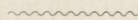


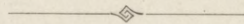
# O termokinetycznych własnościach roztworów.

Przez

Władysława Natansona.



Wniesiono na posiedzeniach Wydz. mat.-przyr. z d. 4. lipca 1898 r. oraz 10. lipca 1899 r.



W rozprawie, przedstawionej<sup>1)</sup> Wydziałowi matematyczno-przyrodniczemu Akademii Umiejętności na posiedzeniach z d. 7. marca i 25. kwietnia r. b., roztrząsaliśmy teorię zjawisk termokinetycznych, jakie mogą odbywać się w układzie, złożonym z dwóch ciał jednorodnych i wzajemnie, jedno na drugie, zamiennych. Obecnie pragniemy rozciągnąć rozumowania ówczesne do ogólniejszego przypadku, w którym jedno z pomiędzy dwóch ciał uważanego układu jest roztworem.

§ 1. Za pierwotną podstawę teorii obieramy tu znowu ogólną zasadę, t. zw. termokinetyczną, w postaci, jaką przytoczyliśmy w Rozprawach niniejszych, tom XXX, str. 314.; tom XXXIV, str. 73.; tom XXXV, str. 220. Ażeby nie powtarzać się, przyjmujemy bez zmian oznaczenia umowne i wysłowienie zasady, podane na ostatniem miejscu z pomiędzy tu powołanych. Za pierwsze zadanie stawiamy sobie obliczenie nieskończenie małych wyrazów, znajdujących się w formule termokinetycznej zasady.

§ 2. Oznaczmy przez  $\omega$  objętość, jaką zajmuje roztwór; przez  $dx dy dz$  nieskończenie mały element wzięty w  $\omega$  i nareszcie przez  $s$  oznaczmy powierzchnię, która odgranicza objętość  $\omega$  od zewnątrz. Dla uproszczenia rachunków przypuścimy, że roztwór jest, w naszym zadaniu,

<sup>1)</sup> Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Akademii Umiejętności, tom XXXV, str. 220.

mieszanią dwóch tylko składników, które będziemy odróżniali za pomocą wskaźników „1” i „2”. Przez  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  oznaczamy n. p. gęstości częściowe, w miejscu  $(x, y, z)$ , składników roztworu; zatem ich masy, zawarte w elemencie  $dx dy dz$ , będą wynosiły:  $dx dy dz \rho_1$  oraz  $dx dy dz \rho_2$ . Znak  $\rho$  przeznaczamy dla sumy  $\rho_1 + \rho_2$ ; będzie to więc gęstość istotna roztworu w uważanem miejscu.

Oprócz roztworu, układ zawiera, jako część drugą składową, pewne ciało „czyste”, czyli jednorodne. Objętość, zajmowaną przez to ciało, oznaczmy przez  $\Omega$ , element tej objętości przez  $dXdYdZ$ ; powierzchnię, która ją od świata zewnętrznego oddziela, nazwiemy powierzchnią  $S$ ; powierzchnię, która odgranicza  $\Omega$  od poprzedniej objętości roztworu  $\omega$ , będziemy rozumieli przez znak  $\Sigma$ ; elementy trzech powierzchni  $s$ ,  $S$ ,  $\Sigma$  będziemy pisali:  $ds$ ,  $dS$ ,  $d\Sigma$ . Gęstość ciała „czystego” w miejscu  $(X, Y, Z)$  będziemy oznaczali przez  $P$ . O istocie owego ciała „czystego”, stanowiącego część drugą układu, możemy uczynić jedno z pomiędzy trzech następujących przypuszczeń: 1. Ciało to jest identyczne, co do istoty, ze składnikiem „1” w łonie roztworu. 2. Ciało to jest identyczne ze składnikiem „2”, zawartym w roztworze. 3. Ciało to jest „obca” substancją (np. substancją „3”), która jest różna istotnie od pierwszego i zarówno od drugiego składnika roztworu. Nie będziemy mieli tymczasowo potrzeby dokonania wyboru pomiędzy temi hipotezami; będziemy starali się objąć je jednocześnie rachunkiem. Przykładu stosowania się tych różnych przypuszczeń dostarczają n. p. następujące układy. Stosujemy wskaźnik „1” do rozpuszczalnika, wskaźnik „2” do ciała rozpuszczonego w roztworze. Układ, złożony z wodnego roztworu pewnego ciała „2”, oraz z czystego lodu, z czystej wody ciekłej, lub z pary wodnej czystej, stanowi przykład pierwszej kategorii. Układ zawierający, prócz wodnego roztworu ciała „2”, nadto jeszcze samo to ciało „2” w stanie czystym, dostarcza przykładu drugiej kategorii. Do trzeciej wreszcie należy układ, w którym, obok roztworu, znajduje się „obca” substancja, która nie może zamieniać się ani w pierwszy, ani w drugi składnik roztworu, ani też tworzyć się z nich nie jest zdolna.

Jak w poprzedzającej rozprawie, będziemy oznaczali przez  $\delta x_1$ ,  $\delta y_1$ ,  $\delta z_1$ , przez  $\delta x_2$ ,  $\delta y_2$ ,  $\delta z_2$ ,  $\delta X$ ,  $\delta Y$ ,  $\delta Z$  składowe wirtualnych przesunięć mas elementarnych pierwszego i drugiego składnika roztworu, oraz ciała „czystego”, jeśli to są, jak wyrażaliśmy się, „mechaniczne” przesunięcia, wywołane przez działanie sił i ciśnień zewnętrznych, lub przez bezwładność własną tych mas. Oprócz mechanicznych, będziemy uważali przesunięcia „chemiczne”, wywołane przez zamianę ciała „czystego” (wypełniającego objętość  $\Omega$ ) na jeden z pomiędzy dwóch składników roztworu, lub przez zamianę przeciwną. Składowe tych przesunięć, jeśli one

odbywać się mogą, oznaczymy przez  $Dx_1, Dy_1, Dz_1; Dx_2, Dy_2, Dz_2; DX, DY, DZ$ ; materyalne przemiany, przez które one są wywołane, nazwiemy krótko „chemicznymi“ zmianami w układzie.

§ 3. Rozumiejac przez  $u_1, v_1, w_1; u_2, v_2, w_2$  i przez  $U, V, W$  składowe prędkości jednego i drugiego składnika roztworu oraz ciała czystego w miejscach:  $(x, y, z)$  oraz  $(X, Y, Z)$ , mamy

$$\frac{1}{2} \iiint_{\Omega} dx dy dz \{ \rho_1 (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2) + \rho_2 (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2) \} + \frac{1}{2} \iiint_{\Omega} dXdYdZ P (U^2 + V^2 + W^2) \quad (1)$$

jako wzór na energię kinetyczną całego układu. Energia ta ulega, skutkiem działania „mechanicznych“ czynników, zmianie następującej:

$$\iiint_{\Omega} dx dy dz \{ \rho_1 (u_1 \delta u_1 + v_1 \delta v_1 + w_1 \delta w_1) + \rho_2 (u_2 \delta u_2 + v_2 \delta v_2 + w_2 \delta w_2) \} + \iiint_{\Omega} dXdYdZ P (U \delta U + V \delta V + W \delta W) \quad (2)$$

Jak w poprzedzającej rozprawie, przypuścimy, że wszędzie w układzie istnieje potencjał prędkości; kładziemy zatem:

$$u_1 = - \frac{\partial \varphi_1}{\partial x}; \quad v_1 = - \frac{\partial \varphi_1}{\partial y}; \quad w_1 = - \frac{\partial \varphi_1}{\partial z};$$

$$u_2 = - \frac{\partial \varphi_2}{\partial x}; \quad v_2 = - \frac{\partial \varphi_2}{\partial y}; \quad w_2 = - \frac{\partial \varphi_2}{\partial z};$$

$$U = - \frac{\partial \Phi}{\partial X}; \quad V = - \frac{\partial \Phi}{\partial Y}; \quad W = - \frac{\partial \Phi}{\partial Z}.$$

Funkcje  $\varphi_1, \varphi_2$  i  $\Phi$  mogą, prócz spółrzędnych, zawierać czas  $t$  w sposób wyraźny. Napiszmy

$$e_1 = - \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \frac{1}{2} (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2); \quad (3)$$

$$e_2 = - \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + \frac{1}{2} (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2); \quad (4)$$

$$E = - \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{1}{2} (U^2 + V^2 + W^2); \quad (5)$$

Zmianę (2) energii kinetycznej będziemy mogli wyrazić w sposób następujący:

$$\begin{aligned}
 & - \iiint_{\omega} dx dy dz \left\{ \rho_1 \left( \frac{\partial e_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial e_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial e_1}{\partial z} \delta z_1 \right) + \right. \\
 & \quad \left. + \rho_2 \left( \frac{\partial e_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial e_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial e_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \right\} \\
 (6) \quad & - \iiint_{\Omega} dXdYdZ P \left( \frac{\partial E}{\partial X} \delta X + \frac{\partial E}{\partial Y} \delta Y + \frac{\partial E}{\partial Z} \delta Z \right),
 \end{aligned}$$

jeżeli opuścimy w rachunku wyrazy, które występują w postaci pochodnych zupełnych względem czasu, co wolno ze względu na cel, do jakiego przeznaczamy wzór na zmianę energii kinetycznej. Z formuły (6) otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
 & - \iiint_{\omega} dx dy dz (e_1 \delta \rho_1 + e_2 \delta \rho_2) \\
 & + \iiint_{\omega} dx dy dz \left\{ e_1 \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \delta z_1 \right) + \right. \\
 & \quad \left. + e_2 \left( \frac{\partial \rho_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \right\} \\
 & + \iint_s ds \{ \rho_1 e_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 e_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & + \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 e_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 e_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & \quad - \iiint_{\Omega} dXdYdZ E \delta P \\
 & + \iiint_{\Omega} dXdYdZ E \left( \frac{\partial P}{\partial X} \delta X + \frac{\partial P}{\partial Y} \delta Y + \frac{\partial P}{\partial Z} \delta Z \right) \\
 & \quad + \iint_s dSPE (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
 (7) \quad & + \iint_{\Sigma} d\Sigma PE (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z).
 \end{aligned}$$

Stąd wnosimy, że zmiana energii kinetycznej, wywołana przez możliwe w układzie „chemiczne“ przemiany, jest równa:

$$\begin{aligned}
 & \iint_s ds \{ \rho_1 e_1 (l Dx_1 + m Dy_1 + n Dz_1) + \rho_2 e_2 (l Dx_2 + m Dy_2 + n Dz_2) \} \\
 & + \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 e_1 (l Dx_1 + m Dy_1 + n Dz_1) + \rho_2 e_2 (l Dx_2 + m Dy_2 + n Dz_2) \} \\
 & \quad + \iint_s dSPE (LDX + MDY + NDZ) \\
 (8) \quad & + \iint_{\Sigma} d\Sigma PE (LDX + MDY + NDZ).
 \end{aligned}$$

Zmianę tę dodajemy do powyżej wyliczonego wyrażenia (7), ażeby otrzymać całkowitą zmianę wirtualną energii kinetycznej układu.

§ 4. Oznaczmy przez  $f$  energię swobodną jednostki masy roztworu, znajdującej się w miejscu  $(x, y, z)$ . Oznaczmy przez  $F$  energię swobodną jednostki masy ciała „czystego“, zajmującej miejsce  $(X, Y, Z)$  w objętości  $\Omega$ . Przypuśćmy, że energia swobodna jednostkowa  $f$  zależy od temperatury  $\vartheta$ , (którą uważamy za jednostajną w całym układzie) i od obu gęstości częściowych  $\rho_1$  i  $\rho_2$ , w miejscu  $(x, y, z)$ ; energia zaś jednostkowa  $F$  od temperatury  $\vartheta$  i od gęstości  $P$  w  $(X, Y, Z)$ . Podobne hipotezy uczynił i uzasadnił szczegółowo p. Duhem, badając zachowanie się roztworów w równowagach termodynamicznych<sup>1)</sup>. Zatem energia swobodna układu wyniesie:

$$\iiint_{\Omega} dx dy dz \rho f(\vartheta, \rho_1, \rho_2) + \iiint_{\Omega} dXdYdZ P F(\vartheta, P). \quad (1)$$

Obliczając jej zmianę wirtualną, odstępimy od stałego naszego zwyczaju, według którego uważamy masę elementu za niezmienną. Uważajmy tu, przeciwnie, objętość niezmienną, np.  $dx dy dz$ , w której mieści się zmienna zawartość masy, więc zatem zmienna zawartość energii swobodnej. — Energia swobodna roztworu pod działaniem czynników „mechanicznych“ ulegnie widocznie następującej zmianie wirtualnej:

$$\begin{aligned} & - \iiint_{\Omega} dx dy dz \left\{ \frac{\partial f}{\partial \rho_1} \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \delta z_1 \right) \right. \\ & \quad \left. + \frac{\partial f}{\partial \rho_2} \left( \frac{\partial \rho_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \right\} \\ & - \iint_{\delta} ds \left\{ \rho_1 f(l\delta x_1 + m\delta y_1 + n\delta z_1) + \rho_2 f(l\delta x_2 + m\delta y_2 + n\delta z_2) \right\} \\ & - \iint_{\Sigma} d\Sigma \left\{ \rho_1 f(l\delta x_1 + m\delta y_1 + n\delta z_1) + \rho_2 f(l\delta x_2 + m\delta y_2 + n\delta z_2) \right\}. \quad (2) \end{aligned}$$

Rozwijając znajdującą się tu całkę objętościową, dopisując wyrazy, dotyczące się ciała „czystego“ (które stanowi część drugą układu) i dodając nareszcie „chemiczne“ wyrazy, które według znanego sposobu wywodzą się ze znalezionej postaci „mechanicznych“ wyrazów, otrzymamy:

$$+ \iiint_{\Omega} dx dy dz \left( \frac{\partial f}{\partial \rho_1} \delta \rho_1 + \frac{\partial f}{\partial \rho_2} \delta \rho_2 \right)$$

<sup>1)</sup> Duhem, Travaux et Mémoires des Facultés de Lille, Tome III, mémoire 11, p. 19. 1893.

$$\begin{aligned}
& - \iiint_{\Omega} dx dy dz \left\{ \frac{\partial f}{\partial \rho_1} \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \delta z_1 \right) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{\partial f}{\partial \rho_2} \left( \frac{\partial \rho_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \right\} \\
& - \iint_s ds \{ \rho_1 f (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 f (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
& - \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 f (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 f (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
& \quad + \iiint_{\Omega} dXdYdZ \frac{\partial PF}{\partial P} \delta P \\
& - \iiint_{\Omega} dXdYdZ \frac{\partial PF}{\partial P} \left( \frac{\partial P}{\partial X} \delta X + \frac{\partial P}{\partial Y} \delta Y + \frac{\partial P}{\partial Z} \delta Z \right) \\
& \quad - \iint_S dS PF (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
& \quad - \iint_{\Sigma} d\Sigma PF (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
& - \iint_s ds \{ \rho_1 f (l Dx_1 + m Dy_1 + n Dz_1) + \rho_2 f (l Dx_2 + m Dy_2 + n Dz_2) \} \\
& - \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 f (l Dx_1 + m Dy_1 + n Dz_1) + \rho_2 f (l Dx_2 + m Dy_2 + n Dz_2) \} \\
& \quad - \iint_S dS PF (LDX + MDY + NDZ) \\
(3) \quad & - \iint_{\Sigma} d\Sigma PF (LDX + MDY + NDZ),
\end{aligned}$$

jako wzór na zmianę wirtualną zupełną energii swobodnej układu.

§ 5. Możemy wyrazić w sposób następujący pracę, wykonywaną przez ciśnienie zewnętrzne podczas zmiany wirtualnej w układzie. Niechaj będą  $p'_x, p'_y$  oraz  $p'_z$ , wzięte w kierunkach osi spólrzędnych składowe ciśnienia, które, w miejscu elementu  $ds$  powierzchni  $s$ , działa z wewnątrz na masy elementarne pierwszego składnika roztworu, do tego elementu bezpośrednio przylegające. Niechaj będą  $p''_x, p''_y$  oraz  $p''_z$  składowe podobne ciśnienia, działającego na drugi składnik, w tem samym miejscu powierzchni  $s$ . Nie znamy bezpośrednio składowych  $p'_x$  i  $p''_x$  i t. d.; znamy ich sumy, które napiszemy

$$(1) \quad p_x = p'_x + p''_x; \quad p_y = p'_y + p''_y; \quad p_z = p'_z + p''_z$$

i które są składowymi istotnego ciśnienia zewnętrznego  $p$ , czynnego w uważanem miejscu powierzchni. Nareszcie  $\Pi_x, \Pi_y$  oraz  $\Pi_z$  niechaj oznaczają składowe ciśnienia, które działa na masy elementarne ciała

„czystego“, przylegające bezpośrednio do elementu  $dS$  powierzchni zewnętrznej  $S$  tego ciała. Wirtualna praca ciśnień zewnętrznych wyniesie:

$$\begin{aligned} & \iint_s ds \{ p_x' (\delta x_1 + Dx_1) + p_y' (\delta y_1 + Dy_1) + p_z' (\delta z_1 + Dz_1) \} \\ & + \iint_s ds \{ p_x'' (\delta x_2 + Dx_2) + p_y'' (\delta y_2 + Dy_2) + p_z'' (\delta z_2 + Dz_2) \} \\ & + \iint_S dS \{ \Pi_x (\delta X + DX) + \Pi_y (\delta Y + DY) + \Pi_z (\delta Z + DZ) \}. \quad (2) \end{aligned}$$

Przypuśćmy, iż, oprócz ciśnień zewnętrznych, czyli sił powierzchniowych, działają w układzie nadto siły, czynne w każdym elemencie jego masy, jak grawitacja np. Niechaj będą

$$\begin{aligned} & - dxdydz \rho_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial x}, \quad - dxdydz \rho_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y}, \quad - dxdydz \rho_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial z} \\ & - dxdydz \rho_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial x}, \quad - dxdydz \rho_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y}, \quad - dxdydz \rho_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial z} \\ & - dXdYdZ P \frac{\partial \Psi}{\partial X}, \quad - dXdYdZ P \frac{\partial \Psi}{\partial Y}, \quad - dXdYdZ P \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \end{aligned}$$

wzięte w kierunkach osi współrzędnych składowe sił, typu grawitacji, działających na elementy masy pierwszego i drugiego składnika roztworu, zawarte w elemencie  $dxdydz$  objętości; oraz na element masy ciała „czystego“, zawarty w elemencie  $dXdYdZ$  objętości. Przypuszczamy zatem, że wyprowadzają się one z potencjałów  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  oraz  $\Psi$ . Całkowita praca tych sił w wirtualnej przemianie wyniesie:

$$\begin{aligned} & - \iiint_{\omega} dxdydz (\psi_1 \delta \rho_1 + \psi_2 \delta \rho_2) \\ & + \iiint_{\omega} dxdydz \left\{ \psi_1 \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \delta z_1 \right) \right. \\ & \quad \left. + \psi_2 \left( \frac{\partial \rho_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \right\} \\ & + \iint_s ds \{ \rho_1 \psi_1 (l\delta x_1 + m\delta y_1 + n\delta z_1) + \rho_2 \psi_2 (l\delta x_2 + m\delta y_2 + n\delta z_2) \} \\ & + \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 \psi_1 (l\delta x_1 + m\delta y_1 + n\delta z_1) + \rho_2 \psi_2 (l\delta x_2 + m\delta y_2 + n\delta z_2) \} \\ & - \iiint_{\Omega} dXdYdZ \Psi \delta P \\ & + \iiint_{\Omega} dXdYdZ \Psi \left( \frac{\partial P}{\partial X} \delta X + \frac{\partial P}{\partial Y} \delta Y + \frac{\partial P}{\partial Z} \delta Z \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \iint_S dSP\Psi (L\delta X + M\delta Y + N\delta Z) \\
& + \iint_{\Sigma} d\Sigma P\Psi (L\delta X + M\delta Y + N\delta Z) \\
& + \iint_S ds \{ \rho_1 \psi_1 (lDx_1 + mDy_1 + nDz_1) + \rho_2 \psi_2 (lDx_2 + mDy_2 + nDz_2) \} \\
& + \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 \psi_1 (lDx_1 + mDy_1 + nDz_1) + \rho_2 \psi_2 (lDx_2 + mDy_2 + nDz_2) \} \\
& + \iint_S dSP\Psi (LDX + MDY + NDZ) \\
(3) \quad & + \iint_{\Sigma} d\Sigma P\Psi (LDX + MDY + NDZ).
\end{aligned}$$

§ 6. Przechodzimy do obliczenia ciepła dysypacyjnego. Przypuścimy, że ciała naszego układu: roztwór i ciało „czyste“, zajmujące objętość  $\Omega$ , są wolne od tarcia wewnętrznego; komplikacje, wynikające z tarcia wewnętrznego, badaliśmy w części drugiej rozprawy poprzedniej. Uwolnimy się również od tarcia zewnętrznego, które w przemieszczeniu wirtualnej występować mogłoby na powierzchni  $\Sigma$ , t. j. na powierzchni zetknięcia roztworu i ciała „czystego“; przypuścimy mianowicie, że wzdłuż tej powierzchni niema nigdy ślizgania się ciała „czystego“ względem któregoś z pomiędzy składników roztworu. Jedynym czysto nieodwracalnym podzjawiskiem, jakie może odbywać się wówczas w układzie, jest zatem dyfuzja wzajemna składników w łonie roztworu. Zasadzając się na roztrząsaniach dawniejszych<sup>1)</sup>, założymy, że ilość ciepła, jaką roztwór pochłania (mówiąc algebraicznie) w zmianie wirtualnej „mechanicznej“, ażeby utrzymać temperaturę stałą, wynosi

$$\begin{aligned}
(1) \quad & \iiint_{\Omega} dx dy dz A \rho_1 \rho_2 \{ (u_2 - u_1) \delta x_1 + (v_2 - v_1) \delta y_1 + (w_2 - w_1) \delta z_1 \} \\
& + \iiint_{\Omega} dx dy dz A \rho_2 \rho_1 \{ (u_1 - u_2) \delta x_2 + (v_1 - v_2) \delta y_2 + (w_1 - w_2) \delta z_2 \},
\end{aligned}$$

gdzie  $A$  jest pewną wielkością, związaną ściśle z t. zw. współczynnikiem wzajemnej dyfuzji<sup>2)</sup>. Przypuścimy, iż mamy

$$(2) \quad \frac{\partial \tau_1}{\partial x} = A \rho_2 (u_2 - u_1); \quad \frac{\partial \tau_2}{\partial x} = A \rho_1 (u_1 - u_2);$$

$$(3) \quad \frac{\partial \tau_1}{\partial y} = A \rho_2 (v_2 - v_1); \quad \frac{\partial \tau_2}{\partial y} = A \rho_1 (v_1 - v_2);$$

$$(4) \quad \frac{\partial \tau_1}{\partial z} = A \rho_2 (w_2 - w_1); \quad \frac{\partial \tau_2}{\partial z} = A \rho_1 (w_1 - w_2).$$

<sup>1)</sup> Zob. Rozprawy Wydz. m. p. Akad. Umiejętności, tom XXX, str. 321.

<sup>2)</sup> Rozprawy Wydz. m. p. Akad. Umiejętności, tom XXX, str. 331.



Znajdziemy wówczas łatwo wyrażenie następujące całkowitego ciepła dysypacyjnego w wirtualnej przemianie:

$$\begin{aligned}
 & \iiint_{\omega} dx dy dz (\tau_1 \delta \rho_1 + \tau_2 \delta \rho_2) \\
 & - \iiint_{\omega} dx dy dz \left\{ \tau_1 \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \delta z_1 \right) + \right. \\
 & \quad \left. + \tau_2 \left( \frac{\partial \rho_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \right\} \\
 & - \iint_s ds \{ \rho_1 \tau_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 \tau_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & - \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 \tau_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 \tau_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & - \iint_s ds \{ \rho_1 \tau_1 (l D x_1 + m D y_1 + n D z_1) + \rho_2 \tau_2 (l D x_2 + m D y_2 + n D z_2) \} \\
 & - \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 \tau_1 (l D x_1 + m D y_1 + n D z_1) + \rho_2 \tau_2 (l D x_2 + m D y_2 + n D z_2) \}. \quad (5)
 \end{aligned}$$

§ 7. Waryacje  $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1; \delta x_2, \delta y_2, \delta z_2; \delta X, \delta Y, \delta Z$  są podległe warunkom, wyrażającym okoliczność, że w przesunięciach „mechanicznych“, których te waryacje są składowemi, ma miejsce zachowanie masy każdego elementu indywidualnego:

$$dx dy dz \rho_1; \quad dx dy dz \rho_2; \quad dX dY dZ P \quad (1)$$

pierwszego i drugiego składnika w roztworze oraz ciała „czystego“, stanowiącego część drugą składową układu. Ażeby uwzględnić te warunki, wprowadzamy do całki termokinetycznego zasadniczego równania wyrazy następujące:

$$\begin{aligned}
 & \iiint_{\omega} dx dy dz (k_1 \delta \rho_1 + k_2 \delta \rho_2) \\
 & - \iiint_{\omega} dx dy dz \left\{ \frac{\partial \rho_1 k_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1 k_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1 k_1}{\partial z} \delta z_1 + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\partial \rho_2 k_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2 k_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2 k_2}{\partial z} \delta z_2 \right\} \\
 & - \iint_s ds \{ \rho_1 k_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 k_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & - \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 k_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 k_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
 & \quad + \iiint_{\Omega} dX dY dZ K \delta P
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \iiint_{\bar{\omega}} dXdYdZ \left\{ \frac{\partial PK}{\partial X} \delta X + \frac{\partial PK}{\partial Y} \delta Y + \frac{\partial PK}{\partial Z} \delta Z \right\} \\
 & - \iint_S dS PK (L\delta X + M\delta Y + N\delta Z) \\
 (2) \quad & - \iint_{\Sigma} d\Sigma PK (L\delta X + M\delta Y + N\delta Z),
 \end{aligned}$$

w których oznaczamy przez  $k_1, k_2$  i  $K$  pewne funkcyje spólrzędnych ( $x, y, z$  w dwóch pierwszych,  $X, Y, Z$  w ostatniej) i czasu; mają one pozostawać skończone i ciągłe w całym obszarze objętości  $\bar{\omega}$  i  $\Omega$ , oraz na całej rozległości ograniczających je powierzchni.

Waryacje  $Dx_1, Dy_1, Dz_1, Dx_2, Dy_2, Dz_2, DX, DY, DZ$ , które są składowemi „chemicznych“ przesunięć podczas wirtualnej przemiany, są również podległe pewnym warunkom, wyrażającym prawo zachowania masy w „chemicznych“ przemianach. Ażeby uwzględnić te warunki, wprowadzamy do całki zasadniczego termokinetycznego równania wyrazy następujące:

$$\begin{aligned}
 & \iint_s ds \{ \rho_1 c_1 (lDx_1 + mDy_1 + nDz_1) + \rho_2 c_2 (lDx_2 + mDy_2 + nDz_2) \} \\
 & + \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 c_1 (lDx_1 + mDy_1 + nDz_1) + \rho_2 c_2 (lDx_2 + mDy_2 + nDz_2) \} \\
 & + \iint_S dS PC (LDX + MDY + NDZ) \\
 (3) \quad & + \iint_{\Sigma} d\Sigma PC (LDX + MDY + NDZ),
 \end{aligned}$$

oznaczając przez  $c_1, c_2$  i  $C$  trzy funkcyje wyraźne czasu, od spólrzędnych  $x, y, z$  oraz  $X, Y, Z$  niezależne; i zastrzegamy się, iż należy uczynić: 1)  $c_1 = C$  w razie, gdy ciało „czyste“, czyli druga część składowa układu, jest identyczne z pierwszym składnikiem roztworu, więc może z niego powstawać lub weń się zamieniać; 2) iż należy uczynić  $c_2 = C$  w razie, gdy ciało czyste jest identyczne z drugim składnikiem roztworu tj. może przechodzić w ten składnik lub zeń się wytwarzać; 3) iż niema a priori związku żadnego pomiędzy  $c_1, c_2$  a  $C$ , gdy ciało czyste jest „obcą“ substancją, różną od pierwszego i od drugiego składnika roztworu (por. § 2).

§ 8. Oprócz warunków zachowania masy, składowe wirtualnych przesunięć muszą jeszcze spełniać inne warunki. Roztwór, gdziekolwiek jest, musi pozostawać jednolitym roztworem; skutkiem przesunięć, składniki „1“, „2“ nie mogą się rozdzielać, nie mogą (po dokonaniu prze-

sunieć) „odstawać“ w żadnym miejscu powierzchni  $s$  i  $\Sigma$ , które roztwór ograniczają. Stąd wynika, że wyrazy

$$l(\delta x_1 + Dx_1) + m(\delta y_1 + Dy_1) + n(\delta z_1 + Dz_1)$$

$$l(\delta x_2 + Dx_2) + m(\delta y_2 + Dy_2) + n(\delta z_2 + Dz_2)$$

muszą być równe sobie w dowolnym miejscu powierzchni  $s$  i  $\Sigma$ ; oznaczając tedy przez  $i$  pewną, wszędzie na  $s$  i na  $\Sigma$  skończoną i ciągłą funkcję współrzędnych i czasu, wprowadzamy do całki termokinetycznego równania wyraz następujący (1):

$$\iint_s ds i \{ l[(\delta x_1 + Dx_1) - (\delta x_2 + Dx_2)] + m[(\delta y_1 + Dy_1) - (\delta y_2 + Dy_2)] + n[(\delta z_1 + Dz_1) - (\delta z_2 + Dz_2)] \} + \iint_\Sigma d\Sigma i \{ l[(\delta x_1 + Dx_1) - (\delta x_2 + Dx_2)] + m[(\delta y_1 + Dy_1) - (\delta y_2 + Dy_2)] + n[(\delta z_1 + Dz_1) - (\delta z_2 + Dz_2)] \}.$$

Inny warunek, któremu składowe przesunięć obowiązane są czynić zadosyć, jest następujący. Granicę pomiędzy roztworem a ciałem t. zw. „czystym“ stanowi powierzchnia  $\Sigma$ . Uważajmy dwa punkty, na tej powierzchni leżące, z pomiędzy których jeden zarazem ma leżeć w masie roztworu, drugi w masie ciała „czystego“, przylegającego do ściany granicznej. Przypuśćmy, że przed wirtualną przemianą owe dwa punkty koincydują. Powiadamy, że w takim razie koincydują one i po dokonaniu przemiany. Możemy tego dowieść, uważając ewentualny ruch względny jednego z pomiędzy owych punktów względem drugiego, np. roztrząsając trzy tego ruchu składowe. Składowa tego ruchu, wzięta w kierunku normalnym do elementu powierzchni, musi być żadna, gdyż w przeciwnym razie skutkiem wirtualnej przemiany tworzyłoby się próżne wydrążenie wzdłuż  $\Sigma$ , między roztworem a ciałem „czystym“; czego możliwość wyłączamy. Składowe tegoż ruchu względnego, wzięte w jakichbydwóch stycznych do elementu powierzchni kierunkach, muszą również być żadne, albowiem w przeciwnym razie mielibyśmy ślizganie się roztworu i ciała „czystego“ względem siebie wzajemnie wzdłuż powierzchni  $\Sigma$ ; co również uznajemy za niemożliwe (zob. § 6). Istotnie więc punkt roztworu nie może mieć żadnego zgoła ruchu względnego względem punktu „czystego“ ciała. Ponieważ punkt roztworu mógłby mieć, wirtualnie, dwa przesunięcia, zatem, oznaczając przez  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$  i przez  $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$  pewne funkcje współrzędnych i czasu, skończone i ciągłe na rozległości powierzchni  $\Sigma$ , powinniśmy wprowadzić do równania termokinetycznego wyraz następujący:

$$\iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \alpha_1 [(\delta x_1 + Dx_1) - (\delta X + DX)] + \beta_1 [(\delta y_1 + Dy_1) - (\delta Y + DY)] + \\ + \gamma_1 [(\delta z_1 + Dz_1) - (\delta Z + DZ)] + \alpha_2 [(\delta x_2 + Dx_2) - (\delta X + DX)] + \\ + \beta_2 [(\delta y_2 + Dy_2) - (\delta Y + DY)] + \gamma_2 [(\delta z_2 + Dz_2) - (\delta Z + DZ)] \}. \quad (2)$$

Skoro wprowadzimy do równania zasadniczego wszystkie warunkowe wyrazy, wymienione w artykule niniejszym i w poprzedzającym, możemy uważać wariacje, znajdujące się w owym równaniu, za niezależne pomiędzy sobą.

§ 9. Tym sposobem z równania zasadniczego wypadają wnioski następujące. Wszędzie w objętości  $\omega$  muszą być spełnione równania:

$$(1) \quad -e_1 - \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} - \psi_1 + \tau_1 + k_1 = 0;$$

$$(2) \quad -e_2 - \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} - \psi_2 + \tau_2 + k_2 = 0;$$

oraz dwie grupy równań, z pomiędzy których pierwsze brzmią jak następuje:

$$(3^a) \quad (e_1 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} + \psi_1 - \tau_1) \frac{\partial \rho_1}{\partial x} - \frac{\partial \rho_1 k_1}{\partial x} = 0;$$

$$(4^a) \quad (e_2 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} + \psi_2 - \tau_2) \frac{\partial \rho_2}{\partial x} - \frac{\partial \rho_2 k_2}{\partial x} = 0.$$

Wszędzie w objętości  $\Omega$  muszą być spełnione równania:

$$(5) \quad -E - \frac{\partial PF}{\partial P} - \Psi + K = 0;$$

$$(6^a) \quad (E + \frac{\partial PF}{\partial P} + \Psi) \frac{\partial P}{\partial X} - \frac{\partial PK}{\partial X} = 0;$$

oraz dwa dalsze równania: (6<sup>b</sup>) i (6<sup>c</sup>), analogicznej postaci. Wszędzie na powierzchni  $s$  muszą być spełnione równania:

$$(7^a) \quad p_x' + (\rho_1 e_1 + \rho_1 f + \rho_1 \psi_1 - \rho_1 \tau_1 - \rho_1 k_1) l + i l = 0$$

$$(8^a) \quad p_x'' + (\rho_2 e_2 + \rho_2 f + \rho_2 \psi_2 - \rho_2 \tau_2 - \rho_2 k_2) l - i l = 0$$

$$(9^a) \quad p_x' + (\rho_1 e_1 + \rho_1 f + \rho_1 \psi_1 - \rho_1 \tau_1 + \rho_1 c_1) l + i l = 0$$

$$(10^a) \quad p_x'' + (\rho_2 e_2 + \rho_2 f + \rho_2 \psi_2 - \rho_2 \tau_2 + \rho_2 c_2) l - i l = 0$$

oraz ośm dalszych równań analogicznej postaci. Na powierzchni  $S$  mamy równania:

$$\Pi_x + (PE + PF + P\Psi - PK) L = 0 \quad (11^a)$$

$$\Pi_x + (PE + PF + P\Psi + PC) L = 0 \quad (12^a)$$

i cztery analogiczne. Na powierzchni  $\Sigma$  nareszcie mamy równania:

$$(\rho_1 e_1 + \rho_1 f + \rho_1 \psi_1 - \rho_1 \tau_1 - \rho_1 k_1 + i) l + \alpha_1 = 0 \quad (13^a)$$

$$(\rho_2 e_2 + \rho_2 f + \rho_2 \psi_2 - \rho_2 \tau_2 - \rho_2 k_2 - i) l + \alpha_2 = 0 \quad (14^a)$$

$$(PE + PF + P\Psi - PK) L - \alpha_1 - \alpha_2 = 0 \quad (15^a)$$

$$(\rho_1 e_1 + \rho_1 f + \rho_1 \psi_1 - \rho_1 \tau_1 + \rho_1 e_1 + i) l + \alpha_1 = 0 \quad (16^a)$$

$$(\rho_2 e_2 + \rho_2 f + \rho_2 \psi_2 - \rho_2 \tau_2 + \rho_2 e_2 - i) l + \alpha_2 = 0 \quad (17^a)$$

$$(PE + PF + P\Psi + PC) L - \alpha_1 - \alpha_2 = 0. \quad (18^a)$$

Porównawszy równania: (1) i (3), (2) i (4), nareszcie (5) i (6), otrzymujemy

$$k_1 = \text{stałej}; \quad k_2 = \text{stałej}; \quad K = \text{stałej}; \quad (19)$$

wartości tych stałych wyznaczmy w dalszym ciągu, Dalej, mnożąc równanie (1) przez  $\rho_1$ , (2) zaś przez  $\rho_2$ , różniczkując tak otrzymane związki i zestawiając z (3<sup>a</sup>) i (4<sup>a</sup>), otrzymamy:

$$\rho_1 \frac{\partial e_1}{\partial x} + \rho_1 \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} \right) + \rho_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial x} - \rho_1 \frac{\partial \tau_1}{\partial x} = 0 \quad (20^a)$$

$$\rho_2 \frac{\partial e_2}{\partial x} + \rho_2 \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} \right) + \rho_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial x} - \rho_2 \frac{\partial \tau_2}{\partial x} = 0 \quad (21^a)$$

i t. d. i t. d.; oraz z (5) i (6<sup>a</sup>) podobnie:

$$P \frac{\partial E}{\partial X} + P \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{\partial PF}{\partial P} \right) + P \frac{\partial \Psi}{\partial X} = 0. \quad (22^a)$$

W równaniach (20), (21) i (22) poznajemy <sup>1)</sup> łatwo „równania ruchu“:

$$\rho_1 \frac{du_1}{dt} + \rho_1 \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} \right) + \rho_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial x} - A \rho_2 \rho_1 (u_2 - u_1) = 0; \quad (23^a)$$

$$\rho_2 \frac{du_2}{dt} + \rho_2 \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} \right) + \rho_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial x} - A \rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2) = 0; \quad (24^a)$$

$$P \frac{dU}{dt} + P \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{\partial PF}{\partial P} \right) + P \frac{\partial \Psi}{\partial X} = 0 \quad (25^a)$$

i t. d. i t. d.; równania, dotyczące się roztworu, są uzupełnione wyrazami, które odpowiadają oporowi dyfuzji. Ztąd widzimy, że równania

<sup>1)</sup> Por. P. Duhem, Travaux et Mémoires des Facultés de Lille, Tome III, mém. Nr. 11, p. 98 (1893).

$$(26) \quad e_1 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} + \psi_1 - \tau_1 = \text{stałe};$$

$$(27) \quad e_2 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} + \psi_2 - \tau_2 = \text{stałe};$$

$$(28) \quad E + \frac{\partial PF}{\partial P} + \Psi = \text{stałe},$$

wynikające z (1), (2), (5) oraz z (19), są całkami równań ruchu.

Z równań (7) i (8), oznaczając przez  $p'$  i  $p''$  ciśnienia częściowe, których  $p'_x, p'_y, p'_z$  oraz  $p''_x, p''_y, p''_z$  są składowymi, otrzymujemy:

$$(29) \quad p' + \rho_1 e_1 + \rho_1 f + \rho_1 \psi_1 - \rho_1 \tau_1 - \rho_1 k_1 + i = 0$$

$$(30) \quad p'' + \rho_2 e_2 + \rho_2 f + \rho_2 \psi_2 - \rho_2 \tau_2 - \rho_2 k_2 - i = 0.$$

Z porównania z równaniami (1) i (2) okazuje się, że:

$$(31) \quad p' - \rho \rho_1 \frac{\partial f}{\partial \rho_1} + i = 0$$

$$(32) \quad p'' - \rho \rho_2 \frac{\partial f}{\partial \rho_2} - i = 0$$

a zatem całkowite czyli rzeczywiste ciśnienie  $p$  (§ 5) wynosi <sup>1)</sup>

$$(33) \quad p = p' + p'' = \rho \left( \rho_1 \frac{\partial f}{\partial \rho_1} + \rho_2 \frac{\partial f}{\partial \rho_2} \right).$$

Z równań (9) i (10) wynika podobnie:

$$(34) \quad p' + \rho_1 e_1 + \rho_1 f + \rho_1 \psi_1 - \rho_1 \tau_1 + \rho_1 c_1 + i = 0$$

$$(35) \quad p'' + \rho_2 e_2 + \rho_2 f + \rho_2 \psi_2 - \rho_2 \tau_2 + \rho_2 c_2 - i = 0.$$

Widzimy z równań (34) i (29), oraz (35) i (30), że

$$(36) \quad k_1 = -c_1; \quad k_2 = -c_2.$$

Podobnie wnosimy z równań (11) i (12), że całkowite ciśnienie  $\Pi$ , którego składowymi są  $\Pi_x, \Pi_y$  i  $\Pi_z$ , czyni zadosyć równaniom:

$$(37) \quad \Pi + PE + PF + P\Psi - PK = 0;$$

$$(38) \quad \Pi + PE + PF + P\Psi + PC = 0;$$

złąd, przez porównanie ze związkiem (5), wynika:

$$(39) \quad \Pi = P^2 \frac{\partial F}{\partial P}$$

<sup>1)</sup> Por. P. Duhem, Travaux et Mémoires des Facultés de Lille, Tome III, mém. Nr. 11, p. 42. (1893).

jakoteż bezpośrednio,

$$K = -C. \quad (40)$$

Powracając do równań (1), (2) i (5), widzimy z (36) i (40), że stałe w równaniach (19) oraz (26), (27) i (28) są znalezione. Otrzymujemy:

$$e_1 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} + \psi_1 - \tau_1 + c_1 = 0 \quad (41)$$

$$e_2 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} + \psi_2 - \tau_2 + c_2 = 0 \quad (42)$$

$$E + \frac{\partial PF}{\partial P} + \Psi + C = 0 \quad (43)$$

jako „całki równań ruchu“.

Ponadto, z równań (7), (8), (9), (10), (11) i (12) wnosimy, że ciśnienia  $p'$ ,  $p''$ ,  $p$  oraz  $\Pi$  są wywierane normalnie na elementy powierzchni, na które działają.

Dodając równania (13<sup>a</sup>) i (14<sup>a</sup>) do siebie odpowiednimi stronami, mamy:

$$(\rho_1 e_1 + \rho_2 e_2 + \rho f + \rho_1 \psi_1 + \rho_2 \psi_2 - \rho_1 \tau_1 - \rho_2 \tau_2 - \rho_1 k_1 - \rho_2 k_2) l + \alpha_1 + \alpha_2 = 0. \quad (44)$$

Dodając (7<sup>a</sup>) i (8<sup>a</sup>) do siebie podobnie:

$$(\rho_1 e_1 + \rho_2 e_2 + \rho f + \rho_1 \psi_1 + \rho_2 \psi_2 - \rho_1 \tau_1 - \rho_2 \tau_2 - \rho_1 k_1 - \rho_2 k_2) l + p_x' + p_x'' = 0; \quad (45)$$

zatem, gdybyśmy mogli wyznaczyć ciśnienia na powierzchni  $\Sigma$ , znaleźlibyśmy

$$p_x = p_x' + p_x'' = \alpha_1 + \alpha_2 \quad \text{i t. d.} \quad (46^a)$$

po stronie roztworu; po stronie zaś ciała „czystego“ znaleźlibyśmy:

$$\Pi_x = -(\alpha_1 + \alpha_2) \quad \text{i t. d.}, \quad (47^a)$$

jak się okazuje z porównania pomiędzy sobą równań (11) i (15). A zatem w tem samym miejscu powierzchni  $\Sigma$  i w tej samej chwili mamy stale

$$\Pi_x = -(p_x' + p_x'') \quad \text{i t. d.}, \quad (48)$$

jak się tego należało spodziewać. Równania (16), (17) i (18) prowadzą do tych samych wniosków.

§ 10. Niechaj składnik, oznaczony liczbą „1“ w roztworze, nazywa się „rozpuszczalnikiem“, ciałem zaś „rozpuszczonym“ niechaj będzie składnik „2“. Załóżmy  $C = c_1$ . Z równań (41) i (43) artykułu poprzedzającego (które, jak wiemy, są „całkami równań ruchu“) wypadnie:

$$(1) \quad E - e_1 + \frac{\partial PF}{\partial P} - \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} + \Psi - \psi_1 + \tau_1 = 0.$$

Równanie to zawiera w sobie prawa zjawisk termokinetycznych, w których czysty rozpuszczalnik znajduje się w obecności roztworu, do którego składu należy. Zamarzanie, rozcieńczenie i odparowywanie roztworów stanowią przykłady zjawisk podobnych.

Zachowując wyrazom „rozpuszczalnik“ i „ciało rozpuszczone“ znaczenie, jakie im przed chwilą nadaliśmy, uczynimy teraz  $C = c_2$ . Z równań (42) i (43) otrzymamy obecnie:

$$(2) \quad E - e_2 + \frac{\partial PF}{\partial P} - \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} + \Psi - \psi_2 + \tau_2 = 0.$$

W tem równaniu zawarte są prawa zjawisk termokinetycznych, które mogą odbywać się w razie, gdy ciało „rozpuszczone“, wzięte w stanie czystym, znajduje się w obecności roztworu, do którego składu należy.

§ 11. Spróbujmy uzupełnić teorię powyższą rozbiorem pokrewnego zagadnienia. Uważajmy jak dotychczas, roztwór, będący mieszaniną dwóch składników; będziemy je odróżniali, jak wyżej, za pomocą wskaźników „1“ i „2“. Wyobraźmy sobie, że roztwór podobny jest oddzielony przegrodą „osmotyczną“ czyli „nawpółprzepuszczalną“ od płynu „czystego“ t. j. jednorodnego, który, co do swej istoty, może być identyczny bądź z pierwszym, bądź z drugim, z pomiędzy składników roztworu. Jeśli osmotyczna przegroda przepuszcza swobodnie płyn „1“, nie przepuszcza zaś płynu „2“, tedy płyn „czysty“ jest identyczny ze składnikiem „1“; w razie przeciwnym, płyn ten jest identyczny ze składnikiem „2“ w łonie roztworu.

§ 12. Roztrząsamy teraz możliwy ruch elementów w tak określonym układzie; zasadzamy się przytem, jak zawsze, na podstawowem twierdzeniu, t. zw. termokinetycznem, o którym mówiliśmy w § 1-ym powyższym rozprawy niniejszej. Wypada nam znowu obliczyć nieskończenie małe wyrazy, znajdujące się w formule termokinetycznej zasady. Dla uproszczenia, zachowajmy wszystkim dawniejszym symbolom ich dotychczasowe znaczenie; przez  $\Sigma$  oznaczmy osmotyczną przegrodę; którą poczytywać będziemy za idealną (geometryczną) powierzchnię.

§ 13. Będziemy przypuszczali i w niniejszym przypadku, że wszędzie w układzie istnieje potencyał prędkości. Możemy wówczas przyjąć wyrażenie (7) powyższego § 3-go za wartość wirtualnej zmiany energii kinetycznej układu, jeśli znowu opuścimy wyrazy, które występują w rachunku w postaci pochodnych zupełnych względem czasu. Istotnie, w zagadnieniu obecnem jedynymi czynnikami przyczynami przesunięć są działania, które nazywaliśmy dawniej „mechanicznymi“; wielkość zatem



(7) stanowi wyraz zupełny zmiany energii kinetycznej. Zmianę energii swobodnej układu możemy obliczyć na podstawie podobnej uwagi; znajdziemy ją w sposób, wyłożony powyżej w § 4-ym, opuszczając znowu wyrazy, do których wchodzi waryacje, oznaczane przez  $D$  w ówczesnym rachunku. Formuły (2) oraz (3) § 5-go dostarczą podobnie wzorów dla pracy elementarnej, jaką wykonywają ciśnienia i siły zewnętrzne podczas zmiany wirtualnej w układzie; wielkość zaś (5) § 6-go, po odrzuceniu dwóch ostatnich w niej całek powierzchniowych, będzie stanowiła wartość ciepła dysypacyjnego w zagadnieniu obecnem, w którym uważamy płyny układu za swobodne od tarcia wewnętrznego. Warunki, wyrażające prawo zachowania masy podczas zmiany wirtualnej w układzie, uwzględnimy w sposób podobny jak przódę, wprowadzając mianowicie wyrażenie (2) § 7-go do całki, znajdującej się w formule zasady termokinetycznej; uczynimy tu wszakże zastrzeżenie następujące. Mamy kłaść  $K = k_1$  w owym wyrażeniu, jeśli płyn „czysty“ (oddzielony od roztworu przegrodą  $\Sigma$ ) jest, co do istoty swojej, identyczny ze składnikiem „1“ w łonie roztworu. Jeśli płyn ten jest identyczny, przeciwnie, ze składnikiem „2“ w łonie roztworu, mamy wówczas uczynić  $K = k_2$ . Wiemy dalej, że przesunięcia wirtualne, które wydarzają się na rozległości powierzchni  $s$  oraz  $\Sigma$ , podlegają warunkowi, orzekającemu, iż składniki roztworu nie mogą rozłączać się w tych przesunięciach; ażeby poddać waryacje owemu warunkowi, włączmy wyraz

$$\iint_s ds i \{l(\delta x_1 - \delta x_2) + m(\delta y_1 - \delta y_2) + n(\delta z_1 - \delta z_2)\} \\ + \iint_\Sigma d\Sigma i \{l(\delta x_1 - \delta x_2) + m(\delta y_1 - \delta y_2) + n(\delta z_1 - \delta z_2)\}$$

do zasadniczego termokinetycznego równania, oznaczając przez  $i$ , jak dawniej, funkcję współrzędnych i czasu, która ma być skończona i ciągła we wszystkich punktach powierzchni  $s$  oraz  $\Sigma$ .

Istnieje na koniec jeszcze jeden warunek, któremu podległe są składowe wirtualnych przesunięć, możliwe na powierzchni  $\Sigma$ , nawpół-przepuszczalnej. Przypuśćmy na chwilę dla oznaczoności, że płyn „czysty“ (który tą właśnie powierzchnią jest odgradzony od roztworu) jest, w istocie rzeczy, identyczny ze składnikiem „1“ roztworu; mamy uczynić  $K = k_1$  w tym przypadku. Na powierzchni  $\Sigma$  wybierzmy dwa punkty; w pierwszym niechaj mieści się masa elementarna płynu „czystego“, w drugim — masa elementarna składnika „1“ w łonie roztworu. Jeśli takie dwa punkty leżały, przed wirtualną zmianą układu, w tem samym miejscu przestrzeni, tedy twierdzimy, że i po zmianie schodzić się ze sobą niezbędnie powinny; twierdzenia zaś dowodzimy w drodze

podobnej do tej, jaką posłużyliśmy się wyżej w § 8-ym. A zatem, w przypadku wspomnianym, wartości składowych

$$\delta x_1, \delta y_1 \text{ oraz } \delta z_1$$

na rozległości powierzchni  $\Sigma$  są związane z wartościami składowych

$$\delta X, \delta Y \text{ oraz } \delta Z$$

na te same powierzchni, podczas gdy wartości składowych

$$\delta x_2, \delta y_2 \text{ oraz } \delta z_2$$

pozostają na niej swobodne, przynajmniej pod względem warunku, o którym obecnie jest mowa. W przypadku przeciwnym, w którym mamy uczynić  $K = k_2$ , będziemy mieli, przeciwnie,  $\delta x_1, \delta y_1$  oraz  $\delta z_1$  swobodne od warunku, natomiast  $\delta x_2, \delta y_2$  i  $\delta z_2$  związane z  $\delta X, \delta Y, \delta Z$  na powierzchni  $\Sigma$ . Możemy uwzględnić jednocześnie obadwa przypadki, jeśli wprowadzimy wyraz

$$\iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \alpha_1 \delta x_1 + \beta_1 \delta y_1 + \gamma_1 \delta z_1 + \alpha_2 \delta x_2 + \beta_2 \delta y_2 + \gamma_2 \delta z_2 \\ - (A\delta X + B\delta Y + \Gamma\delta Z) \}$$

do równania zasadniczego i umówimy się przytem uważać  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, A, B, \Gamma$  za funkcje (na powierzchni  $\Sigma$  skończone i ciągłe) współrzędnych i czasu, które, w razie, gdy jest  $K = k_1$ , mają czynić zadosyć równaniom

$$A = \alpha_1; \quad B = \beta_1; \quad \Gamma = \gamma_1;$$

w razie zaś, gdy  $K = k_2$ , mają spełniać warunki

$$A = \alpha_2; \quad B = \beta_2; \quad \Gamma = \gamma_2.$$

§ 14. Zasada termokinetyczna przybiera więc postać następującą w zagadnieniu obecnem:

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \left\{ - \iiint_{\omega} dx dy dz (e_1 \delta \rho_1 + e_2 \delta \rho_2) \right. \\ \left. + \iiint_{\omega} dx dy dz \left\{ e_1 \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \delta z_1 \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + e_2 \left( \frac{\partial \rho_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \right\} \right. \\ \left. + \int_s ds \{ \rho_1 e_1 (l\delta x_1 + m\delta y_1 + n\delta z_1) + \rho_2 e_2 (l\delta x_2 + m\delta y_2 + n\delta z_2) \} \right. \\ \left. + \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 e_1 (l\delta x_1 + m\delta y_1 + n\delta z_1) + \rho_2 e_2 (l\delta x_2 + m\delta y_2 + n\delta z_2) \} \right.$$

$$\begin{aligned}
& - \iiint_{\Omega} dX dY dZ E \delta P \\
& + \iiint_{\Omega} dX dY dZ E \left( \frac{\partial P}{\partial X} \delta X + \frac{\partial P}{\partial Y} \delta Y + \frac{\partial P}{\partial Z} \delta Z \right) \\
& \quad + \iint_S dS PE (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
& \quad + \iint_{\Sigma} d\Sigma PE (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
& \quad - \iiint_{\omega} dx dy dz \left( \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} \delta \rho_1 + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} \delta \rho_2 \right) \\
& + \iiint_{\omega} dx dy dz \left\{ \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \delta z_1 \right) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} \left( \frac{\partial \rho_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \right\} \\
& + \iint_s ds \{ \rho_1 f (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 f (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
& + \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \rho_1 f (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 f (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
& \quad - \iiint_{\Omega} dX dY dZ \frac{\partial PF}{\partial P} \delta P \\
& + \iiint_{\Omega} dX dY dZ \frac{\partial PF}{\partial P} \left( \frac{\partial P}{\partial X} \delta X + \frac{\partial P}{\partial Y} \delta Y + \frac{\partial P}{\partial Z} \delta Z \right) \\
& \quad + \iint_S dS PF (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
& \quad + \iint_{\Sigma} d\Sigma PF (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
& \quad + \iint_s ds (p_x' \delta x_1 + p_y' \delta y_1 + p_z' \delta z_1) \\
& \quad + \iint_s ds (p_x'' \delta x_2 + p_y'' \delta y_2 + p_z'' \delta z_2) \\
& \quad + \iint_S dS (\Pi_x \delta X + \Pi_y \delta Y + \Pi_z \delta Z) \\
& \quad - \iiint_{\omega} dx dy dz (\psi_1 \delta \rho_1 + \psi_2 \delta \rho_2) \\
& + \iiint_{\omega} dx dy dz \left\{ \psi_1 \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \delta z_1 \right) + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \psi_2 \left( \frac{\partial \rho_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \Big\} \\
& + \iint_s ds \{ \rho_1 \psi_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 \psi_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
& + \iint_\Sigma d\Sigma \{ \rho_1 \psi_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 \psi_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
& \quad - \iiint_\Omega dX dY dZ \Psi \delta P \\
& + \iiint_\Omega dX dY dZ \Psi \left( \frac{\partial P}{\partial X} \delta X + \frac{\partial P}{\partial Y} \delta Y + \frac{\partial P}{\partial Z} \delta Z \right) \\
& \quad + \iint_s dS P \Psi (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
& \quad + \iint_\Sigma d\Sigma P \Psi (L \delta X + M \delta Y + N \delta Z) \\
& \quad + \iiint_\omega dx dy dz (\tau_1 \delta \rho_1 + \tau_2 \delta \rho_2) \\
& - \iiint_\omega dx dy dz \left\{ \tau_1 \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial z} \delta z_1 \right) + \right. \\
& \quad \left. + \tau_2 \left( \frac{\partial \rho_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \right\} \\
& - \iint_s ds \{ \rho_1 \tau_1 (l \delta x_1 + m \delta x_1 + n \delta z_1) + \rho_2 \tau_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
& - \iint_\Sigma d\Sigma \{ \rho_1 \tau_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 \tau_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
& \quad + \iiint_\omega dx dy dz (k_1 \delta \rho_1 + k_2 \delta \rho_2) \\
& - \iiint_\omega dx dy dz \left( \frac{\partial \rho_1 k_1}{\partial x} \delta x_1 + \frac{\partial \rho_1 k_1}{\partial y} \delta y_1 + \frac{\partial \rho_1 k_1}{\partial z} \delta z_1 + \right. \\
& \quad \left. + \frac{\partial \rho_2 k_2}{\partial x} \delta x_2 + \frac{\partial \rho_2 k_2}{\partial y} \delta y_2 + \frac{\partial \rho_2 k_2}{\partial z} \delta z_2 \right) \\
& - \iint_s ds \{ \rho_1 k_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 k_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
& - \iint_\Sigma d\Sigma \{ \rho_1 k_1 (l \delta x_1 + m \delta y_1 + n \delta z_1) + \rho_2 k_2 (l \delta x_2 + m \delta y_2 + n \delta z_2) \} \\
& \quad + \iiint_\Omega dX dY dZ K \delta P \\
& - \iiint_\Omega dX dY dZ \left( \frac{\partial PK}{\partial X} \delta X + \frac{\partial PK}{\partial Y} \delta Y + \frac{\partial PK}{\partial Z} \delta Z \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \iint_S dS PK (L\delta X + M\delta Y + N\delta Z) \\
& - \iint_{\Sigma} d\Sigma PK (L\delta X + M\delta Y + N\delta Z) \\
& + \iint_s ds i \{ l(\delta x_1 - \delta x_2) + m(\delta y_1 - \delta y_2) + n(\delta z_1 - \delta z_2) \} \\
& + \iint_{\Sigma} d\Sigma i \{ l(\delta x_1 - \delta x_2) + m(\delta y_1 - \delta y_2) + n(\delta z_1 - \delta z_2) \} \\
& + \iint_{\Sigma} d\Sigma \{ \alpha_1 \delta x_1 + \beta_1 \delta y_1 + \gamma_1 \delta z_1 + \alpha_2 \delta x_2 + \beta_2 \delta y_2 + \gamma_2 \delta z_2 \\
& \quad - (A\delta X + B\delta Y + \Gamma\delta Z) \} = 0.
\end{aligned}$$

§ 15. Równanie powyższe jest spełnione bez względu na wartości waryacyj i składowych wirtualnych przesunięć, jakie w niem się znajdują; zatem widoczną jest rzeczą, że pociąga za sobą wnioski następujące. Wszędzie w objętości  $\tilde{\omega}$  (zajmowanej przez roztwór) muszą być spełnione równania: (1) i (2) § 9-go oraz dwie grupy równań, z pomiędzy których pierwszemi są: (3<sup>a</sup>) i (4<sup>a</sup>) w tymże artykule. Wszędzie w objętości  $\Omega$ , zajmowanej przez płyn „czysty“, obowiązują równania: (5), oraz trzy równania kształtu (6<sup>a</sup>), w § 9-ym. Do każdego punktu powierzchni  $s$  stosują się równania (7<sup>a</sup>), (8<sup>a</sup>) z § 9-go, oraz cztery analogiczne równania. W każdym punkcie powierzchni  $S$  mamy równania typu (11<sup>a</sup>), w tymże artykule. Nareszcie, w każdym punkcie wewnętrznej powierzchni  $\Sigma$  istnieją związki

$$(\rho_1 e_1 + \rho_1 f + \rho_1 \psi_1 - \rho_1 \tau_1 - \rho_1 k_1 + i) l + \alpha_1 = 0 \quad (1^a)$$

$$(\rho_2 e_2 + \rho_2 f + \rho_2 \psi_2 - \rho_2 \tau_2 - \rho_2 k_2 - i) l + \alpha_2 = 0 \quad (2^a)$$

$$(PE + PF + PV - PK) L - A = 0 \quad (3^a)$$

i dalsze, analogicznej postaci.

Z równań otrzymanych wyprowadzamy bez trudności równania ruchu osmotycznego trzech płynów, stanowiących uważany układ. Równania te są kształtu, przytoczonego pod (23<sup>a</sup>), (24<sup>a</sup>) i (25<sup>a</sup>) w § 9-ym powyżej. Równania (1), (2) i (5) tego artykułu prowadzą bezpośrednio do wzorów, znalezionych wyżej w § 10-ym; do wzoru (1), § 10, mianowicie, w założeniu, iż  $K = k_1$ ; do wzoru (2) tamże, w przypadku przeciwnym, w którym  $K = k_2$  (Por. powyżej § 13).

Uważajmy ciśnienia  $p'$  i  $p''$ , których składowemi są:  $p_x'$  i t. d. oraz  $p_x''$  i t. d. Wartości ich w każdym miejscu powierzchni  $s$  są dane przez (znalezione obecnie) równania (7<sup>a</sup>), (8<sup>a</sup>) § 9-go. Wartość ciśnienia  $\Pi$  w każdym miejscu powierzchni  $S$  jest dana podobnie przez równa-

nia (11<sup>a</sup>), stosujące się również do obecnego zadania. Wyobraźmy sobie ciśnienia te przedłużone w głąb objętości  $\tilde{\omega}$  i  $\Omega$ , aż do powierzchni wewnętrznej  $\Sigma$ , na zasadzie tych samych równań; z równań (1<sup>a</sup>), (2<sup>a</sup>), (3<sup>a</sup>) niniejszego artykułu wypada, w każdym miejscu tej powierzchni  $\Sigma$ ,

$$p_x' - \alpha_1 = 0; \quad p_x'' - \alpha_2 = 0; \quad \Pi_x + A = 0$$

$$p_y' - \beta_1 = 0; \quad p_y'' - \beta_2 = 0; \quad \Pi_y + B = 0$$

$$p_z' - \gamma_1 = 0; \quad p_z'' - \gamma_2 = 0; \quad \Pi_z + \Gamma = 0.$$

Przypomnijmy sobie teraz umowę, tyczącą się wielkości A, B oraz  $\Gamma$ , jaką przyjęliśmy w § 13-ym; dostrzeżemy, że ostatnio znalezione równania wyrażają twierdzenie następujące. Jeżeli osmotyczna przegroda  $\Sigma$  przepuszcza swobodnie płyn „1<sup>a</sup>“, powstrzymuje zaś zupełnie płyn „2<sup>a</sup>“; innemislowy, jeżeli płyn „czysty“, zajmujący objętość  $\Omega$ , jest, w istocie rzeczy, identyczny ze składnikiem „1<sup>a</sup>“ w łonie roztworu, wówczas

$$p_x' = -\Pi_x; \quad p_y' = -\Pi_y; \quad p_z' = -\Pi_z$$

a zatem:

$$p' = \Pi.$$

Ciśnienie osmotyczne wynosi w tym przypadku, według określenia van't Hoffowskiego tego pojęcia, co następuje:

$$p - \Pi = p' + p'' - \Pi = p''.$$

Przypuśćmy, przeciwnie, że przegroda osmotyczna przepuszcza płyn „2<sup>a</sup>“, powstrzymuje zaś płyn „1<sup>a</sup>“; w tym razie wypełniający objętość  $\Omega$  płyn „czysty“ jest w istocie zgodny ze składnikiem „2<sup>a</sup>“ w łonie roztworu. Mamy wówczas  $K = k_2$ , zatem

$$p_x'' = -\Pi_x; \quad p_y'' = -\Pi_y; \quad p_z'' = -\Pi_z,$$

z kąd wynika

$$p'' = \Pi.$$

Ciśnienie osmotyczne wynosi w tym razie:

$$p - \Pi = p' + p'' - \Pi = p'.$$

Z punktu widzenia teoretycznego wypada więc odróżniać dwa ciśnienia osmotyczne dla każdego roztworu. Nie byłoby zresztą rzeczą niepodobną urzeczywistnić doświadczalnie warunki, w których obadwa ciśnienia osmotyczne niektórych roztworów (np. mieszanin alkoholu i wody) mogłyby wystąpić konkretnie i, przybliżenie przynajmniej, zostać zmierzone.

§ 16. Twierdzenie, udowodnione w artykule poprzednim, nadaje

znaczenie fizyczne ciśnieniom  $p'$  i  $p''$ , któremi posługiwaliśmy się w analizie dawniejszej. Sądzimy, że dostarcza ono zarazem, do pewnego stopnia, termodynamicznego uzasadnienia owej słynnej molekularnej teorii ciśnienia osmotycznego, jaką zawdzięczamy p. van't Hoffowi <sup>1)</sup>. Uczony ten, uogólniając Daltonowskie pojęcie ciśnień „częściowych“ (czyli, według szczęśliwej terminologii <sup>2)</sup> K. Neumanna „wirtualnych“) w mieszaninie gazowej, rozciąga je niejako do wszelkich wogóle mieszanin, zatem do roztworów; ciśnienie więc osmotyczne, widoczne, gdy roztwór znajduje się wobec czystego swego rozpuszczalnika, przypisuje częściowemu ciśnieniu, wywieranemu w roztworze przez ciało rozpuszczone, którego nie przepuszcza przegroda osmotyczna. Podobne poglądy na istotę ciśnienia osmotycznego zgadzają się z wynikami wyłożonego wyżej rozumowania. Zwracamy jednakowoż uwagę na dwa zastrzeżenia, które, zdaniem naszym, należy tu uczynić. Przedewszystkiem, ciśnienia  $p'$  i  $p''$  są, same przez się, zgoła nam niedostępne, przynajmniej, dopóki składniki roztworu nie mogą rozłączać się w wirtualnej zmianie układu; to też równania (31) i (32) w § 9-ym zawierają wyraz  $i$ , nieoznaczony. Powtóre, należy pamiętać, że równanie  $p' = \Pi$  (w powyższym pierwszym przypadku) lub  $p'' = \Pi$  (w przypadku powyższym drugim) nie może mieć nie wspólnego z warunkami osmotycznej równowagi, co już ztąd widzimy, że stosuje się ono zarówno do przypadku ruchu jak do przypadku równowagi. Równanie to wyraża raczej zastosowanie znanej z Dynamiki zasady (trzeciego prawa Newtona) do obecnego zadania. Ażeby otrzymać warunek równowagi, należy powrócić do równań (1) lub (2), § 10. (które znaleźliśmy również i w zagadnieniu obecnem), kładąc tam:

$$E = 0; \quad e_1 = 0 \quad \text{lub} \quad e_2 = 0; \quad \tau_1 = 0 \quad \text{lub} \quad \tau_2 = 0.$$

Wyrazy  $\partial \rho f / \partial \rho_1$ ,  $\partial \rho f / \partial \rho_2$  są, jak wiadomo, funkcyjami potencjalnemi termodynamicznemi składników w roztworze <sup>3)</sup>, wyraz zaś  $\partial PF / \partial P$  jest podobnie funkcyją potencjalną termodynamiczną płynu „czystego“.

§ 17. Oznaczmy przez  $g_1$ , przez  $g_2$  i przez  $G$  owe funkcyje potencjalne termodynamiczne, o których wspomnieliśmy przed chwilą:

$$\frac{\partial \rho f}{\partial \rho_1} = g_1; \quad \frac{\partial \rho f}{\partial \rho_2} = g_2; \quad \frac{\partial PF}{\partial P} = G.$$

<sup>1)</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, tom I, str. 483, 1887; tom V, str. 175, 1890.

<sup>2)</sup> Berichte d. kgl. Sächs. Gesellschaft d. Wiss., math. phys. Classe, v. 2 März 1891.

<sup>3)</sup> Travaux et Mémoires des Facultés de Lille, T. III, mém. N. 11. 1893.

Zauważyliśmy już (w rozprawie „o wpływie ruchu na zmiany stanu skupienia“<sup>1)</sup>), że pochodne  $\partial p/\partial x$ ,  $\partial p/\partial y$ ,  $\partial p/\partial z$ , znajdujące się w równaniach ruchu płynu jednorodnego, mogą przybrać kształt:  $\rho \partial g/\partial x$ ,  $\rho \partial g/\partial y$ ,  $\rho \partial g/\partial z$ . [W oznaczeniach rozprawy pniejszej powiedzielibyśmy, że  $\partial \Pi/\partial X$  i t. d. mogą przybrać kształt:  $P \partial G/\partial X$  i t. d.] Uwaga ta staje się szczególnie ważną w przypadku mieszaniny płynnej, czyli roztworu. Istotnie, jak wiemy z § 9-go, w równaniach ruchu składników w tym razie znajdują się odpowiednie wyrazy, które mają kształt:  $\rho_1 \partial g_1/\partial x$ ,  $\rho_1 \partial g_1/\partial y$ ,  $\rho_1 \partial g_1/\partial z$ ,  $\rho_2 \partial g_2/\partial x$ ,  $\rho_2 \partial g_2/\partial y$ ,  $\rho_2 \partial g_2/\partial z$ . A zatem widzimy, że mamy w tym razie wyrazy, stanowiące uogólnienie kształtu  $\rho \partial g/\partial x$ ,  $\rho \partial g/\partial y$ ,  $\rho \partial g/\partial z$  (jaki mieliśmy dla płynu jednorodnego); gdy tymczasem wyrazy, które stanowiłyby uogólnienie kształtu  $\partial p/\partial x$ ,  $\partial p/\partial y$ ,  $\partial p/\partial z$ , nie istnieją w tym razie<sup>2)</sup>. Tedy pierwotną i, jeśli wolno powiedzieć, bardziej zasadniczą postać tych wyrazów w równaniach ruchu płynów stanowią wzory, utworzone przy pomocy funkcij potencjalnych termodynamicznych  $g$ . Wydaje nam się, że ta okoliczność zasługuje w najwyższym stopniu na uwagę.

<sup>1)</sup> Rozprawy W. M. P. Akademii Umiejętności, T. XXXV, str. 231—232.

<sup>2)</sup> Jeżeli płyny, składające mieszaninę, są doskonałemi gazami, wówczas wyrazy  $\rho_1 \partial g_1/\partial x$  i t. d. wynoszą:  $\partial \pi_1/\partial x$  i t. d., gdzie  $\pi_1, \dots$  oznaczają częściowe (wirtualne) ciśnienia gazów zmieszanych. Por. *Duhem*, *Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, tom III, mém. Nr. 11., p. 101. 1893. Tym sposobem równania ruchu przybierają wówczas postać, podaną przez Maxwella i Stefana.

