O potencyjałach termodynamicznych

przez

Władysława Natansona.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. w d. 3 kwietnia 1892 r.; ref. członek Witkowski.

1. Będziemy uważali w pracy niniejszej dowolny układ materyjalny A, który ulega oddziaływaniu termodynamicznemu innych ciał materyjalnych c', c'', ... stanowiących jego otoczenie. Nie czyniąc żadnych zastrzeżeń co do temperatury układu A, lub co do temperatur jego rozmaitych części, założymy, przeciwnie, co do ciał c', c'', ..., iż temperatura w każdem z nich jest jednostajna; oznaczymy przez t', t'', ... temperatury bezwzględne tych ciał. Przypuścimy dalej, że stan układu A i ciał c', c'', ... zależy od wartości zmiennych niezależnych p_1, p_2, ... p_m (ogólnie p_j) czyli parametrów; lecz nie rozstrzygamy, czy temperatury t', t'', ... należą do liczby zmiennych niezależnych p_j, czy też zostały obrane za funkcyje tych zmiennych.

Przypuśćmy, że w nieskończenie małej (odwracalnej lub nieodwracalnej) przemianie termodynamicznej układ wykonywa na zewnątrz pracę elementarną

$$\delta W = \sum_{i=1}^{i=n} P_i \, \delta q_i \,, \tag{1}$$

gdzie przez q_i oznaczono wielkości, których zmienność jest połączona z wykonywaniem pracy, a P_i, określone mocą samego założenia, są spółczynnikami dynamicznemi układu, lub „siłami“ termodynamicznemi

www.rcin.org.pl

w znaczeniu uogólnionem. Spółczynniki P_i oraz zmienne q_i są w ogóle funkcyjami parametrów p_j. Jakkolwiek zatem moglibyśmy zawsze wyrazić pracę elementarną w kształcie

$$(2) \qquad \delta W = \sum_{j=1}^{j=m} Q_j \, \delta p_j, \quad \text{gdzie } Q_j = \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j},$$

odróżnienie przecież zmiennych q_i od zmiennych niezależnych p_j będzie nam użyteczne.

W nieskończenie małej przemianie, przy której układ wykonywa na zewnątrz pracę δW, pobiera on z zewnątrz pewną ilość ciepła, którą oznaczamy przez

$$(3) \qquad \delta Q = \sum_{i=1}^{i=n} R_i \, \delta q_i,$$

mierząc ją jednostkami pracy. Założeniem tem określamy spółczynniki cieplne układu $R_1, R_2, \ldots . R_n$. Pojęcie spółczynnika cieplnego jest uogólnieniem pojęć „ciepła właściwego“ oraz „ciepła utajonego“.

2. Przypuśćmy, że układ A podczas pewnej nieskończenie małej przemiany pobiera ciepło tylko z jednego źródła, n. p. z ciała c, o temperaturze t. Nazwiemy taką przemianę — nieskończenie małą monotermiczną przemianą. Podobnież nazwiemy zjawisko skończone zjawiskiem monotermicznem, jeśli w całkowitym jego przebiegu układ, ulegający zjawisku, pobiera ciepło z jednego tylko źródła, o temperaturze zawsze jednakowej. Pojęcie skończonego zjawiska monotermicznego jest oczywiście pewnem uogólnieniem pojęcia zwykłego zjawiska izotermicznego.

W powyższych założeniach i oznaczeniach wyrażamy zasadę, którą odkrył Carnot a uogólnił Clausius, w sposób następujący. Każde możliwe zjawisko kołowe, składające się z nieskończenie małych zjawisk monotermicznych, czyni zadosyć warunkowi:

$$(4) \qquad \int \frac{\delta Q}{t} \leq 0, \quad \text{gdy jest nieodwracalne, lub}$$

$$(5) \qquad \int \frac{\delta Q}{t} = 0, \quad \text{gdy jest odwracalne.}$$

Całkowanie w obu wzorach rozciąga się do całego obiegu kołowego. Ztąd wynika, iż każde możliwe zjawisko niekołowe, składające się z nieskończenie małych zjawisk monotermicznych, czyni zadosyć następującym warunkom:

www.rcin.org.pl

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{t} - (S_B - S_A) \leqq 0, \text{ gdy jest nieodwracalne; lub} \tag{6}$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{t} - (S_B - S_A) = 0, \text{ gdy jest odwracalne,} \tag{7}$$

jeśli prowadzi ono układ od określonego stanu (A) do określonego stanu (B), jeśli S_A i S_B oznaczają wartości entropii układu w stanach (A) i (B) i jeśli nareszcie istnieje jedna przynajmniej droga odwracalna, na której można układ ze stanu (B) odprowadzić powrotnie do stanu (A).

Ztąd dalej wynika, dla zjawisk skończonych monotermicznych, następująca postać szczególna zasady Carnota-Clausiusa. Każde możliwe zjawisko kołowe monotermiczne czyni zadosyć warunkowi

$$\int \delta Q \leqq 0, \text{ gdy jest nieodwracalne; lub} \tag{8}$$

$$\int \delta Q = 0, \text{ gdy jest odwracalne;} \tag{9}$$

każde zaś możliwe zjawisko monotermiczne, prowadzące układ od stanu (A) do stanu (B), czyni zadosyć warunkowi (w razie istnienia drogi powrotnej odwracalnej)

$$\int_A^B \delta Q - t\,(S_B - S_A) \leqq 0, \text{ gdy jest nieodwracalne; lub} \tag{10}$$

$$\int_A^B \delta Q - t\,(S_B - S_A) = 0, \text{ gdy jest odwracalne.} \tag{11}$$

Twierdzenia te stosowano zazwyczaj wyłącznie do zjawisk izotermicznych.

Nareszcie, dla przemian nieskończenie małych monotermicznych otrzymujemy, jako warunek możliwości przemiany:

$$\delta Q - t\,\delta S \leqq 0, \text{ gdy jest nieodwracalna; lub} \tag{12}$$

$$\delta Q - t\,\delta S = 0, \text{ gdy jest odwracalna.} \tag{13}$$

Przytem przemiana przeciwna odwracalna winna być możliwa.

Jeśli dwie nieskończenie małe przemiany monotermiczne, jedna odwracalna, druga zaś nieodwracalna, zaczynają się od stanów układu dokładnie jednakowych i kończą się na stanach podobnież jednakowych, wówczas przyrosty entropii δS, które w nich nastąpią, są jednakowe; możemy przeto wówczas powiedzieć, łącząc równanie (13) z nierównością (12): w przemianie monotermicznej nieodwracalnej układ pochłania

www.rcin.org.pl

mniej ciepła (lub tyleż), niż w przemianie odwracalnej, prowadzącej od tegoż stanu początkowego do tegoż końcowego, jeśli w ogóle w przemianach tych ciepło przez układ jest pochłaniane. Jeśli, przeciwnie, w przemianach tych ciepło przez układ jest wydzielane, wówczas w przemianie monotermicznej nieodwracalnej układ wydziela więcej ciepła (lub tyleż), niż w przemianie odwracalnej, która jej odpowiada.

Oznaczmy przez U energiję wewnętrzną układu. Mamy zawsze

$$\delta Q = \delta U + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \delta q_i \tag{14}$$

bez względu na to, czy przemiana jest odwracalna, czy nieodwracalna (jeśli tylko nie jest połączona z wytwarzaniem lub zużywaniem energii kinetycznej molarnej). Mamy zatem, zamiast warunków (12) i (13), następujące

$$\delta U - t\,\delta S + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \delta q_i \leqq 0, \text{ dla przemiany nieodwracalnej;} \tag{15}$$

$$\delta U - t\,\delta S + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \delta q_i = 0, \text{ dla przemiany odwracalnej.} \tag{16}$$

W dwóch nieskończenie małych monotermicznych przemianach, zaczynających się od stanów układu jednakowych i kończących się na stanach jednakowych, przyrosty energii δU są podobnież jednakowe, jak przyrosty entropii; przypuszczając zatem, że, z pomiędzy owych dwu przemian, jedna jest nieodwracalna, druga zaś odwracalna, i łącząc równanie (16) z nierównością (15), możemy powiedzieć: w przemianie monotermicznej nieodwracalnej układ wykonywa mniej pracy (lub tyleż), niż w odpowiadającej jej przemianie odwracalnej, jeśli w ogóle w przemianach tych praca przez układ jest wykonywana. Jeśli, przeciwnie, w przemianach tych praca wykonywana jest na układzie, wówczas w przemianie monotermicznej nieodwracalnej układ zużywa więcej pracy (lub tyleż), niż w przemianie odwracalnej, która jej odpowiada.

3. Przypuśćmy teraz, że w pewnej nieskończenie małej przemianie warunek monotermiczności nie jest zachowany: przemiana odbywa się politermicznie, t. j. układ pobiera spółcześnie ciepło od kilku źródeł c', c'', ... o różnych temperaturach t', t'', ... Dzielimy wówczas układ na części takie, ażeby każda z pomiędzy nich ulegała przemianie monotermicznej; jeśli to jest możliwe, sprowadzamy zadanie do poprzedniego przypadku. Niechaj jedna z tych części pobiera od źródła $c^{(\varepsilon)}$,

www.rcin.org.pl

o temperaturze $t^{(\varepsilon)}$, ilość ciepła $\delta Q^{(\varepsilon)}$ w nieskończenie małej przemianie; niechaj entropija jej wynosi $S^{(\varepsilon)}$; będziemy mieli, dla tej części,

$$\delta Q^{(\varepsilon)} - t^{(\varepsilon)}\,\delta S^{(\varepsilon)} \leq 0\text{, dla przemiany nieodwracalnej; lub} \tag{17}$$

$$\delta Q^{(\varepsilon)} - t^{(\varepsilon)}\,\delta S^{(\varepsilon)} = 0\text{, dla przemiany odwracalnej.} \tag{18}$$

Ztąd otrzymamy dla całego układu

$$\delta Q - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)}\,\delta S^{(\varepsilon)} \leq 0\text{, dla przemiany nieodwracalnej, lub} \tag{19}$$

$$\delta Q - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)}\,\delta S^{(\varepsilon)} = 0\text{, dla przemiany odwracalnej.} \tag{20}$$

Przy wyliczaniu [z równania (20)] największej ilości pracy, jaką uzyskać można w określonej przemianie (a mianowicie na drodze odwracalnej), możemy wprowadzić temperaturę t_0, określoną jak następuje:

$$\sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)}\,\delta S^{(\varepsilon)} = t_0 \sum_{\varepsilon} \delta S^{(\varepsilon)} \tag{21}$$

i przypuszczać, że układ uważany nie pobiera nigdy ciepła od ciał c', c'', . . . $c^{(\varepsilon)}$ . . . bezpośrednio, ani też nie oddaje im go nigdy bezpośrednio, lecz raczej, iż pobiera (lub oddaje) ciepło z jednego (lub do jednego) tylko ciała c_0, o temperaturze t_0; ciało zaś c_0 odbiera lub oddaje ciepło ciałom $c^{(\varepsilon)}$ za pomocą maszyn termodynamicznych odwracalnych. Tą drogą poszedł najpierwszy Sir W. Thomson a za nim p. Tait w zadaniu o „ruchliwości termodynamicznej“, następnie zaś p. Gouy w analogicznem lecz ogólniejszem zadaniu o „energii pożytecznej“.

4. Zamiast nierówności (19) i równania (20) możemy napisać, podobnie jak poprzednio,

$$\delta U - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)}\,\delta S^{(\varepsilon)} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i\,\delta q_i \leq 0\text{, dla przemiany nieodwracalnej; lub} \tag{22}$$

$$\delta U - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)}\,\delta S^{(\varepsilon)} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i\,\delta q_i = 0\text{, dla przemiany odwracalnej;} \tag{23}$$

U oznacza tu, jak w przypadku poprzednim, energiję wewnętrzną całego układu. Gdy jednak zmiennemi niezależnemi są, jak założyliśmy, parametry p_j, przeto mamy ogólnie

$$\sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial U}{\partial p_j}\,\delta p_j - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_j}\,\delta p_j + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial q_i}{\partial p_j}\,\delta p_j \leq 0 \tag{24}$$

dla przemiany nieodwracalnej; dla przemiany odwracalnej taż sama suma winna równać się zeru. Oznaczmy dla zwięzłości sumę tę przez $\delta\Pi$.

www.rcin.org.pl

Możemy nadać, o czem łatwo jest się przekonać, cztery kształty sumie $\delta\Pi$. Kształty te są następujące:

$$(25)\quad \delta\Pi = \sum_{j=1}^{j=m} \left\{ \frac{\partial(U - \Sigma\, t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)})}{\partial p_j} + \sum_{\varepsilon} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j .$$

$$(26)\quad \delta\Pi = \sum_{i=1}^{j=m} \left\{ \frac{\partial(U - \Sigma\, t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} + \Sigma\, P_i q_i)}{\partial p_j} + \sum_{\varepsilon} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j .$$

$$(27)\quad \delta\Pi = \sum_{j=1}^{j=m} \left\{ \frac{\partial U}{\partial p_j} - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j .$$

$$(28)\quad \delta\Pi = \sum_{j=1}^{j=m} \left\{ \frac{\partial(U + \Sigma\, P_i q_i)}{\partial p_j} - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j .$$

Dla uproszczenia opuściliśmy znaki przy sumach w pierwszych wyrazach powyższych nawiasów; powtarzamy przeto, że: sumowanie względem (ε) dotyczy wszystkich części, z których układ się składa; sumowanie względem i dotyczy wszystkich zmiennych, których zmienność połączona jest z wykonywaniem pracy; sumowanie względem j dotyczy wszystkich zmiennych, uznawanych za niezależne.

W takich zatem czterech kształtach przedstawić można zasadnicze prawo termodynamiki:

(29) $\delta\Pi \leq 0$ dla przemiany nieodwracalnej;

(30) $\delta\Pi = 0$ dla przemiany odwracalnej.

5. Zmiany nieskończenie małe parametrów δp_j uważaliśmy dotychczas za zupełnie dowolne. Poddajmy je teraz warunkowi, ażeby było zawsze

$$(31)\quad \begin{cases} \displaystyle\sum_{j=1}^{j=m} \left\{ \sum_{\varepsilon} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j = 0; \text{ czyli} \\ \displaystyle\sum_{\varepsilon} S^{(\varepsilon)} \sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} \delta p_j + \sum_{j=1}^{j=m} \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \delta p_j = 0; \end{cases}$$

dla takich zmian δp_j napiszemy warunki (29) i (30) w następującej postaci szczególnej:

(32) $\delta(U - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)}) \leq 0$ dla przemiany nieodwracalnej;

(33) $\delta(U - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)}) = 0$ dla przemiany odwracalnej.

www.rcin.org.pl

Każda zatem przemiana, czyniąca zadosyć związkowi (31), powinna, ażeby być możliwą, łączyć się ze zmniejszaniem się (lub stałością) funkcyi termodynamicznej $U - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)}$. Przypuśćmy zatem, że funkcyja ta przybrała, dla pewnego stanu układu i otoczenia, wartość najmniejszą ze wszystkich, jakie mieć może przy zachowaniu warunku (31); w tym stanie wówczas (w założeniu, że warunek nie może być zerwany) żadne zjawisko nie będzie możliwe, prócz tych, które nie zmieniają wartości wymienionej funkcyi. Jeśli nadto przypuścimy, że zjawiska odwracalne są granicą zjawisk nieodwracalnych (w tem znaczeniu, iż w warunku możliwości zjawiska nieodwracalnego, jak (32) n. p., i we wszystkich nierównościach poprzednich znak $\leqq$ należy zastąpić przez $<$), otrzymamy twierdzenie, że równowaga termodynamiczna musi zachodzić (w razie, gdy warunek (31) nie może być zerwany) wówczas, gdy funkcyja termodynamiczna $U - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)}$ jest najmniejszością (najmniejszością względną, związaną nałożonym warunkiem).

Najprostszym przypadkiem, w którym warunek (31) jest spełniony, jest ten, w którym zmiany δp_j czynią zadosyć warunkom:

$$\sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} \delta p_j = 0 \quad \text{t. j. } \delta t^{(\varepsilon)} = 0 \text{ dla wszelkiego } (\varepsilon); \text{ oraz} \tag{34}$$

$$\sum_{j=1}^{j=m} \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \delta p_j = 0 \quad \text{t. j. } \sum_{i=1}^{i=n} P_i \delta q_i = 0. \tag{35}$$

Wówczas zatem parametry p_j zmieniają się tak, że nie zmienia się żadna z temperatur $t^{(\varepsilon)}$, i że praca nie jest wykonywana. Ten ostatni warunek jest n. p. spełniony, gdy nie zmienia się, skutkiem zmian w parametrach p_j, żadna z pomiędzy zmiennych q_i, dla której odpowiedni spółczynnik dynamiczny P_i jest różny od zera. Dzięki odróżnieniu zmiennych p_j od zmiennych q_i widzimy, że, pomimo spełniania warunków (34) i (35), parametry mogą w ogólnym przypadku ulegać niezliczonym rozmaitościom zmian wirtualnych; gdybyśmy, nakładając warunek, nie skrępowali zmian wirtualnych w wartościach parametrów, lecz zmiany te uniemożliwili, odebralibyśmy dowodowi wszelką siłę przekonywającą. Niejasność w tym względzie cechuje, zdaniem naszem, rozumowania wielu autorów, którzy przedmiot niniejszy badali.

Na mocy przytoczonych twierdzeń, nadalibyśmy funkcyi powyższej, którą oznaczamy przez

$$F = U - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} \tag{36}$$

www.rcin.org.pl

nazwę potencyjału (termodynamicznego) izotermiczno-adynamicznego. Massieu badał tę funkcyję w najprostszych przypadkach; następnie Gibbs, Maxwell, Helmholtz, Duhem zajmowali się nią w przypadku, gdy liczba temperatur $t^{(\varepsilon)}$ sprowadza się do jednej.

Dla wszelkich zjawisk odwracalnych mamy zawsze, jak wynika z równania (30):

$$\frac{\partial F}{\partial p_j} + \sum_{\varepsilon} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} = 0, \tag{37}$$

gdzie $j = 1, 2, \ldots m$; inaczej bowiem, przy zupełnie dowolnych δp_j, równanie (30) nie może być zawsze spełnione.

6. Zmiany nieskończenie małe parametrów δp_j poddajmy warunkowi, ażeby było zawsze

$$\sum_{j=1}^{j=m} \left\{ \sum_{\varepsilon} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j = 0. \tag{38}$$

Oznaczmy przez Φ drugą funkcyję termodynamiczną:

$$\Phi = U - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i q_i, \tag{39}$$

różniącą się od funkcyi F o wyraz $\sum_{i=1}^{i=n} P_i q_i$, czyli o „silnik termodynamiczny". Z nierówności (29) i równań (30) i (26) wnosimy, że dla zmian δp_j, które czynią zadosyć warunkowi (38), mamy

$$\delta\Phi \leqq 0 \quad \text{dla przemiany nieodwracalnej;} \tag{40}$$

$$\delta\Phi = 0 \quad \text{dla przemiany odwracalnej.} \tag{41}$$

Na mocy tych wzorów dowodzimy zupełnie podobnie, jak powyżej dowodziliśmy dla funkcyi F, iż w razie, gdy warunek (38) stale jest spełniony, równowaga termodynamiczna musi zachodzić, gdy funkcyja Φ osiągnęła wartość najmniejszą ze wszystkich, jakie mieć może przy zachowaniu rzeczonego warunku. Ponieważ zaś warunek ten jest spełniony najprościej, gdy

$$\sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} \delta p_j = 0 \quad \text{t. j. } \delta t^{(\varepsilon)} = 0 \text{ dla wszelkiego } (\varepsilon); \text{ oraz} \tag{42}$$

$$\sum_{j=1}^{j=m} \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \delta p_j = 0 \quad \text{t. j. } \sum_{i=1}^{i=n} q_i \delta P_i = 0, \tag{43}$$

www.rcin.org.pl

t. j. gdy parametry p_j zmieniają się tak, iż żadna z pomiędzy temperatur $t^{(\varepsilon)}$ nie zmienia się, i gdy [1]) (naprzykład) żadna z pomiędzy sił P_i nie zmienia się również, przeto funkcyi Φ nadalibyśmy nazwę potencyjału (termodynamicznego) izotermiczno-izodynamicznego. Potencyjał ten w najprostszych przypadkach rozważany już był przez Massieugo, Gibbsa, Duhema, Plancka i innych. Dla wszelkich zjawisk odwracalnych mamy zawsze, dla dowolnej p_j,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_j} + \sum_{\varepsilon} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} = 0. \tag{44}$$

Idąc podobnież dalej, zbadamy własności funkcyi U oraz funkcyi

$$\Omega = U + \sum_{i=1}^{i=n} P_i q_i. \tag{45}$$

Dla zmian δp_j, czyniących zadosyć warunkowi

$$\sum_{j=1}^{j=m} \left\{ - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j = 0, \tag{46}$$

nierówność (29) i równanie (30) sprowadzą się do kształtu

$$\delta U \leqq 0 \qquad \text{dla przemiany nieodwracalnej;} \tag{47}$$

$$\delta U = 0 \qquad \text{dla przemiany odwracalnej.} \tag{48}$$

Dla zmian zaś δp_j, czyniących zadosyć warunkowi

$$\sum_{j=1}^{j=m} \left\{ - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j = 0 \tag{49}$$

nierówność (29) i równanie (30) sprowadzą się do kształtu

$$\delta \Omega \leqq 0 \qquad \text{dla przemiany nieodwracalnej;} \tag{50}$$

$$\delta \Omega = 0 \qquad \text{dla przemiany odwracalnej.} \tag{51}$$

Ztąd wynikają twierdzenia: w razie, gdy warunek (46) stale jest spełniony, równowaga termodynamiczna musi zachodzić, gdy funkcyja U osiągnęła wartość najmniejszą ze wszystkich, jakie mieć może przy za-

---

[1]) We „Wstępie do Fizyki teoretycznej“ (Warszawa, 1890, §§. 76, 79, 83) nazwałem szczególne przypadki wyrazów $\sum_{\varepsilon} S^{(\varepsilon)} \delta t^{(\varepsilon)}$ oraz $\sum_{i=1}^{i=n} q_i \delta P_i$ —ciepłem przeistaczanem oraz pracą przeistaczaną. Zachowując te nazwy, można oczywiście wyrazić warunki powyższe, dotyczące funkcyj F i Φ, w kształcie nieco ogólniejszym.

www.rcin.org.pl

chowaniu rzeczonego warunku. Ponieważ zaś warunek (46) spełniony jest najprościej, gdy parametry p_j zmieniają się tak, że żadna z pomiędzy entropij $S^{(\varepsilon)}$ nie zmienia się, i praca nie jest wykonywana, można przeto nazwać funkcyję U — potencyjałem (termodynamicznym) izentropowo-adynamicznym [1]). W razie zaś, gdy warunek (49) stale jest spełniony, równowaga termodynamiczna musi zachodzić, gdy funkcyja Ω osiągnęła wartość najmniejszą ze wszystkich, jakie mieć może przy zachowaniu rzeczonego warunku. Ponieważ wreszcie warunek (49) spełniony jest najprościej, gdy parametry p_j zmieniają się tak, iż żadna z pomiędzy entropij $S^{(\varepsilon)}$ i żadna z pomiędzy sił P_i nie zmienia się, zatem funkcyję Ω nazwać można — potencyjałem (termodynamicznym) izentropowo-izodynamicznym. Dla wszelkich zjawisk odwracalnych mamy zawsze, przy dowolnej p_j,

$$\frac{\partial U}{\partial p_j} - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} = 0. \tag{52}$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial p_j} - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} = 0. \tag{53}$$

Symetryja, która panuje w określeniach naszych funkcyj F, Φ, U i Ω, w ich własnościach i ogólnych naszych twierdzeniach, jest nowym objawem dualizmu termodynamicznego, zauważonego przez Gibbsa i Maxwella, a zwłaszcza przez Oettingena zbadanego i zastosowanego, w najprostszych zresztą przypadkach.

Należy tu zauważyć (wbrew zdaniom lub oczekiwaniom, wypowiedzianym przez kilku autorów) iż żaden potencyjał termodynamiczny nie może być bezpośredniem uogólnieniem zwykłego potencyjału dynamicznego. Albowiem zjawisko ruchu i zjawisko spoczynku (równowagi statycznej) mieszczą się zarówno w kategoryi zjawisk odwracalnych; jedno zatem od drugiego różnić się nie może najmniejszością żadnego potencyjału termodynamicznego.

Oznaczając symbolicznie przez (F, Φ, U, Ω) którąkolwiek z pomiędzy czterech funkcyj F, Φ, U oraz Ω, możemy powiedzieć, iż t. zw. termodynamika »zjawisk odwracalnych zawiera się w równaniu

---

[1]) Zauważmy, iż twierdzenie to o potencyjale izentropowo - adynamicznym jest identyczne ze znaną termochemiczną zasadą, głoszoną przez Berthelota pod nazwą »principe du travail maximum«. Zasada Berthelota stosuje się zatem do szczególnego przypadku, którego urzeczywistnienie praktyczne jest trudne.

www.rcin.org.pl

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial p_j\,\partial p_k} - \frac{\partial^2}{\partial p_k\,\partial p_j}\right)(F,\ \Phi,\ U,\ \Omega) = 0, \tag{54}$$

gdzie p_j i p_k są któremikolwiek dwiema (różnemi pomiędzy sobą) zmiennemi w szeregu $p_1, p_2, \ldots p_m$, pochodne zaś częściowe funkcyj F, Φ, U oraz Ω są dane przez równania (37), (44), (52) i (53). Z równania (54) wynikają wszystkie z w i ą z k i, które termodynamika wykrywa pomiędzy rozmaitemi spółczynnikami każdego ciała, t. j. ilościowe prawa zależności, zachodzących pomiędzy różnemi ciała własnościami.

7. Ażeby objaśnić uwagę ostatnią, a zarazem rozpoznać niektóre własności funkcyj wprowadzonych, uważajmy odtąd, ograniczając się do zjawisk odwracalnych, szczególny przypadek, w którym temperatury $t^{(\varepsilon)}$ sprowadzają się do jednej t, entropije $S^{(\varepsilon)}$ do jednej S, w którym dalej zmienne q_i są identyczne ze zmiennemi p_j. Mamy zatem, zamiast równań (37) i (52), następujące:

$$\frac{\partial F}{\partial q_i} + S\frac{\partial t}{\partial q_i} + P_i = 0; \tag{55}$$

$$\frac{\partial U}{\partial q_i} - t\frac{\partial S}{\partial q_i} + P_i = 0; \tag{56}$$

$$\text{gdzie}\quad F = U - tS. \tag{57}$$

Będziemy uważali nadto drugi przypadek szczególny, w którym temperatury i entropije sprowadzają się (jak poprzednio) do jednej temperatury i jednej entropii, zmienne zaś q_i można uważać za funkcyje spółczynników P_i, zatem te spółczynniki obrać za zmienne niezależne p_j. Mamy wówczas

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_i} + S\frac{\partial t}{\partial P_i} - q_i = 0; \tag{58}$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial P_i} - t\frac{\partial S}{\partial P_i} - q_i = 0; \tag{59}$$

$$\text{gdzie}\quad \Phi = \Omega - tS, \tag{60}$$

$$\text{zaś}\quad \Omega = U + \sum_{i=1}^{i=n} P_i\, q_i. \tag{61}$$

Stosując twierdzenie (54) bądź do funkcyi F, bądź też do funkcyi U, a pochodne ich biorąc z równań (55) i (56), otrzymamy łatwo

$$\frac{\partial P_i}{\partial q_j} - \frac{\partial P_j}{\partial q_i} = \frac{\partial t}{\partial q_j}\cdot\frac{\partial S}{\partial q_i} - \frac{\partial t}{\partial q_i}\cdot\frac{\partial S}{\partial q_j}, \tag{62}$$

www.rcin.org.pl

gdzie q_i i q_j są któremikolwiek dwiema różnemi zmiennemi w szeregu $q_1, q_2, \ldots, q_n$. Wprowadźmy n. p. spółczynniki cieplne układu R_i (§. 1) za pomocą równań

$$R_i = t \frac{\partial S}{\partial q_i} \tag{63}$$

a otrzymamy

$$\frac{\partial t}{\partial q_j} \cdot \frac{\partial S}{\partial q_i} - \frac{\partial t}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial S}{\partial q_j} = \frac{\partial R_i}{\partial q_j} - \frac{\partial R_j}{\partial q_i}; \tag{64}$$

zatem, w obec równań (62), jest

$$\frac{\partial P_i}{\partial q_j} - \frac{\partial P_j}{\partial q_i} = \frac{\partial R_i}{\partial q_j} - \frac{\partial R_j}{\partial q_i}, \tag{65}$$

uogólnienie dobrze znanego w termodynamice związku. W podobny sposób można uogólnić inne związki analogiczne termodynamiki zwykłej. Stosując n. p. twierdzenie (54) do funkcyi Φ, lub do funkcyi Ω, a pochodne ich biorąc z równań (58) i (59), otrzymamy

$$\frac{\partial t}{\partial P_j} \cdot \frac{\partial S}{\partial P_i} - \frac{\partial t}{\partial P_i} \cdot \frac{\partial S}{\partial P_j} = \frac{\partial q_j}{\partial P_i} - \frac{\partial q_i}{\partial P_j}, \tag{66}$$

związek analogiczny do poprzednich (62) i (64).

Za pomocą zmiany zmiennych wreszcie możemy przejść bezpośrednio od pierwszego naszego do drugiego szczególnego przypadku. Istotnie, uważając F za funkcyję nowych zmiennych P_i, otrzymamy

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial P_j} &= \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial F}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial P_j} + \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial (P_i q_i)}{\partial P_j} \\ &= -\sum_{i=1}^{i=n} \left\{ P_i + S \frac{\partial t}{\partial q_i} \right\} \frac{\partial q_i}{\partial P_j} + q_j + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \\ &= q_j - S \frac{\partial t}{\partial P_j}, \text{ jak w równaniu (58);} \end{aligned} \tag{67}$$

równanie (59) otrzymalibyśmy zupełnie podobnie.

Przypuśćmy dalej, że pragniemy zmianę zmiennych uskutecznić tylko częściowo; t. j. że n. p. uznajemy wielkości

$$q_1, q_2, \ldots, q_k, P_l, \ldots, P_n$$

za funkcyje zmiennych niezależnych

$$P_1, P_2, \ldots, P_k, q_l, \ldots, q_n.$$

www.rcin.org.pl

Niechaj oznacza j którykolwiek z pomiędzy wskaźników $1, 2, \ldots k$; a m — którykolwiek z pomiędzy wskaźników $l, \ldots, n$. Miejsce dawniejszej funkcyi Φ zastąpi funkcyja

$$\Phi^{(k)} = F + \sum_{i=1}^{i=k} P_i q_i . \tag{68}$$

Funkcyja $\Phi^{(o)}$, otrzymana z określenia (68) mocą założenia $k = 0$, jest funkcyją F; funkcyja $\Phi^{(n)}$, otrzymana mocą założenia $k = n$, jest dawniejszą naszą całkowitą funkcyją Φ; możemy zatem powiedzieć, że szereg funkcyj częściowych $\Phi^{(k)}$, jakie otrzymamy, nadając literze k wartości pośrednie $1, 2, \ldots (n-1)$, stanowi przejście od funkcyi F do funkcyi Φ.

Uskuteczniając zmianę zmiennych częściową, otrzymamy

$$\frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial P_j} = q_j - S \frac{\partial t}{\partial P_j} \quad \text{(gdzie } j = 1, 2, \ldots k); \tag{69}$$

równanie to jest wprawdzie pozornie identyczne z dawniejszem (58), pochodne wszelako mają obecnie oczywiście inne już znaczenie. Dalej otrzymamy:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial q_m} &= \frac{\partial F}{\partial q_m} + \sum_{i=1}^{i=k} q_i \frac{\partial P_i}{\partial q_m} - \sum_{i=1}^{i=k} \frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial P_i} \frac{\partial P_i}{\partial q_m} \\ &= -P_m - S \left(\frac{\partial t}{\partial q_m}\right)_{qq} + S \sum_{i=1}^{i=k} \frac{\partial t}{\partial P_i} \cdot \frac{\partial P_i}{\partial q_m} \\ &= -P_m - S \left(\frac{\partial t}{\partial q_m}\right)_{qP} \quad \text{(gdzie } m = l, \ldots, n). \end{aligned} \tag{70}$$

Dla jasności oznaczyliśmy tu przez $\left(\frac{\partial t}{\partial P_j}\right)_{qq}$ oraz przez $\left(\frac{\partial t}{\partial P_j}\right)_{qP}$ pochodną, wziętą przy dawniejszym układzie zmiennych niezależnych, oraz przy obecnym.

Zupełnie podobne uwagi będą dotyczyły częściowej funkcyi $\Omega^{(k)}$

$$\Omega^{(k)} = U + \sum_{i=1}^{i=k} P_i q_i \tag{71}$$

dla której otrzymamy

$$\frac{\partial \Omega^{(k)}}{\partial P_j} = q_j + t \frac{\partial S}{\partial P_j} \quad \text{(gdzie } j = 1, 2, \ldots k) \tag{72}$$

$$\frac{\partial \Omega^{(k)}}{\partial q_m} = -P_m + t \frac{\partial S}{\partial q_m} \quad \text{(gdzie } m = l, \ldots n). \tag{73}$$

www.rcin.org.pl

Stosując twierdzenie (54) do funkcyj $\Phi^{(k)}$ i $\Omega^{(k)}$, otrzymamy związek

$$\frac{\partial t}{\partial P_j} \cdot \frac{\partial S}{\partial q_m} - \frac{\partial t}{\partial q_m} \cdot \frac{\partial S}{\partial P_j} = \frac{\partial P_m}{\partial P_j} + \frac{\partial q_j}{\partial q_m}, \tag{74}$$

analogiczny do poprzednich (62), (64) i (66).

Jako dalszy, jeszcze szczególniejszy przypadek obierzmy ten, którym zajmowali się już Sir W. Thomson i inni w teoryi termodynamicznej ciał sprężystych, a Helmholtz i Duhem w założeniu zmiennych dowolnych: gdy mianowicie zmienne $q_t, \ldots, q_n$ sprowadzają się do jednej temperatury, zmienne zaś $q_1, q_2, \ldots, q_k$ są dowolne. Za zmienne niezależne obierzmy więc teraz

bądź $q_1, q_2, \ldots, q_k, t$; bądź też $P_1, P_2, \ldots, P_k, t$.

W wyrażeniu pracy elementarnej

$$dW = \sum_{i=1}^{i=n} P_i \, dq_i + P_t \, dt \tag{75}$$

wyraz P_t będzie równy zeru dla wielu zagadnień fizycznych; dla większej wszakże ogólności możemy pozostawić go w rachunku. Z równań naszych otrzymamy w obecnym przypadku

$$\frac{\partial F}{\partial q_i} = - P_i; \tag{76}$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} = - (P_t + S); \tag{77}$$

następnie

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = \frac{\partial (P_t + S)}{\partial q_i}; \tag{78}$$

wreszcie

$$\frac{\partial R_i}{\partial t} = \frac{\partial (R_t + S)}{\partial q_i}. \tag{79}$$

W drugim układzie zmiennych otrzymamy (opuszczając wskaźnik przy Φ)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_i} = q_i; \tag{80}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = - (P_t + S); \text{ ztąd} \tag{81}$$

$$- \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial (P_t + S)}{\partial P_i}. \tag{82}$$

www.rcin.org.pl

W drugim przypadku szczególnym, w którym można obrać za zmienne niezależne

bądź $q_1, q_2, \ldots, q_k, S$; bądź też: $P_1, P_2, \ldots, P_k, S$,

otrzymamy: przy pierwszym układzie zmiennych

$$\frac{\partial U}{\partial q_i} = -P_i; \quad \frac{\partial U}{\partial S} = -(P_s - t); \quad \frac{\partial P_i}{\partial S} = \frac{\partial (P_s - t)}{\partial q_i}; \tag{83}$$

przy drugim zaś układzie

$$\frac{\partial \Omega}{\partial P_i} = q_i; \quad \frac{\partial \Omega}{\partial S} = -(P_s - t); \quad -\frac{\partial q_i}{\partial S} = \frac{\partial (P_s - t)}{\partial P_i}. \tag{84}$$

Łatwo też uogólnić można (i rozciągnąć do funkcyj U i Ω, gdy entropija jest jedną ze zmiennych niezależnych) znane twierdzenia o roli funkcyj F i Φ, jako charakterystycznych, udowodnione przez Massieugo. Nareszcie, jeśli wszystkie zmienne q_i sprowadzają się do jednej zmiennej v, wszystkie spółczynniki P_i do jednego p, dW zaś przybiera kształt pdv; jeśli nadto $P_t = 0$, — wówczas równania (78), (82), (83) i (84) [mianowicie trzecie z pomiędzy (83) i (84)] sprowadzają się do

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v &= \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t; & -\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p &= \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t; \\ \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v &= -\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_S; & \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p &= \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_S. \end{aligned}\right\} \tag{85}$$

W pospolitych zatem „związkach termodynamicznych“ Maxwella tkwią w zarodku, jeśli wolno się tak wyrazić, cztery roztrząsane powyżej potencyjały termodynamiczne.

www.rcin.org.pl