O przekształceniu najprawdopodobniejszem ciała materyalnego.

Przez

Wł. Gosiewskiego.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. z d. 6. listopada 1893 r.

§. 1.

Między stosunkami, określającymi jakiekolwiek zjawisko, są do zauważenia wogóle stosunki stałe i zmienne z czasem. Jeśliby te stosunki były zupełnie stałymi, wtedy zjawisko nazwalibyśmy tylko „ciałem“, o ile są zmienne, powiemy, że jest „ciałem przekształcającem się“.

Zadanie nasze polegać będzie na ustanowieniu praw, według których ciało się przekształca, w powyższem tego słowa znaczeniu.

Możliwość takiego badania zależy oczywiście od możliwości oznaczenia ilościowo stanu ciała, przy czem, w oznaczeniu tem, występują przedewszystkiem stosunki istotnie zmienne. Nazywać je będziemy „parametrami“ i oznaczać przez x_1, x_2, . . . , x_m, ogólnie x_i.

Stan ciała jest zrozumiałym o tyle, o ile jego stosunki wewnętrzne i zewnętrzne (ze stanami innych ciał) są „jakościami“, nadającemi się do oznaczenia „ilościowego“; w razie przeciwnym stan ciała będzie niezrozumiałym.

Ale między zrozumiałością i niezrozumiałością możemy wyobrazić sobie pewien szereg możliwości pośrednich; można więc uważać prawdopodobieństwo, aby oznaczenie ilościowe uważanego stanu ciała odtwarzało ten stan istotnie. To właśnie prawdopodobieństwo, które nazywać będziemy „prawdopodobieństwem stanu ciała“ i oznaczać przez φ, służyć nam będzie za punkt wyjścia w naszych poszukiwaniach.

Przypuśćmy, że ciało przekształca się nieskończenie mało, t. j. że przechodzi od stanu x_i do stanu $x_i + dx_i$.

Wówczas $\lg \varphi$ nabywa przyrostu $d\varphi / \varphi$, równego wogóle pewnej funkcyi parametrów i ich odpowiednich przyrostów, która, z powodu nieskończonej małości przyrostów, redukuje się do wyrażenia różniczkowego $\sum\limits_i w_i\, dx_i - ds$, gdzie ds oznacza różniczkę zupełną pewnej funkcyi s, zależnej od stanu ciała, a spółczynniki w_i są funkcyami jednowartościowemi tego stanu.

Mamy tedy $d\varphi / \varphi = \Sigma_i\, w_i\, dx_i - ds$, skąd przez całkowanie wynika

$$\varphi_b = \varphi_a\, e^{\int_a^b \Sigma_i\, w_i\, dx_i - (s_b - s_a)}, \tag{1}$$

gdzie a i b oznaczają symbolicznie dwa stany ciała, nie bezpośrednio po sobie następujące, a φ_a i φ_b oraz s_a i s_b są odpowiednio wartościami prawdopodobieństwa φ i funkcyi s, tym stanom odpowiadającemi.

W założeniu, że stan a jest pewnym, stosunek φ_b / φ_a wyraża prawdopodobieństwo stanu bieżącego b; a że to prawdopodobieństwo nie powinno przewyższać jedności, otrzymujemy nierówność następującą:

$$\int_a^b \Sigma_i\, w_i\, dx_i - (s_b - s_a) \leqq 0. \tag{2}$$

Jak z formuły (1) widoczna, prawdopodobieństwo stanu b zależy: 1) od stanu a za pośrednictwem φ_a i s_a; 2) od stanu b, za pośrednictwem s_b; oraz 3) od przekształcenia ciała po pewnym obwodzie od a do b, za pośrednictwem całki $\int_a^b \Sigma_i\, w_i\, dx_i$. Ta przeto całka wyobraża wartość pomienionego przekształcenia, a wyrażenie różniczkowe $\Sigma_i\, w_i\, dx_i$ — wyobraża wartość przekształcenia nieskończenie małego.

Przekształcenie $\Sigma_i\, w_i\, dx_i$ uważać wogóle będziemy jako złożone z przekształceń cząstkowych: $\Sigma_i\, u_i^{(\varepsilon)}\, dx_i$, ($\varepsilon = 1, 2, \ldots n$), w ten mianowicie sposób

$$\Sigma_i\, w_i\, dx_i = \sum_\varepsilon \Sigma_i\, u_i^{(\varepsilon)} dx_i = \Sigma_i\, dx_i \sum_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)}, \tag{3}$$

rozumiejąc przez $u_i^{(\varepsilon)}$ spółczynnik przekształcenia cząstkowego ε.

Odpowiednio do tego założenia, formuły (1) i (2) przyjmą postaci ogólniejsze, następujące:

$$\varphi_b = \varphi_a e^{\int_a^b \sum_i dx_i \sum_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)} - (s_b - s_a)} \tag{4}$$

$$\int_a^b \sum_i dx_i \sum_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)} - (s_b - s_a) \leqq 0. \tag{5}$$

§. 2.

Spółcześnie z doznawanemi przekształceniami cząstkowemi ε, ciało wytwarza nieskończenie małą ilość energii dQ, która wogóle zależy od stanu ciała i od wartości pomienionych przekształceń. Ponieważ te wartości są nieskończenie małe, a dQ znika wraz z niemi, jest oczywiście

$$dQ = \sum_\varepsilon T^{(\varepsilon)} \sum_i u_i^{(\varepsilon)} dx_i, \tag{6}$$

rozumiejąc przez $T^{(\varepsilon)}$ funkcye jednowartościowe stanu ciała.

Dla ustalenia znaku energii dQ, przyjmujemy spółczyniki $T^{(\varepsilon)}$ jako zawsze dodatne. Wychodzi to na to samo, jak gdybyśmy, założywszy

$$dQ^{(\varepsilon)} = T^{(\varepsilon)} \sum_i u_i^{(\varepsilon)} dx_i, \tag{7}$$

$$(\varepsilon = 1, 2, \ldots, n)$$

oraz

$$dQ = \sum_\varepsilon dQ^{(\varepsilon)}, \tag{8}$$

przyjęli znak spólny dla $dQ^{(\varepsilon)}$ i $\Sigma_i u_i^{(\varepsilon)} dx_i$.

Wprowadzając oznaczenia (7) do nierówności (5), będzie

$$\int_a^b \sum_\varepsilon \frac{dQ^{(\varepsilon)}}{T^{(\varepsilon)}} - (s_b - s_a) \leqq 0 \tag{9}$$

co łącznie z równaniami (7), przypomina postać praw zasadniczych termostatyki. Q oznacza wtedy ciepło, T — temperaturę, a s — entropią.

§. 3.

Zanim pójdziemy dalej, zmienimy powyższe oznaczenia, przez wprowadzenie czasu. Zakładając w szczególności, że stan a odpowiada chwili początkowej t_0, a stan b — chwili bieżącej t, oznaczmy przez φ_0 i φ wartości prawdopodobieństwa φ, odpowiadające chwilom t_0 i t, a przez s wartość różnicy $s_b - s_a$ w chwili t. Wtedy równania (6) i (4), oraz nierówność (5) wyrażają się odpowiednio tak:

$$dQ = dt \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_\varepsilon T^{(\varepsilon)} u_i^{(\varepsilon)} \tag{10}$$

$$\varphi = \varphi_0 e^{\int\limits_{t_0}^{t} dt \sum\limits_i \frac{dx_i}{dt} \sum\limits_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)} - s} \tag{11}$$

$$\int\limits_{t_0}^{t} dt \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)} - s \leqq 0 \tag{12}$$

§. 4.

Z równania (10) mamy:

$$Q - Q_0 = \int\limits_{t_0}^{t} dt \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_\varepsilon T^{(\varepsilon)} u_i^{(\varepsilon)}, \tag{13}$$

gdzie Q jest funkcyą stanu ciała i czasu, a Q_0 — stałą.

Różniczkując równanie (13) względem czasu, otrzymamy równanie

$$\sum_i \frac{dx_i}{dt} \left(\sum_\varepsilon T^{(\varepsilon)} u_i^{(\varepsilon)} - \frac{\partial Q}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial Q}{\partial t} = 0, \tag{14}$$

stanowiące jeden dopiero związek między parametrami a czasem. Inne związki konieczne ustanowimy jako najprawdopodobniejsze, co stanowi cel główny naszych poszukiwań.

Uważmy, że cała rozciągłość czasu, od $t = t_0$ do $t = t_1 > t_0$, wypełniona jest odpowiednimi stanami ciała, których ogół stanowi to, co nazywać będziemy „bytem". Każdemu z tych stanów odpowiada prawdopodobieństwo φ; zatem prawdopodobieństwo bytu (oznaczmy je przez P) będzie iloczynem wszystkich prawdopodobieństw φ, w porządku jak odpowiadające im stany w bycie następują. Mamy zatem na zasadzie formuły (11):

$$P = \varphi_0 e^{\frac{t_1 - t_0}{dt} \frac{1}{dt} \int_{t_0}^{t_1} dt \left\{ \int_{t_0}^{t} dt \sum\limits_i \frac{dx_i}{dt} \sum\limits_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)} - s \right\}} \tag{15}$$

Owóż byt najprawdopodobniejszy odpowiada warunkowi: P=maximum, za którem widocznie idzie warunek następujący:

$$(16) \qquad G = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\{ \int_{t_0}^{t} dt \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_{\varepsilon} u_i^{(\varepsilon)} - s \right\} = \text{maximum}.$$

Zasadę, na mocy której otrzymaliśmy warunek (16), nazywamy: „zasadą najprawdopodobniejszego bytu"; umożliwia ona rozwiązanie wielu podobnych zadań.

§. 5.

Całka G nadaje się do bardzo łatwego przekształcenia.

Załóżmy

$$k = \int_{t_0}^{t_1} dt \int_{t_0}^{t} dt \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_{\varepsilon} u_i^{(\varepsilon)}.$$

Wtedy całkując przez części, znajdziemy najprzód

$$k = \Big|_{t_0}^{t_1} t \int_{t_0}^{t} dt \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_{\varepsilon} u_i^{(\varepsilon)} - \int_{t_0}^{t_1} t dt \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_{\varepsilon} u_i^{(\varepsilon)},$$

i następnie

$$k = \int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t) \, dt \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_{\varepsilon} u_i^{(\varepsilon)}.$$

Przez to widoczna, że warunek (16) można wyrazić w sposób następujący:

$$(17) \qquad G = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\{ (t_1 - t) \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_{\varepsilon} u_i^{(\varepsilon)} - s \right\} = \text{maximum},$$

który jest łatwiejszy od postaci (16).

§. 6.

Weźmy przemienność całki G, (17), względem parametrów x_i; znajdziemy najprzód

$$(18) \qquad \delta G = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\{ (t_1 - t) \sum_i \frac{d\delta x}{dt} \sum_{\varepsilon} u_i^{(\varepsilon)} + (t_1 - t) \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_{\varepsilon} \delta u_i^{(\varepsilon)} - \delta s \right\}.$$

Z drugiej strony, całkując przez części, mamy:

$$\int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t) u_i^{(\varepsilon)} \frac{d\delta x_i}{dt} dt = \Big|_{t_0}^{t_1} (t_1 - t) u_i^{(\varepsilon)} \delta x_i - \int_{t_0}^{t_1} \frac{d(t_1 - t) u_i^{(\varepsilon)}}{dt} \delta x_i \, . \, dt.$$

Ponieważ stan początkowy ciała jest dany, przemienności δx_i znikają w chwili $t = t_0$; zatem

$$\int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t)\, u_i^{(\varepsilon)} \frac{d\delta x_i}{dt}\, dt = -\int_{t_0}^{t_1} \frac{d(t_1 - t) u_i^{(\varepsilon)}}{dt}\, \delta x_i \,.\, dt,$$

skąd wynika, że przemienność δG, (18), może wyrazić się tak:

$$\delta G = \int_{t_0}^{t_1} dt \Big\{ (t_1 - t) \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_\varepsilon \delta u_i^{(\varepsilon)} - \qquad (19)$$

$$- \sum_i \sum_\varepsilon \frac{d\,(t_1 - t) u_i^{(\varepsilon)}}{dt}\, \delta x_i - \delta s \Big\};$$

gdzie mamy:

$$\delta u_i^{(\varepsilon)} = \sum_j \frac{\partial u_i^{(\varepsilon)}}{\partial x_j}\, \delta x_j,$$

$$\frac{d(t_1 - t) u_i^{(\varepsilon)}}{dt} = -u_i^{(\varepsilon)} + (t_1 - t) \sum_j \frac{\partial u_i^{(\varepsilon)}}{\partial x} \frac{dx_j}{dt},$$

$$\delta s = \sum_i \frac{\partial s}{\partial x_i}\, \delta x_i,$$

$$(j = 1, 2, \ldots, m) \quad (i = 1, 2, \ldots, m).$$

Uwzględniając to wszystko i biorąc na uwagę tożsamość

$$\sum_i \sum_j \frac{\partial u_i^{(\varepsilon)}}{\partial x_j} \frac{dx_i}{dt}\, \delta x_j = \sum_i \sum_j \frac{\partial u_j^{(\varepsilon)}}{\partial x_i} \frac{dx_j^{(\varepsilon)}}{dt}\, \delta x_i,$$

przemienność δG, (19), wyrazi się w sposób następujący:

$$\delta G = \int_{t_0}^{t_1} dt \sum_i \Big\{ (t_1 - t) \sum_j \frac{dx_j}{dt} \sum_\varepsilon \Big(\frac{\partial u_j^{(\varepsilon)}}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i^{(\varepsilon)}}{\partial x_j} \Big) + \qquad (20)$$

$$+ \sum_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)} - \frac{\partial s}{\partial x_i} \Big\}\, \delta x_i .$$

Ponieważ całka G, (17), jest maximum względnem do warunku (14), przeto warunek ten należy wziąć pod uwagę.

§. 7.

Niech będzie ψ funkcyą czasu, jeszcze nieoznaczoną. Pomnóżmy równanie (14) przez $\psi\, d\, t$, i weźmy całkę w granicach $t = t_0$ i $t = t_1$; będziemy mieli:

$$H = \int_{t_0}^{t_1} \psi\, dt \left\{ \sum_i \frac{dx_i}{dt} \Big(\sum_\varepsilon T^{(\varepsilon)} u_i^{(\varepsilon)} - \frac{\partial Q}{\partial x_i} \Big) - \frac{\partial Q}{\partial t} \right\} = 0. \tag{21}$$

Postępując wreszcie według wskazówek §. 6, znajdziemy bez trudności:

$$\begin{aligned} \delta H = \int_{t_0}^{t_1} dt \sum_i \Big\{ \psi \sum_j \frac{dx_j}{dt} \sum_\varepsilon \Big(\frac{\partial T^{(\varepsilon)} u_j^{(\varepsilon)}}{\partial x_i} - \frac{\partial T^{(\varepsilon)} u_i^{(\varepsilon)}}{\partial x_j} \Big) - \\ - \frac{d\psi}{dt} \Big(\sum_\varepsilon T^{(\varepsilon)} u_i^{(\varepsilon)} - \frac{\partial Q}{\partial x_i} \Big) \Big\} \delta x_i + \psi_1 \sum_i \Big(\sum_\varepsilon T_1^{(\varepsilon)} u_{i1}^{(\varepsilon)} - \frac{\partial Q_1}{\partial x_{i1}} \Big) \delta x_{i_1}, \end{aligned} \tag{22}$$

gdzie wyraz ostatni odnosi się do chwili $t = t_1$.

Na mocy równania (21), przemienność δH jest zerem, niezależnie od natury funkcyi ψ. Zamiast więc przemienności δG, (20), wolno uważać przemienność $\delta G + \delta H$, i wtedy, w równaniu

$$\delta G + \delta H = 0,$$

przemienności δx_i będą dowolnemi, kosztem nieoznaczoności funkcyi ψ.

W ten sposób otrzymujemy równania następujące:

$$\begin{aligned} \sum_j \frac{dx_j}{dt} \sum_\varepsilon \Big\{ \psi \Big(\frac{\partial T^{(\varepsilon)} u_j^{(\varepsilon)}}{\partial x_i} - \frac{\partial T^{(\varepsilon)} u_i^{(\varepsilon)}}{\partial x_j} \Big) + (t_1 - t) \Big(\frac{\partial u_j^{(\varepsilon)}}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i^{(\varepsilon)}}{\partial x_j} \Big) \Big\} \\ + \sum_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)} - \frac{d\psi}{dt} \Big(\sum_\varepsilon T^{(\varepsilon)} u_i^{(\varepsilon)} - \frac{\partial Q}{\partial x_i} \Big) - \frac{\partial s}{\partial x_i} = 0, \end{aligned} \tag{23}$$

$$(i = 1, 2, \ldots, m)$$

oraz

$$\psi_1 = 0. \tag{24}$$

Równania (23), łącznie z warunkiem (14), są w liczbie dostatecznej do wyznaczenia wszystkich parametrów x_i i niewiadomej ψ, w funkcyi t; aby zaś wyznaczyć stałe całkowania, których jest $m+1$, mamy na to wartości początkowe parametrów i warunek (24).

§. 8.

Podstawmy, w równaniach (23), $t = t_1$; wtedy, mając wzgląd na warunek (24), znajdziemy:

$$\sum_\varepsilon \Big(1 - \frac{d\psi_1}{dt_1} T_1^{(\varepsilon)} \Big) u_{i1}^{(\varepsilon)} + \frac{d\psi_1}{dt_1} \frac{\partial Q_1}{\partial x_{i_1}} - \frac{\partial s_1}{\partial x_{i_1}} = 0, \tag{25}$$

$$(i = 1, 2, \ldots, m)$$

gdzie $T_1^{(\varepsilon)}$, $d\psi_1 / dt_1$, $u_1^{(\varepsilon)}$, $\partial Q_1 / \partial x_i$, i $\partial s_1 / \partial x_i$, są wartościami odpowiedniemi funkcyj: $T^{(\varepsilon)}$, $d\psi / dt$, $u_i^{(\varepsilon)}$, $\partial Q / \partial x_i$ i $\partial s / \partial x_i$, w chwili $t = t_1$.

Ale zakładając w równaniach (23), $dx_i / dt = 0$, $(i=1, 2, \ldots, m)$, otrzymujemy także równania tej samej postaci co (25). Stąd wnosimy, że w chwili $t=t_1$ nastaje równowaga, t. j. że w tej chwili przekształcenie ciała się kończy.

Trwanie zatem całego przekształcenia ciała wynosi $t_1 - t_0$, a ze sposobu, w który stała t_1 wchodzi do równań (23), jest widoczna, że trwanie to nie może być wogóle nieskończenie wielkiem.

Ponieważ

$$dQ = \sum_i \frac{\partial Q}{\partial x_i} \partial x_i + \frac{\partial Q}{\partial t} dt,$$

a w chwili $t=t_1$ jest oczywiście $dQ_1 = 0$ i $dx_{i1} = 0$, $(i=1, 2, \ldots, m)$, przeto powinno być także $\partial Q_1 / \partial t_1 = 0$. Jest to warunek, służący do wyznaczenia wartości stałej t_1.

§. 9.

Mnożąc odpowiednio równania (23) przez

$$dx_i = \frac{dx_i}{dt} dt,$$

i dodając, wynika

$$dt \sum_i \sum_j \frac{dx_i}{dt} \frac{dx_j}{dt} \sum_\varepsilon \Big\{ \psi \Big(\frac{\partial T^{(\varepsilon)} u_j^{(\varepsilon)}}{\partial x_i} - \frac{\partial T^{(\varepsilon)} u_i^{(\varepsilon)}}{\partial x_j} \Big) +$$
$$+ (t_1 - t) \Big(\frac{\partial u_j^{(\varepsilon)}}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i^{(\varepsilon)}}{\partial x_j} \Big) \Big\} + dt \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)} -$$
$$- dt \frac{d\psi}{dt} \sum_i \frac{dx_i}{dt} \Big(\sum_\varepsilon T^{(\varepsilon)} u_i^{(\varepsilon)} - \frac{dQ}{\partial x_i} \Big) - ds = 0.$$

Mając wzgląd na tożsamość oczywistą

$$\sum_i \sum_j \frac{dx_i}{dt} \frac{dx_j}{dt} \Big(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} - \frac{\partial X_i}{\partial x_j} \Big) = 0,$$

jak również na związek (14), równanie poprzedzające przyjmuje postać

$$dt \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)} - \frac{d\psi}{dt} \frac{\partial Q}{\partial t} dt - ds = 0. \tag{26}$$

Całkując względem t, od $t=t_0$ do $t=t$, wynika

(27) $$\int_{t_0}^{t} dt \sum_i \frac{dx_i}{dt} \sum_\varepsilon u^{(\varepsilon)} = s - r,$$

gdzie

(28) $$-r = \int_{t_0}^{t} \frac{d\psi}{dt} \frac{\partial Q}{\partial t} dt \leqq 0,$$

jak to widoczna z nierówności (12).

Nie należy zapominać, co zresztą wynika z natury rzeczy, że wszystkie elementy całki $-r$, (28), są ujemne; ta przeto całka z upływem czasu maleje, a w chwili $t = t_1$ osiąga minimum.

Skonstatujemy nakoniec zasadniczą różnicę, która istnieje między s i $-r$, a która polega na tem, że s jest funkcyą stanu ciała, podczas gdy $-r$ nią nie jest. Ta różnica i jeszcze inne, które poznamy niżej, zdecydowały nas do nazwania s — „entropią“, $-r$ — „anentropią“.

Nadajmy teraz równaniu (26) postać

(29) $$\sum_i dx_i \sum_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)} = ds - dr,$$

gdzie

(30) $$dr = -\frac{\partial\psi}{dt} \frac{\partial Q}{\partial t} dt \geqq 0,$$

i wyraźmy energię dQ przez

(31) $$dQ = \sum_i \frac{\partial Q}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial Q}{\partial t} dt,$$

Na mocy formuły (29), przekształcenie $\sum_i dx_i \sum_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)}$ rozkłada się na przekształcenia cząstkowe: ds i $-dr$, a na mocy formuły (31), energia mu właściwa dQ rozkłada się odpowiednio. Zatem

$$T = \sum_i \frac{\partial Q}{\partial x_i} \frac{dx_i}{ds}, \quad 1 \Big| \frac{d\psi}{dt} = -\frac{\partial Q}{\partial t} \frac{dt}{dr},$$

powinny być dodatnemi, i mamy

(32) $$dQ = Tds - dr \Big/ \frac{d\psi}{dt},$$

gdzie

$$T > 0, \ \frac{d\psi}{dt} > 0.$$

Spółczynnikom przeto T i $1/\frac{d\psi}{dt}$, jako dodatnym i mającym prócz tego wymiary spółczynników $T^{(\varepsilon)}$, można przypisać znaczenie analogiczne znaczeniu spółczynników $T^{(\varepsilon)}$, i nazwać: T — „temperaturą entropową“, $1/\frac{d\psi}{dt}$ — „temperaturą anentropową“.

Przejdźmy teraz do przypadków szczególnych:

§. 10.

Uważmy najprzód ciało zwane „odosobnionem“, w którem $dQ=0$, a tem samem (13):

$$Q=Q_0 \tag{33}$$

W tym przypadku, zamiast tożsamości $\delta G+\delta H=0$, mamy

$$\delta G+\delta H-\int_{t_0}^{t_1}\lambda\,\delta Q\,.\,dt=0,$$

gdzie λ jest nową niewiadomą, a

$$\delta Q=\sum_i \frac{\partial Q}{\partial x_i}\delta x_i.$$

Stąd wynika

$$\sum_j \frac{dx_j}{dt}\sum_\varepsilon\left\{\psi\left(\frac{\partial T^{(\varepsilon)}u_j^{(\varepsilon)}}{\partial x_i}-\frac{\partial T^{(\varepsilon)}u_i^{(\varepsilon)}}{\partial x_j}\right)+(t_1-t)\left(\frac{\partial u_j^{(\varepsilon)}}{\partial x_i}-\frac{\partial u_i^{(\varepsilon)}}{\partial x_j}\right)\right\} \tag{34}$$
$$+\sum_\varepsilon\left(1-\frac{d\psi}{dt}T^{(\varepsilon)}\right)u_i^{(\varepsilon)}+\left(\frac{d\psi}{dt}-\lambda\right)\frac{\partial Q}{\partial x_i}-\frac{\partial s}{\partial x_i}=0,$$
$$(i=1,\ 2,\ .\ .\ .\ ,\ m)$$

oraz

$$\psi_1=0. \tag{35}$$

Ponieważ Q_0 jest stałą dowolną, możemy ją wybrać w ten sposób, aby było $\lambda_1=d\psi_1/dt_1$ w chwili $t=t_1$. Wtedy równania równowagi przyjmą postać następującą:

$$\sum_\varepsilon\left(1-\frac{d\psi_1}{dt_1}T_1^{(\varepsilon)}\right)u_{i1}^{(\varepsilon)}-\frac{\partial s_1}{\partial x_{i1}}=0 \tag{36}$$
$$(i=1,\ 2,\ .\ .\ .\ ,\ m)$$

Wychodząc z równań (34) i postępując według wskazań §. 9, łatwo jest znaleźć, zważywszy przy tem na warunek $dQ=0$, że

$$dQ = Tds - dr \Big| \left(\frac{d\psi}{dt} - \lambda \right) = 0,$$

gdzie

$$T > 0, \quad \frac{d\psi}{dt} - \lambda > 0,$$

albowiem $1 \Big| \left(\frac{d\psi}{dt} - \lambda \right)$ jest w tym przypadku temperaturą anentropową.

Stąd wynika, że entropia rośnie. Rosnąc, osiąga ona w chwili $t = t_1$ maximum s_1, a z uwagi na równania (36), jest wtedy jednocześnie

$$(37) \qquad \frac{\partial s_1}{\partial x_{i1}} = 0, \; (i = 1, 2, \ldots, m), \quad T_1^{(\varepsilon)} = 1 \Big| \frac{d\psi_1}{dt_1}, \; (\varepsilon = 1, 2, \ldots, n).$$

Streszczając zatem wyniki w ten sposób otrzymane, widzimy, że przekształcenie ciała odosobnionego podlega prawom następującym:

1) entropia rośnie, anentropia maleje, lecz obie dążą do wartości skończonych;

2) temperatura anentropowa rośnie do nieskończoności; i

3) temperatury $T^{(\varepsilon)}$ dążą do wyrównania się i kończą osiągnięciem wartości spólnej, która jest jednocześnie wartością temperatury entropowej.

§. 11.

Uważmy, powtóre, przypadek, w którym

$$(38) \qquad \frac{\partial Q}{\partial t} = 0,$$

co, zważywszy, że x_i zależą od t, nie oznacza wcale, aby zmienna t do funkcyi Q nie wchodziła wyraźnie.

Wtedy, na mocy równań (30) i (32), mamy

$$(39) \qquad dQ = Tds,$$

a tem samem równania (14) i (29) przywodzą się do następujących:

$$(40) \qquad \sum_i \frac{dx_i}{dt} \left(T \frac{\partial s}{\partial x_i} - \frac{\partial Q}{\partial x_i} \right) = 0$$

$$(41) \qquad \sum_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)} = \frac{\partial s}{\partial x_i}, \; (i = 1, 2, \ldots, m)$$

W skutek tych związków, równania (23) przekształcają się w ten sposób:

$$\psi \sum_j \frac{dx_j}{dt}\left(\frac{\partial T}{dx_i}\frac{\partial s}{\partial x} - \frac{\partial T}{\partial x_j}\frac{\partial s}{\partial x_i}\right) - \frac{d\psi}{dt}\left(T\frac{\partial s}{\partial x_i} - \frac{\partial Q}{\partial x_i}\right) = 0, \tag{42}$$

przyczem jest także

$$\psi_1 = 0 \tag{43}$$

Równania (42), pomnożone przez dx_i i dodane, dają tożsamościowo: $0 = 0$. Dla oznaczenia zatem $m + 1$ niewiadomych x_i i ψ posiadamy tyleż równań: (38), (40) i (42).

Ponieważ równania (42) od stałej t_1 nie zależą, a równanie $\partial Q_1 / \partial t_1 = 0$, z przyczyny warunku (38), utrzymuje się przy każdej wartości t_1, ta wartość t_1 jest przeto nieoznaczoną, i moglibyśmy nawet założyć $t_1 = \infty$.

Zatem widoczna, że w przypadku uważanym, ciało przekształca się do nieskończoności, podczas gdy w przypadku ogólnym — ono przekształca się tylko czasowo.

Należy jednak zwrócić tu uwagę na inną ważną różnicę między przypadkiem obecnym i przypadkiem ogólnym, tę mianowicie, że równania (42) są odwracalne (można zastąpić dt przez $-dt$, nie zmieniając równań), a równania (23) nie są. Stąd wynika pojęcie „odwracalności“ przekształcenia i pojęcie „nieodwracalności“ jego. Zatem przekształcenie ciała w przypadku obecnym jest odwracalne, a w przypadku ogólnym jest nieodwracalne.

Ażeby wyobrazić sobie przypadek najwięcej złożony przekształcenia się ciała, zauważmy, że ciągłość funkcyj $\sum_\varepsilon u_i^{(\varepsilon)}$, względem parametrów x_i, nie wymaga wcale, aby funkcye $\sum_\varepsilon (\partial u_j^{(\varepsilon)} / \partial x_i - \partial u_i^{(\varepsilon)} / \partial x_j)$ były także ciągłemi. Można więc przypuścić, że w przypadku ogólnym, równowaga nie ustanawia się w chwili $t = t_1$, ale że tylko funkcye $\sum_\varepsilon (\partial u_j^{(\varepsilon)} / \partial x_i - \partial u_i^{(\varepsilon)} / \partial x_j)$ znikają nagle w tej chwili. Wtedy równania (23) zamieniają się na równania (42), i przekształcenie ciała przedłuża się od $t = t_1$, stając się przekształceniem odwracalnem.

Zachodzi więc ta różnica w przekształcaniu się ciała przed chwilą t_1 i później, że od $t = t_0$ do $t = t_1$ przekształcenie jest nieodwracalnem, a od chwili $t = t_1$ jest już odwracalnem.

Tym sposobem chwila $t = t_1$ jest chwilą skończenia się przekształcenia nieodwracalnego, i widoczna, że przekształcenie nieodwracalne dąży do stania się, i staje się w terminie skończonym przekształceniem odwracalnem.

§. 12.

Pozostaje jeszcze do wyjaśnienia rola prawdopodobieństwa φ w naszem zadaniu.

W tym celu wykonajmy przedstawienie (27) w formule (11); otrzymamy:

$$\varphi = \varphi_0 \, e^{-\tau}. \tag{44}$$

Jak to wiadomo, φ jest w gruncie rzeczy prawdopodobieństwem zrozumiałości stanu ciała, podczas gdy się to ciało przekształca. To prawdopodobieństwo maleje z upływem czasu, lecz osiąga minimum $\varphi_1 = \varphi_0 \, e^{-\tau_1}$ ściśle w chwili $t = t_1$, w której przekształcenie nieodwracalne zamienia się na odwracalne. Od tej zaś chwili — φ zachowuje swą wartość stałą φ_1 aż do nieskończoności.

Owóż, jeśliby φ malało bezustannie, wtedy nadeszłaby chwila, w której stan ciała stałby się już niezrozumiałym. Lecz to jest niemożliwe, albowiem prawdopodobieństwo φ osiąga swoje minimum φ_1, które od chwili t_1 sprzyja stale zrozumiałości stanu ciała.

Tak więc każde zjawisko nieodwracalne kończy się, lub kończy przemianą w zjawisko odwracalne, i to w chwili oznaczonej, pod rygorem stania się zjawiskiem niezrozumiałem.