

napotyamy żadnego gazu doskonałego; lecz niektóre gazy rzeczywiste, o ile nie są zbyt ściśnięte lub zbyt oziębione, dają się przedstawić przybliżenie przez schemat, przez proste zestawienie elementów matematycznych, nazwane gazem doskonałym. Z tych to gazów można zbudować termometry, dające temperaturę bezwzględną. Wyznaczenie temperatury bezwzględnej jest możliwe tylko wtedy, gdy warunki doświadczenia pozostają w pewnych granicach i w tych granicach jest ono tylko przybliżone. Te cechy są wspólne wszystkim stosowanym w Fizyce sposobom mierzenia.

VI. STATYKA OGÓLNA I DYNAMIKA OGÓLNA.

1. Potencjał wewnętrzny i Statyka ogólna.

Widzieliśmy, że rozważanie przemian odwracalnych może posłużyć do ustanowienia twierdzeń Statyki; w rzeczy samej, z twierdzenia Carnota można wyprowadzić własności ogólne układów, będących w równowadze.

Tem w rozważaniu ważnem jest wprowadzenie pewnych zmiennych specjalnych, zwanych zmiennymi normalnymi, do przedstawienia własności układu. Temperatura należy zawsze do kategorii tych zmiennych, lecz występuje w roli szczególnej; zmienne te są, w rzeczy samej, obierane tak, że w przemianie przygotowanej, w której zmienia się sama temperatura, gdy każda z innych zmiennych zachowuje swą wartość, różne części układu pozostają nieruchome i działania zewnętrzne nie dokonywają żadnej pracy.

Zachodzi pytanie, czy własności jakiegobądź układu dadzą się przedstawić przez takie zmienne. Otóż, tak nie jest. Płyn, rozszerzający się przy podniesieniu temperatury, lecz mający ściśliwość równą zeru w temperaturze stałej, nie mógłby być okre-

ślony przez zmienne normalne; ale praktycznie biorąc, wszystkie układy, które obmyśliłi fizycy w celu przedstawienia własności ciała, mogą być odniesione do zmiennych normalnych.

Stosowanie zmiennych normalnych nadaje twierdzeniom Termodynamiki postać prostą i dlatego odtąd używać ich będziemy.

Zasada równoważności pracy i ciepła oraz zasada Carnota prowadzą wtedy do wyników wielce ważnych, które tu przedstawimy.

W każdym stanie rozważanego układu te dwie zasady wiążą się z pewną wielkością, która jest określona, gdy znamy temperaturę bezwzględną układu i inne zmienne normalne, określające jego własności. Rozważanie tej wielkości góruje w całej Termodynamice. F. Massieu, który pierwszy zwrócił na nią uwagę fizyków, nazwał ją funkcją charakterystyczną układu; dla Gibbsa i Maxwella jest ona energią użyteczną (available Energy), dla Helmholtza — energią swobodną (freie Energie); myśmy nadali jej nazwę potencjału termodynamicznego wewnętrznego. Mnogość tych nazw ma swoją rację bytu, albowiem każda z nich oddaje pewien punkt widzenia, pod którym można wielkość tę rozpatrywać; każda z nich znajdzie usprawiedliwienie swe w poniższem przedstawieniu

Z wyrażenia tej wielkości wyprowadzamy bez trudności warunki konieczne i dostateczne na to, aby układ był podtrzymany w równowadze przez ciała obce, utrzymywane w tej samej co on temperaturze.

Aby znaleźć te warunki, nadajemy układowi przemianę przygotowaną, która nie zmienia temperatury; przemianie tej odpowiada pewna praca przygotowana działań zewnętrznych i pewien przyrost potencjału wewnętrznego; wyrażamy, że ta praca przygotowana i ten przyrost są równe sobie.

Zasada podstawowa nowej Statyki przedstawia się tedy ściśle w tej samej postaci, jaką Lagrange nadal¹⁾ zasadzie dawnej

¹⁾ Patrz wyżej Mechanika analityczna I.

Statyki; wielkość, której istnienie odśloniły nam pewniki Termodynamiki, odgrywa w niej tę samą rolę, jaką w tamtej odgrywał potencjał sił wewnętrznych; stąd nazwa potencjału termodynamicznego, nadana przez nas tej wielkości.

Głęboka analogia zasad podstawowych pociąga za sobą ściśle zbliżenie pomiędzy wysnutymi z nich naukami i dlatego to w dziedzinie Statyki ogólnej znajdziemy te wszystkie płodne pomysły, które stworzył *L a g r a n g e*, wykładając Mechanikę ciałniejszą.

Tworzenie równań równowagi osiąga wysoki stopień prostoty w przypadku, gdy stan rozważanego układu jest całkowicie określony przez temperaturę bezwzględną i przez zmienne normalne, które są wszystkie niezależne jedna od drugiej. W przypadku tym warunki te wyrażają się w sposób następujący: Każde z działań zewnętrznych A, B, \dots, L , odpowiadających zmiennym normalnym $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, różnym od temperatury bezwzględnej, równa się pochodnej potencjału wewnętrznego \mathfrak{I} względem odpowiedniej zmiennej. Wyrazić to można za pomocą równań:

$$(1) \quad A = \frac{\partial \mathfrak{I}}{\partial \alpha}, \quad B = \frac{\partial \mathfrak{I}}{\partial \beta}, \quad \dots, \quad L = \frac{\partial \mathfrak{I}}{\partial \lambda}.$$

Liczba tych równań — uwaga ta jest ważna — równa się liczbie zmiennych normalnych, które dołączyć należy do temperatury, aby wyznaczyć całkowicie stan układu; ustalają one wartość każdej z tych zmiennych i — co za tem idzie — stan równowagi układu, gdy temperatura i działania zewnętrzne są dane.

Może się zdarzyć, że wielkości zmienne, za pomocą których przedstawiamy własności układu, nie są niezależne jedna od drugiej, lecz związane ze sobą pewnymi warunkami połączenia; wtedy naśladowując rozumowania *L a g r a n g e*'a, znajdziemy siły połączenia, mianowicie siły połączenia, uogólnione w ten sposób, jak były uogólnione siły same, które stały się *d z i a ł a n i a m i p o ł ą c z e n i a*.

Duch i metody Statyki *L a g r a n g e*'a przeszły więc całkowicie do Statyki ogólnej, której pomysł pozostanie nieśmiertel-

nym tytułem zasługi J. Willarda Gibbsa¹⁾. W tem przejściu doznał atoli ewolucyi. Ziarna, zasiane przez autora Mechaniki analitycznej, zawdzięczają swój szeroki i pełny rozwój Gibbsowi, który badał równowagę substancyj różnorodnych.

Rzućmy okiem na naukę, która wyłoniła się z tego rozwoju.

Ze wszech stron rzeczywistość przekraczała granice dawnej Statyki. Od chwili, gdy zaczęto badać płyny ściśliwe, nauka ta musiała wyznać swą słabość. Wśród warunków równowagi tych płynów umieszczała ona związek pomiędzy gęstością, temperaturą i ciśnieniem; związku tego nie mogła wyprowadzić z zasad własnych, to też stawiała go wprost jako postulat, nasunięty przez doświadczenie. Określając płyn ściśliwy jako ośrodek, którego każdy element jest w stanie znanym, gdy znamy jego gęstość i temperaturę, nowa Statyka może utworzyć wyrażenie potencjału wewnętrznego takiego płynu i rozważać warunki jego równowagi²⁾. Warunki te są daleko ogólniejsze, niż przypuszczać mogła Hydrostatyka Clairaута, Eulera i Lagrange'a: zwłaszcza istnienie związku pomiędzy ciśnieniem, gęstością i temperaturą nie może być postawione jako prawidło całkiem ogólne; jest ono właściwe ciałom kategorii szczególnie prostej pomiędzy wszystkimi możliwymi płynami; na szczęście, kategoria ta obejmuje w sobie największą liczbę przypadków, napotykanych w praktyce.

Jeżeli kilka płynów przenika się wzajemnie i miesza ze sobą, pozostając pod działaniem sił zewnętrznych, naprzykład ciężkości, wtedy rozmieszczają się one według praw, nie dających się ująć metodami Lagrange'a. J. Willard Gibbs w swej nieśmiertelnej pracy: „O równowadze substancyj różnorodnych,“

¹⁾ J. Willard Gibbs. „On the Equilibrium of heterogeneous Substances“. Transactions of the Academy of Connecticut, vol III, 1875 - 1878. Przekład niemiecki. W. Ostwald „Thermodynamische Studien“. Lipsk 1892. Porówn. art. J. Kowalskiego „O najnowszych postępach Termodynamiki“. Prace mat.-fiz. t. 3. Warszawa 1893.

²⁾ P. Duhem. „Le Potentiel thermodynamique et la pression hydrostatique“ (Annales de l'École Normale Supérieure, 3 série, t. X, 1893, str. 183.

wyprowadził te prawa z zasad nowej Statyki; mógł on także podać tam teorię zjawisk osmozy, której główne twierdzenia są dziś w powszechnym użytku.

Statyka, oparta na Termodynamice, może, jak to wskazał W. Thomson, oddać podobne usługi teorii równowagi sprężystej; ale płodność jej ujawnia się jeszcze lepiej w badaniu zjawisk czysto jakościowych, jak elektryczność i magnetyzm.

Poisson, by mógł wyprowadzić z Mechaniki teoretycznej prawa równowagi elektrycznej i magnetycznej, zmuszony był uważać elektryczność i magnetyzm za płyny i poczynić różne hipotezy o własnościach tych płynów. Upadek doktryny o ciepłiku poderwał kredyt płynów elektrycznego i magnetycznego. Zwrócono się wtedy do postulatów specjalnych, już to poddanych przez doświadczenie, już to pomyślanych a priori, oraz do praw, rządzących rozkładem trwałym elektryczności i magnetyzmu. Metoda ta pozwoliła wprawdzie sprowadzić do Analizy matematycznej wielką liczbę zagadnień, należących do tej dziedziny Statyki, ale nie ustanowiła łączności logicznej pomiędzy hipotezami, na których opierały się rozmaite rozwiązania.

Niektóre z dawniej przyjmowanych hipotez wystarczają do utworzenia potencjału wewnętrznego układu, w którym znajdują się ciała naelektryzowane, dielektryki spolaryzowane i magnesy; gdy znamy ten potencjał, teoria równowagi elektrycznej i magnetycznej daje się już wtedy całkowicie wysnuć przy pomocy prawidłowych rachunków, w których nie pozostaje nic nieoznaczonego. Elektryzacja przewodników jednorodnych lub różnorodnych o jednostajnej temperaturze, ogniów termoelektrycznych; magnetyzowanie ciał izotropowych i anizotropowych; polaryzacja dielektryków bezpostaciowych, kryształów holomorficzych lub hemimorficznych — wszystkie te zagadnienia zależą od równań, które nam daje jedyna metoda ¹⁾, będąca naśladowaniem metody, użytej w Statyce przez Lagrange'a.

¹⁾ P. Duhem. „Théorie nouvelle de l'aimantation par influence, fondée sur la Thermodynamique“, Paryż 1888. „Leçons sur l'Electricité et le Magnétisme“ t. I i II, Paryż 1891—2.

Przed ujęciem nowego problemu Statyki elektrycznej lub magnetycznej w równania, należało przede wszystkim obrąć nowe postulaty; zbytńia swoboda w wyborze tych nowych hipotez mogłaby być powodem błędów i zamieszania w traktowaniu zagadnienia nowego i skomplikowanego. I tak teoria odkształceń płynu lub ciała stałego sprężystego z polaryzacją dielektryczną lub magnetyczną, podana przez Maxwella, Helmholtza, Kortewega, Kirchoffa, miała formę nie do przyjęcia; dopiero metody nowej Statyki pozwoliły rozwikłać trudności tego problemu ¹⁾.

Usługi, oddane przez nową Statykę w dziedzinie elektryczności i magnetyzmu, nie byłyby jeszcze dostateczne do zapewnienia jej tryumfu. Istotnie, w wielu przypadkach wyniki, do jakich doprowadzała, były już znane. Prawda, że wyniki te wyprowadzano poprzednio nie z zasad ogólnych, lecz z hipotez specjalnych dla każdego zagadnienia; prawda, że w pewnych okolicznościach prowadziły one do niejasności, które metoda termodynamiczna usuwa; ale mimo to, zdobycze tej metody nie uderzały i nie przekonywały swą inwencją.

Na szczęście, już w samych swych początkach Statyka termodynamiczna doprowadziła J. W. Gibbsa do odkrycia nowych praw, których ważność coraz wyraźniej ujawnia się z dniem każdym. Znakomity amerykańnik odkrył te prawa, badając zmiany stanu fizycznego lub budowy chemicznej. Żadna dziedzina nie była bardziej zamknięta przed Mechaniką dawną, żadna bardziej obca dla teorii ruchu miejscowego, niż dziedzina generacji i korupcji, jakby powiedzieli perypatetycy, niż dziedzina Mechaniki chemicznej, jak mówimy obecnie. Hipoteza kinetyczna, podobnie jak hipoteza przyciągania cząsteczkowego, napróżno usiłowały zorganizować Mechanikę chemiczną. Statyka, oparta na Termodynamice, wykazała odrazu swą potęgę, stwarzając prawidła, zarówno proste jak i płodne; wszystkim tym prawidłom przewodniczy prawo faz.

¹⁾ P. Duhamel. „Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme“, t. II, livre XII, Paryż 1892. Liénard. „Pressions à l'intérieur des aimants et des diélectriques“ (La Lum. électr t. LII, p. 7, 67. 1894). P. Duhamel. „Sur la pression dans les milieux diélectriques ou magnétiques“ (Amer. Journ. of Mathematics vol. XVII, s. 117. 1895).

W naczyniu, w którym dokonywa się reakcja lub ustanawia równowaga chemiczna, spostrzegacz widzi odosobnione od siebie różne substancje, z których każda we wszystkich punktach ma jednaką naturę i te same własności; te substancje są fazami, na które rozdziela się układ chemiczny; spat islandzki, wapno, gaz węglowy są trzema fazami układu, w którym węglan wapniowy rozpada się na wapno i bezwodnik węglowy. Liczba faz, na które rozdziela się układ chemiczny, jest jedną z dwóch liczb, charakteryzujących układ; drugą jest liczba składowych niezależnych, które go tworzą, t. j. liczba ciał, których masa pozostaje dowolna we wzorach chemicznych substancyj, wchodzących w reakcję. Dość znać te dwie liczby, aby mózdz wskazać formę ogólną, w której odlewa się prawo równowagi układu.

To prawo faz pozostawało przez długi czas niedostrzeżeniem w piśmie G i b s a ¹⁾ twierdzeniem algebraicznym; v a n d e r W a a l s odgrzebał je z pośród równań i pokazał eksperymentatorom; B a k h u i s R o o z e b o m, v a n ' t H o f f i ich liczni uczniowie poczynili z niego użytek w badaniu reakcyj chemicznych tak skomplikowanych, że nie dałyby się rozwickłać bez tej pomocy. Dzięki działalności tych chemików, doniosłość nowego prawa nie może już ulegać zaprzeczeniu; powiedziano nie bez słuszności, że wywrze ono na Chemię XX stulecia wpływ, dający się porównać z wpływem, jaki prawo L a v o i s i e r a wywarło na Chemię XIX stulecia. Odtąd prawo faz głęboko zmieniło teorię izomorfizmu; rozświetliło chaos, który przedstawiało dotąd badanie aliazów; zburzyło pomysły, stosowane przez chemików przy dochodzeniu cech, po których poznawano określone ciało złożone ²⁾.

Prawidło faz, wyprowadzone z hipotez niezwykle prostych i ogólnych, rozciąga się na całość Mechaniki chemicznej, ale nie

¹⁾ J. W. G i b b s. „On the Equilibrium of heterogeneous Substances“ (Transac. of the Acad. of Connecticut, Vol. III, p. 152. 1876; przekład niemiecki O s t w a l d a, Lipsk 1892.

²⁾ Czytelnik znajdzie wykład tych badań chemicznych, do których doprowadziło prawidło faz w dziele naszym: „Thermodynamique et Chimie, Leçons élémentaires à l'usage des chimistes“. Paryż 1902.

przenika do szczegółów zjawisk; wskazówki, jakie ono daje, są raczej ilościowe niż jakościowe. Uszczególniając hipotezy, określające potencjał wewnętrzny, otrzymano wyniki, głębiej sięgające w analizę zjawisk. Tym sposobem, przypisując własności gazów wszystkim ciałom, występującym w reakcyi lub tylko niektórym z nich, *H o r s t m a n n*¹⁾ i *G i b b s*²⁾ otrzymali wzory, zgadzające się liczbowo z wynikami badań nad dysocjacją.

Termodynamika tedy rozciąga się na najróżnorodniejszą dziedzinę: na Statykę elektryczną, na Statykę magnetyczną, na metody, utworzone przez *L a g r a n g e*'a w Statyce czysto-mechanicznej; ale to stosowanie, jakkolwiek olbrzymie w swej rozciągłości, nie wyczerpuje bynajmniej płodności nowej doktryny. Do wyznaczenia bowiem warunków równowagi różnych układów przybywa nowy rozdział, którego możliwości dawna Mechanika nawet pojąć nie mogła, mianowicie wyznaczanie własności cieplnych.

Rozwój całego tego nowego rozdziału polega w istocie swej na następującym fakcie analitycznym: skoro znamy potencjał wewnętrzny, rachunek prawidłowy i bardzo prosty pozwala nam wyznaczyć energię wewnętrzną.

Rozpatrzmy przemianę przygotowaną, poczynając się od stanu równowagi; w przemianie tej siły bezwładności są wszystkie zerem, ilość ciepła wywiązane jest nadmiarem pracy przygotowanej działań zewnętrznych ponad przyrost energii wewnętrznej; ale działania zewnętrzne, którym podlega układ w równowadze, jak i energię wewnętrzną, znamy z potencjału wewnętrznego; znamy tedy i ilości ciepła wywiązane, a rachunkiem prawidłowym wydobędziemy już stąd spólczynniki cieplne układu w równowadze.

Tak więc, szukanie warunków równowagi układu można będzie zawsze i bezpośrednio uzupełnić przez szukanie jego własności cieplnych; to drugie wyznaczenie będzie naturalnem na-

¹⁾ *H o r s t m a n n* „Theorie der Dissociation“, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXX, s. 192, 1873.

²⁾ *J. W. G i b b s*, l. c.

stępstwem pierwszego. Naprzykład: Statyka uczy nas, że utrzymujemy w równowadze ciecz, nad którą unosi się jej para, gdy stosujemy do obu płynów ciśnienie, zależne jedynie od temperatury; tę wskazówkę możemy odrazu uzupełnić, podając wyrażenie ciepła parowania i ciepła właściwego obu płynów nasyconych; z prawem równowagi, które daje nam prawo faz, wiążą się bezpośrednio wzory Clapeyrona i Clausiusa.

Za długo byłoby tu wyliczać prace, odnoszące się do tej kategorii poszukiwań; powiemy tylko o jednej. Prawa ciepłne zjawisk elektrolizy były przez długi czas dla Fizyki kamieniem obrazy; wzór zbyt prosty, podany przez Helmholtza, Joule'a i Thomsona, nie zgadzał się wcale z wyznaczeniami doświadczalnemi P. A. Favre'a, Raoult'a, M. F. Brauna; nowe zaś metody pozwoliły Gibbsowi i Helmholtzowi rozwiązać tę trudność i ustanowić wzory, które doświadczenie stwierdza w najdrobniejszych szczegółach.

Przemiana odwracalna nieskończonostkowa jest to tylko przemiana przygotowana, poczynająca się od stanu równowagi; ilość ciepła, wywiązanego w takiej przemianie, wyznacza się więc z potencjału wewnętrznego. Podzielmy tę ilość ciepła przez temperaturę bezwzględną, aby dla naszej przemiany odwracalnej otrzymać to, co Clausius nazywa wartością przekształcenia ¹⁾. Ta wartość przekształcenia jest zmniejszeniem, jakiego w tej przemianie doznaje pewna wielkość, zwana Entropią, dana w zupełności, gdy mamy stan układu.

Jeżeli układ przebiega po cyklu odwracalnym, Entropia na końcu cyklu otrzymuje powrotnie swą wartość początkową: suma ilorazów, które otrzymujemy, dzieląc każdą z ilości nieskończonostkowych ciepła, wywiązanego w ciągu cyklu odwracalnego, przez temperaturę bezwzględną układu w czasie tego wywiązania, jest zerem.

Te twierdzenia, odkryte przez Clausiusa, poprzedziły ukazanie się nowej Statyki; wywołały one jej utworzenie i przewodniczyły w jej powstawaniu; obok energii wewnętrznej wprowa-

¹⁾ Patrz wyżej Teorię ciepła i elektryczności 3.

dziły one inną funkcję stanu, mianowicie Entropię; dziś te dwie funkcje podstawowe ustępują miejsca potencjałowi wewnętrznemu, z którego wypływają przy pomocy prawidłowego rachunku.

Gdy więc znamy potencjał wewnętrzny układu, znamy już warunki równowagi, Energię wewnętrzną, Entropię, współczynniki cieplne; słowem badanie statyczne układu jest wykończone; cechy układu w równowadze rysują się z całą jasnością i zupełnością. Spozrzegł to pierwszy F. Massieu i dlatego nazwał Funkcją charakterystyczną wielkość, której później nadaliśmy miano potencjału wewnętrznego.

2. Zasada dynamiki ogólnej.

Badanie układu materalnego, umieszczonego w warunkach, w których nie doznaje żadnej przemiany, t. j. układu w równowadze, jest już zupełne; teraz zwrócimy się do badania układu, którego stan zmienia się od chwili do chwili, układu będącego w ruchu; ten ostatni wyraz bierzemy w najszerszym znaczeniu, jakie nadaje mu Fizyka perypatetyczna.

Do przejścia od praw równowagi do praw ruchu nasuwa się najprzód Fizykowi droga, polegająca na rozciągnięciu na Mechanikę ogólną zasady klasycznej d'Alemberta¹⁾.

Na mocy tej zasady, układ pozostawałby w równowadze w swym stanie obecnym, gdyby poddano go nie tylko działaniom zewnętrznym, istotnie nań wywieranym, lecz nadto siłom fikcyjnym bezwładności. Gdyby więc, poczynając od stanu, w którym układ znajduje się w chwili danej, udzielono mu zmiany przygotowanej, nie zmieniającej temperatury jego różnych części, to tem samem nadano by jego potencjałowi wewnętrznemu pewien przyrost i przyrost ten równałby się sumie prac przygotowanych działań zewnętrznych i sił bezwładności.

Łatwo napisać równania ruchu, wypływające z tej zasady, gdy układ jest przedstawiony przez pewną liczbę zmiennych normalnych niezależnych; wyprowadzamy je w samej rzeczy z równań

¹⁾Patrz wyżej „Mechanika analityczna“ 2.

(1), dodając do każdego z działań zewnętrznych odpowiadającą mu siłę bezwładności. Jeżeli $J_\alpha, J_\beta, \dots, J_\lambda$ są siły bezwładności, odnoszące się do zmiennych $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, równania te będą postaci:

$$(2) \quad A + J_\alpha = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \alpha}, \dots, L + J_\lambda = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \lambda}.$$

Równania te, wyprowadzone przy pomocy zasady d'Alemberta, nie wystarczają atoli do zdania sobie sprawy z ruchów, spostrzeganych w Przyrodzie.

Już dawna Mechanika poznała ich niedostateczność w badaniu pewnych ruchów czysto miejscowych. I tak badania hydrodynamiczne wykazały, że równania takie nie odtwarzają nam dokładnie ruchu płynów; zauważone odchylenia, znane pod nazwą zjawisk lepkości, doprowadziły już były Naviera do wzorów bardziej skomplikowanych, które otrzymał przez wprowadzenie nowych wyrazów.

Niedostateczność ta występuje jeszcze wyraźniej w analizie pewnych faktów, które usuwały się zupełnie z pod metod dawnej Mechaniki.

Pomiędzy zmiennymi normalnemi, które wraz z temperaturą określają układ, znajduje się niekiedy jedna, której wartość może się zmieniać, chociaż żadna z mas elementarnych składających układ nie zmienia miejsca swego w przestrzeni. Taka zmienna nie występuje w wyrażeniu siły żywej; toż samo ma się z prędkością uogólnioną, która jej odpowiada; metoda, podana przez Lagrange'a do obliczania sił bezwładności, wskazuje, że siła bezwładności, odnosząca się do tej zmiennej, jest zawsze zerem; mamy tu do czynienia ze zmienną bez bezwładności.

Oto przykład zmiennej bez bezwładności.

W zbiorniku sztucznym znajduje się mieszanina jednorodna chloru, wodoru i kwasu solnego; aby ustalić stan tego układu, dość dółaczyć do temperatury jedną zmienną normalną, stan kwasności mieszaniny gazowej. Jeżeli wartość tej zmiennej rośnie, pewna masa wolnego wodoru i chloru przekształca się na równą

masę kwasu solnego, lecz każda z mas elementarnych, składających tę mieszaninę, zachowuje w przestrzeni położenie niezmiennie. Twierdząc tak, zakładamy oczywiście, że aktu łączenia nie przypisujemy ruchom ukrytym lub przesunięciu się atomów niedostępnemu obserwacyi. Ale to właśnie stanowi cechę nowej Mechaniki, że ze schematów swoich, mających przedstawiać rzeczywistość wyłącza rozważanie takich ruchów ukrytych. Stopień kwaśności układu jest więc zmienną bez bezwładności.

Zmienna bez bezwładności dałaby pomiędzy równaniami (2), określającymi ruch układu, równanie identyczne z odpowiednim warunkiem równowagi (1). Jeżeliby, w szczególności, stan układu zależał od jednej tylko zmiennej, prócz temperatury, i gdyby to była zmienna bez bezwładności, wtedy warunki równowagi sprawdzałyby się w każdej chwili; układ w każdej chwili znajdowałby się ściśle w takim stanie, w jakim byłby w równowadze, gdyby temperatura i działania zewnętrzne przestały się zmieniać. Gdybyśmy doprowadzili do temperatury danej mieszaninę wodoru, chloru i kwasu solnego, zawartą w zbiorniku sztywnym, mieszanina ta od razu miałaby ten stopień kwaśności, który zapewnia jej równowagę w rozważanej temperaturze.

Doświadczenie poucza, że tak nie jest; skład takiego układu zmienia się od chwili do chwili, równowaga następuje dopiero po upływie krótszego lub dłuższego czasu.

Rozważanie zmiennych bez bezwładności wyświectliło tę prawdę, wykrytą już dawniej przez analizę ruchów miejscowych, że zasada d'Alemberta, przyjęta bez żadnej zmiany, nie wystarcza do utworzenia Dynamiki ogólnej.

Jakąż więc zmianę zaprowadzić należy w tej zasadzie? Zmianę tę wskazały w pewnej mierze hipotezy, poczynione przez N a v i e r a w badaniu płynów lepkich.

Każdej ze zmiennych normalnych, poza temperaturą, odpowiadać ma nie tylko działanie zewnętrzne i działanie bezwładności, lecz jeszcze d z i a ł a n i e l e p k o ś c i; każde działanie lepkości zależy będzie nie tylko od temperatury i innych zmiennych normalnych, określających stan układu, lecz także od p r ę d k o ś c i u o g ó l n i o n y c h, t. j. od pochodnych względem czasu zmiennych normalnych, odmiennych od temperatury; nadto te dzia-

łania lepkości posiadać będą własność zasadniczą, która pozwoli nam je uważać za działania opóźniające, za opory bierne; w żadnej przemianie rzeczywistej układu nie dokonają one pracy dodatniej.

Dla pewnych ruchów rzeczywistych będą mogły wykonać pracę zero; będzie to zawsze zachodziło, gdy układ doznaje takiego przesunięcia w przestrzeni, które nie zmienia ani konfiguracji, ani stanu jego; w ogólności zaś praca lepkości będzie ujemna.

Stan układu w każdej chwili nie jest już stanem równowagi, któryby zachodził, gdyby układ poddać jednocześnie działaniom zewnętrznym i siłom bezwładności; jest to stan, w którym pozostałby on w równowadze, gdyby poddać go jednocześnie działaniom zewnętrznym, siłom bezwładności i działaniem lepkości. Jeżeli więc nadamy układowi przesunięcie przygotowane, nie zmieniające jego temperatury, te trzy rodzaje działań wykonają prace przygotowane i suma tych trzech gatunków prac powinna być równa przyrostowi, jakiego doznaje potencjał wewnętrzny.

Na tej to zasadzie opiera się cała Dynamika ogólna. Naszkicowana w krótkości przez Helmholtza¹⁾, wypowiedziana została wyraźnie w naszych badaniach²⁾, których dalszym ciągiem są prace Wł. Natanson'a³⁾.

Dajmy, że układ został określony przy pomocy swej temperatury i pewnej liczby zmiennych normalnych, wzajemnie niezależnych α, \dots, λ ; dajmy, że ν_1, \dots, ν_n są działaniami lepkości odpowiadającymi tym zmiennym; równaniami ruchu układu nie będą już równania (2), lecz równania:

¹⁾ Helmholtz. „Ueber die physikalische Bedeutung des Princip der kleinsten Wirkung“ (Crelle's Journ. f. Math. t. C, str. 137 i 213, 1886; Abhandlungen t. III, str. 203).

²⁾ P. Duhem. „Commentaire aux principes de la Thermodynamique“ 3-e partie Journ. de Math. (4), t. X, str. 203; 1894; „Theorie mathématique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques“ (Mem. de Bordeaux (5), t. II, 1896).

³⁾ Wł. Natanson w Buletynie i w Rozpr. krakowskiej Akad. Um. (1896) oraz w Zeitschrift für physikalische Chemie.

$$(3) \quad A + J_\alpha + v_\alpha = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \alpha}, \dots, L_\lambda + J_\lambda + v_\lambda = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \lambda}.$$

Zatrzymajmy się na chwilę nad temi równaniami, zgęszczającymi w sobie prawie wszystkie podania Nowej Mechaniki.

Działania zewnętrzne oraz pochodne Potencyjału wewnętrznego wprowadzają do tych równań różne zmienne normalne, wraz z temperaturą; działania lepkości zależą nadto od prędkości uogólnionych, t. j. od pochodnych pierwszych względem czasu zmiennych normalnych prócz temperatury; do tych różnych wielkości siły bezwładności dołączają jeszcze przyspieszenia uogólnione, t. j. pochodne rzędu drugiego tychże zmiennych względem czasu. Równania (3) są więc w ogóle równaniami rzędu drugiego.

Z charakteru równań (3) wynika wniosek następujący:

Ruch, jaki układ, poddany danym działaniom, przybiera, począwszy od chwili danej, nie jest całkowicie wyznaczony, jeżeli znamy jedynie stan układu w chwili początkowej; w ogólności potrzeba jeszcze, aby wiadome były wartości początkowe prędkości uogólnionych.

Lecz prawo to, będące podstawą Dynamiki klasycznej, dopuszcza wyjątki w Dynamice ogólnej.

Gdy zmienna normalna jest zmienną bez bezwładności, odpowiadające jej przyspieszenie uogólnione znika z równań (3). Jeżeli w szczególności układ jest określony wyłącznie przez zmienne bez bezwładności, równania ruchu przestają być równaniami różniczkowymi rzędu drugiego i stają się równaniami rzędu pierwszego. Wtedy zaś ruch układu, począwszy od pewnej chwili, jest wyznaczony, gdy znamy tylko stan początkowy, znajomość zaś prędkości początkowych jest zbyteczna.

Uwaga ta jest ważna. W samej rzeczy, układy interesujące chemika są prawie zawsze określone przez zmienne, odpowiadające siłom bezwładności równym zeru, lub dającym się zaniedbać. Dynamika układów bez bezwładności obejmuje w sobie w znacznej części Dynamikę chemiczną.

To, co powiedzieliśmy, wystarcza już do okazania, że niektórych twierdzeń prawdziwych w Dynamice ruchów miejscowych

nie można rozciągnąć na Dynamikę reakcyj chemicznych; tymczasem obie te Dynamiki, pozornie niezgodne, wyprowadzają się z jednej Dynamiki ogólnej; jedna z nich wypływa najczęściej przez pominięcie działań lepkości, druga przez pominięcie sił bezwładności ¹⁾.

3. Związki dopełniające.

Nie są to jedyne refleksye, do których prowadzą równania ogólne ruchu.

Aby ruch układu był wyznaczony, potrzeba — w znaczeniu ogólnem, jakie nadajemy pojęciu ruchu — znać w każdej chwili wartość temperatury i zmiennych normalnych; wyznaczenie ruchu jest to więc wyznaczenie temperatury i zmiennych normalnych w funkcji czasu.

Każda ze zmiennych normalnych, poza temperaturą, daje nam jedno z równań (3), przewodniczących ruchowi: jest zatem widoczna, że liczba równań jest o jedność mniejsza od liczby funkcyj, mających być wyznaczonemi ²⁾.

Gdyby układ składał się z różnych części o różnych temperaturach, liczba funkcyj niewiadomych przewyższałaby o więcej jeszcze liczbę równań ruchu, które daje Termodynamika; nadwyżka równałaby się liczbie niezależnych temperatur, wchodzących do rozważania.

Dotychczasowe więc zasady nie wystarczają, aby ogólny problemat Dynamiki ująć w równania; aby tu ujęcie było zupełne, trzeba do związków już otrzymanych dołączyć tyle z wi ą z-

¹⁾ P. D u h e m. „Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques” (Mém. dd Bordeaux. (5). t. II, 1896) „Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique” t. I, livr II, str. 201, Paryż 1897; „Thermodynamique et Chimie, leçons élémentaires à l’usage des chimistes” str. 455, Paryż 1902.

²⁾ P. D u h e m. „Hydrodynamique, Elasticité, Acoustique,” t. I, s. 18 i 99, Paryż 1891; „Commentaire aux principes de la Thermodynamique,” 3 partie; „Les équations générales de la Thermodynamique,” chap. II (Journ. de Math. (4). t. X, str. 225, 1894).

k ó w d o p e ł n i a j ą c y c h, ile jest temperatur różnych do wyznaczenia; związki te należy wyprowadzić z nowych zasad.

Jakież są te zasady?

Rozłożmy układ na części, z których każda niechaj ma w każdej chwili temperaturę jednostajną, temperatura zaś dwóch części różnych może nie być jednakowa. Zasady, postawione przez nas, wystarczają do obliczenia ilości ciepła, wywiązanego w czasie nieskończenie krótkim dla każdej z tych części. Rachunek ten zresztą uwidocznia wynik, który musimy podać tu okolicznościowo ¹⁾.

Ilość ciepła, wywiązanego przez każdą z części układu, podzielmy przez temperaturę bezwzględną tej części: utwórzmy sumę tak otrzymanych ilorazów i dodajmy do niej przyrost, jakiego doznaje Entropia układu; wartość tak otrzymana jest w ogólności dodatnia. Tak wypowiedziane twierdzenie wyraża w formie ogólnej sławną nierówność Clausiusa ²⁾, która wywarła wpływ tak potężny i tak szczęśliwy na rozwój Mechaniki. W pewnych wszakże przypadkach wyjątkowych suma, którą utworzyliśmy, jest zerem; zachodzi to w szczególności wtedy, gdy wszystkie działania lepkości są zerem; tak naprzykład dla układów bez oporu biernego, która badała dawna Mechanika, nierówność Clausiusa staje się równością.

Lecz powróćmy do tworzenia związków dopełniających.

W rachunku ilości ciepła, wywiązanego przez każdą z części układu, występują działania zewnętrzne, potencjał wewnętrzny, siły bezwładności, t. j. temperatury, zmienne normalne, prędkości uogólnione i przyspieszenia uogólnione. Ilość ciepła, wywiązanego przez każdą z części układu, wyraża się właśnie w funkcji tych ilości.

Żałóży teraz, że hipotezy, różne od dotychczas przyjętych, doprowadzają nas do innego wyrażenia tejże ilości ciepła; z po-

¹⁾ P. D u h e m. „Commentaire aux principes etc.“, 3-e partie (Journ. d. Math. (4), t. X, str. 228, 238; 1894); „Theorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques,“ str. 41, Paryż 1896.

²⁾ Patrz wyżej, Teorye mechaniczne ciepła i elektryczności 3.

równania tych dwóch wyrażeń powstaje związek pomiędzy zmiennymi, wyznaczającymi stan układu; otrzymamy tym sposobem tyle związków dopełniających, ile jest w układzie części, lub, innymi słowy, ile jest temperatur wzajemnie niezależnych.

To drugie wyrażenie ilości ciepła, które każda z części układu ustępuje częściom sąsiednim, daje nam teoria wymian ciepła, na jakie pozwala przewodnictwo. Teoria ta, obmyślona jak wiadomo przez *Fouriera*, staje się tym sposobem niezbędną pomocą w *Termodynamice*; ona to jedynie umożliwi nam tworzenie związków dopełniających, bez których ujęcie problemu *Dynamiki* w równania byłoby niezupełne.

Badanie rozchodzenia się ciepła przez przewodnictwo z jednej dziedziny układu do drugiej wiąże się w sposób ścisły i rozwickłać się nie dający z ruchem tego układu; żaden z tych dwóch problemów nie może być traktowany niezależnie od drugiego. Przynajmniej tak dzieje się w ogólności. Rozszczepienie tych dwóch zagadnień, naogół niemożliwe, staje się możliwym w pewnych przypadkach szczególnych; należą do nich przypadki, którymi zajmuje się dawna *Mechanika*.

Nastęcza się tedy ¹⁾ naszej uwadze następujące pytanie: jakie są układy, których ruch badać można, nie posługując się związkami dopełniającymi? I zaraz pytanie to przekształca się na następujące: jakie są układy, których równania ruchu, dane przez *Termodynamikę*, nie zawierają temperatur ciał różnych?

Takie układy nie powinny posiadać lepkości, albowiem zjawiska lepkości zależą napewno od temperatury; równaniami zatem, kierującymi ich ruchem, nie są równania (3), lecz wprost równania (2). Jeżeli szukamy układów, dla których równania (2) nie zawierają temperatur części różnych, znajdujemy odrazu, że układy te dają się scharakteryzować w sposób następujący: ich potencjał wewnętrzny jest sumą dwóch wyrazów; wyraz pierwszy zależy od temperatur różnych części, a nie zależy wcale od innych zmienn-

¹⁾ P. D u h e m. „Sur l'équation des forces vives en Thermodynamique et les relations de la Thermodynamique avec la Mécanique classique“ (Procès verbaux de Bordeaux, séance du 23 décembre 1897). „L'intégrale des forces vives en Thermodynamique“ (Journ. de Math. (5), t. IV, str. 6, 1898).

nych normalnych; wyraz drugi nie zależy od temperatur, a zależy jedynie od innych zmiennych.

Są to układy wielce godne uwagi; w dedukcyach termodynamicznych napotykaemy je co chwila jako przypadki wyjątkowe. Własność zasadnicza wypływa z formy ich potencjału wewnętrznego: w przemianie rzeczywistej lub przygotowanej, pozostawiającej niezmienną temperaturę każdej części, układy te nie wywiązują ani nie pochłaniają ciepła; dla nich wszelka przemiana izotermiczna jest równocześnie przemianą adiabatyczną.

Można łatwo dać przykład takich układów izotermicznych o adiabaty cznych; dość wziąć pewną ilość ciał, z których każde zachowuje postać niezmienną i założyć, że stan każdego ciała jest całkowicie określony przez jego położenie w przestrzeni i rozdział w nim temperatury. Otóż taki zespół ciał przedstawia typ ogólny układów, które badała dawna Mechanika. Rozumiemy więc, że możnaby wyznaczyć ruch takich układów, nie odwołując się do teorii przewodnictwa; że dla tych układów ustanowienie równań Dynamiki było wcześniejsze od odkrycia praw rozchodzenia się ciepła. Skoro tylko znamy ruch układu, to wzory przewodniczące rozchodzeniu się ciepła, stosujemy do badania zmian temperatury ciał różnych. I tak, gdy Mechanika niebieska wyznaczyła ruch ciał niebieskich, można było wraz Fourieryem przystąpić do wyznaczenia rozdziału temperatur na każdym z nich.

Powiedzieliśmy, że to rozwiązanie na dwa czasy problemu Dynamiki jest możliwe tylko dla układów izotermiczno-adiabatycznych; ruch innego układu nie może być wyznaczony bez uwzględnienia związków dopełniających. Geometrowie zniewoleni byli uznać tę prawdę od chwili, gdy badając rozchodzenie się dźwięku w powietrzu mieli do analizy układ odmienny od tej kategorii specjalnej; poprawka, uskuteczniiona przez Laplace'a w wyrażeniu prędkości dźwięku, podanej dawniej przez Newtona, polegała właśnie na podstawieniu jednego związku dopełniającego zamiast innego.

4. Równanie siły żywej i energia użyteczna.

Równanie siły żywej odegrało rolę zasadniczą w rozwoju dawnej Mechaniki ¹⁾; zbadajmy, czem jest ono w Mechanice nowiej ²⁾; pytanie to doprowadzi nas do rozpatrzenia formy związków dopełniających.

W każdej przemianie przygotowanej, odbywającej się bez zmiany temperatury suma prac działań zewnętrznych, sił bezwładności i działań lepkości równa się przyrostowi Potencjału wewnętrznego.

Napiszmy równość wyrażającą to twierdzenie, nadając jako przyrost przygotowany każdej ze zmiennych normalnych taki przyrost rzeczywisty, jakiego w rzeczy samej doznaje w czasie nieskończenie krótkim w skutek ruchu układu. Praca przygotowana działań zewnętrznych i praca przygotowana działań bezwładności stają się pracami rzeczywistymi, jakie działania te wykonują w czasie uważanym; praca przygotowana sił bezwładności staje się zmniejszeniem, jakiego doznaje w tymże czasie siła żywa układu; co się tyczy przyrostu, jaki otrzymuje potencjał wewnętrzny w przemianie izotermicznej przygotowanej, ten nie równa się przyrostowi, jakiego doznaje ta sama wielkość w przemianie rzeczywistej, albowiem ta ostatnia zwykle nie jest izotermiczną.

W ogólności więc nadmiar pracy wykonanej rzeczywiście przez działania zewnętrzne i działania bezwładności w pewnym przedziale czasu ponad przyrost, jakiego doznaje siła żywa w tymże

¹⁾ Patrz wyżej *Mechanika analityczna* 2.

²⁾ P. Duhem. „Sur l'équation des forces vives en Thermodynamique et les relations de la Thermodynamique avec la Mécanique classique“ [*Procès-verbaux de la Soc. des scienc. phys. et natur. de Bordeaux*, 23. XII. 1877]. „L'intégrale des forces vives en Thermodynamique“ (*Journ. de Mathem* (5), t. IV, str. 5; 1898).

czasie, nie może być przyrównany do przyrostu, jakiegoby doznała pewna wielkość, określona całkowicie przez stan układu.

Ale twierdzenie to, w ogólności fałszywe, może być prawdziwe w pewnych przypadkach szczególnych, i jest rzeczą ważną znać te przypadki. Poszukajmy tedy warunków, w których strona druga równania siły żywej — taką nazwę nosi to twierdzenie — staje się przyrostem pewnej wielkości, zależnej jedynie od stanu układu. Jeżeli taka wielkość istnieje, nazywamy ją energią użyteczną układu; powód tej nazwy poznamy zaraz.

Przedewszystkiem pytamy, czy układ dopuszcza energię użyteczną, bez względu na formę, nadaną związkom dopełniającym?

Aby tak było, potrzeba — łatwo to widzieć — by potencjał wewnętrzny był sumą dwóch wyrazów, z których jeden zależy wyłącznie od temperatur i nie zależy wcale od innych zmiennych normalnych, drugi zaś zależy od zmiennych normalnych i nie zależy wcale od temperatur. Innemi słowy: układ uważany powinien dać się przekształcić na układ izotermiczny o adiabaty czny, jeżeli pozbawimy go działań lepkości; zresztą w układzie takim energia użyteczna zlewa się z potencjałem wewnętrznym, który nie zależy od temperatur.

Pomiędzy tak określonymi układami znajdują się układy, któremi zajmuje się dawna Mechanika.

Inne układy nie dopuszczają energii użytecznej we wszystkich okolicznościach i bez względu na formę związków dopełniających. Lecz pewne formy szczególne, nadane tym związkom, mogą zapewnić układom taką energię. Zachodzi to w szczególności wtedy, gdy związki dopełniające pozostawiają bez zmiany temperaturę każdej z części układu, gdy więc wszystkie przemiany rzeczywiste są izotermicznemi; te to warunki spełniają się w układach o doskonałym przewodzeniu, których powierzchnia utrzymuje się w temperaturze jednostajnej i nieziennej. Energia użyteczna zlewa się wtedy z potencjałem wewnętrznym.

Istnieje i inny przypadek, w którym układ dopuszcza energię użyteczną z mocy związków dopełniających; jest to przypadek, w którym te związki przekształcają entropię każdej z części

układu na funkcję samej temperatury tej części; zresztą wraz z formą tej funkcji zmienia się wielkość, odgrywająca rolę energii użytecznej.

Przypadek ten realizuje się w postaci najprostszej wtedy, gdy entropia każdej z części układu zachowuje z konieczności w każdej przemianie rzeczywistej wartość niezmienną. Dla układu, którego wszystkie przemiany rzeczywiste są *izentropiczne*, energia użyteczna jest tożsama z energią wewnętrzną.

Przypadek ten nie jest całkowicie pozbawiony znaczenia fizycznego.

Jeżeli układ nie ma lepkości i jeżeli brak przewodzenia przeszkadza rozmaitym jego częściom na jakąkolwiek wymianę ciepła już to wzajemnie, już to z ciałami obcemi, to każda z tych części zachowuje w ciągu ruchu entropię niezmienną. Napotykamy w Fizyce układy, podległe przybliżeniu takim warunkom; ruchy masy gazowej, której przewodzenie i lepkość są bardzo słabe, są ruchami prawie izentropicznymi; takie przypuszczenie uczynił *Laplace* o ruchach przenoszących dźwięk w powietrzu, gdy *Newton* uważał je za izotermiczne.

Po wyliczeniu wszystkich przypadków, w których układ dopuszcza energię użyteczną, pozostaje nam jeszcze usprawiedliwić tę nazwę.

Gdy zestawiamy pewną liczbę ciał i poddajemy je przemianom, które razem tworzą *motor*, można żądać spełnienia dwóch rodzajów skutków. Można żądać przesunięcia lub przemienienia pewnych części układu wbrew dążeniu działań zewnętrznych, lub, innemi słowy, zmuszenia działań zewnętrznych do wykonania pracy ujemnej; tak np. przy pomocy kołowrotu lub windy podważamy ciężary. Można także żądać, aby wzrosła siła żywa części układu; tak np. używamy łuku lub działa do wyrzucenia pocisku.

Jest więc rzeczą naturalną, że za miarę użytecznego skutku mechanicznego przemiany spełnionej w układzie bierzemy przyrost siły żywej układu, zmniejszony o pracę działań zewnętrznych.

Jeżeli idzie o układ, dopuszczający energję użyteczną, wy prowadzamy bezpośrednio z równania siły żywej twierdzenie następujące: Skutek mechaniczny użyteczny przewyższa ubytek

energii użytecznej o ilość równą pracy działań lepkości. Otóż przypominamy sobie, że praca rzeczywista działań lepkości nie może być nigdy dodatnia. Twierdzenie poprzedzające może być przeto wyrażone w ten sposób: skutek mechaniczny przemiany nie może nigdy przewyższać straty na energii użytecznej, której układ doznaje w tej przemianie; w ogólności jest od niej niższy, wyjątkowo jest jej równy, jeżeli ta przemiana nie pociąga za sobą żadnej pracy działań lepkości.

Twierdzenie to usprawiedliwia nazwę energii użytecznej.

Jeżeli wszystkie przemiany układu są izotermiczne, rolę energii użytecznej obejmuje, jak powiedzieliśmy, potencjał wewnętrzny; stąd nazwy: „available Energy,“ „freie Energie,“ które Gibbs, Maxwell i Helmholtz nadali temu potencjałowi. Lecz potencjał wewnętrzny ma tę rolę tylko dla przemian izotermicznych; dla przemian izentropicznych, naprzykład, ustępuje ją energii wewnętrznej. Stąd ważność tej ostatniej dla wyznaczenia użytecznego skutku ładunku prochu wybuchowego w otoczeniu nieprzenikliwym dla ciepła i nazwa potencjału wybuchowego, który ona przyjmuje w Balistyce.

5. Stałość i przesunięcie równowagi.

Pojęcie energii użytecznej wykazuje całą swą użyteczność w rozprawach, dotyczących stanu równowagi. Gdy układ dopuszcza energię użyteczną, gdy nadto praca przygotowana działaniem zewnętrznych jest zmniejszeniem potencjału, całkowicie określonego przez stan układu, wtedy sławne twierdzenie Lagrange'a¹⁾ i dowód ścisły Lejeune-Dirichleta uogólniają się same przez się: równowaga jest napewno stała w stanie układu, w którym suma energii użytecznej i potencjału zewnętrznego ma wartość najmniejszą.

¹⁾ Patrz wyżej *Mechanika analityczna* 2.

Jeżeli mamy do czynienia z jednym z tych układów wyjątkowych, dla których istnieje energia użyteczna bez względu na formę związków dopełniających, żadne ograniczenie nie krępuje, ani nie zmniejsza doniosłości powyższego twierdzenia; tak się rzecz ma w dziedzinie dawnej Mechaniki.

Ale jest inaczej, gdy układ dopuszcza energię użyteczną jedynie na mocy formy szczególnej, przypisanej związkom dopełniającym. W tym przypadku minimum, o jakim mowa w twierdzeniu poprzedzającym, nie powinno być takim, aby energia użyteczna rosła we wszelkiej przemianie przygotowanej, począwszy od stanu, odpowiadającego temu minimum, lecz jedynie w takiej przemianie przygotowanej, w której utrzymuje się forma związków dopełniających. Prócz tego, kryterium powyższe nie zapewniłoby równowagi układowi, gdyby ruchy rzeczywiste nie pozostawiały nietkniętymi tych związków dopełniających. Rozumie się zresztą, że energia użyteczna, o której mowa, jest to energia, wypływająca z formy szczególnej, nadanej związkom dopełniającym.

Założmy, na przykład, że suma energii wewnętrznej i potencjału zewnętrznego ma wartość najmniejszą nie pomiędzy wszystkimi możliwymi wartościami tej sumy, lecz pomiędzy temi wartościami, które ona przybierać może bez zmiany entropii jakiegokolwiek z części układu. Układ jest napewno w równowadze stałej, jeżeli może ulegać tylko przemianom izentropicznym; lecz ta stałość już nie jest pewna, jeżeli układ może ulegać ruchom, które nie są izentropiczne, na przykład ruchom izotermicznym; stałość izentropiczna równowagi nie pociąga za sobą stałości izotermicznej. Jeżeli chcemy zapewnić równowadze stałość izotermiczną, należy starać się nadać wartość najmniejszą nie sumie energii wewnętrznej i potencjału zewnętrznego, lecz potencjałowi całkowitemu, t. j. sumie potencjału wewnętrznego i potencjału zewnętrznego; ten potencjał całkowity powinien być najmniejszy nie dla każdej przemiany przygotowanej nadanej układowi, lecz dla każdej przemiany przygotowanej, która nie zmienia temperatury.

Powiedzieliśmy, że układ, umieszczony w pewnym stanie równowagi, może być w równowadze stałej, jeżeli dozwolone mu są jedynie przemiany izentropiczne, gdy tymczasem równowaga

jego utraciłaby, być może, wszelką stałość, gdyby usunięto mu przeszkodę w odbywaniu ruchów izotermicznych. Przeciwnie, w stanie równowagi w którym stałość izotermiczna jest zapewniona, jest też zapewniona i stałość izentropiczna ¹⁾.

Dowód tego twierdzenia wymaga, abyśmy zwrócili się do hipotezy, którą należy uważać za jedną z zasad podstawowych Termodynamiki; zaproponowaliśmy dla niej nazwę p o s t u l a t u H e l m h o l t z a, ponieważ H e l m h o l t z wypowiedział ją wyraźnie ²⁾, jakkolwiek nie uważał jej za zasadę odrębną.

Wyobraźmy sobie, że stan układu, którego wszystkie punkty mają tę samą temperaturę, jest określony przez wartość bezwzględną tej temperatury i przez pewną liczbę innych zmiennych normalnych; wyobraźmy sobie także, że zachowując wartość każdej z nich, nadajemy temperaturze bezwzględnej przyrost nieskończenie mały ilości ciepła. Stosunek ilości pochłoniętego ciepła do przyrostu temperatury jest wielkością, której wartość zależy tylko od stanu układu; jest to p o j e m n o ś ć c i e p l n a n o r m a l n a tego układu.

Dla wszelkiego układu pojemność cieplna jest dodatnia; — oto postulat H e l m h o l t z a.

Postulat ten, gdy go wyzwolimy z formy algebraicznej, pozyskuje bardzo proste i dobitne znaczenie konkretne. Widoczna, że można wypowiedzieć do w ten sposób: Aby podnieść temperaturę układu, aby go o g r z a ć, nie sprawiając w nim żadnej zmiany stanu, należy dostarczyć mu ciepła. W tej postaci postulat H e l m h o l t z a daje nam usprawiedliwienie terminu ilość ciepła, używanego do oznaczania symbolu algebraicznego, który zdawał się nie pozostawać w żadnej łączności z pojęciem temperatury, wysnutem z naszego poczucia ciepła i zimna.

¹⁾ P. D u h e m. „Commentaire aux principes de la Thermodynamique“, 3-e partie: „Les équations générales de la Thermodynamique“ (Journ. de Math. (4) t. X, str. 226; 1894); „Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique“ livre I, chap. X, str. 163, Paryż 1897.

²⁾ H e l m h o l t z. „Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge“ I (Sitzungsber, der Berl. Akad. 1882; 1 Sem. p. 12. 19; Abhandlungen t. II, p. 969, 978, l'race matem.-fiz. t. II, Warszawa 1890.

Ale nie należy błędnie pojmować doniosłości nowego wysłownienia i mniemać, że nadaje ono postulatowi Helmholtza cechę oczywistości doświadczalnej, zawiera ono bowiem frazes ciemny i dwuznaczny. Podnieść temperaturę, nie sprawiając w układzie żadnej zmiany stanu — jest to wyrażenie o treści, zmieniającej się wraz z naturą zmiennych, które razem z temperaturą służą do określenia stanu układu. Twierdzenie to prawdziwe w przypadku, gdy te zmienne są zmiennymi normalnymi, mogłoby nie być prawdziwym w innych przypadkach. W samej rzeczy, w badaniu parowania cieczy wprowadzono pewne zmienne nienormalne i rozważanie ciepła właściwego, odnoszącego się do tych zmiennych, t. j. ciepła właściwego pary nasyconej; otóż w pewnych okolicznościach ciepło właściwe pary nasyconej może być ujemne.

Przypadek, w którym postulat Helmholtza jest napewno prawdziwy, różni się bardzo wyraźnie od innych przypadków. W pierwszym z nich zmiana temperatury bez zmiany stanu nie pociąga za sobą żadnej pracy działań zewnętrznych; ale inaczej rzecz się ma w przypadkach innych. Można więc w następujący sposób wyrazić konkretnie ten postulat: Dla podniesienia temperatury układu bez wytworzenia w nim ani zmiany stanu, ani pracy zewnętrznej, trzeba mu dostarczyć ciepła; trzeba mu ująć ciepła, aby zniżyć jego temperaturę.

Dzięki postulatowi Helmholtza, w układzie, nie doznającym żadnej zmiany stanu, nie wykonywającym żadnej pracy zewnętrznej i zamkniętym w otoczeniu o temperaturze jednostajnej i niezmiennej, przewodzenie i promieniowanie dążą do wyrównania temperatury z temperaturą otoczenia; wniosek ten wiąże postulat Helmholtza z pomysłami Sadi Carnota i Clausiusa.

Zamiast ogrzewać układ, określony przez zmienne normalne, nie sprawiając w nim zmiany stanu, można ogrzać go, zachowując niezmiennymi działania zewnętrzne, którym podlega; prowadzi to do rozważania pojemności cieplnej przy działaniach stałych. Jeżeli spełniają się warunki stałości izotermicznej, pojemność cieplna przy działaniach stałych jest większa od pojemności cieplnej normalnej, jest więc dodatnia. Naprzy-

kład, ciepło właściwe gazu pod stałym ciśnieniem jest większe od ciepła właściwego przy stałej gęstości, jak to już wykryli byli *L a p l a c e* i *P o i s s o n*.

Badanie stałości izentropicznej i jej związku ze stałością izotermiczną prowadzi jeszcze do bardzo ciekawych uwag; ale pominiemy je, aby się zatrzymać nad głównymi wnioskami, wynikającymi z kryterium stałości izotermicznej.

Nowa Mechanika stosuje do nowych dziedzin twierdzenia *L a g r a n g e'a* i *L e j e u n e - D i r i c h l e t a*; uogólnienie to jest niezmiernie rozległe.

Mechanika dawna mogła zupełnie prawidłowo wyprowadzać z tego twierdzenia warunki, dostateczne do zapewnienia stałej równowagi cieczy nieściśliwej lub ciała stałego, pływającego na powierzchni takiej cieczy. W przypadku, w którym siły zewnętrzne redukują się do ciężkości, pierwsze zagadnienie nie przedstawia żadnej trudności, drugie zostało rozwiązane przez *B r a v a i s'a* i *G u y o'u'a*. Lecz w badaniu płynów ściśliwych metody klasyczne odmawiały usługi. Mechanika nowa, przeciwnie, może podać warunki dostateczne izotermicznej stałości równowagi dla płynu ściśliwego, którego elementy nie działają na siebie wzajemnie, wtedy gdy mamy sam tylko płyn, lub płyn, dźwigający na sobie ciało stałe pływające ¹⁾.

Różne zagadnienia, do których prowadzi badanie elektryczności i magnetyzmu, dają również często sposobność stosowania nowych metod. Oto kilka przykładów.

Masa żelaza miękkiego, umieszczona w polu magnetycznym, pozbawiona wszelkiego podparcia i oparcia, czy może pozostawać w równowadze? Według starej legendy trumna Mahometa zawiśla tak w powietrzu w jednym z meczetów Medyny. Jeżeli rozdział magnetyzmu na masie żelaza jest stały i pozostaje niezmienny,

¹⁾ *P. D u h e m*. „Hydrodynamique, Elasticité, Acoustique“ livre II, t. I, chap. II, p. 80, Paryż 1891; „Sur la stabilité de l'équilibre des corps flottants (Journ. de Math. (5), t. I, p. 91; 1895). „Sur la stabilité d'un navire qui porte du lest liquide (Tamże II, p. 13; 1896). „Sur la stabilité de l'équilibre d'un liquide compressible. (Tamże t. III, p. 151; 1897).

wtedy równowaga tej masy staje się koniecznie niestabilną, gdy przywrócimy jej możliwość poruszania się we wszystkich kierunkach ¹⁾. Najmniejszy powiew byłby dostateczny do zrzucenia trumny Mahometa na ziemię lub ku jednemu przyciągających ją magnesów.

F a r a d a y wyjaśnił zjawiska, zachodzące w ciałach diamagnetycznych, takich jak bizmut, w założeniu, że mają współczynnik magnetyzacji ujemny. Otóż na takich ciałach rozdział magnetyczny nie posiadałby stałości izotermicznej. Wynik ten, otrzymany przez Beltrami'ego i przez nas ²⁾, po poszukiwaniach jednoczesnych i niezależnych, pociąga za sobą odrzucenie hipotezy F a r a d a y'a; prowadzi to prawie z koniecznością do przyjęcia innej hipotezy, że ciała diamagnetyczne są tylko ciałami mniej magnetycznymi od eteru. Stąd na drodze analogii można wydobyć cenny argument na korzyść teoryj elektrycznych M a x w e l l a i H e l m h o l t z a, które przypisują eterowi własności dielektryczne.

Nowe teorie, zwłaszcza teoria stałości izotermicznej, znajdują najplodniejsze zastosowanie w dziedzinie Mechaniki chemicznej, tak mało dostępnej teoryjom Mechaniki dawnej. Badanie stałości równowagi jest niezbędnym dopełnieniem Statyki. G i b b s dał kilka wskazówek, dotyczących tego badania, które dziś jest w pełnym rozwoju.

Oto punkt wyjścia tych badań. Mieszamy kilka płynów, nie działających na siebie wzajemnie i nie wchodzących ze sobą w żadną reakcję chemiczną; elementy ich nie działają wzajemnie jedno na drugie; wyjęte są one z pod wszelkiego działania zewnętrznego, prócz ciśnienia normalnego, jednostajnego i stałego. Jednorodność cechuje oczywiście stan równowagi takiej miesza-

¹⁾ P. D u h e m. „Théorie nouvelle de l'aimantation par influence, fondée sur la Thermodynamique,” Chap. IV, § 2, Paryż 1888. „Leçons sur l'Electricité et le Magnétisme“ t. II, p. 245, Paryż 1872.

²⁾ E. B e l t r a m i. „Note fisico-matematiche“ (Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, t. III, 10 marca 1899). P. D u h e m. Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. CVIII, p. 1042, 20 maja 1899. „Des corps diamagnétiques“ (Travaux et Mémoires de la Faculté de Lille, 1889); „Leçons sur l'Electricité et le Magnétisme,” t. II, p. 221, Paryż 1892.

niny. Czy ten stan równowagi posiada stałość izotermiczną? Posiada ją napewno w warunkach, które łatwo wyrazić można.

Po otrzymaniu tych warunków, dajmy, że spełniają się one dla różnych mieszanin, tworzących pewien układ chemiczny; dajmy — innymi słowy — że każda z tych mieszanin mogłaby być w stanie równowagi izotermicznej, gdyby różne składające ją ciała pozbawiono możliwości oddziaływania chemicznego. Jeżeli przywrócimy układowi jego zdolność wchodzenia w reakcyje chemiczne, będziemy mogli wypowiedzieć ¹⁾ następujące twierdzenie:

Układ chemiczny, bez względu na to, czy jest utrzymywany pod ciśnieniem niezmiennem, czy zamknięty w zbiorniku o niezmienniej objętości, w żadnym przypadku nie może pozostawać w równowadze izotermicznej niestałej; wszelka równowaga chemiczna, osiągnięta w tych warunkach, jest albo stała albo obojętna.

Obojętność izotermiczna pod stałym ciśnieniem cechuje wszystkie stany równowagi całej kategorii układów chemicznych, mianowicie tych, w których liczba faz przewyższa liczbę składowych niezależnych. Stałość izotermiczna, przeciwnie, jest prawidłem ogólnem, gdy liczba faz jest co najwyżej równa liczbie składowych niezależnych.

Lubo ta stałość izotermiczna jest prawidłem, prawidło to dopuszcza wszakże wyjątki. Układy, w których liczba składowych niezależnych równa się liczbie faz, mogą znajdować się w stanach równowagi obojętnych, gdy utrzymujemy niezmiennymi temperaturę i ciśnienie; te stany obojętne właśnie dlatego, że są wyjątkowe, podniecają w wysokim stopniu ciekawość fizyka; do nich to odnoszą się twierdzenia wielkiej wagi, odkryte przez G i b b s a i znalezione ponownie przez K o n o w a ł o w a.

Najprostsze przypadki tych stanów obojętnych znaleźli najprzód eksperymentatorzy B a k h u i s R o o z e b o o m i G u t h r i e; powstają one, jeżeli hydrat pewnej substancji znajduje się w obec-

¹⁾ P. D u h e m „On the general Problem of the chemical Statistics“ (Journ. of physical Chemistry, vol. II, p. 1, 19; 1898). „Traité élémentaire de Mécanique chimique, fondée sur la Thermodynamique,“ (liv. IX, t. IV, chap. I, III, p. 281, 346, Paryż 1899).

ności roztworu wodnego tejże substancji i jeżeli roztwór jest ściśle tego samego składu co hydrat. Bardziej skomplikowane stany obojętne, obserwowane przez chemików, przewidzieli teoretycy, mianowicie P. S a u r e l ¹⁾.

Układy, których stany równowagi posiadają stałość izotermiczną, podlegają prawom, dającym eksperymentatorowi nadzwyczaj cenne wskazówki jakościowe; mamy tu na myśli prawa, odnoszące się do przesunięcia równowagi.

Pomiędzy rozmaitemi prawami tej kategorii wybierzemy dwa, mające poważne znaczenie w Mechanice chemicznej: prawo przesunięcia izotermicznego przez zmianę ciśnienia, oraz prawo przesunięcia przez zmianę temperatury. Te dwa prawa zostały sformułowane w roku 1884, ostatnie przez J. H. v a n't H o f f a, pierwsze przez H. L. C h a t e l i e r a; lecz dopiero Mechanika, oparta na Termodynamice, pozwoliła związać je ściśle z pojęciem stałości i wypowiedzieć w sposób zupełnie poprawny ¹⁾.

Układ chemiczny jest w równowadze i równowaga ta byłaby stała, gdyby utrzymano niezmiennymi temperaturę i ciśnienie.

Nie zmieniając temperatury, nadajmy ciśnieniom przyrost nieskończonostkowy i utrzymajmy je w tej nowej wartości. Równowaga układu zakłóca się; po upływie pewnego czasu ustala się nowy stan równowagi, nieskończenie blizki poprzedniemu; jakiej natury jest reakcja chemiczna w przejściu układu z jednego stanu równowagi do drugiego? Odpowiedź na to pytanie jest bardzo prosta. Reakcja, o której mowa, powinna mieć cechę następującą: Spełniona pod ciśnieniem pierwotnym i w temperaturze

¹⁾ P. S a u r e l. „Sur l'équilibre des systèmes chimiques (Thèse de Bordeaux, 1900).

¹⁾ P. D u h e m. „Sur le déplacement l'équilibre“ (Annales de la Faculté de Toulouse. t. IV, 11. 1890), „Sur le déplacement de l'équilibre“ (Annales de l'Ecole Normale Supérieure (3), t. IV, p. 375; 1892). „Commentaire aux principes de la Thermodynamique, 3-e partie; „Les équations générales de la Thermodynamique, Chap. IV“ (Journ. de Math. (4), t. X, p. 262; 1894); „Traité élémentaire de Mécanique, fondée sur la Thermodynamique,“ livre 1, t. I, chap VIII—XI, Paryż 1897.

pierwotnej, gdy obie pozostają niezmiennie, spowoduje zmniejszenie objętości układu.

I tak, rozkład gazu chlorowodorowego przez tlen daje parę wodną i chlor; reakcyi tej, spełnionej w temperaturze stałej i pod ciśnieniem stałym, towarzyszy zmniejszenie objętości. W temperaturze określonej i pod ciśnieniem określonym występuje pomiędzy temi gazami stan równowagi stałej; przyrost ciśnienia bez zmiany temperatury stałej określa inny stan równowagi; od jednego stanu do drugiego przechodzi się przez rozkład pewnej ilości gazu chlorowodorowego przy pomocy tlenu. Tak więc, w temperaturze stałej mieszanina będzie tem bogatsza w chlor, im ciśnienie jest większe.

Przykład ten pokazuje, jak ważnemi i jak łatwemi do otrzymania są twierdzenia, odnoszące się do przesunięcia równowagi na skutek zmiany ciśnienia. Prawo przesunięcia równowagi przy zmianie temperatury pociąga za sobą wnioski również poważne i rzuca inne znów żywe światło na całość Statyki chemicznej.

Układ jest w równowadze w temperaturze określonej i naprzykład pod ciśnieniem określonym. Gdybyśmy utrzymali niezmiennemi temperaturę i ciśnienie, równowaga byłaby stała. Nie zmieniając ciśnienia, nadajmy temperaturze przyrost nieskończonostkowy; układ doznaje przekształcenia, które doprowadza go do nowego stanu równowagi. Co wiemy o tem przekształceniu? Oto to, że spełnione pod ciśnieniem pierwotnym i w temperaturze początkowej, pochłania ciepło.

Mieszanina tlenu, wodoru, pary wodnej jest poddana określonemu ciśnieniu, naprzykład ciśnieniu atmosferycznemu; jest ona w równowadze stałej w temperaturze określonej; skład tej mieszaniny jest również określony. Podnieśmy nieco temperaturę, utrzymując wciąż mieszaninę pod ciśnieniem atmosferycznym; skład mieszaniny w równowadze zmieni się; reakcyja, wytwarzająca tę zmianę, powinna by pochłonać ciepło, jeżeli spełniała się w temperaturze stałej, i pod ciśnieniem stałym; polega więc na zniszczeniu pewnej ilości pary wodnej, gdyż para wodna jest składową exotermiczną. I tak: pod ciśnieniem niezmiennem para wodna doznaje dysocyaey, tem zupełniejszej, im temperatura jest wyższa.

Zasada przesunięcia równowagi przez zmianę temperatury pokazała nam również, że składowa endotermiczna, ogrzana pod stałym ciśnieniem, tem mniej się rozkłada, im temperatura jest wyższa.

Twierdzenia te rozwiązują jeden z najważniejszych i najbardziej dyskutowanych problematów Chemii.

W samej rzeczy, od końca XVIII stulecia chemicy starali się przeciwstawić sobie wzajemnie, inaczej przy pomocy znaku ilości ciepła w grę wchodzącego, reakcje exotermiczne i reakcje endotermiczne.

Sądziли najprzód, że wszelkie łączenie się ciał jest exotermiczne, każdy zaś rozkład endotermiczny. Odkrywając związki endotermiczne, F a v r e zadał cios ostateczny tej teorii. Wtedy teoria termochemiczna, sformułowana przez J. T h o m s e n a, poczytała za związki exotermiczne te, które mogą tworzyć się wprost z pierwiastków, za związki endotermiczne takie, które mogą rozkładać się samorzutnie. Ale doświadczenie skazało na zagładę i tę hipotezę, przez długi czas zwyciężką.

I oto Mechanika ogólna, zbudowana na Termodynamice, daje nam nowy pogląd na przeciwieństwo związków etotermicznych i związków endotermicznych: podniesienie temperatury określa rozkład pierwszych związków, sprzyja tworzeniu się drugich.

To nowe przeciwieństwo, tłumaczące tak dobrze dysocjacje i syntezy, wytworzone w wysokich temperaturach przez H. S a i n t e - C l a i r e D e v i l l e ' a, D e b r a y ' a T r o o s t a i H e u t e f e u i l l e ' a, było już dostrzeżone przez L a v o i s i e r a i L a p l a c e ' a, lecz prawie odrazu zapomniane. Postępy Termodynamiki wyprowadziły je na światło dzienne przed ćwiercią wieku; pozwoliły je odkryć najprzód dla układów w równowadze obojętnej. Tkwiło ono w konstrukcjach geometrycznych G i b b s a, lecz, jako wyrażenie niewysłowione, nie zwróciło na siebie uwagi chemików. Sformułował je dopiero M o u t i e r w nocy kilkostronnicowej, która, jakby błysk geniuszu, rozdarła chmury Termochemii. J. H. v a n ' t H o f f rozciągnął je następnie na równowagi chemiczne stałe.

Tak więc prawa, rządzące przesunięciem równowagi, zmieniły oblicze Mechaniki chemicznej. Ich doniosłość nie zatrzymuje

się atoli na granicach tej rozległej dziedziny. Gdyby nie brak czasu na przedstawienie jej przekształceń i wyników, przedstawilibyśmy usługi, jakie spełnia w nauce o sprężystości, elektryczności i magnetyzmu. Lecz to, co powiedziano, niechaj wystarczy czytelnikowi do osądzenia, jak płodnym jest twierdzenie *Lagrange'a* i *Lejeune-Dirichleta*, rozwinięte przez Mechanikę ogólną.

VII. GAŁĘZIE, ROZCHODZĄCE SIĘ OD TERMODYNAMIKI.

1. Tarcie i fałszywe równowagi chemiczne.

Zasada zachowania energii jest potężnym pnem, którego korzenie tkwią głęboko w treści naszych pierwszych pojęć mechanicznych; z pnia tego wyrastają liczne łodygi. Opiszemy główną z nich: u podstawy jej jest Statyka, utworzona przez *Gibbsa*, a jej dalszym ciągiem jest Dynamika, której zarys podał był *Helmholtz*.

Tu pierwsza łodyga wyrasta z zasady zachowania energii, jest przeto najbardziej rozwinięta i najżywotniejsza; obok niej wyrosły niedawno inne, nad którymi musimy zatrzymać się na chwilę.

W samej rzeczy, Statyka *Gibbsa* i Dynamika *Helmholtza*, jakkolwiek bardzo rozległe, nie wystarczają do objęcia niezmierności zjawisk fizykalnych. Istnieją przemiany, nie poddające się ich prawom; istnieją układy, nie dające się przedstawić przez ich wzory.

Układy, podległe prawidłom tej Statyki i tej Dynamiki, można określić dokładnie zapomocą cechy następującej: Każdy ciągły szereg stanów równowagi takiego układu jest przemianą odwracalną. Układ, nie posiadający tej cechy, nie może się nagiąć do prawideł tej Statyki i tej Dynamiki; sposobów sprowadzenia go do