

t. j. gdy podczas przekształcenia temperatura i ciśnienie ciała wyrównywują się stale z temperaturą i ciśnieniem otoczenia, co wymaga nieskończenie powolnego przekształcania się ciała. Pod warunkami (7) i (8), równanie (5) i nierówność (6) przywodzą się odpowiednio do równań:

$$dQ = dU + pdv , \tag{9}$$

$$Tds - dQ = 0 . \tag{10}$$

Kończąc niniejszą notatkę, winniśmy zaznaczyć, że pragnęliśmy uwydatnić w niej dwie rzeczy: najprzód to, iż temperatura bezwzględna uważaną być może za napięcie energii cieplnej, i powtóre, że strata energii w zjawisku termodynamicznem wynika nie tylko z przyczyny niewyrównywania się samych temperatur, ale także z przyczyny niewyrównywania się napięć energij takich, jak ciśnienie i t. p. W doświadczeniu np. Joule'a, rozpraszanie się energii wynika jedynie z nierówności ciśnienia gazu i ciśnienia jego otoczenia (próżni, do której gaz przepływa).

H. Poincaré.

ZWIĄZKI POMIĘDZY ANALIZĄ I FIZYKĄ MATEMATYCZNĄ. [1]

I.

Nieraz zapewne zadawano wam pytanie, do czego służy matematyka i czy te delikatne konstrukcye, które dobywamy całkowicie z naszego umysłu, nie są sztucznemi i zrodzonemi z kaprysu.

Istnieją różnice pomiędzy osobami, stawiającemi takie pytanie. Ludzie praktyczni domagają się od nas jedynie wskazania sposobu robienia pieniędzy. Tacy nie zasługują właściwie na to, aby im odpowiadano; raczej ich samych należałoby zapytać, na co przyda się gromadzenie tylu bogactw i czy dla pozyskania

[1]) Rzecz, odczytana na I-ym międzynarodowym kongresie matematyków w Zurychu dnia 9 sierpnia r. z. (Patrz „Wiadomości matematyczne" T. I, str. 183—192), — wydrukowana w „Revue générale des sciences pures et appliquées" (15 listopada 1897); podajemy ją tu w przekładzie na podstawie upoważnienia otrzymanego od Autora. *S. D.*