tymczasem fakty nie mają praw do teoryj“; Οὐ γὰρ ἕνεκα τῶν λὸγων τὰ πράγματα συντελεῖσθαι ἀλλ ἕνεκα τῶν πραγμάτων τούς λόγους [1]).

O ZASADACH TERMODYNAMIKI

przez

Wł. Gosiewskiego.

(Notatka druga) [2]).

Rozważajmy teraz układ ciał, które rozróżniać będziemy liczbami: $1, 2, 3, \ldots$, ogólnie i, i oznaczmy przez (s_i, v_i) parametry, określające stan ciała i, a przez U energią wewnętrzną całego układu. Wtedy U jest funkcyą jednowartościową wszystkich parametrów (s_i, v_i), w ten sposób, że

$$dU = \sum_i \frac{\partial U}{\partial s_i} ds_i + \sum_i \frac{\partial U}{\partial v_i} dv_i , \tag{11}$$

$$T_i = \frac{\partial U}{\partial s_i} , \tag{12}$$

---

[1]) Cfr. Diogenes Laertius VIII, 9 (Μύσων). Jest ciekawem, że właśnie ten sam zarzut (t j. skłonności większej do przekształcania faktów, aby je przystosować do teoryj, niż do zmiany teoryj i przystosowania ich do faktów) Arystoteles („De coelo“ II, 13) podnosi przeciwko pytagorejczykom, których teorye astronomiczne lepiej, jak wiadomo, zgadzają się z poglądami dzisiejszemi, niż teorye Arystotelesa. Wyraża on to mówiąc: „οὐ πρὸς τὰ φαινόμενα τοὺς λόγους καὶ τὰς αἰτίας ζητοῦντες ἀλλὰ πρὸς τινας δόξας καὶ λόγους αὐτῶν τὰ φαινόμενα προσέλκοντες καὶ πειρώμενοι συγκοσμεῖν“.

Czyż można znaleść lepsze potwierdzenie powyższych myśli o tem, co stanowi w rzeczy samej różnicę charakterystyczną pomiędzy metodami badania Arystotelesa, a metodami badania Kopernika i Galileusza?

[2]) Patrz „Wiad. mat.“ Tom II, str. 7.

(13) $$p_i = -\frac{\partial U}{\partial v_i}$$

oznaczają temperaturę bezwzględną i ciśnienie w ciele i.

Oznaczmy przez T', p' temperaturę bezwzględną i ciśnienie otoczenia układu w chwili, gdy stan układu jest $(s_1, v_1, s_2, v_2, \ldots)$. To otoczenie wywołuje w układzie przekształcenie $(ds_1, dv_1, ds_2, dv_2, \ldots)$ i nawzajem, doznaje samo przekształcenia $(-\sum_i ds_i, -\sum_i dv_i)$, albowiem układ przekształca się kosztem przekształcania otoczenia, a otoczenie przekształca się kosztem przekształcania układu.

Wskutek przekształcenia $(ds_1, dv_1, ds_2, dv_2, \ldots)$, układ zyskuje energią dU, a wskutek przekształcenia $(-\sum_i ds_i, -\sum_i dv_i)$, otoczenie zyskuje energię $-T' \sum_i ds_i + p' \sum_i dv_i$. Łącznie zatem układ i otoczenie zyskują energię $dU - T' \sum_i ds_i + p' \sum_i dv_i$, lub, co jest to samo, tracą energię $T' \sum_i ds_i - dU - p' \sum_i dv_i$. Ta strata jest rzeczywistą, t. j.

(14) $$T' \sum_i ds_i - dU - p' \sum_i dv_i \geqslant 0,$$

albowiem układ i otoczenie łącznie przekształcają się kosztem energii własnej, która przeto może maleć lub co najwyżej być stałą, ale nigdy rosnąć [1]).

Nierówność (14) daje możność udowodnienia twierdzeń następujących.

Załóżmy:

(15) $$\sum_i ds_i = 0,$$

---

[1]) Ten sposób uzasadnienia nierówności (14) należy także zastosować do uzasadnienia nierówności (4), którąśmy w pierwszym ciągu niniejszego artykuliku, przyjęli jako wynik bezpośredni doświadczenia. W sposobie tym, na który zwracamy szczególną uwagę czytelnika, mieści się, zdaniem naszem, dowód II zasady termodynamiki. Polega on na przyjęciu, że po za otoczeniem układu, ośrodka zgoła już nie ma, t. j. nie ma tego, co mogłoby podlegać przekształceniu. Stąd otoczenie i układ przekształcają się wzajemnie, jedno kosztem przekształcania sie drugiego.

(16) $$\sum_i dv_i = 0,$$

otrzymamy

(17) $$dU \leqslant 0.$$

Równania (15) i (16) wyrażają, że układ, jako całość, nie przekształca się zgoła, t. j. że przekształca się tylko wewnętrznie, a nierówność (17) oznacza, że wtedy energia układu wewnętrzna maleje. Stąd mamy twierdzenie:

I. Jeśli układ termodynamiczny przekształca się tylko wewnętrznie, energia jego wewnętrzna maleje. (Twierdzenie to zresztą jest oczywistością, na której oparliśmy dowód nierówności (14)).

Załóżmy teraz w nierówności (14).

(18) $$dQ = dU + p' \sum_i dv_i,$$

a więc, zamiast tej nierówności, połóżmy

(19) $$T' \sum_i ds_i - dQ \geqslant 0;$$

dQ wyraża oczywiście ciepło pobrane przez układ z otoczenia. Jeśli tu przyjmiemy

(20) $$\sum_i ds_i = 0,$$

otrzymamy

(21) $$dQ \leqslant 0.$$

Owóż, suma $\sum_i s_i$ nazywa się entropią układu; równanie (20) i nierówność (21) wyrażają przeto twierdzenie następujące:

II. Układ termodynamiczny, którego entropia jest stała, przekształca się i pracuje kosztem ciepła własnego.

Zakładając w nierówności (19)

(22) $$dQ = 0,$$

otrzymamy

$$\sum_i ds_i \geqslant 0\,, \tag{23}$$

skąd wynika znowu twierdzenie takie:

III. W układzie termodynamicznym, cieplnie odosobnionym, entropia rośnie.

Możemy nakoniec nierówność (14) wyrazić pod postacią

$$-(\sum_i s_i)\,dT' + (\sum_i v_i)\,dp' - d\,(U - T'\sum_i s_i + p'\sum_i v_i) \geqslant 0\,. \tag{24}$$

Zakładając tu

$$dT' = 0\,, \tag{25}$$

$$dp' = 0\,, \tag{26}$$

otrzymamy:

$$d\,(U - T'\sum_i s_i + p'\sum_i v_i) \leqslant 0\,. \tag{27}$$

Załóżmy

$$G = U - T'\sum_i s_i + p'\sum_i v_i\,. \tag{28}$$

Według równań (25) i (26), T' i p' są stałemi; przeto na mocy równań (12) i (13), znajdujemy:

$$T_i - T' = \frac{\partial G}{\partial s_i}\,, \tag{29}$$

$$p_i - p' = -\,\frac{\partial G}{\partial v_i}\,. \tag{30}$$

Owóż, zamiast uważać układ, którego otoczenie zadość czyni warunkom (25) i (26), a energia wewnętrzna równa się U, możemy uważać układ, który nie ma żadnego otoczenia i którego energia wewnętrzna równa się G; lecz napięcia tej energii nie będą już bezwzględnemi, tylko względnemi, mianowicie, według rownań (29) i (30), równemi $T_i - T'$, $p_i - p'$. W tem rozumienie funkcyę G nazywać będziemy potencyałem układu termodynamicznego, a opierając się na równaniach (25) i (26) oraz nierówności (27), wypowiemy twierdzenie następujące:

IV. Jeśli napięcie energii otoczenia układu termodynamicznego są stałemi, potencyał tego układu maleje.

We wszystkich zresztą czterech, rozważanych tu przypadkach, układ termodynamiczny dąży do stanu równowagi.

Warszawa, w marcu 1898 r.

KILKA UWAG O RURKACH CAGNIARD DE LA TOURA.

Podał

Wiktor Biernacki.

Do wykazania zjawisk w pobliżu temperatury krytycznej służą zwykle rurki szklane, wypełnione cieczą i jej parą nasyconą, zatopione na końcu. Jeżeli pojemność rurki równa się objętości krytycznej zawartej w niej ilości substancyi, w takim razie, podczas ogrzewania, menisk pozostaje wciąż widzialnym wewnątrz rurki i można obserwować dokładnie wszystkie zmiany, jakim ulega w miarę podnoszenia się temperatury. Jeżeli jednak ilość cieczy w rurce w porównaniu z ilością pary jest zbyt wielka, menisk przy ogrzewaniu przesuwa się ku górze (w rurce, ustawionej pionowo) wreszcie dochodzi do samego końca rurki, znika, i rurka przy temperaturze niższej od krytycznej okazuje się wypełniona całkowicie cieczą. Przy temperaturze krytycznej wytwarza się w rurce mgła; ciśnienie wówczas jest wyższe, aniżeli ciśnienie krytyczne, czego, rzecz oczywista, unikać należy. Jeżeli zaś ilość