

$$(4) \quad s_n^{(q-p)} = n(n-1) \dots (n-p) \{ [e(n-p-1)!] - 1 \} - \\ - n(n-1) \dots (n-q) \{ [e(n-q-1)!] - 1 \}.$$

We Lwowie, 15 listopada 1898 r.



UWAGI O PIERWSZEJ ZASADZIE TERMODYNAMIKI

podał

Tadeusz Łopuszański.

Matematycznym wyrażeniem pierwszej zasady termodynamiki jest równanie:

$$(1) \quad \Delta U = Q + A,$$

gdzie ΔU jest zmianą energii danego układu, Q ilością doprowadzonego mu ciepła, A wykonaną na nim pracą mechaniczną. Jeżeli równanie to ma mieć znaczenie, jeżeli ma wypowiedać rzeczywiście jakąś zasadę fizyczną, to występujące w niem wielkości muszą być ściśle określone. Przypuśćmy, że wykonana praca mechaniczna A jest wielkością, ściśle przez mechanikę określoną; w takim razie pozostają jeszcze do określenia dwie wielkości: ilość ciepła Q i energia, względnie zmiana energii ΔU . Zajmiemy się obecnie ich określeniem.

Stan układu określa się, jak wiadomo, pewną ilością zmiennych niezależnych t. j. takich wielkości, które ze swych określeń są od siebie zupełnie niezależne, a które określają nam wszystkie własności układu. Dla płynu jednorodnego np. takimi zmiennymi są: masa m , ciśnienie p , objętość v i temperatura ϑ .

Uważajmy układ dany S , odbywający dowolną przemianę wobec innych układów; zbiór tych wszystkich układów obcych nazwijmy układem S' . Niech układ S , wychodząc z pewnego stanu początkowego, odbędzie wobec układu S' pewną określoną przemianę; doświad-

czenie pokazuje, że ten sam układ S , wychodząc z tego samego stanu początkowego, odbędzie w ogóle inną przemianę, jeżeli układ S' zastąpimy innym układem S'' . Widzimy zatem, że otoczenie wpływa na przemiany układu.

Podczas przemiany układu S odbywa w ogóle przemianę i układ S' i możemy się przekonać, że jego przemiana byłaby inna, gdybyśmy układ S zastąpili innym układem. Mówimy, że nie tylko układ S' wpływa na przemiany układu S , ale i na odwrót układ S wpływa na przemiany układu S' . Nazywamy to działaniem i oddziaływaniem, a doświadczenie uczy, że działaniu zawsze odpowiada oddziaływanie.

Z doświadczenia wiemy, że może być więcej niż jeden taki układ S' , wobec którego układ S odbędzie pewną określoną przemianę. Jeżeli układ S wobec każdego z dwóch układów $S^{(1)}$, $S^{(2)}$ odbywa tę samą przemianę, natenczas mówimy, że działania tych układów na układ S są równe.

Teraz zrobimy następujące założenie:

Założenie I. Jakąkolwiek układ S odbędzie przemianę wobec układu S' , to zawsze można znaleźć układ S_0 , mający następujące własności:

a) Układ S odbędzie wobec układu S_0 tę samą przemianę, jaką odbył wobec układu S' ;

β) Układ S_0 oddziaływa na układ S jedynie w ten sposób, że albo wykonywa na nim wprost pracę mechaniczną; albo też pewna część układu S_0 wykonywa pracę mechaniczną na innych częściach, te zaś przenoszą ją (w dowolnej formie) na układ S , same nie uległszy ostatecznie żadnej zmianie.

Taki układ S_0 nazwijmy układem zasadniczym.

Założenie powyższe sprowadza się po prostu do założenia, że każdą możliwą przemianę można wywołać za pomocą pracy mechanicznej.

W przypadku, gdy układ S odbywa przemianę wobec układu zasadniczego S_0 , za miarę działania tego ostatniego może służyć wykonana przezeń praca; a więc chcąc zmierzyć oddziaływanie dowolnego układu S' na układ S podczas pewnej jego przemiany, trzeba tylko pomyśleć sobie odpowiedni układ zasadniczy i obliczyć pracę, którą taki układ wykonałby podczas tej samej przemiany układu S . Praca ta będzie miarą działania układu S' na S ; gdyż, jak powiedzieliśmy,

działania dwóch układów na układ dany uważamy za równe, jeżeli ten układ odbywa wobec obu tę samą przemianę.

W ten sposób określone działanie układu S' na układ S oznaczamy symbolem ΔU i nazywamy zmianą energii układu S .

Różnicę między tak określoną wielkością ΔU a wielkością A , czyli różnicę między pracą, którą trzeba by wykonać, chcąc tylko za pomocą pracy mechanicznej wywołać daną przemianę układu, a pracą, rzeczywiście na układzie przez otoczenie wykonaną, oznaczmy symbolem Q i nazwijmy ilością ciepła, pochłoniętą przez układ podczas uważanej przemiany. Mamy zatem:

$$(2) \quad Q = \Delta U - A,$$

równanie identyczne z równaniem (1).

W podręcznikach i wykładach termodynamiki znajdujemy prawie zawsze określenie wielkości Q tylko dla krańcowego przypadku zjawisk czysto cieplnych, t. j. takich, dla których $A = 0$, tak, że do równania pierwszej zasady wielkość ta bywa wprowadzana bez żadnego określenia. Ogólniejsze określenia (sprowadzające się często w gruncie rzeczy do naszego) posiadają pewne niedokładności, od czego zresztą i powyższe nie jest wolne, a prócz tego przedstawiają trudności przy sformułowaniu. Przytoczone określenie posiada zresztą tę zaletę, że daje nam uogólnione pojęcie ilości ciepła, które, wprowadzone do równania drugiej zasady termodynamiki, pozwala ją stosować do wszelkich zjawisk, nie tylko cieplno-mechanicznych.

Widzimy zatem, że równanie (2) bez dalszych założeń nie wyraża pierwszej zasady termodynamiki — nie wyraża w ogóle żadnej zasady fizycznej, jest tylko określeniem wielkości Q . To też i przez zastosowanie tego równania nie otrzymamy żadnych związków fizycznych. Jeżeli np. zastosujemy je do płynu jednorodnego, poddanego jednostajnemu normalnemu ciśnieniu, to dla elementarnej przemiany jednostki masy takiego płynu będzie:

$$A = - p \, dv,$$

gdzie p oznacza ciśnienie, a v objętość płynu, a zatem równanie (2) przejdzie na:

$$(3) \quad dQ = dU + p \, dv,$$

skąd oznaczając ciepło właściwe płynu przez c , a temperaturę przez ϑ otrzymujemy:

$$(4) \quad c = \frac{dU}{d\vartheta} + p \frac{dv}{d\vartheta},$$

gdyż, jak wiadomo, ciepło właściwe określa się równaniem:

$$(5) \quad c = \frac{dQ}{d\vartheta}.$$

Ponieważ jednak równanie (3) jest definicją wielkości dQ , przeto równanie (4) jest także tylko równoznaczną z równaniem (5) definicją wielkości c . Kładąc raz $dv = 0$, drugi raz $dp = 0$, otrzymujemy dwa równania:

$$(6) \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_c \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_c$$

$$(7) \quad c_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_p + p \right] \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_p,$$

w których c_p i c_v oznaczają ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu i ciepło właściwe przy stałej objętości. Równania te, według tego, co powiedzieliśmy, nie wyrażają żadnych praw fizycznych, lecz wynikają z określenia wielkości c_p i c_v .

Chcąc aby równanie (2) nabrało znaczenia fizycznego, musimy wprowadzić dalsze założenia.

Założenie II. Wielkość ΔU dla dowolnej przemiany układu S zależy tylko od stanu początkowego i końcowego tej przemiany, nie zależy zaś od drogi przejścia.

Obierzmy raz na zawsze pewien stan układu S za stan normalny i uważajmy różne przemiany, przeprowadzające nasz układ zawsze z tego stanu normalnego do różnych stanów końcowych, które oznaczymy skaznikami $1, 2, \dots, i, \dots, n$. Odpowiadające tym różnym przemianom wielkości ΔU , t. j. działania zewnętrzne oznaczymy przez $U_1, U_2, \dots, U_i, \dots, U_n$. Według założenia II i ponieważ stan początkowy tych przemian obraliśmy stałe, wielkości U będą zależne tylko od stanów końcowych. Tak określoną wielkość U , zależną tylko

od stanu układu, a więc będącą jednowartościową funkcją zmiennych niezależnych, określających stan układu, nazywamy energią układu.

Robiąc jeszcze znane założenie o dodawaniu działań, t. j. założenie, że działanie zewnętrzne podczas przejścia układu ze stanu normalnego do stanu (2) jest sumą działania przy przejściu ze stanu normalnego do stanu (1) i działania przy przejściu ze stanu (1) do stanu (2):

$$(8) \quad U_2 = U_1 + \Delta U_1^2,$$

otrzymujemy:

$$\Delta U_1^2 = U_2 - U_1,$$

skąd widzimy, że wielkość ΔU dla pewnej przemiany jest równa przyrostowi, jakiego doznała wskutek tej przemiany energia układu, t. j. że znak Δ ma tutaj takie znaczenie, jakie mu się zwyczajnie nadaje, a więc ΔU oznacza zmianę pewnej jednowartościowej funkcji stanu układu.

To dopiero jest wyrażeniem pierwszej zasady termodynamiki i dopiero wprowadzając ten fakt do rozumowań, wprowadzamy do nich zasadę fizyczną. Jeżeli np. powrócimy do przypadku płynu jednorodnego, to, jak wiemy, równania (6) i (7) nie wyrażają żadnego prawa fizycznego. Równania te dają:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \rho}\right)_r = c_v \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_r$$

i

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p = c_p \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p - p.$$

Różniczkując pierwsze względem v , drugie względem p , otrzymujemy:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \rho \partial v} = c_v \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial p \partial v} + \frac{\partial c_r}{\partial v} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_r$$

i

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial p} = c_p \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial v \partial p} + \frac{\partial c_p}{\partial p} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p - 1.$$

Kładąc:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \mu \partial v} = \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial \mu}.$$

zakładamy, że U jest funkcją jednowartościową stanu układu, a więc dopiero teraz stosujemy pierwszą zasadę termodynamiki, czyli dopiero równanie:

$$(c_p - c_v) \frac{\partial^2 \theta}{\partial p \partial v} + \frac{\partial c_p}{\partial p} \frac{\partial \theta}{\partial v} - \frac{\partial c_v}{\partial v} \frac{\partial \theta}{\partial p} = 1$$

wyraża nam związek fizyczny, wypływający z pierwszej zasady.

Wracając do ogólnych rozważań, widzimy, że z równania (8) wynika wprost zasada zachowania energii. Jeżeli bowiem układ odosobniony odbywa przemianę ze stanu (1) do stanu (2), to widocznem jest, że $\Delta U_1 = 0$, a więc $U_1 = U_2$ — energia układu nie uległa zmianie. Mamy więc zasadę: energia układu odosobnionego jest wielkością stałą.

Należy tutaj zrobić uwagę, że wykluczamy z naszych rozważań działania na odległość, dla nich bowiem energia układu nieodosobnionego byłaby pojęciem nieokreślonym. Wobec tego zastrzeżenia widocznem jest z przytoczonego określenia energii, że energia układu jest równa sumie energii jego części składowych. Jeżeli więc przez U oznaczymy energię układu S , przez U' energię całego otoczenia, t. j. jak na początku nazwaliśmy, układu S' , to ponieważ układ całkowity $S + S'$ jest układem odosobnionym, przeto jego energia (równa sumie energii części składowych) jest stała:

$$U + U' = \text{const},$$

z czego wynika:

$$\Delta U = - \Delta U',$$

działanie jest równe oddziaływaniu, wziętemu z przeciwnym znakiem. Zasada zachowania energii jest więc uogólnieniem zasady akcji i reakcji.

Na zakończenie jeszcze jedna uwaga. Poincaré powiada, że w zupełnie ogólnym przypadku jedyną definicyą energii może być zdanie: w układzie odosobnionym (we wszechświecie) „jest coś, co

pozostaje stałe“. Oczywiście tak ogólnie pojęta zasada zachowania energii nie nam dać nie może, ale co więcej, nie cechuje ona nawet w najmniejszym stopniu zjawisk, zachodzących w układach odosobnionych, przez szukanie bowiem prawidłowości rozciągamy tę własność i na układy nieodosobnione. Np. uważając płyn jednorodny, przypuszczamy, że istnieje dla niego równanie charakterystyczne, t. j. że dla wszelkich przemian jest zachowany związek:

$$f(p, v, \vartheta) = 0.$$

I tutaj zatem — w układzie nieodosobnionym — istnieje coś, co pozostaje stałe, a mianowicie funkcja f . Biorąc szczególne równania charakterystyczne, np. Boyle'a, lub van der Waals'a, spostrzegamy nawet, że w nich funkcja f ma wymiary energii.

Kraków, w grudniu 1898 r.



O PEWNYCH PRĄDACH MATEMATYKI SPÓŁCZESNEJ.

Napisał

K. Żorawski.

Kto zastanawiał się nad kwestyami matematycznymi, ten niezawodnie zauważył, że w wielu z nich należy odróżnić dwa momenty. Zagadnienie bądź analityczne bądź geometryczne, mniej lub więcej ogólnie sformułowane, rozwiązuje się za pomocą pewnych działań, że się tak wyrazimy, formalnie. Aby jednakowoż zdać sobie dokładnie sprawę z rezultatu, należy to formalne rozwiązanie zanalizować; rozróżnić rozmaite rodzaje rezultatów; zbadać, czy owo formalne rozwiązanie we wszystkich przypadkach jest możliwe, i w razie, gdyby istniały przypadki, w których ogólne rozważania nie mogłyby mieć zastosowania, poddać je osobnemu badaniu. Przykładem takiego postępowania jest