







WSTĘP DO FIZYKI TEORETYCZNEJ.

*Wsk do 4778 sm*

~~GABINET MATEMATYCZNY  
Towarzystwa Naukowego Warszawskiego~~

MINISTERSTWO WYŚWIETLENIA

WSTĘP DO FIZYKI TEORETYCZNEJ

PRZEZ

WŁADYSŁAWA NATANSONA, D-RA FIZ.

~~GABINET MATEMATYCZNY  
Towarzystwa Naukowego Warszawskiego~~

*L. inw. 538*

WARSZAWA.

WYDAWNICTWO REDAKCYI

„PRAC MATEMATYCZNO-FIZYCZNYCH“.

W Drukarni J. Sikorskiego pod zarządem A. Saładyckiego

w Warszawie, Warecka 14.

1890.

opis nr: 44720

Дозволено Цензурою. Варшава, 24 Июля 1890 г.



4538

PAPIER Z PAPIERNI W JEZIORNIE.

SKŁADAŁ W. SKRZYCKI.

<http://rcin.org.pl>





W przygotowywaniu téj książki doznałem nader cennéj i serdecznej pomocy od szanownych przyjaciół moich, pp. Wł. Gosiewskiego i prof. A. W. Witkowskiego. Pragnąlbym wyrazić Im w tém miejscu szczerą moją wdzięczność.

*Autor.*



## SPIS RZECZY.

WSTĘP . . . . .	Str. 1
-----------------	--------

### ROZDZIAŁ I.

#### ZASADY DYNAMIKI.

1. Materya, przestrzeń i czas. . . . .	5
2. Nauki o przestrzeni i o czasie. . . . .	6
3. Jednostki przestrzenności i trwania . . . . .	7
4. Mierzenie przestrzenności i trwania . . . . .	8
5. Siły. . . . .	11
6. Masa. Wartość siły . . . . .	13
7. Mierzenie mas . . . . .	16
8. Sprowadzenie jednostki masy do jednostek długości i czasu. . . . .	17
9. Układy jednostek . . . . .	19
10. Mierzenie sił. . . . .	20
11. Współczesne działanie sił . . . . .	21
12. Streszczenie zasad Dynamiki. . . . .	22
13. Prawa ruchu N e w t o n a . . . . .	23
14. Uwagi nad prawami ruchu . . . . .	24
15. Bezwładność materji . . . . .	25
16. Względność pojęcia siły . . . . .	26
17. Równania ruchu punktu materialnego . . . . .	27
18. Układy punktów materialnych . . . . .	28
19. Moment siły. . . . .	29
20. Ciało sztywne. Moment bezwładności. . . . .	30

### ROZDZIAŁ II.

#### ciężkość.

21. Spadanie ciał . . . . .	32
22. Środek bezwładności. . . . .	35
23. Ruch wahadłowy . . . . .	39

24. Wahadło złożone . . . . .	44
25. Mierzenie przyspieszenia $g$ za pomocą wahadła . . . . .	49
26. Niektóre twierdzenia o przyciąganiu . . . . .	50
27. Zmiany $g$ na powierzchni ziemi . . . . .	53
28. Przeciętna gęstość ziemi . . . . .	56
29. Waga skręceń . . . . .	59
30. Uwaga ogólna . . . . .	62

## ROZDZIAŁ III.

## CIĄŻENIE.

31. Układ słoneczny . . . . .	63
32. Prawa ruchu planet . . . . .	65
33. Prawo Newtona . . . . .	67
34. Ruch centralny. . . . .	70
35. Ruch planety dokoła słońca . . . . .	74
36. Ruch słońca i planety dokoła środka bezwładności . . . . .	78
37. Perturbacje . . . . .	81
38. Trwałość układu słonecznego. . . . .	85
39. Ogólność prawa Newtona. . . . .	88
40. Wpływ gwiazd na układ słoneczny. . . . .	90
41. Ośrodek międzyplanetarny. . . . .	91
42. Ścisłość prawa Newtona . . . . .	91
43. Proporcjonalność ciężenia do mas . . . . .	95
44. Prędkość rozchodzenia się ciężenia. . . . .	95
45. Zagadnienie o istocie ciężenia . . . . .	100
46. Hypoteza Le-S a g e'a . . . . .	102
47. Wniosek . . . . .	110

## ROZDZIAŁ IV.

## ENERGIA.

48. Praca siły . . . . .	111
49. Przykłady pracy . . . . .	113
50. Pojęcie energii. . . . .	114
51. Zasada zachowania energii . . . . .	117
52. Siły centralne . . . . .	122
53. Niektóre kształty energii . . . . .	124
54. Energia względna. . . . .	126
55. Zasada zachowania energii w niektórych prostych przykładach . . . . .	128
56. Uogólnienie pojęcia energii . . . . .	132
57. Rozwój pojęcia energii . . . . .	135

## ROZDZIAŁ V.

## ZASADY TERMODYNAMIKI.

58. Ciepło. Temperatura. . . . .	138
59. Zasady termometrii . . . . .	139

	IX
	Str.
60. Zasady kalorymetrii . . . . .	142
61. Teorya, według której ciepło jest rodzajem materii . . . . .	146
62. Teorya, według której ciepło jest formą energii . . . . .	151
63. Parametry (lub współrzędne) termodynamiczne . . . . .	155
64. Zjawiska termodynamiczne . . . . .	157
65. Zjawiska kołowe . . . . .	162
66. Pierwsza zasada Termodynamiki . . . . .	169
67. J. . . . .	171
68. Zjawiska kołowe z punktu widzenia pierwszej zasady Termody- namiki . . . . .	173
69. Dowód pierwszej zasady . . . . .	177
70. Odwracalność zjawiska Carnota . . . . .	178
71. Wydajność maszyny termodynamicznej . . . . .	183
72. Bezwzględna skala temperatur . . . . .	189
73. Nieskończenie małe zjawisko Carnota . . . . .	190
74. Zjawiska kołowe odwracalne . . . . .	192
75. Entropia . . . . .	196
76. Termodynamika zjawiska Carnota . . . . .	197
77. Termodynamika zjawisk odwracalnych . . . . .	199
78. Związki i funkcye termodynamiczne . . . . .	202
79. Energia swobodna i związana . . . . .	204
80. Zjawiska kołowe nieodwracalne . . . . .	206
81. Zmiana entropii w zjawiskach nieodwracalnych . . . . .	208
82. Uznysławienie entropii . . . . .	213
83. Wydajność zjawisk nieodwracalnych . . . . .	215
84. Ruchliwość termodynamiczna . . . . .	218
85. Rozpraszanie się energii . . . . .	223
86. Rozwój drugiej zasady Termodynamiki . . . . .	229

## ROZDZIAŁ VI.

### STANY MATERII.

87. Trzy stany materii . . . . .	232
88. Własności gazów . . . . .	233
89. Termodynamika gazów doskonałych . . . . .	238
90. Szybkość rozchodzenia się w gazie fali dźwięcznej . . . . .	242
91. Gazy niedoskonałe . . . . .	246
92. Praca wewnętrzna w gazach . . . . .	248
93. Doświadczenia Joule'a i Sir W. Thomsona . . . . .	251
94. Ścisłość gazów . . . . .	255
95. Równanie charakterystyczne wodoru . . . . .	262
96. Równanie van der Waalsa . . . . .	264
97. Inne równania . . . . .	270
98. Pary nasycone . . . . .	273
99. Linia skraplania . . . . .	276

	Str.
100. Stan krytyczny . . . . .	280
101. Hypoteza J. Thomsona . . . . .	283
102. Teorya stanu krytycznego według van der Waalsa . . . . .	285
103. Obliczenie teoretyczne ciśnienia nasycenia. . . . .	289
104. Elementy specyficzne i charakterystyczne. . . . .	292
105. Twierdzenie van der Waalsa . . . . .	293
106. Twierdzenie Wróblewskiego . . . . .	297
107. Jedność równań charakterystycznych . . . . .	301

## ROZDZIAŁ VII.

## REAKCYE.

108. Prawa zasadnicze . . . . .	310
109. Reakcye zupełne i ograniczone. . . . .	314
110. Prawo Daltona . . . . .	315
111. Reakcye pierwszej kategorii . . . . .	318
112. Równowaga cieczy z parą . . . . .	324
113. Równowaga ciała stałego z cieczą . . . . .	328
114. Inne przykłady reakcyj pierwszej kategorii . . . . .	330
115. Ciepłik właściwy pary nasyconej . . . . .	333
116. Punkt potrójny . . . . .	337
117. Ogólna teorya reakcyj . . . . .	344
118. Liczby przejścia. . . . .	345
119. Warunek równowagi . . . . .	346
120. Reakcye w gazach. . . . .	349
121. Pierwszy przypadek dysocjacji . . . . .	353
122. Prawo Dulonga i Petita. . . . .	357
123. Sprawdzenie teoryi. . . . .	358
124. Inne przypadki dysocjacji . . . . .	361

## ROZDZIAŁ VIII.

## TEORYA CYNETYCZNA MATERJI.

125. Hypoteza zasadnicza . . . . .	364
126. Zadanie abstrakcyjne . . . . .	365
127. Rozkład cząsteczek w przestrzeni . . . . .	371
128. Metody Teoryi Cynetycznej . . . . .	375
129. Rozwój Teoryi Cynetycznej. . . . .	376
130. Założenia cynematyczne . . . . .	377
131. Twierdzenie pomocnicze . . . . .	380
132. Przepływ przez płaszczyznę. . . . .	381
133. Równanie cynematyczne zasadnicze . . . . .	383
134. Równanie ciągłości. . . . .	385
135. Ciśnienie . . . . .	386
136. Równania ruchu . . . . .	389
137. Cynematyka ruchu molekularnego dysymetrycznego . . . . .	390

	XI
	Str.
138. Pierwsza teoria dynamiczna. . . . .	393
139. Spotkanie . . . . .	395
140. Indukcja wewnętrzna . . . . .	397
141. Hypoteza M a x w e l l a . . . . .	399
142. Twierdzenie o silniku . . . . .	407
143. Dynamika spotkania . . . . .	411
144. Liczba spotkań . . . . .	412
145. Nowe obliczenie ciśnienia . . . . .	415
146. Teoria gazów niedoskonałych . . . . .	418
147. Równanie dynamiczne zasadnicze. . . . .	422
148. Prawo M a x w e l l a . . . . .	426
149. Uwagi nad prawem M a x w e l l a . . . . .	432
150. Prawo A v o g a d r a . . . . .	435
151. Zjawisko J o u l e ' a . . . . .	440
152. Ruch układów cząsteczkowych. . . . .	443
153. Droga swobodna. . . . .	446
154. Współczynnik tarcia wewnętrznego. . . . .	449
155. Gazy wieloatomowe. . . . .	452
WYKAZ RZECZY . . . . .	455

#### ERRATUM.

Str. 307, w wierszu ostatnim brakuje ).





## WSTĘP.

Ulegając niezrozumiałej dla nas konieczności, twierdzimy, że wrażenia zmysłowe odbieramy od istniejącego przedmiotowo świata zewnętrznego, na skutek zjawisk, które się w nim odbywają. Nazywamy świat zewnętrzny przyrodą. Twierdzimy, że zjawiska przyrody, zawile, zmienne i do nieskończoności różnorodne, ulegają prawom bezwzględnie ścisłym, trwałym i powszechnym. Usiłujemy wykryć te prawa i ich związek wzajemny; a na zasadzie wiedzy o nich poznać to, co przed zmysłami naszymi jest zamknięte: to, co dzieć się będzie w przyszłości lub w nieznannej przeszłości się stało; to, co ogromem swym lub małością przechodzi zakres spostrzegania naszego.

Książka niniejsza stanowi wstęp do fizyki teoretycznej. *Fizyką* nazywamy naukę o przyrodzie martwej, w przeciwstawieniu do przyrody organicznej, przedstawiającej zjawiska życia. W fizyce opisowej i doświadczalnej zajmujemy się dostrzeganiem, opisywaniem i klasyfikacją zjawisk fizycznych, które zachodzą w przyrodzie, lub które wywołujemy sztucznie. W fizyce teoretycznej formułujemy prawa zjawisk i wyprowadzamy wnioski, które z tych praw wynikają.

Ogólna metoda fizyki teoretycznej jest następująca. Biorąc pod uwagę pewną kategorię zjawisk, tworzymy pojęcia zasadnicze, za

pomocą których uogólniamy spostrzeżenia nad zjawiskami i formu-  
 łujemy prawa zjawisk. Jeśli możemy określić przebieg uważanych  
 zjawisk za pomocą wielkości matematycznych, a prawa zjawisk za  
 pomocą związków analitycznych pomiędzy temi wielkościami; jeśli,  
 innemi słowy, możemy wyrazić jedne zmienne jako funkcyje innych,  
 wówczas prawa nasze są ilościowe, rozumowanie nasze jest ścisłe.  
 W fizyce teoretycznej przypuszczamy, że wszystkie zjawiska ulega-  
 ją prawom ilościowym; zapatrujemy się w nią na wszechświat,  
 jakby na sieć funkcyj. Na zasadzie praw ilościowych budujemy,  
 drogą rozumowania i rachunku, teorią zjawisk, w której usiłujemy  
 zbliżyć się możliwie zupełnie do rzeczywistości. Z teorii wyprowa-  
 dzamy wreszcie wnioski w celu sprawdzenia ich przy pomocy do-  
 świadczenia; tym sposobem upewniamy się, że teoria spoczywa na  
 prawdziwych podstawach i nie zawiera błędu; lub też przekonywa-  
 my się, że obraliśmy złą drogę. Tylko sprawdzenie teorii może ją  
 uczynić pożyteczną dla rozwoju nauki.

Chwilowo panujący podział fizyki teoretycznej na pojedyncze  
 nauki wynika przeważnie ze względów zewnętrznych i może być  
 zrozumiany tylko z historycznego punktu widzenia. Wykład takich  
 poszczególnych nauk nie stanowi przedmiotu tej książki. Pragniemy  
 w niej przedstawić pewne zasadnicze sposoby rozważania zjawisk  
 przyrody, pewne *systematy* fizyki teoretycznej. Istnieją dwa takie  
 systematy, niezwykle rozległe. Jakkolwiek i one nie dość są do-  
 tychezas potężne, by wszystkie zjawiska fizyczne zarówno objęły,  
 przecież rozpostarły już wpływ swój daleko po za granice dziedzin  
 specjalnych, dla których powstały. Za takie systematy nauki po-  
 czytujemy *Dynamikę* i *Energetykę*, rozumiane w najogólniejszym  
 znaczeniu. Zapoznanie się z Dynamiką i Energetyką uważamy za  
 wstęp właściwy do nauki fizyki teoretycznej.

Aczkolwiek pewne, bardzo szczególne przypadki zasad Dynamiki  
 były już znane starożytnym (mianowicie zasady Statyki, zajmującej  
 się równowagą); aczkolwiek Galileusz, czyniąc olbrzymi krok na-  
 przód, rozpoczął budowę Dynamiki, a Huyghens jego naukę dalej  
 rozwijał, wiodąc ją oryginalnemi torami, które późna potomność  
 następnie rozumiała; przecież Newton dopiero, Izak Newton, przy-  
 wódzca myśli ludzkiej od dwóch stuleci, stworzył zupełny syste-  
 mat Dynamiki. *Czas i przestrzeń, materya i siły* są zasadniczemi  
 abstrakcyami w systemacie Newtona. Dla tego Geometrya i Cy-

nematyka stanowią jego podstawę. Dla tego zjawisko ruchu jest, w głębi rzeczy, jedynym zjawiskiem, do którego stosuje się systemat Newtona. Dla tego możemy sobie zawsze wystawić, że *widzimy* to, o czym jest mowa w Newtonowskiej teorii zjawiska; dla tego taka teoria zaspakaja zupełnie naszą potrzebę przyczynowości. Zasady systematu Newtona są, w jego własnym pojęciu, zupełnie ogólne; całość zjawisk przyrody jest wielkim, lecz przecież szczególnym przykładem działania tych zasad. Taką drogę wskazał Newton nauce o przyrodzie; na taką drogę sam wprowadził naukę o ruchach, spostrzeganych na niebie i ziemi, najdoskonalszy dotychczas wzór teorii fizycznej. Pierwszy nasz rozdział poświęcamy podstawom systematu Newtona; dwa następne — niektórym szczególniej doniosłym jego zastosowaniom.

„Newton“, jak wyrzekł Lagrange, „był nietylko największym, lecz i najszczęśliwszym z pomiędzy myślicieli; albowiem teorią „przyrody raz tylko można utworzyć“. Być może, iż Lagrange nie wypowiedziałby już dzisiaj téj myśli. Wprawdzie naukę Newtona następne pokolenia rozwijały tylko i uzupełniały, zasady jego zachowując niewzruszone i jak gdyby niezmiennie. Atoli, gdy do całych szeregów faktów systemat Newtona bezpośrednio stosowany być nie mógł, powstał obok niego systemat, który przewyższa go ogólnością.

Energetyka bierze swą nazwę od pojęcia *energii*, która jest jéj zasadniczą abstrakcją. W Energetyce, w miarę kierunku, jaki obieramy, uważamy zjawiska bądź za przenoszenie się energii z jednych części przestrzeni do innych, bądź za przenoszenie się energii z jednych części materii do innych, bądź wreszcie za *przekształcanie się* energii. Badając przekształcanie się energii, poznano prawa przyrody, obszerniejsze, ogólniejsze od wszystkich praw, przedtém znanych. Wynika to ztąd, że, podczas gdy nie wszędzie dostrzegamy zjawiska ruchu i działanie sił, wszędzie przeciwnie możemy wystawić sobie przepływy i przemiany energii, które, jak się przekonywamy, ulegają stale jednakowym prawom. Tych praw nie znamy jeszcze w całej ich rozciągłości. Znamy dotychczas przeważnie prawa równowagi pomiędzy różnemi formami energii; Energetyka znajduje się więc dzisiaj na poziomie Statyki w systemacie Newtona. Któż wątpić może, że umysł ludzki wzniesie się na wyższy szczebel pojmowania, że otworzą się wówczas niewyśnione dziś jeszcze widnokregi umy-

słowe? W rozdziale czwartym, wychodząc z punktu widzenia Dynamiki, zajmiemy się pojęciem energii; w piątym wyłożymy zasady *Termodynamiki*, najdonioślejszej części Energetyki, nauki, z którą razem powstała, z którą dziś jeszcze nierozdzielnie jest zespolona. W rozdziałach szóstym i siódmym przedstawimy *Termodynamikę materji*, czyli zastosowanie Termodynamiki czystej do poznania własności materji i zjawisk, którym materja ulega.

Jakkolwiek znamy zjawiska, których bezpośrednio nie możemy sprowadzić do ruchu i przypisać działaniu sił, możemy przecież zawsze domyślać się ruchu i przypuszczać działanie sił. Na zasadzie pewnych hipotez o budowie materji i o naturze zjawisk podejmowano więc próby rozciągnięcia systematu Newtona do dziedzin, które nie ulegają mu pozornie; próby te można nazwać najogólniej *teoryą cynetyczną materji*. Teoria cynetyczna materji stanowi dziś część składową nauki, stanowi ważny czynnik w jej rozwoju. Zajmujemy się nią, dodatkowo, w ósmym naszym rozdziale.

## ROZDZIAŁ I.

### ZASADY DYNAMIKI.

#### 1. *Materia, przestrzeń i czas.*

*Materią* nazywamy to, czemu przypisujemy byt przedmiotowy.

*Przestrzeń* jest abstrakcją względem pojęcia przedmiotu materialnego; przestrzenność jest cechą wszystkiego, co ma byt przedmiotowy.

*Czas* jest abstrakcją względem pojęcia zjawiska; trwanie jest cechą wszystkiego, co odbywa się w świecie przedmiotowym.

Wszystko, co wiemy o położeniu przedmiotów materialnych, czyli ciał, i o trwaniu zjawisk, jest względne. Wiemy, że pewne ciała są położone w pewien sposób względem innych ciał. Wiemy, że pewne zjawiska następują wcześniej lub później od innych, lub współcześnie z nimi. Nie wiemy nic o położeniu ciał w przestrzeni bezwzględnej i o następowaniu zjawisk w czasie bezwzględnym; nie możemy określić, co nazywalibyśmy przestrzenią bezwzględną i czasem bezwzględnym; a zatem nie powinniśmy posługiwać się temi wyrażeniami.

Uważając atoli przypadki abstrakcyjne, odnosimy zazwyczaj ciała i zjawiska do *jakichkolwiek* ciał i zjawisk, tak że te podstawy porównania pozostają domyślnymi i wymieniane być nie potrzebują.

## 2. Nauki o przestrzeni i o czasie.

Czas ma jeden tylko wymiar. Wystawiamy sobie, że czas upływa; możemy wystawić sobie, że czas upływa wstecz, gdy cofamy się myślą od tego, co jest dzisiaj, do tego, co było wczoraj, przedwczoraj, przed rokiem, przed stuleciem. Poruszamy się przeto w czasie, jak gdyby po linii prostej, nieskończenie długiej, po której iść można od danego na niej punktu i naprzód i w tył. Ale z linii takiej, wyobrażającej bieg czasu, nie możemy zejść ani w prawo, ani w lewo, ani w górę, ani w dół.

Możemy to uczynić w przestrzeni, w której żyjemy; przestrzeń ta ma trzy wymiary.

Abstrakcje, dotyczące trwania, t. j. okresy czasu, są więc jednowymiarowe; abstrakcje, dotyczące przestrzenności, mogą być jedno-, lub dwu-, lub trójwymiarowe, są więc bardziej zawile i bardziej rozmaite. Zajmuje się nimi Geometrya. Okresami czasu nie zajmuje się żadna osobna nauka, gdyż nauka o czystym czasie mieści się w Algebrze.

Niektórym wielkościom przypisujemy, prócz pewnej wartości, pewien jeszcze kierunek w przestrzeni; nazywamy je *kierunkowemi*. Wielkości, które mają tylko wartość, a nie mają kierunku w przestrzeni, nazywamy *skalowemi*, gdyż takie i tylko takie wielkości możemy mierzyć na skali.

Zmiana położenia w przestrzeni, *wymagająca pewnego czasu*, nazywa się *ruchem*. *Prędkością ruchu* nazywamy granicę, do której dąży stosunek drogi przebiegananej (t. j. liniowej miary zmiany położenia w przestrzeni) do czasu upływającego, w miarę tego jak droga i czas dążą do zera. Krańcowym przypadkiem ruchu jest *spoczynek*, który następuje, gdy prędkość jest zerem; zatem, przy spoczynku czas tylko upływa, położenie w przestrzeni nie zmienia się. Możemy sobie wystawić abstrakcyjnie przeciwny przypadek krańcowy, kiedy tylko położenie w przestrzeni się zmienia, a czas przytém nie upływa; t. j. ruch o nieskończenie wielkiej prędkości, znikanie ciał w jednym miejscu i pojawianie się ich współczesne w inném; lecz nigdzie nie spostrzegamy w przyrodzie ruchów podobnych.

*Cynematyka* zajmuje się zjawiskami ruchu, wprowadzając do rozumowania li tylko abstrakcje przestrzeni i czasu. Nie zajmuje się

ona materyą, t. j. tém, co się porusza i stosunkiem własności ciał materyalnych do rodzaju odbywanego przez nie ruchu.

### 3. *Jednostki przestrzenności i trwania.*

Mierzymy wielkości przez porównywanie ich z wielkościami tego samego rodzaju, jak mierzone, czyli z t. zw. *jednostkami*. Ponieważ rezultat pomiaru zależy zarówno od wielkości mierzonej, jak od jednostki, przeto wymagamy, aby jednostka była trwałą. *Wzorzec* stanowi realizacją materyalną jednostki.

Najpierwotniejszy rodzaj wzorców stanowią sztuczne, konwencyonalnie zbudowane przedmioty materyalne, dające miarę pewnej jednostki. Takim wzorcem sztucznym jest sztaba platynowa, wyrobiona przez Bordę w r. 1799. i złożona w *Conservatoire des Arts et Métiers* w Paryżu; stanowi ona miarę najwięcej używanej jednostki długości, *metra*. Takim wzorcem sztucznym byłaby sprężyna metalowa, zamknięta w naczyniu szklaném, której drgania mogłyby, według zalecenia Sir W. Thomsona (Thomson i Tait, *Treatise on Natural Philosophy*, § 406), dawać miarę jednostki czasu, gdy zwykła jednostka, sekunda, jako wielkość zmienna, zostanie ostatecznie odrzucona.

Wzorzec sztuczny może zawsze zaginać lub zmienić się; ztąd dążenie do zapożyczania wzorców wiecznie trwałych od przyrody samój. Obrano za wzorzec kulę ziemską przy tworzeniu metra, który miał stanowić dziesięcio - milionową część ćwierci pewnego południka; lecz niezupełna dokładność pomiarów, przyjętych za podstawę do zbudowania metra i trudności, jakieby wynikły przy poprawianiu jego wzorca, skłoniły uczonych do zarzucenia tego określenia, tak iż wzorcem metra jest dziś sztaba Bordy i jej odtworzenia dokładne. W fizyce teoretycznej posługujemy się bądź metrem, bądź jednostkami od metra zależnemi.

*Sekunda gwiazdowa* jest  $1/86400$  częścią okresu czasu, w ciągu którego ziemia obraca się raz dookoła swój osi. „Sekundą“ nazywamy atoli zazwyczaj nie gwiazdową, lecz *średnią słoneczną sekundę*, która, jak wiadomo z Kosmografii, jest  $366,242203/365,242203$  czyli  $1,002738$  razy dłuższą od sekundy gwiazdowej (stosunek ten ulega pewnym nieznacznym zmianom w ciągu długich okresów czasu). Pewne rachunki astronomiczne, do których Delaunay dostarczył

podstawy, i które wykonali Adams i G. H. Darwin, zdają się przemawiać za t $\acute{e}$ m, że ziemia obraca się z malejącą prędkością. Coraz powolniejszy obrót ziemi dostrzegalibyśmy jako coraz szybszy ruch gwiazd. Taki ruch księżyce okazuje istotnie; a jakkolwiek część tego wyprzedzania nie jest pozorna, lecz rzeczywista, jak udowodnił Laplace, pozostaje przecież część druga, którą można tłumaczyć zwalnianiem ruchu obrotowego ziemi; zwalnianie to przypisano hamującemu wpływowi przyływów i odpływów morskich. Jakkolwiek cały ten przedmiot przedstawia jeszcze wielkie trudności, zbyt wiele przecież znamy zjawisk, które odbywają się niewątpliwie i muszą wpływać na prędkość obrotu ziemi, ażebyśmy stałość t $\acute{e}$ j prędkości, a zat $\acute{e}$ m i niezmienność sekundy gwiazdowej, mogli uznać za prawdopodobną.

W obecnym stanie nauki mierzymy wi $\acute{e}$ c przestrzenność na zasadzie wzorców sztucznych, a trwanie na zasadzie wzorca ziemskiego. Jakkolwiek nie mamy jeszcze dostatecznych powodów do zarzucania tych metod mierniczych, widzimy przecież, że istnieją warunki, które mogą kiedyś zmusić ludzkość do zmiany w tym względzie. Clerk-Maxwell zalecił (*A treatise on Electricity and Magnetism*, § 3) wzięcie atomu sodu za wzorec. Okres pewnego oznaczonego drgania atomu sodu moglibyśmy przyjąć za jednostkę czasu. Długość powstającej przyt $\acute{e}$ m fali świetlnej moglibyśmy przyjąć za jednostkę długości. Są to wielkości, nie zmieniające się z czasem i jednakowe dla wszystkich znanych nam atomów sodu, nie wyłączając i tych, które drgają na gwiazdach odległych. Znamy dziś jednostkę długości w systemacie atomowym Maxwella aż do  $1/17000$  części t $\acute{e}$ j wielkości; wynosi ona  $5,896 \cdot 10^{-5}$  cm. Jednostka czasu wynosi około  $2 \cdot 10^{-15}$  sekundy.

#### 4. Mierzenie przestrzenności i trwania.

Jeżeli znamy już wielkości pewnego rodzaju i obraliśmy dla nich jednostkę; jeżeli poznajemy wielkości nowego rodzaju, które pozostają w pewnym związku z pierwszymi i mamy obrać jednostkę dla nowych wielkości, wówczas dwie drogi mamy do wyboru: utworzyć nową jednostkę w zupełnie dowolny sposób, kierując się naprzykład praktycznymi względami, dogodnością, trwałością wzorca i t. p.; lub t $\acute{e}$ ż związać nową jednostkę w sposób teoretyczny z jednostka-



mi, które przyjęliśmy poprzednio, jeśli to jest wogóle możliwem. Pierwszą metodę będziemy nazywali praktyczną, drugą — teoretyczną.

Za jednostkę długości obraliśmy np. metr, lub centymetr; biorąc kulę ziemską, lub pewną sztabę za wzorzec. Za jednostkę pola obieramy pole kwadratu, zbudowanego na jednostce długości; za jednostkę objętości obieramy objętość sześcianu, zbudowanego na jednostce długości. Jakkolwiek te zasady są całkiem dowolne i polegają na umowie (moglibyśmy np. obrać za jednostkę pola pole koła, zbudowanego na jednostce długości, jako na średnicy; i t. p.), czynią one przecież nowe jednostki, *pochoodne jednostki*, zależnemi od dawniej, *podstawowej*, nowych wzorców nie wprowadzając. Postępujemy tu zatem teoretycznie. Różnorodne działy fizyki teoretycznej rozwijały się tak dalece niezależnie od siebie, że przeprowadzenie metody teoretycznej przez całkowity ciąg jej pomiarów udało się dotychczas tylko częściowo. (Wydawało się ono dawniej niemożliwem i dopiero od czasu początkowania Gaussa jest celem usiłowani uczonych.) Musimy więc niekiedy posługiwać się metodą praktyczną.

Na pierwszy przykład natrafiamy w Cynematyce. Jednostkę czasu obraliśmy niezależnie od jednostki długości; obraliśmy ją sztucznie; powinniśmy oczekiwać, iż dowolność podobna nie pozostanie bez wpływu na ukształtowanie się wszystkich wzorów naszych późniejszych. (Istnieje metoda, według której czynimy jednostkę czasu zależną od jednostki długości, lub odwrotnie, na zasadzie prawa Webera; por. B u d d e, *Wied. Ann.*, XX; lecz metoda ta nie weszła w użycie.) Pozostałe wielkości cynematyczne mierzymy za pomocą jednostek, utworzonych teoretycznie z jednostek długości i czasu. Przyjmujemy więc w Cynematyce dwie jednostki podstawowe.

Jednostki pochodne zależą od podstawowych według pewnych praw, wyrażających zachodzący pomiędzy nimi związek teoretyczny. Jednostka pola np. zmienia się proporcjonalnie do drugiej potęgi, jednostka objętości — proporcjonalnie do trzeciej potęgi jednostki długości; jednostka prędkości zmienia się proporcjonalnie do jednostki długości i odwrotnie proporcjonalnie do jednostki czasu. Mówimy przez skrócenie, że pole ma wymiar: (długość)<sup>2</sup>; że objętość ma wymiar: (długość)<sup>3</sup>; że prędkość ma wymiar:

$$\frac{\text{długość}}{\text{czas}} ;$$

lub wyrażamy też samo za pomocą *równań wymiarowych* :

$$\text{Pole } [S]=[L^2] \quad ; \quad \text{Objętość } [V]=[L^3] \quad ;$$

$$\text{Prędkość } [v]=[LT^{-1}] ,$$

w których  $L$  i  $T$  oznaczają symbolicznie jednostki długości i czasu, wykładniki potęg wyrażają prawa zmienności, a nawiasy przypominają, że mowa tu tylko o wymiarach.

Przypominamy tu krótko wymiary pewnych wielkości geometrycznych i cynematycznych. *Kąt* mierzymy za pomocą stosunku pomiędzy łukiem, który odpowiada kątowi na kole, a promieniem koła; kąt ma więc wymiar zero. Jednostką kąta jest więc jedność, czyli kąt, któremu odpowiada łuk, *równy* promieniowi. Jednostka ta nosi nazwę *radjanu*, w mierze zwykłej wynosi  $57^{\circ} 17' 44''$ , 8. *Krzywością* krzywej płaskiej jest prędkość, z jaką obraca się w płaszczyźnie styczna do krzywej w miarę posuwania się po niej. Krzywość ma więc wymiar  $[L^{-1}]$ . Tegoż wymiaru jest *krętość* krzywej *krętej*, czyli skośnej, lub podwójnie krzywej (zwana niekiedy krzywością podwójną). Wszelka prędkość i wszelka składowa prędkość jest wymiaru  $[LT^{-1}]$ . Zwykłą jej jednostką w fizyce teoretycznej jest cm./sek.; niektórzy nadają nazwę *velo* tej jednostce. Należy nadto pamiętać, że prędkość jest kierunkową wielkością. *Przyspieszeniem* nazywamy granicę, do której dąży stosunek pomiędzy różnicą geometryczną dwóch dowolnych prędkości ruchu a oddzielającym je odstępem czasu, gdy zarówno różnica prędkości, jak odstęp czasu, dążą do zera. Przyspieszenie ma więc wymiar  $[LT^{-2}]$ , zarówno jak wszelkie możliwe jego składowe. Zwykłą jednostką przyspieszenia będzie więc cm./sek<sup>2</sup>. I przyspieszenie jest kierunkową wielkością. [Prędkość mierzy współczesny stosunek zmian w położeniu i w czasie; przyspieszenie mierzy współczesny stosunek zmian w wartości i w kierunku prędkości i w czasie. Nazwa „przyspieszenie“ należy zatem do najniezwyklejszych. Mamy przyspieszenie nie tylko wtedy, kiedy ruch jest coraz powolniejszy, ale i wtedy, kiedy prędkość jest stała, lecz zmienia kierunek. O potocznym znaczeniu wyrazu „przyspieszenie“ należy więc zapomnieć.]

*Prędkość kątowa* jest granicą, do której dąży stosunek pomiędzy kątem, przebieganym w pewnym okresie czasu a tym okresem,

gdy kąt ten i okres czasu dążą do zera. Prędkość kątowna ma więc wymiar  $[T^{-1}]$ . *Przyśpieszenie kątowe* jest granicą, do której dąży stosunek pomiędzy różnicą dwóch dowolnych prędkości kątowych a oddzielającym je odstępem czasu, gdy różnica ta i odstęp czasu dążą do zera. Przyśpieszenie kątowe ma wymiar  $[T^{-2}]$ .

### 5. Siły.

Biorąc pod uwagę jakiegokolwiek poruszające się ciało, spostrzegamy, że obecność innych ciał wpływa na wartość lub na kierunek jego prędkości. Mówimy innemi słowy, że ciała udzielają innym ciałom przyśpieszeń.

Ograniczamy się najprzód do rozważania dwóch ciał w obecności wzajemnej. Wiemy, że obecność słońca wpływa na ruch ziemi; że obecność ziemi wpływa na ruch spadającego kamienia. Pod działaniem naboju pocisk zostaje wprawiony w ruch, pod działaniem ręki koło poczyna się obracać, z uderzenia kija wynika ruch kuli bilardowej. Ruch ten zmienia się pod wpływem uderzenia się kuli o ściankę lub spotkania się z inną kulą, zmienia się na skutek działania sukna, po którym kula się toczy, na skutek działania powietrza, w którym ruch się odbywa. Tak, pod działaniem obcych ciał zzewnątrz, ciała zmieniają prędkość swą lub jój kierunek.

Działanie ciał obcych nie jest potrzebne do utrzymania ciała w stanie ruchu, o niezmiennej wartości i niezmiennym kierunku prędkości; np. do utrzymania ciała w stanie spoczynku. Jest ono przeciwnie konieczne dla zmiany wartości lub kierunku prędkości, np. dla wyprowadzenia ciała ze stanu spoczynku. Gdy chcemy poruszyć koło, swobodnie kręcić się mogące na osi,łożymy wysiłek w pierwszej tylko chwili, na wyprowadzenie koła ze stanu spoczynku; gdy koło się prędko kręci, wtedy mniej potrzeba wysiłku. *Nie prędkość zatem sama przez się, lecz zmiana jój wartości lub kierunku, jedném słowem przyśpieszenie, jest objawem działania.* Do utrzymania ciał w ruchu potrzeba zazwyczaj obcego działania tylko z powodu tarcia i oporów, które wszędzie towarzyszą ruchowi.

Działanie ciał materialnych jest zawsze *wzajemne*, obustronne. Gdy wprawiam w ruch koło rozpędowe, czuję jego opór, doznaję przeciwdziałania. Doznaję przeciwdziałania tylko dopóty, dopóki zmieniam prędkość obrotu, t. j. dopóki sam działanie wywieram.

Pomieszczam się w huśtawce i poczynam wyrzucać z niej kamienie: huśtawka cofa się za każdym rzutem. Wprawdzie, uważając zachowywanie się otaczających nas ciał względem kuli ziemskiej, dostrzegamy, że ziemia udziela przyspieszeń tym ciałom, lecz nie dostrzegamy, by ciała udzielały przyspieszeń ziemi. Dziś atoli nie wątpimy, że i pomiędzy kulą ziemską a przedmiotami, znajdującymi się na niej, działanie jest zobopólne; że ziemia biegnie wciąż, choć w nieznacznej tylko mierze, na spotkanie wszystkiego, co spada na nią.

Gdy zwracamy uwagę na całość działania, wywieranego pomiędzy dwoma ciałami *A* i *B*, przekonywamy się, że jest ono wzajemnym; wystawiamy więc sobie, że składa się ono z dwóch oddziaływań osobnych, z oddziaływania ciała *A* na *B*, i ciała *B* na ciało *A*. W wielu przecież zagadnieniach uważamy tylko jedno oddziaływanie, pomijając drugą stronę zjawiska. Przypuśćmy np., że rozważamy tylko działanie ciała *B* na ciało *A*; mówimy wówczas, że ciało *B* udziela przyspieszeń ciału *A*, że *B* *wywiera siłę* na *A*; lub jeszcze, że na *A* *działa* pewna *siła*, że *A* pod wpływem pewnej siły nabywa przyspieszeń. W tém znaczeniu powiadają niekiedy, że siłą jest to, co wytwarza przyspieszenia. Lecz uciekając się do podobnych skrótowych (i niezupełnie poprawnych) sposobów wyrażania się, powinniśmy pamiętać, że ich znaczenie istotne nie może pozostawać w sprzeczności z zasadniczymi założeniami naszymi. Możemy nie wymieniać ciała, które wywiera siłę, lub ciała, na które siła jest wywierana; możemy pomijać przeciwną siłę, która ją do całości działania dopełnia; ale nie powinniśmy przez „siłę“ rozumieć cokolwiekby innego, jak jednostronną część wzajemnego pomiędzy dwoma ciałami działania. Za jedyny objaw siły, za pomocą którego ją poznajemy i mierzymy, powinniśmy pożytywać przyspieszenie. A zatem wszystkie siły są z zasady porównywalne ze sobą. Jeżeli mierzymy siłę przyspieszeniem pewnego punktu w ciele, nazywamy punkt ten *punktem przyłożenia* siły. Ponieważ każde przyspieszenie ma kierunek oznaczony w przestrzeni, przeto i każda siła ma kierunek oznaczony w przestrzeni, w którym udziela lub dąży do udzielenia przyspieszeń.

Z przykładów powyższych wnosimy, że dwie siły, z których składa się wzajemne działanie pomiędzy dwoma ciałami, są *skierowane w strony przeciwne*. Newton przypuścił, że tak jest zawsze, we wszystkich przypadkach wzajemnego działania.

W artykule niniejszym poznaliśmy kilka przykładów działania sił. W rozdziałach następnych zajmiemy się szczegółowiej siłą ciężkości i siłą ciężenia. Przy badaniu innych szeregów zjawisk mówimy o siłach cząsteczkowych lub atomowych, o siłach chemicznych, magnetycznych, elektrycznych. Wszędzie, gdzie spostrzegamy lub przypuszczamy przyspieszenie, posługujemy się pojęciem siły.

Czy istnieją „siły przyrody“, o których tak często się mówi? Czy różnią się one od siebie, czy też stanowią rozmaite rodzaje siły ogólnej? Radzimy czytelnikowi, aby oddalał od siebie zagadnienia podobne, dopóki nie zapozna się z faktami, które opisujemy przy pomocy pojęcia siły, z właściwościami, które przypisujemy „siłom“, z rolą, jaką „siły“ grają w rozumowaniu naukowym. Myślenie naukowe nie tylko polega na odpowiadaniu na pewne zapytania; polega jeszcze na właściwem stawianiu zapytań.

#### 6. Masa. Wartość siły.

Przyspieszenie, jakie okazuje pewne ciało materialne, jest miarą siły, która działa na ciało; atoli nie możemy czynić przyspieszenia tylko od siły zależnym. Wiemy z doświadczenia, że różne ciała niejednako łatwo jest poruszyć. Wprawdzie wogóle tém trudniej jest poruszyć ciało, im jest cięższe, przecież trudność owa wynika z innego źródła, niż ciężkość. Możemy usunąć ciało (pozornie) z pod wpływu ciężkości, umieścić je np. na osi, możliwie swobodnie kręcić się mogącej, zawiesić je pod balonem lub zanurzyć w cieczy o należytej gęstości; trudność poruszenia ciała nie zmieni się w niczem. Opór, który ciało stawia dążności do poruszenia go, lub ogólniej, dążności do zmiany wartości lub kierunku prędkości, jest cechą, właściwą ciału, której miarę nazywamy *masą*. Cecha ta jest właściwa ciału, gdyż nigdy go nie opuszcza; opór, przeciwnie, który ciało stawia z powodu działania ciężkości, jest, jak zobaczymy, zmienny, jest oczywiście zewnętrznego pochodzenia.

Zakładamy zatem, że przyspieszenie ciała zależy od siły, która działa na ciało i od oporu, który ciało jój stawia. Analitycznie zakładamy, że przyspieszenie ciała jest wprost proporcjonalne do wartości siły a odwrotnie proporcjonalne do miary oporu, t. j. do masy. Oznaczając przez  $f$  przyspieszenie, przez  $F$ —wartość siły, przez  $m$ —masę ciała, mamy

$$1. \quad f = a \frac{F}{m},$$

gdzie  $a$  jest nieoznaczonym jeszcze współczynnikiem proporcjonalności. Ponieważ wielkościom  $F$  i  $m$  nie nadaliśmy jeszcze wymiarów i nadamy je na zasadzie równania 1., przeto możemy uczynić  $a$  czystą liczbą i tak dobrać jednostki siły i masy, żeby liczba ta przybrała wartość 1. Opuszczając ją zatem z równania, otrzymujemy

$$2. \quad f = \frac{F}{m}.$$

Znamy  $f$  z Cynematyki ruchu, tak iż mamy dwie wielkości,  $F$  i  $m$ , których stosunek tylko jest podany, którymi zatem możemy do pewnego stopnia dowolnie rozporządzać. Wielkości  $F$  i  $m$  określamy zupełnie dopiero na podstawie pewnych założeń o masie i wartości siły, których nie można uzasadnić rozumowaniem a priori, o których wiemy tylko, że są najudatniejszymi ze wszystkich, jakie przyjąć można.

Zakładamy o masie, że jest to wielkość, bezwzględnie stała dla każdego ciała określonego. Jeżeli w ciągu ruchu zachodzą zmiany w wartości lub kierunku przyspieszenia, przypisujemy to zmienności sił działających, lecz nigdy zmienności mas. A zatem, jeżeli na jedno i toż samo nie zmieniające się ciało działają z kolei różne siły  $F_1, F_2, \dots$  i udzielają mu przyspieszeń  $f_1, f_2, \dots$ , mamy

$$3. \quad F_1 : F_2 : \dots = f_1 : f_2 : \dots;$$

siły mierzymy w tym razie przyspieszeniami. Biorąc jedną z tych sił za jednostkę, możemy znaleźć liczbową wartość sił. Przyjmując jednostkę siły za nową jednostkę zasadniczą, możemy określić jednostkę masy, na zasadzie równania 2., jako pochodną od jednostek długości, czasu i siły. W jednym z następnych artykułów poznamy bliżej podobną metodę mierniczą; lecz w książce niniejszej posługujemy się inną.

Przypominamy, że siła jest jednostronnym objawem wzajemnego działania pomiędzy dwoma ciałami. Uważajmy więc dwa ciała  $A$  i  $B$ , i niechaj będą  $f_a$  i  $f_b$  przyspieszeniami,  $m_a$  i  $m_b$  — masami, jakie mają,  $F_b$  i  $F_a$  — siłami, jakie wywierają ciała  $A$  i  $B$ ; zatem  $F_a$  działa na  $A$ ,  $F_b$  na  $B$ . Mamy

$$4. \quad f_a = \frac{F_a}{m_a} \quad ; \quad 5. \quad f_b = \frac{F_b}{m_b} .$$

Newton przypuścił nietylko, że  $F_a$  nie może istnieć bez  $F_b$  i odwrotnie, że  $F_a$  i  $F_b$  mają zawsze przeciwne kierunki, lecz wygłosił dalszą zasadę, że  $F_a = F_b$ . *Dwie siły, stanowiące wzajemne działanie pomiędzy dwoma ciałami, są zawsze równe i przeciwne sobie.* Ztąd i z ostatnich dwóch równań wynika natychmiast

$$6. \quad m_a : m_b = f_b : f_a ;$$

masy mierzymy więc w tym razie odwrotnym stosunkiem przyśpieszeń. Jakkolwiek praktycznie posługujemy się innymi metodami mierzenia mas, przecież równ. 6. posiada, jak zobaczymy, znaczną teoretyczną doniosłość, którą rozumiał już Newton, którą Poisson uwydatniał (*Traité de Mécanique*, 1811) a Mach w nowszych czasach (*Die Mechanik in ihrer Entwicklung*, 1889) słusznie podniósł wysoko. Praktyczną metodę mierzenia mas opisujemy w następującym artykule.

[Zapytanie, jak należy określać masę i wartość siły, przedstawia niewątpliwie pewną trudność na wstępie do nauki Dynamiki. Sądzimy, że często przytaczane określenie: masy, jako „ilości materji“; siły, jako „przyczyny, zmieniającej stan spoczynku lub ruchu“ — nie usuwają tej trudności, ponieważ „ilość materji“ i „przyczyna, zmieniająca stan spoczynku lub ruchu“ — są to wyrazy bez treści. Na wstępie do każdej nauki dedukcyjnej, przy określaniu jęj pojęć i formułowaniu jęj praw podstawowych, natrafiamy na podobne trudności. Nie powinniśmy dziwić się temu, zważywszy, że te określenia i prawa zawierają w sobie całą treść nauki. Podstawowe prawa nauki poznajemy drogą indukcji. Lecz wyrażamy je za pomocą twierdzeń, których forma zewnętrzna zależy oczywiście od określeń przyjętych; które możemy przy pomocy innych pojęć inaczej wyrazić. Dla tego zasady nauki są zwykle mieszaniną określeń, zależnych od umowy, i praw, rezultatów indukcji. Określenia, zależne od umowy, nie są zresztą całkiem dowolne. Obierając pojęcia, któremi mamy posługiwać się w rozumowaniach, staramy się utworzyć je stosownie do owęj niedoskonałej, ułamkowej wiedzy, jaką, już przed przystąpieniem do badania naukowego zjawisk, posiadamy o nich nieświadomie.]

7. *Mierzenie mas.*

Masy otaczających nas przedmiotów porównujemy przy pomocy *ważenia*. Wiadomo, że otaczające nas przedmioty są ciężkie, że je ziemia przyciąga. Ciężar ciała mierzymy wartością siły, jaką ziemia na ciało wywiera. Oznaczając ciężar ciała przez  $p$ , masę jego przez  $m$ , wreszcie przez  $g$  przyspieszenie, które nadaje siła ciężkości ciałom spadającym, mamy na zasadzie równania 2. w artykule poprzednim:

$$1. \quad p = mg.$$

W rozdziale następnym wyłożymy, jak zmierzono wielkość  $g$ ; obecnie przytoczymy główne rezultaty, które wynikają z pomiarów, nad nią wykonanych. Przekonano się, że przyspieszenie  $g$  siły ciężkości nie zależy od masy ciała, ani od jego natury chemicznej; że zależy od położenia ciała na powierzchni kuli ziemskiej i od wzniesienia ciała nad powierzchnią morza; że z biegiem czasu ulega w tej samej miejscowości nadzwyczaj powolnym zmianom. Na równiku  $g$  wynosi 978,10 cm./sek<sup>2</sup>.; na biegunach—983,18 cm./sek<sup>2</sup>. u poziomym morza. Pomędzy temi granicami zawarte są wartości  $g$  dla innych miejscowości. W Warszawie np.  $g$  wynosi 981,27 cm./sek<sup>2</sup>.; w Paryżu 980,96 cm./sek<sup>2</sup>. U szczytu wieży Eiffla (której wysokość równa się 3.10<sup>4</sup> cm.) zmniejszyłoby się o 0,06 cm./sek<sup>2</sup>. W dalszym ciągu będziemy przypuszczali, że  $g=981$  cm./sek<sup>2</sup>., gdzie większa dokładność nie będzie potrzebna.

Z tego, co powiedzieliśmy o wielkości  $g$ , wynika, wobec równ. 1., że ciężar ciała, inaczej niż masa jego, jest wielkością zmienną, zależną od położenia ciała; że jednak w tém samym miejscu na powierzchni kuli ziemskiej ciężary ciał są proporcjonalne do ich mas. Porównywając więc ciężary ciał, umieszczonych na szalkach wagi, porównujemy ściśle ich masy.

Jednostkę masy oieramy niezależnie od jednostek długości i czasu. Przyjmujemy za nią w téj książce masę *grama*, t. j. jedną tysięczną część masy bryły platynowej, wyrobionej przez B o r d e i zwanéj *Kilogramme des Archives*. Kilogram ten miał przedstawiać masę jednego decymetra sześciennego wody przy 4°C., lecz, według W. H. Millera, jest za mały o 0,013 grama. Gram przedstawia więc



dosyć przybliżenie masę centymetra sześciennego wody przy 4<sup>o</sup>C. Gramem (gm.) będziemy zawsze nazywali jednostkę masy, t. j. masę wzorca naszego, nigdy jego ciężar.

Czy nie można sprowadzić jednostki masy do jednostek długości i czasu? Na to pytanie odpowiadamy w następującym artykule. [Czytelnik niedostatecznie przygotowany może powrócić do tego artykułu dopiero po przeczytaniu rozdziałów II-go i III-go.]

### 8. Sprowadzenie jednostki masy do jednostek długości i czasu.

Przyspieszenie ma, według art. 4., wymiary  $[LT^{-2}]$ ; siła zaś, według równania 2. w art. 6., ma wymiary  $[MLT^{-2}]$ , jeśli przez  $[M]$  oznaczymy nową jednostkę masy, niezależną od jednostek  $[L]$  i  $[T]$ .

Według prawa powszechnego ciężenia, którym zajmujemy się zwłaszcza w rozdz. III-im, siła przyciągania pomiędzy dwoma ciałami o masach  $m_1$  i  $m_2$  jest proporcjonalna do iloczynu tych mas a odwrotnie proporcjonalna do kwadratu odległości pomiędzy ciałami, którą oznaczamy przez  $r$ . Jeśli więc  $k$  jest współczynnikiem proporcjonalności, wyrazimy siłę przyciągania przez  $km_1m_2/r^2$ . Wyrażenie to musi mieć wymiary  $[MLT^{-2}]$ . Możemy sprawić, ażeby tak było tożsamościowo, jeśli współczynnikowi  $k$  nadamy wymiary  $[M^{-1}L^3T^{-2}]$ . Tak postępujemy, gdy chcemy utrzymać trzy jednostki zasadnicze:  $[M]$ ,  $[L]$ ,  $[T]$ . Lecz Gauss (*Werke*, V) zaproponował obierać jednostkę dla masy inaczej, tak, ażeby współczynnik  $k$  stał się czystą liczbą, równą np. jedności, t. j. ażeby zniżył z równań. W Mechanice Niebieskiej metoda ta weszła w użycie. Zobaczmy, jak wówczas powinniśmy mierzyć masy. Jeżeli  $k$  jest czystą liczbą, siła przyciągania ma wymiary  $[M^2L^{-2}]$ , a że, jako siła, musi mieć jednocześnie wymiary  $[MLT^{-2}]$ , otrzymujemy więc związek pomiędzy trzema jednostkami  $[M]$ ,  $[L]$ ,  $[T]$ . Znajdujemy mianowicie

$$1. \quad [M] = [L^3 T^{-2}].$$

Moglibyśmy oczywiście wyrazić którykolwiek z trzech symboli przez dwa pozostałe. Gęstość (zwykła lub objętościowa gęstość, t. j. stosunek masy ciała do objętości jego, jeśli ciało we wszystkich swych

częściach jest jednakowe) ma wogóle wymiary  $[ML^{-3}]$ ; jeśli więc masa ma wymiary  $[L^3T^{-2}]$ , gęstość przybiera wymiary  $[T^{-2}]$ , a zatem wymiary kwadratu prędkości kątowej. Siła, której wymiary wynoszą wogóle  $[MLT^{-2}]$ , przybiera wymiary  $[L^4T^{-4}]$ , a zatem wymiary czwartej potęgi zwykłej prędkości. Wydaje się to zapewne zdaniem bardzo szczególnym, że „ciężar kawałka wapna jest czwar- „tą potęgą siedmiu lub ósmiu jardów na godzinę“ (Sir W. Thomson, *Popular Lectures and Addresses*, 99), przecież podobny sposób wyrażania się jest uprawniony.

Jeśli masę uważamy za wielkość o wymiarach  $[L^3T^{-2}]$ , powinniśmy konsekwentnie obrać za jednostkę masy  $1 \text{ cm}^3/\text{sek}^2$ . Obliczmy, w jakim stosunku jednostka ta pozostaje do grama. Ze sposobu, w jaki znaleźliśmy wymiary masy, jest rzeczą widoczną, że, jakkolwiek obierzemy zasadę mierzenia, iloczyn  $km$  zachowuje zawsze jednakowe wymiary  $[L^3T^{-2}]$ . Jeśli wyrazimy go w nowym układzie miar, kładąc za warunek, żeby wartością  $k$  była jedność, to  $m$  otrzymuje wartość np.  $x$ , wyrażoną w  $\text{cm}^3/\text{sek}^2$ . Jeśli wyrazimy go w zwykłym układzie miar,  $m$  otrzymuje wartość  $x/k$ , gdzie  $x$  wyrażone jest w  $\text{cm}^3/\text{sek}^2$ , a  $k$  w  $\text{cm}^3/\text{gm}\cdot\text{sek}^2$ ; czyli otrzymuje wartość  $x/k$  gm. A zatem  $x/k$  gm. wynosi tyleż, co  $x \text{ cm}^3/\text{sek}^2$ ; t. j.  $\text{cm}^3/\text{sek}^2$  jest  $1/k$  częścią grama. Możemy obliczyć  $k$  na zasadzie znaney wartości  $g$  i przeciętny gęstości kuli ziemskiej, jak wykażemy w rozdziale II-im. Znajdziemy tam  $k=6,6\cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{gm}\cdot\text{sek}^2$ , a zatem nowa nasza jednostka masy,  $1 \text{ cm}^3/\text{sek}^2$ , wynosi  $1,515\cdot 10^7$  gm., lub około 15 ton metrycznych. Odwrotnie gm. wynosi  $6,6\cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{sek}^2$ ; gęstość wody przy  $4^0 \text{ C}$ . wynosi  $6,6\cdot 10^{-8} \text{ sek}^{-2}$ .

Okoliczność, iż gęstość ma w tym układzie wymiary kwadratu prędkości kątowej, stoi w blizkim związku z pewną myślą Clerk-Maxwella, dotyczącą nowey jednostki czasu. Wystawmy sobie (Thomson i Tait, *Treatise on Natural Philosophy*, § 223) ciało kuliste o dowolnym promieniu i o gęstości  $\Delta$ . Wystawmy sobie, że kulę tę obiega, tuż przy jey powierzchni, satelita, którego masa jest bardzo mała w porównaniu z masą kuli. Wówczas, jak udowodnimy w rozdz. II-im, przyspieszenie siły przyciągania, wywieranej przez kulę na satelitę, wynosi  $\frac{4}{3} \pi \Delta k r$ , gdzie  $\Delta$  jest gęstością,  $r$  promieniem kuli,  $k$  współczynnikiem w prawie przyciągania. Przyspieszeniu temu musi wyrównywać przyspieszenie odśrodkowe  $\omega^2 r$  w ruchu satelity, gdzie  $\omega$  jest jego prędkością kątową. Ztąd

$$2. \quad \Delta = \frac{3}{4} \frac{\omega^2}{\pi k}.$$

Jeżeli  $k$  jest czystą liczbą, np. 1, gęstość  $\Delta$  ma też same wymiary, jak kwadrat  $\omega^2$  prędkości kątowej. Dalej mamy, oznaczając przez  $T$  czas obiegu satelity dokoła ciała kulistego,

$$3. \quad \omega T = 2\pi,$$

a zatem, wybierając jednostki tak, ażeby  $k=1$ ,

$$4. \quad T = \sqrt{\frac{3\pi}{\Delta}}.$$

Z wzorów 2. i 4. widzimy, że prędkość kątowa i czas obiegu satelity nie zależą od promienia kuli, lecz tylko od jej gęstości. Wybór więc jednostki czasu ustala jednostkę gęstości niezależnie od jednostki długości; i odwrotnie, za jednostkę czasu możemy obrać okres czasu, w ciągu którego satelita obiega raz kulę określonej gęstości, np. gęstości wody przy 4° C. (około 11900 sekund, jak znajdujemy z 4., podstawiając podaną powyżej wartość gęstości wody przy 4° C. w  $\text{sek}^{-2}$ .)

Streszczając artykuł niniejszy, powiadamy, że symbol  $[M]$  możemy sprowadzić do symbolów  $[L]$  i  $[T]$  na podstawie prawa ciężenia powszechnego. W Dynamice przecież, w której nie tylko ciężenie powszechne lecz i inne siły roztrząsać musimy, jest dogodniejszą metodą uważać symbol  $[M]$  za niezależny, jednostkę masy za nową jednostkę zasadniczą. Taka metoda jest współcześnie w użyciu powszechném; posługujemy się nią w dalszym ciągu. Rozważyliśmy inną metodę nieco obszerniej nie tylko dla tego, że poznaliśmy przytém niespodziewanie dalekie punkty widzenia, lecz jeszcze dla tego, ażeby czytelnik zrozumiał, że liczba trzech jednostek zasadniczych nie zależy od żadnych praw logicznych lub empirycznych, że wyrażanie mas przez długości i czasy nie ma w sobie nic bardziej sztucznego, niż np. wyrażanie sił przez masy, długości i czasy.

### 9. Układy jednostek.

Obieramy jednostkę długości, masy i czasu za jednostki, niezależne pomiędzy sobą i zasadnicze, do których będziemy sprowadzali jednostki wszystkich innych wielkości fizycznych, o ile to będzie

możliwe. Taki układ jednostek nazywa się *bezwzględny*. Z układów bezwzględnych najbardziej znany jest układ *C. G. S.*, w którym centymetr, gram i sekunda są przyjęte za jednostki długości, masy i czasu. Wybór centymetra, grama i sekundy wynikał ze względów praktycznych podrzędnej doniosłości; lecz konsekwentne przeprowadzenie zasady układu *C. G. S.* przez rozmaite dziedziny fizyki teoretycznej zapewniło mu wziętość.

Jest rzeczą oczywistą, że z punktu widzenia czysto teoretycznego nieskończenie jest wiele innych układów jednostek, równie uprawnionych, jak układy bezwzględne; dla tego też nazwa ta jest nieuzasadniona. Jednostka gęstości np., lub jednostka siły mogłaby zostać uznana za zasadniczą zamiast jednostki masy. Być może, że potomkowie nasi porzucą zupełnie nasze jednostki i zgoła odmiennymi posługiwać się będą.

### 10. Mierzenie sił.

Jak powiedzieliśmy na wstępie art. 8., siła ma wymiary  $[MLT^{-2}]$ ; jednostką siły jest więc w każdym układzie bezwzględny

$$\frac{\text{(jednostka masy)} \times \text{(jednostka długości)}}{\text{(jednostka czasu)}^2};$$

a w układzie *C. G. S.* jednostka: 1 gm.cm./sek<sup>2</sup>., czyli tak zwana *dyna*. Dyna zatem, według określenia, jest siłą, która, sama jedna działając na gram, udziela mu przyspieszenia 1 cm./sek<sup>2</sup>. Ponieważ siła ciężkości nadaje ciałom przyspieszenie *g* (w cm./sek<sup>2</sup>), przeto ciężar grama wynosi *g* dyn, ciężar ciała o masie *m* (w gm.) wynosi *mg* dyn.

Z siłą ciężkości jesteśmy stosunkowo dokładnie obznajmieni z codziennego doświadczenia. Gdy więc poznaliśmy wartość pewnej siły, powołujemy się często, chcąc, żeby inni wyobrazili ją sobie, na pospolite wrażenie zmysłowe ciężaru; mówimy np. o sile, tak znacznej, jak ciężar trzech kilogramów. Gdybyśmy powiedzieli: „siła, tak znaczna, jak 2 943 000 dyn“, nie przypomnielibyśmy nikomu wrażenia zmysłowego. Mówimy nawet czasem o „sile trzech kilogramów“ przez skrócenie; pospolitem znaczeniem wyrazów „kilogram, funt, tona“ jest ciężar tych jednostek, a nie ich masa,

przynajmniej dla znacznej większości osób, które się posługują temi wyrazami. Mierzenie sił za pomocą bezpośredniego porównywania ich z ciężarem określonych wzorców nazywa się metodą *grawitacyjną* mierzenia sił. Jako metoda praktyczna, ma ona zalety, jakie wskazyaliśmy. W nauce nie ma żadnej racji bytu, jeśli przyjmujemy bezwzględny układ jednostek.

Metodę grawitacyjną usiłowano uczynić naukową, obierając jednostki długości, czasu i *siły* za zasadnicze, a za jednostkę zasadniczą siły obierając ciężar określonego wzorca, np. ciężar grama. Masa grama jest wówczas  $1/g$  częścią jednostki masy, stosownie do wzoru  $p = mg$ . Ponieważ  $g$  jest wielkością zmienną wraz z położeniem na powierzchni kuli ziemskiej, więc i jednostka masy byłaby zmienna; otrzymalibyśmy, wprost przeciwnie do założeń naszych teoretycznych, liczby stałe dla ciężarów a zmienne dla mas ciał. Zmienność ta nie jest, jak wiemy, znaczna; lecz rozważamy tu rzeczy z punktu widzenia teorii.

Gdybyśmy obrali ciężar grama w określonej miejscowości, np. w Paryżu, za jednostkę siły, uniknęlibyśmy powyższej trudności, lecz pozbawilibyśmy metodę grawitacyjną jej głównej zalety: bezpośredniego porównywania sił z siłą ciężkości.

### 11. Współczesne działanie sił.

Zajmijmy się teraz działaniem wzajemnym pomiędzy wielu ciałami materialnymi; przypuśćmy, innemi słowy, że na pewne ciało, lub na pewien punkt ciała, działa naraz więcej niż jedna siła. Każda siła wytwarza wówczas przyspieszenie, którego wartość jest proporcjonalna do wartości siły, a kierunek—zgodny z kierunkiem siły; t. j. *każda siła działa niezależnie od pozostałych*. Punkt posiada współcześnie wszystkie przyspieszenia, t. j. posiada, jak wiadomo z Cynematyki, przyspieszenie wypadkowe, równe, co do kierunku i wartości, sumie geometrycznej przyspieszeń pojedynczych, czyli składowych. Możemy również powiedzieć, że na punkt działa siła wypadkowa, równa, co do kierunku i wartości, sumie geometrycznej sił pojedynczych, czyli składowych. Wielobok przyspieszeń prowadzi więc natychmiast do wieloboku sił. W specjalnym wypadku, gdy *dwie* siły działają jednocześnie, wartość i kierunek siły wypadkowej są wyrażone przez przekątną równoległoboku, wysta-

wionego na prostych, które przedstawiają siły składowe. Jeżeli obie siły działają w tym samym kierunku, dodają się do siebie; jeśli w przeciwnych, odejmują się od siebie.

Jeżeli, rysując wielobok sił, otrzymujemy figurę zamkniętą, tedy siła wypadkowa jest żadna, siły składowe znoszą się wzajemnie, czyli równoważą. Punkt zachowuje się tak, jak gdyby nie ulegał wcale działaniu sił. Uważaniem wypadków równowagi sił zajmuje się *Statyka*; uważaniem wypadków nierównowagi sił zajmuje się *Cynetyka*. Obie nauki, wzięte wspólnie, stanowią naukę *Dynamiki*.

Zasada powyższa nosi nazwę zasady wieloboku sił, lub zasady niezależności działania sił. Możemy ją sprowadzić do twierdzenia o dodawaniu sił, mających wspólny kierunek, jeśli założymy, jako nowe twierdzenie, że siła, mająca wartość  $F$  i kierunek  $F$ , sprawia w kierunku  $l$  skutki takie, jak gdyby miała wartość  $F\cos(Fl)$  i działała we własnym kierunku.

Rozwój zasady wieloboku sił był bardzo powolny. W *Mechanice* stosowanej pewne proste jej przypadki były znane od najdawniejszych czasów, lecz *Newton* i *Varignon*, w XVII wieku, sformułowali ją dopiero ogólnie. Po stwierdzeniu prawdziwości zasady wieloboku poczęto zastanawiać się nad jej pochodzeniem i uzasadnieniem. Wielu znakomych uczonych, od *Daniela Bernoulliego* począwszy, usiłowało udowodnić zasadę wieloboku dedukcyjnie, np. na podstawie twierdzeń geometrycznych. Dziś przeważa zdanie, ku któremu skłaniał się *Lagrange*, że źródłem tej prawdy jest spostrzeżenie i doświadczenie, że jej dedukcyjnie dowieść niepodobna. Wysiłki, jakie czyniono dla udowodnienia tej zasady, godne są, pomimo to, dokładnego poznania; mamy w nich pouczające przykłady, jak rozumowanie matematyczne jest potężne w nadawaniu pewnej prawdzie kształtów rozmaitych; lecz jak dalece jest bezsilne w szukaniu dla niej podstawy logicznej.

### 12. Streszczenie zasad *Dynamiki*.

Ciała działają na siebie wzajemnie, t. j. udzielają sobie przyspieczeń. Działanie pomiędzy dwoma ciałami składa się z dwóch sił, równych sobie i skierowanych przeciwnie. Działanie pomiędzy dowolną liczbą ciał składa się z sił, wywieranych przez każde dwa ciała na siebie wzajemnie i nie krzyżujących się pomiędzy sobą.

Przyspieszenie ciała jest wprost proporcjonalne do wartości siły, działającej na ciało a odwrotnie proporcjonalne do masy ciała.

Kierunek przyspieszenia jest kierunkiem siły.

Masa określonego ciała jest niezmienna.

### 13. Prawa ruchu Newtona.

Newton zawarł zasady Dynamiki w trzech słynnych *prawach ruchu* (*Axiomata sive Leges Motus*), które wyłożył na wstępie wielkopomnego dzieła swego *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica* (1687). *Principia* rozpoczynają się od określeń. Według określenia I: „ilość materji należy mierzyć współcześnie gęstością i objętością ciała“ (t. j. iloczynem gęstości przez objętość). „Tę ilość „materji“, mówi Newton, „nazywać będę w dalszym ciągu masą; „poznajemy ją z ciężaru ciała. Przekonałem się za pomocą bardzo „dokładnych doświadczeń wahadlowych, jak powiedzianem jest dalej, że masa ciała jest proporcjonalna do ciężaru jego“.

W określeniu II. Newton ustanawia, jako „miarę ruchu“, iloczyn masy przez prędkość. Dziś oznaczamy ten iloczyn nazwą „ilość ruchu“, lub „pęd“.

Według określenia III.: „materya posiada własność stawiania „oporu, dla tego każde ciało pozostaje samo przez się w stanie spoczynku, lub ruchu prostoliniowego i jednostajnego“.

Według określenia IV.: „siła przyłożona jest to dążenie do zmiany stanu spoczynku lub ruchu prostoliniowego i jednostajnego, „w którym się ciało znajduje“.

Pomijamy następne określenia, zarówno jak uwagi nad przestrzemią bezwzględną i czasem bezwzględnym. [Por. art. 1 i 16.]. Prawa ruchu, które teraz następują, brzmią, jak przytoczono poniżej.

*Lex I. Corpus omne perseverare in statu suo quiescendi vel movendi uniformiter in directum nisi quatenus illud a viribus impressis cogitur statum suum mutare.* (Kaźde ciało trwa w swym stanie spoczynku lub ruchu prostoliniowego i jednostajnego, jeśli siły przyłożone nie zmuszają ciała do zmiany tego stanu.)

*Lex II. Mutationem motus proportionalem esse vi motrici impressae, et fieri secundum lineam rectam qua vis illa imprimitur.* (Zmiana ruchu jest proporcjonalna do przyłożonej siły poruszającej i odbywa

się w kierunku prostój, wzdłuż której siła jest przyłożona.) W objaśnieniu prawa II. Newton mówi: „jeżeli pewna siła wywołuje „pewien ruch, siła, dwa razy większa, wywoła ruch, dwa razy większy; siła, trzy razy większa, wywoła ruch, trzy razy większy i t. d., „bez względu na to, czy te siły działają jednocześnie, naraz, czy „stopniowo i kolejno po sobie. Ponieważ ruch jest skierowany za- „wsze w tym samym kierunku, jak siła, przeto, gdy ciało już przed „działaniem siły znajdowało się w ruchu, ruch, wywołany przez „siłę, dodaje się do poprzedniego (gdy kierunki ich są zgodne), lub „tóż zostaje złożony z poprzednim, stosownie do kierunku obu (gdy „kierunki ich zawierają pewien kąt)“.

*Lex III. Actioni contrariam semper et aequalem esse reactionem: sive corporum duorum actiones in se mutuo semper esse aequales et in partes contrarias dirigi.* (Względem każdego działania istnieje przeciwdziałanie, skierowane przeciwnie i równe; t. j. wzajemne działania dwóch ciał są zawsze równe sobie i skierowane przeciwnie.)

#### 14. Uwagi nad prawami ruchu.

W prawach ruchu Newtona mieści się oczywiście treść ta sama, jak w naszych zasadach Dynamiki. Dziś jeszcze nie mamy nic do zmienienia w istotnej zawartości praw, które Newton wygłosił, jako podstawy Dynamiki.

W układzie i w wysłowieniu tych praw możemy, przeciwnie, czynić pewne zmiany. W prawach Newtona tkwią istotnie zewnętrzne usterki. Tak np. pojęcie masy nie jest wcale określone; określenie I. nie wystarcza, dopóki nie mamy niezależnego określenia gęstości. Prawo II., jak widzimy z dołączonego objaśnienia, miało więcej wyrażać, niż wyraża, brane dosłownie. Podczas gdy we właściwym swém brzmieniu nie mogłoby być niczém więcej, niż określeniem wyrazu „siła“, ma ono, według objaśnienia, wyrażać zasadę niezależności działania sił. Prawo I. jest szczególnym przypadkiem II-go. (O tém prawie niebawem więcej powiemy.) Zresztą, posługując się pojęciem przyśpieszenia, którego Newton bezpośrednio nie wprowadza, możemy wyrażać się dzisiaj krócej i ogólniej.

Za pierwsze zasady Dynamiki obraliśmy zasadę niezależności działania sił i trzecie prawo Newtona, uważając je poniekąd za prawdy empirycznego pochodzenia, poniekąd za określenie pojęcia siły. (Por. przypisek na końcu art. 6.) Treść II-go i I-go prawa



Newtona wygłosiliśmy następnie, biorąc je za określenie masy i wartości siły. Zaznaczyliśmy wyraźnie założenia, które łączymy z pojęciem masy i z pojęciem siły.

### 15. *Bezwładność materii.*

Pierwsze prawo Newtona mieści się już w założeniu, że ciała okazują przyspieszenia wskutek działania innych ciał. Ciało, na które nie działałyby żadne inne, miałyby przyspieszenie żadne, a ruch bez przyspieszenia jest prostoliniowy i jednostajny, w specjalnym przypadku jest spoczynkiem. Taki ruch bez przyspieszenia musiałoby mieć ciało, odosobnione we wszechświecie.

Powiadamy niekiedy, że powyższe prawo wyraża pewną własność materii i nazywamy własność tę *bezwładnością*. Twierdzono nawet, że bezwładność jest cechą, logicznie związaną z pojęciem materii, że jest rzeczą oczywistą samą przez się, iż materia musi być bezwładna. Jeśli ciało jest w spoczynku, mówiono, nie może mieć powodu do poruszenia się raczej w jednym, niż w którymś innym kierunku; pozostaje tedy w spoczynku. Jeśli porusza się po linii prostej, nie może mieć powodu do zboczenia raczej w prawo, niż w lewo, nie zbacza więc wcale.

Przytaczamy to rozumowanie, aby przed nim (i przed podobnymi) przestrzedz czytelnika. Rozumowanie to zakrywa pozornym dowodem a priori indukcyjny charakter naszego twierdzenia. Zkądże (jak słusznie zapytał Comte), jeśli nie z doświadczenia, możemy wiedzieć cokolwiek o powodach, które ma ciało do poruszenia się w jakikolwiek sposób?

Pomiędzy prawem bezwładności a trzecim prawem Newtona i zasadą o wzajemnym działaniu na siebie ciał materialnych zachodzi ciekawy stosunek. Zakładamy, że pewne ciało może udzielać innym ciałom przyspieszeń; lecz jednocześnie zakładamy, że ono sobie samemu przyspieszeń udzielać nie może. Uważamy każde ciało za czynne względem innych ciał, za bezwładne względem samego siebie. Założenia te nie są bynajmniej sprzeczne ze sobą. Pomiędzy *częściami* każdego ciała wystawiamy sobie wywierane siły wzajemne; że jednak siły te są równe, skierowane przeciwnie i przyłożone do części jednego i tegoż samego ciała (które zosobna poruszać się mogą), więc równoważą się i czynią ciało bezwładnym.

### 16. Względność pojęcia siły.

Powiadamy w prawie bezwładności, że ciało, na które nie działają żadne siły, porusza się prostolinijnie i jednostajnie, lub znajduje się w spoczynku. Lecz znamy tylko względny spoczynek i względny ruch prostolinijny. Jeśli, patrząc z ziemi, spostrzegamy spoczynek lub ruch prostolinijny jakiegobądź ciała, spostrzeżlibyśmy zgoła co innego, patrząc ze słońca lub z gwiazdy odległej. Podobnie nie wiemy, jak poznać upływanie czasu samo w sobie, na jakiej zasadzie bezwzględnej uznawać ruchy za jednostajne lub za niejednostajne? A zatem, kiedyż możemy twierdzić, że żadne siły nie działają na ciało?

Widzimy teraz, że i pojęcie siły jest względne, podobnie jak pojęcie o położeniu w przestrzeni i o chwili w czasie. Największą nawet siły nie moglibyśmy poznać na zasadzie wrażeń zmysłowych, gdyby ona wytwarzała w ciele uważaném i w ciele, do którego odnosimy położenia, ruch dokładnie jednakowy.

Trudność, którą tu zaznaczyliśmy, zajmowała uczonych od chwili poznania zasad Dynamiki; lecz dopiero w nowszych czasach zaczął rozpowszechniać się pogląd, który ją usuwa, który uznaje całkowicie indukcyjny charakter pojęć i twierdzeń téj nauki. (Por. *Mach, Die Mechanik in ihrer Entwicklung.*) Ponieważ przy uważaniu przypadków abstrakcyjnych jest prawie zawsze rzeczą obojętną, do jakiego ciała odnosimy położenia i do jakiego zjawiska odnosimy chwile, a z tego względu ciało i zjawisko, wzięte za podstawowe, pozostawiamy zwykle dowolnemi, wpadamy więc łatwo w błąd, sądząc, że ciało i zjawisko podstawowe nie są wcale potrzebne w rozumowaniu, gdy one tymczasem niewymienionemi w niem pozostają.

K. Neumann wystawia sobie (*Ueber die Principien der Galilei-Newton'schen Theorie*) „ciało alfa“, t. j. ciało, zupełnie nieruchome i niezmiennie, do którego mamy odnosić ruch innych ciał. Lecz nie moglibyśmy odróżnić „ciała alfa“ od innych, gdyby ono nawet rzeczywiście istniało. Neumann nie usuwa więc w niczém trudności, o której wspomnieliśmy, uzmysławia tylko w sposób obrazowy względność twierdzeń naszych o położeniu i ruchu ciał.

17. *Równania ruchu punktu materialnego.*

W wielu zadaniach nie zajmujemy się wcale rozciągłością przestrzenną ciał, które uważamy, tak iż jedyną cechą materialną, którą w nich musimy uwzględniać, jest masa. Z tego powodu posługujemy się przy rozważaniu przypadków abstrakcyjnych pojęciem *punktu materialnego*. Punkt materialny jest ciałem fikcyjnym, które nie ma rozciągłości, lecz posiada masę.

Gdy nie ograniczamy żadnym warunkiem ruchów, które punkt może odbywać, nazywamy go *swobodnym*. W niektórych zagadnieniach wystawiamy sobie, że punkt jest do pewnego stopnia skrepowany, że np. powinien pozostawać na pewnej powierzchni, i odpowiednie warunki analityczne wprowadzamy do rozumowania.

Jeśli na swobodny punkt materialny o masie  $m$  działa siła  $F$ , możemy ją zawsze rozłożyć, według zasady wieloboku, na pojedyncze składowe. Rozkładamy ją często na trzy siły składowe  $X, Y, Z$ , wzięte wzdłuż trzech prostokątnych osi współrzędnych  $Ox, Oy, Oz$ . Rozkładamy istotne przyśpieszenie punktu  $f$  na trzy przyśpieszenia składowe  $d^2x/dt^2, d^2y/dt^2, d^2z/dt^2$ , wzięte wzdłuż tych samych osi współrzędnych. (Przez  $x, y, z$  oznaczamy współrzędne punktu, przez  $t$  — czas.) Mamy wówczas, według zasady wieloboku, równania

$$1. \quad m \frac{d^2x}{dt^2} = X ;$$

$$2. \quad m \frac{d^2y}{dt^2} = Y ;$$

$$3. \quad m \frac{d^2z}{dt^2} = Z ,$$

jako przypadek szczególny równania  $F = mf$ . Równania 1., 2., 3. znane są pod nazwą równań ruchu swobodnego punktu materialnego; jak zobaczymy, w wielu zagadnieniach posługujemy się nimi.

W ruchu krzywoliniowym punktu możemy rozłożyć siłę  $F$  na trzy składowe następujące: 1.) na składową  $T$ , działającą wzdłuż stycznej do drogi punktu; 2.) i 3.) na dwie składowe, prostopadłe względem siebie i względem poprzedniej  $T$ , zatem leżące w normalnej płaszczyźnie krzywej, po której punkt się porusza. Nazywamy  $T$

siłą *styczną*, pozostałe składowe siłami *normalnymi*. Siły normalne możemy znów złożyć na jedną siłę  $N$ , która leżeć będzie w płaszczyźnie normalnej, zatem będzie prostopadła do siły stycznej, lecz zarazem przechodzić będzie przez środek krzywosci krzywój. Nazywamy siłę  $N$  *dośrodkową*. Wiadomo z Cynematyki, że przyśpieszenie styczne w ruchu krzywoliniowym punktu wynosi  $dv/dt$ , a przyśpieszenie dośrodkowe  $v^2/\rho$ ; gdzie  $v$  jest prędkością punktu,  $\rho$  — promieniem krzywosci. Mamy więc

$$4. \quad T = m \frac{dv}{dt}; \quad 5. \quad N = m \frac{v^2}{\rho},$$

inny, pożyteczny kształt równań ruchu punktu materialnego swobodnego.

### 18. Układy punktów materialnych.

Biorąc pod uwagę pewną liczbę punktów materialnych, wywierających wzajemne działania na siebie, nazywamy je wspólnie *układem* punktów materialnych. Siły, działające na punkty układu, dzielimy na *zewewnętrzne* i *wewnętrzne*, stosownie do tego, czy są wywierane przez punkty, lub ciała, nie należące do układu, czy też przez punkty układu.

Jeżeli wszystkie punkty układu są swobodne, wówczas i sam układ jest swobodny. Równania ruchu układu możemy wtedy utworzyć na podstawie poprzedzającego artykułu. Według zasady o niezależności działania sił każdy punkt układu porusza się tak, jak gdyby przyłożono doń wypadkową wszystkich sił, które na punkt ten istotnie działają. Składowa siły wypadkowej w jakimkolwiek kierunku równa się, jak wiadomo, sumie algebraicznej składowych w tymże kierunku sił składanych. Oznaczmy więc masy punktów przez  $m_1, m_2, \dots, m_i, m_j, \dots, m_n$ ; składową, wzdłuż osi  $Ox$  wziętą, siły, wywieranej przez punkt  $m_i$  na punkt  $m_j$ , oznaczmy przez  $X_{ji}$ ; podobnie składową, wzdłuż  $Ox$  wziętą, siły, wywieranej przez punkt  $m_j$  na punkt  $m_i$  oznaczmy przez  $X_{ij}$ , i t. d. Analogiczne znaczenia nadajmy literom  $Y_{ji}, Y_{ij}; Z_{ji}, Z_{ij}$ , i t. d. Wreszcie przez  $\Xi_i, H_i, Z_i; \Xi'_i, \dots$  oznaczmy składowe sił zewnętrznych, działających na punkt  $m_i$ . Dla punktu  $m_i$  mamy równania ruchu

1.  $m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = X_{i1} + X_{i2} + \dots + X_{in} + \Xi_i + \Xi_i' + \dots$
2.  $m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2} = Y_{i1} + Y_{i2} + \dots + Y_{in} + H_i + H_i' + \dots$
3.  $m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} = Z_{i1} + Z_{i2} + \dots + Z_{in} + Z_i + Z_i' + \dots$

lub krócej:

$$4. \quad m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_{j=1}^{j=n} X_{ij} + S \Xi_i \quad \text{i t. d.},$$

gdzie  $S$  oznacza sumowanie składowych wszystkich sił zewnętrznych.

### 19. Moment siły.

*Momentem* jakiegobądź wielkości względem punktu lub linii nazywamy wogóle (Thomson i Tait, *Natural Philosophy*, § 231) miarę liczbową wpływu téj wielkości na ów punkt lub linię. W szczególności zaś momentem siły względem punktu nazywamy iloczyn siły przez najkrótszą odległość punktu od kierunku siły. Momentem względem prostej (którą nazywamy osią momentu) nazywamy moment składowej siły, wziętej w płaszczyźnie, prostopadłej do prostej, względem punktu, w którym prosta przecina się z płaszczyzną. Gdy kierunek siły leży w płaszczyźnie, prostopadłej do osi, wówczas moment siły względem osi jest jednocześnie momentem siły względem punktu, w którym oś przecina się z płaszczyzną siły.

Podobnie określamy, jako moment ilości ruchu (art. 13) względem punktu iloczyn ilości ruchu ( $mv$ ) przez najkrótszą odległość punktu od kierunku prędkości; jako moment ilości ruchu względem prostej (osi) — moment składowej ilości ruchu, wziętej w płaszczyźnie, prostopadłej do osi, względem punktu, w którym oś przecina się z płaszczyzną.

Niechaj będzie punkt  $M$ , na który działa siła  $F$ , i którego współrzędne względem punktu  $O$ , wziętego za początek współrzędnych, wynoszą  $x, y, z$ . Niechaj  $X, Y, Z$  oznaczają składowe siły  $F$ , wzięte wzdłuż osi współrzędnych. Wówczas

$$1. \quad yZ - zY; \quad 2. \quad zX - xZ; \quad 3. \quad xY - yX$$

są składowymi, wzdłuż osi współrzędnych  $Ox, Oy, Oz$  odpowiednio,

momentu siły  $F$  względem punktu  $O$ . Według znanej tożsamości

$$4. \quad (yZ - zY)^2 + (zX - xZ)^2 + (xY - yX)^2 = \\ = (x^2 + y^2 + z^2)(X^2 + Y^2 + Z^2) - (xX + yY + zZ)^2$$

a prawa strona wynosi, jeśli przez  $r$  oznaczymy odległość  $OM$ ,

$$5. \quad r^2 F^2 - (r F \cos(rF))^2$$

lub jeszcze

$$6. \quad (r F \sin(rF))^2,$$

t. j. kwadrat momentu siły  $F$  względem punktu  $O$ . Moment siły względem punktu uważamy zawsze za dodatni (właściwie, za wielkość, pozbawioną znaku.) Moment siły względem osi uważamy, przeciwnie, za dodatni lub ujemny stosownie do kierunku siły względem osi; np. za dodatni, jeśli, stojąc wzdłuż osi, tak iż kierunek jej idzie od stóp ku głowie, widzimy siłę, skierowaną z lewej strony ku prawej. Różnice 1., 2., 3. przedstawiają wówczas, przy zwykłym wyborze kierunków współrzędnych, momenty siły  $F$  względem osi  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  odpowiednio.

Podobnież

$$7. \quad ym \frac{dz}{dt} - zm \frac{dy}{dt}; \quad 8. \quad zm \frac{dx}{dt} - xm \frac{dz}{dt}; \quad 9. \quad xm \frac{dy}{dt} - ym \frac{dx}{dt}$$

są momentami ilości ruchu  $mv$  względem osi współrzędnych.

Moment siły ma wymiary  $[ML^2 T^{-2}]$ ; moment ilości ruchu ma wymiary  $[ML^2 T^{-1}]$ .

## 20. Ciało sztywne. Moment bezwładności.

Możemy rozważać ciało sztywne jako zbiór punktów materialnych, których wzajemne odległości są niezmienne. Z punktu widzenia Dynamiki czystej niema ciał sztywnych lub niesztywnych; nie powinniśmy wprowadzać do Dynamiki nowego pojęcia sztywności, skoro mieliśmy w niej wyrazić zjawiska za pomocą pojęć materii i sił. Wystawiamy sobie więc sztywność ciała, jako wynik sił, działających pomiędzy jego częściami. Gdy uważamy ruch ciała sztywnego pod działaniem pewnych sił, powinniśmy przeto wprowadzać do rozumowania, prócz tych sił, jeszcze niezliczone siły międzycząściowe, sprawiające sztywność ciała. Skoro jednak podczas ruchu

ciało nie zmienia w niczem swój budowy geometrycznej, przeto siły międzycząściowe nie sprawiają żadnego skutku, nie pracują (por. rozdz. IV); możemy je pominąć w rozumowaniu. Tym sposobem upraszczamy zadanie, czynimy je zazwyczaj rozwiązalnym, lecz zrzekamy się jednocześnie teorii ścisłej, ograniczając analizę do zjawisk, praktycznie najważniejszych.

Przypuśćmy, że ciało sztywne kręci się dokoła osi nieruchomój. Ze sztywności ciała wynika, że prędkość kątowna jest jednakowa dla wszystkich punktów ciała (oznaczymy ją przez  $\omega$ ); że odległość każdego punktu od osi obrotu (oznaczymy odległość tę przez  $r_i$ ) jest stała. Prędkość  $v_i$  każdego punktu wynosi  $\omega r_i$ ; ilość ruchu wynosi  $m_i \omega r_i$ , gdzie  $m_i$  jest masą punktu. Moment téj ilości ruchu względem osi obrotu wynosi  $m_i \omega r_i^2$ . Utwórzmy sumę tych momentów dla całego ciała; otrzymamy:  $\omega \sum m_i r_i^2$ , gdzie  $\sum$  oznacza sumowanie względem całej objętości ciała.

Sumę  $\sum m_i r_i^2$ , utworzoną dla całego ciała, nazwał Euler *momentem bezwładności* ciała (względem osi momentu, t. j. osi, do której  $r_i$  są liczone). Niechaj będzie  $k$  taką odległością od osi, ażeby moment bezwładności zachował poprzednią swą wielkość  $\sum m_i r_i^2$ , gdybyśmy umieścili całą masę ciała  $M = \sum m_i$  w téj odległości  $k$  od osi; t. j. ażeby

$$1. \quad M k^2 = \sum m_i r_i^2.$$

Odległość  $k$  nazywamy *ramieniem bezwładności*; ramię to w kole rozpowodów, względem osi obrotu koła liczone, równa się przybliżeniu promieniowi koła.

Moment bezwładności ma oczywiście wymiary  $[ML^2]$ .

[W rozdziale niniejszym, który jest wyłącznie przygotowawczy, wyłożyliśmy pokrótce zasady Dynamiki i określiliśmy niektóre z jej najważniejszych pojęć. Dalsze twierdzenia Dynamiki poznamy w trzech następujących rozdziałach. Wykład całkowity téj umiejętności nie może wchodzić do zakresu téj książki i byłby zbyteczny wobec niedawno wydanego, wybornego dzieła prof. J. N. Frankego, p. t. *Mechanika teoretyczna*; Warszawa, 1889.]

## ROZDZIAŁ II.

### CIEŻKOŚĆ.

#### 21. *Spadanie ciał.*

Ciała, nie podtrzymywane, spadają. Już starożytni filozofowie rozmyślali nad tém, *dla czego* spadają? Lecz dopiero Galileusz poznał, *jak* spadają, t. j. odkrył prawa spadania i ludzkość ich nauczył.

Gdybyśmy, jak Galileusz, nie znali żadnych zasad dynamicznych i z niczyich prac i badań nie mogli korzystać, musielibyśmy rozważyć spostrzegane zjawiska spadania, musielibyśmy oddzielić w nich okoliczności istotne od przypadkowych i w ich pozornym zamęćie odszukać proste i trwałe prawidłowości. Odczulibyśmy wówczas wszystkie trudności, które spotykają badacza, gdy w kraju nieznanym mozolnie sobie drogę toruje. Lecz posiadamy już wiedzę praw ogólniejszych, dynamicznych, która pozwala zjawiska spadania objąć bez żadnego wysiłku.

Rozwiązujemy najpierw zadanie Dynamiki abstrakcyjnej. W chwili  $t = 0$  pewien punkt materialny o masie  $m$ , który był dotychczas w spoczynku, zostaje poddany działaniu siły  $mg$ . Siła  $mg$  ma wielkość stałą i kierunek stały. Obieramy pewien układ współrzędnych  $Oxyz$ , tak położony, ażeby oś  $Oz$  była równoległa do owego stałego kierunku, w którym działa siła  $mg$ . Niechaj  $x_0, y_0, z_0$  oznaczają współrzędne punktu w chwili początkowej  $t = 0$ , zaś  $x, y, z$



współrzędne jego w dowolnej chwili  $t$ . W tej dowolnej chwili wynoszą składowe siły  $mg$ , według założenia,

$$1. \quad X = 0; \quad Y = 0; \quad Z = mg;$$

a zatem mamy równania ruchu

$$2. \quad \frac{d^2x}{dt^2} = 0; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = 0; \quad \frac{d^2z}{dt^2} = g,$$

z których otrzymujemy, całkując,

$$3. \quad \frac{dx}{dt} = C_1; \quad \frac{dy}{dt} = C_2; \quad \frac{dz}{dt} = C_3 + gt.$$

Wielkości  $C_1, C_2, C_3$  są dowolnymi stałymi całkowania. Wyznacza je założenie nasze, że w chwili  $t = 0$  punkt materialny był w spoczynku, a zatem  $dx/dt, dy/dt, dz/dt$  równały się zeru. Z równań 3. wynika więc, że  $C_1 = 0, C_2 = 0, C_3 = 0$ . Tym sposobem mamy ogólnie

$$4. \quad \frac{dx}{dt} = 0; \quad \frac{dy}{dt} = 0; \quad \frac{dz}{dt} = gt,$$

lub jeszcze

$$5. \quad x = x_0; \quad y = y_0; \quad z = z_0 + \frac{1}{2}gt^2.$$

Pierwsze dwa równania mówią, że punkt porusza się po prostej, przechodzącej przez miejsce jego pierwotne i do  $Oz$  równoległej, a zatem w kierunku działania siły. W trzecim możemy zastąpić różnicę  $z - z_0$  przez długość  $s$  drogi, przebieżonej przez punkt od chwili rozpoczęcia ruchu. Nadto w trzecim z pomiędzy równań 4. możemy oczywiście zastąpić  $dz/dt$  przez  $ds/dt$ , lub przez  $v$ , oznaczając przez  $v$  prędkość ruchu punktu w chwili  $t$ . Mamy przeto

$$6. \quad s = \frac{1}{2}gt^2; \quad v = gt$$

a ztąd

$$7. \quad v^2 = 2gs.$$

Ostatnie równania wyrażają prawa ruchu punktu.

Zadanie abstrakcyjne, które rozwiązaliśmy, przedstawia najważniejsze strony zjawisk spadania. Ciała spadające możemy uważać w pierwszym przybliżeniu za punkty materialne; siłę ciężkości,

działającą na każde ciało, możemy uważać za proporcjonalną do masy ciała, oraz za stałą co do kierunku i wartości. Jeśli pragniemy poznać niezakłócone zjawiska spadania, musimy rozpoczynać od stanu spoczynku (względem ziemi) i usuwać ciało, w ciągu spadania, od wpływu innych sił niż ciężkość. A zatem wzory 6. i 7., jeśli w nich  $g$  oznacza przyspieszenie ciężkości (art. 7.), wyrażają zasadnicze prawa spadania.

Lecz istotne zjawiska spadania są nieporównanie zawilsze. Ciała spadają zazwyczaj w powietrzu i doznają od powietrza *oporu*. Opór ten zmniejsza zawsze przyspieszenie siły ciężkości, działającej na ciało; wszakże w innej mierze jest czynny i według innych praw. Opór nie zależy od masy ciała, lecz od kształtu jego, mianowicie od powierzchni ciała; zależy on dalej od prędkości ruchu; zależy od tych i innych jeszcze czynników w sposób nader zawily i niezupełnie dokładnie jeszcze nauce znany. Możemy tylko powiedzieć, że, gdy dwa ciała o masach różnych spadają w jednakowych zresztą warunkach, opór zmniejsza bardziej przyspieszenie, jakie ma ciało o masie mniejszej, niż przyspieszenie, jakie ma ciało o większej.

Ciała spadają względem ziemi i obrót ziemi dokoła osi (z zachodu na wschód) sprawia, iż spадanie względem ziemi odbywa się według innych praw, niż spадanie względem przedmiotów nieruchomych. [Punkt, spadający pierwotnie w kierunku działania siły ciężkości, zbacza od tego kierunku 1) na wschód; 2) ku równikowi (a zatem na półkuli północnej na południe.)]

Badając same zjawiska spadania, nie trafilibyśmy na fakty, wskazujące, iż siła ciężkości nie jest stała co do kierunku i wartości. Wiemy przecież na mocy innych szeregów faktów (którym poświęcamy rozdział niniejszy i następny), że stałość ta jest tylko przybliżona. Wiemy, że ciężkość jest szczególnym objawem ciężenia powszechnego; a z praw, którym ciężenie ulega, wynika, że w miarę zbliżania się ciał ku ziemi ciężkość ich, lub przyspieszenie  $g$ , rosnąć musi. Zbadamy w rozdziale niniejszym prawa tej zmienności. Uwzględnienie jęj wprowadziłoby pewną poprawkę do wzorów, wyrażających prawa spadania, wszakże poprawkę, leżącą daleko po za granicami, do których sięga dokładność spostrzeżeń naszych nad spadaniem, skoro droga, przebiegana przez ciała spadające, jest zazwyczaj nader nieznaczną częścią promienia ziemskiego.

Mnóstwo drobniejszych jeszcze wpływów musi uczestniczyć w zjawisku spadania jakiegobądź ciała. Jakkolwiek musimy wyrzec się nadziei wykrycia ich lub zmierzenia na drodze spostrzeżeń, wiemy przecież teoretycznie, że działają, że czynią zjawisko spadania nieskończenie zawiłém. Ale *każde* zjawisko przyrody jest nieskończenie zawiłém. W analizie teoretycznej każdego zjawiska możemy tylko posunąć się do pewnego stopnia przybliżenia, lub stopniowo posuwać się do coraz dalszego. Możemy więc uważać wzory nasze za sformułowanie praw spadania ciał, z tém zastrzeżeniem i w tém przekonaniu, że wyrażają one działanie głównych czynników w zjawisku spadania, nie zawierając w sobie zupełnie sformułowania wpływu niezliczonych czynników podrzędnych.

Wiadomo z fizyki doświadczalnej, że wzory 6. i 7. wyrażają w tém znaczeniu istotne prawa spadania ciał w próżni, jak to udowodnił Galileusz pod koniec wieku XVI-go, łamiąc i burząc fizykę Arystotelesowską; jak o tém przekonywamy się dzisiaj za pomocą maszyny Atwooda lub przyrządów (Morina, Lippicha, Bourbouze'a it.d.), rysujących automatycznie związek pomiędzy czasem a drogą, przebieganą przez ciało spadające.

## 22. Środek bezwładności.

Uważajmy dwa punkty materyalne  $A$ ,  $B$  o jednakowych masach; udzielają one sobie przyspieszeń równych, skierowanych wzdłuż łączącej je prostej, lecz w strony przeciwne. Ztąd wynika, że, jeżeli określimy punkt  $C$  jako środek odległości pomiędzy punktami, punkt ten nie zmieni swego położenia na skutek działania pomiędzy  $A$  i  $B$ : odległości  $\overline{AC}$  i  $\overline{BC}$  będą zawsze równe. Jeżeli masy punktów wynoszą  $jm$  i  $m$ , punkt  $C$  znowu istnieje. Bierzemy za określenie położenia jego na prostej  $\overline{AB}$  równanie

$$1. \quad \overline{AC} : \overline{BC} = 1 : j.$$

Widzimy, że przyspieszenia punktów  $A$  i  $B$  mają się do siebie, jak  $1 : j$ , a zatem nowe położenia punktów,  $A'$  i  $B'$ , zajmowane przez nie po upływie pewnego czasu, uczynią zadosyć równaniu

$$2. \quad \overline{A'C} : \overline{B'C} = 1 : j,$$

z kąd wynika, że punkt  $C$  się nie poruszy. Punkt  $C$  nazywamy *środkiem bezwładności* (lub jeszcze środkiem masy).

Pojęcie środka bezwładności uogólniamy, jak następuje. Uważajmy (fig. 1.) odległość punktów  $A$  i  $B$  od pewnej płaszczyzny, np.

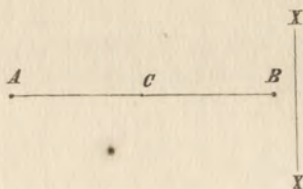


Fig. 1.

$XX$ , prostopadłej do  $AB$ . Jeżeli masy są równe,  $C$  dzieli linię  $AB$  przez połowę i odległość  $C$  od  $XX$  jest przeciętną pomiędzy odległościami punktów  $A$  i  $B$  od  $XX$ . Gdy masy punktów wynoszą  $jm$  i  $m$ , możemy twierdzenie to utrzymać, jeśli, zamiast punktu  $A$  (fig. 2.), którego masa jest  $jm$ , wystawimy sobie

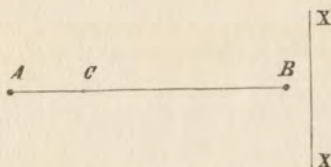


Fig. 2.

$j$  punktów, w  $A$  skupionych, z których każdy ma masę  $m$ . Układ składa się więc ogółem z  $j+1$  punktów, o masie  $m$  każdy, a odległość  $C$  od  $XX$  jest przeciętną ze wszystkich  $j+1$  odległości  $j+1$  punktów od  $XX$ . Istotnie, gdy  $a$ ,  $b$ ,  $c$  oznaczają odległości  $A$ ,  $B$ ,  $C$

od  $XX$ , mamy

$$3. \quad \overline{AC} = a - c ; \overline{BC} = c - b ; (a - c) : (c - b) = 1 : j ,$$

a ztąd wynika

$$4. \quad c = \frac{ja + b}{j + 1} .$$

Jeśli mamy wreszcie  $n$  punktów materialnych, jakkolwiekbydź położonych w przestrzeni i mających masy  $m_1, m_2, \dots, m_n$ , postępujemy analogicznie: uważamy taką małą masę  $\mu$ , która mieści się całkowicie w  $m_1, m_2, \dots, m_n$ ; rozkładamy punkt pierwszy na  $h_1$  punktów o masie  $\mu$ , tak iż  $m_1 = h_1\mu$ ; drugi na  $h_2$ , tak iż  $m_2 = h_2\mu$ ; i t. d. Mamy układ, złożony z  $h_1 + h_2 + \dots + h_n$  punktów, o masie  $\mu$  każdy. Jeśli  $x_1, x_2, \dots, x_n$  oznaczają odległości pierwszych  $h_1$ , następnych  $h_2$ , i t. d.  $\dots$ , ostatnich  $h_n$  punktów od pewnej płaszczyzny  $OYZ$ , przeciętna odległość wynosi

$$5. \quad \bar{x} = \frac{h_1 x_1 + h_2 x_2 + \dots + h_n x_n}{h_1 + h_2 + \dots + h_n} ,$$

czyli

$$6. \quad \bar{x} = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2 + \dots + m_n x_n}{m_1 + m_2 + \dots + m_n},$$

lub krócej

$$7. \quad \bar{x} = \frac{\sum m_i x_i}{\sum m_i}.$$

Za środek bezwładności układu  $n$  punktów  $m_1, m_2, \dots, m_n$  obieramy punkt, którego współrzędne wynoszą

$$8. \quad \bar{x} = \frac{\sum m_i x_i}{\sum m_i}; \quad \bar{y} = \frac{\sum m_i y_i}{\sum m_i}; \quad \bar{z} = \frac{\sum m_i z_i}{\sum m_i},$$

gdzie  $x_1, y_1, z_1, \dots, z_n$  oznaczają współrzędne punktów, a sumowanie do wszystkich punktów układu się rozciąga. Idąc w tym kierunku logicznie dalej, przyjmujemy za środek bezwładności ciała, którego gęstość w miejscu  $x, y, z$  wynosi  $\Delta$ , punkt, którego współrzędne wynoszą

$$9. \quad \bar{x} = \frac{\iiint x \Delta dx dy dz}{\iiint \Delta dx dy dz}; \quad \bar{y} = \frac{\iiint y \Delta dx dy dz}{\iiint \Delta dx dy dz}; \quad \bar{z} = \frac{\iiint z \Delta dx dy dz}{\iiint \Delta dx dy dz},$$

gdzie całkowanie rozciąga się do części przestrzeni, zajętej przez ciało.

Najważniejszą własność środka bezwładności, którą Newton wykrył i ogłosił w *Principia*, poznajemy w sposób następujący. Uważajmy układ  $n$  punktów materialnych, rozważany w art. 18-ym. Załóżmy, że działają tylko siły wewnętrzne, pomiędzy punktami wzajemnie wywierane.  $X_{ji}$  oznacza więc składową, wzdłuż osi  $Ox$  wziętą, siły, wywieranej przez punkt  $m_i$  na punkt  $m_j$ ;  $X_{ij}$  oznacza taką samą składową siły, wywieranej przez punkt  $m_j$  na punkt  $m_i$ . Ponieważ siły te są równe i wprost przeciwne sobie, zatem  $X_{ji} = -X_{ij}$ . Gdy więc dodamy do siebie wszystkie równania kształtu

$$10. \quad m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_{j=1}^{j=n} X_{ij},$$

otrzymamy z prawej strony zero. Z lewej zaś otrzymamy, według równania 6.,

$$11. \quad (m_1 + m_2 + \dots + m_n) \overline{\frac{d^2 x}{dt^2}},$$

lub

$$12. \quad M \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2},$$

jeśli przez  $M$  oznaczymy sumę mas wszystkich punktów, czyli całkowitą masę układu. O ile więc działają li tylko siły wewnętrzne, mamy równania

$$13. \quad \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = 0 \quad ; \quad \frac{d^2 \bar{y}}{dt^2} = 0 \quad ; \quad \frac{d^2 \bar{z}}{dt^2} = 0.$$

*Środek bezwładności układu punktów, pozostających pod działaniem sił wewnętrznych, znajduje się w spoczynku lub porusza się prostolinijnie i jednostajnie.* Jeżeli, oprócz wewnętrznych, działają siły zewnętrzne, których składowe, razem wzięte, wynoszą  $\Sigma \Xi$ ,  $\Sigma H$ ,  $\Sigma Z$ , to, zamiast równań 13., otrzymamy

$$14. \quad M \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = \Sigma \Xi \quad ; \quad M \frac{d^2 \bar{y}}{dt^2} = \Sigma H \quad ; \quad M \frac{d^2 \bar{z}}{dt^2} = \Sigma Z .$$

Wszystko tak się odbywa, jak gdyby całą masę układu zjednoczono w jego środku bezwładności a siły zewnętrzne do tego środka przyłożono.

[Związek tych twierdzeń z treścią artykułu 21-go (i niniejszego rozdziału wogóle) na tém polega, że środek bezwładności ciała, znacznie mniejszego od ziemi, jest jednocześnie jego t. zw. *środkiem ciężkości*. Przez tę nazwę rozumiemy, co następuje. Gdy działają na ciało siły równoległe (i nie zmieniające kształtu ciała), można je zastąpić, jak okazuje *Statyka*, przez siłę wypadkową, równą ich sumie algebraicznej. (Za równoległe uważamy tu siły, tworzące pomiędzy sobą kąty bądź  $0^\circ$ , bądź  $180^\circ$ .) Kierunkiem wypadkowej jest kierunek téj części sił, które dają wspólnie sumę wartości, liczbowo większą. Punktem przyłożenia wypadkowej jest t. zw. *środek sił równoległych*, którego współrzędne otrzymujemy, jak następuje. Niechaj będą  $F_1, F_2, \dots$  wogóle  $F_i$  siłami równoległymi, przyłożonymi do miejsc  $(\xi_1, \eta_1, \zeta_1), (\xi_2, \eta_2, \zeta_2), \dots$ , wogóle  $(\xi_i, \eta_i, \zeta_i)$ . Współrzędne środka sił  $F_i$  wynoszą

$$15. \quad \bar{\xi} = \frac{\Sigma F_i \xi_i}{\Sigma F_i} \quad ; \quad \bar{\eta} = \frac{\Sigma F_i \eta_i}{\Sigma F_i} \quad ; \quad \bar{\zeta} = \frac{\Sigma F_i \zeta_i}{\Sigma F_i} .$$

Uważajmy teraz ciało, którego pojedyncze elementy są ciężkie. Jeżeli ciało jest bardzo mało rozległe w porównaniu do kuli ziem-

skiej, możemy uważać siły, przedstawiające ciężkość jego elementów, za równoległe. Siły te będą proporcjonalne, w tém samym założeniu, do mas elementów. A zatem w równaniach 15. możemy podstawić masy  $m_i$  elementów ciała zamiast sił  $F_i$ , przedstawiających ciężkość tych elementów; zkąd się okazuje, że środkiem tych sił będzie środek bezwładności ciała. Ciężar ciała będzie wówczas sumą ciężarów jego części i będzie wyrażony przez siłę, przyłożoną do środka bezwładności; w tém znaczeniu mówimy o tym środku, jako o środku ciężkości. Lecz wszystkie te twierdzenia są oczywiście przybliżone.]

### 23. Ruch wahadłowy.

Każde ciało ciężkie, zawieszona na osi poziomej, nie przechodzącej przez jego środek ciężkości, nazwiemy wahadłem. Najprostszym przykładem wahadła jest punkt materialny ciężki, zawieszony na nici idealnej (pozbawionej masy i nierozciągliwej), która jest uciepiona w punkcie nieruchomym. Takie wahadło nazywamy *prostém*; wszelkie inne — *złożoném*, lub *fizyczném*.

Ze wszystkich znanych dotychczas przyrządów wahadło nadaje się najlepiej do badania siły ciężkości. Istotnie, ruch wahadłowy, jaki wykonywa wahadło dokoła swój osi, gdy zostało wyprowadzone z położenia równowagi, jest w zasadzie kolejnym spadaniem i wznośzeniem się i odbywa się według tych samych praw, jak spadanie; dostrzeganie zaś ruchu wahadłowego może być nierównie dokładniejsze od dostrzegania zjawisk spadania. Taka myśl mniej więcej zabłysła w umyśle 19-letniego Galileusza, gdy, widząc, że wielkie i małe masy wahają się jednakowo prędko, jeśli wiszą na jednakowo długich łańcuchach, wyprowadził ztąd wniosek, że wszelkie ciała, ciężkie i lekkie, spadają z jednakowej wysokości w czasie jednakowym. [Twierdzenie to wynika natychmiast z pierwszego z pomiędzy wzorów 6. w art. 21. Galileusz sprawdził je, puszczając swobodnie z wierzchołka wieży kule, wyrobione z rozmaitych metali.]

W artykule niniejszym zajmiemy się wahadłem prostém.

Uważajmy wahadło proste  $OM$  (fig. 3.), poruszające się w próżni. Niechaj będzie  $OH$  położeniem równowagi. Odchylamy wahadło aż

do położenia np.  $OA$  i puszczaemy je swobodnie, nie nadając mu prędkości początkowej. Chwilę tę obieramy za początkową ( $t = 0$ ).

Ciężar  $MP$  punktu materialnego  $M$  w dowolnym miejscu  $M$  drogi rozkłada się na dwie składowe. Jedna  $MN$ , w kierunku nici idąca,

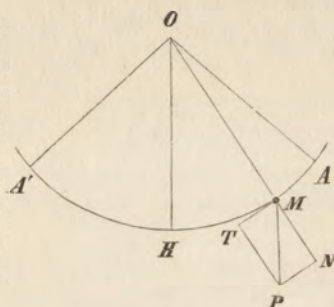


Fig. 3.

wypreża nić, lecz nie może w niczem wpływać na ruch punktu, będąc stale prostopadłą do kierunku prędkości (por. art. 11.). Druga,  $MT$ , jest styczna do drogi i wywołuje rzeczywisty ruch punktu. Gdyby położenie początkowe wahadła przypadło w takim miejscu, w którym kierunek nici jest równoległy do kierunku działania ciężkości  $MP$ , wówczas początkowa war-

tość składowej  $MT$  jest zerem i wahadło pozostałoby w spoczynku; dla tego narysowaliśmy linią  $OH$  równoległą do  $MP$ . Gdy jednak wahadło przechodzi przez położenie  $OH$ , spadając z odchylenia  $OA$ , przejdzie ono po za  $OH$  mocą bezwładności, jakkolwiek i wówczas oczywiście składowa  $MT$  w miejscu  $H$  jest zerem. Zobaczmy nawet, że musi ono podnieść się z drugiej strony do tej samej wysokości, z jakiej spadło i dojść np. do  $A'$ .

Prawa ruchu wahadłowego punktu  $M$  znajdujemy w sposób następujący. Stosujemy równania ruchu punktu materialnego (art. 17.), korzystając z okoliczności, że składową  $MN$  możemy pominać; mamy więc

$$1. \quad T = m \frac{dv}{dt}$$

w oznaczeniach art. 17. Ruch punktu odbywa się całkowicie w płaszczyźnie pionowej, przechodzącej przez początkowe położenie nici. W ruchu punktu musimy odróżnić dwa okresy: opadanie od  $A$  do  $H$  i podnoszenie się od  $H$  do  $A'$ . Kąt, tworzony przez linią  $OH$  z kierunkiem nici, oznaczamy przez  $\theta$  i nazywamy *odchyleniem* wahadła; liczymy go zawsze od linii  $OH$ . W okresie ruchu od  $A$  do  $H$  kąt, tworzony przez  $MP$  i  $MT$ , wynosi  $\frac{1}{2}\pi - \theta$ ; w okresie ruchu od  $H$  do  $A'$  wynosi  $\frac{1}{2}\pi + \theta$ ; zatem  $T$  wynosi w pierwszym okresie:  $+mgsin\theta$ ; w drugim:  $-mgsin\theta$ . Mamy dalej, oznaczając przez  $l$  dłu-



gość wahadła  $OM$ , w okresie pierwszym, w którym kąt  $\theta$  się zmniejsza,  $v = -l d\theta/dt$ ; w okresie drugim, gdzie kąt ten się zwiększa,  $v = +l d\theta/dt$ . W obu więc okresach, i we wszystkich dalszych okresach, mamy z równ. 1.

$$2. \quad -l \frac{d^2\theta}{dt^2} = g \sin \theta ,$$

równanie charakterystyczne ruchu wahadła prostego w próżni. Mnożąc przez  $d\theta$  i całkując, mamy

$$3. \quad \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 = \frac{2g \cos \theta}{l} + C,$$

gdzie  $C$  jest stałą, której wartość znajdujemy, stosując równanie do chwili początkowej. Niechaj będzie  $\theta_0$  początkową wartością kąta  $\theta$ , czyli kątem  $AOH$ . Przy  $t = 0$  mamy  $d\theta/dt = 0$ ,  $\theta = \theta_0$  więc  $C = -2g \cos \theta_0/l$  i

$$4. \quad \frac{d\theta}{dt} = \mp \sqrt{\frac{2g(\cos \theta - \cos \theta_0)}{l}} ,$$

gdzie znak górny stosuje się do pierwszego, dolny — do drugiego okresu wahan. Poczynając więc od  $A$ , gdzie kąt  $\theta$  ma największość, a  $d\theta/dt$  jest zerem, punkt  $M$  opada ku  $H$ , przyczem  $d\theta/dt$  jest ujemna, lecz liczbowo coraz bardziej rośnie; w miejscu  $H$  kąt  $\theta$  jest zerem,  $d\theta/dt$  przechodzi przez ujemną najmniejszość (liczbowo największość), punkt z największą prędkością kątową przebiega przez położenie równowagi. Odtąd prędkość ta maleje i dochodzi do zera przy kącie  $HOA'$ , równym  $\theta_0$ , t. j. przy tém samym odchyleniu, od którego rozpoczęło się wahanie. W punkcie  $A'$  kąt  $\theta$  jest znów największością; punkt zatrzymuje się na chwilę i rozpoczyna odwrotne wahanie (por. 4.). Po za punktem  $A'$  prędkość  $d\theta/dt$  byłaby urojona. Ruch od jednej największości kąta  $\theta$  do następnej, np. od  $A$  do  $A'$ , nazywamy *wahnięciem*; kąt  $\theta_0$  nazywamy *amplitudą* (lub *obszernością*) wahan. Czas  $\vartheta$  jednego wahnięcia znajdujemy z równania 4., całkując  $d\theta$  pomiędzy właściwymi granicami; przyczem jednak należy uwzględnić zmianę znaku w połowie wahnięcia. Możemy jeszcze, biorąc granice  $\theta_0$  i 0 dla  $\theta$ , i znak ujemny przy pierwiastku, a więc obliczając tylko  $\frac{1}{2}\vartheta$ , pomnożyć rezultat przez 2:

$$5. \quad \vartheta = 2 \int_0^{\theta_0} d\theta \sqrt{\frac{l}{2g(\cos \theta - \cos \theta_0)}} ,$$

a całkę tę sprowadzamy do kształtu typowego całek eliptycznych zupełnych pierwszego rodzaju w sposób następujący. Według znanego wzoru trygonometrycznego

$$6. \quad \cos \theta - \cos \theta_0 = 2(\sin^2 \frac{1}{2} \theta_0 - \sin^2 \frac{1}{2} \theta);$$

podstawiamy przeto tę wartość różnicy dostaw do 5., wprowadzając zamiast  $\theta$  nową zmienną  $\varphi$ :

$$7. \quad \sin \varphi = \frac{\sin \frac{1}{2} \theta}{\sin \frac{1}{2} \theta_0}.$$

Pierwiastek w mianowniku  $\sqrt{2(\cos \theta - \cos \theta_0)}$  przejdzie wówczas w  $2 \cos \varphi \sin \frac{1}{2} \theta_0$ ;  $d\theta$  przejdzie w

$$8. \quad \frac{2 \sin \frac{1}{2} \theta_0 \cos \varphi d\varphi}{\sqrt{(1 - \sin^2 \frac{1}{2} \theta_0 \sin^2 \varphi)}};$$

granice 0 i  $\theta_0$  dla  $\theta$  przejdą w granice 0 i  $\frac{1}{2}\pi$  dla  $\varphi$ . Tak więc otrzymamy

$$9. \quad \vartheta = 2 \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi \sqrt{l}}{\sqrt{g(1 - k^2 \sin^2 \varphi)}},$$

gdzie zamiast  $\sin \frac{1}{2} \theta_0$  napisano  $k$ . Równanie 9. wyraża związek pomiędzy czasem wahnięcia, długością wahadła, przyspieszeniem ciężkości i amplitudą; lecz do związku tego amplituda wchodzi tylko drugorzędnie. Gdy amplituda jest mianowicie nieznacznym kątem, możemy pisać

$$10. \quad \vartheta = [1 + (\frac{1}{2})^2 k^2 + (\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{4})^2 k^4 + \dots] \pi \sqrt{\frac{l}{g}}$$

zamykając szereg na drugim lub trzecim wyrazie, i wstawę zastępując przez kąt  $\frac{1}{2} \theta_0$ ; lub wreszcie, zaniedbując zupełnie wpływ amplitudy,

$$11. \quad \vartheta = \pi \sqrt{\frac{l}{g}}.$$

Wielkość  $\pi\sqrt{l/g}$  nazywają niekiedy czasem wahnięcia o amplitudzie nieskończenie małej. Na drogę nieskończenie małą byłby wówczas zużywany czas skończony; siła, ruch wywołująca, pozostawałaby wciąż nieskończenie małą. Gdy amplituda znika, niema wówczas

właściwie już wahania; atoli, po zniknięciu amplitudy, pojęcie czasu  $\vartheta$  nie znika jeszcze z umysłu; pozostaje pojęcie granicy.

*Uwaga I.* Założenie, że  $\theta_0$ , a tém bardziej  $\theta$ , jest wogóle bardzo małym kątem, mogliśmy wprowadzić odrazu do rachunku i zastąpić  $\sin \theta$  przez  $\theta$ ; równanie 2. przybrałoby postać

$$12. \quad \frac{d^2\theta}{dt^2} = -\frac{g}{l}\theta = -\frac{\theta}{(\vartheta/\pi)^2}.$$

Gdy wahanía sã niezmiernie małe, możemy je uważać za prostoliniżne;  $l\theta$  oznacza wówczas odległość punktu drgającego od środka drgań (odpowiadającego dawniejszemu położeniu równowagi  $H$ ); oznaczamy ją przez  $x$ . Przez  $\tau$  oznaczamy pewien okres czasu, odpowiadający dawniejszemu  $\vartheta/\pi$ . Ruch, dany za pomocą równania

$$13. \quad \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{x}{\tau^2},$$

nazywa się *ruchem harmonicznym prostym*; dokładne zbadanie jego niezwykle pięknych własności jest konieczne dla teorii falowań. Tu wszakże w badanie to nie możemy wchodzić.

*Uwaga II.* Gdy wahadło waha się w ośrodku, stawiającym opór, np. w powietrzu lub wodzie, prawa ruchu stają się bardziej zawiłe. Ponieważ przy ruchu wahadłowym mamy zazwyczaj nieznaczące prędkości, przeto możemy poprzestać na założeniu, że opór ośrodka jest proporcjonalny do prędkości ruchu, t. j. do  $\mp l d\theta/dt$ , gdzie znaki górny i dolny dotyczą dróg  $AH$  i  $HA'$ . Część przyspieszenia, wynikająca z oporu, wyrażamy więc przez  $\mp jl d\theta/dt$ , gdzie  $j$  jest współczynnikiem wymiarów [ $T^{-1}$ ]. Tę część przyspieszenia należy odjąć od  $\pm g \sin \theta$ , gdyż opór jest skierowany przeciwko prędkości; a zatem  $T/m$  wyniesie

$$14. \quad \pm g \sin \theta \pm jl \frac{d\theta}{dt},$$

zaś równanie 2. przybierze kształt

$$15. \quad \frac{d^2\theta}{dt^2} + j \frac{d\theta}{dt} + \frac{g}{l} \theta = 0.$$

[Zastąpiono  $\sin \theta$  przez  $\theta$ .] Całkę ogólną równ. 15. można wyrazić pod kształtem

$$16. \quad \theta = (C_1 e^{-kt} + C_2 e^{+kt}) e^{-jt/2},$$

gdzie  $C_1$  i  $C_2$  są dowolnymi stałymi, zaś

$$17. \quad k = \sqrt{\left(\frac{1}{4}j^2 - \frac{g}{l}\right)}.$$

Rodzaj ruchu, jaki odbywać się będzie, zależy od wartości  $j$ . Jeśli  $\frac{1}{4}j^2$  jest mniejszy od  $g/l$ , t. j. jeśli opór jest nieznaczny wobec siły, wywołującej wahania, wówczas ruch pozostaje wahadłowym, lecz amplituda coraz maleje; wówczas  $\theta$  wyraża się, według 16., przez funkcyje trygonometryczne czasu. [Tak np. waha się wahadło w powietrzu.] Jeśli  $\frac{1}{4}j^2$  równa się lub jest większy od  $g/l$ , t. j. jeśli opór ośrodka jest stosunkowo znaczny, wówczas wzór 16. nie zawiera urojonych,  $\theta$  wyraża się przez funkcyje wykładnicze czasu, punkt porusza się *aperyodycznie*, t. j. poczynając od największego odchylenia zwalnia coraz bardziej, dążąc asymptotycznie do położenia równowagi, które może osiągnąć dopiero po czasie nieskończonym, gdzie téż ostatecznie przestalby się poruszać. [Tak np. porusza się igła w galwanometrze *dead beat*, lub aperyodycznym, powstrzymana przez prądy, indukowane w masach hamujących. Oba rodzaje ruchu zdarzają się przy wyladowaniu kondensatora przez obwód, zależnie od oporu galwanicznego obwodu. Przy wpadaniu gazu do próżni druga pochodna w równaniu 15. gra rolę bardzo podrzędną, tak iż tylko wyrazy drugi i trzeci określają zjawisko.]

#### 24. Wahadło złożone.

Pierwszém zadaniem, które stawiamy sobie przy roztrząsaniu ruchu wahadła złożonego, jest znalezienie *środkła wahań*; t. j. punktu, którego odległość od osi zawieszenia wyrównywa długości wahadła prostego, wahającego się w ciągu czasu jednakowego z uważaniem wahadłem złożoném. [Zadanie to jest słynne w historii nauk. Merse nne, nie mogąc go rozwiązać, wzywa matematyków do zajęcia się niem (w r. 1646). Kartezjusz i Roberval czynią zadość wezwaniu, lecz obaj popełniają błędy, tak iż Huyghens dopiero w ćwierć wieku później wyjaśnia zagadnienie, posługując się równie oryginalną, jak głęboką metodą.]

Wahadło nasze jest ciałem sztywném, które może mieć jeden tylko rodzaj ruchu: obrót dokoła osi zawieszenia. Wystawiamy sobie wahadło, jako zbiór punktów materyalnych, jak powiedziano

w art. 20. Niechaj będzie  $m_i$  masą jednego z tych punktów,  $f_i$  — jego przyśpieszeniem w ruchu wahadła;  $F_i$  — wypadkową wszystkich działających nań sił, a zatem zarówno zewnętrznej siły ciężkości, jak sił wewnętrznych, sprawiających sztywność wahadła. Gdyby punkt  $m_i$  był zresztą swobodny, przyśpieszenie jego czyniłoby zadosyć równaniu  $F_i = m_i f_i$ ; lecz ponieważ punkt zmuszony jest do ruchu po kole, przeto nie jest swobodny i siła  $F_i$  jest różna od siły  $m_i f_i$ , która odpowiada ruchowi istotnemu wahadła. Przypuśćmy, iż należy, ażeby otrzymać  $F_i$ , złożyć pewną siłę  $\Phi_i$  z siłą  $m_i f_i$ . Zatem siła  $\Phi_i$  jest „stracona“ w ruchu wahadła, w ten sposób, iż, przyłożona do punktu  $m_i$ , nie zmieniłaby jego położenia. Ztąd wynika, że siła  $\Phi_i$  musi przypadać w kierunku najkrótszej odległości punktu  $m_i$  od osi zawieszenia, z którą punkt ten jest stale połączony; wówczas nie wpływa na ruch punktu po kole, podobnie jak siła  $MN$  w ruchu wahadła prostego (art. 23.). Zatem iloczyn geometryczny siły  $\Phi_i$  przez wszelkie nieskończone małe przemieszczenie punktu  $m_i$ , zgodne z ruchem obrotowym wahadła, musi zniknąć; co piszemy pod postacią równania

$$1. \quad (\Phi_i)_x \delta x_i + (\Phi_i)_y \delta y_i + (\Phi_i)_z \delta z_i = 0,$$

oznaczając przez  $(\Phi_i)_x$ ,  $(\Phi_i)_y$ ,  $(\Phi_i)_z$  składowe siły  $\Phi_i$  w kierunkach  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ , zaś przez  $\delta x_i$ ,  $\delta y_i$ ,  $\delta z_i$  — składowe, wzdłuż tych osi, wspomnianego przemieszczenia. Oznaczmy przez  $X_i$ ,  $Y_i$ ,  $Z_i$  składowe, wzdłuż tych samych osi, siły  $F_i$ ; oraz przez  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  — współrzędne punktu  $m_i$ . Wprowadźmy warunki, którym  $\delta x_i$ ,  $\delta y_i$ ,  $\delta z_i$  muszą czynić zadosyć, jeśli ruch punktu  $m_i$  wynika z obrotu wahadła dookoła osi. W tym celu obierzmy oś zawieszenia za oś  $Ox$ ; oś  $Oz$  skierujmy pionowo na dół, t. j. w kierunku działania siły ciężkości  $m_i g$  dla punktu  $m_i$ . Wyraz  $y_i^2 + z_i^2$  musi wówczas zachowywać, podczas obrotu, wartość stałą; a zatem

$$2. \quad y_i \delta y_i + z_i \delta z_i = 0.$$

Oznaczmy więc przez  $\delta\varphi$  wspólną wartość stosunków  $\delta z_i/y_i$  oraz  $-\delta y_i/z_i$ ; zkąd mamy

$$3. \quad \delta z_i = y_i \delta\varphi; \quad 4. \quad \delta y_i = -z_i \delta\varphi; \quad \text{nadto } 5. \quad \delta x_i = 0.$$

Wprowadzając te warunki do równ. 1., otrzymamy

$$6. \quad y_i (\Phi_i)_z - z_i (\Phi_i)_y = 0.$$

Lecz z określenia siły  $\Phi_i$  wynika, że

$$7. \quad (\Phi_i)_z = Z_i - m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} \quad ; \quad (\Phi_i)_y = Y_i - m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2}$$

a zatem z równania 6. otrzymamy

$$8. \quad y_i Z_i - z_i Y_i = m_i \left( y_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} - z_i \frac{d^2 y_i}{dt^2} \right) = m_i \frac{d}{dt} \left( y_i \frac{dz_i}{dt} - z_i \frac{dy_i}{dt} \right).$$

Oddzielmy w składowych  $Y_i$  i  $Z_i$  te składowe  $Y_i'$  i  $Z_i'$ , które odpowiadają siłom, sprawiającym sztywność wahadła, — od składowych 0 i  $m_i g$ , które daje siła ciężkości. Równanie 8. przyjmie postać

$$9. \quad y_i Z_i' - z_i Y_i' + g m_i y_i = m_i \frac{d}{dt} \left( y_i \frac{dz_i}{dt} - z_i \frac{dy_i}{dt} \right);$$

że jednak siły, sprawiające sztywność, równoważą się wzajemnie, przeto, dodając odpowiednimi stronami równania, podobne do 9., i dla wszystkich punktów wahadła utworzone, otrzymamy

$$10. \quad \Sigma (y_i Z_i' - z_i Y_i') = 0 ;$$

$$11. \quad g \Sigma m_i y_i = \pm \frac{d\omega}{dt} \Sigma m_i l_i^2.$$

Stronę prawą równania 9. przekształciliśmy według art. 20., oznaczając przez  $l_i$  odległość punktu  $m_i$  od osi zawieszenia, przez  $\omega$  — prędkość kątową wahadła; znak zależy od kierunku ruchu względem osi zawieszenia. Mamy dalej

$$12. \quad g \Sigma m_i y_i = g M y_c,$$

jeśli  $M$  oznacza całkowitą masę wahadła,  $y_c$  — odpowiednią współrzędną środka bezwładności  $C$  wahadła. Oznaczając odległość tego środka od osi zawieszenia przez  $l_c$ , a przez  $\theta$  odchylenie wahadła (kąt pomiędzy chwilowym położeniem  $l_c$  a położeniem jego pionowym), mamy:

$$13. \quad y_c = \pm l_c \sin \theta$$

w miarę tego, z której strony osi  $Oz$  jest środek  $C$ ; oraz

$$14. \quad \omega = \mp \frac{d\theta}{dt}$$

w miarę tego, czy kąt  $\theta$  maleje, czy rośnie.

Ostatecznie więc z równania 11. otrzymujemy

$$15. \quad -\frac{d^2\theta}{dt^2} \sum m_i l_i^2 = M l_c g \sin \theta, \quad \text{lub}$$

$$16. \quad -\lambda \frac{d^2\theta}{dt^2} = g \sin \theta, \quad \text{gdzie}$$

$$17. \quad \lambda = \frac{\sum m_i l_i^2}{M l_c}.$$

Ponieważ równanie 16. jest tożsamém z równaniem 2. w artykule poprzednim, przeto środek wahań jest znaleziony:  $\lambda$  jest jego odległością od osi zawieszenia. Czas wahnięcia  $\vartheta$  wahadła złożonego wynosi

$$18. \quad \vartheta = \pi \sqrt{\frac{\lambda}{g}},$$

z podobnym przybliżeniem, jak przy wahadle prostém.

Ażeby módz posunąć się dalej w teorii wahadła złożonego, musimy poznać następującą własność momentu bezwładności: ze wszystkich momentów bezwładności, utworzonych dla danego ciała względem szeregu osi, pomiędzy sobą równoległych, najmniejszą wartość ma moment, którego oś przechodzi przez środek bezwładności ciała. Bierzemy za płaszczyznę rysunku (fig. 4.) płaszczyznę, przechodzącą przez środek bezwładności  $C$  i prostopadłą do osi, względem

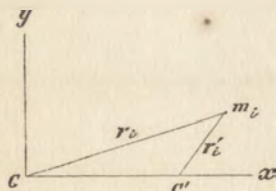


Fig. 4.

których tworzymy momenty. Moment bezwładności ciała około osi, przechodzącej przez środek  $C$ , jest sumą wyrazów  $m_i r_i^2$ , gdzie  $r_i$  jest odległością punktu  $m_i$  od tej osi. Przez dowolny punkt  $C'$  prowadźmy nową oś, równoległą do pierwszej; niechaj  $CC'$  wynosi  $h$ . Nowy moment bezwładności jest sumą wyrazów  $m_i r_i'^2$ , gdzie  $r_i'$  jest odległością od nowej osi. Biorąc  $CC'$  za kierunek osi  $Ox$  w układzie współrzędnych  $Oxyz$ , a płaszczyznę rysunku za płaszczyznę  $xOy$ , mamy

$$19. \quad \sum m_i r_i^2 = \sum m_i (x_i^2 + y_i^2)$$

$$20. \quad \sum m_i r_i'^2 = \sum m_i [(x_i - h)^2 + y_i^2], \quad \text{z tąd}$$

$$21. \quad \sum m_i r_i'^2 = \sum m_i r_i^2 + h^2 \sum m_i,$$

albowiem  $h$  jest stałą przy sumowaniu, zaś

$$22. \quad h \sum m_i x_i = 0,$$

skoro początkiem współrzędnych jest środek bezwładności. Zatem  $\sum m_i r_i^2$  jest istotnie najmniejszym ze wszystkich uważanych momentów.

Zastąpmy teraz  $\sum m_i l_i^2$  w równaniu 17. (a ztém i w 18.) przez  $\sum m_i r_i^2 + M l_c^2$ , zgodnie z równ. 21., gdzie  $r_i$  jest odległością punktu  $m_i$  od osi, przechodzącej przez środek bezwładności wahadła, równoległe do osi zawieszenia; lub jeszcze przez  $M(R^2 + l_c^2)$ , gdzie  $R$  jest ramieniem bezwładności wahadła (art. 20.) dokoła osi, przechodzącej przez środek bezwładności. Możemy więc napisać, zamiast równ. 17.,

$$23. \quad \lambda = l_c + \frac{R^2}{l_c}.$$

Za pomocą równań 17. i 23. możemy wyliczyć  $\lambda$  w wielu przypadkach. Lecz istnieje jeszcze inna metoda wyznaczania téj długości. Prowadźmy przez środek wahań oś, równoległą do osi zawieszenia i nazwijmy ją *osią wahań*. Odwróćmy teraz wahadło: dotychczasową oś wahań obierzmy za nową oś zawieszenia i poszukujmy nowéj osi wahań. Wzory nasze w zasadzie stosować się będą. Zamiast poprzednich  $\sum m_i l_i^2$  i  $M l_c$  będziemy mieli  $\sum m_i l_i'^2$  i  $M l_c'$ , jeśli  $l_i'$  i  $l_c'$  oznaczają odległości od nowéj osi wahań punktu  $m_i$  i środka bezwładności. Ramię  $R$  pozostanie oczywiście bez zmiany, tak iż otrzymamy

$$24. \quad \lambda' = l_c' + \frac{R^2}{l_c'}.$$

Że jednak  $l_c + l_c' = \lambda$ , jak łatwo widzimy, przeto przez porównanie 23. i 24. znajdujemy

$$25. \quad l_c l_c' = R^2$$

a podstawiając do 23. i 24., widzimy, iż

$$26. \quad \lambda' = \lambda;$$

gdy dawną oś wahań wzięliśmy za nową oś zawieszenia, wówczas dawna oś zawieszenia stała się nową osią wahań. Huyghens wykrył tę ciekawą własność wahadła a Kater urządził wahadło tak,



aby mogło wahać się około dwóch równoległych osi, położonych w płaszczyźnie, przechodzącej przez środek bezwładności wahadła, po przeciwnych stronach tego środka; jeśli wahadło około obu osi waha się w jednakowym okresie czasu, odległość takich osi wynosi  $\lambda = \lambda'$ .

*Uwaga.* Jeśli wprowadzimy wzór 17. na  $\lambda$  do równ. 18., oznaczając moment bezwładności przez  $J$ , zaś ciężar wahadła  $Mg$  przez  $P$ , otrzymamy

$$27. \quad \vartheta = \pi \sqrt{\frac{J}{Pl_c}}.$$

Zauważmy, że  $P \sin \theta$  jest tu siłą, poruszającą wahadło, a  $l_c$  jest najkrótszą odległością kierunku siły od osi zawieszenia; zatem  $Pl_c \sin \theta$  jest momentem siły względem osi zawieszenia.

### 25. Mierzenie przyspieszenia $g$ za pomocą wahadła.

Znalazłszy  $\lambda$  dla danego wahadła, mamy w równaniu 18. artykułu poprzedzającego sposób mierzenia przyspieszenia ciężkości  $g$ ; należy tylko zmierzyć czas wahnięcia. Wykład metod, przy pomocy których wykonywa się podobne pomiary, usuwając możliwie zjawiska drugorzędne, których teoria nie uwzględnia, lub też wprowadzając właściwe poprawki, wchodzi do zakresu fizyki doświadczalnej. [Najważniejszymi w tym przedmiocie są prace Bordy, Sabine'a, nowsze Wilsinga, lecz przedewszystkiem znakomite prace Bessla (*Abh. Berl. Ak.*, 1826 i 1830.)]

Newton sprawdził za pomocą wahadła, że wartość przyspieszenia  $g$  nie zależy od natury chemicznej ciała, tak iż ciężary ciał w tej samej miejscowości są proporcjonalne do ich mas (art. 7). Dwa równe, okrągłe pudełka wypełniał: jedno drzewem; drugie z kolei złotem, srebrem, ołowiem, szkłem, piaskiem, solą kuchenną, wodą i pszenicą; następnie zawieszał je na niciach jednakowej długości i spoztrzeżał czasy wahnięcia wahadeł, w ten sposób utworzonych. Czasy te były jednakowe (*Principia*, III, 1). Bessel powtórzył to doświadczenie z możliwą ścisłością (czasy wahnięć mierzył np. aż do  $10^{-5}$  ich części), lecz z tym samym rezultatem, jaki Newton otrzymał.

Przy pomocy wahadła uskuteczniiono pomiary przyspieszenia  $g$  w różnych miejscowościach na powierzchni ziemi i znaleziono tym sposobem rezultaty, o których już wspominaliśmy (art. 7) i o których jeszcze dalej będziemy mówili. Wartości, znalezione przy tych pomiarach, zgadzają się z temi, które otrzymuje się teoretycznie *w założeniu, że siła ciężkości jest szczególnym przypadkiem powszechnego ciążenia*; że jest wypadkową przyciągań, wywieranych na ciało przez wszystkie cząstki ziemi. Temu przedmiotowi poświęcamy kilka następujących artykułów. Ponieważ ciężar ciała ma być wypadkową przyciągań, wywieranych na ciało przez wszystkie cząstki ziemi, zbadajmy więc przedewszystkiem, według jakiego prawa ziemia przyciągałaby punkt materialny, na zewnątrz od niej położony.

### 26. Niektóre twierdzenia o przyciąganiu.

Jeżeli iloczyn  $\Delta V$ , gdzie  $V$  jest objętością ciała lub części ciała, wyobraża masę ciała lub części ciała, wówczas  $\Delta$  jest zwykłą (objętościową) gęstością. Jeżeli pewnej powierzchni, której pole wynosi  $S$ , przypisujemy masę i  $\Delta S$  wyobraża tę masę, wówczas nazywamy  $\Delta$  *powierzchniową gęstością*. Podobnie możemy mówić o *linijnej gęstości*. Trzy te wielkości mają wymiary:  $[ML^{-3}]$ ,  $[ML^{-2}]$  i  $[ML^{-1}]$ .

Uważajmy nieskończenie cienką warstwę kulistą, której gęstość powierzchniowa jest wszędzie jednakowa i wynosi np.  $\Delta$ ; oraz

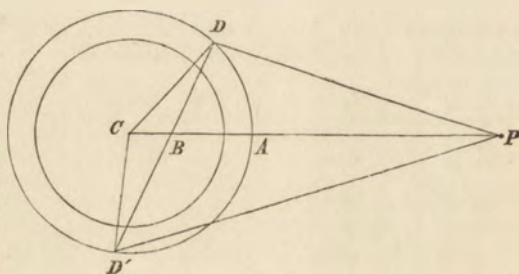


Fig. 5.

punkt zewnętrzny  $P$  (fig. 5.), którego masę oznaczamy przez  $m$ . Każda cząstka warstwy kulistej przyciąga punkt zewnętrzny we-

dług prawa Newtona, t. j. wprost proporcjonalnie do swęj własnej masy i odwrotnie proporcjonalnie do kwadratu swęj odległości od punktu.  $D$  jest np. taką cząstką warstwy. Oznaczmy przez  $a$  promień warstwy  $CD$ , przez  $l$  — odległość  $PC$  punktu  $P$  od środka warstwy  $C$ . Obieramy na linii  $PC$  punkt  $B$  taki, ażeby warunek

$$1. \quad \overline{CP} : \overline{CA} = \overline{CA} : \overline{CB}$$

był spełniony. Z punktu  $B$  prowadzimy prostą do punktu  $D$ , którego przyciąganie na  $P$  obliczamy, przedłużając ją ze strony przeciwnęj do  $D'$ . Wystawmy sobie dwa przeciwległe stożki, o nieskończenie małych kątach otworu, zatoczone dokoła  $BD$  i  $BD'$ , tak iż  $B$  jest ich wspólnym wierzchołkiem. Wartość kątów otworu oznaczamy przez  $\omega$ . Jeśli owe stożki wycinają na powierzchni warstwy dwa elementy o polach  $D$  i  $D'$ , a  $k$  oznacza współczynnik proporcjonalności w prawie Newtona, tedy

$$2. \quad \frac{k m \Delta D}{D P^2} \quad \text{i} \quad 3. \quad \frac{k m \Delta D'}{D' P^2}$$

przedstawiają wartości przyciągań, wywieranych na  $P$  przez elementy, położone przy  $D$  i  $D'$ . Możemy tym wzorom nadać łatwo inną postać. W warstwie kulistej, zatoczonej z  $B$ , jako ze środka, stożki wycięłyby elementy  $\omega \cdot \overline{DB}^2$  i  $\omega \cdot \overline{D'B}^2$ . Lecz powierzchnia naszej warstwy, jako zatoczonej dokoła  $C$ , jest nachylona do powierzchni takiej warstwy pod kątami:  $CDB$  i  $CD'B$ , które oznaczamy przez  $\lambda$  i  $\lambda'$ . Zatem

$$4. \quad D = \omega \cdot \overline{DB}^2 \cdot \sec \lambda; \quad 5. \quad D' = \omega \cdot \overline{D'B}^2 \cdot \sec \lambda'.$$

Mamy dalej, jako warunek, któremu  $B$  zadośćczyni,

$$6. \quad l : a = a : \overline{CB};$$

że jednak  $a$  może wyobrażać tu zarówno  $CA$ ,  $CD$  i  $CD'$ , przeto z równ. 6. wynika podobieństwo trójkątów  $PCD$  i  $DCB$ , oraz  $PCD'$  i  $D'CB$ . Ztąd otrzymujemy:

$$7. \quad \text{kąt } DPC = \text{kątowi } BDC = \lambda; \quad 8. \quad \text{kąt } D'PC = \text{kątowi } BD'C = \lambda';$$

$$9. \quad \overline{DB} : \overline{DP} = a : l; \quad 10. \quad \overline{D'B} : \overline{D'P} = a : l$$

a przez porównanie z 4. i 5.

$$11. \quad \frac{D}{D P^2} = \frac{a^2 \omega}{l^2} \sec \lambda; \quad 12. \quad \frac{D'}{D' P^2} = \frac{a^2 \omega}{l^2} \sec \lambda'.$$

Wreszcie, ponieważ trójkąt  $CD'D$  jest równoboczny, przeto  $\lambda = \lambda'$ ; wobec wzorów 2. i 3., oraz ostatnich dwóch równań, wynika ztąd, że przyciągania, wywierane przez elementy  $D$  i  $D'$ , są równe sobie i jednakowo nachylone do linii  $PC$ . A zatem składowe ich, prostopadłe do  $PC$ , znoszą się wzajemnie, a wypadkowa obu przyciągań wynosi: dwa razy ich wartość

$$13. \quad \frac{km \Delta a^2 \omega}{l^2} \sec \lambda ,$$

pomnożoną przez  $\cos \lambda$ , t. j.

$$14. \quad \frac{2 km \Delta a^2 \omega}{l^2} ;$$

działa zaś w kierunku  $PC$ . Sumując przyciągania, wywierane przez wszystkie elementy warstwy kulistej na punkt  $P$ , otrzymujemy

$$15. \quad \frac{4 \pi \Delta a^2 km}{l^2} = \frac{kmM}{l^2} ,$$

gdzie  $M$  jest masą całej warstwy, jako wypadkową przyciągań wszystkich elementów. *Warstwa przyciąga punkt zewnętrzny dokładnie tak samo, jak przyciągałby środek jęj, obdarzony całkowitą jęj masą.* [Dowód powyższy jest wzięty z *Treatise on Natural Philosophy* Sir W. Thomsona i Taita, § 471; nie różni się on zresztą zasadniczo od dowodu Newtona (*Principia*, I, 12)].

Widzimy z rozumowania naszego, że *warstwa nie przyciąga wcale wewnątrz niej położonego punktu.* Wystawiając sobie, że punkt ten leży w  $B$  i tworząc przyciągania, wywierane na  $B$  przez przeciwległe elementy, jak  $D$  i  $D'$ , przekonywamy się o tym bez trudności.

Z twierdzenia pierwszego wynika, że kula o jednakowej wszędzie gęstości (kula *jednolita*, jak będziemy odtąd mówili), lub też kula, złożona z warstw kulistych współśrodkowych jednolitych (których poszczególne gęstości mogą być zresztą rozmaite), przyciąga punkt zewnętrzny, jak przyciągałby środek jęj, obdarzony całkowitą jęj masą.

Z twierdzenia drugiego wynika, że kula jednolita, lub złożona z warstw kulistych współśrodkowych jednolitych, przyciąga punkt wewnętrzny tą tylko częścią swoją, względem której punkt jest wewnętrznym, t. j. którą ogranicza zewnętrznie powierzchnia kulista, na której punkt leży.

Ciało, którego przyciąganie sprowadza się do jednej siły wypadkowej, skierowanej stale przez środek bezwładności, nazywamy *centrobarycznym*.

### 27. Zmiany $g$ na powierzchni ziemi.

Gdyby ziemia była kulą jednolitą, lub złożoną z warstw kulistych jednolitych, przyciąganie jęj ulegałoby prawom, przytoczonym w końcu poprzedzającego artykułu.

Przyśpieszenie ciężkości ulegałoby wówczas zmianom dwojakiego rodzaju. Po pierwsze, przy wznoszeniu się po nad powierzchnią ziemi, t. j. przy oddalaniu się od środka ziemi,  $g$  malałoby w stosunku odwrotnym do wielkości  $(a + h)^2$ , gdzie  $a$  jest promieniem ziemi, uważanej za kulę, zaś  $h$  — wzniesieniem nad powierzchnią. Powtóre, przy posuwaniu się od bieguna kuli ziemskiej ku równikowi, zwiększa się coraz bardziej przyśpieszenie odśrodkowe, które odejmuje się od przyśpieszenia właściwego siły ciężkości, a zatem przyśpieszenie pozorne  $g$  malałoby. Rozważmy te zmiany szczegółowięj.

Gdybyśmy mogli zmierzyć zmianę przyśpieszenia  $g$ , która nastąpiłaby, gdybyśmy wzniesli się o wysokość  $h$  w atmosferze; — gdybyśmy np. mogli oznaczyć ciężar ciała lub czas wahnięcia wahadła u szczytu latarni morskiej lub w balonie, — mielibyśmy

$$1. \quad g_h : g = a^2 : (a + h)^2$$

dla podobnego przypadku, zkaąd przybliżenie

$$2. \quad g_h = g \left( 1 - \frac{2h}{a} \right).$$

Ciężar ciała u góry byłby mniejszy od ciężaru u dołu o część  $2h/a$  ciężaru ciała u dołu. Lecz doświadczenie to nigdy nie było wykonane; i tu, jak często się przytrafia, teoria jest łatwa, gdy doświadczenie jest trudne. Jeśli mierzymy  $g$  nad powierzchnią lądu, który tworzy pewną wyniosłość, wówczas obecność lądu wpływa na prawo zmieniania się  $g$ .

[Oznaczając przez  $s$  przeciętną gęstość kuli ziemskiej, mamy  $\frac{4}{3} \pi s a^3$  dla jęj masy; zatem, według twierdzeń artykułu poprzedzającego, mamy dla przyśpieszenia ciężkości

$$3. \quad g = \frac{4}{3} \pi k s a$$

w założeniu, że ziemia jest kulą jednolitą, lub z warstw kulistych jednolitych złożoną. Wpływ łądu możemy uwzględnić tylko za pomocą bardzo przybliżonej poprawki. Przypuszczając np., że łąd ten ma kształt walca, o wysokości  $h$ , bardzo nieznacznej w stosunku do promienia podstawy, otrzymamy  $2 \pi k \Delta h$ , gdzie  $\Delta$  jest gęstością walca, jako wartość przyspieszenia, pochodzącego od łądu. Zatem do nawiasu w 2. należy włączyć w tym razie, ze znakiem dodatnim, wyraz  $3 \Delta h/2 s a$ . Przyjmując przeciętnie, że  $\Delta = s/2$ , otrzymujemy ostatecznie wzór 2., lecz ze współczynnikiem  $\frac{5}{4}$  zamiast 2 przy  $h/a$ . Nazywamy tę poprawkę—poprawką Poissona. Wobec nieregularnej zazwyczaj postaci łądów i zawilego w nich układu gęstości podobne proste rachunki nie są oczywiście wystarczające. Jolly np. udowodnił, że pewna ilość rtęci, która ważyła 5009,48 gm. o kilka metrów pod poziomem ulic w Monachium, ważyła o 0,031686 gm. mniej, gdy została podniesiona o 2100,5 cm. wyżej. Rachunek wymaga w tym razie 0,033059 gm. Niezupełną zgodność obu liczb należy tłumaczyć wpływem rozmaitych miejscowych przyciągań. (*Wied. Ann.*, XIV.)]

Oznaczmy przez  $r$  odległość punktu materialnego  $m$ , znajdującego się na powierzchni ziemi, od jej osi obrotu, zatem promień równoleżnika punktu; przez  $v$  — prędkość liniową punktu, przez  $\omega$  — (stałą) prędkość kątową obrotu. Przypuśćmy, że punkt nie ma ruchu względnego względem ziemi. Ze znanych twierdzeń Cynematyki wynika, że przyspieszenie odśrodkowe punktu wynosi  $v^2/r$  lub  $\omega^2 r$ , jest skierowane wzdłuż promienia równoleżnika, od osi obrotu ku obwodowi i składa się z istotnym przyspieszeniem ciężkości, która jest skierowana ku środkowi ziemi, na pozorne, względem ziemi brane, przyspieszenie  $g$ .

Na równiku ziemi przyspieszenie to wynosi  $\omega^2 a$  i odejmuje się bezpośrednio od istotnego przyspieszenia ciężkości. Oznaczmy przez  $g_0$  i przez  $\gamma$  wartości pozorne i istotnego przyspieszenia ciężkości na równiku. Mamy

$$4. \quad g_0 = \gamma - \omega^2 a$$

lub jeszcze, oznaczając stosunek  $\omega^2 a/\gamma$  przez  $c$ ,

$$5. \quad g_0 = \gamma(1 - c).$$

Prędkość kątowa  $\omega$  wynosi (w radyanach na sekundę średnią sło-

neczną)  $2\pi/86164$ ; biorąc za przeciętny promień ziemi  $6,371.10^8$  cm., otrzymujemy, jako wartość  $\omega^2 a$ ,  $3,388$  cm./sek<sup>2</sup>., czyli  $0,003464 g_0$  lub jeszcze  $g_0/289$ . Ztąd mamy  $c = 1/290$ ; oraz  $\gamma = 290 g_0/289$ . Gdyby prędkość kątowna ziemi była przybliżenie  $1/290 = 17$  razy większa, przyspieszenie pozorne ciężkości na równiku byłoby zerem.

W miejscowości, której szerokość geocentryczna jest  $\theta$ , przyspieszenie odśrodkowe tworzy kąt  $\theta$  z promieniem ziemi i ma wartość  $\omega^2 r = \omega^2 a \cos \theta = \gamma c \cos \theta$ . Przyspieszenie pozorne ciężkości  $g$  jest wypadkową przyspieszenia  $\gamma$ , skierowanego ku środkowi ziemi i przyspieszenia  $\gamma c \cos \theta$ , skierowanego pod kątem  $\theta$  do promienia ziemi. Zatem

$$6. \quad g^2 = \gamma^2 + \gamma^2 c^2 \cos^2 \theta - 2 \gamma^2 c \cos^2 \theta$$

lub przybliżenie, ponieważ  $c$  jest drobnym ułamkiem,

$$7. \quad g^2 = \gamma^2 (1 - 2c \cos^2 \theta)$$

a według równ. 5.:

$$8. \quad g = g_0 (1 + c \sin^2 \theta).$$

Przyspieszenie ciężkości zmieniłoby się według tego prawa, gdyby ziemia była kulą i była jednolitą; lecz wiemy, że nie jest kulą, ani jednolitą. [Zagadnienia: o kształcie powierzchni ziemi i o wewnętrznym układzie materii w kuli ziemskiej — zajmują piękne karty w dziejach nauki. Lecz wychodzą one po za zakres téj książki i możemy dotknąć ich tylko przelotnie. Ziemia, którą Tales i Empedokles mieli za płaską, Arystoteles i Archimedes — za kulę, którą Eratostenes pierwszy usiłował wymierzyć, uznana została przez Huyghensa i Newtona za sferoidę, bryłę, spłaszczoną na biegunach, wydętą na równiku. Uważamy ziemię dzisiaj za elipsoidę przybliżenie obrotową; niektórzy uczeni (np. Clarke) przyjmują elipsoidę nieobrotową trójosiową. O układzie znów materii w bryle ziemskiej możemy wnosić z pewnych rozumowań teoretycznych. Spłaszczenie ziemi (stosunek pomiędzy różnicą póloli równikowej i biegunowej a półosią równikową) wynosi  $1/293$ . Gdyby ziemia była kulą stałą jednolitą, lub złożoną z warstw kulistych jednolitych, lub wogóle centrobaryczną, którą pokrywa cienka warstwa mało gęstój cieczy (np. wód morskich), wówczas, pod wpływem przyciągania kuli wewnętrznej i na skutek

przyśpieszenia odśrodkowego, wynikającego z obrotu, ciecz przybrałaby kształt elipsoidy obrotowej o spłaszczeniu, przybliżenie równiem  $c/2$ , gdzie  $c$  jest powyżej określonym stosunkiem  $\omega^2 a / \gamma$ . Zatem w przypadku ziemi spłaszczenie powinno wynosić  $1/580$ . Ta hipoteza nie stosuje się więc do ziemi. Gdyby ziemia była całkowicie ciekła (według znanego przypuszczenia kosmogonicznego) i jednolita, spłaszczenie powinno wynosić około  $1/230$ , co się również nie zgadza z liczbą prawdziwą. L a p l a c e przypuścił, że warstwy równej gęstości wewnątrz ziemi odstępają od postaci kulistej, podobnie jak zewnętrzna i podał hipotetyczne prawo zmieniania się tej gęstości. Rozwijając teorię L a p l a c e'a, tak, ażeby była zgodna ze zjawiskami nutacy i precesyi (które wynikają ztąd, że ziemia nie jest ciałem centrobarycznym), znaleziono  $1/296$  na spłaszczenie, co jest w zupełnej zgodzie z rzeczywistością.]

Przyпускаjąc, że kula ziemską składa się z warstw współrodkowych jednolitych, różniących się niezbyt znacznie od postaci kulistej, L a p l a c e otrzymał prawo

$$9. \quad g = g_0 \left[ 1 + \left( \frac{5}{2} c - e \right) \sin^2 \theta \right],$$

gdzie  $e$  oznacza spłaszczenie (*Mécanique Céleste*, III, 4). Ztąd wynika twierdzenie, podane przez C l a i r a u t a,

$$10. \quad \frac{g' - g_0}{g_0} = \frac{5}{2} c - e,$$

gdzie  $g'$  oznacza wartość przyśpieszenia na biegunie (*Théorie de la figure de la Terre*, 1743.). Wzór L a p l a c e'a jest doskonale zgodny z wykonanemi dostrzeżeniami wahadłowemi.

### 28. Przeciętna gęstość ziemi.

Metody, jakie znamy dla wyznaczania przeciętnej gęstości ziemi  $s$ , polegają na wspólnej zasadzie. Bierzemy pod uwagę ciało o masie  $m$  i pewne ciało pomocnicze o masie  $m'$ ; porównujemy stosunek, jaki zachodzi pomiędzy ciężarem ciała  $m$  a przyciąganiem, które wywiera na  $m$  pomocnicze ciało  $m'$ . Możemy wyrazić pierwszą z tych dwu sił przez  $\frac{4}{3} \pi k m s a$  według wzoru 3. art. poprzedzającego; możemy wyrazić drugą przez  $k m m' / l^2$ , jeśli  $l$  oznacza odległość  $m m'$ . Stosunek ich wynosi więc  $4 \pi s a l^2 / 3 m'$ ; jeśli możemy



zmierzyć go bezpośrednio, znajdujemy ztąd przeciętną gęstość ziemi  $s$ . Jeśli ciężar ciała wyrazimy przez  $mg$ , znajdziemy wartość współczynnika  $k$  w prawie przyciągania; jeśli ciężar ciała wyrazimy przez  $k m M/a^2$ , gdzie  $M$  jest masą ziemi, znajdziemy wartość téj masy. Zadania wyznaczenia  $s$ ,  $k$  i  $M$  są więc identyczne pomiędzy sobą.

Trudność wykonania pomiarów podobnych wynika z następującej okoliczności. Jeśli masa  $m$  ciała pomocniczego jest niezbyt znaczna, tak iż możemy dokładnie ją zmierzyć, wówczas przyciąganie, wywierane przez ciało pomocnicze, jest nadzwyczaj słabe, zatem doświadczenie staje się bardzo delikatnym. Tak dzieje się, gdy ciało  $m'$  budujemy sztucznie. Jeśli przeciwnie masa ciała pomocniczego jest znaczna i przyciąganie, wywierane przez to ciało, jest znaczne, (gdy np. zapożyczamy ciało  $m'$  od przyrody), wówczas poznanie wartości  $m'$  jest utrudnione a dokładne jéj określenie jest zwykle niemożliwe. Przytoczymy niektóre przykłady.

Maskelyne i Hutton (w r. 1744.) obrali górę *Schehallien*, w Perthshire, za ciało pomocnicze; przyciąganie jéj zmierzili za pomocą pionu. Lecz gęstość i wymiary góry oraz położenie środka ciężkości w górze można oczywiście wyznaczyć tylko w pierwszym przybliżeniu; dla tego doświadczenie Maskelyne'a ma jedynie historyczną doniosłość. Plana i Carlini (w r. 1824.) obrali również górę (*Mont-Cenis*) za ciało pomocnicze, lecz mierzyli jéj przyciąganie na zasadzie perturbacyj, które okazuje ruch wahadła, wahającego się w pobliżu góry. Z teorii wahadła widzimy łatwo, że bieg jego może posłużyć do zmierzenia sił, dodających się do siły ciężkości. Doświadczenie to zostało wykonane wyjątkowo dokładnie przez Mendenhalla (w r. 1880.) na wulkanie *Fusiyama*, w Japonii, przyczém otrzymano  $s = 5,77$  (w gm./cm<sup>3</sup>).

Wilsing zatrzymał z poprzednich metod wahadło, lecz górę zastąpił przez dwa wielkie walce żelazne. Ten sposób należy już do przeciwnéj kategorii: zmierzenie masy  $m'$  jest łatwe, lecz zmierzenie jéj przyciągania jest subtelném zadaniem. Nie możemy wchodzić w szczegóły badań Wilsinga; przytaczamy tylko otrzymany przezeń rezultat  $s = 5,579$  (*Publ. d. Observ. zu Potsdam*, VI., 1889), który należy do rezultatów, najbardziej zasługujących na zaufanie. [Metoda Wilsinga jest modyfikacją pomysłu Bohnenbergera, który spostrzegł, w zeszłym jeszcze stuleciu, iż zegar wahadłowy okazuje bieg nienormalny, gdy ciężarek zegara, opuszczając się co-

raz niżej, znajduje się w pobliżu soczewki, w którą wahadło jest zazwyczaj zaopatrzone.]

Struve chciał obrać za ciało pomocnicze warstwę wodną, która przedstawia różnicę pomiędzy najniższym a najwyższym stanem morza w zatoce lub w kanale. Do zwykłej siły pionowej ciężkości przybywa wówczas składowa pozioma, która może wynieść kilka milionowych części pierwszej. Zaletą tej metody jest okoliczność, że gęstość jest jednakowa w całej masie wody morskiej, stanowiącej ciało pomocnicze i jest znana dokładnie. Lecz dotychczas nie urzeczywistniono, jak się zdaje, pomysłu Struvego.

Airy porównywał (w r. 1854.) wahania dwóch wahadeł, z których jedno umieszczono na dnie szybu kopalnianego, drugie na powierzchni ziemi. Wystawmy sobie zdjętą z ziemi warstwę kulistą o grubości, równającej się głębokości szybu  $h$  i odróżnijmy od tej warstwy zewnętrznej zamknięte przez nią jądro wewnętrzne. Wahadło dolne waha się pod wpływem przyciągania tego jądra wewnętrznego; przyspieszenie ciężkości wynosi dla tego wahadła  $\frac{4}{3} \pi k s (a-h)$ . Wahadło górne porusza się pod wpływem przyciągania jądra i warstwy zarówno; jeśli  $s'$  oznacza przeciętną gęstość warstwy, tedy przyspieszenie ciężkości wynosi dla górnego wahadła:

$$1. \quad \frac{\frac{4}{3} \pi k [s(a-h)^3 + s'(a^3 - (a-h)^3)]}{a^2}.$$

Zmierzywszy stosunek tych dwu przyspieszeń, możemy więc znaleźć  $s/s'$ , a ztąd  $s$ , jeśli  $s'$  jest znana. Ponieważ ten ostatni warunek nigdy nie jest spełniony dokładnie, przeto metoda Airy'ego nie daje ścisłych wyników. Moglibyśmy powtórzyć doświadczenie Airy'ego w znacznie szczęśliwszych warunkach, gdybyśmy potrafili zmierzyć czas wahnięcia wahadła, zanurzonego na dno oceanu: gęstość  $s'$  byłaby wówczas znana dokładnie.

Poynting i Jolly wprowadzili do badań nad gęstością ziemi wagę, jako przyrząd do mierzenia przyciągania. O wadze Jolly'ego wspominaliśmy już w artykule poprzednim. Jolly pomieścił na szalce dolnej nieco rtęci i podsunął pod nią kulę ołowianą o masie 5775200 gm. Przyciąganie kuli nie wywiera dostrzegalnego wpływu na ciężarki, umieszczone na górnej szalce, więc o 2100 cm.

odległe; lecz zwiększa ciężar rtęci  $Q$  na szalce dolnej o pewną wartość  $q$ , którą można zmierzyć. Teorya doświadczenia tego jest prawie identyczna z teorią poprzednich. Oznaczając przez  $m$  masę rtęci, przez  $a, \delta, r, l$ : promień ziemi, gęstość i promień kuli ołowianej oraz odległość jej środka od  $m$ , mamy:

$$2. \quad Q = \frac{4}{3} \pi k m s a ; \quad 3. \quad q = \frac{4}{3} \pi k m \delta \frac{r^3}{l^2},$$

z kąd wynika wartość  $s$ . Jolly znalazł  $s = 5,692$ . Lecz oznaczenie wartości  $q$  przedstawia w tej metodzie znaczne trudności.

Najbardziej wypracowaną ze wszystkich jest t. zw. metoda Cavendisha (który ją pierwszy zastosował; obmyślił ją Michell). Polega ona na użyciu, jako przyrządu do mierzenia przyciągań, wagi skręceń, jak zobaczymy w następującym artykule.

### 29. Waga skręceń.

Na cienkim, długim drucie metalowym wisi poziomo lekki drążek  $mCm$  (fig. 6., która przedstawia poziome przecięcie przyrządu). Drążek dźwiga na swych końcach dwie małe kule metalowe  $m, m$ .

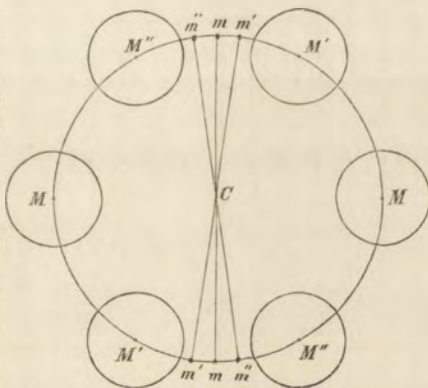


Fig. 6.

Obieramy za ciało pomocnicze dwie bryły ołowiane  $M, M$ ; lub dwie masy rtęci, które można do odpowiednio ustawionych naczyń przelewać. Masom  $M, M$  można nadawać następujące położenia:

1)  $MM$ ; wówczas drążek zajmuje położenie  $mCm$ . 2)  $M'M'$  lub  $M''M''$ ; wówczas drążek przybiera położenia  $m'Cm'$  lub  $m''Cm''$ . W położeniu  $MM$  mianowicie bryły  $M, M$  przyciągają  $m$  i  $m$  jednakowo silnie, lecz w kierunkach sprzecznych;  $mCm$  jest normalnym położeniem drążka i odpowiada normalnemu stanowi drutu. Drążek, odchylony od tego położenia równowagi, *skręca* drut około osi jego; skrećaniu temu przeciwdziałają opór drutu na skrećanie, który rośnie w miarę skrećania, aż wreszcie pomiędzy skrećaniem a oporem nastaje równowaga. Zbadawszy własności drutu, możemy wnosić o przyciąganiu pomiędzy bryłami  $M, M$  a kulami  $m, m$  z kąta odchylenia drążka od pierwotnego jego położenia; lub jeszcze z kąta, o który należałoby skrećić drut w kierunku, przeciwnym do działania przyciągań, ażeby przywrócić mu położenie pierwotne.

Wystawmy sobie, że na drążek  $mCm$  działają dwie siły, przyłożone do kul  $m, m$ ; każda z nich wynosi  $F$ . Obie działają prostopadłe do  $mCm$  i skręcają drut w jednakowym kierunku, pomagając sobie. Z art. 24. wynika, że równowazenie się sił  $F$  z oporem drutu zależy od równości momentu sił  $F$  względem osi drutu (który uważamy za wałek prosty) z pewną wielkością, mającą wymiary momentu siły, charakteryzującą wartość oporu drutu przeciwko skrećaniu; nazwiemy ją momentem skrećania  $H$ . Moment ten ma równać się przy równowadze  $2Fl$ , jeśli  $l$  jest długością  $Cm$ . Prawa, które rządzą oporem drutu, poznano na drodze doświadczenia. Jeśli skrećimy drut, odchyliwszy drążek o pewien kąt w płaszczyźnie poziomej od położenia równowagi i pozostawimy przyrząd odtąd samemu sobie, wówczas drążek wykona w tej płaszczyźnie szereg wahnięć, stanowiąc istotne wahadło poziome, poruszające się pod wpływem oporu drutu na skrećanie. Doświadczenia, rozpoczęte przez Couloba (1784) a prowadzone następnie przez Wertheima i innych, uczą, że w pewnych granicach odchylen czas wahnięcia nie zależy od amplitudy; zkad wnosimy, że opór drutu zmienia się proporcjonalnie do kąta skrećania (który oznaczmy przez  $\theta$ ), tak iż można zastosować tu równanie, analogiczne do równ. 12. w art. 23. Moment skrećania  $H$  musi być iloczynem oporu drutu przez pewną stałą długość; zatem i  $H$  zmienia się proporcjonalnie do kąta  $\theta$ . Piszemy więc

$$1. \quad H = h\theta,$$

gdzie  $h$  jest stałą, oznaczającą moment skręcenia przy kącie skręcenia, równym jedności. Stosując nadto *uwagę* w art. 24., i oznaczając przez  $Q$  moment bezwładności drążka i kulek (który w naszym przyrządzie będzie mało różny od  $2ml^2$ ), mamy dla czasu wahnięcia drążka

$$2. \quad \vartheta = \pi \sqrt{\frac{Q}{h}}.$$

Istotnie: moment  $H$  w obecnym przypadku, równy  $h\theta$ , odpowiada momentowi  $Pl_c \sin \theta$ , lub przybliżeniu  $Pl_c \theta$ , siły ciężkości w ruchu wahadła pionowego: zatem moment jednostkowy  $h$  odpowiada momentowi  $Pl_c^2$  w uwadze artykułu 24. Z równań 1. i 2., z warunku równowagi

$$3. \quad H = 2Fl$$

i z równania  $Q = 2ml^2$ , otrzymujemy

$$4. \quad F = \frac{ml\pi^2\theta}{\vartheta^2},$$

gdzie  $\theta$  jest kątem trwałego odchylenia drążka pod wpływem przyciągania brył  $M, M$ ; np. kątem  $mCm'$ . Dla sprawdzenia powtarzamy doświadczenie z przeciwności strony, spostrzegając nowy kąt odchylenia  $mCm'$ . Drążek wprawdzie nigdy nie jest w spoczynku; to też linie  $Cm, Cm', Cm'$  są tylko fikcyjnymi położeniami, które oblicza się z wahań, wykonywanych przez przyrząd.

Jeśli  $d$  jest odległością środków kul  $m$  i kul  $M$  w położeniu  $m' M'$  lub  $m'' M''$ , wartością siły  $F$  jest  $kM/d^2$ ;  $k$  jest zwykłym współczynnikiem przyciągania. Od kuli  $M$  otrzymuje więc  $m$  przyspieszenie  $kM/d^2$ ; a przyspieszenie to, według 4., musi być równe  $l\pi^2\theta/\vartheta^2$ . Stosunek tego przyspieszenia do przyspieszenia ciężkości wynosi więc  $l\pi^2\theta/g\vartheta^2$ . Z drugiej strony  $g$  wynosi  $\frac{4}{3}\pi ksa$ ; zatem tenże sam stosunek przyspieszeń wynosi

$$5. \quad \frac{kM/d^2}{\frac{4}{3}\pi ksa} = \frac{r^3\delta}{d^2sa},$$

gdzie (znaną) gęstość kuli  $M$  oznaczono przez  $\delta$ , promień jej przez  $r$ . Ztąd wynika

$$6. \quad \frac{s}{\delta} = \frac{r^3g\vartheta^2}{d^2al\pi^2\theta}.$$

Taką drogą Cavendish otrzymał (w r. 1798.) rezultat  $s = 5,48$ ; Baily (w r. 1842.) znalazł  $s = 5,67$ ; Cornu i Baille (1870.—1878.), rozwiniawszy wszystkie zasoby fizyki nowoczesnej, zatrzymali się na wyniku  $s = 5,50$ .

Za najprawdopodobniejszą dziś wartość gęstości  $s$  musimy uznać

7.  $5,57 \text{ gm./cm}^3$ ,

zkuąd otrzymujemy następujące wartości :

8. Masa ziemi =  $6,03 \cdot 10^{27} \text{ gm.}$

9. Współczynnik  $k$  przyciągania =  $6,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{gm. sek}^2$ .

### 30. Uwaga ogólna.

Na zasadzie zjawisk, które spostrzegamy na ziemi, lub które na niej potrafimy wywołać i zbadać, nie umielibyśmy poznać praw, według których działa siła ciężkości.

Lecz słońce, księżyc i gwiazdy nie tylko w świecie fizycznym przyświecają ludzkości. Badanie ich rozproszyło ciemności, pośród których duch człowieka się błakał i nauczyło go świat własny pojmować jaśniej i głębiej. Od Mechaniki Niebieskiej zapożyczyliśmy podstawy, ażeby poznać prawa działania ciężkości; kształt, wielkość i masę ziemi; układ materyi, z której ziemia się składa. Przypuściliśmy, że ciężkość jest szczególnym objawem *ciężenia*. Obecnie przeto zajmujemy się ciężeniem; opuszczamy ziemię i w przestrzeń światów wchodzimy, w których ciężenie panuje.

## ROZDZIAŁ III.

### CIĄŻENIE.

#### 31. Układ słoneczny.

Układ słoneczny składa się, o ile dziś wiemy, z ciała centralnego, słońca, z planet wielkich i małych, z komet peryodycznych, z księżyców (obiegających planety wielkie), z niezliczonego wreszcie mnóstwa meteorytów i drobnych bryłek kosmicznych. Lecz prawie całkowita masa układu tego jest zawarta w samym słońcu. Masa słońca przechodzi 324439 razy masę kuli ziemskiej i wynosi 0,9986 całkowitej masy układu, lub około  $\frac{7339}{740}$ ; na pozostałą resztę układu przypada  $\frac{1}{740}$  część masy całości. Z tej  $\frac{1}{740}$ -ej znów część przeważną posiadają planety Jowisz, Saturn; dalej Neptun i Uranus; Ziemia i Wenus idą następnie, wreszcie Mars i Merkury. Tak znaczna planeta, jak Mars, nie posiada więcej, jak jedną trójmilionową część ogólnej masy układu. Cóż powiedzieć o planetach małych, o kometach, o meteorytach? Masy tych ciał musimy uważać w Mechanice Niebieskiej za tak drobne, że można je przybliżenie tylko oceniać. Kometą Lexella np. miała, według Laplace'a (*Mécanique Céleste*, IX, 3), masę, równą co najwyżej  $\frac{1}{50000}$ -ej części masy ziemi.

Z praw, które poznaliśmy w art. 22., wynika, że tak nierównomierny rozdział masy na części składowe układu słonecznego sprawia skutek, pierwszorzędnej doniosłości w Mechanice Niebieskiej: *środek słońca porusza się bardzo nieznacznie dokoła środka bezwładno-*

*ści całego układu.* Innemi słowy: środek bezwładności układu leży wciąż bardzo blisko środka słońca.

Przy badaniu zjawisk w układzie słonecznym zajmujemy się przede wszystkim ruchem *wewnętrznym* jego części składowych; ruch postępowy środka bezwładności (art. 22.) wyłączymy tymczasem z rozumowania. Uważamy więc środek bezwładności układu za podstawę do oznaczania położeń, za punkt, konwencyonalnie nieruchomy. Możemy, według powyższego, uważać *środek słońca* za punkt, przybliżenie nieruchomy i odnosić do niego położenia innych ciał, które należą do układu. *Słońce rządzi układem słonecznym*, jak wykrzyknął geniusz, który układ ten pierwszy zrozumiał i tém budowę nauk rozpoczął, Mikołaj Kopernik (*Nicolai Copernici Torinensis de Revolutionibus Orbium Coelestium libri VI. 1543.*).

Planety, komety i roje meteoryczne, pod przeważnym wpływem słońca, obiegają je dokoła po drogach zamkniętych, krzywych, płaskich, zwanych *orbitami*. Kopernik uważał orbity planet za kołowe, lecz Keplera, na zasadzie spostrzeżeń Tycho i Brahe, uznał orbitę Marsa, a następnie orbity innych planet, za eliptyczne: środek słońca zajmuje jedno z ognisk elipsy. Twierdzenie: *planety krążą po elipsach, których jedno ognisko zajmuje słońce* nazywamy pierwszym prawem Keplera. Wiemy dzisiaj, że planety wielkie obiegają drogi, niezbyt różne od kołowych a prawie dokładnie eliptyczne; po tych drogach krążą dokoła słońca, wszystkie w tym samym kierunku. Płaszczyzny dróg przechodzą przez środek słońca i są nachylone pomiędzy sobą pod nieznacznymi kątami. Następująca tablica streszcza w sobie niektóre właściwości planet i przebieganych przez nie orbit.

	Masa (masa ziemi = 1)	Przec. odległość od słońca	Nachylenie drogi do ekliptyki	Mimośród drogi
Merkury .	0,06 . . . .	58.10 <sup>6</sup> km. . . .	7° 00'. . . .	0,2056
Wenus .	0,79 . . . .	108 „ „ . . . .	3° 24'. . . .	0,0068
Ziemia .	1,00 . . . .	149 „ „ . . . .	0° 00'. . . .	0,0168
Mars .	0,10 . . . .	227 „ „ . . . .	1° 51'. . . .	0,0933
Jowisz .	309,0 . . . .	777 „ „ . . . .	1° 19'. . . .	0,0482
Saturn .	92,0 . . . .	1424 „ „ . . . .	2° 30'. . . .	0,0561
Uranus .	13,5 . . . .	2864 „ „ . . . .	0° 46'. . . .	0,0464
Neptun .	22,5 . . . .	4487 „ „ . . . .	1° 47'. . . .	0,0090

(Ekliptyką nazywamy płaszczyznę orbity ziemi.)



Dokoła ziemi, w odległości 60,27 razy większej od promienia równikowego ziemi, krąży księżyc po elipsie, której mimośród wynosi 0,0549. Po drogach eliptycznych krążą podobnie księżycy dokoła Marsa, Jowisza, Saturna, Uranusa, Neptuna; dokoła Saturna krążą nadto płaskie pierścienie koncentryczne, złożone z drobnych bryłek osobnych. Pomiedzy Marsem a Jowiszem krążą planety małe, których znamy około 290; tworzą one pierścień, szeroki na 400 blisko milionów kilometrów. Mimośrodów w ich orbitach są przeważnie znaczniejsze, niż w orbitach planet wielkich; płaszczyzny orbit są ułożone mniej jednostajnie. Stale należą do układu słonecznego jeszcze komety peryodyczne, które pochodzeniem swém są mu obce oczywiście; poruszają się one po elipsach nadzwyczaj wydłużonych, daleko zazwyczaj po za orbity planet wybiegających; nachylenia ich orbit są najrozmaitsze. Czasowo przebywają niekiedy w układzie słonecznym komety nieperyodyczne, które zataczają dokoła słońca, jako ogniska, drogi paraboliczne lub hyperboliczne. Dwa roje meteoryczne wreszcie, które znamy w układzie słonecznym, poruszają się po drogach eliptycznych bardzo wydłużonych: Leonidy biegną pomiędzy Ziemią a Uranusem, Perseidy wybiegają daleko po za orbitę Neptuna.

### 32. Prawa ruchu planet.

Jednocześnie z pierwszym, Keppler wykrył drugie prawo ruchu planetarnego. *Pola wycinków, zakreślanych przez promień wodzący planety* (t. j. odległość jej od środka słońca), *są proporcjonalne do zużytych na nie okresów czasu.* Wycinek powierzchni krzywój płaskiej, zawarty pomiędzy dwoma promieniami wodzącymi  $r$ , które tworzą ze sobą kąt  $d\theta$ , wynosi  $\frac{1}{2} r^2 d\theta$ . Zatem  $r^2 d\theta/dt$  jest, według drugiego prawa Kepplera, wielkością stałą na orbicie planety, t. j. prędkość kątowna jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu promienia wodzącego. Ponieważ pozorna tarcza księżyca zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do kwadratu odległości księżyca od ziemi, więc drugie prawo Kepplera w zastosowaniu do ruchu księżyca dokoła ziemi wymaga, aby prędkość kątowna księżyca zmieniała się proporcjonalnie do tarczy jego pozornej; co się sprawdza istotnie ze znaczném przybliżeniem.

Keppler ogłosił pierwsze dwa prawa ruchu planet w r. 1609. Już wówczas szukał on wewnętrznego związku pomiędzy wymiarami dróg planetarnych. Porównywał odległości planet od słońca ze stosunkami tonów muzycznych; z promieniami kul, które można zbudować na wielościanach prawidłowych; wreszcie, po dziewiętnastu latach mozolnych wysiłków, odgadł w r. 1618., że *kwadraty czasów obiegu planet dokoła słońca mają się do siebie, jak sześciiany półosi wielkich w ich orbitach eliptycznych*. Z następującej tablicy (w której  $a$  oznacza półoś wielką,  $T$ —czas obiegu planety) możemy przekonać się o ścisłości tego trzeciego prawa Kepplera. Zarówno  $a$ , jak  $T$ , są podane w stosunku do  $a$  i  $T$  ziemi.

	$a^3$	$T^2$
Merkury . . . . .	0,0580046 . . . . .	0,0580049
Wenus . . . . .	0,378451. . . . .	0,378453 .
Ziemia . . . . .	1,000000. . . . .	1,000000 .
Mars . . . . .	3,53746 . . . . .	3,53747. .
Jowisz . . . . .	140,832. . . . .	140,701 . . .
Saturn . . . . .	867,914. . . . .	867,658 . . .
Uranus. . . . .	7058,44 . . . . .	7058,07. . . .
Neptun . . . . .	27100,00 . . . . .	27098,40. . . .
Meduza . . . . .	9,71 . . . . .	9,73. . . .
Ceres. . . . .	21,19 . . . . .	21,25. . . .
Hilda . . . . .	61,72 . . . . .	61,78. . . .
Kometa Halleya.	582,20 . . . . .	583,20. . . .

Widzimy, że nieznana nam tu jeszcze perturbacja stoi na przeszkodzie ścisłemu działaniu trzeciego prawa Kepplera. Jeśli masa ciała niebieskiego jest większa od masy ziemi, mamy  $a^3 > T^2$ ; w przeciwnym razie mamy stale  $a^3 < T^2$ . Objasnienie podamy w art. 36.

Poznaliśmy już geometryczne i cynematyczne stosunki w układzie słonecznym; jesteśmy więc przygotowani do zajęcia się jego dynamiczną teorią.

### 33. Prawo Newtona.

Newton, jak widzieliśmy w rozdziale I., obejmował ogólne prawa ruchu w całej ich rozciągłości. Wiedział, że ciała poruszają się jednostajnie i prostolinijnie, lub spoczywają, jeśli są pozostawione samym sobie. Rozumiał więc, że ciało, które, biegnąc po krzywej, zbacza co chwila od kierunku poprzedniego swego ruchu, musi ulegać wpływowi siły. Newton znał sposób działania różnych sił, znał skutki, które mogą być przez nie sprawione; łatwo więc poznał po prawach Keplera, jaką jest siła, która się w podobny sposób objawia. Z pierwszego i z drugiego prawa wynikało natychmiast, że jest to siła przyciągająca, stale ku słońcu skierowana; z trzeciego, że jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu odległości planety od słońca. Tyle zresztą wiedzieli, około r. 1684., Wren, budowniczy, Halley, astronom i Robert Hooke, fizyk znakomity; co uznał później sam Newton po gwałtownym sporze (*Principia*, I, 2). Lecz nierównie dalej poszedł Newton, który już w r. 1666. zastanawiał się był nad tym przedmiotem a w r. 1682. nowe badania nad nim podjął. Zrozumiał on, że siła, wywierana na planety i komety przez słońce; że siła, wywierana na księżyc przez ziemię; że siła, której działanie dostrzegamy na ziemi, którą nazywamy ciężkością, — są jedną, jedyną, powszechną siłą, *ciężeniem powszechném*. Zrozumiał, że w różnorodnych rodzajach ruchu, jakie spostrzegamy w układzie słonecznym, poczynając od ruchu prawie kołowego Wenus, kończąc na parabolicznym lub hyperbolicznym biegu komet, istota rzeczy jest jedna i taż sama, prawo zasadnicze jest wspólne. Wygłosił to prawo, mówiąc, że *ciężenie powszechne jest przyciąganiem, czynnóm pomiędzy każdymi dwiema cząstkami materji, proporcjonalném do ich mas, odwrotnie proporcjonalném do kwadratu ich odległości, przypada w kierunku łączącój je prostój i od żadnych innych czynników nie zależy*. Zasadzając się na prawie powszechnego ciężenia, wytlomaczył źródło praw Keplera i niezupełną ich dokładność; wyjaśnił szereg zjawisk w układzie słonecznym, których nikt przedtém nie rozumiał; objaśnił bieg komet, przypływy i odpływy mórz, kształt ziemi, zmienność ciężkości na jej powierzchni. Tym sposobem powołał Newton do życia naukę Mechaniki Niebieskiej; innym naukom fizycznym dał przykład;

stworzył najwspanialsze dzieło, jakie daném było jednemu człowiekowi wykonać kiedykolwiek.

Odkrycia te Newton wyłożył w swém dziele *Principia*, o którym już wspominaliśmy kilkakrotnie. W dwóch pierwszych księgach zawarł, jak powiada, „prawa i okoliczności ruchów i sił, które rozciągają się na całą przyrodę“. W księdze trzeciej dopiero, dodanej tylko na prośbę Halleya i napisanej, jak mówi, „popularnie, „ażeby przez większą liczbę osób była czytana“, zajmuje się właściwie roztrząsaniem zjawisk niebieskich i ziemskich. Na tak wysokim więc, na tak ogólném stanowisku stał Newton. Nie uniesiony doniosłością swych przyrodniczych odkryć, uważał je za proste zastosowania ogólnych nauk Dynamiki. Zjawiska rzeczywiste uważał za szczególne przypadki przypadków ogólnych, któremi zajmuje się Dynamika. Rozumiał, że nie tylko jeden dział fizyki teoretycznej zbudował, lecz jeszcze systemat, metodę w niej stworzył, drogę w nią wskazał.

„W Matematyce“, mówi Newton, „należy badać siły i własności ich, wynikające z warunków, z góry przyjętych. Gdy później „zstępujemy do Fizyki, należy prawa sił sprawdzać przez porównanie ze zjawiskami, ażeby poznać, jakim warunkom odpowiadają „rozmaite rodzaje sił fizycznych“ (*Principia*, I, 11).

Prawo Newtona możemy łatwo wyprowadzić z praw Keplera.

Przypuśćmy (*Principia*, I, 2), że planeta porusza się po linii  $ABC$  (fig. 7.), którą uważamy za łamaną, złożoną z nieskończenie

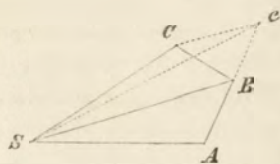


Fig. 7.

małych prostych  $AB, BC$  i t. d. W pewnym nieskończenie krótkim przeciągu czasu  $\tau$  planeta przebiegła drogę  $AB$ . W miejscu  $B$  planeta poruszyłaby się dalej w kierunku  $Be$ , gdyby żadna siła na nią nie działała i przeszłaby w drugim nieskończenie krótkim przeciągu czasu  $\tau$  drogę  $Bc = AB$ . Pola trójkątów  $SAB$  i  $SBC$  (gdzie  $S$  jest miejscem słońca) byłyby równe. Lecz planeta istotnie zbacza ku  $C$  i osiąga, po upływie czasu  $\tau$ , punkt  $C$  taki, iż pola  $SBC$  i  $SAB$  są równe, jak tego wymaga drugie prawo Keplera. Ztąd wnosimy, że pola  $Sbc$  i  $SBC$  są

równe, że przeto  $cC$  jest równoległa do  $BS$ . Ponieważ w granicy, gdy  $A, B, C$  dążą do zejścia się,  $cC$  wskazuje kierunek działania siły, odchylającej planetę, zatem powiadamy, że siła ta jest skierowana wzdłuż  $BS$ , t. j. ku słońcu i jest przyciągająca. Wyobraźmy sobie rozmaite planety, krążące dokoła słońca; dla poznania praw ruchu w pierwszym zarysie, wprowadźmy wszelkie możliwe uproszczenia. Niechaj więc orbity będą kołami, o promieniach  $R$ , po których planety krążą z prędkościami  $v = 2\pi R/T$ , gdzie  $T$  jest czasem obiegu. Przyspieszenie siły dośrodkowej musi równoważyć się przybliżeniu z przyspieszeniem odśrodkowym  $v^2/R$  w ruchu planety. Zatem przyspieszenia dośrodkowe poszczególnych planet muszą być proporcjonalne do wielkości  $R/T^2$ ; lub do  $1/R^2$ , według trzeciego prawa Keplera.

Wnosimy przez analogią, że księżyc krąży dokoła ziemi pod działaniem podobnego przyciągania. Ażeby udowodnić, że to przyciąganie nie różni się niczem od siły ciężkości, porównujemy przyspieszenie, które księżyc w ruchu swym posiada istotnie, z przyspieszeniem, którego musi udzielać mu ziemia, jeśli jest ciężkim (*Principia*, III, 1). Obieg księżycy trwa 2360591 sekund; średnia odległość jego od środka ziemi wynosi 60,27 promieni ziemi równikowych. Ztąd, według wzoru  $v^2/R$ , lub  $4\pi^2 R/T^2$ , znajdujemy 0,272 cm./sek<sup>2</sup>., jako wartość istotnego przyspieszenia księżycy. Z drugiej strony przyspieszenie ciężkości na odległości księżycy wynosi, według prawa odwrotnych kwadratów, oczywiście  $g/(60,27)^2$  czyli 0,270 cm./sek<sup>2</sup>.

Wiemy już teraz, że słońce przyciąga planety, komety i meteoryty; że ziemia przyciąga księżyc; że ziemia przyciąga wszystkie ciała, na jej powierzchni będące; że księżyc i słońce przyciągają wody oceanów; że góry, masy wodne, części skorupy ziemskiej, bryły metalowe przyciągają pion, wahadło, wagę skrepeń. Wnosimy, że ciężnienie materji jest powszechne. Wiemy, że ciężar ciał jest, w jednakowych warunkach, ściśle proporcjonalny do ich mas; ztąd wnosimy, że ciężnienie jest proporcjonalne do mas.

Jeśli teraz pragniemy zbadać dokładniej zajmujące nas zagadnienia, musimy uzbroić się przedewszystkiem w wiedzę dynamiczną abstrakcyjną.

34. *Ruch centralny.*

Tak nazywa się ruch punktu materialnego  $m$ , odbywany dokoła środka  $M$ , który go przyciąga lub odpycha wzdłuż promienia wodzącego  $Mm$ , lecz nie jest przezeń przyciągany, ani odpychany. Ztąd widzimy, że ruch centralny jest fikcją, ze względu na trzecie prawo ruchu Newtona; lecz jest, jak zobaczymy, pożyteczną fikcją. Prowadźmy przez środek nieruchomy  $M$  układ  $Mxyz$  osi współrzędnych; oznaczmy przez  $R$  przyspieszenie, udzielane punktowi  $m$  przez środek  $M$ ; oraz przez  $r$  promień wodzący  $Mm$ . Mamy wówczas

$$1. \quad \frac{1}{R} \frac{d^2x}{dt^2}, \quad \frac{1}{R} \frac{d^2y}{dt^2}, \quad \frac{1}{R} \frac{d^2z}{dt^2}$$

jako wartości dostaw kątów, które kierunek siły tworzy z osiami współrzędnych; oraz

$$2. \quad \frac{x}{r}, \quad \frac{y}{r}, \quad \frac{z}{r}$$

jako wartości dostaw kątów, które promień wodzący tworzy z temiż osiami. A zatem wartości 1. są liczbowo równe odpowiednim wartościom 2., według założeń naszych, lecz są znaku jednakowego lub przeciwnego stosownie do tego, czy środek  $M$  odpycha, czy przyciąga. Przypuśćmy, że przyciąga. Z równań

$$3. \quad \frac{1}{R} \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{x}{r}; \quad 4. \quad \frac{1}{R} \frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{y}{r}; \quad 5. \quad \frac{1}{R} \frac{d^2z}{dt^2} = -\frac{z}{r}$$

otrzymujemy

$$6. \quad -y \frac{d^2x}{dt^2} + x \frac{d^2y}{dt^2} = 0;$$

$$7. \quad -z \frac{d^2y}{dt^2} + y \frac{d^2z}{dt^2} = 0;$$

$$8. \quad -x \frac{d^2z}{dt^2} + z \frac{d^2x}{dt^2} = 0;$$

lub jeszcze, odejmując i dodając  $dy \, dx/dt^2$  w pierwszym,  $dz \, dy/dt^2$  w drugim,  $dx \, dz/dt^2$  w trzecim i całkując,

$$9. \quad -y \frac{dx}{dt} + x \frac{dy}{dt} = C;$$

$$10. \quad -z \frac{dy}{dt} + y \frac{dz}{dt} = A;$$

$$11. \quad -x \frac{dz}{dt} + z \frac{dx}{dt} = B;$$

gdzie  $A, B, C$  oznaczają stałe. Lecz  $\frac{1}{2}(x dy - y dx)$  można napisać jako  $\frac{1}{2}(x^2 + y^2) d(\text{arc tg } y/x)$ , zatem  $\frac{1}{2}C dt$  wyobraża pole wycinka, który jest zakresłany w ciągu czasu  $dt$  przez rzut promienia wodzącego na płaszczyznę  $Mxy$ . Znaleźliśmy więc w 9., 10., 11. dla każdej z trzech płaszczyzn współrzędnych zasadę, podobną do drugiego prawa Kepplera; jest to *zasada zachowania pól* (której można nadać postać znacznie ogólniejszą). Właściwy kształt drugiego prawa Kepplera odnajdujemy, jak następuje. Mnożymy równ. 9., 10., 11. kolejno przez  $z, x, y$  i dodajemy je do siebie; znajdujemy

$$12. \quad Cz + Ax + By = 0,$$

co oznacza, według twierdzeń Geometrii Analitycznej, iż orbita punktu  $m$  jest płaska i leży w płaszczyźnie, przechodzącej przez środek  $M$ . Nastęcza się zatem sposobność uproszczenia dalszego wywodu: rozumiemy i rachujemy odstęp *dwuwymiarowo*, a nie trójwymiarowo; obierzmy np. za płaszczyznę  $Mxy$  — płaszczyznę orbity, t. j. płaszczyznę 12. Zatem równanie 12. i równanie  $z = 0$  muszą pod każdym względem wyrażać toż samo; z kąd wynika, że  $A$  i  $B$  są zerami. Bierzmy dalej oś  $Mx$  za oś biegunową, która tworzy kąt  $\theta$  z promieniem wodzącym; mamy

$$13. \quad r \cos \theta = x; \quad 14. \quad r \sin \theta = y,$$

zatem, według 9.,

$$14. \quad C = r^2 \frac{d\theta}{dt},$$

jak w art. 32. Znaleźliśmy zasadę zachowania pól w płaszczyźnie orbity. Widzimy, że stosuje się ona do każdego ruchu centralnego bez względu na prawo zależności siły od odległości.

Jeżeli rozwinie my kwadrat  $(-y dx + x dy)^2$ , otrzymamy, jako inną jego postać

$$15. \quad (x^2 + y^2)(dx^2 + dy^2) - (xdx + ydy)^2;$$

ząd powstaje tożsamość, która, po podzieleniu przez  $dt^2$ , po podstawieniu  $r^2$  zamiast  $x^2 + y^2$ ,  $r dr$  zamiast  $xdx + ydy$ , i kwadratu prędkości punktu  $v^2$  zamiast  $(dx^2 + dy^2)/dt^2$ , prowadzi do równania (por. 9.)

$$16. \quad v^2 = \frac{C^2}{r^2} + \left(\frac{dr}{dt}\right)^2.$$

Prędkość całkowitą punktu rozkładaliśmy dotychczas na  $dx/dt$  i  $dy/dt$  wzdłuż osi prostokątnych. Równanie 16. wyraża rozkład téj prędkości na dwie inne składowe: na  $C/r$ , lub  $r d\theta/dt$  według 14., i na  $dr/dt$ . Możemy istotnie wyobrażać sobie dwa ruchy składowe w każdym ruchu centralnym: 1) obracanie się promienia wodzącego w płaszczyźnie orbity; 2) oddalanie się punktu od środka i zbliżanie się ku niemu wzdłuż promienia, czyli wahanie się na promieniu. Widzimy, że  $C/r$  wyraża prędkość obrotu promienia,  $dr/dt$  prędkość wahanie się na promieniu. [Uwaga tu zrobiona jest bardzo ważna przy badaniu ruchów centralnych *peryodycznych*.]

Powracając do równań 3. i 4., utwórzmy wyraz

$$17. \quad \frac{R}{r}(x dx + y dy);$$

ponieważ

$$18. \quad dx \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} d\left\{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2\right\},$$

otrzymamy więc bez trudności

$$19. \quad v dv + R dr = 0,$$

równanie, przedstawiające w naszym szczególnym przypadku *zasadę zachowania energii*. Lecz o téj wielkiej zasadzie i o wszystkiém, co z niéj wynika, mówimy obszernie w rozdziale IV-y; nazwiemy tymczasem równanie 19. równaniem energii, pozostawiając na późniéj usprawiedliwienie téj nazwy. Przypuśćmy, że w chwili  $t = t_0$  są dane wartości  $v_0$ ,  $r_0$ ,  $\theta_0$  i t. d. wszystkich zmiennych, któremi zajmujemy się w analizie ruchu; mówimy, że *stan* układu  $Mm$  jest dany. Całkujemy równ. 19. pomiędzy chwilą  $t_0$  a dowolną chwilą  $t$ . Pisząc —  $V$  za całkę nieoznaczoną  $\int R dr$ , znajdujemy



$$20. \quad \frac{1}{2} v^2 - \frac{1}{2} v_0^2 = V - V_0,$$

lub jeszcze, jeżeli oznaczymy przez  $E$  stałą  $\frac{1}{2} v_0^2 - V_0$ ,

$$21. \quad \frac{1}{2} v^2 - V = E.$$

Możemy teraz z danego ruchu centralnego znaleźć prawa siły, która go wywołuje; lub też, odwrotnie, możemy przewidzieć, jaki ruch centralny wyniknie z działania siły, której prawa są dane.

*Zadanie pierwsze.* Ruch centralny jest dany. Wartość stałej  $C$  w równ. 14. jest znana; zależność, pomiędzy  $r$  a czasem  $t$ , lub pomiędzy  $r$  a kątem  $\theta$  zachodząca, jest znana. W równ. 16. wykonajmy działanie  $d/dr$ ; otrzymamy

$$22. \quad \frac{d}{dr} \left( \frac{v^2}{2} \right) = - \frac{C^2}{r^3} + \frac{d^2 r}{dt^2},$$

czyli, według 19.,

$$23. \quad R = \frac{C^2}{r^3} - \frac{d^2 r}{dt^2},$$

z kąd znajdziemy prawo siły, wywieranej przez środek.

Jeśli dogodniej jest oprzeć się na związku, zachodzącym pomiędzy  $r$  a  $\theta$ , zauważymy, że

$$24. \quad \frac{dr}{dt} = \frac{C}{r^2} \frac{dr}{d\theta} = - C \frac{d}{d\theta} \left( \frac{1}{r} \right)$$

$$25. \quad \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{d\theta}{dt} \frac{d}{d\theta} \left( \frac{dr}{dt} \right) = - \frac{C^2}{r^2} \frac{d^2}{d\theta^2} \left( \frac{1}{r} \right);$$

zatem równ. 23. przybiera postać, podaną przez Bineta,

$$26. \quad R = C^2 q^2 \left( q + \frac{d^2 q}{d\theta^2} \right),$$

gdzie  $q$  oznacza odwrotność  $1/r$  promienia wodzącego.

*Zadanie drugie.* Prawo siły jest dane; t. j.  $R$  jest znaną funkcją promienia wodzącego. Z równań 14., 16., 19. otrzymujemy

$$27. \quad d\theta = \frac{C dr}{r^2 \sqrt{[2(E+V) - \frac{C^2}{r^2}]}}$$

podstawiając mianowicie  $2(E+V)$  za  $v^2$  w równ. 16. i rozwiązując względem  $dr/dt$ . Całkując równanie 27., rozwiązujemy zadanie.

Prócz stałych, mamy w równ. 27. jedną tylko funkcją  $r$ , mianowicie  $V$ , którą znajdujemy na mocy funkcji  $R$ . W równaniu tém należy się domyślać znaku  $\pm$ , gdy bowiem  $t$  i  $\theta$  zawsze rosną wspólnie,  $r$  może i zwiększać się i zmniejszać.

### 35. Ruch planety dokoła słońca.

Posługując się rezultatami art. 34., możemy teraz rozwiązać ściśle zagadnienia, których dotknęliśmy tylko w art. 33. Szukamy np. siły, która sprawia ruch planety po orbicie eliptycznej. Oznaczając przez  $p$  połowę parametru, przez  $e$  — mimośród elipsy, piszemy równanie biegunowe orbity

$$1. \quad r = \frac{p}{1 + e \cos \theta},$$

z kąd znajdujemy, oznaczając, jak poprzednio,  $1/r$  przez  $q$ ,

$$2. \quad \frac{d^2 q}{d\theta^2} = -\frac{e}{p} \cos \theta$$

$$3. \quad q + \frac{d^2 q}{d\theta^2} = \frac{1}{p};$$

a zatem, według wzoru Bineta,

$$4. \quad R = \frac{C^2}{pr^2}.$$

Jeżeli, jak udowodniliśmy dla ciężkości a udowodnimy dalej dla ciężenia, siła przyciągania jest proporcjonalna do mas przyciągających się ciał, tedy  $R$  winno mieć kształt  $kM/r^2$ , gdzie  $M$  jest masą słońca, a  $k$  stałym współczynnikiem. Powinniśmy więc mieć:

$$5. \quad kM = \frac{C^2}{p}.$$

Rozwiązujemy teraz zadanie odwrotne. Na punkt o masie  $m$  działa siła  $kMm/r^2$ ; prędkość punktu w chwili początkowej  $t = t_0$  wynosi  $v_0$  i tworzy kąt  $\psi_0$  z promieniem wodzącym  $r_0$ . Znaleźć orbitę punktu. Ponieważ  $R = kM/r^2$ , przeto  $V = kM/r$ ; tę wielkość trzeba wprowadzić pod pierwiastek w równ. 27. Dodając nadto i odejmując pod pierwiastkiem  $k^2 M^2 / C^2$ , znajdujemy

$$6. \quad d\theta = \frac{C dr}{r^2 \sqrt{\left[ 2E + \frac{k^2 M^2}{C^2} - \left( \frac{C}{r} - \frac{kM}{C} \right)^2 \right]}}.$$

Uprościmy rachunek, zakładając :

$$7. \quad \left( \frac{C}{r} - \frac{kM}{C} \right)^2 = \xi^2 \left( 2E + \frac{k^2 M^2}{C^2} \right),$$

otrzymamy bowiem

$$8. \quad d\theta = - \frac{d\xi}{V(1-\xi^2)};$$

całkując od chwili, w której  $d\xi/d\theta$  było zerem, a zatem  $\xi$  — jednością, otrzymamy

$$9. \quad \theta = \text{arc cos } \xi,$$

jeśli liczymy kąt  $\theta$  od tej chwili. Lecz równanie 9. jest całką równania 8. tylko póty, póki  $\theta < \pi$ ; gdy kąt  $\theta$  staje się równym  $\pi$ , równanie 9. byłoby całką równania 8., w którym zmienionoby znak po jednej stronie na przeciwny. Istotnie  $V(1-\xi^2)$ , który jest wstawą kąta  $\theta$ , zmienia znak przy  $\theta = \pi$ . Lecz w chwili, gdy  $\theta$  staje się równym  $\pi$ , należy właśnie zmienić znak po jednej stronie równania 8. na przeciwny, ażeby równanie to wyrażało ruch punktu; wówczas bowiem  $\xi^2$  jest jednością, więc  $d\xi/d\theta$  zerem, zatem  $dr/d\theta$  również zerem, t. j.  $r$  przechodzi przez największość lub najmniejszość i znak po jednej stronie równ. 6. i 8. należy zmienić na przeciwny, zgodnie z uwagą końcową w art. 34. Mamy więc i przy  $\theta > \pi$

$$10. \quad \xi = \cos \theta;$$

podobne, podwójne i zawsze współczesne odmiany znaków zachodzą przy  $\theta = 2\pi, 3\pi$  i t. d.; tak iż równ. 10. jest ogólném. Pisząc je jako

$$11. \quad \frac{\frac{C}{r} - \frac{kM}{C}}{\sqrt{\left[ 2E + \frac{k^2 M^2}{C^2} \right]}} = \cos \theta,$$

mamy równanie biegunowe orbity, któremu możemy nadać kształt bardziej znany, zakładając :

$$12. \quad \frac{C^2}{kM} = p; \quad 13. \quad \frac{2E C^2}{k^2 M^2} = e^2 - 1.$$

[Por. równ. 5.; tutaj  $p$  jest dotychczas tylko konwencyonalnym znakiem dla  $C^2/kM$ . Lecz ponieważ  $C$ , jako (podwójna) prędkość, z jaką zakreślane są pewne wycinki, ma wymiary  $[L^2 T^{-1}]$ , zaś  $k$  ma, jak wiadomo, wymiary  $[M^{-1} L^3 T^{-2}]$ , przeto  $p$  jest długością linii. Gdy zaś  $E$  ma wymiary  $[L^2 T^{-2}]$ , przeto  $e$  jest czystą liczbą.] Z równań 11., 12. i 13. wyprowadzamy

$$14. \quad r = \frac{p}{1 + e \cos \theta},$$

równanie przecięcia stożkowego, odniesionego do ogniska, jako do bieguna a do osi wielkiej, jako do osi biegunowej. Ztąd wnosimy, że  $p$  jest połową parametru,  $e$  — mimośrodem przecięcia. Oznaczając połowę osi wielkiej przez  $a$ , mamy

$$15. \quad a = \frac{p}{1 - e^2},$$

z kądem wynika, według 12. i 13.:

$$16. \quad a = -\frac{kM}{2E}.$$

Wyczytujemy z tego ostatniego równania, lub z 13., że orbita punktu jest elipsą, gdy  $E < 0$ ; jest parabolą przy  $E = 0$  i hyperbolą, gdy  $E > 0$ . Punkt materialny, który poruszał się na odległości  $r_0$  od środka  $M$  z prędkością  $v_0$ , zatoczy dokoła  $M$  elipsę, parabolę lub hyperbolę w miarę tego, czy prędkość  $v_0$  jest mniejsza od  $V(2kM/r_0)$ , równa tej granicy, lub od niej większa. Granica ta dla ziemi naszej jest około 1,4 razy większa od prędkości biegu ziemi (w punkcie przysłonecznym jęj orbity).

Szukaliśmy dotychczas praw ruchu planet; lecz znaleźliśmy rezultat, szerszy od spodziewanego: prócz ruchu eliptycznego znaleźliśmy jeszcze paraboliczny i hyperboliczny. Komety nieperyodyczne nasuwają się odrazu tu na myśl, jako ciała niebieskie, których bieg jest paraboliczny lub hyperboliczny. Tym sposobem wytłumaczymy nie tylko te zjawiska, z których wyprowadziliśmy prawo ciężenia, lecz jeszcze i takie, których wytłumaczenia nie szukaliśmy, które po za obrębem rozumowania leżeć się zdawały. (*Principia*, III, 5.)

Powracając do ruchu planet, szukajmy — ze względu na trzecie prawo Keplera — wartości czasu  $T$ , zużywanego przez punkt materialny na odbycie jednego eliptycznego obiegu. Moglibyśmy w tym celu całkować  $r^2 d\theta/C$  pomiędzy  $\theta = 0$  a  $\theta = 2\pi$ ; lecz następująca droga jest krótsza. Z drugiego prawa Keplera wynika, że  $\frac{1}{2} CT$  wyobraża pole elipsy, które wynosi  $\pi a^2/(1-e^2)$ ; ztąd zaś, wobec 12. i 15., otrzymujemy

$$17. \quad \frac{4\pi^2 a^3}{T^2} = kM; \quad 18. \quad 2\pi \sqrt{\frac{a^3}{kM}} = T.$$

Porównawszy wzór 17. z trzecim prawem Keplera, wnosimy, że współczynnik  $k$  ma wartość *jednakową* dla wszystkich planet i komet peryodycznych, jeśli przyciąganie planety lub komety o masie  $m$ , przez słońce  $M$ , na odległości  $r$ , wyrażamy przez  $kMm/r^2$ . Ztąd dalej wnosimy, że przyciąganie Newtonowskie jest rzeczywiście proporcjonalne do mas przyciągających się ciał i zależy *tylko* od mas i od odległości. Ciała, stanowiące układ słoneczny, nie okazują więc pod tym względem żadnych odrębności szczególnych, pomimo różnic w budowie, stanie i składzie chemicznym, jakie pomiędzy nimi niewątpliwie zachodzą.

Wyraziliśmy parametr, mimośród, półoś wielką drogi, czas obiegu przez stałe zasadnicze  $k, M$  i przez stałe  $E$  i  $C$ , zależne od stanu początkowego. Lecz pomiędzy temi dwiema ostatnimi stałymi zachodzi ważna różnica. Pierwsza,  $E$ , zależy tylko od *wartości* prędkości, jaką miał punkt na odległości promienia początkowego; co wynika z określenia

$$19. \quad E = \frac{1}{2} v_0^2 - \frac{kM}{r_0}.$$

Druga,  $C$ , którą można przedstawić, jako

$$20. \quad C = v_0 r_0 \sin \psi_0,$$

gdyż  $[r d\theta/dt]_0$  jest składową  $v_0 \sin \psi_0$ , zależy nie tylko od wartości, lecz jeszcze od *kierunku* prędkości  $v_0$ , np. od kąta  $\psi_0$ . Z różnicy tej pomiędzy stałemi  $E$  i  $C$  wynika podział elementów orbity na dwie kategorie. Jedne, jak półoś wielka  $a$ , jak czas obiegu  $T$ , zależą tylko od  $E$ , więc tylko od wartości prędkości początkowej; inne, jak mimośród, parametr, półoś mała i t. d., zależą jeszcze od  $C$ , więc jeszcze od kierunku prędkości początkowej. Tak np., aże-

by orbita była *kołem*, prędkość początkowa powinna zadośćuczynić dwóm warunkom: wartość jej  $v_0$  powinna wynosić  $V(kM/r_0)$ ; kierunek jej powinien być prostopadły do kierunku  $r_0$ . Gdyby tylko pierwszy warunek był spełniony, otrzymalibyśmy wogóle elipsę, w której jeden z końców małej osi leży w punkcie początkowego położenia. Dowody sam czytelnik łatwo może obmyśleć.

Zmiany, którym ulega prędkość ruchu na orbicie, możemy poznać na zasadzie równania energii. W punkcie odslonecznym, najdalszym od słońca, gdzie  $r = a(1+e)$ , prędkość jest najmniejsza i wynosi

$$21. \quad V\left(\frac{1-e}{1+e} \frac{kM}{a}\right);$$

w punkcie przysłonecznym, najbliższym do słońca, gdzie  $r = a(1-e)$ , prędkość jest największa i wynosi

$$22. \quad V\left(\frac{1+e}{1-e} \frac{kM}{a}\right).$$

Przeciętna wartość wszystkich kwadratów prędkości, jakie posiada punkt na elipsie w ciągu jednego całkowitego obiegu, należy do elementów pierwszej kategorii, zależnych tylko od  $E$ ; jest więc jednakowa dla wszystkich elips, mających oś wielką wspólną. Ponieważ i koło o promieniu  $a$  należy do tych elips, więc ztąd już wynika, że owa przeciętna wynosi  $kM/a$ , lub  $-2E$ .

### 36. Ruch słońca i planety dokola środka bezwładności.

Odrzucamy obecnie przybliżone założenie, iż słońce jest nieruchome i przeprowadzamy rachunek ogólniej.

Dwa punkty materalne o masach  $m_1$  i  $m_2$  odnosimy do dowolnego układu osi  $Oxyz$ . Przez  $x_1, y_1, z_1$ ;  $x_2, y_2, z_2$  oznaczamy współrzędne tych punktów. Środek bezwładności  $C$ , dla którego

$$1. \quad x_c = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2},$$

(podobne równania zachodzą dla  $y_c$  i  $z_c$ ) porusza się jednostajnie i prostolinijnie lub spoczywa. Prowadzimy więc przez  $C$  nowy układ osi  $C\xi\eta\zeta$ , równoległych do  $Oxyz$ . Nowe współrzędne punktów wynoszą

$$2. \quad \xi_1 = x_1 - x_c = \frac{m_2}{m_1 + m_2} (x_1 - x_2) \quad \text{i t. d.}$$

$$3. \quad \xi_2 = x_2 - x_c = \frac{m_1}{m_1 + m_2} (x_2 - x_1) \quad \text{i t. d.}$$

Niechaj oznacza  $r$  odległość wzajemną punktów :

$$4. \quad r = \sqrt{[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]}.$$

Siła  $k m_1 m_2 / r^2$ , która działa pomiędzy nimi, udziela przyśpieszenia, skierowanego ku  $m_2$ , punktowi  $m_1$  a skierowanego ku  $m_1$  — punktowi  $m_2$ . Pierwsze wynosi  $k m_2 / r^2$ ; drugie:  $k m_1 / r^2$ . Pierwsze tworzy z osią  $Ox$  kąt, którego dostawa równa się  $(x_2 - x_1) / r$ ; drugie — kąt, którego dostawa równa się  $(x_1 - x_2) / r$ . A zatem

$$5. \quad \frac{d^2 x_1}{dt^2} = - \frac{k m_2 (x_1 - x_2)}{r^3} \quad \text{i t. d.}$$

$$6. \quad \frac{d^2 x_2}{dt^2} = - \frac{k m_1 (x_2 - x_1)}{r^3} \quad \text{i t. d.}$$

Możemy ztąd wyprowadzić prawa względnego ruchu jednego punktu względem drugiego. Odejmując 6. od 5., otrzymujemy równania

$$7. \quad \frac{d^2 (x_1 - x_2)}{dt^2} = - \frac{k (m_1 + m_2) (x_1 - x_2)}{r^3} \quad \text{i t. d.,}$$

gdybyśmy zaś wprowadzili do równań 3., 4., 5. w art. 34. prawo Newtona, kładąc  $R = kM/r^2$ , otrzymalibyśmy równania dokładnie analogiczne, w których  $x, y, z$  grają rolę obecnych  $(x_1 - x_2), (y_1 - y_2), (z_1 - z_2)$ , zaś  $M$  — rolę obecnej sumy  $(m_1 + m_2)$ . A zatem ruch względny jednego punktu dokoła drugiego odbywa się tak, jak gdyby ów drugi był nieruchomy i posiadał łączną masę obu punktów.

Prawa ruchu punktów dokoła środka bezwładności znajdziemy, jak następuje. Z równań 5. i 6., z równań 2. i 3., wreszcie z uwagi, że  $d^2 x_c / dt^2 = 0$ , a zatem

$$8. \quad \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} = \frac{d^2 x_1}{dt^2} \quad \text{i t. d.}$$

$$9. \quad \frac{d^2 \xi_2}{dt^2} = \frac{d^2 x_2}{dt^2} \quad \text{i t. d.,}$$

wnosimy :

$$10. \quad \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} = -\frac{k(m_1 + m_2)\xi_1}{r^3} \quad \text{i t. d.}$$

$$11. \quad \frac{d^2 \xi_2}{dt^2} = -\frac{k(m_1 + m_2)\xi_2}{r^3} \quad \text{i t. d.}$$

Wprowadzamy promienie  $r_1$  i  $r_2$  punktów  $m_1$  i  $m_2$  od środka  $C$ :

$$12. \quad r_1 = \sqrt{(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2)} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r = h_1 r;$$

$$13. \quad r_2 = \sqrt{(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2)} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r = h_2 r.$$

(Znaki  $h_1$  i  $h_2$  wprowadziliśmy dla skrócenia.) Otrzymujemy teraz równania

$$14. \quad \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} = -\frac{h_1^3 k(m_1 + m_2)\xi_1}{r_1^3} \quad \text{i t. d.}$$

$$15. \quad \frac{d^2 \xi_2}{dt^2} = -\frac{h_2^3 k(m_1 + m_2)\xi_2}{r_2^3} \quad \text{i t. d.,}$$

dokładnie analogiczne do równań 7. i do równań 3., 4., 5. w art. 34., jeśli w nich, zamiast  $R$ , wartość  $kM/r^2$  zostanie podstawiona. A zatem punkt  $m_1$  i punkt  $m_2$  zataczają, dokoła środka bezwładności, taką orbitę, jaką zataczałyby dokoła środka nieruchomego o masie  $h_1^3(m_1 + m_2)$ , względnie  $h_2^3(m_1 + m_2)$ . Promienie wodzące  $r_1$  i  $r_2$  stanowią wciąż jedną prostą; owe dwie orbity są więc rozłożone symetrycznie dokoła środka bezwładności. Wszystkie ich wymiary liniowe pozostają w stosunku  $h_1 : h_2 = m_2 : m_1$ . Prawa ruchu są zresztą zgodne z prawami, które poznaliśmy w dwóch poprzedzających artykułach, skoro równania ruchu mają kształt, w zasadzie jednakowy. Czasy obiegu po orbitach są dla obu punktów jednakowe; wspólną wartość obu czasów oznaczamy przez  $T$ . Oznaczając przez  $a_1$  i  $a_2$  długości półosi wielkich w orbitach punktów, mamy  $a_1 = h_1 a$ ,  $a_2 = h_2 a$ , gdzie  $a = a_1 + a_2$  oznacza półos wielką w orbicie względnej jednego punktu względem drugiego. Mamy zatem

$$16. \quad T = 2\pi \sqrt{\frac{a_1^3}{h_1^3 k(m_1 + m_2)}} = 2\pi \sqrt{\frac{a_2^3}{h_2^3 k(m_1 + m_2)}} \\ = 2\pi \sqrt{\frac{a^3}{k(m_1 + m_2)}},$$



co stanowi poprawioną postać trzeciego prawa Keplera. Widzimy teraz, że to prawo nie może być dokładne. Oznaczmy przez  $M$  masę słońca; przez  $m, a, T$  — masę, półosć wielką, czas obiegu jakiegokolwiek planety (lub komety peryodycznej) dokoła słońca; przez  $m_0, a_0, T_0$  — też same elementy dla ziemi. Z równania 16. mamy

$$17. \quad \frac{a^3}{T^2} = \frac{k(M+m)}{4\pi^2}; \quad 18. \quad \frac{a_0^3}{T_0^2} = \frac{k(M+m_0)}{4\pi^2}, \quad \text{z\k{t}\k{a}d}$$

$$19. \quad \left(\frac{a}{a_0}\right)^3 \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 = \frac{M+m}{M+m_0},$$

co tłumaczy w zupełności, dla czego trzecie prawo Keplera musi być niedokładne w taki właśnie sposób, jaki zaznaczyliśmy w końcu art. 32. Lecz zauważmy, że tu już *zalożyliśmy*, jako naturalną hipotezę, iż wartość  $k$  w 17. i 18. jest jednakowa.

Z równania 18. i z równania

$$20. \quad g = \frac{km_0}{R^2},$$

gdzie  $R$  jest promieniem ziemi,  $g$  — przyspieszeniem siły ciężkości, możemy obliczyć natychmiast stosunek  $M/m_0$ .

### 37. *Perturbacje.*

W abstrakcyjnej teorii dynamicznej układu słonecznego posuwaliśmy się dotychczas kolejnymi stopniami, stosując założenia teorii do zakresu spostrzeżeń, jakie pragniemy uwzględnić. Na pierwotnym swym stopniu streszcza się poznanie empiryczne układu słonecznego w trzech prawach Keplera; w pierwszym stadium teorii przypuściliśmy zatem, że słońce jest „środkiem stałym“: przyciąga ku sobie planety i komety, według prawa Newtona, lecz nie jest przez nie przyciągane. Wówczas prawa Keplera byłyby ściśle. Na zasadzie liczniejszych i dokładniejszych spostrzeżeń wiemy, że prawa te są tylko przybliżenie prawdziwe. Zażożyliśmy przeto, że słońce nie jest nieruchome: że nie tylko przyciąga ku sobie pozostałe części układu, lecz jest przez nie również przy-

ciągane. Prawa ruchu, jaki wówczas ma miejsce, są już bliższe do prawdy, lecz zupełnie niewątpliwie są znowu tylko przybliżone. Spostrzegane od nich odstępstwa zbyt są zawile, ażebyśmy zdołali wykryć empirycznie ogólne prawa, według których zachodzą. Odstępstwa te nie mogą nas dziwić. Za podstawę teoryi możemy obrać założenie, wobec którego dawniejsze wydadzą się ciasne i sztuczne; a mianowicie założenie, iż *wszystkie ciała układu przyciągają się pomiędzy sobą*. A zatem nie tylko słońce przyciąga planety, komety; planety, komety nie tylko przyciągają słońce. Planety i komety przyciągają się jeszcze pomiędzy sobą; każde dwie cząstki materyi w układzie słonecznym przyciągają się wzajemnie według prawa Newtona.

Lecz, im szersze założenia, im prostsze prawa obieramy za podstawę teoryi, tém zawilszą, tém trudniejszą staje się sama teorya. Na ruch pewnego ciała w układzie słonecznym wpływają przyciągania wszystkich pozostałych ciał układu; zależą one od położen owych ciał, zmiennych w ich ruchu, lecz ruch każdego ciała odbywa się również pod wpływem przyciągań wszystkich pozostałych części układu. Nie umiemy dziś rozwiązać *zupełnie* zadania, które układ słoneczny tym sposobem przedstawia. Lecz możemy wstąpić na drogę przybliżeń kolejnych, dzięki szczególnym warunkom, zachodzącym w układzie słonecznym. Masy planet są bardzo drobne w porównaniu do masy słońca; dla tego prawa Keplera są przynajmniej przybliżenie prawdziwe. Dla tego również nie odrzucamy całkowicie, w ściślej teoryi ruchu planety, rezultatów teoryi przybliżonej, podanej w artykułach poprzedzających. Uważamy przyciąganie, wywierane przez słońce, za główną siłę, wpływającą na ruch planety; przyciągania, wywierane przez inne ciała układu, uważamy za *siły perturbujące* (zakłócające) eliptyczny bieg planety, t. j. sprawiające odstępstwa od idealnego ruchu eliptycznego, czyli perturbacye (zakłócenia).

Perturbacye określamy ściślej jak następuje. Dopóki planeta porusza się pod wyłącznym wpływem przyciągania słońca, orbita jej zachowuje położenie w przestrzeni stałe oraz kształt stały; każdy obieg po orbicie jest powtórzeniem poprzedniego. *Elementami* orbity nazywamy wielkości, określające zupełnie położenie i kształt orbity oraz sposób poruszania się planety po niej. [Obieramy za zwyczaj za elementy planety sześć następujących wielkości: długość

węzła wstępującego i nachylenie orbity, określające położenie płaszczyzny orbity względem płaszczyzny ekliptyki i punktu równonocnego wiosennego w pewnej chwili; dalej długość punktu przysłonecznego, która określa położenie orbity w jej własnej płaszczyźnie; półoś wielką  $a$  i mimośród  $e$ , które wyznaczają kształt orbity; wreszcie długość średnią planety w epoce, wziętą za zero, dla określenia chwili, w której planeta przechodzi przez dany punkt swjej drogi.] Zatem elementy orbity zachowują wartości stałe w ruchu niezakłócanym planety. Przypuśćmy, że poddaliśmy planetę przez pewien, nadzwyczaj krótki przeciąg czasu działaniu obecnej siły: powiadamy, że udzieliliśmy jej zewnętrznego impulsu. Planeta rozpocznie nową drogę dokoła słońca, która będzie przecież znów elipsą a elementy  $a$ ,  $e$  i t. d. nowej orbity nie będą różniły się znacznie od elementów dawniej. Rozkładamy wpływy perturbujące, których doznaje którakolwiek planeta w układzie słonecznym, na szereg podobnych, jednochwilowych, nadzwyczaj drobnych, lecz nadzwyczaj częstych impulsów. Udzieliwszy planecie impulsu w chwili  $t_0$ , uważamy przez krótki przeciąg czasu jej ruch zmieniony, lecz w tym przeciągu czasu już niezakłócany; po upływie tego czasu udzielamy planecie nowego impulsu, uważamy jej ruch, znów zmieniony i znów dalej już niezakłócany; i tak coraz dalej postępujemy. Sprowadzamy więc badanie rzeczywistej drogi planety do rozważania tej orbity, którą planeta w każdej chwili rozpoczyna; którą żatoczyłaby planeta istotnie, gdyby znikły w tej chwili wszystkie siły perturbujące.

Współrzędne  $x$ ,  $y$ ,  $z$  planety, w ruchu jej niezakłócanym, są pewnymi funkcyami czasu  $t$  i stałych elementów orbity:  $a$ ,  $e$  i t. d. Dla ruchu zakłócanego planety możemy zachować, jako wyrażenia dla współrzędnych  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , też same funkcyę czasu i elementów orbity, jeśli będziemy uważali w nich same elementy orbity,  $a$ ,  $e$  i t. d., za wielkości zmienne, t. j. za funkcyę czasu. Możemy znaleźć dla każdej chwili  $t_0$  takie wartości  $a_0$ ,  $e_0$  i t. d. elementów orbity, ażebyśmy, podstawiając je do funkcyj, wyrażających współrzędne, otrzymali istotne wartości współrzędnych w chwili  $t_0$ . Te wartości  $a_0$ ,  $e_0$  i t. d. są właśnie elementami orbity, którą planeta rozpoczyna w chwili  $t_0$ . Jeżeli w funkcyach, wyrażających współrzędne  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , pozostawimy wartości  $a_0$ ,  $e_0$  i t. d. niezmiennymi, poczynając od chwili  $t_0$ , i będziemy pozwalali w nich rosnąć tylko zmienną  $t$ , otrzymamy, po upływie czasu  $t_1 - t_0$  pewne wartości  $x_1'$ ,  $y_1'$ ,  $z_1'$ ,

które będą różne od istotnych wartości  $x_1, y_1, z_1$  współrzędnych w chwili  $t_1$ . Musielibyśmy pozwolić upływać czasowi w funkcjach  $\alpha, e$  i t. d., ażeby otrzymać  $x_1, y_1, z_1$ . Otóż różnice  $x_1 - x_1', y_1 - y_1', z_1 - z_1'$  nazywamy *perturbacjami współrzędnych planety*; różnice  $a - a_0, e - e_0$  i t. d. nazywamy *perturbacjami jej elementów*. Na podobnym sposobie rozważania wzajemnych perturbacyj planetarnych zasadza się t. zw. *metoda odmiany stałych dowolnych* (*variation des constantes arbitraires*).

Dopiero po możliwie zupełnem uwzględnieniu perturbacyj, których doznaje jakiegobądź ciała układu słonecznego, możemy dokładnie wyznaczyć bieg ciała, jakiego wymaga teoria. *Spostrzeżenia wszędzie potwierdziły przewidywania teorii*. Mechanika Niebieska przepowiada we wszystkich szczegółach zjawiska, jakie zachodzą w układzie słonecznym i dla tego oddawna już kieruje ich dostrzeganiem. Jeden przykład podobnego zwycięstwa zasługuje na szczególną uwagę. *Leverrier* (a \*współcześnie z nim *Adams*, który jednak badań swych nie był ogłosił) wniósł z perturbacyj, które okazywał bieg Uranusa, po długich i trudnych rachunkach, że po za tą planetą porusza się jeszcze nowa planeta, wyliczył jej elementy i odkrył tym sposobem *Neptuna* teoretycznie; *Galle* zaś spostrzegł go istotnie, 23-go Września 1846 roku, w odległości 52 minut od miejsca, które był mu wskazał *Leverrier*. Tak więc Mechanika Niebieska, stworzona przez *Newtona*, przez *Laplace'a* uposażona w kształt systematyczny i jednością planu potężny, zbliżyła się bardziej od innych nauk do kresu doskonałości, jaką jest w stanie umysł ludzki dzisiaj nauce udzielić.

Jeśli prawo powszechnego ciężenia, na którym zasadza się Mechanika Niebieska, jest prawdziwe, to konieczne tego prawa następstwa muszą być również prawdziwe. Na zasadzie prawa *Newtona* a możemy więc nie tylko przewidywać fakty, które spostrzegamy istotnie, lecz jeszcze poznawać zjawiska, których bezpośrednio nie zdołalibyśmy wykryć. Przekonywamy się mianowicie w Mechanice Niebieskiej, że w układzie słonecznym, na skutek wzajemnego przyciągania się jego części składowych, zachodzą niezliczone, różnorodne, zazwyczaj bardzo powolne przekształcenia. Musimy do tych wyników Mechaniki Niebieskiej przywiązywać też samą pewność, jaką przypisujemy prawu ciężenia. Gdy twierdzimy np., że mimośród orbity ziemskiej zmniejsza się obecnie; że będzie się zmniejszał przez 24000 lat, poczem rozpocznie się okres wzrastania; gdy

tak niezmiernie przekraczamy w twierdzeniu podobnym zakres bezpośrednich naszych wiadomości, — postępujemy zgodnie z prawami ścisłego myślenia.

Lecz jeśli zachodzą w układzie słonecznym przemiany podobne, rodzi się natychmiast pytanie, czy przekształcają one coraz bardziej układ słoneczny i nie prowadzą go może ku zgubie? Czy też, przeciwnie, podobne są raczej do wahań, na zawsze zawartych pomiędzy pewnymi granicami? Na tém pytaniu polega zagadnienie o trwałości układu słonecznego.

### 38. Trwałość układu słonecznego.

Za jednostkę mas obieramy zazwyczaj w Mechanice Niebieskiej masę słońca; wyrażamy więc masy planet przez drobne ułamki. Przytém zaniedbujemy zazwyczaj w rachunkach takie wyrazy, które są proporcjonalne do mas ciał perturbujących, poczynając od pewnych potęg mas; mówimy w tém znaczeniu o rachunkach, dokładnych w pierwszym, w drugim, . . . przybliżeniu względem mas perturbujących.

Uważamy ruch dokoła słońca  $M$  dwóch planet, o masach  $m$  i  $m_1$ ; a mianowicie uważamy ruch perturbowany planety  $m$ , tak iż  $m_1$  jest perturbującą. Obieramy układ osi w przestrzeni; niechaj będą względem niego  $X, Y, Z$  współrzędnymi słońca;  $x + X, y + Y, z + Z$  współrzędnymi planety  $m$ ;  $x_1 + X, y_1 + Y, z_1 + Z$  współrzędnymi planety  $m_1$ , tak iż  $x, y, z; x_1, y_1, z_1$  są współrzędnymi planet względem nowego układu osi, przeprowadzonych przez słońce równoległe do dawnych. Gdyby nie było planety  $m_1$  (gdyby  $m_1 = 0$ ), mielibyśmy, według art. 36., następujące równania ruchu, w których  $r$  oznacza odległość planety  $m$  od słońca :

$$1. \quad \frac{d^2 X}{dt^2} = \frac{k m x}{r^3} \quad \text{i t. d.}$$

$$2. \quad \frac{d^2(x+X)}{dt^2} = -\frac{k M x}{r^3} \quad \text{i t. d.}$$

$$3. \quad \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{k(M+m)x}{r^3} \quad \text{i t. d.}$$

Uwzględniamy teraz wpływ planety  $m_1$ , której odległość od słońca oznaczamy przez  $r_1$ . Słońce doznaje od téj planety nowego przy-

śpieszenia, którego składowe wynoszą  $km_1 x_1/r_1^3$  i t. d. Planeta  $m$  doznaje od niej nowego przyspieszenia, którego składowe wynoszą:

$$4. \quad \frac{km_1(x_1-x)}{V[(x_1-x)^2+(y_1-y)^2+(z_1-z)^2]^3} \quad \text{i t. d.}$$

Mamy zatem, zamiast równań 1., 2., 3., następujące:

$$5. \quad \frac{d^2X}{dt^2} = \frac{kmx}{r^3} + \frac{km_1x_1}{r_1^3} \quad \text{i t. d.}$$

$$6. \quad \frac{d^2(x+X)}{dt^2} = -\frac{kMx}{r^3} + \frac{km_1(x_1-x)}{V[(x_1-x)^2+(y_1-y)^2+(z_1-z)^2]^3} \quad \text{i t. d.}$$

$$7. \quad \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k(M+m)x}{r^3} + km_1 \left[ \frac{x_1-x}{V[(x_1-x)^2+(y_1-y)^2+(z_1-z)^2]^3} - \frac{x_1}{r_1^3} \right] \quad \text{i t. d.}$$

Uważajmy teraz następującą funkcją  $R$ :

$$8. \quad R = km_1 \left[ \frac{1}{V[(x_1-x)^2+(y_1-y)^2+(z_1-z)^2]} - \frac{xx_1+yy_1+zz_1}{r_1^3} \right],$$

której pochodną  $\partial R/\partial x$  znajdziemy. Pierwszy wyraz w  $R$  dostarczy do  $\partial R/\partial x$

$$9. \quad \frac{km_1(x_1-x)}{V[(x_1-x)^2+(y_1-y)^2+(z_1-z)^2]^3};$$

drugi wyraz dostarczy, ponieważ  $\partial r_1/\partial x = 0$ ,

$$10. \quad -\frac{km_1x_1}{r_1^3};$$

a zatem równanie 7. możemy napisać pod kształtem

$$11. \quad \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k(M+m)x}{r^3} + \frac{\partial R}{\partial x} \quad \text{i t. d.}$$

Funkcja  $R$  nosi nazwę *funkcji perturbacyjnej*; analogiczną funkcją można utworzyć w ogólniejszych przypadkach. Funkcja perturbacyjna ma tę ważną własność, że może wogóle zostać rozwinięta na szereg zbieżny, którego wyrazy są proporcjonalne do wstaw lub dostaw kątów, zależnych od czasu.

W perturbacjach  $a - a_0$ ,  $e - e_0$ , ... elementów orbity planety

(art. 37.) odróżniamy wyrazy, zależne od pierwszych, od drugich, ... potęg mas perturbujących; i wyrazy te nazywamy *nierównościami* pierwszego, drugiego, . . . rzędu względem mas perturbujących. Jeśli zaniedbamy np. nierówności, počawszy od rzędu drugiego, możemy wyrazić, na zasadzie formuł ruchu eliptycznego, zmiany elementów orbity z czasem przez wyrazy, zależne od funkcji perturbacyjnej; ponieważ składniki funkcji perturbacyjnej zawierają czas pod znakami trygonometrycznymi, t. j. zmieniają się *peryodycznie* (okresowo) z czasem, przeto, wogóle mówiąc, w elementach orbity otrzymamy ztąd również czas pod znakami trygonometrycznymi, t. j. otrzymamy *peryodyczne nierówności* elementów orbity. Takie nierówności peryodyczne nie zmieniają układu słonecznego w sposób trwały; każda zmiana peryodyczna znosi się bowiem sama przez się w ciągu pewnego okresu. Lecz możliwe są pewne szczególne przypadki, w których, oprócz peryodycznych, otrzymamy w elementach orbity nierówności innego rodzaju. Jeśli np. w funkcji perturbacyjnej są wyrazy, nie zawierające czasu, powstaną (na skutek całkowania względem czasu) w niektórych elementach nierówności, wprost proporcjonalnie z czasem rosnące. Takie nierówności nazywamy *wiekowymi* (*secularis*); mogą one wprawdzie odbywać się z największą powolnością, lecz, działając wciąż w jednym kierunku, zmieniają coraz bardziej układ słoneczny, wytwarzają przekształcenia, których nic nie znosi. Podobne nierówności powstają, gdy czasy obiegu dwóch planet są dokładnie pomiędzy sobą współmierne. Gdy zaś czasy obiegu dwóch planet, nie będąc dokładnie współmierne, zbliżają się do współmierności, powstają ztąd nierówności, w gruncie rzeczy okresowe, które przecież mogą mieć bardzo długie okresy i z tego względu zbliżają się do wiekowych. Tak np. czasy obiegu Saturna i Jowisza mają się do siebie prawie jak 5 : 2; ztąd t. zw. „wielkie nierówności“ w ruchu tych planet, mające okresy blisko 900-letnie. Można zapytać, czy wiekowe nierówności zachodzą istotnie w naszym układzie słonecznym, czy też wszystkie nierówności są w nim peryodyczne, różniąc się tylko obszernością okresów, które dla jednych są stosunkowo krótkie, dla innych nieporównanie dłuższe. Laplace dowiódł, że, w pierwszym przybliżeniu względem mas perturbujących i przy nieznacznych wzajemnych nachyleniach i mimośrodkach orbit, *oś wielka orbity zakłócaną nie ulega zmianom wiekowym*. Lagrange

rozcignął to twierdzenie do przypadku dowolnych mimośrodków i nachyleń a Poisson wykazał, że stosuje się ono jeszcze w drugim przybliżeniu względem mas perturbujących. Nadto, Laplace udowodnił, że w dzisiejszym układzie słonecznym, w którym mimośrodky i nachylenia orbit są nieznaczne i w którym wszystkie planety obiegają słońce w tym samym kierunku, mimośrodky planet są związane pomiędzy sobą, tak iż mogą tylko wahać się pomiędzy pewnymi granicami.

Taką drogą przybliżeń kolejnych usiłowano dowieść, że układ słoneczny jest trwały. Lecz rachunki przybliżone, w jakim bądź stopniu przybliżenia są prowadzone, mogą o trwałości téj upewnić tylko w określonych granicach, w granicach pewnych skończonych okresów czasu. Okresy te przechodzą zapewne wszelkie nasze rachuby; przecież, dopóki nie rozwiążemy całkowicie zadania dynamicznego, które układ słoneczny przedstawia, nie będziemy mogli rozstrzygnąć, co czeka go w przyszłości, *dowolnie* odległej. Pokoleniu, które Lagrange'a i Laplace'a wydało, nie możemy się dziwić, że przyszłość świata aż do nieskończoności przepowiedzieć pragnęło; lecz rozumiemy, że takich nawet olbrzymów siły zawiodły w pokuszeniu podobnym: albowiem wiedza ludzka, przez to, że jest ludzką, jest ułomną; nieskończoność przed nią jest zamknięta.

### 39. *Ogólność prawa Newtona.*

Pozostawaliśmy dotychczas w granicach układu, do którego należy ziemia; lecz układ ten stanowi tylko drobną cząstkę świata widzialnego. Dzięki światłu, jakie wysyłają, wiemy, że otaczają nas ciała, bardzo odległe, bardzo rozmaite pod względem budowy i składu; nazywamy je gwiazdami, zbiorowiskami gwiazd, mgławicami. Znamy dotychczas około 100 milionów gwiazd; lecz kto sądziłby, że z nich tylko wszechświat się składa, byłby podobny do prostaczka, nie domyślającego się istnienia gwiazd innych niż te, jakie dostrzeżę oko nieuzbrojone.

Gwiazdy mają bezwątpienia ruch własny; lecz ruch ten odbywa się na skalę tak dalece nadludzką, że nie znamy dziś jeszcze dokładnie jego natury; stoimy u progu Cynematyki gwiazd. Tém samém nie możemy utworzyć ich dynamicznej teorii; nie możemy więc złożyć dowodu, że i gwiazdy przyciągają się według prawa



Newtona, że ciążenie jest rzeczywiście powszechne. Lecz przypuszczenie, że tak jest istotnie, jest bardzo prawdopodobne. Sposstrzegamy na niebie wiele par gwiazd, w bardzo nieznacznej odległości jedna od drugiej. Niektóre z nich są tylko pozornie („optycznie“) podwójne, wskutek tego, że promienie, wzdłuż których je widzimy, tworzą kąt bardzo mały; lecz inne stanowią układ fizyczny dwóch gwiazd pobliskich, połączonych węzłem wzajemnego ciążenia i krążących dokoła wspólnego środka bezwładności. Jakkolwiek wiemy z obserwacji astronomicznych, że w podobnych układach jedna gwiazda zatacza dokoła drugiej drogę eliptyczną na kuli niebieskiej, nie możemy ztąd wyprowadzić drogi istotnej, której rzutem na kulę niebieską jest droga pozorna. Lecz mamy inny jeszcze rezultat spostrzeżeń, na którym możemy się zasadać. Wiadomo, że rzut promienia wodzącego, łączącego gwiazdy, na kulę niebieską (t. j. na płaszczyznę, do niej styczną) zatacza wycinki, których pola są proporcjonalne do czasów. Weźmy płaszczyznę, styczną do kuli niebieskiej, za płaszczyznę  $Oyz$ , a prostopadły do niej promień widzenia, poprowadzony do jednej z dwóch gwiazd podwójnych, za oś  $Ox$ ; jedną zatem gwiazdę umieszczamy na osi  $Ox$ , drugiej przypisujemy współrzędne  $x, y, z$ . Jeżeli siła, której składowe wynoszą  $X, Y, Z$  wzdłuż osi współrzędnych, działa na gwiazdę  $(x, y, z)$ , mamy, jak wiadomo,

$$1. \quad yZ - zY = m \frac{d}{dt} \left( y \frac{dz}{dt} - z \frac{dy}{dt} \right),$$

gdzie  $m$  jest masą gwiazdy. Na zasadzie spostrzeżeń twierdzimy, że nawias po stronie prawej jest stały; zatem strona prawa jest zerem. Jeżeli zaś

$$2. \quad y : Y = z : Z,$$

tedy rzut siły na płaszczyznę  $Oyz$  przechodzi przez początek współrzędnych, t. j. siła przecina się z promieniem widzenia  $Ox$ . Że jednak nie możemy przypuszczać, ażeby kierunek siły w układzie gwiazdy podwójnej był zależny od położenia naszego promienia widzenia, t. j. od położenia naszego słonecznego układu, zostajemy przeto doprowadzeni do hipotezy, że siła ta przechodzi przez gwiazdę, którą umieściliśmy na osi  $Ox$ . Mamy więc w układzie ruch centralny po orbicie płaskiej i eliptycznej. Lecz nie wiedząc, czy gwia-

zda, której ruch uważamy, porusza się względem drugiej po elipsie, w której *ognisku* znajduje się ta druga, nie możemy ztąd jeszcze wyprowadzić ostatecznego wniosku o prawie siły, czynnej pomiędzy gwiazdami; jakkolwiek badanie praw, które możnaby przypuszczać w podobnym stanie wiedzy o Cynematyce gwiazd podwójnych, oprócz prawa Newtona, skłania do przypuszczenia, że ono właśnie jest istotnym prawem wzajemnego przyciągania się tych ciał. [Por. Tisserand, *Traité de Mécanique Céleste* (1889), I, 35.]

#### 40. Wpływ gwiazd na układ słoneczny.

Skoro i wśród gwiazd działa prawdopodobnie ciążenie powszechne, zapytujemy, czy gwiazdy nie wywierają sił przyciągających na układ słoneczny? czy postąpiliśmy słusznie, pomijając ich działanie w teorii ruchów planetarnych? Możemy ocenić przybliżenie doniosłość wpływu, jaki gwiazdy mogą w układzie naszym wywierać. Najbliższą ze wszystkich gwiazd jest  $\alpha$  Centauri, gwiazda podwójna, która błyszczy, jako jedna z najświetniejszych, na niebie półkuli południowej. Jest ona około 270 000 razy odleglejsza od ziemi, niż słońce. Masa jej (całkowita) wynosi około  $\frac{1}{3}$  masy słońca. Mamy więc wszystkie dane, ażeby obliczyć wpływ tej gwiazdy np. na ruch ziemi; Laplace pokazał, jak należy prowadzić podobne rachunki. Znaleźlibyśmy skutki, *miliony razy mniejsze* od skutków, sprawianych przez pozostałe planety.

Lecz przypuśćmy, że istnieją gdzieś, w niedostępnych dla pomiarów naszych, olbrzymich odległościach, gwiazdy o masach tak potężnych, iż przyciąganie ich nie jest zupełnie znikające. Ponieważ wymiary naszego układu słonecznego są znikająco drobne wobec odległości tych brył przypuszczalnych, przeto przyciągania, wywierane przez nie na planety naszego układu, nie zależą prawie wcale od zmiennego położenia planet w układzie, zatem są prawie ściśle proporcjonalne do mas planet. Z tegoż samego powodu kierunki tych przyciągań są zawsze prawie ściśle równoległe do siebie. Ztąd wynika, według praw, znanych z poprzedniego rozdziału, że wszystkie te przyciągania sprowadzają się prawie ściśle do jednej siły wypadkowej, zawsze przyłożonej do środka bezwładności układu, t. j. przybliżenie do środka słońca. Działanie bardzo odległych gwiazd wpływa więc prawie wyłącznie

na ruch postępowy całego układu, nie na ruch wewnętrzny jego części składowych.

#### 41. Ośrodek międzyplanetarny.

Inném zagadnieniem, o którym musimy uczynić tu krótką wzmiankę (ze względu na treść niektórych dalszych artykułów), jest następujące: czy istnieje ośrodek międzyplanetarny, czy też planety poruszają się w próżni. Jeżeli ośrodek międzyplanetarny istnieje, powinien on stawiać opór ruchowi planet i komet. Szukano też niejednokrotnie śladów tego oporu w spostrzeżeniach astronomicznych; Laplace powracał wielokrotnie do tego przedmiotu (*Mécanique Céleste*; III, 7; VII, 6; X, 7). O metodzie jego analizy damy niebawem pojęcie w art. 44. Tutaj przytaczamy tylko, że np. w ruchu księżyca nie odnaleziono żadnych śladów oporu ośrodka. Zwykle rachunki perturbacyj tłumaczą nierówności księżyca, gdy tymczasem hipoteza ośrodka nie wyjaśniałaby przeważnej ich części. Atoli opór bardzo mało gęstego ośrodka, nieznaczny dla ciał takich, jak planety lub księżyc, mógłby wpływać w znacznie wyższym stopniu na ruch komet, których masy są zazwyczaj bardzo małe. Encke zauważył, że kometa, którą nazywamy jego nazwiskiem, okazuje coraz krótsze czasy obiegu dokoła słońca. Udowodnimy w art. 44., że opór ośrodka musi wywoływać takie właśnie zjawisko. Lecz nowsze badania nad kometą Enckego wykazały, że nadzwyczaj nieprawidłowe zmiany zachodzą w jej orbicie, tak iż zaczęto domyślać się wewnętrznych przekształceń w jej budowie. Ze zmian, spostrzeżonych w orbicie komety Winneckiego, Oppolzer wniósł również o istnieniu ośrodka, stawiającego opór; lecz zdania uczonych są jeszcze podzielone co do tych trudnych zagadnień. Można tylko powiedzieć, że nie udowodniono jeszcze niczem stanowczém istnienia międzyplanetarnego ośrodka; dla tego hipoteza, według której ośrodek ten wcale nie istnieje, posiada zwolenników (porówn. Hirn, *La Constitution de l'Espace Céleste*, 1889), jakkolwiek ze względów teoretycznych nie wydaje się prawdopodobną.

#### 42. Ścisłość prawa Newtona.

Znalazłszy prawo dynamiczne zjawisk niebieskich, zasadziliśmy się na niem przy wyprowadzaniu dalszych wniosków. Możemy teraz

powrócić do samego ciężenia i rozważyć szereg pytań, które nasuwa teoria Newtona. Rozważymy najprzód, czy przyciąganie jest ściśle proporcjonalne do odwrotnych kwadratów odległości.

Newton wskazał okoliczność, z której możemy o tém wnioskować (*Principia*, III, 1). Jest nią zachowywanie się linii apsyd w ruchu księżyca lub planet. Położenie promienia wodzącego w ruchu centralnym punktu (art. 34. i 35.), odpowiadające największości lub najmniejszości tego promienia, nazwiemy linią apsyd. W ruchu planety dokoła słońca apsydami są punkty: przysłoneczny (perihelium) i odsłoneczny (afhelium): w ruchu księżyca dokoła ziemi — punkty: najbliższy do ziemi (perigeum) i najdalszy od niej (apo-geum).

Kąt, zataczany przez promień wodzący w ruchu eliptycznym punktu pomiędzy dwiema kolejnymi apsydami, wynosi ściśle  $\pi$ , jak wynika z art. 35. Gdyby jednak przyciąganie nie było ściśle proporcjonalne do odwrotnych kwadratów odległości, kąt ten przestałby równać się  $\pi$ . Newton znalazł ciekawe twierdzenie: iż kąt, zataczany pomiędzy dwiema kolejnymi apsydami, wynosi

$$1. \quad \pi \frac{1}{V(n+3)},$$

jeśli przyciąganie zmienia się wprost proporcjonalnie do  $n$ -tęj potęgi odległości i jeżeli ruch jest przybliżenie kołowy (*Principia*, I, 9). Gdyby więc wykładnik potęgi  $n$  w prawie Newtona nie był ściśle równy  $-2$ , wówczas kąt, zataczany pomiędzy kolejnymi apsydami, nie byłby ściśle równy  $\pi$ ; apsydy miałyby pewien ruch, przesuwałyby się po orbicie za każdym obiegiem. Apsydy księżyca okazują istotnie ruch podobny i Newton wykazuje, że, pragnąc przypisać go nieściśłości prawa ciężenia, należałoby w tém prawie podstawić liczbę

$$2. \quad 2 + \frac{4}{243},$$

zamiast 2, jako wykładnik potęgi odległości. Lecz już Newton twierdził, a dziś wiemy niewątpliwie, że ruch apsyd księżyca wynika wyłącznie ze zwykłych perturbacyj.

[Newton udowodnił twierdzenie, na które się tu powołujemy, za pomocą jednego z tych zadziwiających dowodów, które świadczą

o jego wyjątkowym geniuszu. Lecz dowód ten, bez obszernego przygotowania, nie byłby zrozumiały dla współczesnego czytelnika. Zastąpimy go przeto innym, ukształtowanym na wzór pewnego do-  
wodu, którym posłużył się Bertrand w zagadnieniu pokrewném  
(*Comptes Rendus*, LXXVII).]

Nawiązujemy do rachunków art. 34., przypominając wzór 27.,  
w nim otrzymany :

$$3. \quad d\theta = \frac{C dr}{r^2 \sqrt{[2(E+V) - \frac{C^2}{r^2}]}}$$

Wprowadzamy założenia, na których się zasadzamy. Przypuszczamy najprzód, że siła przyciągania jest proporcjonalna do  $n$ -tej potęgi odległości; mamy więc, obierając wartość  $kM$  za jednostkę,

$$4. \quad V = - \int R dr = - \int r^n dr = - \frac{r^{n+1}}{n+1},$$

jeśli liczba  $n$ , jak zakładamy, jest różna od  $-1$ . Zachowujemy tu oznaczenia artykułu 34.

Przypuszczamy dalej, że orbita ma kształt, zbliżony do kołowego; a zatem największość  $b$  i najmniejszość  $a$  promienia wodzącego nie będą różniły się znacznie. Zakładamy więc, iż  $b - a = c$  jest małą dodatnią wielkością. Promień wodzący  $r$  przedstawiamy pod postacią  $a + q$ , gdzie  $q$  jest małą wielkością, której granicami są: zero i wielkość  $c$ . Uważajmy ruch punktu od najmniejszości do największości promienia (w równaniu 3. należy wówczas brać pierwiastek dodatnio) i przypuśćmy, że promień zatoczy kąt  $m\pi$  pomiędzy tą najmniejszością a największością. Zadanie sprowadza się do znalezienia  $m$ . Mamy

$$5. \quad m\pi = \int_a^b \frac{C dr}{r^2 \sqrt{[2Er^2 - C^2 - \frac{2r^{n+3}}{n+1}]}}$$

Z równania 3. wnosimy, że pierwiastek, który znajduje się w mianowniku ostatniego wzoru, przedstawia wielkość  $r^2 dr/dt$ ; a zatem dla wartości:  $r = a$ ,  $r = b$  musi on stawać się zerem :

$$6. \quad 2Ea^2 - C^2 - \frac{2a^{n+3}}{n+1} = 0;$$

$$7. \quad 2Eb^2 - C^2 - \frac{2b^{n+3}}{n+1} = 0.$$

Ztąd znajdujemy wartości stałych :

$$8. \quad 2E = \frac{2(b^{n+3} - a^{n+3})}{(n+1)(b^2 - a^2)};$$

$$9. \quad C^2 = \frac{2(a^2 b^{n+3} - a^{n+3} b^2)}{(n+1)(b^2 - a^2)}.$$

W całce 5. dokonywamy teraz trzech przeróbek: całkujemy względem  $q$ , zamiast względem  $r$ , w nowych granicach 0 i  $c$ , zamiast  $a$  i  $b$ ; mamy  $dq = dr$ . Podstawiamy powtórę wartości 8. i 9. zamiast  $2E$  i  $C^2$ . Wprowadzamy wreszcie za pomocą równań

$$10. \quad r^2 = a^2 + 2aq + q^2;$$

$$11. \quad b^2 = a^2 + 2ac + c^2;$$

$$12. \quad r^{n+3} = a^{n+3} + (n+3)a^{n+2}q + \frac{1}{2}(n+3)(n+2)a^{n+1}q^2;$$

$$13. \quad b^{n+3} = a^{n+3} + (n+3)a^{n+2}c + \frac{1}{2}(n+3)(n+2)a^{n+1}c^2,$$

(z pomiędzy których dwa pierwsze są ściśle, dwa drugie — przybliżone do drugich potęg małych wielkości  $q$  i  $c$ ) wielkości  $a$ ,  $c$  i  $q$  zamiast  $b$  i  $r$ . Wykonawszy te przeróbki, otrzymujemy bez trudności

$$14. \quad m\pi = \int_0^c \frac{V[(n+1)a^{n+4}c + a^{n+3}c^2(\frac{1}{2}(n+3)(n+2) - 1)]}{V[(a^2 + 2aq + q^2)(n+3)(n+1)(c-q)a^{n+2}qc]} dq.$$

Opuszczając tu wyraz, zawierający  $c^2$ , w liczniku, oraz  $2aq + q^2$  w mianowniku, otrzymujemy

$$15. \quad m\pi = \frac{1}{V(n+3)} \int_0^c \frac{dq}{V[q(c-q)]},$$

zkaąd wynika, ponieważ całka po prawej stronie równa się  $\pi$ , że

$$16. \quad m = \frac{1}{V(n+3)},$$

zgodnie z twierdzeniem Newtona. [Jeśli oznaczymy przez  $\tau$  czas, wpływający pomiędzy dwiema kolejnymi największosciami, lub

dwiema kolejnymi najmniejszościami promienia, t. j. czas jednego zupełnego wahnięcia na promieniu (por. uwagę o równ. 16. w art. 34.); jeśli oznaczymy przez  $\mathfrak{D}$  czas jednego całkowitego obrotu promienia o kąt  $2\pi$  dokoła środka, — możemy udowodnić, że w powyższym przypadku stosunek  $\tau/\mathfrak{D}$  jest mało różny od  $m$ , więc od  $1/\sqrt{(n+3)}$ . Podobne, choć ogólniejsze twierdzenia znalazł Clau-  
sius drogą zupełnie odmienną (*Mathematische Annalen*, VI.)]

#### 43. Proporcjonalność ciężenia do mas.

Za pomocą wahadła sprawdzamy proporcjonalność przyciągania ziemskiego do masy przyciąganego ciała. Na zasadzie trzeciego prawa Keplera wnioskujemy, że i przyciąganie ciał niebieskich jest proporcjonalne do ich mas. Gdyby prawo proporcjonalności przyciągania do mas nie było zupełnie ściśle, powstawałyby ztąd oczywiście perturbacje, które wykryłaby Mechanika Niebieska. Laplace dowiódł np. (*Mécanique Céleste*, XVI, 4) następującego twierdzenia. Przypuśćmy, że słońce przyciąga ziemię masą  $M_T$ , a księżyc masą  $M_L$ . Gdyby różnica  $M_L - M_T$  nie była zerem, wpływałaby ona na pewną nierówność księżycową, zwaną *paralaktyczną*. Ponieważ nierówność ta jest dokładnie znana ze spostrzeżeń, przeto przez porównanie jej z nierównością, wymaganą przez zwykłe teorie perturbacyj, możemy wyznaczyć oczywiście górną granicę dla wielkości  $M_L - M_T$ . Laplace znalazł

$$1. \quad \frac{M_L - M_T}{M_T} < \frac{1}{3410000},$$

a na wynik ten powołamy się w dalszym ciągu.

#### 44. Prędkość rozchodzenia się ciężenia.

Przypuszczaliśmy dotychczas milcząco, że ciężenie rozchodzi się w przestrzeni z prędkością nieskończenie wielką. Zadajemy sobie teraz pytanie: czy mieliśmy prawo do przyjmowania tego założenia? Na to pytanie będziemy mogli odpowiedzieć, jeśli przypuścimy na chwilę, że ciężenie rozchodzi się z prędkością skończoną i zbadamy, jakie ztąd musiałyby wynikać następstwa. Już Daniel Bernoulli usiłował wykonać podobny rachunek a Laplace, podjąwszy zagadnienie w r. 1773., rozwiązał je za pomocą rozu-

mowania (*Mécanique Céleste*, X, 7), od którego nie odstępimy, w zasadzie, w artykule niniejszym.

Przypuścimy, że dokoła ciała  $M$  porusza się ciało  $m$ ; np. księżyc dokoła ziemi, lub planeta dokoła słońca. Dla określoności mówimy o planecie i o słońcu. Uważamy ruch *względny* planety względem słońca. Przypuszczamy, że ciężenie przenosi się z prędkością  $V$ , stałą i bardzo znaczną w stosunku do prędkości  $v$ , z jaką porusza się planeta po swój orbicie. Orbitę tę uważamy za kołową, a promień jój oznaczamy przez  $r$ . Obieramy w płaszczyźnie orbity układ osi współrzędnych  $Sxy$ , którego początek mieścimy w słońcu; i nadajemy osi odciętych  $Sx$  położenie takie, ażeby kąt  $\theta$ , tworzony z tą osią przez promień wodzący, wzrastał w ruchu planety. Promieniowi wodzącemu nadajemy przytém, jak zwykle, kierunek od słońca ku planecie.

Ażeby ocenić wpływ prędkości rozchodzenia się ciężenia na bieg planety, uważajmy impuls ciężenia, który wychodzi ze słońca w chwili  $t$ , w której promień wodzący tworzy z osią  $Sx$  kąt  $\theta$ . Skoro impuls ten biegnie z prędkością  $V$ , przeto na przebycie odległości planety od słońca zużywa czas  $r/V$ ; przez ten czas planeta przejdzie po swój orbicie drogę  $rv/V$ , a zatem promień wodzący odchyli się o kąt  $v/V$  (w radyanach). Ażeby więc impuls nie minął się z planetą, kierunek jego biegu powinien tworzyć z osią  $Sx$  kąt  $\theta + (v/V)$ : wówczas trafi on planetę w chwili  $t + (r/V)$ . Po upływie zatem czasu  $r/V$ , licząc od chwili  $t$ , skutek będzie taki sam, jak gdyby planeta poruszała się już od chwili  $t$  pod wpływem swój poprzedniej prędkości i pod wpływem impulsu, któryby, w chwili  $t$ , doszedł ją w kierunku  $\theta + (v/V)$ . Możemy więc zastąpić ciężenie, rozchodzące się z prędkością  $V$ , przez ciężenie, rozchodzące się jednochwilowo, jeśli stale przypiszemy mu kierunek, przeciwny kierunkowi promienia wodzącego, późniejszego o  $r/V$  jednostek czasu od promienia chwilowego; t. j. przeciwny kierunkowi promienia, który z osią  $Sx$  tworzy kąt, o  $v/V$  większy, niż kąt, jaki tworzy promień chwilowy.

Mamy więc następujące równania względnego ruchu planety :

1. 
$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k(M+m)}{r^2} \cos[\theta + \frac{v}{V}] = 0 ;$$
2. 
$$\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{k(M+m)}{r^2} \sin[\theta + \frac{v}{V}] = 0 .$$



Rozwińmy np.  $\cos[\theta + (v/V)]$ . Ponieważ  $v/V$  jest nader małym kątem, przeto za dostawę jego bierzemy 1, a za wstawę — wartość samego kąta. Dalej, podstawiamy  $x/r$  za  $\cos \theta$ , zaś  $-dx/ds$  za  $\sin \theta$ , oznaczając element drogi zataczanej przez  $ds$ . Wreszcie możemy podstawić  $ds/dt$  za wartość  $v$ . Tym sposobem otrzymujemy kolejno:

$$3. \quad \cos\left[\theta + \frac{v}{V}\right] = \cos \theta - \frac{v}{V} \sin \theta = \frac{x}{r} + \frac{v}{V} \frac{dx}{ds} = \frac{x}{r} + \frac{1}{V} \frac{dx}{dt};$$

a zupełnie podobnie

$$4. \quad \sin\left[\theta + \frac{v}{V}\right] = \sin \theta + \frac{v}{V} \cos \theta = \frac{y}{r} + \frac{v}{V} \frac{dy}{ds} = \frac{y}{r} + \frac{1}{V} \frac{dy}{dt}.$$

Wprowadzając wartości 3. i 4. do równań 1. i 2. i oznaczając wyraz  $k(M+m)/V$  przez  $H$ , otrzymamy

$$5. \quad \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k(M+m)x}{r^3} + \frac{H}{r^2} \frac{dx}{dt} = 0;$$

$$6. \quad \frac{d^2y}{dt^2} + \frac{k(M+m)y}{r^3} + \frac{H}{r^2} \frac{dy}{dt} = 0.$$

Porównawszy te równania z równaniami zwykłej teorii, spostrzegamy, że wszystko tak się odbywa, jak gdyby do zwykłych składowych ciężenia przybywały składowe siły  $Hv/r^2$ , skierowanej przeciwnie do prędkości ruchu planety; a zatem, jak gdyby działał na planetę opór np. ośrodka, proporcjonalny do prędkości i stale skierowany przeciwko prędkości. Roztrząsamy tu więc jednocześnie dwa zadania: zadanie o skutkach rozchodzenia się ciężenia z prędkością skończoną i zadanie o skutkach oporu, zakłócającego bieg planety; dla tego w art. 41. powołałiśmy się na niniejszy.

Zakładmy teraz, że  $k(M+m) = 1$ ; mnożmy równanie 5. przez  $dx$ , równanie 6. przez  $dy$ , i dodajmy je odpowiednimi stronami. Otrzymamy

$$7. \quad \frac{1}{2} d(v^2) + \frac{dr}{r^2} + \frac{H}{r^2} \left(\frac{ds}{dt}\right)^2 dt = 0.$$

Według praw ruchu eliptycznego możemy zastąpić  $v^2 - (2/r)$  przez  $-1/a$ ; lecz i  $r$  w ostatnim wyrazie możemy pisać jako  $a$ , skoro orbita jest kołowa. Mamy przeto

$$8. \quad \frac{1}{2} d\left(\frac{1}{a}\right) = \frac{H}{a^2} \left(\frac{ds}{dt}\right)^2 dt.$$

Następnie, jeśli założymy

$$9. \quad \frac{ds}{dt} = na,$$

tak iż  $n$  będzie prędkością kątową obrotu promienia  $d\theta/dt$ , otrzymamy, jako wyraz trzeciego prawa Kepplera,

$$10. \quad n^2 a^3 = 1,$$

albowiem  $2\pi/n$  jest teraz czasem obiegu. Ztąd

$$11. \quad \left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = \frac{1}{a};$$

$$12. \quad dt = a^{3/2} d\theta.$$

Kąt  $\theta$  będziemy nazywali *długością* planety. Podstawiając 11. i 12. do 8., znajdziemy

$$13. \quad \frac{da}{2 a^{1/2}} = -H d\theta.$$

Całkujemy to równanie, zakładając, że długość planety była zerem w chwili początkowej  $t = 0$  (t. j. licząc długość planety od położenia promienia w chwili początkowej) i oznaczając promień orbity w tej chwili przez  $a_0$ . Mamy

$$14. \quad a^{1/2} = -H\theta + c,$$

gdzie  $c$  jest stałą, równą  $a_0^{1/2}$ . Że jednak  $dt = a^{3/2} d\theta$ , więc mamy nowe równanie

$$15. \quad dt = (c - H\theta)^3 d\theta,$$

całkowanie którego, znowuż od chwili początkowej, da

$$16. \quad b - 4Ht = (c - H\theta)^4,$$

jeśli stałą całkowania oznaczymy przez  $\frac{1}{4}b$ . Zgodnie z zasadą rachuby kąta  $\theta$ , mamy dla tej stałej

$$17. \quad b = c^4 = a_0^2.$$

Pisząc teraz

$$18. \quad c - H\theta = b^{1/4} \left(1 - \frac{4H}{b} t\right)^{1/4}$$

i rozwijając na szereg, mamy przybliżenie

$$19. \quad c - H\theta = b^{1/4} \left( 1 - \frac{H}{b} t - \frac{3}{2} \frac{H^2}{b^2} t^2 \right).$$

Otwierając nawias, znosimy  $b^{1/4}$  z  $c$ , wyrazowi zaś  $Ht/b^{3/4}$  nadajemy postać  $Ht/a_0^{3/2} = n_0 Ht$  według 17. i 10. Mamy ostatecznie

$$20. \quad \theta = n_0 t + \frac{3}{2} \frac{H}{a_0^{1/2}} n_0^2 t^2;$$

t. j. ruch obrotowy promienia jest przyspieszony; długość planety (lub księżycy w ruchu dookoła ziemi) przedstawia nierówność, rosnącą proporcjonalnie do kwadratu czasu. Dziwnym może się wydać rezultat otrzymany: iż opór, sprzeciwiający się ruchowi planety, lub księżycy, przyspiesza ich ruch obrotowy. Dzieje się to z tego powodu, iż opór, zmniejszając prędkość krążącego ciała, dopomaga sile ciężenia: zbliża planetę ku słońcu, lub księżyc ku ziemi, a tém samém przyspiesza ruch obrotowy.

Ponieważ jest  $H = 1/V$  przy  $k(M+m) = 1$ ; zaś

$$21. \quad \frac{1}{a_0^{1/2}} = a_0 n_0 = v_0,$$

przeto równ. 20. można napisać, jak następuje:

$$22. \quad \theta = n_0 t + \frac{3}{2} \frac{v_0}{V} n_0^2 t^2.$$

W biegu księżycy zachodzi istotnie podobna, dokładnie znana nierówność  $At^2$ . Ażeby ją przypisać przenoszeniu się ciężenia w przestrzeni ze skończoną prędkością  $V$ , należy założyć

$$23. \quad A = \frac{3}{2} \frac{v_0}{V} n_0^2,$$

a ztąd otrzymalibyśmy dla  $V$ :

$$24. \quad V = 2.10^{17} \text{ cm./sek.},$$

wartość, 7 milionów razy większą od prędkości światła. Że jednak przyczynę nierówności  $At^2$  w biegu księżycy wyjaśnia zupełnie teoria

perturbacyj, zatem  $V$  musi mieć wartość jeszcze znacznie większą. *L a p l a c e* ocenia dolną granicę tej prędkości na

25.  $3 \cdot 10^{18}$  cm./sek.,

sto milionów razy większą od prędkości światła; gdyby ciężenie rozchodziło się powolniej, teoria perturbacyj nie mogłaby zgadzać się tak dokładnie ze spostrzeżeniami, jak się zgadza istotnie. Ponieważ prędkość ziemi w jej obiegu koło słońca wynosi około  $3 \cdot 10^6$  cm./sek., zatem powiadamy: kąt, o który kierunek ciężenia odchyła się od promienia wodzącego, wynosi co najwyżej  $10^{-12}$  w radianach. „*Ma-* „*tematycy mogą spokojnie*“, tak kończy badanie swe *L a p l a c e*, „*uważać w rachunkach prędkość ciężenia za nieskończenie wielką,* „*jak to dotychczas czynili.*“

#### 45. *Zagadnienie o istocie ciężenia.*

Jakkolwiek odkrycia *N e w t o n a* doznały entuzjastycznego przyjęcia od większości uczonych, największe przecież umysły owiej epoki odmówiły im uznania. W trzy lata po ogłoszeniu dzieła *Principia* pisał *H u y g h e n s* do *L e i b n i t z a*: „Co się tyczy przyczyny „przyptywów morskich, którą podaje *p. N e w t o n*, to wcale się na „nią nie zgadzam, ani też na wszystkie inne jego teorye, które bu- „duje na prawie przyciągania; to prawo wydaje mi się niedorze- „cznym... I dziwiłem się nieraz, jak mógł *p. N e w t o n* zadać sobie „tyle mozół, wykonać tyle trudnych badań i rachunków, które za- „dnej innej podstawy nie mają, jak tylko to prawo przyciągania.“ Z równie ostrym sądem o teorii *N e w t o n a* wystąpili *J a n B e r n o u l l i* i *L e i b n i t z*. Zarzucali oni *N e w t o n o w i* sprowadzanie zjawisk przyrody do tajemniczój, niewytłomaczonej własności przyciągania. Tymczasem odkrycie *N e w t o n a* polegało na poznaniu *prawa*, które streszcza równoważnie wiedzę o zjawiskach niebieskich, skoro na jego zasadzie można dedukcyjnie wiedzę tę zbudować. *N e w t o n* nie rozstrzyga, czém jest przyciąganie, nie twierdzi nawet, że ono istnieje w dosłowném znaczeniu. Pojęcie przyciągania, jak pojęcie siły wogóle, można uważać za pomocnicze, którem posługujemy się dla krótszego opisywania faktów.

Lecz po za zjawiskami, z których wnosimy o ciężeniu, zachodzą jeszcze liczne inne zjawiska; materyi przypisujemy, prócz ciężenia,

różne inne własności. Możemy zapytywać o związek, jaki zachodzi pomiędzy temi własnościami a ciężeniem. Możemy starać się sprowadzić ciężenie do innych własności materji, lub téż, przeciwnie, uznać ciężenie za własność materji, łatwiej zrozumiałą, do której należy sprowadzić inne jéj własności.

Stając na tym drugim punkcie widzenia, niektórzy myśliciele nazywali ciężenie „wrodzoną własnością materji“; twierdzili, że dwie cząstki materji przyciągają się koniecznie, tém samym, że istnieją, bez pomocy, ani pośrednictwa zzewnątrz czegokolwiekbądź. Zostawali więc doprowadzani do poglądu, że ciężenie jest *działaniem z odległości* (*actio in distans*); że działa przez próżnię zupełną i rozchodzi się jednochwilowo.

[Poglądowi temu zarzucano wielokrotnie, że mieści w sobie *niemożliwość logiczną*. „Nie możemy wystawić sobie, ażeby materja „działała tam, gdzie jéj niema; nie możemy zrozumieć działania na „odległość“; tak mówiono. Wydaje się jednak, iż, badając pewną hipotezę, powinniśmy pytać, czy ona *jest* prawdziwą, nie zaś, czy *może* być prawdziwą; „niemożliwości logiczne“ nie mają w sobie, jak wiadomo, nic bezwzględego.]

Z założenia doktryny o działaniu z odległości wynika, że przyjmuje ona ciężenie za fakt, którego dalej nie tłumaczy; a zatem w zagadnieniu o istocie ciężenia jest ona zupełnie bezpłodna. Dla tego musi ustąpić przed każdą hipotezą naukową o istocie ciężenia: hipoteza podobna może nam nowe prawdy otworzyć, doktryna o działaniu z odległości, przeciwnie, zamyka zagadnienie.

Zastanawiając się nad własnościami ciężenia, które poznaliśmy w rozdziale niniejszym i w poprzedzającym, spostrzegamy przecież, jakie nadzwyczajne trudności ma do zwalczenia hipoteza o istocie ciężenia. Mamy wytłomaczyć przenoszenie się działania, które rozchodzi się w przestworzach olbrzymich (art. 39.), prawie ogołoconych z materji, a może zupełnie próżnych (art. 41.), z prędkością niezmierną, a może nieskończoną (art. 44.). Mamy wytłomaczyć proporcjonalność ciężenia do mas, t. j. ten fakt zadziwiający, iż cząstka materji, ukryta o setki kilometrów pod powierzchnią ziemi, przyciąga kamień podobnie, jak cząstka na jéj powierzchni. W zakończeniu dzieła swego Newton prześlicznie wyraził granicę, do której w tém zagadnieniu doprowadził naukę, a zarazem wskazał trudności, o które rozbijają się aż do naszych czasów hipotezy

o istocie ciężenia. (Słowa, w których je wskazał, odznaczamy w cytacie pismem odmienném.) „Objasniałem dotychczas zjawiska niebieskie i ruchy morza za pomocą ciężenia; lecz nie podałem nigdzie przyczyny ciężenia. *Siła ta powstaje z działania pewnego czynnika, który przenika do wnętrza słońca i planet, nie tracąc przez to na skuteczności swojej. Nie jest on wywierany, jak czynniki mechaniczne, w stosunku powierzchni cząstek, na które działa, lecz jest proporcjonalny do ilości materji (masy); działanie jego rozciąga się jednakowo we wszystkich kierunkach, słabnąc zawsze w stosunku kwadratów odległości...* Nie zdołałem dotychczas wyprowadzić ze zjawisk wytłumaczenia, dla czego ciężenie ma takie własności; a hipotez nie buduję. Co nie daje się wywnioskować ze zjawisk, jest mianowicie hipotezę; a do filozofii przyrody nie należy wprowadzać hipotez metafizycznych, fizycznych, mechanicznych, czy też takich, które dotyczą własności wrodzonych. W filozofii przyrody wyprawda się prawa ze zjawisk i uogólnia się je za pomocą indukcji. W taki sposób poznaliśmy nieprzenikliwość, ruchliwość, uderzanie się ciał, prawa ruchu i ciężenia. Dostyć jest wiedzieć, że ciężenie istnieje, że działa według wyłożonych tu praw i że tłumaczy wszystkie ruchy ciał niebieskich i morza.“

Rozważymy jeden przykład hipotezy, usiłującej wytłumaczyć ciężenie, ażeby dać przykład na słowa Newtona.

#### 46. Hypoteza Le-Sage'a.

W r. 1818. wyszło w Genewie dzieło p. t. *Deux Traités de Physique Mécanique, publiés par Pierre Prevost, comme simple Éditeur du premier et comme Auteur du second.* W pierwszej pracy, napisanej przez Le-Sage'a, podana jest następująca teoria ciężenia. We wszystkich kierunkach przestrzeni biegają cząstki niezmiernie drobne, nieporównanie mniejsze od cząsteczek materji; będziemy je nazywali *grawitacyjnemi*. Cząstki grawitacyjne są tak drobne, że pomiędzy sobą uderzają się bardzo rzadko; lecz uderzają o cząsteczki materji. Każde ciało, np. ciało *A*, jest zatem wystawione na grad tych drobnych pocisków. Ciało *A*, pomieszczone samotnie pośród strumieni tych cząstek, zachowuje się tak, jak gdyby strumieni wcale nie było, gdyż uderzenia są jednakowe ze wszystkich stron i równoważą się wzajemnie. Gdyby cząstki grawitacyjne spadały przez chwilę liczniej lub

uderzały silniej z jednej strony  $A$ , wnet spadną liczniej lub uderzą silniej ze strony przeciwnéj; ciało mogłoby odbywać tylko szereg nieskończenie drobnych, nieprawidłowych wahań dokoła przeciętnego położenia, niedostrzegalnych dla zmysłów. Nazywamy wówczas ciało bezwładném. Lecz stan rzeczy zmienia się, gdy drugie ciało  $B$  znajduje się w pobliżu ciała  $A$ . Ciało  $B$  powstrzymuje pewną liczbę cząstek grawitacyjnych, które spadłyby na  $A$ , zatem osłania od nich ciało  $A$ . Ciało  $A$  osłania podobnież ciało  $B$  od innych znów cząstek grawitacyjnych. Na strony wewnętrzne  $A$  i  $B$  spada mniej cząstek grawitacyjnych, niż na zewnętrzne, zatem ciała popychane są ku sobie, t. j. ciążą ku sobie pozornie.

W rozumowaniu tém nie wzięliśmy pod uwagę zupełnie tych cząstek, które spadną na  $A$  dla tego tylko, że odbiły się od strony ciała  $B$ , zwróconéj ku  $A$ ; i podobnież tych cząstek, które spadną na  $B$  dla tego tylko, że odbiły się od strony ciała  $A$ , zwróconéj ku  $B$ . Lecz ten zarzut pomijamy, ponieważ możnaby wystawiać sobie, iż cząstka, która raz już uderzyła o cząsteczkę materji, utraciła, przynajmniej w przeważnéj części, możność poruszania cząsteczek materji. Możliwie mało specjalizując hipotezę Le-Sage'a, rozważmy, czy może ona zdać sprawę z właściwości ciążenia.

Ciało  $A$  powstrzymuje pewną liczbę cząstek grawitacyjnych, które spadłyby na  $B$ . Ciężenie  $B$  ku  $A$  jest sprawiane przez nieobecność tych właśnie powstrzymanych cząstek i jest oczywiście proporcjonalne, przy innych warunkach jednakowych, do liczby cząstek, brakujących w liczbie tych, które spadają na  $B$  w kierunku od  $A$  do  $B$ . Cząstki powstrzymane byłyby się rozeszły we wszystkich kierunkach przestrzeni, więc byłyby się znalazły, po upływie dowolnego czasu od chwili powstrzymania, na powierzchni kuli, zatoczonej dokoła  $A$  długością drogi, przebytéj w owym czasie; oczywiście, jeśli wymiary ciała są drobne w stosunku do długości téj drogi. Gęstość powierzchniowa cząstek brakujących jest przeto odwrotnie proporcjonalna do kwadratu odległości od ciała powstrzymującego; przyciąganie, wywierane przez to ciało, zmienia się według tegoż prawa. Lecz jeżeli odległość ciał  $A$  i  $B$  od siebie nie jest bardzo znaczna wobec ich własnych wymiarów, prawo przyciągania będzie oczywiście zawilsze. Moglibyśmy rozwiązać nasuwające się tu zagadnienie; znaleźć, przy jakich założeniach o liczbie, wymiarach i t. p. cząstek grawitacyjnych, prawo ciążenia zbliżałoby się tak

dalece do prawa odwrotnych kwadratów, jak tego wymagają fakty Lecz pod tym względem teoria Le-Sage'a jest, widocznie, w zasadzie zadawalniająca. Rozważmy teraz proporcjonalność ciężenia do mas.

Tu czekają nas zgoła inne trudności. Nie możemy przypuszczać, ażeby materya była całkowicie nieprzepuszczalna dla cząstek grawitacyjnych, podobnie jak ciało nieprzezroczyste dla światła. Ponieważ wówczas części wewnętrzne ciała nie przyciągałyby wcale, jako osłonięte przez części zewnętrzne, przeto przyciąganie byłoby zależne od kształtu ciała, nie od ich mas. Wszystkie np. rodzaje ciał, sprowadzone do jednakowego geometrycznego kształtu, musiałyby ważyć jednakowo wiele. A zatem przypuszczamy, że ciała materialne są podobne do sit lub do klatek, że znaczna część cząstek grawitacyjnych przebiega przez nie swobodnie a drobna tylko liczba jest powstrzymywana. Rozważmy, czy wówczas ciężenie może być proporcjonalne do mas.

Wystawiamy sobie ciała materialne, jako zbiorowiska cząsteczek materialnych, jedna od drugiej odległych, którym przypisujemy, dla określoności, kształt kul o promieniu  $s$ . Uważajmy walec materialny prosty, o podstawie kołowej, której promień wynosi  $r$ . Walec taki o długości  $x$  ma objętość  $\pi r^2 x$ . Jeżeli gęstość materji wynosi w nim  $\rho$ , walec przyciąga masą  $\pi \rho r^2 x$ ; a zatem, przy jednakowej podstawie i gęstości, masa jego rośnie proporcjonalnie do  $x$ . Wystawmy sobie teraz strumienie cząstek grawitacyjnych, spadające na walec. Przypuśćmy, że walec jest nadzwyczaj wydłużony, podobny do drutu; t. j. że  $r$  ma wartość małą wobec  $x$ . Uważajmy wówczas te tylko strumienie cząstek, które biegną w kierunku osi walca, lub pod małym do niej kątem i przyciąganie walca obliczamy w kierunku téj osi. (Będzie rzeczą widoczną, że można rachunek uogólnić łatwo bez zmian w rezultatach.) Uważajmy warstwę walca, zawartą pomiędzy dwiema płaszczyznami, odległemi o  $x$  i  $x + dx$  od jego podstawy. Jeżeli  $n$  cząsteczek materji mieści się w jednostce objętości, tedy warstwa zawiera  $\pi r^2 n dx$  takich cząsteczek. Ogólną powierzchnią, którą materya warstwy wystawia na strumień cząstek grawitacyjnych, będzie

$$1. \quad \pi s^2 \pi r^2 n dx.$$

Jeśli z warstwy poprzedzającej, ciągnącej się od  $x - dx$  do  $x$ , przy-



bywa  $N$  cząstek grawitacyjnych, tedy  $N/\pi r^2$  jest liczbą tych, które spadają na jednostkę pola, zatem

$$2. \quad N n \pi s^2 dx$$

jest liczbą tych, które w uważanej warstwie uderzają o cząsteczkę materii i są w niej powstrzymywane. Jest to więc strata  $-dN$ , którą liczba cząstek  $N$  ponosi w uważanej warstwie. Oznaczmy stałą

$$3. \quad n \pi s^2 = c ;$$

mamy zatem

$$4. \quad \frac{dN}{N} = -c dx ;$$

$$5. \quad N = N_0 e^{-cx},$$

gdzie  $N_0$  jest liczbą cząstek, które spadły pierwotnie na podstawę walca, t. j.  $N_0$  jest szczególną wartością  $N$ , odpowiadającą  $x = 0$ . A więc  $N$  cząstek grawitacyjnych przeszło po za odległość  $x$  wewnątrz walca. W warstwie, ciągnącej się od  $x$  do  $x + dx$ , zatrzymało się

$$6. \quad -dN = N c dx = N_0 c e^{-cx} dx$$

cząstek. Ztąd poznajemy, co znaczy stała  $c$ . Wystawmy sobie na chwilę, że w kierunku osi  $x$  walec rozciąga się do nieskończoności. Każda z pomiędzy liczby 6. cząstek, powstrzymanych w warstwie uważanej, odbyła swobodnie drogę  $x$  do chwili powstrzymania; suma więc tych dróg swobodnych, przez nie odbytych, wynosi

$$7. \quad N_0 x c e^{-cx} dx .$$

*Swobodną drogą* cząstki nazywamy tu drogę cząstki od wejścia do walca aż do chwili powstrzymania. Każda z  $N_0$  cząstek, które wbiegły do walca, zostanie gdzieś powstrzymana, skoro walec jest nieskończenie długi; zatem swobodne ich drogi będą najrozmaitszej długości, od zera do nieskończoności. Suma swobodnych dróg wszystkich cząstek grawitacyjnych wyniesie

$$8. \quad N_0 \int_0^{\infty} x c e^{-cx} dx = \frac{N_0}{c} ,$$

a *przeciętna* swobodna droga wyniesie  $1/c$ , albowiem w sumie 8. mamy wszak  $N_0$  składników. Napiszmy więc

$$9. \quad c = \frac{1}{l};$$

$$10. \quad N = N_0 e^{-x/l},$$

gdzie  $l$  jest przeciętną drogą, którą odbyłaby cząstka grawitacyjna, w walcu nieskończenie długim, aż do uderzenia o cząsteczkę materii.

Jeżeli więc  $N_0 e^{-x/l}$  cząstek grawitacyjnych przechodzi przez warstwę, odległą o  $x$  od podstawy, dalej wewnątrz walca, a  $N_0$  cząstek weszło doń wogóle przez podstawę, zatem  $N_0 (1 - e^{-x/l})$  cząstek grawitacyjnych uderzyło, w walcu o długości  $x$ , o cząsteczki materii. Masa walca, o ile przynajmniej o ciężenie idzie, winna więc zmieniać się proporcjonalnie do  $1 - e^{-x/l}$ .

Wiemy tymczasem, iż ona zmienia się proporcjonalnie do  $x$ . Przypuszczamy więc, że  $x/l$  jest zawsze bardzo drobnym ułamkiem. Piszemy

$$11. \quad e^{-x/l} = 1 - \frac{x}{l} + \frac{1}{1.2} \frac{x^2}{l^2} - \dots$$

i w przybliżeniu

$$12. \quad 1 - e^{-x/l} = \frac{x}{l} \left(1 - \frac{x}{2l}\right),$$

t. j. masa przyciągająca walca jest przybliżenie proporcjonalna do  $x$ . Z równań 3. i 9. mamy

$$13. \quad l = \frac{1}{n \pi s^2}.$$

Wystawmy sobie w walcu drobne sześciiany, tak zbudowane, ażeby przypadła na każdy przeciętnie jedna cząsteczka materii. Ponieważ  $n$  jest liczbą cząsteczek w jednostce objętości, zatem, oznaczając krawędź sześciianu przez  $a$ , mamy

$$14. \quad a^3 n = 1; \quad ;$$

$$15. \quad l = \frac{a^3}{\pi s^2};$$

a warunek nasz poprzedni brzmi, ażeby ułamek  $\pi s^2 x/a^3$  był bardzo nieznaczny. Lecz, jak zobaczymy,  $x/a$  jest w wielu rzeczywistych przypadkach bardzo znaczną liczbą; z kądem wnosimy, że ułamek  $s/a$

powinien być nadzwyczajnie mały, istotny promień cząsteczki materji powinien być nadzwyczaj małą częścią odległości  $a$ , przeciętnie dzielącej cząsteczki od siebie.

Uzasadniliśmy więc wniosek nasz o budowie materji, ku czemu szczegółowy rachunek nie był zgoła potrzebny; lecz osiągnęliśmy teraz możność zastąpienia dawniejszych, nieco nieokreślonych naszych twierdzeń przez przybliżoną ocenę wymiarów tego świata, który tu zbudowaliśmy w fantazyi.

Uważajmy słońce  $S$  i ziemię  $T$  i przypisujmy im kształt kul. Łączymy środki tych kul prostą  $ST$  i prowadzimy przez środek jednej i drugiej płaszczyzny, prostopadłe do tej prostej  $ST$ . Otrzymujemy dwa kołowe przecięcia, które rozcinamy na szereg pierścieni współśrodkowych o szerokości  $dh$ ; tak iż  $h$  jest promieniem pierścienia, zmieniającym się od zera aż do promienia słońca lub ziemi. Na owych pierścieniach budujemy, jako na podstawie, warstwy cylindryczne współśrodkowe, których tworzące są równoległe do prostej  $ST$ ; i całkowitą objętość słońca i ziemi rozcinamy w ten sposób na szereg warstw cylindrycznych współśrodkowych. Do warstw tych stosujemy teraz wyniki naszego poprzedniego rachunku. Niechaj będzie  $x$  długością tworzącej w jednej z warstw podobnych, wyciętej w słońcu lub w ziemi. Jeśli  $r$  jest promieniem bryły, możemy założyć

$$16. \quad h = r \sin \theta ; \quad 17. \quad x = 2r \cos \theta,$$

gdzie  $\theta$  będzie kątem, utworzonym przez prostą  $ST$  z promieniem każdego punktu na powierzchni bryły, przez który przechodzi warstwa uważana.

Przypuśćmy teraz, że  $H_0$  jest liczbą cząstek grawitacyjnych, które spadają na jednostkę pola powierzchni, swobodnie na nie wystawioną;  $H_0$  jest wielkością stałą. Pole pierścienia płaskiego o promieniu  $h$ , na którym zbudowana jest jakabądź warstwa, wynosi  $2\pi h dh$ ; a zatem warstwa, w słońcu pomyślana, zatrzymuje

$$18. \quad 2\pi H_0 \frac{x_S}{l_S} \left(1 - \frac{x_S}{2l_S}\right) h_S dh_S$$

cząstek grawitacyjnych; zaś warstwa, w ziemi pomyślana, zatrzymuje

$$19. \quad 2\pi H_0 \frac{x_T}{l_T} \left(1 - \frac{x_T}{2l_T}\right) h_T dh_T$$

cząstek grawitacyjnych. Literom  $x$ ,  $l$ ,  $h$  zachowujemy tu ich znaczenie poprzednie, dodajemy im tylko znaki  $S$  lub  $T$ , gdy słońca lub ziemi dotyczą. Uwzględniając teraz równania 16. i 17., tworzymy wartość przyciągania, które byłoby czynne pomiędzy słońcem a ziemią na odległości jednostk, a mianowicie:

$$20. \quad \frac{16\pi^2 H_0^2 r_S^3 r_T^3}{l_S l_T} \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos^2\theta \left(1 - \frac{r_S}{l_S} \cos\theta\right) d\theta \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos^2\theta \left(1 - \frac{r_T}{l_T} \cos\theta\right) d\theta$$

czyli

$$21. \quad \frac{\left(\frac{4}{3}\pi H_0\right)^2 r_S^3 r_T^3}{l_S l_T} \left(1 - \frac{3}{4}\frac{r_S}{l_S}\right) \left(1 - \frac{3}{4}\frac{r_T}{l_T}\right)$$

lub jeszcze, jeśli oznaczymy

$$22. \quad \frac{\left(\frac{4}{3}H_0\right)^2 \pi^3 s^2 r_S^3}{l_S} \left(1 - \frac{3}{4}\frac{r_S}{l_S}\right)$$

przez  $C$ , otrzymamy na tę wartość

$$23. \quad C n_T r_T^3 \left(1 - \frac{3}{4}\frac{r_T}{l_T}\right);$$

skorzystaliśmy tu z równania 13. Obliczając w sposób podobny przyciąganie, czynne pomiędzy słońcem a księżycem  $L$  na odległości jednostk, otrzymamy oczywiście, nadając wielkościom, dotyczącym księżyca, znak  $L$ ,

$$24. \quad C n_L r_L^3 \left(1 - \frac{3}{4}\frac{r_L}{l_L}\right),$$

albowiem czynnik  $C$  zależy tylko od wielkości, dotyczących słońca. Lecz  $n_T$  i  $n_L$  są proporcjonalne do gęstości, a  $r_T^3$  i  $r_L^3$  — do objętości ziemi i księżyca; zatem iloczyny  $n_T r_T^3$  i  $n_L r_L^3$  są proporcjonalne do ich mas. Wszystko więc tak się odbywa, jak gdyby słońce miało dla ziemi masę przyciągającą

$$25. \quad M_T = M_0 \left(1 - \frac{3}{4}\frac{r_T}{l_T}\right),$$

a dla księżyca masę przyciągającą

$$26. \quad M_L = M_0 \left( 1 - \frac{3}{4} \frac{r_L}{l_L} \right),$$

gdzie  $M_0$  jest stałą; t. j. zachodziłby przypadek, który założyliśmy, według Laplace'a, na chwilę, ażeby osądzić, jak dalece jest on możliwy (art. 43.). Z równań 25. i 26. mamy

$$27. \quad \frac{M_L - M_T}{M_0} = \frac{3}{4} \left( \frac{r_T}{l_T} - \frac{r_L}{l_L} \right).$$

Gęstość księżycy wynosi około  $\frac{3}{5}$  gęstości ziemi; zatem  $1/l_L = 3/5 l_T$ . Promień księżycy wynosi około  $\frac{1}{4}$  promienia ziemi; stosunek więc  $r_L/l_L$  wynosi około  $\frac{3}{20}$  stosunku  $r_T/l_T$ . Z przytoczonego przeto w art. 43. wyniku Laplace'a mamy, biorąc  $M_0$  za  $M_T$ ,

$$28. \quad \frac{3}{4} \frac{1}{20} \frac{r_T}{l_T} < \frac{1}{3410000},$$

a ztąd wyprowadzamy dolną granicę dla  $l_T$ , mianowicie, w liczbie okrągłej,

$$29. \quad l_T > 10^{15} \text{ cm.}$$

Rezultat ten uzmysławiamy w sposób następujący. Wystawmy sobie ciało, rozciągające się od słońca aż do odległości pozaplane-tarnych, lecz co do budowy i gęstości podobne do ziemi. Wystawmy sobie, że ze słońca wystrzelono cząstkę grawitacyjną: biegnie ona przez ciało, nie zbaczając nigdy od pierwotnego swego kierunku, wciąż po linii prostej. Powiadamy, że przeciętna cząstka grawita-cyjna może przebiec bezpiecznie ciało nasze co najmniej aż do Neptuna: ani jednej cząstki materji nie uderzy po drodze! Jest to oczywiście rezultat przeciętny: niektóre cząstki grawitacyjne uderzą o cząsteczki materji zaraz na początku biegu; inne pobiegą swobo-dnie znacznie jeszcze dalej; lecz przeciętna swobodna droga cząstki wyniesie co najmniej tyle, ile odległość Neptuna od słońca. Ztąd widzimy, że cząstka grawitacyjna przebiega w pobliżu niezliczenie wielu cząsteczek materji, zanim trafi na taką cząsteczkę. Ztąd wi-dzimy, że nawet w ciałach tak gęstych, jak ziemia, cząsteczki mate-ryi musiałyby być rozsiane równie rzadko, jak gwiazdy w prze-stworzu, gdzie promień widzenia naszego przebiega podobnie ob-szary niezmiernie, zanim natrafi na gwiazdę.

Przekonywamy się, że hipoteza Le-Sage'a tłumaczy proporcjo-

nalność ciężenia ciał niebieskich do mas w tém tylko przypuszczeniu, że cząsteczki materji zajmują drobną część pozornéj objętości ciał. Gdybyśmy zażądali, ażeby i ciężenie każdych dwóch cząsteczek materji wypadło proporcjonalném do ich mas, musielibyśmy samym cząsteczkom przypisać budowę klatkową, jaką dotychczas przypisywaliśmy ciałom; musielibyśmy utworzyć świat cząsteczek drugiego rzędu, równie małych wobec dotychczasowych naszych cząsteczek, jak drobnymi są te cząsteczki wobec ciał, podpadających pod zmysły.

#### 47. *Wniosek.*

Przekonywamy się teraz, że hipoteza Le-Sage'a, tak ponętna z pozoru, natrafia na niezwalczone trudności; napróżno starali się niektórzy uczeni (Tolver Preston i inni) wznowić ją lub poprawić. Istnieją jeszcze odmienne przypuszczenia o istocie ciężenia, lecz nie będziemy wchodzili w ich rozbiór. Dotychczas żadne z nich nie należy do rzędu hipotez, które nauka uznaje za swoje i wystawia na próbę sprawdzenia. Poruszamy się dotychczas widocznie po zupełnie złej drodze; lecz poznanie szczęśliwszój musimy pozostawić tym, którzy przyjdą po nas i skorzystają i z odkryć naszych i z błędów.

„Nie wiem“, wyrzekł Newton, „co powie o mnie kiedyś potomność; lecz wydawałem się samemu sobie jak gdyby dzieckiem, „które nad brzegiem morza się bawi. Cieszyłem się, gdy znalazłem „kamyk gładszy lub piękniejszą muszelkę; a tymczasem wielki „Ocean Prawdy rozciągał się tajemniczo przedemną.“

## ROZDZIAŁ IV.

### ENERGIA.

#### 48. Praca siły.

Mówimy o sile, że *wykonywa pracę*, że *pracuje*, jeśli punkt przyłożenia siły porusza się zgodnie z kierunkiem jęj działania. Jeżeli punkt przyłożenia siły porusza się przeciwko kierunkowi jęj działania, mówimy, że praca jest wykonywana *wbrew* sile, lub jeszcze, że siła *pochłania* pracę. Na granicy pomiędzy nieskończonością ruchów, zgodnych i sprzecznych z daną siłą, stoją ruchy obojętne; mówimy wówczas, że siła nie pracuje.

Możemy wyrażać się krócej, jeśli umówimy się, że praca siły może być dodatnią, ujemną lub zerem. Mierzmy pracę, wykonaną przez daną siłę w danych warunkach, współcześnie: drogą, odbytą w czasie działania siły i składową siły, przypadającą w kierunku drogi. Niechaj będzie  $dW$  (elementarną) pracą siły  $F$  w czasie  $dt$ , jeśli punkt jęj przyłożenia odbywa drogę  $ds$  pod kątem  $\theta$  do kierunku działania siły. Zakładamy, że

$$1. \quad dW = F \cos \theta ds$$

a pracą siły na drodze skończonej nazywamy całkę  $\int dW$ , liczoną od początku do końca drogi. Praca  $dW$  będzie dodatnią, ujemną lub zerem, w miarę tego, jak kąt  $\theta$  jest mniejszy od  $\frac{1}{2}\pi$ , większy od  $\frac{1}{2}\pi$  lub równy  $\frac{1}{2}\pi$ ; co zgadza się z określeniami, podanemi na wstępie.

Jeżeli siła  $F$  ma składowe  $X, Y, Z$  wzdłuż osi prostokątnych  $Ox,$

$Oy, Oz$ ; a przemieszczenie  $ds$  ma składowe  $dx, dy, dz$  wzdłuż tych samych osi, wówczas praca elementarna wynosi

$$2. \quad dW = X dx + Y dy + Z dz .$$

Nie przypisujemy pracy kierunku w przestrzeni; uważamy ją za wielkość skalową.

Dopóki uważamy swobodny, odosobniony punkt materialny bez początkowej prędkości, oraz jedną tylko działającą nań siłę, dopóty wnosimy o kierunku działania siły z kierunku ruchu, który punkt okazuje. W tym więc przypadku siła, jeśli istnieje, pracuje, a mianowicie pracuje dodatnio i całym nateżeniem swoim. Lecz nawet swobodny punkt materialny może poruszać się, pod działaniem jednej tylko siły, pod kątem do jej kierunku, jeżeli np. miał prędkość początkową, skierowaną inaczej niż siła. Gdy zaś działa więcej sił, niż jedna, mogą one chwilowo lub stale, częściowo lub zupełnie, równoważyć się pomiędzy sobą; wówczas siły mogą znów istnieć, nie pracując.

Praca siły ma wymiary  $[ML^2T^{-2}]$ .

Jednostką naukową pracy jest praca, wykonywana przez jednostkę siły na jednostce długości we własnym jej kierunku. Jednostką *C. G. S.* pracy jest *erg*, praca, wykonywana przez dynę na centymetrze długości we własnym jej kierunku. Joule m nazwano  $10^7$  ergów. Ażeby podnieść gram o centymetr przeciwko sile ciężkości, należy wykonać pracę, wynoszącą  $g$  ergów; a zatem ta praca jest zmienna o tyle, o ile przyspieszenie siły ciężkości jest zmienne. Taka praca nazywa się gramocentymetrem; pojęcia kilogramometru, stopofunta — określają się przez nazwy własne. Są to *grawitacyjne* jednostki pracy; stoją one w tym samym stosunku do bezwzględnych jednostek pracy (jak np. erg), w jakim grawitacyjne jednostki siły stoją do bezwzględnych jednostek siły (jak np. dyna; por. art. 10.) Krótko mówiąc: kilogramometr np. jest praktyczną, ale jest zmienną, a zatem nie może być naukową jednostką: wynosi on oczywiście  $10^5 g$  ergów.

*Sprawnością* (lub jeszcze dzielnością) siły (*Actio Agentis* według Newtona, *Activity* według Sir W. Thomsona) nazywa się szybkość  $dW/dt$ , z jaką siła wykonywa pracę. Sprawność ma wymiary  $[ML^2T^{-3}]$  a jednostką jej *C. G. S.* będzie oczywiście  $1 \text{ gm. cm}^2/\text{sek}^3$ , czyli erg na sekundę. Sprawność 75 kilogramo-



metrów na sekundę, t. j. około  $7,357 \cdot 10^9$  ergów na sekundę, nazwano „siłą konia parowego“; lecz nazwa ta nie jest trafna, gdyż sprawność (przynajmniej w układzie bezwzględny) nie jest siłą, podobnie jak czas nie jest długością.

*Watt'em* nazwano  $10^7$  ergów na sekundę.

#### 49. Przykłady pracy.

Uczyniliśmy, w artykule poprzednim, pojęcie pracy zależnym od pojęcia siły. Lecz z pospolitych spostrzeżeń nad zjawiskami przyrody i wydarzeniami życia codziennego znamy już pojęcie pracy. Jeśli pragniemy odróżnić wartość jakiegobądź skutku od sposobu, w jaki został wywołany, tworzymy, dla wyrażenia wartości skutku, pojęcie pracy, a sposób sprawienia go określamy za pomocą pojęcia siły. Pojęcie pracy wydaje nam się przeto samo przez się zrozumiałem. A zatem moglibyśmy obrać pojęcie pracy za podstawowe, zasadzać na niem pojęcie siły i wyprowadzać z określenia pracy określenie siły. Powiedzielibyśmy np., że ciało materialne wykonywa pracę, jeśli porusza się i okazuje w kierunku ruchu pewne składowe przyspieszenie. Stwierdzilibyśmy, że każde dwa ciała materialne działają na siebie wzajemnie, tak iż skutkiem tego działania jest wykonywanie przez nie pracy. Miarę szybkości  $dW/ds$ , z jaką wzrasta, przy posuwaniu się po drodze, ilość pracy, na niej wykonanej, nazwalibyśmy „składową siły w kierunku ruchu.“

Potrzeba jest wykonać pracę, ażeby podnieść lub wtoczyć ciężar pod górę, ażeby odchylić wahadło, rzucić kamień, poruszyć koło rozpedowe. W ruchu ciał niebieskich, w przypływach i odpływach morskich, w prądach, wirach i burzach atmosfery, w wielu objawach życia organicznego, w działalności maszyn i przyrządów ludzkich — mamy wykonywanie pracy. W tych przypadkach myślimy chętnie o sile, która wykonała pracę: możemy ją wymienić, odczuć, zmierzyć, albo przynajmniej poznać bezpośrednio z przyspieszeń, których udziela ciałom materialnym. Lecz takąż samą pracę trzeba wykonać, żeby skrócić sprężynę, wyciągnąć pręt kauczukowy, przepiłować metal, zmiażdżyć kryształ soli, ścisnąć powietrze, wzbudzić prąd indukcją magnetoelektryczną, rozgrzać drzewo tarciami, stopić ołów szeregiem uderzeń; w mnóstwie przypadków, w których

domyślać się tylko możemy sił, wbrew którym wykonywamy pracę. I pewna praca, bez względu na to, przez jakie siły lub wbrew jakim siłom została wykonana, jest zawsze porównywalna z każdą inną pracą, może się w każdą inną pracę przetworzyć. Ciało ciężkie podniesione, jeśli mu spaść pozwolimy, może zwrócić pracę, którą, podnosząc je, wyłożyliśmy: może zużyć tę pracę na podniesienie innego ciała, lub na jakibądź inny rodzaj pracy. Jeśli na żadną obcą pracę nie wydamy téj zwracanej nam pracy, zostanie ona użyta na ożywienie ruchu samego spadającego ciała. Podobnież wahadło odchylone, kamień rzucony, koło poruszone — mogą wykonać pracę. Podobnież jeszcze sprężyna skrecona, pręt wyciągnięty, gaz ściśnięty, prąd galwaniczny — mogą wykonać pracę. Ciało ogrzane może, jak zobaczymy, nową wykonać pracę. Mogą więc tworzyć się *zapasy pracy*, które w pewnych warunkach zużywane zostają lub też rozpraszają się nieużytecznie.

Ztąd widzimy, że pojęciu pracy, i pojęciu zapasu pracy, czyli *energii*, możemy nadać zakres, znacznie wychodzący po za pierwotne granice pojęcia siły. To pojęcie jest zasadniczą abstrakcją Energetyki, której poświęcamy następujące rozdziały. Lecz w rozdziale niniejszym zajmiemy się pewnemi zagadnieniami czysto dynamicznemi, jako przygotowawczemi do zagadnień Energetyki. Widzieliśmy już kilkakrotnie, że wiedza dynamiczna abstrakcyjna jest pewnym przewodnikiem w badaniu fizyczném.

### 50. Pojęcie energii.

Mówimy, że *konfiguracja* układu punktów materialnych jest określona, jeśli dane są położenia w przestrzeni wszystkich punktów, układ składających. Jeżeli nadto dane są ich prędkości, mówimy, że *stan* układu jest określony. Konfiguracja układu jest określona np., gdy znane są współrzędne  $x_i, y_i, z_i$  wszystkich punktów wzdłuż osi prostokątnych. Stan układu jest określony, gdy nadto znane są pochodne współrzędnych  $x'_i, y'_i, z'_i$  względem czasu: wówczas znane są również współrzędne  $x_i + x'_i dt, y_i + y'_i dt, z_i + z'_i dt$  wszystkich punktów w chwili następnej, nieskończenie blizkiej.

Funkcją konfiguracji, lub funkcją stanu układu nazywamy każdą wielkość, zależną tylko od wszystkich lub niektórych zmiennych, określających konfigurację lub stan układu.

Szereg konfiguracji układu, następujących po sobie z biegiem czasu, nazywamy drogą przejścia od początkowej do końcowej konfiguracji. Od pewnej początkowej do pewnej końcowej konfiguracji może prowadzić nieskończenie wiele dróg przejścia; a każda droga może być przebiegana w kierunku prostym lub wstecznym, t. j. od początkowej do końcowej konfiguracji, lub odwrotnie. Konfiguracją początkową nazywamy tu wogóle którąkolwiek konfiguracją, do której odnosimy pozostałe. Możemy obrać dowolnie konfiguracją początkową; lecz w całym ciągu pewnego badania musimy pozostawać przy dokonanych wyborze.

W zupełnie analogicznem znaczeniu mówimy o funkcji stanu układu, o stanie początkowym i końcowym, o drodze przejścia pomiędzy nimi.

Układ materalny nazywamy, według Sir W. Thomsona, *zachowawczym*, jeżeli siły, wywierane pomiędzy jego częściami, wykonywają lub pochłaniają, przy przejściu z jednej określonej konfiguracji do innej, również określonej, zawsze tę samą ilość pracy, bez względu na drogę przejścia. *Energią potencjalną* układu (w danej jego konfiguracji) nazywamy ilość pracy, jaką pochłaniają siły, wywierane pomiędzy jego częściami, gdy z pewnej konfiguracji, obranej za początkową, wprowadzamy układ w konfigurację daną. [Jeśli przy tém przejściu siły, wywierane wewnątrz układu, wykonają, a nie pochłoną, pewną ilość pracy, możemy powiedzieć, że pochłonęły pracę ujemną, że energia potencjalna układu jest, w uważanej jego konfiguracji, ujemna.]

Z określeń naszych wynika, że układem zachowawczym jest taki układ, w którym energia potencjalna jest jednowartościową funkcją jego konfiguracji; określenie układu zachowawczego możemy oczywiście w ten sposób wysłowić. Możemy dalej wystawić sobie, że dla układu niezachowawczego energia potencjalna istnieje, lecz jest wielowartościową funkcją jego konfiguracji: ażeby określić ilość pracy, wykonanej przy przejściu układu niezachowawczego z jednej konfiguracji do innej, nie dość jest określić obie krańcowe konfiguracje, należy jeszcze podać drogę przejścia pomiędzy nimi.

W układzie zachowawczym natomiast energia potencjalna jest wielkością, zupełnie określoną, skoro tylko konfiguracja początkowa została wybrana. Możemy wystawiać sobie, że energia poten-

cyalna układu zachowawczego zawiera w sobie dwie części: właściwą funkcją konfiguracji układu i stałą dowolną dodatkową, zależną od wyboru konfiguracji początkowej. Skoro energia potencjalna jest, z określenia, pewną ilością pracy, przeto wymiary jej są zgodne z wymiarami pracy, a jednostki jej są też same, jak jednostki pracy.

Podobnie, jak potrzeba, wogóle mówiąc, pracy, ażeby konfiguracją początkową układu zmienić na uważaną dowolną konfiguracją układu; podobnież potrzeba, wogóle mówiąc, pracy, ażeby początkowe prędkości punktów zmienić na te, jakie posiadają w stanie uważanym.

Weźmy prosty przykład. Odosobniony w przestrzeni punkt materialny o masie  $m$  porusza się w chwili początkowej  $t = t_0$  w kierunku osi  $Ox$ , z prędkością  $v_0 = [dx/dt]_0$ , przez bezwładność. Od chwili  $t_0$  do  $t_1$  działała nań siła w kierunku ruchu. Dla obliczenia wykonanej przez siłę pracy  $W$ , zauważmy, że wartość siły wynosiła  $m d^2x/dt^2$ , a kierunek siły był zawsze zgodny z kierunkiem elementu drogi  $dx$ . Mamy

$$1. \quad W = m \int_0^1 \frac{d^2x}{dt^2} dx = \frac{m}{2} \left[ \left( \frac{dx}{dt} \right)_1^2 - \left( \frac{dx}{dt} \right)_0^2 \right] \\ = \frac{1}{2} m v_1^2 - \frac{1}{2} m v_0^2,$$

gdzie znaki 0 i 1 charakteryzują wielkości, dotyczące chwil  $t_0$  i  $t_1$ . Praca była zużywana w tym razie li tylko na zmianę prędkości punktu; a zatem miarą pracy, na zmianę taką potrzebną, jest zmiana iloczynu  $\frac{1}{2} m v^2$ .

Przez analogią do tego prostego przypadku nazywamy *energiją cynetyczną* układu punktów materialnych sumę iloczynów połowy masy każdego punktu przez kwadrat jego prędkości. Energia cynetyczna układu jest więc z określenia funkcją jednowartościową stanu układu. Określenie jej jest bardziej szczegółowe od określenia energii potencjalnej, gdyż za stan początkowy, do którego odnosimy wartości energii cynetycznej, przyjęliśmy już z góry taki stan układu, w którym wszystkie punkty mają prędkości, równe zeru. Wymiary energii cynetycznej są, jak należało tego oczekiwać, także same, jak wymiary pracy.

*Całkowitą energiją* (lub krócej *energiją*) układu nazywamy sumę,

utworzoną przez dodanie wartości energii potencjalnej i energii cy-  
netycznej układu. Z określeń wynika, że jednowartościowość i wie-  
lowartościowość energii potencjalnej pociąga za sobą jednowarto-  
ściowość i wielowartościowość energii całkowitej, i odwrotnie; a za-  
tém układy zachowawcze różnią się od niezachowawczych określo-  
nością zarówno energii całkowitej, jak potencjalnej. Możemy więc  
znowu powiedzieć, że dla układu niezachowawczego energia calko-  
wita istnieje, lecz jest wielowartościową funkcją stanu układu.

Wartość energii całkowitej w układzie zachowawczym zależy od  
wyboru konfiguracji, którą uznajemy za początkową przy rachubie  
energii potencjalnej. Energia całkowita, zarówno jak potencjalna,  
może zatem mieć tylko względne wartości.

### 51. Zasada zachowania energii.

Uważajmy układ, złożony z  $n$  swobodnych punktów material-  
nych, z pomiędzy których punkt dowolny  $i$ -ty ma masę  $m_i$ . Nie-  
chaj oznaczają  $X_i, Y_i, Z_i$  sumy składowych wszystkich sił we-  
wnętrznych, działających na punkt  $m_i$ ; zaś  $X_1, Y_1, Z_1$  — sumy  
składowych wszystkich sił zewnętrznych, działających na punkt  $m_i$ .  
Składowe te są wzięte wzdłuż osi prostokątnych  $Ox, Oy, Oz$ . Kon-  
figuracja układu jest określona przez wartości współrzędnych  
 $x_i, y_i, z_i$  wszystkich punktów; stan układu jest określony przez  
wartości współrzędnych i ich pochodnych względem czasu:  $dx_i/dt,$   
 $dy_i/dt, dz_i/dt$ . Równania ruchu mają kształt ogólny następujący:

$$1. \quad m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = X_i + X_1;$$

$$2. \quad m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2} = Y_i + Y_1;$$

$$3. \quad m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} = Z_i + Z_1.$$

Uważamy w tych równaniach oczywiście czas za zmienną niezależną,  
a współrzędne punktów za funkcje czasu; oznaczamy przez  $dx_i,$   
 $dy_i, dz_i$  nieskończenie małe zmiany współrzędnych, jakie zachodzą,  
gdy czas upływa, mianowicie w przeciągu  $dt$ . Tworząc te i podobne  
nieskończenie małe, porównujemy więc ze sobą konfiguracje ukła-

du, z których druga wywiązuje się z pierwszej, po upływie czasu  $dt$ , w rzeczywistym ruchu układu.

Możemy porównywać ze sobą jakiegokolwiek dwie dowolnie obrane, byle nieskończenie bliskie konfiguracje układu, choćby nie stanowiły one konfiguracji sąsiednich w rzeczywistym ruchu układu; lecz wówczas nie możemy już uważać czasu za zmienną niezależną, współrzędnych — za funkcje czasu: musimy uważać współrzędne za zmienne, pomiędzy sobą niezależne. Będziemy oznaczali przez  $\delta x_i$ ,  $\delta y_i$ ,  $\delta z_i$  nieskończenie małe przyrosty współrzędnych, i wogóle przez  $\delta F$  nieskończenie małe przyrosty funkcji  $F$ , które następują, gdy w tém rozumieniu porównujemy ze sobą dwie nieskończenie bliskie, lecz zresztą dowolne konfiguracje.

Suma  $X_i \delta x_i + Y_i \delta y_i + Z_i \delta z_i$  przedstawi, według art. 48., pracę elementarną, którą wykonają siły wewnętrzne, działające na punkt  $m_i$ , przy przejściu od pierwszej z uważanych nieskończenie bliskich konfiguracji układu do drugiej. Suma takich wyrazów, utworzona dla całego układu

$$4. \quad \sum_{i=1}^{i=n} (X_i \delta x_i + Y_i \delta y_i + Z_i \delta z_i),$$

przedstawi pracę elementarną, którą, przy tém przejściu, wykonają wszystkie siły wewnętrzne układu. Jeśli teraz przypomnimy sobie określenie energii potencjalnej układu, podane w artykule poprzedzającym, spostrzeżemy, że suma 4. jest równa wziętej ze znakiem ujemnym zmianie, która zaszła, przy przejściu uważaném, w wartości energii potencjalnej układu. Zatem dla układu zachowawczego suma 4. jest przyrostem  $\delta U$  pewnej istniejącej funkcji konfiguracji układu  $U$ ; jest „różniczką zupełną“. Dla układu niezachowawczego suma 4. jest zawsze jeszcze pewną nieskończenie małą, którą można pisać jako  $\delta U$ , lecz nie istnieje już funkcja  $U$ , od konfiguracji układu zależna, której przyrostem byłaby  $\delta U$ .

[Wiadomo, że suma  $Xdx + Ydy$ , w której  $X$  i  $Y$  są funkcjami ciągłymi zmiennych niezależnych  $x$  i  $y$ , wówczas tylko jest różniczką zupełną pewnej funkcji zmiennych niezależnych  $F(x, y)$ , gdy zachodzi równanie

$$5. \quad \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = 0;$$

lub, jeśli lewą stronę równania nazwiemy *sprawdzianem* dla  $dF$ , — gdy sprawdzian jest zerem. Jest to warunek nie tylko konieczny, lecz i dostateczny. Podobnież suma  $Xdx + Ydy + Zdz$ , w której  $X, Y, Z$  są funkcjami ciągłymi zmiennych niezależnych  $x, y$  i  $z$ , wówczas tylko (i wówczas zawsze) jest różniczką zupełną, gdy zachodzą równania

$$6. \quad \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}; \quad \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial y}; \quad \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial z}.$$

Analogiczne warunki zachodzą dla sumy dowolnie wielu nieskończenie małych.]

Porównyamy teraz dwie konfiguracje, sąsiadujące ze sobą w rzeczywistym ruchu układu. Tworzymy znowu pracę elementarną, którą wykonają siły wewnętrzne przy przejściu z pierwszej do drugiej i oznaczamy ją przez  $dU$ . Lecz ponieważ przejście to odbywa się, gdy czas upływa od  $t$  do  $t + dt$ ; i ponieważ uważamy przy niem współrzędne za funkcyje czasu, przeto pracy  $dU$  nadajemy następującą postać

$$7. \quad dU = \sum_{i=1}^{i=n} \left( X_i \frac{dx_i}{dt} + Y_i \frac{dy_i}{dt} + Z_i \frac{dz_i}{dt} \right) dt;$$

—  $dU$  jest zmianą, jaka zaszła w wartości energii potencyalnej. Podobnież tworzymy pracę elementarną, którą siły zewnętrzne wykonają przy przejściu uważaném:

$$8. \quad dU = \sum_{i=1}^{i=n} \left( X_i \frac{dx_i}{dt} + Y_i \frac{dy_i}{dt} + Z_i \frac{dz_i}{dt} \right) dt.$$

Tworząc teraz sumę  $dU + dU$ , i uwzględniając równania 1., 2., 3., otrzymamy

$$9. \quad dU + dU = \frac{1}{2} d \sum_{i=1}^{i=n} m_i v_i^2,$$

gdzie

$$10. \quad v_i^2 = \left( \frac{dx_i}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy_i}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz_i}{dt} \right)^2$$

jest kwadratem prędkości punktu  $m_i$ . Oznaczając przeto energią cynetyczną układu przez  $L$ , mamy z równania 9.

$$11. \quad dU = dL - dU.$$

Lecz ponieważ  $-dU$  jest zmianą energii potencjalnej układu, przeto  $dL - dU$  jest zmianą energii całkowitej, którą oznaczamy przez  $dE$ . Równanie 11. napiszemy wówczas pod kształtem

$$12. \quad dU = dE.$$

Ponieważ  $dU$ ,  $dL$ ,  $dE$  zależą w ostatniej instancji od jednej tylko zmiennej niezależnej  $t$  i od jej zmiany  $dt$ , przeto są to zawsze różniczki zupełne, zarówno dla zachowawczych, jak dla niezachowawczych układów (i tém różnią się od  $\delta U$ , od nieskończenie małych  $\delta U$ ,  $\delta L$ ,  $\delta E$ , które na wzór  $\delta U$  możemy utworzyć). Możemy więc dla każdego układu całkować równania 11. i 12. pomiędzy dowolnie odległymi chwilami  $t_0$  a  $t_1$ . Otrzymamy np. z równania 11. wynik, orzekający, że zmiana energii cynetycznej i potencjalnej układu pomiędzy chwilami  $t_0$  i  $t_1$  wyrównywa pracy zewnętrznej, wykonanej w układzie pomiędzy temiż chwilami.

W układzie niezachowawczym twierdzenie to stosuje się tylko do ruchu układu od  $t_0$  do  $t_1$ : *nie zaś* do ruchu układu od konfiguracji, jaką miał w chwili  $t_0$ , do konfiguracji, jaką miał w chwili  $t_1$ . Istotnie: energia potencjalna jest tu funkcją czasu; i współrzędne punktów są funkcjami czasu; lecz dla układu niezachowawczego energia potencjalna nie jest funkcją współrzędnych. W układzie zachowawczym, przeciwnie, energia potencjalna jest dla tego funkcją czasu, że jest pierwotnie funkcją współrzędnych, a współrzędne są funkcjami czasu. Gdybyśmy się więc byli ograniczyli do uważania układów zachowawczych, nie byłibyśmy mieli powodu do odróżniania zmian  $d$  od zmian  $\delta$ . Dla tych układów istnieje jednowartościowa funkcja konfiguracji układu  $U$ , jednowartościowa funkcja stanu układu  $E$ . Łączą się one za pomocą równania

$$13. \quad E = L + K - U,$$

w którym  $K$  oznacza stałą dodatkową, zależną od wyboru konfiguracji początkowej. Zatém  $K - U$  jest energią potencjalną układu. Funkcją  $U$  nazywamy *funkcją sił*.

Streszczamy artykuł niniejszy w następujących twierdzeniach.

*A. Praca, wykonywana przez siły zewnętrzne w układzie zachowawczym, którego stan się zmienia, zależy tylko od stanu początkowego*



*i końcowego i jest równa różnicy wartości w tych stanach całkowitej energii układu.*

Jeżeli na układ nie działają, lub w nim nie pracują, siły zewnętrzne, nazwiemy go (dynamicznie) *odosobnionym*.

*B. Zmiana, zachodząca w energii cyklicznej układu zachowawczego odosobnionego, którego konfiguracja się zmienia, zależy tylko od konfiguracji początkowej i końcowej i jest równa ujemnie wziętej różnicy wartości w tych konfiguracjach potencjalnej energii układu.*

Dla układu zachowawczego energia całkowita lub potencjalna stanowią zasadnicze cechy stanów lub konfiguracji, które układ może przybierać; dla układu niezachowawczego są to, przeciwnie, cechy przygodne. W badaniu abstrakcyjnym teoria energii ma więc istotną doniosłość tylko dla zachowawczych układów; lecz w badaniu fizycznym rola jej staje się pierwszorzędną wskutek tego, iż, jak uczy doświadczenie i jak niżej powiemy, w przyrodzie istnieją tylko zachowawcze układy.

Możemy więc ograniczyć z góry teorią energii do układów zachowawczych i włączyć odrazu zastrzeżenie o jednowartościowości energii potencjalnej, jako funkcji konfiguracji, i energii całkowitej, jako funkcji stanu układu, do określenia tych pojęć. Zmieniając w ten sposób znaczenie wyrazów, będziemy mogli wyrazić twierdzenia *A* i *B* pod formą, nieco zwięźlejszą, której nie potrzebujemy przytaczać. Będziemy mogli wysłowić je w sposób bardziej jednolity, mówiąc, że: *przez działania zewnętrzne energia całkowita układu zmienia się o wartość wykonanej w układzie pracy zewnętrznej; przez działania wewnętrzne zmienić się nie może.*

Lecz jeśli pewne siły zewnętrzne działają na układ uważany, muszą one być wywierane przez pewne ciała zewnętrzne. Jeśli więc i te ciała włączymy do układu, otrzymamy nowy układ, który zawsze jest odosobnionym. A zatem praca, którą nazywaliśmy poprzednio zewnętrzną, wejdzie teraz do zmiany energii potencjalnej nowego układu. Widzimy, że w tym rozumieniu zasada druga obejmuje wszystkie przypadki i że pierwszą możemy opuścić. Powiadaemy krótko:

Energia może zmieniać miejsce lub kształty, lecz nie może tworzyć się lub ginąć. *Energia jest niezniszczalna.*

Twierdzenia powyższe nazywamy (dynamiczną) zasadą zachowania energii.

52. *Siły centralne.*

Przytaczamy teraz przykład układu zachowawczego.

Układ składa się z dowolnej liczby punktów materalnych i środków stałych. Punkty wywierają na siebie wzajemnie siły, przypadające w kierunku łączących je prostych i zależne tylko od wzajemnych odległości pomiędzy nimi. Środki stałe wywierają na punkty materalne siły, przypadające w kierunku prostych, łączących je z punktami i zależne tylko od odległości punktów od środków. Siły podobne nazywamy *centralnemi*. Ciężenie powszechne, według prawa *Newtona*, jest siłą centralną.

Oznaczmy środki stałe przez  $C, C_1, \dots$ ; punkty materalne przez  $m, m_1, \dots$ . Niechaj będą  $X, Y, Z$  składowymi, wzdłuż trzech osi prostokątnych, siły, wywieranej przez dowolny środek  $C$  na dowolny punkt  $m$ . Niechaj będzie  $l$  odległością punktu  $m$  od środka  $C$ ;  $a, b, c$  niechaj oznaczają współrzędne środka;  $x, y, z$  — współrzędne punktu. Licząc kierunek prostej  $l$  od środka ku punktowi, mamy, jako wartości dostaw kątów, które prosta  $l$  tworzy z osiami współrzędnych,

$$1. \quad \frac{x-a}{l}; \frac{y-b}{l}; \frac{z-c}{l}.$$

Siłę, wywieraną na punkt  $m$  przez środek  $C$ , oznaczamy, zgodnie z założeniem, przez  $f(l)$ . Mamy jako wartości jej składowych:

$$2. \quad X = \frac{x-a}{l} f(l); \quad Y = \frac{y-b}{l} f(l); \quad Z = \frac{z-c}{l} f(l),$$

jeżeli, zamiast uciążliwych znaków podwójnych  $\pm$  i omówień, z nimi złączonych, postanowimy  $f(l)$  uważać za dodatnią w razie odpychania, za ujemną w razie przyciągania. Mamy więc dla działania środka  $C$  na punkt  $m$

$$3. \quad Xdx + Ydy + Zdz = \frac{f(l)}{l} [(x-a)dx + (y-b)dy + (z-c)dz].$$

Że jednak  $l^2 = (x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2$ , przeto

$$4. \quad (x-a)dx + (y-b)dy + (z-c)dz = ldl, \text{ więc}$$

$$5. \quad Xdx + Ydy + Zdz = f(l)dl = d\varphi(l),$$

jeżeli przez  $\varphi(l)$  oznaczymy nową funkcją, której pochodną  $d\varphi/dl$  jest funkcja  $f$ . Ta zatem część pracy elementarnej jest różniczką zupełną i podobnie są niemi pozostałe, i cała praca elementarna sił, wywieranych na punkty przez środki, jest różniczką sumy funkcji  $\varphi(l)$ ; sumy, złożonej z tylu wyrazów, ile jest kombinacji między środkiem a punktem.

Uważajmy dalej dowolną liczbę punktów  $m_1, m_2, m_3, \dots$ , wywierających na siebie wzajemnie siły centralne. Rozważmy znowu z początku wzajemne oddziaływanie pary punktów dowolnych, np.  $m_1$  i  $m_2$ . Niechaj będzie  $r_{12}$  ich odległością;  $x_1, y_1, z_1$ ;  $x_2, y_2, z_2$  niechaj będą współrzędnymi punktów  $m_1$  i  $m_2$ . Niechaj będą  $X_{12}, Y_{12}, Z_{12}$  składowymi siły, wywieranej przez punkt  $m_2$  na punkt  $m_1$ ; zaś  $X_{21}, Y_{21}, Z_{21}$  — składowymi siły, wywieranej przez punkt  $m_1$  na punkt  $m_2$ . Jeżeli i obecnie funkcją  $f(r_{12})$ , wyrażającą wartość siły, wywieranej pomiędzy punktami, będziemy uważali za dodatnią lub ujemną w razie odpychania lub przyciągania, wówczas

$$6. \quad X_{12} = \frac{x_1 - x_2}{r_{12}} f(r_{12}); \quad Y_{12} = \frac{y_1 - y_2}{r_{12}} f(r_{12}); \quad Z_{12} = \frac{z_1 - z_2}{r_{12}} f(r_{12}).$$

$$7. \quad X_{21} = \frac{x_2 - x_1}{r_{12}} f(r_{12}); \quad Y_{21} = \frac{y_2 - y_1}{r_{12}} f(r_{12}); \quad Z_{21} = \frac{z_2 - z_1}{r_{12}} f(r_{12}).$$

A zatem część pracy elementarnej, odpowiadająca działaniu pomiędzy temi punktami, będzie

$$8. \quad X_{12} dx_1 + X_{21} dx_2 + Y_{12} dy_1 + Y_{21} dy_2 + Z_{12} dz_1 + Z_{21} dz_2 = \\ = \frac{f(r_{12})}{r_{12}} ((x_1 - x_2)d(x_1 - x_2) + (y_1 - y_2)d(y_1 - y_2) + (z_1 - z_2)d(z_1 - z_2)).$$

Że jednak

$$9. \quad r_{12}^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2,$$

przeto nawias powyższy wynosi  $r_{12} dr_{12}$ , i powyższa część 8. pracy wynosi

$$10. \quad f(r_{12}) dr_{12} = d\psi(r_{12}),$$

gdzie  $\psi(r_{12})$  jest funkcją, której pochodną  $d\psi/dr$  jest funkcja  $f$ . Ta zatem część pracy elementarnej jest różniczką zupełną; podobnie są niemi pozostałe, odpowiadające działaniu pozostałych par punktów pomiędzy sobą; i cała praca elementarna sił wewnętrz-

nych pomiędzy punktami jest różniczką sumy funkcji  $\psi(r)$ ; sumy, złożonej z tylu wyrazów, ile jest kombinacji punktów po dwa.

Udowodniliśmy przeto, że układ uważany jest zachowawczy i znaleźliśmy jego funkcją sił. Jest nią suma tylu wyrazów  $\varphi(l)$ , ile jest kombinacji punktu i środka, i tylu wyrazów  $\psi(r)$ , ile kombinacji punktu i punktu; opatrujemy ją znakiem dodatnim w razie, gdy siły są odpychające, ujemnym — w razie, gdy są przyciągające.

Nie udowodniliśmy atoli, że tylko taki układ może być zachowawczym, w którym czynne są siły centralne. Jest rzeczą, przeciwnie, widoczną, że i przy innych siłach działających układ może być zachowawczym. Jeśli np. na punkt materialny działa środek stały siłą, której składowe wynoszą  $X + \Xi$ ,  $Y + H$ ,  $Z + Z$ ; gdzie  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  są składowymi pewnej siły centralnej, zaś  $\Xi$ ,  $H$ ,  $Z$  czynią zadosyć warunkowi

$$11. \quad \Xi dx + H dy + Z dz = 0,$$

wówczas układ jest zachowawczy, choć siła nie jest centralna: będąc mianowicie wypadkową siły centralnej i siły, zawsze prostopadłej do prędkości. Ruch punktu będzie wówczas ulegał zasadzie zachowania energii, lecz nie uczyni zadosyć zasadzie zachowania pól.

### 53. Niektóre kształty energii.

Energią układu podzieliliśmy na energią potencjalną i energią cynetyczną. Widzieliśmy, że kształt energii potencjalnej zależy od natury sił, działających w układzie. Kształt energii cynetycznej  $L$  układu  $n$  punktów jest z określenia, dopóki używamy współrzędnych prostokątnych, następujący:

$$1. \quad \sum_{i=1}^{i=n} m_i \left[ \left( \frac{dx_i}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy_i}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz_i}{dt} \right)^2 \right] = L$$

niezależnie od natury sił; lecz w różnych specjalnych przypadkach energia cynetyczna przybiera kształty specjalne.

Jeżeli punkt materialny  $m$  odbywa współcześnie dwa ruchy (t. j. jeżeli ruch jego rzeczywisty rozkładamy geometrycznie na dwa ruchy składowe), prędkość  $v$  ruchu rzeczywistego składa się, jak wia-

domo, z prędkości  $u_1$  i  $u_2$  ruchów składowych w sposób następujący:

$$2. \quad v^2 = u_1^2 + u_2^2 - 2u_1 u_2 \cos(u_1, u_2),$$

gdzie  $(u_1, u_2)$  oznacza kąt, utworzony przez kierunki  $u_1$  i  $u_2$ . Ztąd wynika, że energia cynetyczna ruchu rzeczywistego nie będzie wogóle równa sumie energii cynetycznych ruchów składowych; tylko w specjalnych wypadkach, np. gdy ruchy składowe odbywają się w kierunkach, stałe do siebie prostopadłych, otrzymamy energią cynetyczną ruchu wypadkowego przez dodanie do siebie energii ruchów składowych.

Gdy uważamy układ  $n$  punktów materialnych, możemy uznawać ruch każdego punktu za złożony z dwóch ruchów: z ruchu względnego, uważanego względem środka bezwładności całego układu i z ruchu środka bezwładności. Tak rozkładając ruch każdego punktu, odnajdziemy znowu własność energii cynetycznej rozpadania się na sumę dwóch energii częściowych, odpowiadających dwóm ruchom składowym. Istotnie, niechaj przedstawiają z kolei:  $x_i, y_i, z_i$ : współrzędne punktu  $m_i$  względem osi, wychodzących z dowolnego, stałego początku;  $x_c, y_c, z_c$ : współrzędne środka bezwładności układu względem tych samych osi;  $\xi_i, \eta_i, \zeta_i$ : współrzędne punktu  $m_i$  względem osi, równoległych do poprzednich, wychodzących ze środka bezwładności. Mamy wówczas  $x_i = x_c + \xi_i$ ,  $y_i = y_c + \eta_i$ ,  $z_i = z_c + \zeta_i$ . Tworząc ztąd wyraz 1. dla  $L$ , biorąc  $dx_c/dt, dy_c/dt, dz_c/dt$  przed sumy, jakie powstaną z iloczynów podwójnych, i uwzględniając własność środka bezwładności, według

$$\text{której } \sum_{i=1}^{i=n} m_i x_i = x_c \sum_{i=1}^{i=n} m_i, \text{ a zatem } \sum_{i=1}^{i=n} m_i \xi_i = 0, \sum_{i=1}^{i=n} m_i d\xi_i/dt = 0$$

$$\text{i podobnie } \sum_{i=1}^{i=n} m_i d\eta_i/dt = 0, \sum_{i=1}^{i=n} m_i d\zeta_i/dt = 0, \text{ znajdziemy}$$

$$3. \quad L = \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{dx_c}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy_c}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz_c}{dt} \right)^2 \right\} \sum_{i=1}^{i=n} m_i + \sum_{i=1}^{i=n} \frac{m_i}{2} \left[ \left( \frac{d\xi_i}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\eta_i}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\zeta_i}{dt} \right)^2 \right].$$

Oznaczmy teraz masę całkowitą układu przez  $M$ :

$$4. \quad M = \sum_{i=1}^{i=n} m_i;$$

prędkość ruchu środka bezwładności układu przez  $v_c$ :

$$5. \quad v_c^2 = \left(\frac{dx_c}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy_c}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz_c}{dt}\right)^2.$$

Poczyn  $\frac{1}{2}Mv_c^2$ , który znajduje się po stronie prawej równania 3., możemy nazwać energią cynetyczną ruchu środka bezwładności, lub krócej energią cynetyczną ruchu *postępowego*. Już kilkakrotnie poznawaliśmy przypadki, w których środek bezwładności zachowywał się tak, jak gdyby cała masa układu była w nim ześrodkowana. Drugi wyraz po stronie prawej równania 3. wyobraża energią cynetyczną ruchu względnego wszystkich punktów, odniesionego do środka bezwładności; nazywajmy ją energią (cynetyczną) ruchu *wewnętrznego*. Równanie 3. wypowiada przeto twierdzenie: że energia cynetyczna układu jest równa sumie energii cynetycznych ruchu postępowego i ruchu wewnętrznego. To (przez K ö n i g a podane) twierdzenie pozwala wyrazić w nowy sposób zasadę B z art. 51. Jeżeli siły zewnętrzne nie działają mianowicie na układ punktów materialnych,  $v_c$  a zatem i  $\frac{1}{2}Mv_c^2$  zachowują wartości stałe (art. 22.). W układzie przeto, nie poddanym działaniu sił zewnętrznych, nie tylko energia całkowita, suma energii cynetycznej całkowitej  $L$  i potencjalnej, zachowuje wartość stałą; również i suma energii cynetycznej ruchu wewnętrznego i energii potencjalnej, suma, którą nazwiemy *energiją wewnętrzną*, zachowuje wartość stałą. Wartość téj nowój stałej jest równa różnicy pomiędzy energiją całkowitą a energiją ruchu postępowego.

#### 54. Energia względna.

Ze względu na własności środka bezwładności rozłożyliśmy w artykule poprzedzającym energiją całkowitą na energiją wewnętrzną i energiją ruchu postępowego. Z innych punktów widzenia można odróżniać inne części składowe w energii całkowitej układu.

Dla przykładu uważajmy dwa punkty materialne  $m_1$  i  $m_2$ . Jeżeli przez  $\xi_1, \eta_1, \zeta_1$ ;  $\xi_2, \eta_2, \zeta_2$  oznaczymy współrzędne tych punktów, wzięte względem środka bezwładności, tedy  $d\xi_1/dt, d\eta_1/dt, d\zeta_1/dt$ ;  $d\xi_2/dt, d\eta_2/dt, d\zeta_2/dt$  będą składowymi prędkości punktów względem tegoż środka, a

$$1. \quad \frac{d\xi_1}{dt} - \frac{d\xi_2}{dt}, \quad \frac{d\eta_1}{dt} - \frac{d\eta_2}{dt}, \quad \frac{d\zeta_1}{dt} - \frac{d\zeta_2}{dt}$$

będą składowymi prędkości względnej jednego punktu względem drugiego. Oznaczając tę prędkość przez  $w$ , a kąty, jakie tworzy z osiami współrzędnych, przez  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , możemy powyższe różnice 1. napisać jako  $w \cos \alpha$ ,  $w \cos \beta$ ,  $w \cos \gamma$ . Że jednak

$$2. \quad m_1 d\dot{\xi}_1/dt + m_2 d\dot{\xi}_2/dt = 0,$$

przeto

$$3. \quad \frac{d\dot{\xi}_1}{dt} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} w \cos \alpha, \quad \frac{d\dot{\xi}_2}{dt} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} w \cos \alpha$$

a ztąd

$$4. \quad m_1 \left(\frac{d\dot{\xi}_1}{dt}\right)^2 + m_2 \left(\frac{d\dot{\xi}_2}{dt}\right)^2 = \frac{m_1 m_2^2 + m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} w^2 \cos^2 \alpha = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} w^2 \cos^2 \alpha$$

i podobnież

$$5. \quad m_1 \left(\frac{d\dot{\eta}_1}{dt}\right)^2 + m_2 \left(\frac{d\dot{\eta}_2}{dt}\right)^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} w^2 \cos^2 \beta;$$

$$6. \quad m_1 \left(\frac{d\dot{\zeta}_1}{dt}\right)^2 + m_2 \left(\frac{d\dot{\zeta}_2}{dt}\right)^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} w^2 \cos^2 \gamma;$$

a zatem energia cynetyczna ruchu wewnętrznego wynosi dla układu dwóch punktów :

$$7. \quad \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2}.$$

Jeżeli przez  $u_1$  i  $u_2$  oznaczymy prędkości punktów względem środka bezwładności, to  $\frac{1}{2}(m_1 u_1^2 + m_2 u_2^2)$  równa się zatem wyrazowi 7. Każdą z energii  $\frac{1}{2} m_1 u_1^2$  i  $\frac{1}{2} m_2 u_2^2$  możemy rozłożyć, jak w art. 34., na energią ruchu obrotowego promieni  $r_1$  i  $r_2$  (łączących  $m_1$  i  $m_2$  ze środkiem) i na energią ruchu wahadłowego wzdłuż tych promieni. Mamy bowiem :

$$8. \quad \frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_1 \left(\frac{dr_1}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2} m_1 r_1^2 \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2;$$

$$9. \quad \frac{1}{2} m_2 u_2^2 = \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{dr_2}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2} m_2 r_2^2 \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2.$$

Prędkość kątowna  $d\theta/dt$  promieni jest jednakowa w obu równaniach, albowiem oba promienie stanowią wciąż jedną prostą. Zważywszy teraz, że  $r_1 = m_2 r / (m_1 + m_2)$ , zaś  $r_2 = m_1 r / (m_1 + m_2)$ , gdzie  $r = r_1 + r_2$  jest odległością punktów, otrzymamy :

$$10. \quad m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 ;$$

$$11. \quad m_1 \left( \frac{dr_1}{dt} \right)^2 + m_2 \left( \frac{dr_2}{dt} \right)^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 ,$$

tak iż energią 7. można rozłożyć na energią cynetyczną ruchu względnego i ruchu obrotowego w sposób następujący :

$$12. \quad \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} = \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{r^2}{2} \left( \frac{d\theta}{dt} \right)^2 ,$$

lub jeszcze, biorąc pod uwagę zasadę zachowania pól,

$$13. \quad \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} = \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{A}{r^2} ,$$

gdzie  $A$  jest stałą. [Por. Wł. Gosiewskiego *Przyczynę do teorii sił żywych*; *Pam. Tow. Nauk Ścisłych w Paryżu*; III, 1873.]

Zasadę zachowania energii możemy teraz napisać pod postacią

$$14. \quad \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 + P + \frac{A}{r^2} = E ,$$

gdzie  $P$  jest potencjalną,  $E$  — całkowitą energią. Wilhelm Weber (*Pogg. Ann.*, CLVI; *Wied. Ann.*, IV) nazywa pierwszy wyraz po stronie lewej *względną energią cynetyczną*; sumę zaś  $P + (A/r^2)$  nazywa *energiją wzajemnego działania* dwóch punktów. Oznaczmy pierwszą przez  $L$ , drugą przez  $P$ ; mamy :

$$15. \quad P = E - L = E \left( 1 - \frac{L}{E} \right) = E \left[ 1 - \frac{1}{c^2} \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 \right] ,$$

gdzie  $c$  jest prędkością taką, iż

$$16. \quad \frac{m_1 m_2 c^2}{2(m_1 + m_2)} = E .$$

Wzór 15. ma pewne ważne zastosowania elektrodynamiczne.

### 55. Zasada zachowania energii w niektórych prostych przykładach.

Rozważaliśmy dotychczas samo pojęcie energii; odtąd poczniemy posługiwać się niém, jako narzędziem badania, dzięki czemu bliżej poznamy jego właściwości.



Punkt materyalny  $m$  spada w próżni, bez prędkości początkowej, pod działaniem stałej siły ciężkości  $mg$ . Rozważaliśmy to zjawisko w art. 21.; utrzymujemy wszystkie założenia i oznaczenia, które tam przyjęto. Siła  $mg$  ma oczywiście funkcją sił  $mgz$ ; albowiem praca elementarna  $Xdx + Ydy + Zdz$  sprowadza się dla niej do  $mgdz$ . Zasada zachowania energii stosuje się i daje, jeżeli stan punktu w chwili  $t = 0$  weźmiemy za stan początkowy,

$$1. \quad \frac{1}{2} m (v^2 - v_0^2) = mg (z - z_0),$$

lub jeszcze, skoro  $v_0 = 0$ , zaś  $z - z_0$  oznaczamy przez  $s$ ,

$$2. \quad v^2 = 2gs,$$

jak w artykule 21.

Punkt materyalny  $m$ , zawieszony na nici idealnej, która jest uciepiona w punkcie nieruchomym, waha się w próżni pod działaniem stałej siły ciężkości. Rozważaliśmy to zjawisko w art. 23.; obecnie utrzymujemy wszystkie oznaczenia i założenia, które tam przyjęto. Utwórzmy pracę elementarną  $dW$  siły pracującej. Siła ta wynosi  $mg$  i działa pod kątem  $\frac{1}{2}\pi - \theta$  do kierunku ruchu; element drogi przebieganey wynosi  $l d\theta$ . (Stosujemy znaki górne do pierwszego okresu ruchu, dolne — do drugiego.) A zatem

$$3. \quad dW = -mgl \sin \theta d\theta,$$

t. j. funkcją sił w tym przypadku jest  $mgl \cos \theta$ . Zasada zachowania energii stosuje się i daje związek następujący, w którym obrano za stan początkowy stan wahadła w miejscu  $A$ , gdy rozpoczynało się wahanie,

$$4. \quad \frac{1}{2} m (v^2 - v_0^2) = mgl (\cos \theta - \cos \theta_0);$$

lub jeszcze, skoro  $v_0 = 0$ , zaś  $v^2 = l^2 (d\theta/dt)^2$ ,

$$5. \quad \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 = \frac{2g (\cos \theta - \cos \theta_0)}{l},$$

jak w art. 23. Energia potencjalna ma kształt ogólny  $K - mgl \cos \theta$ , gdzie  $K$  jest stałą. Widzimy, że w miejscach największego odchylenia ( $OA$ ,  $OA'$ ) energia potencjalna jest największością, a energia cynetyczna najmniejszością, mianowicie zerem. W miejscu  $OH$  równowagi jest odwrotnie.

Punkt masy  $m$  krąży dookoła środka stałego o masie  $M$ , pod wpływem siły przyciągającej  $kMm/r^2$ , skierowanej od  $m$  ku  $M$  wzdłuż promienia wodzącego  $r$ ;  $k$  jest stałym współczynnikiem. Do tego przypadku sprowadziliśmy w art. 36. zagadnienie o ruchu względnym dwóch punktów, przyciągających się według prawa Newtona; możemy więc ograniczyć się teraz do tego prostego przypadku, który roztrząsaliśmy szczegółowo w artykułach 34. i 35. W art. 34. znaleźliśmy równanie (19.), które wyraża zasadę zachowania energii. Funkcja  $V$  ówczesna jest przez  $m$  podzieloną funkcją sił; skoro  $-dV = R dr$  w oznaczeniach art. 34., zaś  $mR$  wyraża przyciąganie środka, przeto należałoby założyć  $mR = -f(r)$  i  $\varphi(r) = mV$  według znakowania art. 52. Dla przyciągania Newtonowskiego funkcja sił wynosi więc  $kMm/r$  (wielkość, z którą mieliśmy w rozdziale III-im często do czynienia), tak iż zasada zachowania energii przybiera postać

$$6. \quad \frac{1}{2} m v^2 - \frac{k M m}{r} = C,$$

gdzie  $v$  jest prędkością punktu, zaś  $C$  — stałą, równą  $mE$  lub  $-kMm/2a$  z art. 34. Jeśli  $P$  jest energią potencjalną, mieć będziemy

$$7. \quad dP = -m dV = \frac{k M m}{r^2} dr ;$$

$$8. \quad P = k M m \left[ \frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right],$$

w założeniu, że w konfiguracji początkowej układu  $Mm$  promień wodzący wynosił  $r_0$ . Energia całkowita, którą oznaczymy przez  $E$ , wyniesie

$$9. \quad E = \frac{1}{2} m v^2 + k M m \left[ \frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right],$$

a zatem  $E_0 = \frac{1}{2} m v_0^2$ . Energia  $E$  może się różnić tylko o stałą od  $C$  w równaniu 6. Ponieważ jest ona wielkością stałą, dopóki na układ  $Mm$  siły zewnętrzne nie działają, przeto energia kinetyczna punktu może rosnąć tylko na koszt potencjalnej, maleć tylko na jej korzyść. Tak np. w perihelium (lub w *pericentrum*, jeśli mowa o zadaniu abstrakcyjnym) energia kinetyczna jest największością, potencjalna — najmniejszością; w afhelium jest przeciwnie.

Praca  $W$ , którą siły zewnętrzne powinny wykonać, ażeby, poczynając od stanu początkowego ( $r_0$ ) doprowadzić punkt do stanu uważanego, wynosi

$$10. \quad W = E - E_0 = \frac{1}{2} m (v^2 - v_0^2) + k M m \left[ \frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right].$$

Przypuśćmy, że stan uważany odpowiada pewnej chwili w ruchu eliptycznym lub hyperbolicznym. Lecz, prócz niego, uważajmy jeszcze inny stan, który niechaj odpowiada pewnej chwili w ruchu parabolicznym; niechaj wówczas prędkość i promień wodzący wynoszą  $v_1$  i  $r_1$ ; praca  $W_1$  niechaj będzie potrzebna, ażeby stan ten wywołać, wychodząc ze stanu początkowego. Wówczas

$$11. \quad W_1 = -\frac{1}{2} m v_0^2 + \frac{k M m}{r_0},$$

gdyż  $\frac{1}{2} m v_1^2 = k M m / r_1$ , jak wiadomo z art. 35. Tworząc różnicę  $W_1 - W$ , czyli pracę zewnętrzną, potrzebną do zamiany ruchu danego na paraboliczny, znajdziemy

$$12. \quad W_1 - W = -\frac{1}{2} m v^2 + \frac{k M m}{r},$$

a zatem stała  $C$  w równaniu 6. przedstawia wziętą ze znakiem ujemnym pracę zewnętrzną, potrzebną do zamiany ruchu danego na paraboliczny. Jeżeli ruch dany jest eliptyczny,  $C$  jest ujemna, praca  $W_1 - W$  jest dodatnia; jeżeli ruch dany jest hyperboliczny,  $C$  jest dodatnia, praca  $W_1 - W$  jest ujemna.

Póki zatem nie działają siły zewnętrzne, ruch, jeśli jest eliptycznym, odbywa się po stałej orbicie; energia jest zachowana, pól wielka, czas obiegu, zachowują stałe wartości. Siła wewnętrzna pracuje dodatnio i ujemnie nad kolejnym zbliżaniem i oddalaniem punktu  $m$  od środka  $M$ ; lecz po każdym obiegu ilość wykonanej pracy ujemnej równoważy się ściśle z ilością wykonanej pracy dodatniej. Gdy zaczynają działać siły zewnętrzne, energia i wymienione elementy orbity ulegają zmianie. Dodając punktowi coraz więcej energii, możemy zamienić ruch eliptyczny na paraboliczny lub hyperboliczny; odejmując punktowi energii, możemy zamienić ruch jego hyperboliczny na paraboliczny lub eliptyczny. Zmiana elementów  $\alpha$ ,  $E$ ,  $T$ , wogóle elementów eliptycznych pierwszej kategorii (art. 35.), wymaga pracy zewnętrznej; zmiana mimośrodru,

półosi małej, parametru, wogóle elementów drugiej kategorii, o ile nie wynika ze zmiany elementów pierwszej, nie wymaga pracy zewnętrznej. Tak np. praca zewnętrzna nie jest potrzebna do zamiany orbity kołowej na eliptyczną, której półoś wielka równa się promieniowi kołowej; zkąd jednak nie wynika, ażeby zamiana ta mogła odbyć się bez działania siły zewnętrznej.

[Spostrzegamy w przykładach powyższych, że zasada zachowania energii prowadzi do poznania praw zjawisk, podobnie jak zwykle równania ruchu; jakkolwiek, jak już widzimy w trzecim przykładzie, nie wystarcza sama przez się do zupełnego rozwiązania niektórych zagadnień. Gdy znaczenie zasady energii wzrosło wskutek pewnych odkryć, o których dalej powiemy, pojawiły się usiłowania, dążące do obrania téj zasady, uzupełnionej przecież dalszemi założeniami, za podstawową zasadę Dynamiki, zamiast praw ruchu Newtona. (Por. P l a n c k, *Das Princip der Erhaltung der Energie*, 1887.) Tym sposobem usiłowano uczynić Dynamikę prostą gałęzią Energetyki. Należy jednak wyznać, że wyniki tych usiowań sprowadzają się do całkiem zewnętrznych przekształceń w wysłowieniu rozumowań i twierdzeń Dynamiki; a pod względem téj właśnie formy zewnętrznej nie mogą mierzyć się dotychczas z tradycją dwuwiekową, z wyrobieniem drobiazgowém, ze zrozumiałością naoczną, namacalną Newtonowskiego układu pojęć, zasad i określeń.]

### 56. Uogólnienie pojęcia energii.

Abstrakcyjną teorią energii, wyłożoną w powyższych artykułach, stosujemy do zjawisk przyrody na zasadzie twierdzenia, że tylko zachowawcze układy istnieją rzeczywiście. H e l m h o l t z, który przyczynił się znacznie do rozpowszechnienia tego poglądu, posunął się dalej jeszcze (*Ueber die Erhaltung der Kraft*, 1847), wygłaszając hipotezę, że tylko centralne siły są czynne w przyrodzie. W téj hipotezie twierdzenie nasze o zachowawczym charakterze wszystkich rzeczywistych układów byłoby prostém następstwem zasad Dynamiki. Posługujemy się wprawdzie niekiedy pojęciem sił niecentralnych (np. zależnych, co do wartości i kierunku, od wartości i kierunku prędkości punktów, do których są przyłożone); lecz, według hipotezy H e l m h o l t z a, są to fikcye, które wprowadzamy do rachunków tymczasowo i poniekąd empirycznie, nie znając istotnego

mechanizmu zjawisk, w których przypuszczamy ich działanie. Według innego poglądu, przeciwnie, celem badania jest analiza zjawisk, oparta bezpośrednio na ogólnych wynikach doświadczenia i możliwie wolna od hipotez. Zwolennicy tego poglądu uważają pojęcie sił niecentralnych w Dynamice za równie uprawnione, jak pojęcie sił centralnych. Nie będziemy tu wchodzić w rozbiór tych zagadnień, albowiem, jakkolwiek prawdopodobną byłaby hipoteza Helmholtza, ogólnych twierdzeń nauki nie możemy opierać na hipotezach, lecz na wynikach doświadczenia musimy je zasadzać.

Przyrząd, za pomocą którego moglibyśmy dowolną ilość pracy wytwarzać z niczego, nazwano *perpetuum mobile*. [W czasach, gdy nazwa ta powstała, nie rozumiano jeszcze stosunku, zachodzącego pomiędzy zjawiskiem ruchu a wykonywaniem pracy: niestosowność więc nazwy nie powinna nas dziwić.] Układ niezachowawczy mógłby stanowić *perpetuum mobile*. Przypuśćmy np., że w układzie niezachowawczym odosobnionym siły wewnętrzne pochłaniają ilość pracy  $W_1$ , gdy przechodzimy z pewnego stanu I do innego II, np. po drodze  $A$ ; zaś wytwarzają inną ilość pracy  $W_2$ , gdy powracamy ze stanu II do stanu I po innej drodze, np.  $B$ . Prowadźmy wówczas układ po drodze  $A$  ze stanu I do II, i po drodze  $B$  ze stanu II do I. Przy każdym obiegu podobnym powracamy do stanu początkowego: a zatém w samym układzie nie wywołujemy żadnych zmian trwałych, pozostających. Nie wywołujemy ich również na zewnątrz, ponieważ układ jest odosobniony. A jednak w każdym obiegu wytwarzamy pracę  $W_2 - W_1$ , jeśli  $W_2 > W_1$ ; lub niszczyliśmy pracę  $W_1 - W_2$ , jeśli  $W_1 > W_2$ . Powtarzając te obiegi bez końca, możemy energią tworzyć bez końca, nie opłacając jej żadną stratą, lub niszczyć ją bez końca, nie otrzymując żadnego za nią równoważnika. W układzie zachowawczym, przeciwnie, prace  $W_1$  i  $W_2$  muszą być równe sobie, przy wszelkich drogach przejścia; z układu zachowawczego nie można utworzyć *perpetuum mobile*.

Otóż *perpetuum mobile* jest niemożliwe: mamy na to dziwnie zupełny dowód empiryczny (o ile można cokolwiekbądź udowodnić empirycznie) w licznych i próżnych wysiłkach zbudowania przyrządu, któryby wytwarzał pracę z niczego. Już Kepler, Stevinus, La-Hire i inni uczeni twierdzili, że zbudować przyrządu takiego nie można; lecz napróżno ostrzegali oni współczesnych przed bezowocnymi próbami. Mechanicy XVII-go i XVIII-go stu-

lecia trawili lata pracy nad rozwiązaniem zadania, które za trudne tylko uważali; a nawet w r. 1715. sądzono przez chwilę, na wiare komisji urzędowej, złożonej z powag nauki niemieckiej, że wynalazek powiódł się szczęśliwie niejakiemu Orffyreusowi. Smutna to karta w historii nauki: prosta mrzonka zaprzętała bezpłodnie wiele zdolnych umysłów przez przeciąg stuleci. Lecz niezupełnie bezpłodnie: po tylu niepowodzeniach zrozumiał duch ludzki, że walczył przeciwko prawu przyrody; taką drogą, błędów pełną, doszedł do prawdy, lub do tego, co dzisiaj za prawdę uważa.

Lecz, jeśli wytwarzać energii z niczego nie możemy, czy nie widzimy, iż ginie ona ciągle w przyrodzie? Gdy rozgrzewamy drzewo tarcie, lub metal szeregiem uderzeń, ruch ginie, energia cynetyczna znika. Według ogólnej naszej teorii przechodzi ona w energią potencjalną. Lecz jestże to zwykła energia potencjalna, zależna od konfiguracji układu? czyż możemy uzyskać z niej odwrotnie pierwotną energią cynetyczną? Wszelki ruch w przyrodzie natrafia na opór, lub wytwarza tarcia, i, prędko lub powoli, ustaje i znika. Ciała nasze nie spadają, wahadła nie kołyszą się, planety nie krążą, w próżni zupełnej; w cóż przeobraża się energia ruchu, którą tracą one stopniowo? Newton sądził, a wraz z nim większość uczonych aż do połowy naszego stulecia, że energia ginie w podobnych przypadkach; zasada energii była dla nich tylko „zasadą sił „żywych“, prawem czystej, abstrakcyjnej Dynamiki. Lecz w połowie naszego stulecia Mayer, Joule, Helmholtz i inni dokonali, jak wyrzekł Sir William Thomson, „największej reformy, „której doznała fizyka od czasów Newtona“. Dowiedli, że trudność pozorna, która powstrzymała naukę Newtona od uogólnienia zasady energii, ztąd właśnie wynikła, iż zasada owa stosuje się nie tylko do zjawisk ruchu, lecz i do zjawisk cieplnych, do wszelkich innych zjawisk fizycznych. A zatem, jak w Mechanice Niebieskiej, pozorna zawilość zjawisk była objawem działania najszerszego i najprostszego prawa.

Tym sposobem poznano ogólne *prawo zachowania energii*, które, jak powiada Maxwell, „jest jedynym twierdzeniem, zgodnym „z faktami nie tylko w fizycznych naukach, lecz we wszystkich“. [*Matter and Motion* (przekład polski, 1879), LXXIII.] Tym sposobem również powstał systemat fizyki teoretycznej, ogólniejszy od Dynamiki, Energetyka.

57. *Rozwój pojęcia energii.*

Od dawnych czasów aż do najnowszych używano wyrazu „siła“ w różnych, sprzecznych ze sobą znaczeniach. Naprózno próbował Galileusz, w zaraniu nauki, ustanowić różnicę pomiędzy dwoma zasadniczymi pojęciami *siły* i *pracy*. Newton stworzył wprawdzie ściśle pojęcie siły, oparte na pojęciach masy i przyspieszenia; i do tego pojęcia stosujemy dziś wyłącznie nazwę siły. Lecz dopiero w naszym stuleciu zapanował wpływ Newtona; przez wiek XVIII toczyła się pamiętna rozprawa „o miarę siły“, której nie zażegnały jasne zasady Newtona.

Przypuścmy, że na punkt  $m$ , który w chwili początkowej był w spoczynku, działała przez czas  $t$  siła stała, co do wartości i kierunku,  $F$ . Jeżeli  $s$  jest drogą przebytą, a  $v$  prędkością punktu w chwili  $t$ , mamy, jak wiadomo,  $mv = Ft$ ,  $mv^2 = 2Fs$ ; droga przypada w kierunku działania siły. Opierając się na wiedzy, którą dziś streszczamy w pierwszym równaniu  $mv = Ft$ , Kartezjusz rozumował, iż siła podwójna wytwarza w tym samym czasie prędkość podwójną, a zatem iloczyn  $mv$  jest miarą „siły ciała, będącego „w ruchu“. Mersenne starał się wnioskowanie to sprawdzić doświadczalnie, gdy Huyghens, a jeszcze dobitniej Leibnitz, oświadczyli (w r. 1686.), że ono zupełnie jest błędne. Ciało, które spadło z wysokości 4, mówił Leibnitz, ma prędkość dwa razy większą (według wzoru  $v^2 = 2gs$ ), niż ciało, które spadło z wysokości 1; że jednak też sama „siła“ jest potrzebna, by podnieść, czy masę 1 o wysokość 4, czy masę 4 o wysokość 1, przeto nie  $mv$ , lecz  $mv^2$  mierzy „siłę ciała, będącego w ruchu“. A zatem Kartezjusz mówił o wielkości  $Ft$  (zwaną niekiedy impulsem siły), Leibnitz o  $Fs$ , t. j. o pracy siły; spór polegał na nieporozumieniu. A prowadzony był długo, z wielką zaciętością i nie ustał po śmierci obu mistrzów. Denis Papin, słynny wynalazca; Pemberton, uczeń i pomocnik Newtona i liczni inni uczeni, wystąpili przeciwko Leibnitzowi; Jan i Daniel Bernoulli'owie, z całym szeregiem mniej znanych, przyjęli jego stronę. Za pomocą doświadczeń, za pomocą rozumowań dziwnych, usiłowano rozwikłać sprzeczności. Czytając te rozprawy, dawno przebrzmiały, nie dziwimy się, że spór o wyrazy mógł trwać przez lata:

takie w nich pomieszanie pojęć, że musimy odwoływać się co chwila do naszej wiedzy współczesnej, musimy tłumaczyć wszystko na mowę współczesną, ażeby nie stracić wątków w tłumaczeniu faktów. „Łatwiej jest prawdę z błędu wyprowadzić, niż ją w chaosie rozpoznać“, jak wyrzekł Lord Bacon.

Sporom położył kres D'Alembert, wykazawszy, że ich przedmiot nie jest określony. Atoli wyrazu *siła* używano i nadal, podobnie jak Leibnitz, w znaczeniu pracy lub energii; a nawet jeden z terminów, ztąd powstałych, mianowicie „*siła żywa*“ (Vis Viva Leibniza), przyjęto powszechnie dla iloczynu  $mv^2$ . Coriolis przeznaczył *połowię* tego iloczynu miano siły żywej; Bélanger też połowę chciał *potęgą żywą* nazywać; dopiero w ostatnich czasach, gdy poznano zasadę zachowania energii, Macquorn Rankine nadal iloczynowi  $\frac{1}{2}mv^2$  nazwę energii rzeczywistej (*actual energy*), a Sir W. Thomson, który ją przedtém dynamiczną nazywał, zaproponował wreszcie oznaczenie *energii cynetycznej* (*kinetic energy*), które prawie ogólnie przyjęte zostało.

Teraz jest rzeczą zrozumiałą, dla czego zasadę zachowania energii, ograniczoną do zjawisk ruchu, nazywano *zasadą sił żywych*, jak powiedzieliśmy w artykule poprzednim. To twierdzenie, którego Huyghens odkrył przypadki szczególne, które Euler i Jan Bernoulli, lecz szczególnie Daniel Bernoulli podnieśli do wysokości zasady Dynamiki, poznaliśmy w rozdziale niniejszym; zmieniając tylko nieznacznie kształt jego zewnętrzny. Twierdzenie sił żywych stanowi, że różnica pomiędzy siłą żywą układu odosobnionego a funkcją sił jest stała; my powiedzieliśmy, za Helmholtzem [*Ueber die Erhaltung der Kraft; Wiss. Abhandlungen*, I, p. 21.], że suma energii jego cynetycznej i potencjalnej jest stała. Wobec określeń naszych, różnica tych dwóch wyślowień jest, biorąc dosłownie, żadna; lecz staje się ona niezmierną, gdy zważymy, że nie wiemy nic o siłach, a zatem nic o funkcji sił, w badaniu całych szeregów zjawisk, a energią w nich znamy i zmiany jój możemy mierzyć.

Pojęcie energii zespolone jest, jak wiemy, blisko z pojęciem pracy; jedno i drugie dojrzewały bardzo powoli. Euler mówi o „*wysiłku siły*“ (*effort*), Jan Bernoulli o „*zdolności do działania*“ (*facultas agendi*) lub nawet wprost o energii (w liście do Varignona). Daniel Bernoulli posługuje się często w swych pracach



pojęciem energii potencjalnej, którą od cynetycznej starannie odróżnia. Tomasz Young używa miana energii przeważnie dla oznaczania energii cynetycznej. Z innego punktu widzenia, zastosowania do teorii maszyn mając na widoku, Poncelet przyjmuje szczęśliwą propozycją Coriolisa, wprowadza pojęcie i nazwę pracy i licznymi zastosowaniami nadaje im ostateczne prawo obywatelstwa. W pracach, których doniosłość będzie zrozumiałą z następującego rozdziału, Joule ma jasne pojęcie energii przed sobą: nazywa ją „potęgą mechaniczną“ (*mechanical power*). Mayer i Helmholtz (por. art. 62.) nazywali energią, idąc za Leibnizem, „siłą“. Wreszcie w r. 1851. podaje Sir W. Thomson ogólne określenie energii [w rozprawie, czytanej w Grudniu 1851. przed Towarzystwem Królewskim w Edynburgu (*Math. and physical Papers*, I, 222.)].

Pojęcie energii potencjalnej musiano wprowadzać od czasu, gdy zasada sił żywych stopniowo w zasadę zachowania energii zaczęła się przeradzać. Helmholtz nazywał ją „sumą sił napiętych“ (*Summe der Spannkräfte*), Sir W. Thomson — energią statyczną, lecz najszcześniejszą była nazwa *energii potencjalnej*, pomyślana przez Rankine'a, i ta ostatecznie weszła w użycie, choć ją Clausius przez wyraz „Ergal“ zastąpić usiłował. Przymiotnik „potencjalna“ nie tylko maluje dobrze charakter energii potencjalnej, lecz nadto przypomina związek téj energii z funkcją sił; albowiem zamiast wyrażenia funkcyja sił (użytego przez Sir W. Rowana Hamiltona) mówią niekiedy „funkcyja potencjalna“ (za Greenem), lub „potencyał“ (za Gaussem). Atoli ta ostatnia nazwa częściej bywa używana w znaczeniu specjalniejszym, które poznajemy w teorii zjawisk elektrycznych.

## ROZDZIAŁ V.

### ZASADY TERMODYNAMIKI.

#### 58. *Ciepło. Temperatura.*

Doznajemy codziennie wrażeń osobliwego rodzaju, które nazywamy potocznie wrażeniami „ciepła“ i „zimna“, a które nauka łączy pod nazwą cieplnych. Współcześnie z cieplnymi doznajemy wprawdzie zwykle i wrażeń dynamicznych: ciśnienia, ciągnienia, oporu, uderzenia i t. p., lecz wrażenia cieplne są zupełnie różne od dynamicznych i mogą dowolnie kojarzyć się z niemi. Z wrażeń naszych cieplnych wnosimy o zachodzeniu *zjawisk* cieplnych, które następnie przypuszczamy i tam, gdzie bezpośrednich wrażeń cieplnych nie odbieramy.

Jedno i toż samo ciało, np. zwykle powietrze, wydaje się ciepłym lub zimnym dla ręki, którą trzymaliśmy uprzednio np. w wodzie z lodem zmieszanej, lub w wodzie ogrzanej. Ciała wydają się więc ciepłymi dla ręki lub zimnymi, w miarę tego, czy są od niej bardziej, czy mniej ciepłe. Ztąd wynika, że pojęcie „zimna“ jest zbyteczne.

Skoro ciała mogą być bardziej i mniej ciepłe, może więc istnieć *miara* ich stanu cieplnego; miarę tę nazywamy *temperaturą*. Wystawiamy sobie, że w każdej parze dwóch ciał, niejednakowo ciepłych, jedno ma wyższą, drugie — niższą temperaturę.

Gdy dwa ciała o temperaturach różnych wprowadzamy w bezpośrednie lub pośrednie zetknięcie, spostrzegamy, że z biegiem czasu cieplejsze staje się mniej ciepłym, niż początkowo, zimniejsze — bar-

dziej ciepłem. Zjawisko to nazywamy udzielaniem się lub przechodzeniem *ciepła* z ciała cieplejszego do zimniejszego. Powiadamy, że ciepło przechodzi z ciał, które mają wyższą temperaturę, do ciał, które mają niższą; że ciepło nie przechodzi pomiędzy ciałami, gdy mają temperatury, jednakowo wysokie. [Pojęcie ciepła musimy tu pozostawić nieco nieokreślonym. Wprowadzamy je, jak widzimy dotychczas, z początku dla tego, że zdajemy się łatwiej pojmować zmiany w stanie cieplnym ciał, gdy wystawiamy je sobie, jako przechodzenie z jednych ciał do innych *czegoś*, co nazywamy ciepłem. Gdy poznamy zjawiska cieplne gruntowniej, nadamy pojęciom naszym ściślejsze określenia.]

### 59. Zasady termometry.

Na mocy określeń, które przyjęliśmy w artykule poprzednim, możemy utworzyć tylko pojęcie *różnicy temperatur* dla każdej pary dwóch ciał *A* i *B*. Jeżeli ciała nie udzielają sobie ciepła, powiadamy, że różnica ich temperatur jest żadna; w przeciwnym razie powiadamy, że różnica ta zachodzi a znak jój wskazuje kierunek udzielania się ciepła.

Lecz doświadczenie okazuje, że dwa ciała *A* i *B* nie udzielają sobie ciepła wzajemnie, lub, jak będziemy mówili, znajdują się w równowadze cieplnej, jeżeli każde z nich z osobna może być w równowadze cieplnej z trzecim ciałem *C*. Każde ciało ma zatem jedną tylko, określoną temperaturę w określonych warunkach i okazuje ją względem wszystkich innych ciał zarówno. Ztąd wynika, że wolno mówić nie tylko o różnicy temperatury pomiędzy dwoma ciałami, *A* i *B*, lecz również o temperaturze ciała *A* i ciała *B*, jako o wielkościach określonych w określonych warunkach.

*Termoskopem* nazywamy każdy przyrząd, który pozwala przekonać się, czy temperatury dwóch ciał są jednakowe, czy rozmaite. Z punktu widzenia termoskopii badamy więc tylko jakościowo różnice w temperaturach ciał. *Temperaturą termoskopową* będziemy nazywali cechę stanu ciała, wskazującą, że ciało jest równie ciepłe, jak pewne ciało, obrane za podstawę porównania; lub jest cieplejsze od jednego ciała podstawowego, zimniejsze od innego. *Termometrią* nazywamy mierzenie poprzedniej cechy stanu ciała na

pewniej skali; *temperaturą termometryczną* będziemy nazywali miarę temperatury termoskopowej.

Prawie wszystkie własności ciał ulegają zmianie przy zmianie temperatury. Kształt ciała, własności jego sprężyste, objętość, ciśnienie, skład wewnętrzny, stan skupienia, własności termoelektryczne, opór galwaniczny, mogą zmieniać się wraz z temperaturą. (Masa ciała nie zależy od temperatury.) Możemy więc obrać za zasadę termometry mierzenie temperatury za pomocą zmian we własnościach fizycznych, które od niej zależą.

Możemy np. uczynić temperaturę termometryczną zależną od objętości ciała. Prawie wszystkie ciała rozszerzają się, gdy temperatura ich się podnosi bez zmiany w innych warunkach, od których objętość ciała zależy. Oznaczmy objętość przez  $v$ , temperaturę termometryczną przez  $t$ . Skala Galileusza polega na założeniu

$$1. \quad dt = c dv,$$

gdzie  $c$  jest stałą. W równaniu tém wymiary stałej  $c$  nie są nam znane; zależą one od wymiarów temperatury, a w kwestyą tych wymiarów jeszcze nie możemy wchodzić. Załóżmy więc

$$2. \quad c = a/v_0,$$

gdzie  $v_0$  jest pewną oznaczoną objętością, odpowiadającą temperaturze  $t_0$ , zaś  $a$  — nową stałą, której wymiary są zgodne z wymiarami temperatury. Mamy

$$3. \quad dt = \frac{a}{v_0} dv;$$

$$4. \quad t - t_0 = \frac{a}{v_0}(v - v_0).$$

Jeżeli możemy ustalić termoskopowo dwie temperatury  $t_1$  i  $t_0$ , którym odpowiadają objętości  $v_1$  i  $v_0$ , będziemy mogli znaleźć  $a$ :

$$5. \quad a = \frac{v_0}{v_1 - v_0}(t_1 - t_0)$$

i ze znaniej dowolnej objętości ciała  $v$  znajdziemy jego temperaturę  $t$ :

$$6. \quad t = t_0 + \frac{v - v_0}{v_1 - v_0}(t_1 - t_0).$$

Upraszczamy skalę Galileusza, jeśli uznajemy temperaturę za czystą liczbę; założymy wówczas  $t_1 = 1$ ,  $t_0 = 0$ , tak iż

$$7. \quad v = v_0(1 + \alpha t);$$

$$8. \quad t = \frac{v - v_0}{\alpha v_0}; \text{ gdzie}$$

$$9. \quad \alpha = \frac{1}{a} = \frac{v_1 - v_0}{v_0}.$$

Ponieważ objętość  $v$  może wogóle zmieniać się od zera do nieskończoności, przeto temperatura termometryczna Galileusza ma  $-a$  za dolną,  $+\infty$  za górną granicę. Dalton doradzał wprowadzenie innej skali: zmiany temperatury miały być według niej proporcjonalne nie do bezwzględnych (por. równ. 1.), lecz do zmian objętości względnych, porównanych mianowicie z daną objętością ciała. Mamy więc, według Daltona,

$$10. \quad dt = b \frac{dv}{v}.$$

Zakładając, że objętości  $v_1$  i  $v_0$  odpowiadają temperaturom  $t_1 = 1$ ,  $t_0 = 0$ , mamy

$$11. \quad \frac{t}{b} = \log\left(\frac{v}{v_0}\right); \quad 12. \quad e^{t/b} = \frac{v}{v_0};$$

$$13. \quad \frac{v_1}{v_0} = e^{1/b} \quad ; \quad 14. \quad \frac{v}{v_0} = \left(\frac{v_1}{v_0}\right)^t;$$

$$15. \quad t = \frac{\log v - \log v_0}{\log v_1 - \log v_0};$$

wreszcie, zamiast poprzedniego wzoru 7., mamy

$$16. \quad v = v_0(1 + \alpha)^t,$$

gdzie  $\alpha$  zachowuje swe znaczenie 9. Skala Daltona rozciąga się, jak łatwo widzimy, z obu stron, dolnej i górnej, do nieskończoności.

Budowa termometrów, które pozwalają mierzyć różnicę pomiędzy rozszerzaniem się ciała termometrycznego (rtęci, alkoholu, powietrza, wodoru) a rozszerzaniem się ciała, stanowiącego naczynie termometru, zasada się na związku pomiędzy temperaturą a objętością. Temperatury  $t_1$  i  $t_0$  określa się termoskopowo, biorąc zazwyczaj za ciała podstawowe lód topniejący i wodę wrzącą, obadwa

w określonych warunkach; przyjmuje się nadto skalę Galileusza i dzieli się przedział  $t_1 - t_0$  na pewną liczbę części, lub stopni; np. na 100 według Celsyusza. Temperatura, tak mierzona, zależy nie tylko od wyboru ciała termometrycznego i od wyboru ciała na naczynie termometru, lecz nawet od wyboru poszczególnego termometru; gdyż nie tylko rozszerzalność rozmaitych ciał, lecz rozszerzalność rozmaitych naczyń, wyrobionych z jednakowego materiału, bywa rozmaita. Z tego względu wszystkie te przyrządy nie zasługują na miano istotnych termometrów; a zasadzająca się na nich skala termometryczna nie ma doniosłości naukowej. [Pomimo to termometr rtęciowy znajduje rozległe zastosowanie w fizyce doświadczalnej; wszakże zawsze w głębi rzeczy jako termoskop, jeśli pomiar jest ścisły. Skala znów „gazowa“, t. j. na rozszerzalności gazów oparta, ma pewne ważne zalety. Stała  $a$  (równ. 9.) ma dla wielu gazów wartość prawie dokładnie jednakową. Nadto rozszerzalność gazów przechodzi zazwyczaj bardzo znacznie rozszerzalność naczyń termometrycznego. Z tych okoliczności wynika, iż termometry gazowe są w pewnym, często nawet w dość dalekim przybliżeniu porównywalne ze sobą.]

Podstawę naukową termometrya uzyskała wówczas dopiero, gdy Sir William Thomson obmyślił *bezwzględną*, lub *termodynamiczną skalę temperatur*. Skalę tę nazywamy bezwzględną, ponieważ jest oparta na własnościach ciepła, niezależnych od natury odrębnego ciała, w którym się ciepło znajduje, nie zaś na własnościach pewnego ciała, lub rodzaju ciał, obranego konwencyjonalnie. Skalę bezwzględną poznamy, zajmując się t. zw. drugą zasadą Termodynamiki. Obecnie zaś nie przyjmujemy żadnej skali termometrycznej, poprzestając na termoskopowym pojęciu temperatury.

### 60. Zasady kalorymetryi.

Do naukowego określenia pojęcia temperatury prowadzi druga zasada Termodynamiki: podobnież do ścisłego określenia pojęcia *ilości ciepła* prowadzi pierwsza zasada téj teorii. Specyjalnym przypadkiem téj zasady jest następująca: przy *czystém* udzielaniu się ciepła nie zmienia się ilość jego całkowita.

Nazywamy ciało odosobnioném cieplnie od świata zewnętrznego, jeśli nie może przyjmować zzewnątrz ciepła, ani oddawać go na-

zewnątrz. Zjawisko udzielania się ciepła, które okreśiliśmy w art. 58., nazywamy czystém, jeśli odbywa się ono pomiędzy ciałami, które od świata zewnętrznego są odosobnione cieplnie, które nadto nie wykonywają ani nie pochłaniają pracy. Zjawisko to możemy uważać za fikcyą, do której zbliżają się zwykle zjawiska udzielania się ciepła, gdy promieniowanie, przewodzenie i unoszenie ciepła zewnątrz i nazewnątrz, gdy zjawiska, wymagające pracy, które z każdym procesem cieplnym w naturze się łączą, dążą do zniknięcia. Do tego abstrakcyjnego przypadku stosujemy zasadę zachowania ilości ciepła. Ponieważ nie mamy dotychczas określenia „ilości ciepła“, a więc i miary dla téj wielkości, nie możemy więc udowodnić prawdziwości naszej zasady; odwrotnie, przyjmujemy ją tymczasowo za podstawę do utworzenia takiego określenia.

Niechaj zjawisko czystego udzielania się ciepła zachodzi pomiędzy ciałami 1. i 2. Niechaj  $dQ_1$  i  $dQ_2$  oznaczają zmiany ich ilości ciepła,  $dt_1$  i  $dt_2$  odpowiednie zmiany ich temperatury. Według zasady naszej jest  $dQ_1 + dQ_2 = 0$ , zatem

$$1. \quad dQ_1 = -dQ_2.$$

Przypuśćmy, że ogrzewa się ciało 1., a oziębia się ciało 2.; wówczas  $dQ_1 > 0$  i  $dQ_2 < 0$ ; również  $dt_1 > 0$  i  $dt_2 < 0$ ; lecz doświadczenie uczy, że analogia nie sięga dalej, i że równanie  $dt_1 = -dt_2$  wogóle nie zachodzi. Jeśli napiszemy

$$2. \quad C_1 dt_1 = -C_2 dt_2,$$

musimy uważać  $C_1$  i  $C_2$  za pewne wielkości, zależne od ilości i jakości ciał 1. i 2. Ażeby równania 1. i 2. były związane ze sobą tożsamościowo, zakładamy

$$3. \quad dQ = C dt$$

i nazywamy  $C$  pojemnością cieplną ciała. Każde ciało i każdy układ ciał ma określoną pojemność cieplną; można mówić o pojemności mieszaniny, naczynia, kalorymetru, przyrządu. Ponieważ jednakość ciepła, rozchodząc się po większej masie, musi sprawić mniejsze podniesienie temperatury, przeto tworzymy nową pojemność właściwą  $c$ , określoną przez

$$4. \quad C = mc,$$

gdzie  $m$  jest masą ciała. Jeśli ciało jest jednolite, jak np. pewna

ilość wody lub azotu, rtęci, żelaza, kwasu siarczanego, wówczas  $c$  nie zależy już od masy i stanowi cechę charakterystyczną nie tylko danego, konkretnego ciała, lecz danego rodzaju materji. Nazywamy wówczas  $c$  — *ciepłkiem właściwym*.

Ciepłik właściwy wszystkich prawie ciał jest funkcją temperatury; rośnie mianowicie wraz z podnoszeniem się temperatury, przynajmniej w granicach, do których sięgają doświadczenia dotychczasowe. Wystawmy sobie temperaturę, przy której ciało ma ilość ciepła żadną; i weźmy ją za zero skali termometrycznej. Wystawmy sobie dalej ciało, którego ciepłik właściwy nie zmienia się wraz z temperaturą; ponieważ dla niektórych ciał ciepłik właściwy zmienia się z temperaturą nadzwyczaj powolnie, zatem ciało nasze możemy wystawiać sobie jako przypadek graniczny, fikcyjny. Mamy wówczas z  $dQ = mc dt$  przez całkowanie

$$5. \quad Q = mct ;$$

lecz przytaczamy to równanie, ażeby wykazać, że się ono do ciał rzeczywistych zupełnie stosować nie może.

Uważajmy jakiegokolwiek ciało rzeczywiste  $A$ ; przypuśćmy, że przy pewnej temperaturze ma ono stan gazu. Oziębiamy gaz  $A$ ; ma on ciepłik właściwy powolnie zmienny; otrzymujemy więc ilości ciepła, przybliżenie proporcjonalne do spadków temperatury. Przy coraz dalszém oziębianiu gaz stopniowo zmienia własności, ciepłik właściwy maleje coraz bardziej. Nadchodzi wreszcie temperatura, przy której zaczyna się skraplanie: gaz zamienia się na ciecz. W rozdz. VI-ym i VII-ym zajmujemy się szczegółowém badaniem tego zjawiska. Tu tylko podnosimy, że temperatura ciała nie spada poniżej poziomu, na którym skraplanie się rozpoczęło, dopóki ono zupełnie nie jest ukończone: podczas skraplania się, ciało oddaje ciepło, lecz nie oziębia się. Podobnie, przy zjawisku przeciwném, przy wrzeniu cieczy, ciało pobiera ciepło, lecz temperatura jego nie podnosi się. Nazywamy ten punkt na skali termometrycznej — punktem wrzenia. Pomiędzy gazem a cieczą przy punkcie wrzenia istnieje więc różnica zawartości ciepłnej na korzyść gazu: mianowicie ilość ciepła, potrzebna do odparowania cieczy, bez podnoszenia jęj temperatury. Tę ilość ciepła (na jednostkę masy cieczy obliczoną) nazwano *ciepłem utajoném parowania*. Jeśli skraplanie jest ukończone, mamy ciało ciekłe  $A$ , a ciepłik jego właściwy jest zupełnie inny, niż



cieplik właściwy gazu  $A$ ; jest znowu zmienny z temperaturą, zazwyczaj w wyższym stopniu, niż w gazie. Oziębiając coraz bardziej, dochodzimy do punktu krzepnięcia, lub zamarzania; podobnie jak przy skraplaniu się i parowaniu, ciało krzepnie (lub przeciwnie topi się) i oddaje ciepło (lub pobiera je) bez zmiany temperatury. Nazywamy *cieplem utajonem topienia się* (lub *topliwości*) ilość ciepła, potrzebną do stopienia jednostki masy ciała stałego, bez podniesienia temperatury. Przypuśćmy, że krzepnięcie jest ukończone; mamy teraz ciało stałe  $A$ , a cieplik jego właściwy jest znowuż inny, niż cieplik właściwy cieczy  $A$ , niż cieplik właściwy gazu  $A$ , i znowu zmienny z temperaturą. Ztąd widzimy, że równanie  $Q = mct$  jest dalekie od prawdy nie tylko z powodu zależności cieplika właściwego od temperatury, lecz ze względu na raptowne zmiany, którym on ulega w niektórych punktach skali termometrycznej.

Nie możemy jeszcze w tém miejscu naszego wykładu wyznaczyć wymiarów ilości ciepła; a zatem jednostki teoretycznej, bezwzględnej, ilości ciepła utworzyć jeszcze nie możemy. Wspomnimy tymczasowo o jednostkach praktycznych, które są w użyciu, zastrzegając sobie na później wyznaczenie stosunku ich do jednostki teoretycznej. Powyższy przykład ciała  $A$  nastęrcza wszystkie znane metody mierzenia ilości ciepła; ogół tych metod nazywamy *kalorymetryą*. Możemy przyjąć za jednostkę ilości ciepła tę jego ilość, która jest potrzebna do odparowania, bez zmiany temperatury, jednostki masy określonego ciała ciekłego, np. wody, w warunkach określonych; na téj zasadzie polega postępowanie kalorymetryczne Joly'ego i Bunsena. [Por. *Wied. Ann.*, XXXI, 1.] Możemy przyjąć za jednostkę ilość ciepła, która jest potrzebna do stopienia, bez zmiany temperatury, jednostki masy określonego ciała stałego, np. lodu, w określonych warunkach; na téj zasadzie polega postępowanie kalorymetryczne Wilckego, wykształcone znacznie przez Laplace'a i Lavoisiera, a w nowszych czasach przez Bunsena i innych. [Por. *Pogg. Ann.*, CXXI, 1; CXLII, 320, 616; *Wied. Ann.*, II, 359.] Lecz najczęściej stosowana bywa trzecia z pomiędzy zasad, jakie nastęrcza przykład powyższy. Przyjmujemy za jednostkę ilość ciepła, która jest potrzebna do podniesienia temperatury jednostki masy określonego ciała od określonego punktu skali termometrycznej do innego określonego jój punktu. Obierając za ciało

to wodę, za jednostkę masy — gram, otrzymujemy jednostkę, którą nazywamy *kaloryą* (gramową), lub ciepłostką, lub jeszcze, według prof. Witkowskiego, gram-stopniem. Nie osiągnięto dotychczas porozumienia co do temperatur, które powinny określać kaloryą. Zalecano przedział od  $0^{\circ}$  C. do  $1^{\circ}$  C.; zalecano jeszcze przedział od  $4^{\circ}$  C. do  $5^{\circ}$  C.; obierano również za kaloryą (t. zw. średnią) setną część ilości ciepła, potrzebnej do ogrzania grama wody od  $0^{\circ}$  C. do  $1^{\circ}$  C. Porozumienie osiągnięłoby niewątpliwie, gdyby zmiany ciepłika właściwego wody były poznane dokładnie, przynajmniej pomiędzy temperaturami  $0^{\circ}$  C. i  $100^{\circ}$  C. Obecnie zaś, pomimo licznych badań, nie tylko zakres liczbowy, lecz nawet charakter ogólny zmian, którym ciepłik właściwy wody w tych granicach ulega, nie są znane dokładnie: wyniki różnych badaczy są sprzeczne. [O stanie tego zagadnienia dowiedzieć się można z prac Veltena i Dietericiego w 21-ym i 33-im tomach *Wied. Ann.*, oraz z pracy Oettingena w 32-im tomie *Mémoires de l'Acad. d. Sc. de St. Pétersbourg.*] Wiadomo jednak, że owe zmiany nie są znaczne. Kalorya średnia wynosi prawdopodobnie 1,0045 kaloryi, określonej przez przedział  $0^{\circ}$  C. —  $1^{\circ}$  C.

### 61. *Teorya, według której ciepło jest rodzajem materyi.*

Czém jest ciepło? Czém jest to, co przechodzi z płomienia lampy na lód, zamienia lód na wodę, wodę obraca w parę?

Za czasów Newtona zagadnienie to leżało po za granicami nauki; téj przynajmniej nauki ostrożnej, której nie posuwają naprzód domysły, jeżeli nie wynikają z faktów znanych i nie prowadzą do poznawania nowych. Z téj epoki mamy takie tylko domysły; jedne (jak dziś wiemy) blizkie do prawdy, inne bardzo od niej dalekie, lecz wszystkie czeze i bezpłodne. Uczeni owych czasów nie wiedzieli nic istotnego o naturze ciepła, podobnie jak uczeni naszych czasów nie wiedzą nic istotnego o naturze grawitacyi lub o istocie pierwiastków chemicznych.

Lecz domysły poprzedzają tworzenie się hipotez i naukowych teoryj. Taką teoryą była przez długie lata t. zw. materyalna teorya ciepła, według której ciepło ma byt objektywny, jest *ciepłikiem* (*le calorique*), pewnym rodzajem materyi. Różne panowały poglądy na istotę ciepłika. Według jednych, ciepłik jest blizko spokrewniony,

a nawet identyczny z „flogistonem“, z „pierwiastkiem ognia“, który Lavoisier usunął z nauki, udowodniwszy, że flogiston musiałby mieć ciężar ujemny, gdyby istniał: na co zresztą godzili się ostatni flogistonu zwolennicy. Według innych, ciepłik jest „prostą, zwykłą „materyą“; jest podobny do tlenu, wodoru, do owych gazów, których istnienie odkrywano w czasach panowania teorii materyalnej. Tak więc np. utrzymywał John Leslie, badacz pierwszorzędny, że „ciepłik jest, po prostu, zwykłym powietrzem“; a Marat, podobnie jak Boyle i wielu innych, był przekonany, że zważył ciepłik, a nawet próbował go dostrzedz przy pomocy mikroskopu słonecznego. Fordyce, przeciwnie, sądził, że obecność ciepłika zmniejsza wagę ciał, aż wreszcie, po starannych doświadczeniach Benjamina Thompsona (lepiej znanego pod nazwiskiem hrabiego Rumforda), upowszechniło się przekonanie, że ciężar ciał nie zależy od ilości ciepła, jakie oddały, lub pochłonęły. Uważano więc ciepłik za płyn nieważki, subtelny, wszystko przenikający; porównywano go z eterem świetlnym; z ciepłika, z eteru i z płynów elektrycznych utworzono odrębną kategorią ciał przyrody, *Imponderabilia*. Przypuszczano pierwotnie, że ciężar ciepłika jest tylko bardzo mały i nie może być wykryty na wadze; później odmówiono ciepłikowi ciężaru zupełnie. Roztrząsano długo zagadnienie, czy każda materya musi być ważką, jak gdyby na podobne pytanie można było dać zasadną odpowiedź. Słynny był argument Henry'ego: że ciepłik, choć nieważki, jest przeciw materyą, gdyż zajmuje miejsce w przestrzeni i jest nieprzenikliwy, skoro, wchodząc do ciał, sprawia stale powiększanie się ich objętości. Innym argumentem był następujący. Zjawiska, które wyrażamy za pomocą pojęcia „ciepła utajonego“, jak powiedziano w art. 60., uważano za zjawiska chemiczne: wodę ciekłą np. uważano za połączenie chemiczne ciepłika z lodem. A zatem ciepłik, który może łączyć się chemicznie z materyą, musi sam być materyą.

Laplace, w swój teorii gazów, nie wchodząc w badanie istoty ciepłika, przypuszczał, że każda cząstka materyalna utrzymuje przy sobie pewną jego ilość i że wzajemne odpychanie się tych zawartości ciepłych pomiędzy sobą sprawia odpychanie się cząsteczek, a ztąd i prężność gazów.

Teoria materyalna ciepła miała pewien punkt słaby: nie tłoczyła zupełnie pojawiania się ciepła przy tarciu ciał. Jan To-

biasz Mayer przypuszczał, że tarcie, rozdrabniając część ciał tartych na proszek, uwalnia ciepłik, pozwala mu wypływać; że jednak ciała trące się nie oziębiają się, więc na miejsce ciepłika uwolnionego miały wkraczać natychmiast nowe jego ilości z powietrza i innych ciał otaczających, które go zawierają w nieograniczonej ilości. Inne wytłomaczenie podał Crawford. Pewna ilość ciepła, udzielona rozmaitym ciałom, podnosi ich temperaturę rozmaicie. Temperatura podniesie się tém więcej, im ciepłik właściwy ciała jest mniejszy. Gdy więc trzemy dwa kawałki np. żelaza ze sobą, powiada Crawford, wydziela się ciepło, ponieważ ciepłik właściwy opilek, które powstają przy tarcie, jest mniejszy od ciepłika właściwego żelaza ciągłego. Zważmy ilość wytworzonych opilek; obliczmy różnicę ilości ciepła, które posiada podobna masa żelaza w stanie metalu ciągłego a w stanie opilek: taka właśnie ilość ciepła się wydziela. W rozumowaniu podobném mieści się błąd logiczny, który popełnili zarówno kaloryści, przyjmując teorią Crawforda, jak przeciwnicy teorii materyalnej: Rumford i Humphry Davy, występując prawie jednocześnie (1798. i 1799.) z krytyką poglądów ówczesnych na naturę ciepła. Błąd na tém polega: czy kilogram żelaza ciągłego pochłania więcej, mniej, czy tyleż ciepła, jak kilogram opilek żelaznych, przy ogrzewaniu się np. od  $0^{\circ}$  C. do  $100^{\circ}$  C., ztąd wnioskować nie można o tém, czy żelazo ciągłe zawiera przy  $100^{\circ}$  C. więcej, mniej, czy tyleż ciepła, jak opilki, albowiem zawartości cieplne metalu ciągłego i opilek przy  $0^{\circ}$  C. nie są nam znane. [Por. Sir W. Thomsona art. *Heat* w *Encyclop. Britann.*, XI; § 8.]

Gdy więc Rumford przytaczał, przeciwko teorii ciepłika, doświadczenia, w których (przy wierceniu dział w arsenale Monachijskim) olbrzymie ilości ciepła wywiązywał przez tarcie, miał słuszność, jak zaraz zobaczymy; lecz, gdy je popierał dalszemi doświadczeniami, z których wynikało, że ciepłik właściwy metalu i opilek, utworzonych podczas tarcia, był jednakowo wielki, popełniał błąd, który osłabiał siłę jego wnioskowania. Gdyby był Rumford (powiada Sir W. Thomson w artykule powołanym) stopił nieco metalu i opilek jego, lub rozpuścił je w kwasie, byłby się przekonał, że operacye te wymagają w obu razach jednakowej ilości ciepła, bez względu na stan pierwotny ciała; a że metal stopiony, lub przetworzony chemicznie, nie zachowuje już śladu swego stanu po-

czątkowego, przeto byłby dowiódł, że zawartość ciepła metalu ciąglego i opilek jest (przy téj saméj temperaturze) jednakowa, i że wytlomaczenie Cra w forda jest błędne.

Humphry Davy obrał przykład jeszcze dobitniejszy: trąc dwa kawałki lodu o siebie, stopił je. Wiemy, że potrzeba jest do lodu doprowadzić ciepło, ażeby zamienić go na ciekłą wodę; więc ciepło *tworzyło się* w tém doświadczeniu. A zatém Davy o krok jeden tylko był oddalony od odkrycia, na które jeszcze czterdzieści lat czekała nauka. Wprawdzie ze swych doświadczeń Davy wnioskował, że: „cieplik nie istnieje“; że: „ciepło jest ruchem“; jednak brakło mu podstawy do zastąpienia teoryi kalorycznej przez ścisłe rozumowanie.

Według kalorystów, zawarta w pewnym ciele ilość ciepła nie może być zwiększona lub zmniejszona inaczej, jak przez doprowadzenie lub odprowadzenie ciepła. Czémkolwiek jest ciepło, w tém błędzili kaloryści. W doświadczeniach Rumforda i Davy'ego nowe ciepło pojawiało się w uważanych ciałach, nie napływając zzewnątrz. Ani Rumford ani Davy nie sądzili jednak, że ono powstawało z niczego; sądzili, że, jeśli nie ciepło, tedy to, co stanowi ciepło, istniało poprzednio pod odmiennym kształtem, jako ruch widoczny, jako skutek mechaniczny. Ztąd wywnioskowali, że ciepło jest ruchem; lecz budując hipotezy o istocie ciepła, nie dostrzegli prawa, które rządzi podobnemi zjawiskami pojawiania się w ciałach nowych ilości ciepła. Nie zapytali oni, co mianowicie w zjawiskach mechanicznych jest ilościowym równoważnikiem ciepła, które się pojawia.

Tę myśl, iż wzajemne przemiany ciepła i skutków mechanicznych odbywają się według stałych stosunków równoważności, powziął, w kilkanaście lat po pracach Davy'ego, młody inżynier wojskowy francuzki Sadi Carnot. Umysł jego uderzyły nie tylko użyteczność i potęga, lecz jeszcze teoretyczna doniosłość maszyn parowych. Rozmyślał więc Sadi Carnot nad prawami, według których ciepło wytwarza skutki mechaniczne w maszynach parowych (*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*; 1824.). Carnot uważał perpetuum mobile ciepło-mechaniczne za także samo urojenie, jak perpetuum mobile czysto mechaniczne; głosił, że „ciepło ulega ogólnym prawom mechaniki“. Carnot szukał więc równoważnika dla pracy,

którą wytwarza maszyna parowa i sądził, iż znalazł go w tym fakcie, że, do wytworzenia pewnej pracy, potrzeba przenieść pewną ilość ciepła z ciała o wyższej do ciała o niższej temperaturze. Tym sposobem Carnot pozostawał w zgodzie z teorią kalorystów. Pości ciepła, według niego, zmienić nie można; przeprowadzając ją z ciała cieplejszego do zimniejszego, można uzyskać pracę. Lecz, ponieważ w zjawisku prostego przewodzenia ciepła z ciała cieplejszego do zimniejszego żadna praca nie jest wykonywana, przeto wynikało z teorii Carnota, że praca może ginąć bez żadnego równoważnika.

Na str. 20 swych *Réflexions* (wyd. 1878 r.) Carnot pisze: „W dowodzeniu naszym zakładamy, że ciało, które, po pewnych „dowolnych przemianach, przyjmuje co do gęstości, temperatury, „stanu skupienia i t. d. swój stan początkowy, zawiera wówczas też „samą ilość ciepła, jak w stanie początkowym, tak iż ilości ciepła, „które ciało wydzieliło i pochłonęło, są dokładnie równe. Nie wąt- „piono nigdy o prawdziwości tego twierdzenia; przyjęto je pier- „wotnie bez dyskusji, a następnie sprawdzono w wielu przykładach „kalorymetrycznie. Obalilibyśmy całą teorią ciepła, której jest pod- „stawą, gdybyśmy je odrzucili. Zasady teorii ciepła wymagałyby „zresztą, mówiąc nawiasowo, głębokiego rozważenia. W obecnym „jój stanie niektóre fakty doświadczalne są niewytłomaczone“.

W r. 1849., t. j. w czasie, gdy teoria kalorystów szybko chyliła się ku upadkowi, Sir William Thomson ogłosił *Sprawozdanie z teorii Carnota o poruszającej potędze ciepła* (*Mathematical and physical Papers by Sir W. Th.*, I, 113), w której wyraził się o ustępie powyższym, jak następuje.

„Od czasu, gdy Carnot tak pisał, konieczność sprawdzenia ca- „łej doświadczalnej podstawy teorii ciepła stawała się coraz bar- „dziej naglącą. Szczególniej założenia, wynikające z poglądu, że „ciepło jest substancją, niezmienną co do ilości, niezamienialną na „inne czynniki i nie mogącą powstawać przez działania fizyczne, „(oraz przyjęte zasady ciepła utajonego)—powinnyby zostać spr- „wdzone bardziej wyczerpująco, zanimby je należało przyjmować, „jak zwykle są przyjmowane prawie przez wszystkich, którzy pra- „cowali nad tym przedmiotem“.

I w innym miejscu: „Gdy czynnik cieplny zostaje zużyty przy „przewodzeniu ciepła przez ciało stałe, co dzieje się ze skutkami „mechanicznymi, któreby mogły przezeń zostać wywołane? Nie gi-

„nie nic w zjawiskach przyrody — energia nie może zostać zniszczona. Jakież tedy skutek zostaje wywołany w miejsce straconego „skutku mechanicznego? Zupełna teoria ciepła wymagałaby koniecznie odpowiedzi na to pytanie; a jednak w obecnym stanie nauki „żadnej odpowiedzi podać nie możemy. Przed kilku laty byłibyśmy „zmuszeni do takiego samego wyznania w sprawie skutku mechanicznego, który tracimy, gdy ciecz, zamknięta w naczyniu sztywnym i poruszająca się w jego wnętrzu, powraca do spoczynku na „skutek własnego tarcia wewnętrznego. Lecz w tym razie już znaleziono podstawę do przewyciężenia trudności, mianowicie p. „Joule odkrył, że ciepło się tworzy przez tarcie wewnętrzne poruszającej się cieczy. Zachęceni tym przykładem, możemy się spodziewać, że i ta wielce trudna kwestya w teorii ciepła, która nas „tu zatrzymuje, zostanie niezadługo wyjaśniona. Zdawałoby się, że „uniknęlibyśmy zupełnie trudności, odstępując od pewnika Carnota; i p. „Joule usilnie za tém przemawia. Lecz jeśli tak postąpimy, napotkamy inne, niezliczone trudności, których niepodobna „przewyciężyć bez nowych doświadczeń, bez przebudowania zupełnego teorii ciepła od jej podstaw. Od doświadczenia oczekiwać musimy bądź potwierdzenia pewnika Carnota i wytlomaczenia trudności, o której była mowa; bądź zupełnie nowej podstawy dla teorii ciepła.“

### 62. *Teorya, według której ciepło jest formą energii.*

Około r. 1840. dojrzało w umysłach przekonanie, że pomiędzy „siłami przyrody“ zachodzi związek, lub nawet jedność, tożsamość; że „ruch, ciepło, światło, elektryczność, magnetyzm, powinowactwo „chemiczne, są to objawy jednej siły powszechnéj“. Séguin, Mohr, Faraday, Liebig, Colding, Grove holdowali takim poglądom, lecz poprzestawali na bardzo chwijném ich uzasadnieniu. Dziś możemy, jak się zdaje, zaliczyć zagadnienie „o jedności „sił w przyrodzie“ do rzędu tych źle postawionych zagadnień, które nauka raczéj usuwa, niż rozwiązuje.

I rozmyślania Roberta Juliusza Mayera, skromnego lekarza w drobném miasteczku niemieckiem i Jamesa Prescott Joule'a, piwowara w Salford (przedmieściu Manchesteru), poruszały się w podobnym kierunku. Lecz zarówno Mayer, jak

Joule, szukali praw ilościowych wzajemnej zamienności czynników przyrody i obaj, niezależnie od siebie, doszli do wniosku, że *ilość ciepła i praca*, a nie inne wielkości, są równoważne, t. j. pozostają w stałym stosunku proporcjonalności w zjawiskach ciepłno-dynamicznych.

W rozprawie *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur* (*Liebig's Annalen*, 1842.) zaznacza Mayer, że „według doświadczeń nad zgęszczaniem powietrza“ uzyskanie jednej kalorii ciepła jest równoważne z podniesieniem kilograma o 365 metrów. Rachunek Mayera polegał na następującej zasadzie. Gdy ogrzewamy powietrze lub inny gaz przy stałym ciśnieniu, t. j. gdy pozwalamy mu rozszerzać się i przewyciężać ciśnienie zewnętrzne, musimy, jak wiadomo z doświadczenia, doprowadzać więcej ciepła do gazu, niż gdy go ogrzewamy przy stałej objętości; jeśli temperatura w obu razach wzrasta jednakowo. Zatem ciepłik właściwy gazu przy ciśnieniu stałym jest większy od ciepłika właściwego przy objętości stałej. Ponieważ gaz, rozszerzając się w pierwszym sposobie ogrzewania, wykonywa pewną pracę, której nie wykonywa w drugim, przeto Mayer przypuścił, że praca ta jest równoważnikiem różnicy w potrzebnych do ogrzania gazu ilościach ciepła. Lecz pierwszy sposób ogrzewania różni się od drugiego nie tylko tym, że praca zewnętrzna jest wykonywana, lecz i tym jeszcze, że gaz powiększa w nim swoją objętość. Założenie Mayera sprowadza się więc do tego dalszego założenia, że powiększanie objętości gazu nie pochłania, ani nie wytwarza pracy. Nazwiemy to przypuszczenie „hypotezą Mayera“.

Zupełnie inną drogą szedł Joule. Poszukując związku pomiędzy ilością ciepła, którą może wytworzyć prąd galwaniczny, a natężeniem zjawisk chemicznych, odbywających się w ogniwie, w którym prąd powstaje, Joule wypowiedział stanowcze zdanie: że energia (*power*) prądu nie może być zniszczona; a tam, gdzie część jej pozornie ginie, pojawia się ciepło, które jest jej dokładnym równoważnikiem [w rozprawie, złożonej w styczniu r. 1843. Towarzystwu Literackiemu i Filozoficznemu w Manchester (*The Scientific Papers of J. P. Joule*, 1884. I, 109. Zobacz tamże p. 115.)]. W tej samej rozprawie powiada Joule [tamże, p. 120.], że, skoro maszyny elektromagnetyczne pozwalają zamieniać energią mechaniczną na ciepło za pośrednictwem prądów, przeto nie wątpi, iż zmniejszmy ilość ciepła, wydzielaną w obwodzie prądu galwanicznego, jeżeli do



obwodu tego wprowadzimy maszynę elektromagnetyczną, a mianowicie w stosunku do energii mechanicznej, którą tym sposobem uzyskamy. Tytuł części II-jej następnej pracy Joule'a [tamże, p. 149.] brzmi: *o mechanicznej wartości ciepła*. Porównawszy pracę, którą trzeba wykonywać w maszynie elektromagnetycznej, z ilością ciepła, którą wytwarzały prądy wzbudzone, Joule znajduje, że ilość ciepła, która jest w stanie ogrzać funt wody o 1<sup>o</sup> F., jest równoważna z „siłą mechaniczną“, która może podnieść 838 funtów o jedną stopę. W przypisku do tej pracy donosi Joule [tamże, p. 157.], że, przeciskając się przez cienkie rury (na co potrzeba zużycia pracy), woda ogrzewa się; i że w ten sposób znalazł, iż na ogrzanie funta wody o 1<sup>o</sup> F. potrzeba około 770 stopofuntów. „Nie będę tracił czasu“, dodaje, „na powtarzanie i rozciąganie tych doświadczeń, gdyż jestem przekonany, że wielkie czynniki przyrody są *niezniszczalne* dzięki woli Stwórcy; że dokładny równoważnik ciepła otrzymujemy zawsze, ilekroć razy zużywamy pracę mechaniczną.“

W Czerwcu r. 1844. Joule składa Towarzystwu Królewskiemu w Londynie pracę „o zmianach temperatury, wywoływanych przez „rozrzedzanie i zgęszczanie powietrza“. (*Scientific Papers*, I, 171.) Oddawna już było wiadomo, że powietrze ogrzewa się, gdy je zgęszczamy; i oziębia się, gdy je rozprężamy. Dalton, później de la Rive i Marcet, a zwłaszcza Gay-Lussac, zajmowali się badaniem tego zjawiska. Teoria kaloryczna nie mogła wytłumaczyć źródła ciepła, pojawiającego się przy zgęszczaniu, ani przenczyszczenia ciepła, niksującego przy rozprężaniu. Tworzono więc dziwaczne hipotezy o przyczynach zjawisk cieplnych, towarzyszących zgęszczaniu i rozprężaniu się gazów, gdy je Joule wytłumaczył w ten sposób prosty, i wobec dawniejszych jego odkryć prawie konieczny, który w badaniu naukowym zwiastuje nieomylnie natrafienie na złotą żyłę prawdy. Ciepło, powstające przy zgęszczaniu, jest „objawioną pod nową postacią pracą mechaniczną, wydaną na zgęszczanie“. Oziębianie się przy rozprężaniu pochodzi ztąd, że gaz przezwycięża opór zewnętrzny, np. ciśnienie atmosferyczne, gdy się rozpręża, a zatem wykonywa pracę, na którą zużywa część własnego zapasu ciepła. Lecz pomiędzy ciepłem, wydzielanem lub pochłanianem, a pracą zewnętrzną, zużywaną lub wytwarzaną, zachodzi tu oczywiście stosunek równoważności, jeśli jedynie siły zewnętrzne

są czynne przy rozprężaniu i zgęszczaniu, t. j. jeśli *pracy wewnętrznej w gazach niema*; jeśli hipoteza Mayera jest prawdziwa. W przeciwnym razie pojawianie się lub znikanie ciepła wynika z pracy, po części zewnętrznej, po części wewnętrznej. Należało więc przedewszystkiēm sprawdzić hipotezę Mayera. Joule przekonał się, że, gdy powietrze, zawarte w pewnym naczyniu pod ciśnieniem 22 atmosfer, rozprężyło się do innego, próżnego, równie wielkiego naczynia, — kalorymetr, który obadwa naczynia zawierał, nie zmienił temperatury. [Lecz pomieściwszy pierwsze naczynie w jednym kalorymetrze, a drugie — w innym, Joule przekonał się, że w pierwszym powietrze się oziębiało, w drugim — ogrzewało. Przeciwnie te zmiany są jednakowo wielkie i dla tego w poprzedniēm doświadczeniu znosiły się dokładnie.] Hipoteza Mayera jest więc prawdziwa, w tym stopniu przybliżenia przynajmniej, do jakiego sięga dokładność doświadczeń. Na zasadzie tego wyniku porównujemy ilość ciepła, wytworzonego lub zużytego z pracą zewnętrzną, wykonaną lub uzyskaną. Joule znajduje 798 (w poprzednich jednostkach), jako wartość „mechanicznego równoważnika ciepła“.

Taką drogą idzie Joule, badacz wytrwały, głęboki, lecz ostrożny. Takim szeregiem badań wprowadza do nauki *zasadę* (fizyczną) *zachowania energii*. Doznaje on z początku obojętnego przyjęcia; przecież nie zrażony, pewny zwycięstwa, Joule, od r. 1845. mniej więcej, nie dba już o nowe dowody na równoważność ciepła i pracy; dąży raczej do możliwie dokładnego wyznaczenia współczynnika, który wyraża zachodzący pomiędzy nimi stały stosunek. Joule, jak się okazało, dobrze przewidywał. Teoria kaloryczna upadła niebawem bez walki, natomiast powstała *Termodynamika*. Helmholtz w r. 1847., Clausius i Rankine w r. 1850., Sir William Thomson w r. 1851., przystępują do budowy tej nowej gałęzi fizyki teoretycznej. Rozpoczyna się piękna, płodna w owoce epoka: odkrycia następują szybko po sobie, coraz nowe szeregi zjawisk poddają się ścisłemu badaniu.

Przedmiotem Termodynamiki czystej jest badanie praw, według których energia cieplna przechodzi w mechaniczną i mechaniczna — w cieplną. Zajmujemy się temi prawami w następnych artykułach.

### 63. Parametry (lub współrzędne) termodynamiczne.

Ciała, o których mówimy w *Termodynamice czystej*, uważamy za siedliska energii cieplnej lub mechanicznej; własnościami termodynamicznymi samej materji zajmuje się inna gałąź Termodynamiki, którą można nazwać *Termodynamiką materji*.

Mówimy w Termodynamice, że *stan* ciała jest określony, jeśli zachowanie się ciała pod każdym względem jest określone; mówimy jeszcze, że wówczas zmienne niezależne, t. zw. *parametry* lub *współrzędne termodynamiczne*, są zadane. Ponieważ nie rozważamy w Termodynamice (w dotychczasowym stopniu jój rozwoju) praw zmienności parametrów z czasem, przeto nie zwracamy uwagi, prócz na parametry same, jeszcze na prędkości zmieniania się parametrów, co czynimy w Dynamice. Mówimy w Termodynamice o funkcji stanu ciała, o stanie początkowym, o drogach przejścia, w tém samym znaczeniu, jakie nadaliśmy tym pojęciom w Dynamice.

Będziemy zakładali, że ciała, o których mówimy, są jednolite pod każdym względem, jaki w Termodynamice bierzemy pod uwagę; t. j. że stan ciała pod danym względem można zawsze określić zupełnie za pomocą jednego, właściwego parametru: np. stan termometryczny ciała za pomocą jednéj tylko temperatury. Jest to więc wtedy tylko możliwe, kiedy wszystkie części ciała mają temperaturę jednakową. Rozumowania, dotyczące ciał jednolitych, uogólniamy, uważając układ dowolnie wielu ciał, z których każde jest jednolite.

Do najważniejszych parametrów w Termodynamice należy temperatura. Innym ważnym parametrem jest objętość jednostki masy ciała (zwana niekiedy *właściwą*). Jeśli ciało jest doskonale jednolite, należy brać pod uwagę w rozumowaniu termodynamiczném tylko objętość ciała, nie zaś inne cechy jego geometryczne. Lecz doskonała jednolitość wymaga, jak zobaczymy, ażeby siły, działające zzewnątrz na ciało, czyniły zadosyć pewnym warunkom. Prócz tego, należy przypuszczać, że rzeczywiste ciało o skończonej rozległości nie może być doskonale jednolite ze względu na siły wewnętrzne. Poprzestając więc na uważaniu objętości ciała, w oderwaniu od kształtu np. jego powierzchni, zadawaliśmy się przybliżeniem, w wielu razach dostateczném, lecz nie wystarczającym

w niektórych przypadkach, np. w t. zw. zjawiskach włoskowatości.

Nateżenie działających na ciało sił zewnętrznych mierzymy zazwyczaj za pomocą wywieranego przez nie ciśnienia. [Ciśnieniem nazywamy wypadkową pewnej liczby sił równoległych, działających na punkty pewnej powierzchni, porównaną z polem tej powierzchni. Ciśnienie ma więc wymiary  $[ML^{-1}T^{-2}]$ . Jeżeli walec cieczy, której centymetr sześcienny ma masę  $s$  gm. (której gęstość *C. G. S.* wynosi  $s$ ), ma wysokość  $h$  centymetrów i opiera się na podstawie, mającej  $q$  cm<sup>2</sup>. pola, tedy masa walca wynosi  $qsh$  gm., a ciężar jego  $gqsh$  dyn; tyleż wynosi całkowite ciśnienie na podstawę, a ciśnienie jednostkowe wynosi  $gsh$  gm./cm. sek<sup>2</sup>. Jednostkę gm./cm. sek<sup>2</sup>. czytamy jako „dynę na centymetr kwadratowy“. Ciśnienie atmosfery mierzymy za pomocą iloczynu  $gsh$ , utworzonego dla słupa barometrycznego. *Atmosferą*, lub *normalnym ciśnieniem atmosfery* nazywamy ciśnienie, wywierane przez słup rtęci o temperaturze 0° C. i wysokości 76 cm., w Paryżu. Jednostka ta wynosi  $1,0136 \cdot 10^6$  dyn na cm<sup>2</sup>. Niewiele różną od niej jest jednostka teoretyczna, atmosfera *C. G. S.*, czyli ciśnienie  $10^6$  dyn (jednej *megadyny*) na 1 cm<sup>2</sup>.]

Na szczególną uwagę zasługuje w Termodynamice przypadek, w którym ciśnienie zewnętrzne jest jednakowe we wszystkich punktach powierzchni ciała i jest normalnie do niej wywierane. Oznaczmy je przez  $p$ . Wówczas, przy zmianie objętości ciała o  $dv$ , siły zewnętrzne wykonywają pracę  $-p dv$ , która nie zależy od kształtu ciała; ciało zaś wykonywa pracę  $+p dv$  przeciwko siłom zewnętrznym. Istotnie; na element powierzchni  $dS$  działa wówczas siła  $p dS$ . Przypuśćmy, że, przy zmianie objętości ciała o  $dv$ , element  $dS$  przesunął się o wielkość nieskończenie małą  $h$  w kierunku prostopadłym do samego siebie (w kierunku normalnej do elementu  $dS$ ) i uważajmy  $h$  za dodatnią lub ujemną w miarę tego, czy przesunięcie następuje w kierunku zewnętrznej, czy wewnętrznej normalnej. Mamy wówczas

$$1. \quad dv = \int h dS$$

zarówno przy dodatnich, jak ujemnych wartościach  $h$ . Całkowanie odbywamy względem całej powierzchni zewnętrznej ciała. Kąt, utworzony przez kierunek siły zewnętrznej  $p dS$  z kierunkiem przesunięcia  $h$ , wynosi, według umowy: 0, gdy  $h < 0$ ;  $\pi$ , gdy  $h > 0$ .

Ponieważ, wyliczając pracę, bierzemy zawsze bezwzględną wartość przesunięcia, mamy zatem  $-p h dS$  jako wartość pracy, wykonanej przez siłę zewnętrzną przy przesunięciu się elementu, zarówno przy dodatnich, jak ujemnych wartościach  $h$ . Całkowita więc praca sił zewnętrznych przy zmianie objętości ciała o  $dv$  wyniosła  $-\int p h dS$  lub, skoro  $p$  ma wartość stałą na powierzchni ciała, względem której całkowanie się odbywa, jeszcze

$$2. \quad -p \int h dS = -p dv.$$

Praca zewnętrzna, wykonywana przez samo ciało, wynosi oczywiście  $+p dv$ .

#### 64. Zjawiska termodynamiczne.

Rozważając zjawiska z punktu widzenia Termodynamiki czystej, badamy wzajemne przemiany cieplnej i mechanicznej energii, które w nich zachodzą. Rozważamy więc przypadki abstrakcyjne, które pod względem przemian energii mają cechy zjawisk rzeczywistych, lecz pod innymi względami mogą być nieokreślone, dowolne lub nawet niemożliwe. Poznamy w niniejszym artykule przykłady podobne.

Wystawmy sobie, że na powierzchnię pewnego ciała działa ciśnienie równomierne i normalne  $p$ ; i że ciśnienie własne ciała jest mniejsze lub większe od  $p$ , tak iż ciało zmienia swą objętość o  $dv$  i pochłania lub wykonywa pracę zewnętrzną  $p dv$ . Pomiedzy pewnym stanem początkowym a końcowym wartość tej pracy wynosi  $\int p dv$ ; granice całkowania odpowiadają owym stanom krańcowym. Uważajmy układ prostokątny osi współrzędnych na płaszczyźnie  $Opv$

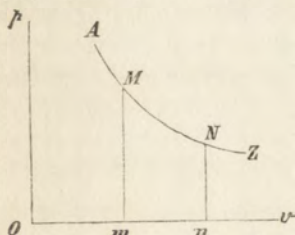


Fig. 8.

(fig. 8.) i wyrażajmy objętość ciała  $v$  przez odcinek  $Ov$ , ciśnienie  $p$  przez rzędną  $Op$ . Zapytujemy: co wyraża geometrycznie każdy punkt, np.  $M$ , płaszczyzny  $Opv$ . Ponieważ wyznacza on dwie współrzędne, zatem określa objętość ciała i ciśnienie zewnętrzne, charakteryzuje stan ciała pod temi dwoma względami. Szereg położen punktu, czyli linia, np.  $AZ$ , charakteryzuje podobnie drogę prze-

ścia od jednego stanu ciała do innego. Jeżeli np. ciało odbyło drogę, którą wyobraża linia  $MN$ , przebiegana od  $M$  do  $N$ , wówczas pole  $MmnN$  wyobraża oczywiście wartość pracy zewnętrznej, wykonanej przez ciało na drodze wspomnianej. Jeśli linia  $MN$  jest przebiegana przeciwnie, od  $N$  do  $M$ , wówczas pole  $NnmM$  wyraża wartość pracy zewnętrznej, wykonanej na ciele przez siły zewnętrzne. Przebieg linii  $MN$ , t. j. kształt jej i położenie, wyobraża sposób działania sił zewnętrznych na ciało podczas uważanego zjawiska. Przebieg ten w zasadzie nie zależy od własności ciała: każde ciało może ulegać wogóle działaniu najrozmaitszych sił zewnętrznych. Atoli w niektórych przypadkach siły zewnętrzne nie są dowolne i nie zmieniają się dowolnie, lecz, podobnie jak stan samego ciała, zależą od danych parametrów. Wówczas linie takie, jak  $MN$ , wyrażają pewne własności ciała i mogą nawet, w pewnych razach, określać w zupełności charakter termodynamiczny ciała.

Przypuśćmy np., że kładziemy za warunek rozumowania, iż rozważamy zawsze stany równowagi. Ponieważ mówimy obecnie o zmianach objętości, powinniśmy więc rozważać, według tego warunku, przypadki, w których ciśnienie własne ciała równa się ciśnieniu sił zewnętrznych. Wówczas objętość ma stale pewną określoną wartość. Taki stan równowagi odpowiada więc jednemu punktowi w płaszczyźnie współrzędnych  $Opv$ . Jeśli teraz uważamy inną wartość ciśnienia zewnętrznego, i znów przypuścimy, że ona równa się współczesnej wartości ciśnienia, które samo ciało wywiera nazewnątrz, otrzymamy nowy stan równowagi, nowy punkt w płaszczyźnie  $Opv$ , i nową, stałą wartość objętości. Tym sposobem dalej postępując, możemy otrzymać cały szereg ciśnień i objętości, odpowiadających stanom równowagi; oraz cały szereg punktów w płaszczyźnie  $Opv$ , które wyrażają te stany. Możemy wystawić sobie, że stany te są nieskończenie liczne i nieskończenie bliskie sobie; że punkty te tworzą jedną linią, którą nazywamy *linią termodynamiczną*. Linia termodynamiczna wyraża, w odniesieniu do pewnych osi współrzędnych, szereg stanów równowagi, łączących się ze sobą w sposób ciągły. Szereg taki nazywamy przez skrócenie *zjawiskiem termodynamicznym*. Układ linii termodynamicznych nazywamy *diagramem termodynamicznym*.

Należy dobrze zrozumieć, że linia termodynamiczna nie może przedstawiać przebiegu rzeczywiście zachodzącego zjawiska. Zja-

wiska, zachodzące rzeczywiście, polegają wogóle na przeradzaniu się pewnych stanów nierównowagi w inne stany nierównowagi, dążące zazwyczaj do przejścia w ostateczny stan równowagi. [Nie uwzględniamy w obecnym rozumowaniu okoliczności, że stan równowagi jest osiąganym zazwyczaj dopiero po upływie czasu nieskończonego.] Nie możemy więc przejść bezpośrednio od pewnego stanu równowagi do innego, choćby nieskończenie poblizkiego stanu równowagi; musimy przejść, pomiędzy pierwszym a drugim, przez szereg stanów nierównowagi. Ażeby zmienić objętość ciała, gdy ono pod względem objętości jest w równowadze, musimy zmienić bądź własne ciśnienie ciała, bądź zewnętrzne; ażeby doprowadzić ciało do nowój równowagi, musimy naruszyć pierwotną. [W dalszym ciągu naszego wykładu stanie się rzeczą zrozumiałą, dla czego uważamy w Termodynamice przedewszystkiém stany równowagi, oraz szeregi stanów równowagi, łączących się pomiędzy sobą w sposób ciągły. Stanie się rzeczą jeszcze bardziej widoczną, że, tak postępując, wyczerpujemy zaledwie drobną część zadań, które Termodynamika badać powinna i zbada kiedyś zapewne; że rozważamy tylko jedną stronę zjawisk rzeczywistych, podobni do żeglarza, który opłynął wyspę, lecz nie wysiadł na nią i nie zna jój głębi.]

Jeżeli linia  $MN$  jest, w powyższém znaczeniu, termodynamiczną linią, tedy wartości rzędnej na niej wyrażają zarówno zewnętrzne, jak własne ciała ciśnienie; zatém przebieg jój przedstawia zależność, która w pewnych warunkach zachodzi pomiędzy objętością ciała a ciśnieniem jego, t. j. wyraża pewną własność ciała.

Wiemy z doświadczenia, że dla wielu ciał ciśnienie, objętość i temperatura ciała pozostają pomiędzy sobą w takim związku, iż, gdy którebądź dwa z pomiędzy tych parametrów są określone, trzeci również jest jednowartościowo określony. Wyrazamy ten fakt, zakładając, że pomiędzy trzema zmiennymi  $p$ ,  $v$ ,  $t$  (gdzie  $p$  oznacza ciśnienie,  $v$  — objętość,  $t$  — temperaturę ciała) zachodzi równanie

$$1. \quad F(p, v, t) = 0,$$

kórego rozwiązania względem  $p$ , względem  $v$  i względem  $t$  są jednowartościowe. Równanie 1. nazywamy *równaniem charakterystycznym ciała*. Nie możemy udowodnić teoretycznie, że związek podobny zachodzi dla wszystkich ciał; przeciwnie, możemy dowieść, że, pozornie przynajmniej, nie zachodzi dla par nasyconych, gdzie

$p$  jest funkcją temperatury tylko, a od objętości nie zależy; dla wody w pobliżu  $4^{\circ}$  C., gdzie tej samej objętości i temu samemu ciśnieniu mogą odpowiadać dwie temperatury, jedna nieco nad  $4^{\circ}$  C., druga nieco pod  $4^{\circ}$  C. leżąca. Nie możemy również udowodnić, że związek 1. w tych przypadkach, w których zachodzi, jest bezwzględnie ścisły, a nie przybliżony; lecz odkładamy rozbiór tych pytań do dwóch następujących rozdziałów. Termodynamika rozwinęła się na uważaniu ciał, dla których związek 1. zachodzi i, jako na prosty i ważny przykład, będziemy powoływali się na nie.

Dodając do osi  $Op$  i  $Ov$ , któremi posługiwaliśmy się dotychczas, trzecią oś  $Ot$ , prostopadłą do obu pierwszych, na której odcinamy wartości temperatury, możemy uważać 1. za równanie pewnej powierzchni. Gibbs (obierając wprawdzie inny układ osi współrzędnych) nazwał ją *termodynamiczną powierzchnią ciała*. Jeżeli przecniemy tę powierzchnię płaszczyzną  $t = t_1$ , gdzie  $t_1$  jest określoną wartością temperatury, otrzymamy w przecięciu *linię izotermiczną*, lub *izotermę*, wyrażającą zależność między ciśnieniem a objętością w stanach równowagi, odpowiadających tej samej wartości temperatury  $t_1$ . Niekiedy samo zjawisko termodynamiczne, które wyraża linia izotermiczna, będziemy nazywali izotermicznem. Jak moglibyśmy wywołać zjawisko izotermiczne? Zmieniając ciśnienie lub objętość ciała, zmieniamy natychmiast jego temperaturę. Lecz wystawmy sobie, iż uważane, skończone ciało pozostaje w bezpośredniem zetknięciu z ciałem, doskonale przewodzącem, nieskończone rozległym, lub ogólniej nieskończone na ciepło pojemnem, które przyjmuje i oddaje ciepło natychmiastowo po podniesieniu się temperatury w cieple uważanem i bez zmiany własnej temperatury. [Będziemy nazywali ciało takie: nieskończonym zbiornikiem ciepła.] Wówczas zjawisko izotermiczne mogłoby odbyć się rzeczywiście w cieple uważanem. Niedoskonałe przewodnictwo ciał, skończona ich na ciepło pojemność — nie są wprawdzie przypadkowymi okolicznościami; stanowią one przykłady działania pewnych praw fizycznych. Atoli, gdy prawa te są różne od praw, których teraz poszukujemy, możemy stanąć tu z niemi w sprzeczności, możemy uważać ciała fikcyjne, doskonale przewodzące i nieskończone na ciepło pojemne. W każdej teorii fizycznej badamy tylko pewne strony zjawisk, a inne pomijamy jako podrzędne.

Przecinając powierzchnią termodynamiczną płaszczyznami  $p = p_1$ ,



$p_2, \dots$  lub  $v = v_1, v_2, \dots$ , gdzie  $p_1, v_1, \dots$  są określonymi wartościami ciśnienia i objętości, otrzymujemy linie równego ciśnienia (*izopietyczne* według G i b b s a) oraz równej objętości (*izometryczne* według G i b b s a, *izochoryczne* według R a m s a y'a i Y o u n g a). Możemy mówić o zjawisku izopietycznym lub izometrycznym w tém samym znaczeniu, w jakim mówimy o izotermicznym. Zjawisko ściśle izopietyczne moglibyśmy oczywiście wywołać, gdybyśmy mogli pomieścić ciało uważane w ośrodku, nie stawiającym oporu i nieskończenie na pracę pojemnym. Zjawisko ściśle izometryczne moglibyśmy oczywiście wywołać, gdybyśmy mogli pomieścić ciało uważane pośród ciał doskonale sztywnych. Ciało doskonale sztywne możemy nazwać ciałem, nie przewodzącym zupełnie pracy mechanicznej. Analogia prowadzi przeto do utworzenia pojęcia o zjawisku termodynamicznym, które zachodzi w ciele, otoczonem ciałami, zupełnie nie przewodzącymi ciepła. Zjawiskom tym R a n k i n e nadał nazwę *adiabatycznych*; G i b b s, z powodów, które później poznamy, nazwał je *izentropowemi*. Już tutaj widzimy, a później znacznie jaśniej zrozumieimy, iż zjawiska adiabatyiczne stoją do izometrycznych w stosunku podobnym, jak izotermiczne do izopietycznych.

Jakkolwiek zjawiska izotermiczne są równie fikcyjne, jak zjawiska adiabatyiczne, możemy zbliżyć się przecież dowolnie blisko, za pomocą doświadczeń pośrednich, do poznania izotermicznego przebiegu zjawiska, o co staramy się często w badaniach fizycznych ze względu na ważny wpływ temperatury na własności ciał; gdy tymczasem przebiegu adiabatyicznego w ten sposób poznać nie możemy. Dla tego też całe pasmo faktów, spokrewnionych ze zjawiskami adiabatyicznymi, ma w fizyce dzisiejszej pewien odcień odrębny, ztąd pochodzący, że w zbadaniu ich nie doświadczenie, lecz teoria grała rolę przewodnika.

Jak zobaczymy w rozdziale następnym, nie znamy istotnego kształtu równania charakterystycznego dla żadnego ciała, jakkolwiek zbliżyliśmy się już znacznie do poznania go w niektórych przypadkach. Nie możemy więc wyznaczyć ściśle kształtu linii termodynamicznych, np. izoterm. Możemy tylko stwierdzić pewne ogólne ich cechy. Powiadamy np., że, dla tych ciał, dla których równanie charakterystyczne zachodzi, dla których zatem temperatura jest jednowartościową funkcją ciśnienia i objętości, dwie izotermy

przeciąć się nie mogą. Powiadamy, że dwie różne linie adiabatyczne nie mogą podobnie się przeciąć; lecz odkładamy dowód tego twierdzenia do późniejszego artykułu. Powiadamy, że dla każdego ciała trwałego pochodna  $\partial p/\partial v$  musi mieć wartość ujemną i stosownie do tego powinniśmy rysować izotermy. [Wystawmy sobie ciało, dla którego  $\partial p/\partial v$  ma wartość dodatnią. Objętość każdego ciała rośnie lub maleje w miarę tego, czy ciśnienie jego własne jest większe, czy mniejsze, od ciśnienia zewnętrznego. Jeżeli więc ciśnienie własne ciała było początkowo większe od zewnętrznego (które uważamy za stałe), tedy objętość ciała rośnie, ciśnienie jego własne, według założenia, rośnie jeszcze bardziej, objętość rośnie jeszcze bardziej i t. d.; ciało w sposób przyspieszony rozdzieli się do nieskończoności. Gdyby ciśnienie własne ciała było początkowo mniejsze od zewnętrznego, ciało w sposób przyspieszony zagęściłoby się do objętości żadnej.] Zgodnie z temi ogólnymi wskazówkami będziemy rysowali linie termodynamiczne; lecz dokładnego ich kształtu znać nie potrzebujemy, gdyż nie zakładamy o nim nic bardziej określonego w następujących rozumowaniach.

### 65. *Zjawiska kołowe.*

Szereg przemian, które doprowadzają pewne ciało do tego samego stanu, od jakiego się rozpoczęły, nazywamy *zjawiskiem kołowym*. Przytém w otoczeniu ciała mogą zachodzić przemiany takie, że stan otoczenia przy końcu zjawiska jest różny od stanu jego na początku.

Ponieważ nie uwzględniliśmy otoczenia ciała w określeniu zjawiska kołowego, przeto skutki zjawiska kołowego są stałe i żadne tylko co do ciała uważanego; nazewnątrż ciała, w otoczeniu jego, mogą powstawać zmiany dzięki podobnemu zjawisku. Możliwość tę zrozumiemy, pamiętając, że każdy parametr termodynamiczny ciała zależy nie od jednej tylko, lecz od kilku zmiennych niezależnych; np. od dwu parametrów niezależnych dla ciał, dla których zachodzi równanie charakterystyczne. Jeżeli więc w pewnym parametrze, np.  $v$ , zaszła określona zmiana, skutek pewnych zmian w  $p$  i w  $t$ , zmiana ta może być powetowana (a powetowana być musi, ażeby zjawisko było kołowe) nie tylko w sposób dokładnie odwrotny, lecz i na innej drodze, za pomocą innej kombinacji zmian w  $p$  i w  $t$ . Zjawisko będzie kołowe, lecz przecież wywoła pewne trwałe skutki

w otoczeniu ciała. Przez otoczenie ciała rozumiemy naturalnie wszystkie ciała, w których odbywają się zjawiska, zależne od zjawisk w ciele uważaném. Szczególnym przypadkiem zjawiska kołowego jest takie zjawisko, w którém nie tylko ciało uważane, lecz i całkowite otoczenie jego powraca w końcu do stanu pierwotnego. Takie zjawisko nazywać będziemy *kołowém zupełném*. Jeżeli uważamy ciało, odosobnione od pozostałego świata, wówczas znika różnica pomiędzy zjawiskiem kołowém wogóle a kołowém zupełném.

W zjawiskach cieplnych i ciepło - dynamicznych odbywają się zazwyczaj jednocześnie przemiany i przepływy energii, obok zmian w układzie i w budowie wewnętrznej ciał, które są siedliskiem energii. W Termodynamice czystej, w której szukamy ogólnych praw, według których energia przenosi się i przekształca, niezależnych od natury ciał, stanowiących siedliska energii, zmiany w składzie i w budowie ciał utrudniają niezmiernie badanie. Ponieważ jednak w każdym zjawisku kołowém uważane ciało powraca dokładnie do pierwotnego stanu swojego, przeto skutki zjawiska kołowego mogą polegać tylko na ogólnych przemianach i przepływach energii, o które nam chodzi, a nie na zmianach wewnętrznych, od których pragniemy się uwolnić. Dla tego metoda posługiwania się zjawiskami kołowymi jest klasyczną metodą Termodynamiki czystej, od czasu, gdy ją pierwszy Carnot obmyślił.

*Przykład.* Zjawisku kołowemu ulega ciało  $C$ , zamknięte w walcu  $EEDD$  (fig. 9.), w którym porusza się tłok. Ciało  $C$  będziemy nazywali *ciałem czynnym*. Boczna powierzchnia walca i tłok zupełnie nie przewodzą ciepła; natomiast dno walca  $DD$  przewodzi ciepło doskonale i zatrzymuje go przytém (na zmianę własnej temperatury) tak mało, że poczytujemy za żadne te ilości zatrzymywane. Nie czynimy żadnych szczegółowych założeń o naturze ciała  $C$ . Przypuszczamy, że mamy dwa ciała  $A$  i  $B$ , nieskończenie na ciepło pojemne (dwa nieskończone zbiorniki ciepła, art. 64), których temperatury (stałe) wynoszą:  $t_1$  dla ciała  $A$ , oraz  $t_2$  ( $< t_1$ ) dla ciała  $B$ . [Wystawiamy sobie np., że  $A$  jest ogniskiem, do którego wprowadzamy coraz nowe ilości materiałów palnych, a  $B$  chłodnicą, przez którą przepływa prąd wody o niskiej, stałej temperaturze.] Przypuśćmy wreszcie, że posiadamy jeszcze jedno ciało  $K$ , zupełnie *nie* przewodzące ciepła.

Będziemy teraz poddawali ciało czynne  $C$  szeregowi przemian,

polegających na zmienianiu jego objętości. Ile razy bowiem wyrzemy na tłok ciśnienie zewnętrzne, większe lub mniejsze od ciśnienia wewnętrznego, wywieranego przez ciało  $C$ , możemy objętość jego zmniejszyć lub zwiększyć dowolnie. W pierwszym razie na ciele wykonywana jest praca zewnętrzna, w drugim razie, przeciwnie, ciało wykonywa pracę na zewnątrz. Ile razy postawimy przytém walec na ciele  $K$ , zmiana objętości będzie zachodziła adiabatycznie. Ile razy postawimy walec na ciele  $A$  lub  $B$  (czyniąc to, będziemy

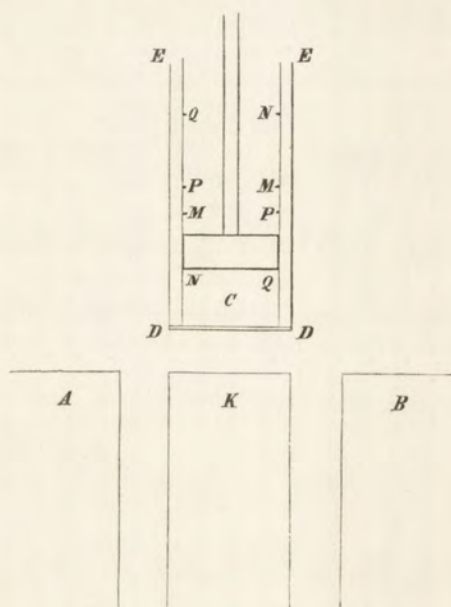


Fig. 9.

przestrzegali warunku, ażeby temperatura ciała  $C$  była dokładnie równa temperaturze zbiornika, z którym je w związek wprowadzamy), zmiana objętości będzie zachodziła izotermicznie. Będziemy więc mówili o przemianach, dokonywanych adiabatycznie lub izotermicznie, nie wchodząc bliżej w sposób, w jaki je urzeczywistniamy.

W chwili, gdy rozpoczynamy zjawisko, ciało  $C$  ma temperaturę  $t_2$  zbiornika  $B$ . Poddajemy je teraz czterem przemianom:

( $\alpha$ ) Poddajemy je najpierw takiej przemianie adiabatycznej, ażeby

temperatura podniosła się aż do  $t_1$ . ( $\beta$ ) Łączymy ciało  $C$  ze zbiornikiem  $A$  i tak zmieniamy objętość, ażeby ciało musiało pochłonąć ze zbiornika pewną ilość  $Q_1$  ciepła dla utrzymania się przy stałej temperaturze  $t_1$ . Ta przemiana jest więc izotermiczna. ( $\gamma$ ) Odłączymy ciało  $C$  od  $A$ , poddajemy je przemianie adiabaticznej, skierowanej wprost odwrotnie do przemiany  $\alpha$ , i takiej, ażeby temperatura spadła znowu do  $t_2$ . ( $\delta$ ) Łączymy ciało  $C$  ze zbiornikiem  $B$  i przywracamy objętość ciała do jej początkowej wartości; przyczem ciało odda zbiornikowi pewną ilość ciepła  $Q_2$ , ażeby utrzymać się przy stałej temperaturze  $t_2$ . Ta przemiana jest więc izotermiczna. Po tych czterech przemianach temperatura i objętość ciała, a zatem i ciśnienie i cały stan jego wewnętrzny, są dokładnie takie same, jak przed rozpoczęciem zjawiska. Odbyliśmy więc nad ciałem czynnym zjawisko kołowe.

Określiliśmy przemiany  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  przez ich skutki, nie mówiąc, czy przy nich objętość ciała wzrasta, czy maleje. Jeżeli pragniemy rozumować w sposób bardziej określony, musimy odróżnić dwa rodzaje ciał: endotermiczne i exotermiczne. *Endotermiczném* nazywamy ciało, które posiada trzy następujące własności: rozszerzając się izotermicznie, pochłania ciepło; zwiększając swe ciśnienie izometrycznie, pochłania ciepło; przy adiabaticzném ścisnieniu ogrzewa się. *Exotermiczném* nazywamy ciało, które w dwóch pierwszych razach oddaje ciepło a w trzecim oziębia się. Wszystkie znane gazy, przeważna większość cieczy — należą do ciał endotermicznych. Endotermicznie zachowują się również mieszaniny, złożone z cieczy i z jej własnej pary nasyconej (np. z wody i z pary wodnej) oraz niektóre mieszaniny, złożone z ciała stałego i z cieczy jego, np. parafiny stałej i parafiny ciekłej. Natomiast niektóre ciecze w pewnych warunkach, np. woda pomiędzy  $0^0$  C. a  $4^0$  C., oraz niektóre mieszaniny, złożone z ciała stałego i z jego cieczy, np. lód wobec wody ciekłej, zachowują się exotermicznie. Nie możemy udowodnić a priori, że, prócz endotermicznych i exotermicznych, inne ciała istnieć nie mogą.

Adiabaticzne zmniejszenie objętości ciała zwiększa bardziej jego ciśnienie, niż jednakowe, i od téj samej objętości poczynające się, izotermiczne zmniejszenie objętości; przytém jest rzeczą obojętną, czy ciało jest endotermiczne, czy exotermiczne. Jeśli ciało należy do endotermicznych, ściśnięcie adiabaticzne wywoła, prócz zmniej-

szczenia objętości, jeszcze podniesienie się temperatury; a zatem zwiększenie się ciśnienia wyniknie 1) ze zmniejszenia objętości 2) z podniesienia się temperatury, gdyż to w ciałach endotermicznych zwiększa ciśnienie. Tymczasem ściśnięcie izotermiczne wywołuje tylko zmniejszenie objętości, także same, według założenia, jak ściśnięcie adiabatyczne. A zatem przy przemianie izotermicznej ciśnienie wzrośnie mniej. Jeżeli ciało należy do exotermicznych, ściśnięcie adiabatyczne wywoła zniżenie się temperatury; a zatem podniesienie się ciśnienia wyniknie 1) ze zmniejszenia się objętości 2) z zniżenia się temperatury. W przemianie izotermicznej brak jest znowuż drugiej przyczyny; zatem ciśnienie wzrośnie w niej znowuż mniej, niż w adiabatycznej. Ztąd wniosek, że linia adiabatyczna

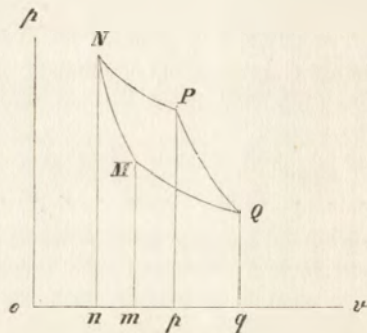


Fig. 10.

jest z a w s z e bardziej nachylona do osi  $Ov$ , niż linia izotermiczna, która się z nią przecina.

Powracamy teraz do powyższego zjawiska. Jeżeli ciało czynne  $C$  jest endotermiczne, zjawisko to ma przebieg następujący. Na początku zjawiska ciało czynne  $C$  ma temperaturę  $t_2$ ; dolna powierzchnia tłoka (fig. 9.) zajmuje położenie  $MP$ . Niechaj wówczas (fig. 10.) wyrażają  $Om$  i  $mM$  objętość i ciśnienie ciała w tym stanie początkowym; zatem punkt  $M$  na fig. 10. przedstawia ten stan początkowy. Leży on na izotermie „ $t_2$ ” (t. j. na izotermie, odpowiadającej, dla danego ciała, temperaturze  $t_2$ ).

$\alpha$ ) Walec stoi na ciele  $K$ . Wciskamy tłok aż do  $NQ$  np., tak iż temperatura podnosi się do  $t_1$ . Na fig. 10. przeto poruszamy się po linii adiabatycznej  $MN$ , aż dojdziemy do punktu  $N$ , leżącego na

izotermie „ $t_1$ “, w którym objętość i ciśnienie są wyrażone przez  $On$  i  $nN$ . Linia  $MN$  wyraża prawo odbytej przemiany ( $\alpha$ ), zaś pole  $MmnN$  — wartość pracy, wykonanej na ciele przez siłę zewnętrzną.

$\beta$ ) Walec stoi na zbiorniku  $A$ . Pozwalamy podnosić się tłokowi aż do (dowolnej) wysokości  $PM$ ; temperatura pozostaje stale równą  $t_1$ , ku czemu koniecznym jest przejście ilości ciepła  $Q_1$  z  $A$  do  $C$ . Na fig. 10. przeto poruszamy się po linii izotermicznej  $NP$ , aż dojdziemy do punktu  $P$ , t. j. do stanu, w którym objętość i ciśnienie niechaj będą wyrażone przez  $Op$  i  $pP$ . Linia  $NP$  na fig. 10. wyraża prawo odbytej przemiany ( $\beta$ ), zaś pole  $NnpP$  — wartość pracy, wykonanej przez ciało przeciwko sile zewnętrznej.

$\gamma$ ) Walec stoi na ciele  $K$ . Pozwalamy jeszcze dalej podnosić się tłokowi, aż do  $QN$  np., dopóki temperatura nie spadnie do  $t_2$ . Na fig. 10. poruszamy się teraz po linii adiabatycznej  $PQ$ , aż dojdziemy do przecięcia się z izotermą „ $t_2$ “ w punkcie  $Q$ , gdzie objętość i ciśnienie wynoszą  $Oq$  i  $qQ$ . Linia  $PQ$  wyraża prawo przemiany ( $\gamma$ ), zaś pole  $PpqQ$  — wartość pracy, wykonanej przez ciało przeciwko sile zewnętrznej.

$\delta$ ) Walec stoi na zbiorniku  $B$ . Sprowadzamy tłok z położenia  $QN$  do położenia pierwotnego  $MP$ ; temperatura pozostaje stale równą  $t_2$ , ku czemu koniecznym jest przejście ilości ciepła  $Q_2$  z  $C$  do  $B$ . Na fig. 10. powracamy do  $M$  po linii izotermicznej  $QM$ , przy czém pole  $QqmM$  wyraża wartość pracy, wykonanej na ciele.

Następujący szemat uwydatnia cały przebieg zjawiska. Dla większej określoności poczytujemy za dodatnią, względnie za ujemną, — pracę, wykonaną przez ciało, względnie wykonaną na ciele; podobnież za dodatnią, względnie za ujemną — ilość ciepła, pobraną, względnie oddaną, przez ciało. Litery  $M, N, P, Q$  dotyczą fig. 10.

Przemiana.	Zmiana temperatury.	Ilość ciepła, pobrana przez ciało.	Praca, wykonana przez ciało.
( $\alpha$ ) adiabatyczna; od $M$ do $N$ .	Od $t_2$ do $t_1$ .	0	$-MmnN$ .
( $\beta$ ) izotermiczna; od $N$ do $P$ .	Od $t_1$ do $t_1$ (żadna)	$+Q_1$	$+NnpP$ .
( $\gamma$ ) adiabatyczna; od $P$ do $Q$ .	Od $t_1$ do $t_2$ .	0	$+PpqQ$ .
( $\delta$ ) izotermiczna; od $Q$ do $M$ .	Od $t_2$ do $t_2$ (żadna)	$-Q_2$	$-QqmM$ .

Jeżeli ciało czynne jest exotermiczne, zjawisko ma inny przebieg. Na początku ciało ma znów temperaturę  $t_2$ ; żeby ją podnieść do  $t_1$ , trzeba je rozszerzyć adiabatycznie. Niech więc tłok zajmuje na po-

czątku położenie  $PM$  (fig. 9.) i niechaj temu stanowi ciała odpowiada punkt  $M$  na fig. 11. Wykonywamy teraz następujące przemiany:  $(\alpha)$  rozszerzamy ciało adiabatycznie, podnosząc tłok od  $PM$  do  $QN$ ; na fig. 11. przejdziemy od  $M$  do  $N$ ; temperatura podniesie się do  $t_1$ ;  $(\beta)$  zmniejszamy objętość izotermicznie, sprowadzając tłok do położenia  $MP$ ; na fig. 11. przejdziemy do  $P$  wzdłuż izotermy „ $t_1$ “;  $(\gamma)$  zmniejszamy objętość adiabatycznie, sprowadzając tłok do  $NQ$ ; na fig. 11. przejdziemy od  $P$  do  $Q$ , do przecięcia się z izotermą „ $t_2$ “, gdyż przez ściśnięcie adiabatyczne zniżamy teraz temperaturę;  $(\delta)$  powracamy do początkowej objętości w sposób izotermiczny. Przytém, przy przemianie  $(\beta)$ , ciało, jako exotermiczne,

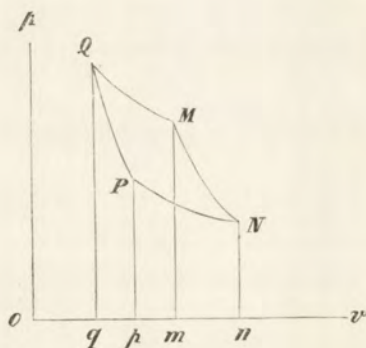


Fig. 11.

pochłonie pewną ilość ciepła  $Q_1$ , a przy przemianie  $(\gamma)$  odda pewną ilość ciepła  $Q_2$ .

Szczegółowiej nie mamy potrzeby opisywać tego nowego zjawiska; podajemy tylko jego szemat, analogiczny do poprzedniego; litery  $M, N, P, Q$  dotyczą teraz fig. 11.

Przemiana.	Zmiana temperatury.	Ilość ciepła, pobrana przez ciało.	Praca, wykonana przez ciało.
$(\alpha)$ adiabatyczna; od $M$ do $N$ .	Od $t_2$ do $t_1$ .	0	+ $MmnN$ .
$(\beta)$ izotermiczna; od $N$ do $P$ .	Od $t_1$ do $t_1$ (żadna)	+ $Q_1$	- $NnpP$ .
$(\gamma)$ adiabatyczna; od $P$ do $Q$ .	Od $t_1$ do $t_2$ .	0	- $PpqQ$ .
$(\delta)$ izotermiczna; od $Q$ do $M$ .	Od $t_2$ do $t_2$ (żadna)	- $Q_2$	+ $QqmM$ .

Zamykając teraz rachunek zjawiska, powiadamy, że skutki jego,



bez względu na to, czy ulegało mu ciało endotermiczne, czy exotermiczne, są następujące :

1. Żadne co do ciała  $C$ .

2. Zbiornik  $A$  stracił ilość ciepła  $Q_1$ , zbiornik  $B$  pozyskał ilość ciepła  $Q_2$ . A zatem ciało czynne  $C$  przeniosło od  $A$  do  $B$ , nie zmieniając jój w niczém, ilość ciepła  $Q_2$ .

3. Suma algebraiczna pól, wypisanych w ostatniej rubryce powyższych szematów, wynosi w obu razach dodatnią wartość pola  $MNPQM$ . Taka przeto praca, którą oznaczamy przez  $W$ , została ostatecznie wykonana przez ciało  $C$ .

Zjawisko kołowe, które opisaliśmy, nazwiemy dla krótkości „zjawisko Carnota“, jakkolwiek jest ono uogólnieniem przykładu, pierwotnie przez Carnota przytoczonego.

### 66. Pierwsza zasada Termodynamiki.

*Gdy jednakowe ilości pracy są wytwarzane ze źródeł czysto cieplnych, lub zużywane na skutki czysto cieplne, jednakowe ilości ciepła nikną lub powstają.* [Zapożyczamy to sformułowanie pierwszej zasady Termodynamiki z pracy Sir W. Thomsona *On the dynamical Theory of Heat*, I, 1851 (*Math. and phys. Papers*, I, 178.)]

Nazywajmy pracę, wytworzoną lub zużytą, i ilość ciepła, która powstała lub znikła, zmianami energii mechanicznej i energii cieplnej ciała lub układu ciał (co już czyniliśmy niekiedy bez bliższego objaśnienia). Możemy wówczas wysłowić pierwszą zasadę, mówiąc, że w zjawiskach termodynamicznych (w których zachodzą zmiany tylko cieplne i mechaniczne) zmiany energii cieplnej i mechanicznej są stale przeciwne sobie co do znaku i proporcjonalne pomiędzy sobą co do wartości bezwzględnej. Oznaczając zmiany : energii cieplnej przez  $dQ$ , mechanicznej — przez  $dE$ , współczynnik proporcjonalności (mający wartość skończoną) przez  $J$ , mamy

$$1. \quad \pm JdQ = \mp dE.$$

Nazywamy współczynnik  $J$  dynamicznym równoważnikiem jednostki ilości ciepła (mechanicznym równoważnikiem ciepła, jak wyrażał się Joule) lub krócej równoważnikiem Joule'a. Wymiary pracy są :  $[ML^2 T^{-2}]$ . Obierzmy też same wymiary za wymiary ilości ciepła; wówczas  $J$  ma wymiar zero. Wartość liczbowa współczynnika  $J$  za

leży od jednostek, któremi mierzymy energią mechaniczną i ciepłą. Jednostki te tak obierzmy, ażeby, przy całkowitej zamianie jednej z tych form energii na drugą, jednostka ilości ciepła powstawała z jednostki pracy i odwrotnie; i nazywajmy podobne jednostki *sprzężonemi*. Już Rankine zalecał posługiwanie się sprzężonemi jednostkami. Wówczas współczynnik  $J$  otrzymuje wartość 1; z równania 1. mamy zatem

$$2. \quad \pm dQ = \mp dE, \quad \text{czyli}$$

$$3. \quad dQ + dE = 0.$$

Suma energii cieplnej i mechanicznej, mierzonych sprzężonemi jednostkami, zostaje zachowana w zjawiskach termodynamicznych. Jeżeli zjawisko jest czysto dynamiczne,  $dQ$  tém samém jest zerem, twierdzenie 3. sprowadza się do zasady zachowania energii mechanicznej (rozdział IV.). Jeżeli zjawisko jest czysto cieplne,  $dE$  tém samém jest zerem, twierdzenie 3. sprowadza się do zasady kalorystów, według której ilość ciepła jest zawsze bezwzględnie zachowana (art. 60. i 61.); a zatem do zasady, prawdziwej dla zjawisk czysto cieplnych, lecz błędnej dla termodynamicznych.

Erg jest jednostką energii mechanicznej w układzie *C. G. S.* Jednostkę ilości ciepła, sprzężoną z ergiem, Lippmann nazwał *termem* (*unethermie*; *Cours de Thermodynamique*, 49.) Term jest więc bezwzględną jednostką ilości ciepła, jaką zapowiedzieliśmy w art. 60.; rozważymy w artykule następnym stosunek jego do kalorii.

Przypuśćmy, że w pewnym zjawisku termodynamiczném ciało uważane  $C$  otrzymuje zzewnątrz ilość ciepła  $dQ$ . Jeżeli wykonywa ono współcześnie pracę  $dW$  nazewnątrz, tedy pewna część ilości  $dQ$  zostaje na tę pracę zużyta. Reszta nie ginie, według zasady zachowania, lecz pozostaje w ciele, powiększa jego *energią wewnętrzną*, o  $dU$  przypuśćmy. Więc  $dQ$  ciepła niknie, przetwarzając się w  $dW + dU$ . Nie zastanawiamy się obecnie nad tém, jaką postać ma owa energia wewnętrzna; przypuszczamy tylko, że zależy ona jednowartościowo od stanu ciała.

Można obrać dwa punkty widzenia przy mierzeniu ilości ciepła. Jeżeli zwracamy uwagę na wartość ilości ciepła, które ciało  $C$  przyjmuje lub oddaje (jak np.  $Q_1$  i  $Q_2$  w art. 65.), uważamy je zawsze za dodatnie (właściwie za pozbawione znaku, za takie, które nie mogą być znaków rozmaitych). Jeśli jednak spojrzymy na sprawę

z punktu widzenia ciała  $C$ , i owe ilości ciepła uważać będziemy za jego zyski lub straty, będziemy musieli uznawać  $dQ$  za dodatnią, gdy ciało zzewnątrz otrzymuje ciepło, za ujemną, gdy je nazewnątrz oddaje. Przyjmując ten drugi widzenia, mamy

$$4. \quad dQ = dU + dW,$$

a w wypadku szczególnym, w którym praca zewnętrzna polega na przeczwycięzaniu jednostajnego, prostopadle do elementów powierzchni ciała działającego ciśnienia (art. 63.), mamy

$$5. \quad dQ = dU + p dv.$$

### 67. J.

Ponieważ wartość liczbowa równoważnika  $J$  zależy zarówno od wyboru jednostki pracy i od wyboru jednostki ilości ciepła, przeto, przy podawaniu wartości równoważnika tego, powinniśmy określać ściśle jednostki, od których ona zależy. Nie dość jest np. powiedzieć, że kalorya jest równoważna pewnej liczbie kilogramometrów: należy dodać, przez jaki przedział temperatur kalorya jest określona, jaka jest wartość przyspieszenia ciężkości  $g$  w miejscowości, w której kilogramometrami mierzono. Z tego względu najdogodniejszą jest metoda, w której posługujemy się jednostkami ogólnymi, jak np. erg dla pracy, kalorya średnia lub zwykła (od  $0^{\circ}C.$  do  $1^{\circ}C.$ ) dla ilości ciepła.

Joule zajmował się kilkakrotnie wartością równoważnika  $J$ ; lecz dwa razy dokładał szczególniejszych starań, by przy doświadczeniach źródeł błędów możliwie uniknąć. Pierwsze badanie ogłosił w r. 1850. (*Phil. Trans. f. 1850; Scientific Papers of J. P. Joule*, I, 298), drugie w r. 1878. (*Phil. Trans. f. 1878; Scient. Papers*, I, 632); w obu oznaczał on ilość ciepła, jaką wytwarza tarcie ciał stałych, o cieczy i pracę, przy zjawisku tém zużywaną. W rozprawie pierwszej powiada Joule: „Ilość ciepła, która może podnieść temperaturę funta wody (zważonego w próżni, i uważanego „pomiędzy  $55^{\circ}$  i  $60^{\circ}F.$ ,) o  $1^{\circ}F.$ , powstaje przy zużyciu siły (pracy) „mechanicznój, jaką przedstawia spadek 772 funtów o jedną stopę“. W rozprawie drugiej znajduje na tę samą wielkość, sprowadzoną atoli do poziomu morza, do szerokości Greenwich, i do jednostki ciepła, która funt wody ogrzewa od  $60^{\circ}$  do  $61^{\circ}F.$ , wartość 772,55.

Sprowadźmy tę wartość do kaloryi średniej i do erga. Zmieniając jednocześnie jednostkę masy w jednostce ilości ciepła i w jednostce pracy, nie zmieniamy wielkości  $J$ ; a zatem, zamiast o funtowej jednostce ciepła i o stopofuntach, możemy mówić o gramowej jednostce ciepła i o stopogramach, zatrzymując 772,55. Żeby przejść do gramocentymetrów, musimy mnożyć przez 30,4794: tyle centymetrów zawiera stopa angielska. Żeby przejść do kaloryi średniej, trzy poprawki skutecznie musimy: najprzód mnożyć przez  $\frac{9}{5}$ , albowiem stopień  $F$ . wynosi  $\frac{5}{9}$  stopnia  $C$ . Powtóre, ponieważ stopień  $J$ oulea był mierzony na termometrze rtęciowym, a stopień taki jest mniejszy od stopnia skali bezwzględnej (przy temperaturze, przy której pracował  $J$ oule) mniej więcej w stosunku 1:1,008, — musimy mnożyć przez 1,008. Potrzebie, powinniśmy sprowadzić kaloryą, wziętą przy  $60^{\circ} F.$ , t. j. przy  $15,6^{\circ} C.$ , do kaloryi średniej. Lecz wykonanie tej poprawki jest niemożliwe; nie wiemy bowiem, w jakim stosunku pozostają ciepliki właściwe wody: przy  $0^{\circ} C.$ , przy  $15,6^{\circ} C.$  i przeciętny cieplik pomiędzy  $0^{\circ} C.$  a  $100^{\circ} C.$  [Nie wiemy nawet, czy cieplik właściwy przy  $0^{\circ} C.$  jest większy, czy jest mniejszy, niż cieplik właściwy przy  $15,6^{\circ} C.$ ; tak wielką jest niepewność w tym przedmiocie.] Pozostaniemy przeto lepiej przy kaloryi, wziętej od  $15,6^{\circ} C.$  do  $16,6^{\circ} C.$

Wykonawszy wspomniane mnożenia, otrzymamy 42723,4 gramocentymetrów, wykonanych w Greenwich u poziomu morza, jako równoważnik kaloryi gramowej, od  $15,6^{\circ} C.$  do  $16,6^{\circ} C.$  wziętej; lub 427,234 kilogramometrów, jako równoważnik kaloryi kilogramowej w tych samych warunkach. Że wreszcie gramocentymetr wyrównywa  $g$  ergom, zaś wartość  $g$  w Greenwich wynosi 981,21, przeto powyższa kalorya gramowa jest równoważna  $4,1921 \cdot 10^7$  ergom.

Rowlan d znalazł, że kalorya gramowa, wzięta przy  $15^{\circ} C.$ , jest równoważna  $4,189 \cdot 10^7$  ergom. (*Proc. Am. Acad.*, VII. 1880.) Kalorye, wzięte przy  $5^{\circ} C.$  i przy  $30^{\circ} C.$ , są równoważne, według Rowlanda:  $4,212 \cdot 10^7$  i  $4,170 \cdot 10^7$  ergom. Widzimy tu wpływ zmian cieplika właściwego wody jaknajdobitniej. Według Dieterici'ego, kalorya średnia jest równoważna  $4,2436 \cdot 10^7$  ergom (*Wied. Ann.*, XXXIII, 433.).

Możemy powiedzieć ostatecznie, że term jest  $1/(4,2 \cdot 10^7)$  lub  $0,238 \cdot 10^{-7}$  częścią kaloryi z wyklęj; i że ta ostatnia jest równoważna pracy  $4,2 \cdot 10^7$  ergów. W rachunkach termodynamicznych

będziemy przypuszczali, że ilości ciepła i pracy są wyrażone w terminach i w ergach, lub wogóle w sprzężonych ze sobą jednostkach.

### 68. Zjawiska kołowe

#### *z punktu widzenia pierwszej zasady Termodynamiki.*

Powróćmy teraz do równania 4. w art. 66.

$$1. \quad dQ = dU + dW$$

i zastosujemy je do zjawiska kołowego *Carnot'a*, opisanego w art. 65; całkujemy mianowicie to równanie wzdłuż szeregu przemian, które składają zjawisko. Całkując w ten sposób  $dQ$ , otrzymamy ilość ciepła, w ostatecznym wyniku przez ciało ( $C$ ) pobraną, czyli  $Q_1 - Q_2$ , według oznaczeń art. 65.; całkując  $dW$ , otrzymamy pracę wykonaną, wyrażoną przez pole  $MNPQM$ , którą oznaczamy przez  $W$ ; całkując wreszcie  $dU$ , musimy otrzymać zero, gdyż energia wewnętrzna ciała jest funkcją jednowartościową jego stanu, a zatem powraca do jednej i tej samej wartości, gdy wszystkie parametry termodynamiczne powracają do swoich wartości. Zatem

$$2. \quad Q_1 - Q_2 = W.$$

Możemy teraz dopełnić twierdzenie, przytoczone pod 2.) przy końcu art. 65. w sposób następujący: *z ilości ciepła  $Q_1$ , którą stracił zbiornik  $A$ , część  $Q_1 - Q_2$  została zamieniona na pracę  $W$ , reszta zaś,  $Q_2$ , została przeniesiona do zbiornika  $B$ , nie zmieniając się w niczym.*

*Carnot* uważał nie energią wewnętrzną  $U$ , lecz ilość ciepła  $Q$ , którą ciało posiada, za jednowartościową funkcją jego stanu; sądził zatem, że w powyższym przykładzie  $Q_1 - Q_2 = 0$ . Wiemy dziś, że tak nie jest, gdyż praca  $W$  nie może powstać z niczego. Z tego błędu *Carnot'a* wynika dla nas nauka, że  $dQ$  w równaniu 1. nie może być różniczką zupełną, jaką jest  $dU$ ; w przeciwnym razie, całkując  $dQ$  wzdłuż zjawiska kołowego, otrzymalibyśmy zero. Istotnie:  $dW$  w równaniu 1. nie jest różniczką zupełną; widzimy to od razu z kształtu  $p dv$ , który  $dW$  mieć może. Wyobraźmy sobie dwa stany ciała, stan  $A$  i stan  $B$ , w których temperatura, objętość i ciśnienie wynoszą: ( $A$ )  $t_1, v_1, p_{11}$ ; ( $B$ )  $t_2, v_2, p_{22}$ ; gdzie  $t_2 > t_1, v_2 > v_1$ . Przypuśćmy, że przejście od ( $A$ ) do ( $B$ ) uskuteczniamy dwa razy, dwiema odmiennymi drogami. Na pierwszej drodze ogrzewamy naj-

pierw ciało od  $t_1$  do  $t_2$  przy objętości stałej i równej  $v_1$ ; ciśnienie staje się równe np.  $p_{12}$ , ciało jest w stanie (C)  $t_2, v_1, p_{12}$ , linia AC jest izometryczną. Następnie zmieniamy izotermicznie objętość ciała od  $v_1$  do  $v_2$ ; ciśnienie staje się równe  $p_{22}$ ; stan (B) jest osiągnięty, linia CB jest izotermą „ $t_2$ ”. Na drugiej drodze zmieniamy najpierw objętość ciała izotermicznie od  $v_1$  do  $v_2$ ; ciało przybiera stan (D)  $t_1, v_2, p_{21}$ , linia AD jest izotermą „ $t_1$ ”. Następnie ogrzewamy ciało przy objętości stałej  $v_2$  (t. j. nie pozwalając rozszerzać się ciału) od  $t_1$  do  $t_2$ ; ciśnienie, jako funkcya objętości i temperatury, znów staje się równe  $p_{22}$ ; ciało przybiera stan (B); linia DB była izometryczna. Gdybyśmy chcieli zjawisko to przedstawić graficznie, musielibyśmy uciec się do rysunku trójwymiarowego. Dwie linie AC i DB leżą

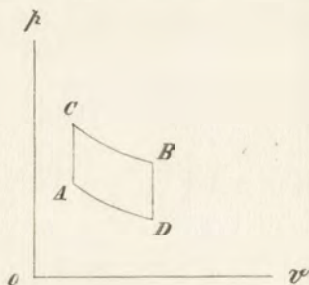


Fig. 12.

w płaszczyznach, prostopadłych do osi  $Ov$ ; dwie linie  $CB$  i  $AD$  leżą w płaszczyznach, prostopadłych do osi  $Ot$ . Rzut całości na płaszczyznę  $pOv$  ma przeto postać taką, jaką podaje fig. 12. Widzimy odrazu, że na drodze przejścia  $ACB$  wykonać musimy więcej pracy zewnętrznej, niż na drodze przejścia  $ADB$ . W przemianach izometrycznych nie wykonywamy żadnej pracy zewnętrznej, a w przemianach izotermicznych wykonywamy tém większą, im wyższa jest temperatura, przy której przemiana zachodzi. Praca więc zewnętrzna w pewnej przemianie nie zależy wyłącznie od stanu początkowego i od końcowego, lecz nadto od drogi przejścia;  $dW$  nie jest różniczką zupełną. Możemy powiedzieć, że nie jest nią dla tego, iż  $p$ , prócz od  $v$ , zależy jeszcze od  $t$ ; jeżeli wystawiamy sobie, że stan ciała jest określony przez objętość i temperaturę.

Twierdzenia te przetłumaczmy łatwo na język analityczny. Jeżeli stan ciała jest określony przez objętość i temperaturę, uważane za zmienne niezależne, mamy

$$3. \quad dQ = \frac{\partial Q}{\partial v} dv + \frac{\partial Q}{\partial t} dt;$$

$$4. \quad dU = \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial t} dt.$$

Uważajmy przypadek, do którego stosuje się wzór 5. artykułu 66. i podstawmy zamiast  $dQ$  i  $dU$  ich znalezione wartości. Będzie

$$6. \quad \frac{\partial Q}{\partial v} dv + \frac{\partial Q}{\partial t} dt = \left( \frac{\partial U}{\partial v} + p \right) dv + \frac{\partial U}{\partial t} dt;$$

zkuąd wynika, skoro  $v$  i  $t$  są niezależnymi od siebie zmiennymi, że

$$7. \quad \frac{\partial Q}{\partial v} - p = \frac{\partial U}{\partial v};$$

$$8. \quad \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t}.$$

Ponieważ wreszcie  $dU$  jest różniczką zupełną, przeto (art. 51.)

$$9. \quad \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right) = \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right),$$

a zkuąd wynika, według równań 7. i 8., iż

$$10. \quad \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial Q}{\partial t} \right) = \frac{\partial p}{\partial t};$$

zatem sprawdzian dla  $dQ$  nie jest zerem i  $dQ$  nie może być różniczką zupełną, jeśli  $p$ , prócz od  $v$ , zależy jeszcze od  $t$ .

W równaniu 10. uważaliśmy za zmienne niezależne  $v$  i  $t$ . Weźmy teraz  $v$  i  $p$  za zmienne niezależne i wyprowadźmy równanie, analogiczne do 10. Przymyś wszakże nie zakładamy z początku, że  $J=1$ , jak zwykle czynimy. Odstępujemy wyjątkowo od reguły stałej dla tego, żeby raz jeszcze pokazać, czém różni się nowa teoria ciepła od dawniej; żeby nadto pokazać, że formuły matematyczne same przez się niczego nie dowodzą, lecz wskazują tylko, co wynika z przyjętych w rozumowaniu założeń. Nieraz trzeba o tém przypominać, jak o wielu prawdach oczywistych.

Istotnie, pisząc (art. 66.)

$$11. \quad \pm dQ = \mp \frac{1}{J} dE,$$

wyrażamy zasadę równoważności energii cieplnej i mechanicznej, jeżeli współczynnik  $J$  ma wartość skończoną; lecz za pomocą tegoż równania 11. możemy wyrazić zasadę kalorystów, według której  $dQ = 0$  stale, jeżeli założymy, że  $J$  ma wartość nieskończoną; że nieskończenie wiele pracy zużyć trzeba, żeby wytworzyć jakąkolwiek ilość ciepła; t. j. że ciepła z pracy otrzymać nie można.

Pamiętając o tém i biorąc  $v$  i  $p$  za zmienne niezależne, napiszemy, podobnie jak przy wyprowadzaniu 10.,

$$12. \quad dQ = \frac{\partial Q}{\partial p} dp + \frac{\partial Q}{\partial v} dv;$$

$$13. \quad dU = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial v} dv;$$

(gdzie  $\partial Q/\partial v$  np. znaczy oczywiście co innego, niż  $\partial Q/\partial v$  w równ. 3.—10.; tam braliśmy pochodną przy  $t$  stałej, tu bierzemy ją przy  $p$  stałym); dalej napiszemy

$$14. \quad J \frac{\partial Q}{\partial v} - p = \frac{\partial U}{\partial v};$$

$$15. \quad J \frac{\partial Q}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p}$$

i wreszcie otrzymamy sprawdzian

$$16. \quad \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right) = \frac{1}{J}.$$

Ztąd widzimy, że  $dQ$  (por. 12.) nie może być różniczką zupełną, jeśli  $J$  ma wartość skończoną; że, przeciwnie,  $dQ$  musi być różniczką zupełną, jeśli  $J$  ma wartość nieskończoną. Zatem zasady, na których opierają się teoria kaloryczna i teoria termodynamiczna, możemy wyrazić jak następuje: według pierwszej  $dQ$  jest, a według drugiej nie jest, różniczką zupełną.



*69. Dowód pierwszej zasady Termodynamiki.*

W trzech artykułach ostatnich wygłosiliśmy pierwszą zasadę Termodynamiki i wyprowadziliśmy z niej niektóre wnioski, które treść jej dokładnie poznać pozwalają. Lecz zkąd wyprowadzamy samą zasadę? Czy mamy opierać ją, jak czynił to Mayer, na ogólnikowych zdaniach: *causa aequat effectum, ex nihilo nil fit, nil fit ad nihilum*? Dla nauki ścisłej jest to droga zbyt niebezpieczna. Czy mamy, jak Helmholtz, wyprowadzać ją z dynamicznej zasady zachowania energii, odwołując się do przypuszczenia, według którego każde ciało jest układem zachowawczym, złożonym z punktów materialnych, pomiędzy którymi czynne są siły centralne? Dla Termodynamiki jest to podstawa zbyt hypotetyczna. Czy mamy zasadać ją bezpośrednio na doświadczeniu? na spostrzeżeniach Rumforda, Davy'ego, na niemożliwości perpetuum mobile ciepło-dynamicznego, na badaniach Joule'a? Wszystkie te usiłowania przyczyniły się niewątpliwie, jak już wiemy, do ustalenia w nauce zasady równoważności pracy i ilości ciepła. Lecz pomiędzy nielicznymi temi i niezbyt dokładnymi doświadczeniami a prawem, ściśłem i ogólnem, które kładziemy jako fundament nauki, zbyt wielki jest odskok. Jakież jest więc przejście logiczne pomiędzy doświadczeniem a tym prawem? Niema go. Odgadujemy podstawowe zasady w Termodynamice, podobnie jak odgadujemy je w Dynamice, uogólniając wyniki doświadczenia, sprawdzając następnie wnioski, które z przyjętych zasad wynikają.

Takiem jest dzisiaj przejście logiczne, takim również było przejście historyczne. Fakty, które doprowadziły do odkrycia zasady równoważności pracy i ilości ciepła, były już znane pomiędzy r. 1845 a r. 1850; dzięki Joule'owi były już zbadane, zestawione ze sobą umyślnie i tak oświetlone, ażeby można z nich było wnosić o prawdziwości téj zasady. A jednak uczeni wobec tych myśli zachowywali się wogóle obojętnie lub wyczekująco. Czy mamy oskarżać ich o bezwładność umysłową? Badając rozwój wiedzy, tłumaczymy sobie zbyt wiele tym dogodnym frazesem. Przeciwnie; uczeni postępowali wówczas słusznie. Dowody indukcyjne Joule'a nie wystarczały do przekonania ich o prawdziwości no-

wych poglądów. Cóż wydarzyło się następnie, skoro w kilka lat później zasada zachowania energii panowała już nad umysłami wszechwładnie, uznana została niebawem za pewnik, prawie oczywisty? Oto teoretycy ujęli sprawę w swe dłonie: Helmholtz, Clausius, Rankine, Sir W. Thomson wykazali, iż pomysły Mayera, iż twierdzenia Joule'a, pojęte ogólnie, analitycznie, można obrać za podstawę nowej teorii ciepła, doskonalszej niż dawna.

### 70. Odwracalność zjawiska Carnota.

Wstępujemy teraz na nowe drogi, które wskazał geniusz Carnota.

Zjawisko kołowe Carnota jest *odwracalne*. Ten wyraz prawie sam przez się wystarcza, by nasunąć nowe sposoby zapytywania się na zjawiska fizyczne; lecz powinniśmy rozumować ostrożnie, gdyż mamy do czynienia z subtelnymi zagadnieniami. Przypuśćmy, że jakiegokolwiek ciała uległo pewnemu zjawisku. Stan ciała zmienił się np. ze stanu ( $\alpha$ ) na stan ( $\beta$ ) w sposób określony. Jeśli teraz ciało może powrócić z ( $\beta$ ) do ( $\alpha$ ); i jeżeli przy końcu tego drugiego zjawiska całe otoczenie ciała może znaleźć się dokładnie w takim samym stanie, w jakim było na początku pierwszego; wtedy nazywamy zjawisko  $\alpha\beta$ , zarówno jak  $\beta\alpha$ , *obojętnym* (neutralnym nazywa je Planck). A zatem każda część składowa zjawiska kołowego zupełnego, i każde oczywiście zjawisko kołowe zupełne, jest zjawiskiem obojętnym. Jeżeli dalej powrót z ( $\beta$ ) do ( $\alpha$ ) możemy skutecznie w sposób taki, iż wszystkie stany pośrednie, przez które ciało i otoczenie przeszły w pierwszym zjawisku, powtarzają się w drugim w odwrotnym porządku, bez żadnej zresztą różnicy co do istoty swojej, nazywamy wówczas zjawisko drugie — *odwrotnym* względem pierwszego, a pierwsze nazywamy *odwracalnym*. Oczywiście i drugie jest wtedy odwracalne, gdyż pierwsze jest względem niego odwrotnym. Zjawisko odwracalne i zjawisko, względem niego odwrotne, stanowią zawsze, wzięte wspólnie, zjawisko kołowe zupełne; jak wynika wprost z określeń. Lecz zjawisko kołowe zupełne może nie składać się z odwracalnych. Istotnie: droga przejścia pomiędzy dwoma stanami określa całkowicie, gdy jest dana, skutki przejścia; lecz skutki nie zawsze określają drogę przejścia. Ponie-

waż zaś, gdy zadana jest pierwsza część zjawiska kołowego zupełnego, jedyną cechą, obowiązującą dokończenie zjawiska, jest skutek jego (zniesienie mianowicie skutków części pierwszej), przeto droga przejścia dla dokończenia może być wówczas jeszcze nieokreślona; więc nie musi być koniecznie odwrotna względem drogi przejścia w pierwszej części zjawiska. Tém bardziej zjawisko kołowe wogóle może nie składać się z odwracalnych i nie być odwracalne; na co przykłady poznamy w dalszym ciągu. Jeżeli rozważamy ciało zupełnie odosobnione, wówczas jedynym warunkiem, ażeby zjawisko  $\alpha\beta$  było obojętne, jest możliwość zjawiska  $\beta\alpha$  wogóle; a jedynym warunkiem, ażeby  $\alpha\beta$  było odwracalne, jest możliwość przejścia od ( $\beta$ ) do ( $\alpha$ ) po téj samej drodze, która w  $\alpha\beta$  została odbyta.

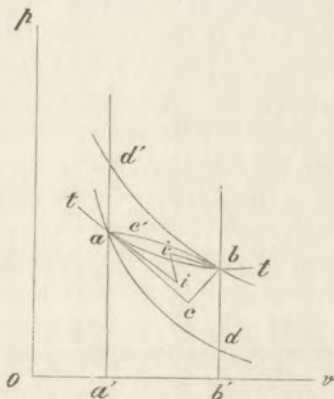


Fig. 13.

Zapytujemy teraz, jakie zjawiska termodynamiczne są odwracalne.

Weźmy pod uwagę ciało, które pozostaje w związku cieplnym z nieskończonym zbiornikiem ciepła, o temperaturze  $t$ . Przypuśćmy, że ciało ma w stanie początkowym temperaturę  $t$ , ciśnienie  $a'a$  (fig. 13.), objętość  $Oa'$ . Niechaj ciało będzie np. endotermicznym; wynik rozumowania naszego będzie się rozciągał i do exotermicznego. Zwiększamy objętość do  $Ob'$  np., odąd zaś pozostawiamy ciało w odosobnieniu dynamicznym. Jak zmienia się wówczas ciśnienie? Rozszerzając ciało, oziębamy je; lecz wszelkie oziębienie się ciała wywołuje natychmiastowy przepływ ciepła ze zbiornika do ciała. A zatem temperatura i ciśnienie ciała mogą zmieniać się na

rozmaite sposoby, zależnie od szybkości, z jaką rozszerzamy ciało, i od szybkości, z jaką ciepło napływa ze zbiornika. Jeśli szybkość, z jaką temperatura ciała obniża się wskutek zwiększania objętości, jest nieskończenie większa od szybkości, z jaką temperatura ta się wyrównywa z temperaturą zbiornika, wówczas zbiornik nie odgrywa żadnej roli, przemiana zachodzi adiabatycznie, jak gdyby ciało było otoczone nieprzewodnikami ciepła. Linia adiabatyczna *ad* wyraża więc przemianę, która wówczas zachodzi; linia *db* (wyrażająca wzrost ciśnienia na skutek ogrzewania się, po ukończonem rozszerzeniu) stanowi dokończenie zjawiska. Jeżeli, przeciwnie, szybkość, z jaką temperatura się wyrównywa, jest nieskończenie większa od szybkości, z jaką temperatura spada wskutek zmienia-  
nia się objętości, wówczas zbiornik utrzymuje ciało wciąż dokładnie przy temperaturze *t*; linia *izotermiczna tabt* wyraża wówczas przemianę. Powiadamy, że pomiędzy temi dwoma krańcami leżą wszystkie możliwe przypadki. A zatem wszystkie możliwe drogi przejścia pomiędzy objętością *Oa'* a objętością *Ob'* leżą w naszym przykładzie pomiędzy *tabt* a adiabatą *ad*. Podczas całego zjawiska nie może być chwili, w której temperatura ciała podniosłaby się po nad *t*: rozszerzanie się ciała obniża temperaturę, a ciepło przestaje przepływać ze zbiornika do ciała w tej samej chwili, w której temperatury ich się wyrównały. Gdyby ruch ciepła mógł nadać mu rozpęd, dzięki któremu byłoby ono w stanie przejść po za położenie równowagi, jak wahadło; gdyby ciepło miało bezwładność, jak materia, — wówczas drogą przejścia mogłaby być linia, leżąca po części pod izotermą, po części nad nią, jak np. *ai'b*. Lecz tak nie jest; zatem każda linia przejścia jest całkowicie zawarta, jak *acb* np., w granicach *adb* diagramatu.

Jeśli pragniemy teraz powrócić od objętości *Ob'* do objętości *Oa'*, musimy zmniejszyć objętość ciała. Lecz, ściskając ciało, podnosimy jego temperaturę, tak iż zbiornik będzie teraz pochłaniał ciepło. Widzimy, że jedynie tylko w tym razie, kiedy zwiększenie objętości odbyło się poprzednio izotermicznie, możemy obecnie zmniejszyć objętość, przechodząc przez te same, jak przód, stany pośrednie. Albowiem, jeśli tak zmniejszamy obecnie objętość, ażeby szybkość, z jaką przytém temperatura ciała się podnosi, była nieskończenie większa od szybkości, z jaką temperatura ta wyrównywa się z temperaturą zbiornika, wówczas drogą przejścia będzie linia adiaba-

tyczna  $bd'$ , a izometryczna  $d'a$  będzie dokończeniem zjawiska. Jeśli obie prędkości są porównywalne ze sobą, drogą przejścia będzie jakakolwiek linia, w granicach  $bd'a$  zawarta, np.  $bc'a$ ; nigdy jednak linia, po za nie wykraczająca, np.  $b'i'a$ , gdyż ciepło nie ma bezwładności. Jeśli wreszcie tak zmniejszamy objętość, ażeby szybkość, z jaką wyrównywa się temperatura, była nieskończenie większa od szybkości, z jaką się ta temperatura, skutkiem zmiany objętości, podnosi, odbywamy wówczas drogę  $tbat$ . Jedynie więc izoterma  $tbat$  leży współcześnie w polach  $adb$  i  $bd'a$  diagramatu, stanowiąc ich wspólną granicę. Jedynie izotermiczna zmiana objętości jest odwracalna w warunkach naszego przykładu. Widzimy, że przenoszenie się ciepła z ciała cieplejszego do zimniejszego przez prze-

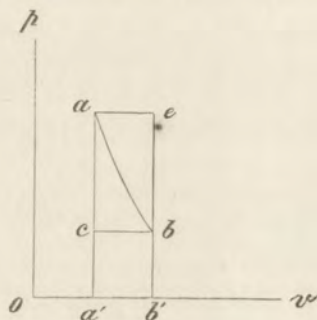


Fig. 14.

wodnictwo lub promieniowanie jest zawsze nieodwracalnem zjawiskiem.

Uważajmy teraz ciało, które jest odosobnione cieplnie, lecz znajduje się w ośrodku, działającym na nie dynamicznie. Jeśli szybkość, z jaką zmieniamy ciśnienie zewnętrzne, jest nieskończenie większa od szybkości, z jaką własne ciśnienie ciała wyrównywa się z zewnętrznem, wówczas, przy wzroście objętości od  $Oa'$  do  $Ob'$  np. (fig. 14.), linią przejścia będzie  $aeb$ . Jeśli przeciwnie, szybkość, z jaką ciśnienie ciała wyrównywa się z zewnętrznem, jest nieskończenie większa od szybkości, z jaką zmienia się ciśnienie zewnętrzne, ciało przejdzie przez szereg ciągły stanów równowagi i drogą przejścia będzie linia  $a$  i  $b$  a t y c z n a  $ab$ . Przy powrotnej przemianie, gdy powracamy od objętości  $Ob'$  do  $Oa'$ , taż sama linia adiaty-

czna, tylko wstecznie przebiegana,  $ba$ , będzie drogą przejścia w drugim przypadku; lecz w pierwszym drogą powrotną będzie linia  $bca$ . A zatem jedynie przemiana, wzdłuż linii termodynamicznej adiabatycznej zachodząca, jest odwracalna w warunkach naszego układu.

Założyliśmy milcząco w tych rozumowaniach, że temperatura wyrównywa się natychmiastowo w całej masie ciała naszego, w pierwszym przykładzie; że ciśnienie wyrównywa się natychmiastowo w całej masie ciała, w drugim przykładzie. Skończone, rzeczywiste ciało, gdy je rozszerzamy z szybkością skończoną, przestaje mieć, pod wpływem zbiornika, jedną tylko, ogólną temperaturę (w pierwszym przykładzie); przestaje mieć, pod wpływem ośrodka, jedno tylko, ogólne ciśnienie (w drugim przykładzie). A zatem liczba parametrów w tém zagadnieniu jest znacznie większa, niż w zagadnieniach, któremi zajmowaliśmy się dotychczas. Lecz jest rzeczą widoczną, że zjawiska, które są nieodwracalne w naszym ciele fikcyjnym, są a fortiori nieodwracalne w ciałach rzeczywistych. Przeciwnie, jeśli zupełne wyrównywanie się temperatury ciała i zbiornika, jeśli zupełne wyrównywanie się ciśnienia ciała i ośrodka, jakie przypuszczaliśmy powyżej, zachodzą w ciele rzeczywistym, — a możemy je osiągnąć przez nieskończone powolne zmienianie objętości, — zjawiska odwracalne, izotermiczne i adiabatyczne, odwracalnemi być nie przestaną.

Powróćmy teraz do zjawiska Carnota; i przypuśćmy, że w zmianach izotermicznych temperatura ciała czynnego  $C$  wciąż jest wyrównana z temperaturą zbiornika, z którym ciało pozostaje w zetknięciu; że, wprowadzając ciało  $C$  w zetknięcie ze zbiornikiem  $A$  lub  $B$ , przestrzegamy warunku, ażeby temperatura ciała w téj chwili była dokładnie jednakowa z temperaturą danego zbiornika, ażeby więc ciało  $C$  ani nie ogrzało się, ani oziębiło przez proste przewodnictwo, niepołączone z wykonywaniem pracy; że wreszcie przemiany adiabatyczne uskuteczniamy tak powoli, iż ciśnienie w całej masie ciała jest zawsze wyrównane z zewnętrznym. Wówczas zjawisko Carnota jest odwracalne. Niechaj ciało czynne będzie endotermiczne; niechaj na początku, jak w art. 65., temperatura wynosi  $t_2$ , objętość —  $Om$  (fig. 10.), tłok mieści się w  $MP$ . Łączymy  $C$  z  $B$  i podnosimy tłok aż do  $QN$ , z zachowaniem powyższych warunków. Nie potrzebujemy opisywać dokładniej téj

przemiany; jest ona odwróconą przemianą ( $\delta$ ), czwartą i ostatnią w dawniejszym zjawisku Carnota. Tak samo odbyć teraz możemy przemianę, odwrotną względem poprzedniej ( $\gamma$ ), i t. d.; według następującego szematu. Litery dotyczą fig. 10. w art. 65.

Przemiana.	Zmiana temperatury.	Ilość ciepła, pobrana przez ciało.	Praca, wyko- nana przez ciało.
( $\alpha'$ ); odwr. wzgl. ( $\delta$ ); izoterm.; od $M$ do $Q$ .	Od $t_2$ do $t_2$ (żadna).	$+Q_2$	$+MmQ$
( $\beta$ ); odwr. wzgl. ( $\gamma$ ); adiabat.; od $Q$ do $P$ .	Od $t_2$ do $t_1$ . . . . .	0	$-QqP$
( $\gamma'$ ); odwr. wzgl. ( $\beta$ ); izoterm.; od $P$ do $N$ .	Od $t_1$ do $t_1$ (żadna).	$-Q_1$	$-PpnN$
( $\delta'$ ); odwr. wzgl. ( $\alpha$ ); adiabat.; od $N$ do $M$ .	Od $t_1$ do $t_2$ . . . . .	0	$+NmM$

Możemy z góry uważać za rzecz pewną, że skutki tego nowego zjawiska kołowego (jak poprzednie, nie zupełnego) są wręcz przeciwnie skutkom pierwszego. I z szematu powyższego widzimy istotnie, że w obecnym zjawisku ciało  $C$  przeniosło ilość ciepła  $Q_2$  ze zbiornika  $B$  o niższej temperaturze  $t_2$  do zbiornika  $A$  o wyższej temperaturze  $t_1$ , i jednocześnie zamieniło ilość pracy  $W$ , wyrażoną przez pole  $MQPNM$ , a więc też samą jak przód, na ilość ciepła  $Q_1 - Q_2$ .

### 71. Wydajność maszyny termodynamicznej.

Będziemy teraz mówili tak często o całości, złożonej z dwóch zbiorników ciepła,  $A$  i  $B$ , utrzymywanych przy dwóch różnych temperaturach, i z ciała czynnego  $C$ , które przenosi ciepło i wykonywa lub pochłania wykonywaną pracę, że zyskamy niemało na wprowadzeniu niektórych nazw, skracających mowę. Całość więc  $A$ ,  $B$ ,  $C$  nazwiemy *maszyną termodynamiczną*;  $A$  (którego temperatura jest wyższą) — *źródłem*;  $B$  — *chłodnicą*. Przez maszynę termodynamiczną nie rozumiemy atoli tylko maszyny Carnota, opisaną w art. 65. i w następnych, lecz wogóle każdą, która działa za pomocą zjawiska kołowego, i za każdym obiegiem odbiera źródłu ilość ciepła  $Q_1$ , udziela chłodnicy ilość ciepła  $Q_2$  i wytwarza pracę  $W$ ; lub też, która udziela źródłu ilość ciepła  $Q_1$ , odbiera chłodnicy ilość ciepła  $Q_2$  i zamienia na ciepło pracę  $W$ . Jeżeli maszyna wykonywa za każdym obiegiem kołowym pierwsze trzy działania, mówimy, iż *pracuje wprost*; jeśli drugie trzy, mówimy, iż *pracuje wstecz*. [Uważamy takie tylko maszyny, których działalność polega na zjawisku kołowym

względem ciała czynnego; w przeciwnym razie maszyna nie byłaby zdolna do działalności ciągłej, do nieograniczonego przetwarzania energii.] Wreszcie, dla zwiezłości, samą maszynę będziemy nazywali odwracalną, jeśli działalność jej jest odwracalna. Gdy atoli mówimy o maszynie odwracalnej, powracamy z konieczności do maszyny Carnota, w której ilość  $Q_1$  ciepła zostaje pobrana izotermicznie przy  $t_1$ ,  $Q_2$  oddana izotermicznie przy  $t_2$ ; albowiem wobec źródła i chłodnicy są to, jak wynika z art. 70., jedyne możliwe zjawiska odwracalne. Żeby zaś przy pozostałych ciało czynne nie pobierało, ani oddawało ciepła, potrzeba, aby pozostałe przemiany były adiabatycznymi, odwracalnymi przemianami.

*Wydażnością* maszyny, pracującej wprost, nazwijmy stosunek  $W/Q_1$ ; a wydażnością maszyny, pracującej wstecz, stosunek  $Q_2/Q_1$ . Wydażność mierzy stosunkową, nie zaś możliwą bez względu na, użyteczność maszyny. Gdy maszyna pracuje wprost, pragniemy zwykle mieć jaknajwięcej pracy  $W$  a jaknajmniej ciepła przeniesionego  $Q_2$ ; gdy zaś maszyna pracuje wstecz, pragniemy zwykle, przy najmniejszym nakładzie pracy  $W$ , osiągnąć jaknajwiększe oziębienie  $Q_2$  chłodnicy. Sumą  $W$  i  $Q_2$  jest przytęm zawsze  $Q_1$ . Jeśli maszyna jest odwracalna, może pracować i wprost, i wstecz; ma więc *dwie* wydażności, prostą  $W/Q_1$  i wstęczną  $Q_2/Q_1$ .

Carnot odgadł następującą zasadę (*Réflexions*, 1878, p. 12—20.).

*Zasada Carnota.* Jeżeli dwie maszyny termodynamiczne, odwracalna i nieodwracalna, pracują pomiędzy temi samemi dwiema temperaturami, wydażność odwracalnej nigdy nie jest mniejsza, bez względu na naturę ciał, które są w nich czynne. [Wydażność maszyny nieodwracalnej, pracującej wprost, należy porównywać z prostą, a pracującej wstecz — z wstęczną wydażnością maszyny odwracalnej. Co się zaś tyczy pojęcia temperatury, które wchodzi do zasady Carnota, to widzimy, że wchodzi tu tylko pojęcie jej termoskopowe.] Z zasady Carnota wynika natychmiast następujący wniosek: wydażność wszystkich maszyn termodynamicznych odwracalnych, pomiędzy danemi dwiema temperaturami pracujących, jest jednakoowa, bez względu na naturę ciał, które są w nich czynne. Gdyby wydażność maszyny odwracalnej  $M'$  mogła być



mniejsza od wydajności innej maszyny odwracalnej  $M$ , zbudowalibyśmy maszynę nieodwracalną  $m$ , bardzo mało różniącą się w sposobie działania od maszyny  $M$ . Wydajność maszyny  $m$  mogłaby być bardzo mało mniejsza od wydajności  $M$  (skoro, jak wiemy, pomiędzy zjawiskami odwracalnymi a nieodwracalnymi, zatem pomiędzy maszynami odwracalnymi a nieodwracalnymi, niema ostrzej granicy). Zatem wydajność maszyny  $m$  mogłaby być większa od wydajności  $M'$ , co byłoby sprzeczne z zasadą. Wnosimy, że wydajność maszyny  $M'$ , jeśli  $M'$  jest odwracalną, musi być ściśle równa wydajności maszyny  $M$ . A zatem wydajność maszyny termodynamicznej odwracalnej jest funkcją li tylko temperatur, pomiędzy którymi maszyna pracuje.

Zasada Carnota i wnioski, które z niej wynikają, nie są same przez się oczywiste. Przeciwnie, wydaje się na pierwszy rzut oka rzeczą nieprawdopodobną, aby istniała własność układów materialnych, tak dalece niezależna od ich budowy i rodzaju. Lecz należy pamiętać, że maszyny termodynamiczne działają, według założenia, dzięki zachodzeniu zjawisk kołowych; dla tego szczególnie własności materii nie wywierają wpływu na wydajność maszyny (por. art. 65.). Po bliższym zbadaniu zasady Carnota przekonamy się, że posiada ona cechy pewnika; że zachodziłyby zjawiska, które nigdy nie zachodzą, gdyby ona nie była prawdziwa.

Przypuśćmy, że dwie maszyny termodynamiczne, nieodwracalna  $m$  i odwracalna  $M$ , pracują pomiędzy temi samemi dwiema temperaturami; zatem źródła ich  $a$  i  $A$ , i chłodnice ich  $b$  i  $B$ , możemy uważać za identyczne. Załóżmy, że  $m$  pracuje wprost i przenosi za każdym obiegiem ilość ciepła  $q_2$  ze źródła  $Aa$  do chłodnicy  $Bb$ , wytwarzając pracę  $w$  z ilości ciepła  $q_1 - q_2$ ; że  $M$ , jako odwracalna, może zarówno z  $Aa$  do  $Bb$ , jak odwrotnie, przenosić  $Q_2$  za każdym obiegiem, wytwarzając przytém z  $Q_1 - Q_2$ , względnie zamieniając na  $Q_1 - Q_2$ , pracę  $W$ . W myśl zasady Carnota tworzymy wydajności maszyn:

$$1. \quad l = \frac{w}{q_1} \quad ; \quad L = \frac{W}{Q_1}$$

i badamy, czy istotnie musi być  $l \leq L$ . Jeden obieg kołowy w maszynie  $m$  może być wcale nieporównywalny, co do skutków swoich, z jednym obiegiem w maszynie  $M$ ; ażeby je ze sobą porównać,

załóżmy, że  $w$  i  $W$  mają się do siebie, jak dwie liczby całkowite  $n$  i  $N$ :

$$2. \quad \frac{w}{W} = \frac{n}{N}$$

i porównajmy  $N$  obiegów kołowych maszyny  $m$  z  $n$  obiegami  $M$ . [W razie niewspółmierności  $w$  i  $W$  należy poradzić sobie tak samo, jak się to zwykle czyni w przypadkach podobnych.] Wystawmy sobie, że sprzęgliśmy maszyny  $m$  i  $M$  tak, ażeby pierwsza wykonywała  $N$ , druga  $n$  obiegów w tym samym czasie  $T$ ; przyczém maszyna  $m$  porusza maszynę  $M$  wstecz. Wynikiem działalności maszyny złożonej  $Mm$  przez czas  $T$  jest: 1) wytworzenie pracy  $wN$  z ciepła; i powrotna zamiana jej na ciepło; albowiem  $Wn = wN$ . 2) Przeniesienie ilości ciepła  $q_2N$  z źródła do chłodnicy. 3) Przeniesienie ilości ciepła  $Q_2n$  z chłodnicy do źródła. Zauważmy teraz, że  $L-l$  możemy napisać jako  $L(1-l) - l(1-L)$ , a zatem jako

$$3. \quad \frac{W}{Q_1} \cdot \frac{q_2}{q_1} - \frac{w}{q_1} \cdot \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{w}{n Q_1 q_1} (q_2 N - Q_2 n) = L - l,$$

a ztąd wnosimy, że, gdyby być mogło  $l > L$ , ostatecznym i jedynym wynikiem działalności maszyny złożonej  $Mm$  przez czas  $T$  byłoby przeniesienie pewnej ilości ciepła ( $Q_2n - q_2N$ ) z ciała zimniejszego do cieplejszego. Przeczujemy, na mocy instynktowo posiadanego zapasu doświadczenia, że to być nie może. Jedynym wynikiem zjawiska kołowego nie może być przejście ciepła z ciała zimniejszego do cieplejszego. Temu twierdzeniu nadamy inną postać; zszerzymy jej pogłębimy; znajdziemy twierdzenia ogólniejsze, których jest ono szczególnym przypadkiem; lecz nigdzie udowodnić go nie potrafimy. Nazwijmy je *pewnikiem Clausiusa*; wytłumaczmy tę nazwę w art. 86. Zastrzegamy w niem wyraźnie, że przejście ciepła z zimniejszego do cieplejszego ciała nie może być *jedynym* wynikiem zjawiska kołowego; albowiem każda maszyna termodynamiczna, pracująca wstecz, jest przykładem, iż przejście to może być *jednym z wyników* zjawiska kołowego. Zastrzegamy dalej wyraźnie, że mówimy o wynikach zjawiska *kołowego*, albowiem, gdy zjawisko jest kołowe, może powtórzyć się dowolną liczbę razy; maszyna  $Mm$  mogłaby działać nie tylko przez czas  $T$ , lecz zupełnie tak samo przez czas  $2T$ ,  $3T$  itd.,

a zatem coraz bardziej oziębiałaby ciało zimniejsze, chłodnicę, coraz bardziej ogrzewałaby ciało cieplejsze, źródło. Twierdzimy obecnie, że takie zjawiska nie dzieją się. Wnosimy zatem, że nie może być  $l > L$ ; że więc  $l < L$ , lub  $l = L$  conajwyżej. Dowodzenie nasze nie daje wszelako wskazówki, kiedy wydajność  $l$  jest mniejsza, kiedy równa wydajności  $L$ .

Jeśli teraz maszyna nieodwracalna  $m$  może pracować tylko wstecz, winniśmy utworzyć, według umowy, wydajności wsteczne

$$4. \quad l' = \frac{q_2}{q_1} \quad ; \quad L' = \frac{Q_2}{Q_1}$$

i porównać je ze sobą. Maszynę  $m$  poruszamy teraz za pomocą maszyny  $M$ , która zatem pracuje wprost; odbywamy, zupełnie jak poprzednio, w czasie  $T$ ,  $N$  obiegów kołowych maszyny  $m$  i  $n$  obiegów  $M$ . Ponieważ wreszcie  $l' = 1 - l$ ,  $L' = 1 - L$ , przeto

$$5. \quad L' - l' = \frac{w}{n Q_1 q_1} (Q_2 n - q_2 N),$$

a ztąd wnosimy, że, gdyby być mogło  $l' > L'$ , jedynym wynikiem działalności maszyny  $mM$  przez czas  $T$  byłoby znów przeniesienie pewnej ilości ciepła (mianowicie  $q_2 N - Q_2 n$ ) z ciała zimniejszego, z chłodnicy, do cieplejszego, do źródła.

Jeśli przeciwnie  $l < L$ , lub  $l' < L'$ , jedynym wynikiem pewnego zjawiska kołowego jest w obu razach przeniesienie ciepła z ciała cieplejszego do zimniejszego.

Możemy jeszcze inaczej rozumować. Przypuśćmy, że

$$6. \quad \frac{q_1}{Q_1} = \frac{P}{P},$$

gdzie  $p$  i  $P$  są dwiema liczbami całkowitemi, i uważajmy działalność maszyny  $Mm$ , tak złożonej z  $m$  i z  $M$ , ażeby w ciągu pewnego czasu  $T$  maszyna  $m$  odbywała  $P$ , maszyna  $M$  zaś  $p$  obiegów. Jeżeli maszyna  $m$  pracuje wprost, poruszamy nią maszynę  $M$  wstecz; przypuśćmy, że  $l > L$  i zobaczymy, co ztąd wyniknie. Skoro teraz

$$7. \quad L - l = \frac{Wp - wP}{Q_1 p} = \frac{q_2 P - Q_2 p}{Q_1 p},$$

przeto w każdym okresie  $T$  maszyna  $Mm$  odbierałaby chłodnicę ilość ciepła  $(Q_2 p - q_2 P)$  i zamieniałaby ją na pracę  $(wP - Wp)$ ;

źródło zaś nie zyskiwałyoby, ani traciłoby ciepła, gdyż  $q_1 p - Q_1 p = 0$ . Jedynym wynikiem działalności maszyny przez czas  $T$  byłaby zamiana ciepła na pracę; przy coraz dalszej pracy, maszyna oziębiałaby coraz bardziej chłodnicę, nie zmieniając stanu źródła i wytwarzałaby coraz nowe ilości pracy. I takich zjawisk nie spostrzegamy. Jedynym wynikiem zjawiska kołowego nie może być zamiana ciepła na pracę. W tém twierdzeniu, ogłoszonym (w nieco innej formie) przez Sir W. Thomsona, mamy więc równoważnik pewnika Clausiusa. Zastrzegamy w niém, że zamiana ciepła na pracę nie może być *jedynym* wynikiem zjawiska kołowego, albowiem każda maszyna termodynamiczna, pracująca wprost, jest przykładem, iż zamiana ta może być *jednym z wyników* zjawiska kołowego.

Dla wypadku maszyny  $m$ , mogącej tylko wstecz pracować, czynnik udowodni w sposób podobny z wszelką łatwością, że, gdyby być mogło  $l' > L'$ , mielibyśmy znów zjawiska, sprzeczne z pewnikiem Sir W. Thomsona.

Takie uzasadnienie ma zasada Carnota, według której wydajność maszyny odwracalnej stanowi maximum, osiągalne pomiędzy dwiema danymi temperaturami  $t_1$  i  $t_2$  i tylko od tych temperatur zależne; t. j. według której  $L \geq l$  i

$$8. \quad L = f(t_1, t_2).$$

Tylko  $L$ , wydajność maszyny odwracalnej, jest dostatecznie określona przez temperaturę źródła  $t_1$  i chłodnicy  $t_2$ ; wydajność nieodwracalnej zależy od zgoła innych jeszcze czynników. Poprzestaamy w tém miejscu na dwóch krańcowych tego przykładach. Jeżeli w maszynie, wprost pracującej, połączymy bezpośrednio, za pomocą ciał przewodzących, źródło z chłodnicą, tedy w pewnym okresie czasu ilość ciepła  $q_1$  zostanie, jak przódę, odebrana źródłu; lecz ilość  $q_2$ , oddana chłodnicy, będzie teraz ściśle równa  $q_1$ , a zatem doszła do możliwej największości, podczas gdy praca  $w$  i wydajność  $l$  zeszyły do zera. Dążności, jaką ma ciepło do przejścia ze źródła do chłodnicy, dzięki różnicy temperatur, nie potrafiliśmy tu zupełnie wyzyskać. Jeżeli zaś w maszynie, wstecz pracującej, pozwolimy na to, aby cała wkładana w nią praca zamieniała się na ciepło przez tarcia lub uderzenia, tedy źródło zyskać może całą pracę  $w$  pod postacią ciepła  $q_1$ , na chłodnicę zaś żadnego wpływu nie wy-

warliśmy, nie oziębiliśmy jęj zgoła;  $q_2$  jest zerem, wydajność — żadną.

## 72. *Bezwzględna skala temperatur.*

W dwóch artykułach ostatnich poznaliśmy już drugą zasadę Termodynamiki, choć tylko w szczególnym przypadku zjawisk kołowych odwracalnych. Zanim rozszerzymy zakres naszych rozumowań, musimy dla rezultatów dotychczasowych odnaleźć kształt analityczny. Lecz to zadanie nie może mieć oczywiście rozwiązania, dopóki określenie dla miary temperatury nie zostanie przyjęte.

Przyjęcie określonej skali temperatur nie było dotychczas potrzebne; posługiwaliśmy się tylko termoskopowem pojęciem temperatury, t. j. przypuszczaliśmy, że posiadamy sposób upewnienia się, czy dwie temperatury są jednakowe, czy rozmaite. W równaniach art. 68. skala temperatur była dowolna; na podstawie pierwszej zasady Termodynamiki niepodobna określić bezwzględnej skali temperatur. Można ją utworzyć na podstawie zasady Carnota, według której istnieją własności ciepła, zależne od temperatur ciał, w których się ciepło znajduje, a niezależne od natury tych ciał. Wydajność maszyny termodynamicznej odwracalnej jest taką własnością i za jęj pomocą przechodzimy teraz od dotychczasowego termoskopowego pojęcia temperatury do termometrycznego.

Równanie 8. artykułu poprzedzającego możemy napisać pod postacią

$$1. \quad L = 1 - \varphi(t_1, t_2).$$

Skala bezwzględna, zalecona przez Sir W. Thomsona (*Phil. Mag.*, 1848; *Mathem. and phys. Papers*, I, 100) polega na założeniu, że  $\varphi(t_1, t_2) = t_2/t_1$ ; lub innymi słowy, na założeniu, że

$$2. \quad \frac{t_1}{t_2} = \frac{Q_1}{Q_2}.$$

Zatém otrzymamy

$$3. \quad L = \frac{t_1 - t_2}{t_1}.$$

Biorąc warunek 2. za podstawę określenia temperatury termometrycznej, Sir W. Thomson kierował się względem, że, przy ta-

kim wyborze, można uczynić skalę bezwzględną nadzwyczaj mało różną *liczbowo* od skali termometru powietrznego, lub ogólniej gazowego. Skala ta („gazowa“) była w użyciu teoretycznym przed pracą Sir W. Thomsona, a dziś jeszcze jest w użyciu praktycznym, stanowi bowiem skalę konkretną, doświadczalną, od której rachunkiem przechodzimy (lub przejść możemy) do skali bezwzględnej. Lecz jakkolwiek drobną byłaby różnica liczbowa pomiędzy odczytaniem na skali gazowej i na skali bezwzględnej, różnica w ich znaczeniu istotnym pozostaje zawsze, rzecz prosta, niezmierna.

Na podstawie wzoru 3. moglibyśmy obliczyć *stosunek* temperatury źródła do temperatury chłodnicy, wymierzywszy wydajność pracującą pomiędzy nimi maszyny termodynamicznej. Ztąd wynika, że wymiar temperatury pozostaje dowolny; ażeby to uwydatnić, oznaczamy go przez nowy symbol [6]. Ztąd dalej wynika, że możemy jednej z tych dwu temperatur nadać dowolne miejsce na skali. Przekonamy się w dalszym ciągu, że, nadając temperaturze topienia się lodu pod ciśnieniem atmosfery miejsce 273 na skali, otrzymamy skalę bezwzględną, możliwie zbliżoną do skali termometru powietrznego.

### 73. *Nieskończenie małe zjawisko Carnota.*

Uważajmy następujące zjawisko Carnota. Pierwsza przemiana izotermiczna, przy której ciało pochłania ilość ciepła  $Q_1$ , odbywa się przy temperaturze  $t$  w zakresie objętości nieskończenie małym:  $dv$ . Jeżeli ciało jest endotermiczne, rozciąga się ona od  $v$  do  $v+dv$ ; jeżeli jest exotermiczne, rozciąga się od  $v+dv$  do  $v$ . Pierwsza adiabatyczna odbywa się od  $t$  do  $t-dt$ , zatem w nieskończenie małym zakresie temperatury. Druga przemiana izotermiczna i druga adiabatyczna odbywają się przeto w zakresach objętości i temperatury, różnych o nieskończenie małe wyższego rzędu od  $dv$  i  $dt$ . Niechaj będą (fig. 15.)  $mn$  i  $pq$  elementami dwóch izoterm: „ $t$ “ i „ $t-dt$ “, jeżeli ciało jest endotermiczne; lub odwrotnie, jeśli jest exotermiczne. Stosownie do założeń,  $Om'$  wyobraża w pierwszym przypadku  $v$ ,  $On'$  wyobraża  $v+dv$ ; w drugim przypadku  $Op'$  wyobraża  $v+dv$ ,  $Oq'$  wyobraża  $v$ . Obieramy  $v$  i  $t$  za zmienne niezależne i obliczamy wydajność w tém nieskończenie małym zjawisku kołowém, ażeby

móŜdz zastosować wzór 3. artykułu poprzedzającego. Dla obliczenia  $Q_1$  posługujemy się wzorem ogólnym

$$1. \quad dQ = \frac{\partial Q}{\partial v} dv + \frac{\partial Q}{\partial t} dt,$$

który dla uważanej przemiany izotermicznej ( $mn$  dla ciała endo-;  $pq$  dla exotermicznego) daje

$$2. \quad \frac{\partial Q}{\partial v} dv,$$

jako wartość pochłoniętej ilości ciepła  $Q_1$ . Wartość ta jest zawsze dodatnia: dla ciała endotermicznego zarówno  $dv$ , jak  $\partial Q/\partial v$ , jest

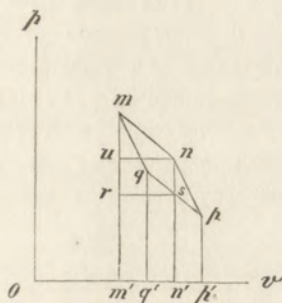


Fig. 15.

dodatnia, dla ciała exotermicznego zarówno  $dv$ , jak  $\partial Q/\partial v$ , jest ujemna. Praca znów  $Q_1 - Q_2$  jest wyrażona przez pole  $mnpqm$ , a zatem równie dobrze przez pole  $runs$ . Odcinek  $ns$  stanowi część dowolnej linii izometrycznej, zawartą pomiędzy elementami izoterm  $mn$  i  $pq$ , wyobraża zatem zmianę ciśnienia na dowolnej linii izometrycznej, przecinającej elementy  $mn$  i  $pq$ . Ponieważ wogóle

$$3. \quad dp = \frac{\partial p}{\partial v} dv + \frac{\partial p}{\partial t} dt,$$

zatem  $\frac{\partial p}{\partial t} dt$  wyobraża  $ns$ ; a praca szukana wynosi

$$4. \quad \frac{\partial p}{\partial t} dt dv,$$

co znowu jest zawsze dodatnie; albowiem dla ciała endotermiczne-

go  $\partial p/\partial t$  i  $dv$  są dodatnie, dla ciała exotermicznego są ujemne. Wydajność  $L$  wynosi więc w każdym razie :

$$5. \quad L = \frac{\frac{\partial p}{\partial t}}{\frac{\partial Q}{\partial v}} dt$$

a wzór 3. (art. 72.) daje

$$6. \quad \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{t} \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right),$$

równanie, znane w Termodynamice pod nazwą wzoru Sir W. Thomsona. Porównawszy je z równaniem 10. w art. 68., spostrzegamy, o ile więcej mówi równanie, wynikające tu z drugiej zasady Termodynamiki. Oznaczmy pochodną  $\partial Q/\partial v$ , która stanowi współczynnik charakterystyczny dla ciała, przez  $l$ ; wzór 6. mówi, iż stosunek dwóch współczynników  $\partial p/\partial t$  i  $l$  jest, przy tej samej temperaturze, jednakowy dla wszystkich ciał. Jeżeli zastrzeżemy wyraźnie, że, przy zmianach temperatury i ciśnienia, poruszamy się po linii izometrycznej, możemy napisać

$$7. \quad \frac{dt}{t} = \frac{dp}{l};$$

$$8. \quad t = t_0 e^{\int \frac{p}{l} dp}.$$

Znając  $l$  na rozciągłości pewnej linii izometrycznej i wymierzwszy zmianę ciśnienia, zachodzącą przy zmianie temperatury a objętości stałej, możemy ztąd wyliczyć temperaturę według skali bezwzględnej, w stosunku do jednej temperatury  $t_0$  (odpowiadającej ciśnieniu  $p_0$ ), której możemy nadać wartość dowolną.

#### 74. Zjawiska kołowe odwracalne.

W ogólności rozumowania posuwamy się teraz o nowy krok naprzód.

Rozważaliśmy dotychczas *proste* zjawisko kołowe odwracalne, t. j. takie, w którym ciało czynne przyjmowało lub oddawało ciepło tylko przy dwóch temperaturach  $t_1$  i  $t_2$ . Otrzymaliśmy



$$1. \quad L = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{t_1 - t_2}{t_1},$$

zkaąd wynika

$$2. \quad \frac{Q_1}{t_1} - \frac{Q_2}{t_2} = 0.$$

Uważaliśmy tu dotychczas  $Q_1$  i  $Q_2$  za wielkości, pozbawione znaku, do których nie można stosować zwykłego podziału wielkości na dodatnie i ujemne. Odtąd jednak przyjmujemy drugi punkt widzenia (art. 66.) i uważamy za dodatnią ilość ciepła, którą ciało czynne pochłonęło; za ujemną — ilość ciepła, którą oddało. Równanie 2. przybierze kształt następujący:

$$3. \quad \frac{Q_1}{t_1} + \frac{Q_2}{t_2} = 0.$$

Wystawmy sobie teraz zjawisko kołowe, złożone z dwóch prostych. Ciało czynne wchodzi kolejno w zetknięcie z trzema zbiornikami  $A, B, D$ : najpierw ze źródłem  $A$ , którego temperaturą jest  $t_1$ ; następnie ze zbiornikiem  $B$ , którego temperatura  $t_2$  jest niższa od  $t_1$ , wreszcie z chłodnicą  $D$ , której temperatura  $t_3$  jest niższa od  $t_2$ . Widzimy, że zbiornik  $B$  może być dla ciała czynnego i źródłem, i chłodnicą. W pierwszym zjawisku kołowym ciało pobiera od  $A$  dodatnią ilość ciepła  $Q_1$  przy  $t_1$  i pobiera od  $B$  ujemną ilość ciepła  $Q'_2$  przy  $t_2$  (wyrażamy się tu zgodnie z nową rachubą; według dawniej powiedzielibyśmy, że oddaje zbiornikowi  $B$  ilość ciepła, którą teraz oznaczamy przez  $-Q'_2$ ). W drugim zjawisku kołowym ciało pobiera od  $B$  ilość ciepła  $Q''_2$  przy  $t_2$  i pobiera od  $D$  ilość ciepła  $Q_3$  przy  $t_3$ . Mamy

$$4. \quad \frac{Q_1}{t_1} + \frac{Q'_2}{t_2} = 0 \quad ; \quad 5. \quad \frac{Q''_2}{t_2} + \frac{Q_3}{t_3} = 0.$$

W całkowitym zjawisku kołowym ciało czynne pobiera od zbiornika  $B$  ilość ciepła  $Q'_2 + Q''_2$ ; sumę tę oznaczmy przez  $Q_2$ . Dla całkowitego więc zjawiska kołowego otrzymujemy z 4. i z 5. nowe równanie

$$6. \quad \frac{Q_1}{t_1} + \frac{Q_2}{t_2} + \frac{Q_3}{t_3} = 0,$$

zupełnie analogiczne do równ. 3. Uważając podobnie zjawisko kołowe, złożone z trzech zjawisk kołowych prostych, otrzymamy

$$7. \quad \frac{Q_1}{t_1} + \frac{Q_2}{t_2} + \frac{Q_3}{t_3} + \frac{Q_4}{t_4} = 0$$

i możemy w ten sposób przebywać coraz dalsze fazy stopniowego uogólniania. Powiadamy ostatecznie, że, ilekolwiek mamy zjawisk kołowych odwracalnych prostych, z których każde składa się z przemian izotermicznych i adiabatycznych, mamy zawsze dla zjawiska całkowitego

$$8. \quad \sum \frac{Q_i}{t_i} = 0,$$

gdzie przypuszczamy, że ilość ciepła  $Q_i$  została pobrana przez ciało czynne w sposób odwracalny przy temperaturze  $t_i$ .

Uogólnienie zasady naszej pozwala ją stosować do każdego zjawiska odwracalnego; możemy bowiem wystawić sobie każde zjawisko termodynamiczne jako granicę, do której dąży zjawisko całkowite, złożone z odpowiednio dobranych przemian izotermicznych i adiabatycznych, gdy przemiany te stają się coraz liczniejsze, a zakres każdej coraz bardziej maleje. Zakładamy więc, że, przy jednej z pomiędzy takich nieskończenie małych przemian izotermicznych, ilość ciepła  $dQ$  zostaje pobrana przez ciało czynne w sposób odwracalny przy temperaturze  $t$ . Nie rozstrzygamy przytém, czy następna ilość  $dQ$  zostanie pobrana przy téj samej temperaturze  $t$ , czy przy innéj. Elementarne przemiany adiabatyczne poddajemy temu tylko warunkowi, ażeby dopełniały się w granicy z przemianami izotermicznymi do zjawiska rzeczywistego; do wzorów przemiany adiabatyczne niczego nie dostarczają, albowiem dla nich  $dQ = 0$ . We wszystkich tych założeniach mamy dla każdego zjawiska kołowego odwracalnego

$$9. \quad \int \frac{dQ}{t} = 0,$$

gdzie całkowanie rozciąga się do całego obiegu kołowego. Takim jest słynne równanie, podane przez Clausiusa w r. 1854. (*Pogg. Ann.*, XCIII.) To proste i ogólne równanie, wyrażające drugą zasadę Termodynamiki w przypadku zjawisk kołowych odwracalnych,

możemy postawić obok równania 4. w art. 66., które stanowi sformułowanie pierwszej zasady. Lecz należy pamiętać, że w równaniu 4. art. 66.  $dQ$  znaczy elementarną ilość ciepła, pobraną przez ciało *jakkolwiek* (pobraną istotnie, gdy jest dodatnia; oddaną, gdy jest ujemna); gdy tymczasem w równaniu 9. i w dalszym ciągu  $dQ$  oznacza elementarną ilość ciepła, pobraną (w tém samym znaczeniu) przez ciało przy temperaturze  $t$  w sposób *odwracalny*. Nie mówimy tu, czy  $t$  jest temperaturą ciała, czy zbiornika, z którym w danej chwili ciało pozostaje w zetknięciu, ponieważ temperatury obu muszą być identyczne, skoro zjawisko jest odwracalne.

Z równania 9. wyprowadzamy wniosek, że  $dQ/t$  jest, według drugiej zasady Termodynamiki, różniczką zupełną; podczas gdy  $dQ$ , według pierwszej, nie jest różniczką zupełną. A zatem  $1/t$  jest dla  $dQ$  *czynnikiem całkującym*.

Jakkolwiek dowiedliśmy już tego twierdzenia, możemy je sprawdzić w inny, prosty sposób w szczególnym przypadku, do którego stosują się wzory: 10. w art. 68. i 6. w art. 73. Ze względu na

$$10. \quad dQ = \frac{\partial Q}{\partial v} dv + \frac{\partial Q}{\partial t} dt$$

utwórzmy sprawdzian dla  $dQ/t$ :

$$11. \quad R = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{t} \frac{\partial Q}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{1}{t} \frac{\partial Q}{\partial t} \right).$$

Wykonawszy wskazane tu działania i uwzględniając wzór 10., art. 68., otrzymamy

$$12. \quad R = \frac{1}{t} \left[ \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{1}{t} \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right) \right]$$

a zatem równ. 6. w art. 73. jest tożsamościowo równoważne z równaniem  $R = 0$ , które orzeka, iż  $dQ/t$  jest różniczką zupełną. Widzimy, że mogliśmy określić temperaturę (termometryczną, według skali bezwzględnej) jako odwrotność czynnika całkującego dla  $dQ$ . Lecz ztąd nie wynika, ażeby równanie 9. nie zawierało w sobie nic innego, jak określenie temperatury termometrycznej. To określenie jest dopiero teraz możliwe, gdy udowodniliśmy, że czynnik całkujący dla  $dQ$  jest funkcją temperatury termoskopowej tylko, nadto funkcją, jednakową dla wszystkich ciał.

## 75. Entropia.

Skoro  $dQ/t$  jest różniczką zupełną, zatem równanie

$$1. \quad \frac{dQ}{t} = ds$$

stanowi określenie pewnej wielkości  $s$ , istniejącej, podobnie jak energia  $U$ , nie tylko pod postacią zmiany nieskończenie małej (jak  $dQ$  i  $dW$ ), lecz pod postacią funkcji określonej parametrów termodynamicznych. Funkcją tę  $s$  nazywamy za *Clausem* entropią. Przeto, gdy stan ciała jest dany, entropia jego jest dana, bez względu na drogę, na której ciało do owego stanu doprowadzone zostało. [Skoro jednak określiliśmy entropią za pomocą równania, do którego tylko zmiany jej wchodzą, przeto entropia nie ma żadnej bezwzględnej wartości, lecz tylko względną, odniesioną do dowolnego stanu początkowego; zawiera, jak energia, dowolną stałą dodatkową.]

Porównujemy ze sobą dwa stany, 0 i 1, chcąc znaleźć, z jaką zmianą entropii jest połączone przejście od 0 do 1. Jeżeli przejście uskuteczniamy na drodze odwracalnej, mamy

$$2. \quad \int_0^1 \frac{dQ}{t} = s_1 - s_0$$

i przez  $dQ$  możemy tu rozumieć elementarną ilość ciepła, podczas przejścia doprowadzoną do ciała. Jeżeli natomiast uskuteczniamy przejście na drodze nieodwracalnej, to *w tym znaczeniu* równanie 2. istnieć nie może, albowiem  $dQ$  w równ. 1. jest zawsze ilością, odwracalnie doprowadzoną; lecz może ono istnieć w tym rozumieniu, że całkujemy nie wzdłuż drogi, którą od stanu 0 do stanu 1 ciało istotnie przebywa, lecz wzdłuż tej drogi, prowadzącej od stanu 0 do stanu 1, która jest odwracalna.

Wymiary entropii zależą od wymiarów temperatury. Posługując się symbolem  $[\theta]$ , piszemy  $[ML^2 T^{-2} \theta^{-1}]$ , jako wymiary entropii.

Jeśli ciało pozyskuje jednostkę ilości ciepła, przy temperaturze bezwzględnej jedności, w sposób odwracalny, powiadamy, że entro-

pie jego rośnie o jednostkę. *Tropem* nazywamy jednostkę entropii, którą otrzymujemy z powyższego określenia, gdy jednostką ilości ciepła jest term, a temperaturą jedność — temperatura stopnia 1 na skali bezwzględnej. A zatem entropia ciała rośnie o  $n/t$  tropów, gdy udzielamy mu odwracalnie  $n$  termów przy temperaturze bezwzględnej  $t$ .

### 76. Termodynamika zjawiska Carnota.

Zajmujemy się teraz przemianami, które odbywają się w sposób odwracalny.

Na całej rozciągłości linii adiabatycznej mamy  $dQ = 0$ , zatem  $ds = 0$ , entropia jest stałą  $c$ . Równania  $s = c_1$ ,  $s = c_2$ , i t. d. określają więc szereg linii adiabatycznych, podobnie jak równania  $t = c'$ ,  $t = c''$ , i t. d. określają szereg izotermicznych. Entropia jest więc parametrem stałym linii adiabatycznych, które z tego względu nazwał Gibbs *izentropowemi*.

Jeśli poprowadzimy na diagramacie szereg izoterm, np. co jeden stopień, i szereg adiabat, np. co jeden trop, rozetniemy obszar diagramatu na szereg czworoboków krzywoliniowych, których pola są równe sobie. Ponieważ każda adiabata raz tylko przecina każdą izotermę, przeto położenie punktu na diagramacie, a tém samym i stan ciała, są zupełnie określone, gdy znamy temperaturę i entropią ciała. Obierzmy więc temperaturę i entropią za niezależne parametry termodynamiczne, zamiast ciśnienia i objętości, któremi posługiwaliśmy się dotychczas. Poprzednie czworoboki staną się prostokątami (fig. 16.); izotermy — prostymi, równoległymi do osi  $Os$ ; adiabaty — prostymi, równoległymi do osi  $Ot$ . Zjawisko kołowe Carnota będzie teraz wyobrażone przez prostokąt  $MNPQ$  (por. fig. 10. w art. 65.):  $MN$  i  $PQ$  odpowiadają przemianom adiabatycznym, odbytym przy entropiach  $s_2$  i  $s_1$ ;  $NP$  i  $QM$  — izotermicznym, odbytym przy temperaturach  $t_1$  i  $t_2$ . Jak poprzednio  $p dv$  było pracą elementarną, wykonaną przez ciało lub pochłoniętą przy zmianie objętości o  $dv$ , tak obecnie  $t ds$  jest ilością ciepła elementarną, pobraną lub oddaną przez ciało przy zmianie entropii o  $ds$ . A zatem  $Q_1 = t_1 (s_1 - s_2)$ ;  $Q_2 = t_2 (s_2 - s_1)$  [według obecnej rachuby; według dawniejszej, przy której  $Q_2$  musiała być dodatnią, byłibyśmy mieli  $Q_2 = t_2 (s_1 - s_2)$ .] Widzimy teraz, że równanie 3.

w art. 74. wyraża twierdzenie, iż zmiany entropii w obu przemianach izotermicznych zjawiska Carnota są równe sobie, lecz przeciwnego znaku. Widzimy dalej, że pole  $MNPQM$  wyraża i tutaj, pomimo zmienionej zasady diagramatu, pracę  $W$ , uzyskiwaną w jednym obiegu kołowym maszyny Carnota; albowiem pole  $mNPqm$  wyobraża  $Q_1$ , pole  $mMQqm$  wyobraża  $-Q_2$ , zaś  $Q_1 + Q_2 = W$ . Widzimy wreszcie, że pole  $MNPQM$  można również uważać za różnicę pól  $n'PQm'n'$  i  $n'NMm'n'$ , które wyobrażają wielkości  $s_1(t_1 - t_2)$  i  $s_2(t_1 - t_2)$ . Oznaczmy je przez  $R_1$  i  $-R_2$ ; mamy

1.  $W = Q_1 + Q_2$       lub 2.  $W = R_1 + R_2$       lub jeszcze
3.  $W = (t_1 - t_2)(s_1 - s_2)$ .

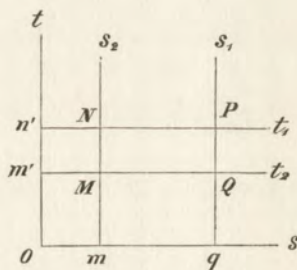


Fig. 16.

Jeżeli  $t_1 - t_2$  wynosi jeden stopień bezwzględny, a  $s_1 - s_2$  wynosi jeden trop, praca  $W$  wynosi jeden erg.

Idziemy o krok dalej. Analogicznie do

4.  $dQ = t ds$       zakładamy: 5.  $dR = s dt$ .

Podobnie jak  $dQ$ , również i  $dR$  jest niezupełną różniczką. Jak dla  $dQ$  czynnikiem całkującym jest  $1/t$ , tak dla  $dR$  czynnikiem całkującym jest  $1/s$ . Mamy dla zjawiska kołowego odwracalnego

6.  $\int \frac{dR}{s} = 0$ .

Nazywamy  $dQ$  ciepłem pobieraném (dodatnio, lub ujemnie);  $dR$  nazwiemy ciepłem przeistaczaném (podobnie dodatnio lub ujemnie), mianowicie z powodów, które podamy w art. 79. Otrzymujemy więc twierdzenia następujące.

*Ciała nie pobierają ciepła w adiabatycznych, a nie przeistaczają go w izotermicznych przemianach.*

*Temperatura i entropia ciepła pobieranego grają rolę odwrotne: entropii i temperatury dla ciepła przeistaczanego.*

*Praca, pozyskiwana w zjawisku kołowym odwracalnym, jest zarówno równoważnikiem ciepła pobranego, jak ciepła przeistoczonego podczas zjawiska.*

### 77. Termodynamika zjawisk odwracalnych.

Jeżeli piszemy

$$1. \quad dQ = dU + dW;$$

$$2. \quad dQ = t ds,$$

i jeżeli uważamy wogóle  $x$  i  $y$  za parametry termodynamiczne, pomiędzy sobą niezależne i stan ciała określające, tak iż sprawdziany

$$3. \quad \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial U}{\partial y} \right) = 0,$$

$$4. \quad \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial s}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial s}{\partial y} \right) = 0,$$

tedy równania 1. i 3., oraz 2. i 4., uznajemy za sformułowanie analityczne pierwszej i drugiej zasady Termodynamiki dla zjawisk odwracalnych. Starajmy się więc skorzystać z potęgi, jaką znalezienie postaci analitycznej tych zasad w ręce nam wkłada, próbujmy dalsze prawdy poznać, które z nich wynikają.

Mamy z równania 1., według równania 3.,

$$5. \quad \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial Q}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial W}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial W}{\partial y} \right)$$

i to jest w zasadzie wszystko, co pierwsza zasada dać może. Równanie 5. stanowi oczywiście uogólnienie wzorów, znalezionych w art. 68.

Z równania 2. mamy dalej

$$6. \quad \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial Q}{\partial y} \right) = \frac{\partial t}{\partial y} \frac{\partial s}{\partial x} - \frac{\partial t}{\partial x} \frac{\partial s}{\partial y} + t \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial s}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial s}{\partial y} \right) \right\},$$

zatem, według 4.,

$$7. \quad \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial Q}{\partial y} \right) = \frac{1}{t} \left( \frac{\partial t}{\partial y} \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial t}{\partial x} \frac{\partial Q}{\partial y} \right).$$

Wreszcie, przez porównanie 5. i 7.,

$$8. \quad \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial W}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial W}{\partial y} \right) = \frac{1}{t} \left( \frac{\partial t}{\partial y} \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial t}{\partial x} \frac{\partial Q}{\partial y} \right).$$

Oto są ogólne równania, przez Clausiusa podane. Odtąd wszakże zstąpimy do szczególnych przypadków. Założymy najprzód, że  $dW = p dv$ . Założymy dalej, że jedną z pomiędzy dwu zmiennych  $x$  i  $y$ , np. zmienną  $y$ , jest temperatura:  $y = t$ ,  $\partial t / \partial y = 1$ ,  $\partial t / \partial x = 0$ . Wzór 7. przechodzi w

$$9. \quad \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial Q}{\partial t} \right) = \frac{1}{t} \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)$$

a wzór 8. przybiera postać

$$10. \quad \frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{t} \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right).$$

Za parametry niezależne obieramy  $v$  i  $t$ . Do równań 9. i 10. podstawiamy  $x = v$ ,  $\partial v / \partial x = 1$ ,  $\partial v / \partial t = 0$  i otrzymujemy

$$11. \quad \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial Q}{\partial t} \right) = \frac{1}{t} \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right);$$

$$12. \quad \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{t} \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right).$$

Znamy z art. 73. równanie 12.

Za parametry niezależne obieramy  $p$  i  $t$ . Do równań 9. i 10. podstawiamy więc  $x = p$ ,  $\partial p / \partial x = 1$ ,  $\partial p / \partial t = 0$  i otrzymujemy

$$13. \quad \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right) - \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial Q}{\partial t} \right) = \frac{1}{t} \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right);$$

$$14. \quad - \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{t} \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right).$$

Za parametry niezależne obieramy  $v$  i  $p$ . Powracając do równań 7. i 8., zakładamy w nich:

$$15. \quad \frac{\partial W}{\partial v} = p; \quad \frac{\partial W}{\partial p} = 0;$$



i otrzymujemy

$$16. \quad \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right) = \frac{1}{t} \left[ \frac{\partial t}{\partial p} \frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{\partial t}{\partial v} \frac{\partial Q}{\partial p} \right];$$

$$17. \quad 1 = \frac{1}{t} \left[ \frac{\partial t}{\partial p} \frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{\partial t}{\partial v} \frac{\partial Q}{\partial p} \right].$$

Równanie 17., na mocy 1., możemy napisać pod postacią

$$18. \quad t = \left[ p + \frac{\partial U}{\partial v} \right] \frac{\partial t}{\partial p} - \frac{\partial U}{\partial p} \frac{\partial t}{\partial v};$$

jest to zatem równanie różniczkowe cząstkowe, do znalezienia temperatury, jako funkcji  $v$  i  $p$ , służyć mogące, gdy funkcja  $U = f(v, p)$  jest znana.

Za parametry niezależne obieramy  $v$  i  $s$ . W równaniu 8. zakładamy

$$19. \quad \frac{\partial W}{\partial v} = p; \quad \frac{\partial W}{\partial s} = 0; \quad \frac{\partial Q}{\partial v} = 0; \quad \frac{\partial Q}{\partial s} = t$$

ze względu na  $dW = p dv$ ; oraz na  $dQ = t ds$ . Otrzymujemy zatem

$$20. \quad \frac{\partial p}{\partial s} = - \frac{\partial t}{\partial v}.$$

Za parametry niezależne obieramy na koniec  $p$  i  $s$ . W równaniu 8. zakładamy:

$$21. \quad \frac{\partial W}{\partial p} = p \frac{\partial v}{\partial p}; \quad \frac{\partial W}{\partial s} = p \frac{\partial v}{\partial s}; \quad \frac{\partial Q}{\partial p} = 0; \quad \frac{\partial Q}{\partial s} = t$$

z łatwo zrozumiałych powodów. Lewa strona równania 8. wyniesie

$$22. \quad p \frac{\partial}{\partial s} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right) - \frac{\partial}{\partial p} \left( p \frac{\partial v}{\partial s} \right) = - \frac{\partial v}{\partial s}$$

i otrzymamy z tego równania:

$$23. \quad \frac{\partial v}{\partial s} = \frac{\partial t}{\partial p}.$$

W równaniach powyższych nie zaznaczaliśmy wyraźnie sposobu tworzenia pochodnych. Pochodna zmiennej  $z$  względem  $x$  jest brana oczywiście przy zmiennej  $y$  stałej, t. j. *po drodze*  $izo-y$ ; pochodna  $z$  względem  $y$  — po drodze  $izo-x$ ; jeśli  $x$  i  $y$  są zmiennymi niezależnymi. Przy porównywaniu równań, w których parametry niezależne

łżne rozmaicie obrano, będzimy zaznaczali wyraźnie drogę zmienności; np. będzimy pisali

$$24. \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \text{ lub } \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x;$$

pierwsza pochodna jest wzięta po drodze *izo*—*y*, druga po drodze *izo*—*x*.

### 78. Związki i funkcje termodynamiczne.

Zestawiamy równania 20., 23., 12. i 14. artykułu poprzedzającego, zmieniając nieco kształt dwóch ostatnich:

$$[1.] \quad \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = - \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_s \quad [2.] \quad \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$$

$$[3.] \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_t \quad [4.] \quad \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_t.$$

Równania te, zwane *związkami termodynamicznymi*, zestawil ze sobą pierwszy Maxwell (*Theory of Heat*, § 46.). Otrzymaliśmy je z równania 8. w artykule poprzedzającym za pomocą prawie mechanicznego wykonywania działań. Lecz, poprzestając na podobnym wyprawdzaniu związków, nie spostrzegliśmy, że wyrażają one warunki istnienia pewnych funkcji termodynamicznych.

Każdą wielkość, której różniczka jest zupełną na mocy pierwszej zasady Termodynamiki, lub na mocy drugiej, lub na mocy obu, wziętych wspólnie, będzimy nazywali *funkcją termodynamiczną*. Nieskończoną jest ich liczba; lecz obecnie będzimy uważali tylko cztery:

$$(1.) \quad U = U. \quad (2.) \quad U + pv = H.$$

$$(3.) \quad U - ts = F. \quad (4.) \quad U - ts + pv = K.$$

Lewe strony stanowią określenia, prawe — oznaczenia dla funkcji *U*, *H*, *F*, *K*.

Uważajmy pierwszą, *U*. Mamy:

$$1. \quad dU = -p dv + t ds,$$

a zatem:

$$2. \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_s = -p; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_v = t.$$

Ztąd dalej wynika :

$$3. \quad \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = - \left[ \frac{\partial}{\partial s} \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right) \right]_v = - \left[ \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial U}{\partial s} \right) \right]_v = - \left( \frac{\partial t}{\partial v} \right)_s$$

t. j. pierwszy związek termodynamiczny [1.].

Uważajmy drugą funkcją,  $H$ . Tworząc  $dH$  według określenia, znajdziemy :

$$4. \quad dH = v dp + t ds,$$

a zatem:

$$5. \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = v; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p = t.$$

Ztąd dalej wynika :

$$6. \quad \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left[ \frac{\partial}{\partial s} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right) \right]_p = \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial H}{\partial s} \right) \right]_p = \left( \frac{\partial t}{\partial p} \right)_s$$

t. j. drugi związek termodynamiczny [2.].

Zupełnie podobnie, biorąc trzecią funkcją  $F$  i tworząc  $dF$ , mamy :

$$7. \quad dF = -p dv - s dt,$$

przeto :

$$8. \quad \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_t = -p; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_v = -s;$$

zkaąd wynika :

$$9. \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = - \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial F}{\partial v} \right) \right]_v = - \left[ \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial F}{\partial t} \right) \right]_v = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_t$$

czyli trzeci związek termodynamiczny [3.].

Wreszcie, biorąc czwartą funkcją  $K$  i tworząc  $dK$ , mamy :

$$10. \quad dK = v dp - s dt,$$

przeto :

$$11. \quad \left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)_t = v; \quad \left(\frac{\partial K}{\partial t}\right)_p = -s;$$

zkaąd wynika:

$$12. \quad \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial K}{\partial t}\right)\right]_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_t$$

czyli czwarty związek termodynamiczny [4.].

### 79. Energia swobodna i związana.

Nad jedną z powyższych czterech funkcj termodynamicznych, mianowicie nad

$$1. \quad F = U - ts,$$

krótko musimy się jeszcze zatrzymać. Wymiarami swemi jest  $F$  pełną energią. Nie jest to wielkość zupełnie określona dla określonego stanu ciała; zawiera, jak energia i entropia, wyraz dodatkowy, atoli nie stały, lecz od temperatury zależny:  $U_0 - ts_0$ . Na każdej więc izotermie musimy obliczać funkcją  $F$  od innego zera.

Mieliśmy

$$2. \quad \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_t = -p;$$

a zatem, przy każdej izotermicznej przemianie,

$$3. \quad p dv = -dF;$$

t. j. na pracę, wykonywaną przy przemianie izotermicznej, idzie wyłącznie energia  $F$ . Helmholtz nazywa z tego względu  $F$  — *energją swobodną ciała*: gdyż może, w pewnym przynajmniej przypadku, swobodnie zamienić się na pracę. Znaczenie téj nazwy wyjaśnimy zresztą bliżej w dalszym ciągu.

Mieliśmy

$$4. \quad \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_v = -s,$$

a ztąd wynika

$$5. \quad U = F + ts = F - t\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_v \text{ lub jeszcze}$$

$$6. \quad U = -t^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{F}{t} \right) \right\}_v.$$

Z równań 2., 4. i 5. lub 6. wnosimy, że, gdy energia swobodna jest

znana jako funkcya objętości i temperatury, można podać wartość ciśnienia, entropii i energii.

Drugą część energii wewnętrznej  $U - F = ts$  nazywa Helmholtz *energiją związaną*; oznaczmy ją przez  $G$ . Mamy  $G = ts$ , a zatem  $G$  jest ilością ciepła, jaką trzeba doprowadzić ciału izotermicznie przy temperaturze  $t$ , ażeby entropiją ciała od zera jęj podnieść do wartości, którą ma istotnie. Przy przemianie izotermicznej

$$7. \quad dG = t ds = dQ,$$

więc: całe ciepło, pobierane izotermicznie, idzie na zmianę energii związanej.

Przy *jakięjkolwiek* przemianie mamy:

$$8. \quad dF = -p dv - s dt;$$

$$9. \quad dG = dQ + s dt.$$

Zastąpmy tu  $s dt$  przez  $dR$ , co, według art. 76., nazywamy ciepłem przeistaczaném; a  $p dv$ , pracę wykonywaną, przez  $dW$ . Mamy

$$10. \quad -dF = dW + dR;$$

$$11. \quad dG = dQ + dR.$$

Rezultaty te tłumaczą, dla czego nazwaliśmy  $dR$  ciepłem przeistaczaném. Powiadamy, że ciepło się przeistacza (dodatnio), gdy energia swobodna ciała przechodzi w związaną; że ciepło się przeistacza ujemnie, gdy, odwrotnie, związana przechodzi w swobodną. Widzimy przeto, że równania 10. i 11. wyrażają następujące twierdzenia, które możemy uznać za nowe sformułowanie drugiej zasady Termodynamiki dla zjawisk odwracalnych.

Wykonywanie pracy i przeistaczanie się ciepła odbywa się kosztem energii swobodnej. Pobieranie ciepła i przeistaczanie się ciepła odbywa się z zyskiem energii związanej. [Przytém: praca jest wykonywana, gdy objętość się zmienia; ciepło jest pobierane, gdy entropia się zmienia; ciepło jest przeistaczane, gdy temperatura się zmienia. Wykonywanie pracy, pobieranie ciepła i przeistaczanie ciepła rozumiane są bądź ujemnie, bądź dodatnio, t. j. w znaczeniu uogólnioném.]

Mamy jeszcze twierdzenia szczegółniejsze:

Przy przemianie izometrycznej napływa zzewnątrz tyle ciepła, o ile energia związana rośnie więcej, niż swobodna maleje. Przy przemianie adiabatycznej powstaje tyle rozporządzalnej pracy, o ile energia swobodna maleje więcej, niż związana rośnie. Przy przemianie izotermicznej napływa tyle ciepła, o ile energia związana rośnie; a powstaje tyle pracy, o ile swobodna maleje.

Sformułowanie twierdzeń odwrotnych pozostawiamy czytelnikowi.

### 80. Zjawiska kołowe nieodwracalne.

Entropia jest określoną funkcją parametrów termodynamicznych; a zatem, ilekroć razy ciało powraca do pewnego stanu, tylekroć razy entropia jego przybiera tę samą wartość, stanowi temu odpowiadającą. Czy więc zjawisko, któremu ulega pewne ciało, jest odwracalne, czy nieodwracalne, jeśli tylko jest kołowe, entropia ciała jest jednakowa przy końcu i przy początku zjawiska.

Czyżby więc pomiędzy zjawiskiem kołowym odwracalnym a kołowym nieodwracalnym nie miało być żadnej pod tym względem różnicy? Jest, owszem, różnica zasadnicza, wszakże nie w zmianie entropii ciała czynnego, które ulega zjawisku kołowemu, lecz w zmianie *entropii całkowitej*, czyli sumy entropii ciała czynnego i wszystkich zbiorników ciepła, które biorą udział w zjawisku. Musimy więc rozważać nie tylko entropią ciała czynnego, lecz i entropią zbiorników, ażeby poznać nowe prawa, widocznie ogólniejsze od wszystkiego, co zbadaliśmy dotychczas.

W równaniu

$$1. \quad \int \frac{dQ}{t} = 0$$

możliśmy dotychczas uważać  $t$  bądź za temperaturę ciała czynnego, bądź za temperaturę zbiornika, w chwili, w której zbiornik udziela lub odbiera ciału ciepła  $dQ$ ; o ile  $dQ$  nie jest zerem, temperatury te winny być jednakowe. Jeżeli temperatury te, pomimo ich tożsamości, oznaczymy przez  $t$  i  $T$ , możemy równaniu 1. nadać kształty

$$2. \quad \int \frac{dQ}{t} = 0 \quad ; \quad 3. \quad \int \frac{dQ}{T} = 0,$$

różne tylko pozornie. Atoli  $dQ/t$  oznacza zmianę entropii ciała

czynnego, a  $-dQ/T$  zmianę entropii zbiornika, z którym w danej chwili ciało pozostaje w zetknięciu. [Bierzemy  $-dQ$ , albowiem, jeśli ciepło dopływa do ciała, to odpływa ze zbiornika, i odwrotnie.] Powiada więc równanie 2.: na skutek zjawiska kołowego odwracalnego entropia ciała czynnego nie zmienia się; zaś równanie 3.: na skutek zjawiska kołowego odwracalnego entropia łączna wszystkich zbiorników nie zmienia się. Ztąd wnosimy, że i entropia całkowita nie zmienia się na skutek zjawiska kołowego odwracalnego; a nie zmienia się ona nawet i w każdej części składowej zjawiska, czyli w każdym zjawisku odwracalnym, choćby i nie kołowym, jak widać bezpośrednio.

Przechodzimy teraz do zjawisk kołowych nieodwracalnych; rozpoznamy znowuż od zjawiska Carnota (art. 65. i 70.). Przypuścimy, że jeden obieg kołowy maszyny Carnota odbył się w sposób nieodwracalny; że podczas tego obiegu ilość ciepła  $q_1$  została pochłonięta przez ciało czynne ze zbiornika  $A$ , przyczém temperatura zbiornika wynosiła  $T_1$ ; że ilość ciepła  $q_2$  została oddana zbiornikowi  $B$ , przyczém temperatura zbiornika wynosiła  $T_2$ . [Ilości  $q_1$  i  $q_2$  uważamy tu za dodatnie, t. j. uważamy je z pierwszego punktu widzenia, art. 66. Przypuszczamy nadto, tymczasowo, że ilości te są tak małe, lub zbiorniki tak zasobne w ciepło, że temperatury  $T_1$  i  $T_2$  nie zmieniają się na skutek ich przepływu.] Dowiedliśmy już w art. 71., że wydajność takiego obiegu kołowego musi być mniejsza, niż wydajność obiegu, odbytego pomiędzy temperaturami  $T_1$  i  $T_2$  w sposób odwracalny; lub w granicy jej równa. Na wydajność obiegu nieodwracalnego mamy  $(q_1 - q_2)/q_1$ ; na wydajność obiegu odwracalnego mamy  $(T_1 - T_2)/T_1$ . Otrzymujemy zatem

$$4. \quad \frac{q_1 - q_2}{q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

a ztąd wynika, gdy  $q_1$  i  $q_2$  są dodatnie,

$$5. \quad \frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} \leq 0.$$

Przyjmując teraz w rachubie ilości ciepła drugi punkt widzenia, i oznaczając przez  $Q_1$  i  $Q_2$  ilości ciepła, *pobrane* przez ciało czynne od  $A$  i od  $B$ , mamy  $Q_1 = q_1$ ,  $Q_2 = -q_2$ , a zatem

$$6. \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Idąc drogą, wskazaną w art. 74., zastępujemy to równanie przez równanie ogólne

$$7. \quad \int \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

podane przez Clausiusa, które wyraża drugą zasadę Termodynamiki dla zjawisk kołowych nieodwracalnych. Stosuje się ono oczywiście nie do ciała czynnego, lecz do zbiorników ciepła; do wszystkich, które biorą udział w zjawisku.  $T$  jest temperaturą zbiornika, od którego ciało czynne pobiera ilość ciepła  $dQ$ . Zachowaliśmy tu dawniejszą rachubę ilości ciepła; uważamy  $dQ$  za dodatnie, gdy zbiornik oddaje, za ujemne — gdy zbiornik pochłania ciepło. Odnosiliśmy więc ilości ciepła do ciała czynnego. Gdybyśmy je odnieśli do zbiorników, należałoby napisać, zamiast 7.,

$$8. \quad \int \frac{dQ}{T} \geq 0.$$

### 81. Zmiana entropii w zjawiskach nieodwracalnych.

Przypuśćmy, że dwa ciała,  $c$  i  $C$ , o różnych temperaturach  $t$  i  $T$ , zostały wprowadzone w związek przewodzący; i że pewna elementarna ilość ciepła  $dQ$  przeszła od jednego do drugiego dzięki przewodnictwu. Niechaj będzie  $t$  temperaturą niższą, tak iż  $dQ$  przeszła do ciała  $c$ . Powiadamy, iż można wyrazić zmianę, której, na skutek przejścia  $dQ$ , uległa entropia ciała  $c$ , przez  $dQ/t$ , jak gdyby  $dQ$  została pobrana odwrotnie: atoli pod tym tylko warunkiem, że podczas przepływu objętość ciała  $c$  bądź się wcale nie zmieniła, bądź też zmieniła się w sposób odwrotny. Niechaj wyobraża (fig. 17.) linia przejścia  $a$ , lub 01, podniesienie się temperatury od  $t$  do  $t+dt$  na skutek przejścia do ciała ilości ciepła  $dQ$ . Oznaczamy więc tymczasem  $dQ$  przez  $d_a Q$ ,  $dt$  przez  $d_a t$  i zmianę objętości, jaka nastąpiła, przez  $d_a v$ . Dopełniamy zjawisko do kołowego, rozszerzając ciało o  $d_b v$  w sposób adiabaticzno-odwrotny, aż temperatura spadnie do  $t$  i powracając do objętości pierwotnej w sposób izotermiczno-odwrotny. Linie przejścia  $b$ , lub 12, oraz  $c$ , lub



20, są więc elementami adiabaty i izotermy. Obliczamy zmianę entropii ciała po drodze  $a$ , czyli  $d_a s$ , w sposób następujący. Zjawisko jest kołowe, więc  $d_a s = -d_b s - d_c s = -d_c s = -d_c Q/t$ . Mamy teraz wogóle:

$$1. \quad dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right) dt + \left(p + \frac{\partial U}{\partial v}\right) dv.$$

Ponieważ zjawisko odbywa się w zakresie nieskończenie małym, więc wolno zakładać, że  $\partial U/\partial t$  i  $\partial U/\partial v$  mają wartość jednakową w przemianach  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; ponieważ zmiany objętości we wszystkich tych przemianach są odwracalne, więc  $p$  oznacza nie tylko zewnętrzne, lecz i wewnętrzne ciśnienie samego ciała  $c$  (na otoczenie); a za-

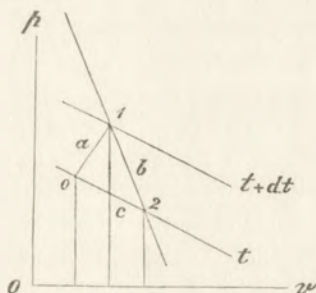


Fig. 17.

tém i  $p$  ma we wszystkich trzech przemianach wartości, tylko nieskończenie mało różniące się od siebie. Oznaczając więc, dla skrócenia,  $\partial U/\partial t$  przez  $k$ ,  $p + (\partial U/\partial v)$  przez  $l$  i zaniedbując zmiany  $k$  i  $l$  w zjawisku 0120, mamy:

$$2. \quad d_a Q = k d_a t + l d_a v; \quad d_b Q = k d_b t + l d_b v; \quad d_c Q = l d_c v;$$

przytém zaś:

$$3. \quad d_a t = -d_b t; \quad d_a v = -d_b v - d_c v; \quad d_b Q = 0,$$

z kąd wynika, iż  $d_a Q = -d_b Q$  i  $d_a s = d_a Q/t$ , jak zapowiedziano.

Mamy więc w tym razie  $ds = dQ/t$  i  $dS = -dQ/T$ , jeśli przez  $S$  oznaczamy entropią ciała  $C$ . Stosując to twierdzenie do zjawiska

kołowego nieodwracalnego, którym zajmowaliśmy się w drugiej części art. 80. i oznaczając przez  $S$  entropią dowolnego zbiornika, uczestniczącego w zjawisku, mamy  $dS = -dQ/T$ . Oznaczając przez  $(\Sigma S)_1$  i przez  $(\Sigma S)_0$  entropią łączną wszystkich zbiorników przy końcu, względnie przy początku zjawiska, możemy napisać przeto równanie 7. tego artykułu pod postacią

$$4. \quad (\Sigma S)_1 - (\Sigma S)_0 \geq 0.$$

*Na skutek zjawiska kołowego nieodwracalnego entropia łączna wszystkich zbiorników wzrasta; lub w granicy pozostaje stała.* Ponieważ entropia ciała czynnego, które ulega jakimubądź zjawisku kołowemu, nie ulega zmianie na skutek zjawiska, przeto mamy dalszą twierdzenie: *entropia całkowita układu odosobnionego wzrasta, lub w granicy pozostaje stała na skutek zjawiska kołowego nieodwracalnego.* Twierdzenie to nazywamy *zasadą wzrastania entropii*. Nasuwa się przypuszczenie, że zwiększanie się entropii jest tu cechą charakterystyczną zjawiska nieodwracalnego, stałość entropii — cechą odwracalnego. Lecz zwracamy uwagę czytelnika na okoliczność, że tego ostatniego twierdzenia nie wyprowadziliśmy z pewnika Clausiusa, lub Thomsona: nie udowodniliśmy, że niemożliwem jest zjawisko nieodwracalne, w którym entropia całkowita nie zmieniałaby się. Powrócimy do tego pytania w art. 85. Rozważmy teraz kilka przykładów.

Uważajmy zjawisko Carnota, zachodzące odwracalnie, np. w ciele endotermicznym. Przemianom  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  z art. 65. nadajemy liczby porządkowe 1, 2, 3, 4; każdą zmianę entropii w pewnej przemianie oznaczamy przez  $\sigma$ , przyczém litera oznacza ciało, o którego entropią idzie, numer zaś — przemianę; np.  $\sigma_{c3}$  oznacza zmianę entropii ciała czynnego w przemianie adiabatycznej  $PQ$  (fig. 10., art. 65.). Mamy

$$5. \quad \sigma_{c1} + \sigma_{c2} + \sigma_{c3} + \sigma_{c4} = 0,$$

gdyż zjawisko jest kołowe. Istotnie  $\sigma_{c1}$  i  $\sigma_{c3}$  są równe zeru tożsamościowo; zaś  $\sigma_{c2} = Q_1/t_1$ ,  $\sigma_{c4} = -Q_2/t_2$  (według rachuby z pierwszego punktu widzenia). Sumy podobne dla zbiorników  $A$  i  $B$  bynajmniej nie powinny znikać: zbiorniki nie uległy zjawiskom kołowym. Istotnie;

$$6. \quad \sigma_{a1} + \sigma_{a2} + \sigma_{a3} + \sigma_{a4}$$

sprowadza się do  $\sigma_{a2}$  lub do  $-Q_1/t_1$ ; zaś

7.

$$\sigma_{b1} + \sigma_{b2} + \sigma_{b3} + \sigma_{b4}$$

sprowadza się do  $\sigma_{b4}$  lub do  $+Q_2/t_2$ . A zatem entropia zbiornika  $A$  zmniejszyła się, entropia  $B$  zwiększyła się, entropia łączna  $A$  i  $B$  nie zmieniła się, podobnie jak entropia całkowita układu  $ABC$ . [O zmianie entropii mówimy tak często, że możnaby temu pojęciu nadać nazwę odrębną, np. *tropiż*: entropia jest zawartością zmian, dokonanych od stanu początkowego. Lecz nie posługujemy się tym wyrazem, ażeby zbyt wielu nowych nazw nie wprowadzać.]

Uważajmy teraz zjawiska nieodwracalne; np. rozprężanie się gazu bez wykonywania pracy zewnętrznej. Mamy gaz  $C$ , zawarty w objętości  $v_0$ . Pozwalamy mu nagle rozszerzyć się do objętości  $v_1$ , bez wykonania pracy nazewnątrz: otworzyliśmy np. kran do naczynia o objętości  $v_1 - v_0$ , które było próżne przed połączeniem z naczyniem  $v_0$ ; lub podnieśliśmy nagle tłok w walcu, tak iż objętość z  $v_0$  wzrosła do  $v_1$ . Przypuścimy, że, gdy gaz wpadał do próżni, naczynia były odosobnione cieplnie od otoczenia. A zatem w równaniu  $dQ = dU + p dv$  musimy założyć w tym razie  $dQ = 0$  i  $p = 0$ . Ztąd wynika, że przez rozprężenie energia  $U$  nie zmieniła się:  $U_0 = U_1$ . Jeżeli chcemy obliczyć zmianę entropii gazu, jaka nastąpiła, musimy dopełnić zjawisko do kołowego za pomocą przemiany odwracalnej: szukana zmiana entropii będzie równa wziętej ze znakiem ujemnym zmianie entropii w przemianie powrotnej. Ponieważ jednak dla tej przemiany powrotnej  $\int_{v_1}^{v_0} dU = 0$ , przeto zaszła w niej zmiana

entropii  $\int_{v_1}^{v_0} p dv/t$ ; zatem rozprężenie się gazu zwiększyło jego entropię

o  $\int_{v_0}^{v_1} p dv/t$ , gdzie teraz  $p$  jest ciśnieniem samego gazu przy objętości  $v$ . Ostatnia całka jest dodatnia, entropia gazu wzrosła istotnie.

Jeśli zmianę jej podczas rozprężenia oznaczymy przez  $\sigma_1$ , a zmianę jej podczas przemiany powrotnej — przez  $\sigma_2$ ; jeśli oznaczymy przez  $\zeta_2$  zmianę entropii zbiornika, którym koniecznie posłużyć się wypadło przy odbywaniu przemiany powrotnej, podczas tej przemiany, (zmiana  $\zeta_1$  według założenia nie istnieje) — mamy wówczas

8.

$$\sigma_1 + \sigma_2 + \zeta_2,$$

jako zmianę entropii całkowitej w zjawisku, kołowym względem gazu; co sprowadza się do  $\zeta_2$ , gdyż zjawisko jest kołowe; lub do  $\sigma_1$ ,

gdyż druga część jego jest odwracalna. Zmiana całkowita jest w każdym razie dodatnia. Widzimy tutaj, że, kiedy wydarzyło się w pewnym ciele zjawisko nieodwracalne, można je powetować, można przywrócić ciało do stanu pierwotnego; lecz do tego potrzeba, ażeby znów inne zaszło zjawisko nieodwracalne.

Uważajmy jeszcze przewodnictwo cieplne. Pewna ilość ciepła  $dQ$  przeszła z ciała  $A$ , którego temperatura wynosi  $t_1$ , do ciała  $B$ , którego temperatura wynosi  $t_2$ ; żadna inna (chyba odwracalna) przemiana przytém nie zaszła. Udowodniliśmy już na początku tego artykułu, że entropia ciała  $B$  wzrośnie o  $dQ/t_2$ , entropia ciała  $A$  spadnie o  $dQ/t_1$ . Entropia całości zmieni się więc o

$$9. \quad \frac{t_1 - t_2}{t_1 t_2} dQ;$$

ogólne twierdzenia nasze orzekają zatém w tym przypadku, że, przy przewodzeniu ciepła, ciepło przepływa z ciała cieplejszego do zimniejszego. Gdy  $t_1$  stanie się równą  $t_2$ , ciepło przestanie przepływać i entropia przestanie rosnać. Obmyślenie zjawisk odwracalnych, za pomocą których można przywrócić ciałom  $A$  i  $B$  stan ich pierwotny, i sprawdzenie twierdzeń ogólnych dla odbytych w ten sposób zjawisk kołowych, pozostawiamy czytelnikowi.

Ostatnim wreszcie z pospolitych przykładów zjawiska nieodwracalnego jest powstawanie ciepła z pracy przez uderzenie, tarcie i t. p. Rozumując zupełnie tak samo, jak na początku artykułu niniejszego, czytelnik udowodni, że, dla wypadku idealnego, w którym przez tarcie lub uderzenie powstaje, w pewnym ciele, nieskończenie mała ilość ciepła  $dQ$ , temperatura wynosi przytém  $t$ , a żadne inne (chyba odwracalne) zmiany nie zachodzą, entropia ciała rośnie o  $dQ/t$ . Entropia rośnie więc w tym przypadku dokładnie tak samo, jak gdyby ilość ciepła  $dQ$  była nadpłynęła z ciała o temperaturze, nieskończenie wysokości; o czém przekonywamy się, założywszy w 9., że  $t_2 = t$ , zaś  $t_1 = \infty$ . Z tego względu powiadają niekiedy, że praca zachowuje się, jak gdyby ciepło o temperaturze, nieskończenie wysokości.

82. *Uzmysłowienie entropii.*

Już w art. 78. mogliśmy spostrzedz, że pewien dualizm panuje we wzorach termodynamicznych. Można je podzielić na dwa szeregi, tak iż

1.                   temperaturze, entropii, ilości ciepła

w jednym szeregu, odpowiada

2.                   ciśnieniu, objętość, praca —

w drugim. [Por. Maxwell, *Theory of Heat*, § 55 i Oettingen, *Mém. Ac. St. Pétr.*, XXXII.] Analogią tę mamy już we wzorach

3.                    $dQ = t ds$            ; 4.            $dW = p dv$

i we wszystkich dalszych równaniach artykułów: 77., 78. i 79. Lecz równania te stosowały się do zjawisk odwracalnych; obecnie zaś nie zamykamy się już w ciasnym stosunkowo kole tych zjawisk.

Uważając zjawisko odwracalne, możemy zajmować się wyłącznie ciałem, które mu ulega. Gdy zastrzeżliśmy, że wpływ otoczenia ciała może powodować w nim tylko odwracalne zjawiska, możemy nie dbać o pozostałe własności tego otoczenia. Uważając zjawiska nieodwracalne, musimy uwzględnić, przeciwnie, stając na wyższym punkcie widzenia, zarówno w ciele, jak w otoczeniu zachodzące przemiany. Musimy odróżniać wówczas temperaturę ciała od temperatury otoczenia; i ciśnienie, wywierane przez ciało, od ciśnienia, wywieranego przez otoczenie. Oznaczmy je względnie przez  $t$  i  $T$ ; przez  $p$  i  $P$ .

Dopóki uważamy zjawiska odwracalne, w których przepływa ciepło i wykonywana jest praca, musimy mieć

5.                    $t = T$                    ; 6.                    $P = p$ .

Dla zjawisk odwracalnych mamy więc zarówno:

7.                    $dQ = t ds$                    ; 8.                    $dW = P dv$  ;

9.                    $dQ = T ds$                    ; 10.                   $dW = p dv$  .

Przechodząc do zjawisk nieodwracalnych, spostrzegamy, że, gdy temperatura ciała jest niższa od temperatury otoczenia, ciepło przepływa z otoczenia do ciała i entropia ciała wzrasta; podobnie, gdy

ciśnienie, wywierane przez otoczenie, jest mniejsze od ciśnienia, wywieranego przez ciało, praca jest wykonywana przez ciało i objętość jego wzrasta. W obu razach przeciwne stosunki temperatur lub ciśnień wywołują skutki przeciwne. Analitycznie:

Gdy  $t < T$ ,  $dQ > 0$ ,  $ds > 0$ .    Gdy  $P < p$ ,  $dW > 0$ ,  $dv > 0$ .

Gdy  $t > T$ ,  $dQ < 0$ ,  $ds < 0$ .    Gdy  $P > p$ ,  $dW < 0$ ,  $dv < 0$ .

Jak  $P$  dąży do zmniejszenia, a  $p$  do zwiększenia objętości ciała, tak dąży  $t$  do zmniejszenia, a  $T$ —do zwiększenia jego entropii. Z punktu widzenia ciała moglibyśmy więc powiedzieć, że temperatura ciała  $t$  jest skierowana nawewnątrz, a temperatura otoczenia  $T$ —skierowana nazewnątrz. Ciało materialne istnieje w przestrzeni;

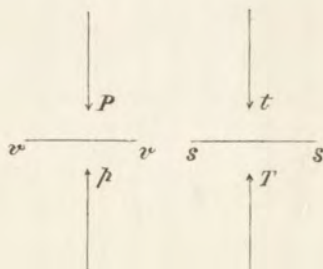


Fig. 18.

zajmuje w niej objętość  $v$ . Ciśnienie ciała  $p$  jest w tej przestrzeni kierunkową wielkością; jest wywierane zazwyczaj normalnie do powierzchni ciała. Wystawmy sobie (fig. 18.) inną przestrzeń fikcyjną, w której istnieje ciepło, lub ogólniej energia. Możemy wówczas powiedzieć, że ciepło ciała zajmuje w tej przestrzeni objętość  $s$  i wywiera ciśnienie  $T$  na ciepło otoczenia. Ciepło otoczenia wywiera ciśnienie  $t$  na ciepło ciała. Obadwa ciśnienia są wywierane normalnie do powierzchni ciepła; a wogóle są w „przestrzeni cieplnej“ kierunkowymi wielkościami.

Jakkolwiek zjawisko wyrównywania się temperatur pomiędzy ciałem a otoczeniem, gdy  $t$  jest różna od  $T$ , jest nieodwracalne, mamy zawsze jeszcze  $dQ = t ds$ ; lecz  $dQ \leq T ds$ , gdyż  $dQ$  i  $ds$  są dodatnie lub równe zero, gdy  $t \leq T$ ; a ujemne, lub równe zero,

gdy  $t \geq T$ . Jakkolwiek zjawisko wyrównywania się ciśnień pomiędzy ciałem a otoczeniem, gdy  $P$  jest różne od  $p$ , jest nieodwracalne, mamy zawsze jeszcze  $dW = P dv$ ; lecz  $dW \leq p dv$ , gdyż  $dW$  i  $dv$  są dodatnie, lub równe zero, gdy  $P \leq p$ ; a ujemne, lub równe zero, gdy  $P \geq p$ . A zatem  $T ds$  jest możliwą największością dla  $dQ$ , osiąganą tylko w granicy, przy odwracalnym przepływaniu ciepła. A zatem  $p dv$  jest możliwą największością dla  $dW$ , osiąganą tylko w granicy, przy odwracalnym wykonywaniu pracy.

### 83. Wydajność zjawisk nieodwracalnych.

Przypuśćmy, że posiadamy ciało, które ma temperaturę  $t_0$ , wywiera ciśnienie  $p_0$  (stan  $\theta$ ) i jest zanurzone w ośrodku ( $A$ ), którego temperatura i ciśnienie wynoszą  $T_a$  i  $P_a$ . Odbywa się teraz pomiędzy ciałem a ośrodkiem zjawisko, wskutek którego temperatura i ciśnienie ciała przybierają wartości  $t_1$  i  $p_1$  (stan  $\iota$ ); temperatura i ciśnienie ośrodka, który uważamy za nieskończenie rozległy, pozostają równe  $T_a$  i  $P_a$  przez cały czas trwania zjawiska. W wypadku szczególnym  $t_1$  i  $p_1$  mogą równać się  $T_a$  i  $P_a$  odpowiednio: wówczas temperatury i ciśnienia ciała i ośrodka są wyrównane. Zapytujemy, ile pracy uzyskać możemy w opisanym zjawisku?

Nazwijmy drogę, którą w nim ciało odbyło, drogą  $a$  i powróćmy ze stanu  $\iota$  do stanu  $\theta$  po innej, dowolnej, fikcyjnej drodze  $b$  odwracalnej, na której wolno nam poddawać ciało jakimkolwiek przemianom (wszakże odwracalnym) i przenosić je w tym celu do innych ośrodków  $B$ . Zjawiska  $a$  i  $b$  stanowią, wzięte wspólnie, zjawisko kołowe nieodwracalne; oznaczając zatem przez

$$1. \quad Q_a = \int_0^1 dQ$$

ilość ciepła, pobraną przez ciało z ośrodka na drodze  $a$ , mamy

$$2. \quad \frac{Q_a}{T_a} + \int_1^0 \frac{dQ}{T} \leq 0;$$

całkę drugą rozciągnęliśmy wzdłuż drogi  $b$ . Ponieważ suma 2. ma wartość ujemną, lub równą zero, oznaczamy ją przeto przez  $-\sigma$ , gdzie  $\sigma$  będzie wielkością dodatnią, lub zerem. Wystawmy sobie, że

utworzyliśmy wartości  $(\Sigma S)_1$  i  $(\Sigma S)_0$ , jakie ma entropia łączna wszystkich zbiorników (lub ośrodków)  $B$  w chwilach, gdy uważane ciało rozpoczyna, i gdy kończy, odbywanie drogi  $b$ . Mamy, oznaczając przez  $s$  entropią ciała uważanego,

$$3. \quad \int_1^0 \frac{dQ}{T} = (\Sigma S)_1 - (\Sigma S)_0 = s_0 - s_1,$$

albowiem zjawisko  $b$  było odwracalne; a zatem

$$4. \quad Q_a = -T_a(s_0 - s_1) - T_a \sigma.$$

Oznaczając jeszcze przez  $W_a$  pracę, wykonaną przez ciało w zjawisku  $a$ , oraz przez  $U$  energią wewnętrzną ciała, mamy z równania 4.

$$5. \quad W_a = U_0 - U_1 - T_a(s_0 - s_1) - T_a \sigma.$$

Różnice  $U_0 - U_1$  i  $s_0 - s_1$  zależą tylko od stanów krańcowych ciała w zjawisku  $a$ ,  $T_a$  jest zadaną cechą ośrodka  $A$ , w którym się zjawisko odbywa, wielkość  $\sigma$  charakteryzuje nieodwracalność zjawiska  $a$ , albowiem, jakkolwiek utworzyliśmy ją dla całego kołowego zjawiska  $ab$ , przecież zjawiska  $b$  same przez się uczyniłyby  $\sigma$  zerem. A zatem w równaniu 5. znikło wszystko, co dotyczyło pomocniczej drogi  $b$ ; mamy w nim przeto odpowiedź na pytanie, postawione w początku artykułu. Odpowiedź ta polega na twierdzeniu, iż

$$6. \quad U_0 - U_1 - T_a(s_0 - s_1),$$

lub  $[U - T_a s]_0 - [U - T_a s]_1$ , jest najwyższą wartością pracy, którą uzyskać można w zjawisku  $a$ ; którą też uzyskuje się istotnie, prowadząc ciało ze stanu 0 do stanu 1 w sposób odwracalny. Podobnym rozumowaniem wiedziony, Maxwell nazwał z tego względu *energiją* ciała *pozyskaną* lub *przydatną* (*available energy*) wielkość  $U - T_a s$ , do której, jak do każdej energii, dodać trzeba stałą dodatkową, zależną od stanu początkowego. Dzielnik więc energiją wewnętrzną ciała na część przydatną i nieprzydatną ( $T_a s$ ), powinniśmy pamiętać, że całość zależy tylko od stanu ciała, podczas gdy każda z dwóch części nie tylko od stanu ciała, lecz nadto od stanu otaczającego ośrodka jest zależna. Zanurzając ciało do ośrodków, w których różne temperatury panują, nie zmieniamy przez to samo jego wewnętrzną energiją, lecz zmieniamy jej rozdział na przydatną i nieprzydatną.



Przypuśćmy, że w ciągu trwania całego zjawiska  $a$  temperatura własna ciała  $t$  była równa  $T_a$ . A zatem zjawisko odbywało się *izotermicznie*, choć niekoniecznie odwracalnie, skoro nie zakładamy nic o ciśnieniach ciała i ośrodka. Możemy więc wówczas postawić bądź  $t_0$ , bądź  $t_1$ , za  $T_a$ ; a zatem najwyższą wartością pracy, jaką tu uzyskać można, jest

$$7. \quad [U_0 - t_0 s_0] - [U_1 - t_1 s_1] = F_0 - F_1,$$

czyli wartość, o jaką spadła energia swobodna  $F$  ciała w zjawisku uważaném. Uogólniliśmy tym sposobem twierdzenia, które podaliśmy w art. 79. o przemianach izotermicznych odwracalnych.

Jeśli w ciągu trwania całego zjawiska  $a$  ciśnienie własne ciała  $p$  było równe  $p_a$ , wówczas

$$8. \quad p_a (v_1 - v_0),$$

gdzie  $v$  oznacza objętość ciała, jest najwyższą wartością pracy, jaką można uzyskać w zjawisku. A zatem funkcya

$$9. \quad J = -pv,$$

do której dodajemy w myśli stałą dodatkową, zachowuje się przy przemianach izopiesticznych podobnie, jak energia swobodna przy izotermicznych. Nazwijmy  $J$  *energiją mechaniczną swobodną* [zaś  $F$  — dla odróżnienia — *energiją cieplną swobodną*]. Energiją mechaniczną związaną będzie

$$10. \quad U - J = U + pv = H,$$

funkcya termodynamiczna  $H$  z artykułu 78. A zatem  $F$  i  $J$ ,  $G$  i  $H$ , odpowiadają sobie. Oznaczając dalej

$$11. \quad dV = v dp,$$

widzimy, że  $dV$  jest *pracą przeistaczaną*, podobnie jak  $dR = s dt$  jest ciepłem przeistaczaném; albowiem, kładąc  $dW = p dv$ , mamy przy zjawiskach odwracalnych

$$12. \quad -dJ = dW + dV;$$

$$13. \quad dH = dQ + dV,$$

równania, odpowiadające równaniom 10. i 11. w art. 79. Pozostawiamy czytelnikowi wyrażenie ich treści za pomocą twierdzeń, analogicznych do twierdzeń, któremi kończy się art. 79.

Tworząc  $F - J$ , otrzymujemy

$$14. \quad F - J = U - ts + pv = K,$$

funkcją termodynamiczną  $K$  z artykułu 78. Nazywając  $F$  oraz  $J$  energiami swobodnymi ciała, ciepłą i mechaniczną, możemy przeto nazwać  $K$  energią wewnętrzną swobodną, zaś

$$15. \quad U - K = ts - pv$$

energją wewnętrzną *związaną*. Powracając do równań art. 78., widzimy, że energia wewnętrzna swobodna może zmieniać się tylko przez przeistaczanie bądź pracy, bądź ciepła : przez pierwsze rośnie, przez drugie maleje.

#### 84. *Ruchliwość termodynamiczna.*

Przypuśćmy, że posiadamy  $N$  ciał skończonych o temperaturach różnych. Różność temperatur sprawia, że ciepło, zawarte w ciałach, możemy wyzyskać i, częściowo przynajmniej, zamienić na pracę. Możemy wziąć niektóre z pomiędzy owych ciał za źródła, inne — za chłodnice maszyn termodynamicznych; biorąc do pomocy fikcyjne ciała czynne, możemy odbyć, dla pozyskania pracy, szereg obiegów kołowych. Szereg ten nie będzie przecież nieskończony. Rozmaitość temperatur za każdym obiegiem zmniejszać się będzie, gdyż zbiorniki o wysokiej temperaturze muszą się oziębiać, zbiorniki o niskiej muszą się ogrzewać, ażeby obiegi dochodziły do skutku i wydawały pracę. Wyrównanie się temperatur czeka więc ostatecznie układ ciał naszych. Zanim wyrównanie to nastąpi zupełnie, ile pracy możemy uzyskać? Na to pytanie Sir W. Thomson dał odpowiedź (*Phil. Mag.*, 1853 i 1879.).

Musimy odróżnić tu dwa przypadki. Być może, iż jedno z owych  $N$  ciał, np.  $A$ , jest tak na ciepło pojemne, iż temperatura jego nie zmienia się ocnialnie podczas wszystkich obiegów powyższych. Jest to więc ośrodek, w którym pozostałe są zanurzone. Wówczas wspólną temperaturą wszystkich ciał zadanych, na osiągnięciu której wszystko skończyć się musi, jest temperatura tego ośrodka. Jeśli żadne z pomiędzy ciał obecnych nie gra tak przeważnej roli, obiegi kołowe ustaną, gdy wszystkie ciała dojdą do pewnej temperatury, pośredniej pomiędzy początkowymi ich temperaturami.

Uważajmy pierwszy przypadek. Niechaj ciało czynne pozostaje w zetknięciu z ośrodkiem  $A$  (wszystko otaczającym) na części  $a$

pierwszego obiegu kołowego; t. j. od stanu  $0$  do stanu  $1$ , przypuść-  
my. Niechaj pobiera ilość ciepła  $Q_a$  na części  $a$ , i niechaj będzie  
 $T_a$  temperaturą ośrodka  $A$ . Mamy wówczas

$$1. \quad \frac{Q_a}{T_a} + \int_1^0 \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

gdzie  $T$  oznacza kolejne temperatury, przy których  $dQ$  zostają po-  
bierane; t. j. kolejne temperatury, które przybierają zbiorniki  $B$ ,  
 $C$ ,  $D$ , ... w zetknięciu z ciałem czynnym;  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , ... są pozo-  
stałymi  $N-1$  ciałami. Z 1. wynika

$$2. \quad Q_a \leq -T_a \int_1^0 \frac{dQ}{T}$$

a skoro  $W_1$ , praca uzyskiwana w całym obiegu pierwszym, wynosi

$$3. \quad W_1 = Q_a + \int_1^0 dQ,$$

przeto z 2. wynika

$$4. \quad W_1 \leq \int_1^0 \frac{T - T_a}{T} dQ.$$

Całkowanie możemy tu rozciągnąć do całego obiegu kołowego,  
albowiem wyraz całkowany znika sam przez się na części  $a$ , czyli  
 $01$ , dopełniającej do obiegu. Najwyższą wartością pracy, uzyskiwa-  
nej w pierwszym obiegu, jest więc

$$5. \quad \int \frac{T - T_a}{T} dQ,$$

za cały obieg wzięta; zupełnie tak samo, skoro  $T_a$  jest niezmienna,  
wyraża się najwyższa wartość prac  $W_2$ ,  $W_3$ , ..., uzyskiwanych  
w następnych obiegach. Dodawszy do siebie najwyższe wartości dla  
 $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$ , ..., aż do ostatniego obiegu, otrzymamy najwyższą  
wartość pracy  $W$ , którą można uzyskać przez wyrównanie tempe-  
ratur ciał zadanych z temperaturą ośrodka  $A$ . Wystawmy sobie  
tedy sumę wyrazów, podobnych do 5., wyrażającą ową wartość naj-  
wyższą. Każdy z pomiędzy tych wyrazów, podobnie jak 5., składa  
się z  $N$  części osobnych, z których każda dotyczy innego zbiornika.

W wyrazie, przedstawiającym najwyższą wartość  $W_1$ , część, dotycząca zbiornika  $B$  np., zostaje całkowana od początkowej temperatury  $B$ , np.  $T_B^0$ , aż do pewnej temperatury  $T_B'$ , przy której ciało czynne zostawiło zbiornik  $B$  w pierwszym obiegu. W wyrazie, dającym najwyższą wartość  $W_2$ , część, dotycząca tegoż zbiornika  $B$ , zostaje całkowana od  $T_B'$  do pewnej temperatury  $T_B''$ , przy której ciało czynne zostawiło zbiornik  $B$  w drugim obiegu. I tak samo dzieje się dalej, aż wreszcie dochodzimy w ostatnim obiegu do temperatury  $T_a$ , jako ostatniej w szeregu  $T_B^0, T_B', T_B'', \dots$ . Łącząc więc ze sobą wszystkie części owych całek, które dotyczą zbiornika  $B$ , otrzymujemy oczywiście

$$6. \quad \int_{T_B^0}^{T_a} \frac{T_B - T_a}{T_B} dQ,$$

jako sumę tych części; gdzie  $T_B$  jest zmienną temperaturą zbiornika  $B$ . Łącząc podobnie części, dotyczące zbiorników  $C, D, \dots$ , otrzymamy jeszcze  $N-2$  całki, podobne do 6. Ostatnią  $N$ -tą całkę, dla zbiornika (ośrodka)  $A$ , możemy również podobnie utworzyć, choć składa się z zer samych i równa jest zeru. Jeżeli więc łączenie  $N$  całek, do 6. podobnych, zaznaczymy znakiem  $\Sigma$ , wówczas

$$7. \quad \sum_{i=1}^{i=N} \int_{T_i^0}^{T_a} \frac{T_i - T_a}{T_i} dQ$$

wyraża najwyższą wartość pracy, jaką w opisanym zjawisku użyć można. Ponieważ wreszcie  $dQ$  jest ilością ciepła, którą pobiera ciało czynne od  $i$ -go zbiornika ( $i$  jest dowolną, od 1 do  $N$  zmienną całkowitą) i ponieważ temperatura zbiornika podnosi się przytęm o  $dT_i$  ( $dT_i$  może być  $> 0$ , lub  $< 0$ ), przeto

$$8. \quad dQ = -m_i c_i dT_i,$$

gdzie  $m_i$  jest masą,  $c_i$  jest ciepłotą właściwą zbiornika  $i$ -go przy temperaturze  $T_i$ . Wielkość 7. przybiera więc kształt:

$$9. \quad \sum_{i=1}^{i=N} \int_{T_a}^{T_i^0} \frac{T_i - T_a}{T_i} m_i c_i dT_i.$$

Uważajmy teraz drugi przypadek. Spostrzegamy, że moglibyśmy łatwo sprowadzić go do pierwszego, już rozważonego przypadku, gdybyśmy wiedzieli, jaką jest temperatura,  $\vartheta$  przypuśćmy, do której trzeba sprowadzić temperatury wszystkich ciał danych, ażeby uzyskać przy przejściu możliwie znaczną pracę. (Jak znaleźć  $\vartheta$ , zaraz rozważymy.) Istotnie, jest rzeczą widoczną, że, gdybyśmy do  $N$  danych ciał dołączyli ośrodek, nieskończenie na ciepło pojemny, o temperaturze  $\vartheta$ , nie zmienilibyśmy w niczem największej możliwie wartości pracy, jaką można uzyskać z danego układu, przez sprowadzenie wszystkich temperatur do  $\vartheta$ . Powiadamy zatem, że tę największą możliwie wartość wyraża w tym drugim przypadku

$$10. \quad \sum_{i=1}^{i=N} \int_{\vartheta}^{T_i^{\circ}} \frac{T_i - \vartheta}{T_i} m_i c_i dT_i.$$

Tę wartość 10., i wartość 9. w pierwszym przypadku, nazywa Sir W. Thomson *ruchliwością termodynamiczną* (*thermodynamic Motivity*) układu w danych warunkach i tworzy analogiczne pojęcie w innych jeszcze przypadkach, wykraczających po za granice Termodynamiki. My pozostaniemy tutaj w obrębie Termodynamiki.

Zauważmy przedewszystkiém, że ruchliwość ma wymiary energii i jest oczywiście pewnego rodzaju energią. Zauważmy dalej [a uwagę tę zawdzięczamy T a i t o w i (*Thermodynamics*, § 178)], że, w razie, gdy fikcyjny ośrodek o temperaturze  $\vartheta$  został dołączony do danych  $N$  ciał, nie powinien on być pochłonać, ani stracić ciepła; albowiem zjawisko tak się odbyć powinno, jak gdyby wymiana ciepła zachodziła tylko pomiędzy  $N$  danymi ciałami. A zatem następująca całka powinna być zerem:

$$11. \quad \sum_{i=1}^{i=N} \int_{\vartheta}^{T_i^{\circ}} \frac{m_i c_i dT_i}{T_i} = 0.$$

Wysokość temperatury  $\vartheta$  wyliczymy za pomocą tego równania w każdym danym przypadku. Uwzględniając równanie 11., wnosiśmy, że ruchliwość termodynamiczna 10. przybiera kształt prostszy

$$12. \quad \sum_{i=1}^{i=N} \int_{\vartheta}^{T_i^{\circ}} m_i c_i dT_i.$$

Przypuśćmy np., że ciepłiki właściwe  $c_i$  nie zależą od temperatury. Znajdziemy wówczas z 11.

$$13. \quad \sum m_i c_i \log T_i^0 = (\sum m_i c_i) \log \vartheta ;$$

nie będziemy już teraz wskazywali wyraźnie granic zmienności  $i$  w sumach, ażeby uprościć wzory. Z 13. wynika

$$14. \quad \vartheta = \left\{ \prod_{i=1}^{i=N} (T_i^0)^{m_i c_i} \right\}^{1/\sum m_i c_i},$$

gdzie  $\Pi$  oznacza iloczyn wyrazów, podanych pod postacią ogólną. Wreszcie z równania 12. otrzymujemy

$$15. \quad \sum m_i c_i (T_i^0 - \vartheta),$$

jako ruchliwość termodynamiczną w obecnym szczególnym przypadku. Wzór ten ma proste znaczenie fizyczne. Gdybyśmy wyrównali temperatury wszystkich  $N$  ciał, nie starając się wcale o uzyskanie pracy, np. drogą promieniowania lub przewodzenia ciepła, lub zmieszania ciał, otrzymalibyśmy ostateczną dla nich temperaturę  $\theta$ , określoną przez

$$16. \quad \sum m_i c_i T_i^0 = (\sum m_i c_i) \theta,$$

a zatem ruchliwość 15. przybiera postać

$$17. \quad (\sum m_i c_i) (\theta - \vartheta).$$

Przypuśćmy dalej, że mamy  $N$  ciał jednakowych, każde o masie  $m$  i ciepłiku właściwym  $c$ . W tym, jeszcze szczególniejszym przypadku

$$18. \quad \vartheta = \sqrt[N]{(T_1^0 T_2^0 \dots T_N^0)},$$

zaś

$$19. \quad \theta = \frac{1}{N} (T_1^0 + T_2^0 + \dots + T_N^0);$$

tak iż  $\vartheta$  jest geometryczną,  $\theta$  — arytmetyczną przeciętną temperatur początkowych. Wiadomo, że przeciętna arytmetyczna jest większa od geometrycznej i równa jej się tylko przy równości wszystkich składników. A zatem ruchliwość termodynamiczna 17. jest zawsze dodatnia, lub w granicy, gdy wszystkie temperatury początkowe są

równe sobie, jest zerem. Tak np. (Tait, *Heat*, § 411) mamy dla całości, złożonej z masy  $m$  jakiegobądź ciała przy  $100^{\circ}$  C. i z tej samej masy  $m$  tegoż ciała przy  $0^{\circ}$  C., dla  $\theta : 50^{\circ}$  C.; dla  $\theta$  zaś:  $46,12^{\circ}$  C. Zatem  $\theta - \theta$  wynosi  $3,88^{\circ}$  C. Tracimy więc ilość pracy, wynoszącą  $7,76 mc$  ergów (jeśli  $mc$  wyrażono w jednostkach term/stopień C.), gdy pozwalamy podobnym dwóm masom wyrównać niepożytecznie temperatury  $0^{\circ}$  i  $100^{\circ}$  C.

### 85. Rozpraszanie się energii.

Przypuśćmy, że odbyło się *jakiegokolwiek* zjawisko termodynamiczne i że uzyskaliśmy w niem ilość  $W$  pracy rozporządzałnej. Niechaj będzie  $W$  najwyższą ilością pracy, jaką podobna uzyskać w zjawisku, jaką uzyskuje się istotnie na drodze odwracalnej. A zatem mogliśmy uzyskać, lecz nie uzyskaliśmy ilość pracy  $W - W$ ; ta ilość energii, choć mogła przejść w pracę przy innym przebiegu zjawiska, przy danym przebiegu pozostała w układzie pod inną postacią, nieprzydatną dla naszych celów, dla naszych potrzeb. Nazywamy wraz z Sir W. Thomsonem (*Phil. Mag.*, 1852)

$$1. \quad W - W = D$$

energią, rozpraszoną (*dissipated*) w zjawisku uważaném. Wygłaszamy teraz twierdzenie ogólne:

Energia jest rozpraszana w zjawiskach nieodwracalnych; energia nie jest rozpraszana w zjawiskach odwracalnych. W tém twierdzeniu posuwamy się o krok dalej, niż w zasadzie wzrastania entropii, ponieważ twierdzimy, że energia nie jest rozpraszana *tylko* w odwracalnych zjawiskach, w każdym zaś nieodwracalnym *jest* rozpraszana (por. art. 81.). Wyjąwszy ten szczegół, twierdzenie obecne jest zresztą wynikiem zasady entropii.

W zjawisku Carnota, jak w każdym inném odwracalnym, mamy oczywiście  $W = W$  i  $D = 0$ . W zjawisku kołowym nieodwracalnym, w którym uczestniczą zbiorniki  $A, B, C, \dots$  o temperaturach  $T_a, T_b, T_c, \dots$ , mamy zawsze

$$2. \quad W = \int dQ = \int \frac{T - T_i}{T} dQ + T_i \int \frac{dQ}{T},$$

gdzie  $i$  jest którymkolwiek ze wskaźników  $a, b, c, \dots$ . Porównawszy 2. z

$$3. \quad W = W - D,$$

wnosimy, że :

$$4. \quad W = \int \frac{T - T_a}{T} dQ \quad D = - T_a \int \frac{dQ}{T},$$

jeśli  $A$  jest najzimniejszym zbiornikiem,  $T_a$  — najniższą z danych temperatur. Oznaczając więc, jak poprzednio (art. 83.), przez  $-\sigma$  całkę

$$5. \quad \int \frac{dQ}{T},$$

powiadamy, że  $D = T_a \sigma$  jest energią, rozproszoną w zjawisku kołowym nieodwracalnym. Sprawdzamy tutaj, że  $D \geq 0$ . Na mocy art. 80. i 81. wnosimy, że energia, rozproszona w zjawisku kołowym nieodwracalnym

$$6. \quad D = T_a [(\Sigma S)_1 - (\Sigma S)_0],$$

jeśli  $(\Sigma S)_0$  oznacza entropią łączną zbiorników przed zjawiskiem,  $(\Sigma S)_1$  — tęż entropią po zjawisku; lub jeszcze: entropią całkowitą układu przed zjawiskiem i po niem.

Jeżeli odbywa się w pewnym ciele i pośród nieskończonego ośrodka, o danej temperaturze  $T_a$  i danym ciśnieniu  $P_a$ , jakiegokolwiek zjawisko nieodwracalne, jak w art. 83., mamy wówczas, w oznaczeniach tegoż artykułu,

$$7. \quad W = U_0 - U_1 - T_a(s_0 - s_1) \quad \text{oraz} \quad 8. \quad D = T_a \sigma.$$

Tu więc prawo rozpraszania się energii jest identyczne z twierdzeniem o energii przydatnej. Jeżeli w ciągu powyższego zjawiska temperatura ciała była równa temperaturze  $T_a$  ośrodka, wtedy (art. 83.):

$$9. \quad W = F_0 - F_1 \quad ; \quad 10. \quad D = T_a \sigma = (F_0 - F_1) - W;$$

prawo rozpraszania się energii sprowadza się do twierdzenia o energii cieplnej swobodnej. Gdy przemiana odbywa się izopiesticznie, powracamy do twierdzenia o energii mechanicznej swobodnej.

Gdy uważamy  $N$  ciał skończonych o różnych początkowych temperaturach i badamy zjawiska, które prowadzą do wyrównania



się tych temperatur pomiędzy sobą; lub jeszcze, gdy ciała te są zanurzone w ośrodku, z którego temperaturą wyrównywają się ich temperatury, — wówczas, jak wynika z artykułu poprzedzającego, praca  $W$  jest identyczna z ruchliwością termodynamiczną. Tém powodowany, Tait wyraża się w sposób następujący: „ruchliwość „jest zasobem, którego trwonienie nazywa się rozpraszaniem“. Lecz określiliśmy tu ogólniej pojęcie „rozpraszania“, stosując je do wszelkich zjawisk termodynamicznych i nie nakładając warunku, ażeby zjawiska, w których rozpraszanie zachodzi, doprowadzały niezbędnie do stanu ostatecznej równowagi.

Utwórzmy więc, ogólniej postępując, *pojęcie zasobu pracy  $W$* ; czyli analitycznie: uważajmy dotychczasową pracę  $W$  za różnicę wartości  $W_1$  i  $W_0$ , które przybiera pewna wielkość  $W_i$  przy końcu i przy początku przemiany i utwórzmy pojęcie energii  $C - W_i$  (gdzie  $C$  jest zwykłą stałą dodatkową), którą nazywamy *energiją nagromadzoną  $E$*  ciała w danych warunkach. Funkcją  $E$  należy rozumieć, jako funkcją stanu uważanego ciała i otoczenia jego. Posługując się tém pojęciem, nadajmy nową postać prawu rozpraszania się energii.

Z obecnego naszego punktu widzenia dostrzegamy w zjawiskach termodynamicznych zamiany bądź energii nagromadzonej na mechaniczną, bądź energii mechanicznej na nagromadzoną. Mówimy w pierwszym razie o pozyskiwaniu pracy i uważamy  $W$  i  $W$  za dodatnie; mówimy w drugim razie o wydatkowaniu pracy i uważamy  $W$  i  $W$  za ujemne. Czy jednak pozyskujemy pracę, tak iż  $W > 0$ ,  $W > 0$ ; czy wydatkujemy pracę, tak iż  $W < 0$ ,  $W < 0$ , — zawsze  $D \geq 0$ , energia zawsze jest rozpraszana. W pierwszym razie

$$11. \quad W \geq W;$$

pozyskujemy mniej niż  $W$ , a conajwięcej  $W$ . W drugim razie

$$12. \quad (-W) \geq (-W);$$

wydatkujemy więcej niż  $W$ , a conajmniej  $W$ . Istotnie, według określeń poprzednich,

$$13. \quad W = E_0 - E_1,$$

jeśli  $E_0$  i  $E_1$  przedstawiają wartości energii nagromadzonej przy początku i przy końcu zjawiska. Powracając do równania 3., otrzymamy równanie, które, pod postacią

$$14. \quad E_0 - E_1 = W + D,$$

dotyczy pierwszego przypadku i powiada, że energia nagromadzona przechodzi po części w energią mechaniczną, a po części rozprasza się; zaś, pod postacią

$$15. \quad -W = E_1 - E_0 + D,$$

stosuje się do drugiego przypadku i powiada, że energia mechaniczna przechodzi po części w energią nagromadzoną, a po części rozprasza się. Spostrzegamy teraz, jak marnotrawczy charakter nakładają zjawiskom przyrody prawa termodynamiczne. Wiemy, że energia nagromadzona może rozpraszać się, wcale przytém nie przechodząc w mechaniczną: tak dzieje się przy czystém udzielaniu się ciepła przez przewodzenie np. lub promieniowanie; wówczas w równaniu 14.

$$16. \quad E_0 - E_1 = D ; W = 0.$$

Wiemy, że energia mechaniczna może rozpraszać się, wcale przytém nie przechodząc w nagromadzoną; tak dzieje się przy czystém powstawaniu ciepła z pracy, przez tarcie np. lub uderzenie; wówczas w równaniu 15.

$$17. \quad -W = D ; E_1 - E_0 = 0.$$

Lecz energia nagromadzona nie może przejść w mechaniczną, nie rozpraszając się współcześnie; energia mechaniczna nie może przejść w nagromadzoną, nie rozpraszając się współcześnie.

Nazwijmy zjawiska odwracalne — *nie rozpraszającemi*; zaś nieodwracalne — *rozpraszającemi*. Możemy teraz mierzyć stopień nieodwracalności, możemy odróżniać zjawiska, mniej rozpraszające, od bardziej rozpraszających. Czyste przewodzenie ciepła, lub promieniowanie ciepła; czysta zamiana pracy na ciepło przez tarcie lub przez uderzenie, — stanowią przykłady zjawisk, w których *całkowita*, w grę wchodząca, energia jednego rodzaju (bądź nagromadzona, bądź mechaniczna) *rozprasza się*, a żadna jój część nie przeobraża się w energią przeciwnego rodzaju (mechaniczną, bądź nagromadzoną). Są to zatem zjawiska *najbardziej rozpraszające*. Widzimy teraz, że zjawiska „najbardziej rozpraszające“ i zjawiska odwracalne — to dwa krańce zjawisk nieodwracalnych. Pierwsze są najbardziej możliwie rozpraszającemi: według zasady zachowania

energii niemożliwe są bardziej od nich rozpraszające zjawiska; nie możemy rozproszyć energii więcej, niż nam dano. Drugie są *najmnie*j możliwie rozpraszającymi, mianowicie wcale nie rozpraszającymi. Jeszcze mniej od nich rozpraszającymi, ujemnie rozpraszającymi, byłyby zjawiska, *skupiające* napowrót energią; lecz wiemy, że podobne zjawiska nigdy nie zachodzą: *D* nigdy ujemną nie bywa. Zatem zjawiska najbardziej rozpraszające i najmniej rozpraszające (odwracalne) oddzielają z dwóch stron zjawiska możliwe od niemożliwych: zjawiska zachodzące, od tych, które nigdy nie zachodzą.

Gdy energia nagromadzona się rozprasza, a nie staramy się o to, by, częściowo przynajmniej, uzyskać z niej pracę, rozprasza się ona całkowicie. Gdy energia mechaniczna się rozprasza, a nie staramy się o to, by zupełnie pracy nie stracić, rozprasza się ona całkowicie. W tych przypadkach widzimy, że, same przez się, te zachodzą zjawiska, w których rozpraszanie jest możliwie największe. Zmuszając zjawiska do odbywania się w pewnych warunkach, możemy zapobiegać odbywaniu się zjawisk „najbardziej rozpraszających“, zgoła dla nas niepożytecznych; możemy czynić je mniej rozpraszającymi, i zbliżać się w pewnej mierze do odwracalnych. Lecz i wówczas zapewne zjawiska tak się odbywają, że energia, aż do pewnej chwili rozproszona, jest wciąż największością, *możliwą*, ze względu na warunki, w danej chwili. Szybkość rozpraszania, a zatem i szybkość zachodzenia zjawiska, zależy od swobody rozpraszania, na jaką pozwalają warunki. W zjawiskach odwracalnych warunki są tego rodzaju, że znoszą całkowicie możliwość rozpraszania; zjawiska nieodwracalne przeto mogą odbywać się tylko nieskończenie powoli; wniosek, znany nam już z art. 70. Wystawmy sobie jakiegokolwiek zjawisko termodynamiczne *A*; i rozdzielmy je w myśli na dwa zjawiska fikcyjne: *a*, w którym rozprasza się energia; i *b*, w którym skupia się napowrót energia. Utwórzmy pojęcie „bodźca“ zjawiska *a* i bodźca zjawiska *b*, przyjmując za miarę bodźca szybkość rozpraszania. Oznaczajmy przez  $-A$ ,  $-a$ ,  $-b$  zjawiska, odwrotne względem *A*, *a*, *b*. Jeśli uważamy bodziec zjawiska *a* za dodatni, musimy uważać bodziec zjawiska *b* za ujemny. Szybkość mianowicie rozpraszania w zjawisku  $-b$  jest równa liczbowo, lecz przeciwna co do znaku, szybkości rozpraszania w  $+b$ . Zatem toż samo stosuje się i do bodźców zjawisk  $-b$  i  $+b$ ; lecz bodziec zjawiska  $-b$  musi być dodatni, gdyż  $-b$  byłoby rozpraszającym zja-

wiskiem. Oznaczmy więc bodziec zjawiska  $a$  przez  $\alpha$ , bodziec zjawiska  $b$  przez  $-\beta$ . W zjawisku „najbardziej rozpraszającym“ brak jest całkiem zjawiska  $b$ ; więc  $\beta$  jest zerem. W każdym nieodwracalnym  $\alpha$  przeważa nad  $\beta$ : zjawisko  $A$ , nie zaś  $-A$ , zachodzi dla tego, że  $\alpha - \beta$  jest dodatnia, i odbywa się tém szybciej, im  $\alpha - \beta$  jest większa. Koniecznym i dostatecznym warunkiem odwracalności zjawiska  $A$ , t. j. współczesnej możliwości  $A$  i  $-A$ , jest równość

$$18. \quad \alpha = \beta.$$

Istotnie, według twierdzeń poprzednich,

$$19. \quad \alpha \geq \beta$$

jest warunkiem możliwości  $A$ ; zaś warunkiem możliwości  $-A$ , które składa się z  $-a$  i z  $-b$ , jest

$$20. \quad (-\alpha) \geq (-\beta);$$

z kąd wynika 18. Zatem  $\alpha - \beta$  jest w zjawiskach odwracalnych zerem, bodziec wypadkowy w nich jest żaden. [Widzimy obecnie, że pogląd powyższy na odwracalność zjawisk wymaga przypuszczenia, że energia *jest* rozpraszana w każdym nieodwracalnym zjawisku, nie jest rozpraszana *tylko* w odwracalnych. Dla tego przyjęliśmy to przypuszczenie na początku artykułu. Ponieważ nie wynika ono z pewnika Clausiusa, lub Thomsona, musimy je uważać za *nowe* twierdzenie, które rozwój nauki wzmocni lub obali.]

Dotarliśmy tu do zagadnień, które leżą na krańcach nauki dzisiejszej. Termodynamika wzniesie się kiedyś od dzisiejszego badania stanów równowagi do poznania praw, według których przerażają się kolejno stany nierównowagi w coraz dalsze stany nierównowagi lub równowagi; czyli do zbadania praw „ruchu termodynamicznego“. Kto odkryje ogólne te prawa, zasłuży na podziw i wdzięczność potomności odległej; lecz dziś zadowolnić musimy się przypuszczeniem, że istnieją ogólne prawa, według których energia się rozprasza. Zadowolnić musimy się wiedzą jakościową, że się energia rozprasza.

Rozpraszaniem energii żyje przyroda. Jest w niej dzisiaj wielki zapas energii mechanicznej i energii nagromadzonej; ciała, które ją składają, poruszają się, przyciągają się, wywierają rozmaite ciśnienia, mają wysokie i niskie temperatury, znajdują się w rozmaitych stanach wewnętrznych. Różnica temperatur słońca i powierzchni

ziemi wytwarza sama jedna obfite źródło ruchliwości termodynamicznej, z której też wciąż korzystamy. Z zapasu energii, jeszcze nierozproszonj, czerpiemy wciąż wszyscy dla dokonywania dzieł naszych; a czerpiąc, jednocześnie trwonimy go i marnotrawimy, musimy trwonić i marnotrawić, musimy rozpraszać, ażeby mózdz zużywać. Postępujemy, jak bogacz podczas klęski głodowej, przepłacający znacznie pokarmy, którymi się żywi. Przecież znikającą drobnostką jest marnotrawstwo człowieka wobec niepojętych ilości energii, które sama przyroda wciąż rozprasza, i coraz mniej przydatnymi czyni. Rozpraszanie odbywa się wszędzie i nie ustaje na chwilę. Patrzymy na nie, jako bierni widzowie, do powstrzymania biegu rzeczy niezdolni. Lecz, jeśli zapobieżenie temu, co przed nami się dzieje, nie jest w naszej mocy, czyż nie powinniśmy przynajmniej starać się dociec, dokąd wraz z całą przyrodą dążymy? Zapytujemy, ile energii pozostaje jeszcze do rozproszenia? na jak długo wystarczy? czy nastąpi kiedykolwiek ta chwila, w której nie pozostanie już nic do rozproszenia, w której przestaną więc dziać się tak rozmaite dzisiaj zjawiska przyrody; czy też, przeciwnie, nieskończonym jest zasób, z którego czerpie przyroda i do nieskończoności niewyczerpanym zostanie? Żadnej na to wszystko nie daje odpowiedzi nauka i nie da nigdy zapewne.

### 86. *Rozwój drugiej zasady Termodynamiki.*

Carnot, Clausius i Thomson — tym trzem wielkim umysłom zawdzięczamy przeważnie poznanie drugiej zasady Termodynamiki.

Z nazwiskiem Carnota połączyliśmy pierwsze zdobycze na drodze, wiodącej do wygłoszenia téj prawdy; z artykułów poprzednich widoczny jest bieg jego myśli.

Clausius [w którego ręku rachunek jest naturalną, konieczną postacią, jaką musi przybrać rozumowanie] jest twórcą pojęcia entropii, niezbędnego w mowie Termodynamiki dzisiejszej, podobnie jak pojęcia objętości, temperatury lub ciśnienia. Idąc za wskazówkami wrażeń zmysłowych, doprowadzeni zostaliśmy bardzo wczesnie do utworzenia pojęć objętości, temperatury, ciśnienia. Wskutek niedoskonałości władz, jakie mamy do bezpośredniego poznawania przyrody, nie dotarliśmy na téj samej drodze do utworzenia

pojęcia entropii; lecz posiadamy zdolność rozumowania, która, zakładając się na działalność zmysłów, poprawia ją i uzupełnia.

Za punkt wyjścia swego rozumowania Clausius obrał pewnik następujący: „ciepło nie może przejść samo przez się z ciała cieplejszego do zimniejszego“. Wyrażenie „samo przez się“ jest tu dwuznaczne i wymaga wyjaśnienia. Z tego powodu wynikły długotrwałe rozprawy, wydarzyły się liczne nieporozumienia. Podczas gdy jedni usiłowali udowodnić, że pewnik Clausiusa jest błędny, inni, przeciwnie, utrzymywali, że jest oczywisty i nie wymaga dowodu. Dziś dyskusje te umilkły. Jest dziś rzeczą widoczną, że pewnik Clausiusa, ograniczony do zjawisk kołowych, jak w art. 71., wystarcza do udowodnienia zasady Carnota. Sprowadzony zaś do tego niezbędnego *minimum*, jest on ogólnym wnioskiem empirycznym, do którego prowadzi spostrzeganie faktów. Clausius wszelako inaczej postępuje. Dzieli on wszelkie przemiany na  *dodatnie* i *ujemne*; dodatnimi nazywa te, które same przez się zachodzą, choćby współcześnie żadne inne nie zachodziły; ujemnymi — te, które mogą się odbywać li tylko przy współczesnym zachodzeniu dodatnich. Clausius mówi przeto, że dodatnie przemiany, towarzyszące ujemnym, *kompensują* ujemne; że ujemne nie mogą odbywać się bez kompensaty. W pewniku swoim zastępuje więc „same przez się“ przez: „bez kompensaty“. Lecz wówczas pewnik staje się widocznie podatnym, jeśli nie wyliczymy wszelkich przemian, które mogą stanowić kompensatę. Droga ta przedstawia więc znaczne trudności i nie zdaje się prowadzić do poznania ogólnej postaci drugiej zasady. Ogólną postać taką poznajemy, przeciwnie, przy pomocy pojęcia o rozpraszaniu się energii. Sir W. Thomsonowi, którego myśl, odważna, polotna, zawsze niespokojnie po nad szczyty umiejętności wzlatająca, pokierowała rozwojem całych gałęzi nauki, zawdzięczamy pojęcie o rozpraszaniu się energii, którego naturalnym uzupełnieniem zdaje się być pojęcie o energii nagromadzonej, w przypadku szczególnym, ruchliwości termodynamicznej. Z punktu widzenia tych pojęć rozumiemy bezpośrednio, praktyczne prawie znaczenie drugiej zasady i domyślamy się prawdopodobnego jej w przyszłości uogólnienia.

Analityczną postać nadały Termodynamice, w pierwszym okresie jej rozwoju, badania Clausiusa, Rankine'a i Sir W. Thomsona przeważnie. Lecz i pod tym względem odstąpiliśmy w arty-

kułach poprzednich od metody Clausiusa, przyjąwszy zasady skali bezwzględnej za podstawę pojęcia temperatury termometrycznej. Clausius obrał za taką podstawę własności gazów doskonałych (art. 88.). Nie wspomnieliśmy o gazach doskonałych w rozdziale niniejszym: zajmowaliśmy się w nim Termodynamiką *czystą*, w której pojęcie to nie jest potrzebne.

Druga doba rozwoju Termodynamiki rozpoczęła się, jak się zdaje, od badań Gibbsa (którego poniekąd poprzedził Massieu a Helmholtz znakomicie dopełnił) nad własnościami funkcyj termodynamicznych. Musimy posługiwać się funkcjami termodynamicznymi, gdy uważamy układ, zanurzony w pewnym ośrodku i gdy, przypisując ośrodkowi regulujące tylko na układ działanie, jedynie własności układu wprowadzamy do rozwiązania. Widzieliśmy to już poniekąd w rozdziale niniejszym; bardziej wyczerpująco przekonamy się o tém w następnych. W podobnym biegu myśli *energia wewnętrzna swobodna* jest funkcją termodynamiczną, która na pierwszy plan występuje w analitycznym badaniu zagadnień.

## ROZDZIAŁ VI.

### STANY MATERII.

#### 87. *Trzy stany materii.*

Mówimy potocznie i czytamy w podręcznikach, że materya przedstawia się w trzech stanach skupienia: w stałym, w ciekłym i w gazowym. Klasyfikacja podobna zasadza się widocznie na własnościach dynamicznych ciał. Nazywamy ciało *stałym*, gdy stawia ono opór działaniom, dążącym do zmiany bądź objętości, bądź kształtu ciała. Jako przypadek krańcowy ciała stałego, uważamy, w Dynamice abstrakcyjnej, ciało *szttywne* (art. 20.), w którym wspomniany opór tak jest znaczny, iż zmiana objętości lub kształtu ciała jest całkiem niemożliwa. *Płynnym* nazywamy ciało, jeśli stawia ono opór działaniom, dążącym do zmiany objętości, lecz nie stawia znacznego oporu działaniom, dążącym do zmiany kształtu ciała. Jako przypadek krańcowy płynu, uważamy w Dynamice abstrakcyjnej (w Hydrodynamice) płyn *doskonały nieściśliwy*, który nie okazuje dążności do zachowania określonego kształtu, lecz zmianom objętości ulegać nie może. Płyny mało ściśliwe nazywamy *cieczami*; płyny bardzo ściśliwe nazywamy *gazami*, *parami*, wogóle ciałami *lotnemi*.

Gdyby istniały w przyrodzie ciała doskonale sztywne, płynne, nieściśliwe, podzieliłibyśmy je, według określeń powyższych, na trzy grupy, ostremi granicami od siebie oddzielone. Lecz wiemy, że ciała podobne nie istnieją. Mówimy więc o ciałach stałych, ciekłych, gazowych, jako o pewnych typach, od których wiele ciał rzeczywistych nieznacznie tylko się oddala. Wiele ciał np. ma własności



dynamiczne, podobne do własności zwykłego powietrza; i te będziemy tymczasowo nazywali gazami.

Ile jest stanów skupienia; czém pomiędzy sobą się różnią i w jakim wzajemnym pozostają stosunku, — zbadamy w rozdziale niniejszym z termodynamicznego punktu widzenia, który, w tém zagadnieniu, okaże się głębszym od dynamicznego. Wogóle zaś poświęcimy rozdział niniejszy poznaniu własności termodynamicznych materii na zasadzie praw ogólnych, energetycznych, wyłożonych w rozdziale poprzednim. Wkraczamy tym sposobem do *Termodynamiki materii*.

### 88. Własności gazów.

Gdy Franciszek Linus przeczył hipotezie, według której ciśnienie atmosfery utrzymuje słup rtęciowy, podniesiony w rurce Toricelli'ego, wystąpił przeciwko niemu Robert Boyle, wykazując za pomocą znanego przyrządu, zwanego rurą Mariotte'a, że powietrze jest sprężyste, tém większe wywiera ciśnienie, im bardziej jest ściśnięte i może ciśnieniem własnym równoważyć ciśnienia, zzewnątrz wywierane. Podczas tych, około r. 1660. wykonywanych doświadczeń, odkrył podobno Townley, uczeń Boyle'a, że objętość powietrza, ściskanego przez słup rtęciowy, zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do wysokości słupa. Boyle zbadał tę zależność starannie, jak gdyby przewidując ważną rolę, jaką miała odegrać w dalszym rozwoju nauki (*Defence of the Doctrine touching the Spring and Weight of the Air*; 1662.). O czternaście lat później Mariotte opisał doświadczenia podobne i wyprowadził z nich wnioski też same; i tym sposobem odkryte zostało prawo, które, przez jedną z owych niesprawiedliwości, trafiających się nieraz przy powstawaniu nazw utartych, zwaném bywa (na kontynencie europejskim) prawem Mariotte'a.

*Prawo Boyle'a.* Ciśnienie i objętość stałej masy gazu (znajdującego się w równowadze dynamicznój i termodynamicznój) są pomiędzy sobą odwrotnie proporcjonalne, jeśli temperatura gazu pozostaje stałą.

Oznaczając przez  $p$  ciśnienie, przez  $v$  objętość, przez  $t$  temperaturę pewnej stałej masy (np. jednostki masy) gazu, mamy więc

$$1. \quad pv = F(t),$$

gdzie  $F$  jest funkcją, która dla rozmaitych gazów może być rozmaita. Znalezienie związku 1. było pierwszym krokiem do poznania kształtu równania charakterystycznego dla ciał gazowych. Drugim krokiem było zbadanie prawa, według którego ciśnienie i objętość zmieniają się z temperaturą. W r. 1787. Charles, w r. 1801. Dalton, w r. 1802. Gay-Lussac, przekonali się, że różne gazy, ogrzane od pewnej, jednakowej temperatury początkowej do jednakowej końcowej, rozszerzają się o jednakową część objętości początkowej, jeżeli ciśnienie pozostaje stałym. Związek ten zachodzi przy wszelkim wyborze skali termometrycznej, skoro wchodzi doń termoskopowe tylko pojęcie temperatury. Wyraźmy prawo Charlesa za pomocą równania (1), stosując je do dwóch gazów ( $*$ ) i ( $**$ ), dla każdego zaś do dwóch różnych temperatur  $t_1$  i  $t_0$ :

$$2^* . \quad p_0^* v_0^* = F^*(t_0); \quad 2^{**} . \quad p_0^{**} v_0^{**} = F^{**}(t_0);$$

$$3^* . \quad p_1^* v_1^* = F^*(t_1); \quad 3^{**} . \quad p_1^{**} v_1^{**} = F^{**}(t_1).$$

Tworząc rozszerzenia  $(v_1^* - v_0^*)/v_0^*$  i  $(v_1^{**} - v_0^{**})/v_0^{**}$  i zakładając, że  $p_1^* = p_0^*$  i  $p_1^{**} = p_0^{**}$ , przekonujemy się, że

$$4. \quad \frac{F^*(t_1)}{F^*(t_0)} = \frac{F^{**}(t_1)}{F^{**}(t_0)};$$

zatem różnaitość funkcji  $F(t)$  dla rozmaitych gazów na tém ograniczać się musi, iż wchodzi do niej współczynnik, stały względem zmian w  $p$ ,  $v$ ,  $t$ , lecz zależny od natury gazu. Można więc przedstawić funkcję  $F(t)$  pod postacią  $Af(t)$ , gdzie  $A$  jest stałą, właściwą gazowi, zaś  $f(t)$  funkcję czysto analityczną, nie zawierającą stałych, właściwych gazowi. Równanie 1. przybiera kształt

$$5. \quad pv = Af(t).$$

Na zasadzie prawa Charlesa nie możemy oczywiście wyznaczyć kształtu funkcji  $f(t)$ , gdyż kształt ten zależy od zasady skali termometrycznej. Ponieważ, według prawa Charlesa, funkcja  $f(t)$  nie zależy od natury gazu, jest *ogólną*, przeto nasuwa się myśl obrania samej funkcji  $f(t)$  za miarę temperatury: i taką jest właśnie zasada skali gazowej. Lecz skala ta zawodzi ze względu, iż, jak niżej powiemy, prawa Boyle'a i Charlesa nie stosują się ściśle do żadnego gazu, lecz tylko przybliżenie do niektórych gazów w pe-

wnych granicach temperatury i ciśnienia. Według zasad Termodynamiki czystej, powinniśmy posługiwać się jedną tylko skalą, mianowicie bezwzględną. Rozumiejmy więc przez  $t$  temperaturę, mierzoną na skali bezwzględnej. W art. 73. podaliśmy metodę mierzenia temperatury na tej skali przy pomocy ciała, którego niektóre własności termodynamiczne znamy. Jeśli oznaczymy, jak w art. 73., przez  $l$  wielkość  $(\partial Q/\partial v)_t$ , zaś przez  $h$  wielkość  $(\partial p/\partial t)_v$ , mamy, przy objętości stałej (równiej np.  $v_0$ ),

$$6. \quad t = t_0 e^{\int_{v_0}^t h dt/l}$$

i możemy obliczyć ztąd temperaturę bezwzględną ciała w danym stanie jego, znając przebieg wielkości  $l$  i  $h$  na linii stałej objętości, na której stan ten się mieści. Wspomnieliśmy w art. 62. o „hypo-„tezie Mayera“, według której gaz, rozprężając się, nie wykonywa pracy wewnętrznej; wspomnieliśmy również o doświadczeniach, przy pomocy których Joule stwierdził, że przypuszczenie to, dla powietrza w zwykłych warunkach, jest co najmniej przybliżenie prawdziwe. Równania

$$7. \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = 0 \quad \text{lub } 8. \quad l = \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_t = p$$

wyrażają „prawo Mayera-Joule'a“ analitycznie. Mamy więc, według 8.,

$$9. \quad \int_{t_0}^t \frac{h}{l} dt = \log \left(\frac{p}{p_0}\right)$$

a ztąd, według 6.,

$$10. \quad t = p \frac{t_0}{p_0} = c p,$$

gdzie stała  $c$  może zależeć od  $v_0$ . Piszemy więc ogólnie

$$11. \quad t = p \psi(v);$$

lecz, porównawszy ze sobą równania 5. i 11., widzimy, że objętość gazu zależałaby tylko od temperatury, temperatura — tylko od objętości, gdyby równania te nie były tożsame: t. j. gdyby nie zachodziły związki

$$12. \quad R\phi(v) = v \quad ; \quad 13. \quad Af(t) = Rt,$$

w których  $R$  jest nową stałą, zależną od natury gazu. Dla gazu, który ulegałby ściśle prawom Boyle'a, Charlesa i Mayera-Joule'a, znaleźliśmy więc zupełne równanie charakterystyczne, pod postacią

$$14. \quad pv = Rt,$$

przez Clapeyrona po raz pierwszy podaną. *Gazem doskonałym* nazywamy gaz, który stosowałby się ściśle do równania 14., bez względu na wartości parametrów  $p$ ,  $v$ ,  $t$ . Jak środki stałe i punkty materialne, jak nieskończone zbiorniki ciepła i ciała, doskonale przewodzące, jak ciała sztywne lub doskonale płynne, nie są gazy doskonale niczym innym, jak utworem fikcyjnym, niemożliwym w rzeczywistości.

Możemy powiedzieć i odwrotnie, że gaz, który ulegałby ściśle równaniu 14., i do którego stosują się ogólne zasady Termodynamiki czystej, ulegałby ściśle prawom Boyle'a, Charlesa i Mayera-Joule'a. Co do dwóch pierwszych, twierdzenie to jest oczywiste. Co do trzeciego, uzasadniamy je natychmiast za pomocą równania Sir W. Thomsona (6., art. 73.), które napiszemy pod postacią

$$15. \quad t \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v - p = \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_t.$$

A zatem określenie gazu doskonałego, jak go dotychczas pojmujemy, za pomocą równania  $pv = Rt$  zawiera w sobie istotnie wszystkie cechy tego pojęcia. [Jeżeli jednak, jak czyni wielu uczonych, posługujemy się nie termodynamiczną, lecz gazową skalą temperatur, wtedy równanie  $pv = Rt$  nie będzie niczym innym, jak określeniem znaku  $t$ . Musimy obliczyć wtedy funkcję  $f(t_1, t_2)$  z art. 71., lub też stosunek  $Q_1/Q_2$  w oznaczeniach tegoż artykułu, dla gazu doskonałego i rozciągnąć rezultat znaleziony do wszystkich ciał na podstawie zasady Carnota. Tylko tą drogą możemy wtedy wprowadzić temperaturę do wzorów termodynamicznych. Stosunek  $Q_1/Q_2$  w zjawisku kołowym Carnota, w którym gaz doskonały jest ciałem czynnym, możemy obliczyć według równań, wyrażających pierwszą zasadę Termodynamiki; lecz tylko wówczas, gdy znamy zależność  $\partial U/\partial v$  od  $v$  i  $t$ , wogóle od parametrów. W przeci-

wnym razie nie moglibyśmy całkować owych równań, które są różniczkowemi. Musimy więc wprowadzić nowe, z doświadczenia wzięte założenie, że równanie  $\partial U/\partial v = 0$  ma miejsce dla gazu doskonałego, niezależnie od równania  $pv = Rt$ . Lecz wówczas popełnialibyśmy błąd „petitio principii“, gdybyśmy dowodzili, na zasadzie otrzymanych wzorów, że  $\partial U/\partial v$  znika dla gazu, który ulega prawu  $pv = Rt$ ; albowiem to założenie tkwi już w podstawach rachunku.]

Gdyby więc istniał gaz doskonały, wówczas, używając go jako ciała termometrycznego, mielibyśmy termometr, wskazujący temperaturę bezwzględną. Jakkolwiek żaden gaz nie jest doskonałym, przecież niektóre (np. powietrze, tlen, azot, wodór, tlenek węgla) zbliżają się w pewnych granicach ciśnienia i temperatury do doskonałości tak znacznie, że, pomijając ich niedoskonałość, otrzymamy przybliżony obraz skali termodynamicznej. Regnault przekonał się, że pewna masa zwykłego, suchego powietrza, która, przy temperaturze topiącego się lodu i ciśnieniu atmosfery, zajmuje objętość 1, zajmuje objętość 373/273, w liczbie okrągłej, przy temperaturze wody wrzącej (pod ciśnieniem atmosfery) i ciśnieniu, dokładnie równem początkowemu. Stosując wzór  $pv = Rt$ , wnioskujemy, że stosunek temperatury bezwzględnej  $t_1$  wody wrzącej do temperatury bezwzględnej  $t_0$  lodu topiącego się wynosi 373/273; t. j. że

$$16. \quad \frac{t_1 - t_0}{t_0} = \frac{100}{273}.$$

Jeżeli więc chcemy stopniom skali termodynamicznej zachować rozciągłość stopni zwykłych, musimy za temperaturę topiącego się lodu przyjąć 273. (Por. art. 72.) Tym sposobem wartość stałej  $R$  staje się określoną; równa się ona  $p_0 v_0 / 273$ , gdzie  $p_0$  i  $v_0$  oznaczają ciśnienie i objętość określonej masy gazu przy temperaturze  $t_0 = 273$ . Jeżeli porównamy jednakowe masy rozmaitych gazów przy jednakowej temperaturze i jednakowym ciśnieniu, otrzymamy wartości stałej  $R$ , wprost proporcjonalne do objętości  $v_0$ , zajmowanych przez owe masy; a zatem odwrotnie proporcjonalne do gęstości gazów. Wymiary stałej  $R$  pozostają dowolne, skoro zależą od wymiarów temperatury i poddane są temu tylko warunkowi, ażeby iloczyn  $Rt$  wyrażał pewną pracę.

Ponieważ gazy doskonałe stanowią idealny, sztucznie uproszczony obraz zachowania się gazów rzeczywistych, rozpoczynając przeto od nich badanie własności termodynamicznych materii, uzyskamy pewien zarys ogólny dziedziny, do której wkraczamy.

### 89. Termodynamika gazów doskonałych.

Równanie  $pv = Rt$  zawiera w sobie dla gazów doskonałych prawa wszystkich linii termodynamicznych, które rozważaliśmy w rozdziale V. Linia izotermiczna gazu doskonałego jest hyperbolą równoboczną, której asymptotami są osi  $Ov$  i  $Op$ . Linia izometryczna, zarówno jak izopiesticzna, jest prostą, wychodzącą z początku współrzędnych. Styczna kąta nachylenia linii izometrycznej do osi  $Ot$  wynosi:

$$1. \quad \frac{p-p_0}{t-t_0} = \frac{p_0}{t_0};$$

styczna tegoż kąta dla linii izopiesticznej:

$$2. \quad \frac{v-v_0}{t-t_0} = \frac{v_0}{t_0},$$

gdzie  $p, v, t; p_0, v_0, t_0$  odpowiadają dwóm dowolnym punktom, wziętym na owych prostych. Wyrażenia

$$3. \quad \alpha_v = \frac{1}{p_0} \left( \frac{p-p_0}{t-t_0} \right) \quad ; \quad 4. \quad \alpha_p = \frac{1}{v_0} \left( \frac{v-v_0}{t-t_0} \right)$$

nazywamy: współczynnikiem rozprężalności i współczynnikiem rozszerzalności. Są one równe sobie w gazie doskonałym, nie zależą, przy danych  $p_0$  i  $v_0$ , od  $p$  i  $v$  i równają się  $1/t_0$ , a zatem  $\frac{1}{273}$  przy stanie początkowym, obranym zgodnie z artykułem poprzedzającym.

Obliczamy teraz entropią gazu doskonałego, ażeby wyznaczyć kształt linii adiabatycznej. Przypuśćmy, że uważamy jednostkę masy gazu. Wówczas, oznaczając

$$5. \quad \left( \frac{\partial Q}{\partial t} \right)_v = c_v \quad ; \quad \left( \frac{\partial Q}{\partial t} \right)_p = c_p \quad ; \quad \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right)_t = l \quad ; \quad \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_t = h,$$

mamy w  $c_v$  i  $c_p$  ciepłiki właściwe przy stałej objętości i stałym ciśnieniu, a pierwsza zasada Termodynamiki przybiera postać następującą:

$$6. \quad dQ = c_v dt + l dv ;$$

$$7. \quad dQ = c_p dt + h dp .$$

Zastosujmy te wzory do gazu doskonałego. Mamy wówczas  $l = p$ , oraz, np. na zasadzie wzoru 14. w art. 77.,

$$8. \quad h = -t \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = -v ,$$

tak iż równania 6. i 7. przybierają postać

$$9. \quad dQ = c_v dt + p dv ;$$

$$10. \quad dQ = c_p dt - v dp .$$

Tworząc wyraz  $(c_p - c_v) dt$  na mocy tych równań, mamy

$$11. \quad c_p - c_v = R ;$$

różnica ciepłków właściwych gazu doskonałego jest wielkością stałą, odwrotnie proporcjonalną do gęstości. O samych ciepłkach właściwych wyprowadzamy wnioski następujące. Biorąc temperaturę i objętość za zmienne niezależne, mamy

$$12. \quad \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_t = 0 \quad ; \quad \text{przeto: } 13. \quad \left( \frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_t = 0 .$$

Biorąc temperaturę i ciśnienie za zmienne niezależne, mamy

$$14. \quad h = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_t + p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_t = -v ;$$

zτάd

$$15. \quad \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_t = 0 ; \quad \left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_t = 0 .$$

A zatem ciepłki właściwe mogą zależeć tylko od temperatury. Regnault (*Relation des Expériences*, II, 224) oraz Mallard i Le Chatelier (*Recherches sur la combustion des mélanges gazeux explosifs*, 251) przekonali się, że, przy znacznych zmianach ciśnienia, ciepłk  $c_p$  nie zmienia się dla powietrza, tlenu i wodoru. Kundt (*Pogg. Ann.*, CXXXV, 337, 529) wykazał, że, pomiędzy granicami  $\frac{1}{2}$  i  $\frac{3}{2}$  atmosfery, ciepłk  $c_p$  dla powietrza jest stały. Nie ulega wątpliwości, że, przy wyższych jeszcze ciśnieniach, przy których owe gazy coraz bardziej odróżniają się od doskonałych, zauważonoby odstępstwa odprawa stałości ciepłków właściwych.

O zależności ciepłoków  $c_p$  i  $c_v$  od temperatury nic nie mówią wzory nasze; i jest to charakterystyczną wskazówką, jak oderwany byt mają gazy doskonałe, iż zależność ich ciepłoków właściwych od temperatury pozostaje zupełnie dowolną. Tymczasem potrzeba jakiegokolwiek prawa téj zależności, ażeby mózdz całkować wzory, do których  $c_p$  i  $c_v$  wchodzi. Zapożycza się przeto zazwyczaj z doświadczeń Regnaulta (*Relation des Expériences*, II, 108) i E. Wiedemanna (*Pogg. Ann.*, CLVII) wniosek, sprawdzony przez nich pomiędzy  $0^0$  C. a  $200^0$  C., że gazy, blizkie do doskonałości, mają ciepłok właściwy  $c_p$ , niezależny od temperatury; i rozciąga się go domyślnie do ciepłika  $c_v$ . Berthelot i Vieille (*Ann. Ch. Phys.*, (6), IV) znajdują drogą pośrednią, że ciepłok właściwy  $c_p$  gazów, blizkich do doskonałości, rośnie z temperaturą, lecz tak powoli, że przy  $4500^0$  C. ma być dwa razy większy, niż przy  $0^0$  C.; Mallard i Le Chatelier (*Recherches*, 281) obliczają ze swoich doświadczeń, że przy  $2000^0$  C. ciepłok  $c_p$  wynosi  $\frac{5}{4}$  wartości przy  $0^0$  C. Jakkolwiek wprowadzanie tego nowego założenia, nie związanego niczém z określeniem gazów doskonałych, nie ma teoretycznej podstawy, jesteśmy przecież zmuszeni do sporadycznego posilkowania się niém w rachunkach; powinniśmy tylko odróżniać wzory, zależne od tego założenia, od wzorów ogólniejszych. [Postępowanie podobne uważamy naturalnie za wybieg tymczasowy, który, jak przypuszczać trzeba, ustąpi miejsca teorii naukowej ciepłoków właściwych. Wielkie tu spoczywają w ukryciu zdobycze przyszłości.]

Powracamy do równań 9. i 10., uważając w nich  $c_p$  i  $c_v$  za zupełnie stałe. Rugując  $dt$ , otrzymujemy

$$16. \quad (c_p - c_v) dQ = c_p p dv + c_v v dp,$$

a dzieląc przez  $Rt$ , i posługując się wciąż wzorem  $pv = Rt$ ,

$$17. \quad \frac{dQ}{t} = ds = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dp}{p},$$

gdzie  $s$  oznacza, jak przód, entropią. Z równania 17. wynika:

$$18. \quad s - s_0 = \log \left\{ \left( \frac{v}{v_0} \right)^{c_p} \left( \frac{p}{p_0} \right)^{c_v} \right\}$$

lub:

$$19. \quad v^{c_p} p^{c_v} = Ae^s,$$



gdzie  $A$  jest stałą, którą z równania 18. łatwo wyrachować. Z równań 9. i 10. możemy jeszcze otrzymać dwa inne wzory na entropią; a mianowicie z 9.:

$$20. \quad ds = c_v \frac{dt}{t} + (c_p - c_v) \frac{dv}{v};$$

$$21. \quad s - s_0 = \log \left\{ \left( \frac{t}{t_0} \right)^{c_v} \left( \frac{v}{v_0} \right)^{c_p - c_v} \right\};$$

zaś z 10.:

$$22. \quad ds = c_p \frac{dt}{t} - (c_p - c_v) \frac{dp}{p};$$

$$23. \quad s - s_0 = \log \left\{ \left( \frac{t}{t_0} \right)^{c_p} \left( \frac{p}{p_0} \right)^{c_p - c_v} \right\}.$$

Ponieważ znamy kształt entropii gazu doskonałego, otrzymamy przeto równanie linii adiabatycznej, pisząc

$$24. \quad s = \text{stałej}.$$

Znajdujemy

$$25. \quad v^{c_p} p^{c_v} = c \quad \text{lub} \quad 26. \quad v^k p = c,$$

gdzie  $c$  i  $c$  oznaczają stałe, zaś  $k$  — stosunek  $c_p/c_v$ . Prawo sprężystości gazu doskonałego, ściskanego lub rozprężanego w sposób adiabatyczny, które wyraża równanie 26., nosi nazwę *prawa Poissona*, chociaż *Laplace*'o wi należy się zasługa teoretycznego udowodnienia tej zależności (*Mécanique Céleste*, XII, 3.). Na mocy równań 21. i 23. możemy prawu *Poissona* nadać jeszcze kształty:

$$27. \quad t v^{k-1} = c' \quad \text{i} \quad 28. \quad \frac{t^k}{p^{k-1}} = c'',$$

gdzie  $c'$  i  $c''$  są nowymi stałymi. Ponieważ  $c_p > c_v$  (jak 11. wskazuje), przeto wielkość  $k-1$  jest dodatnia.

Prawa *Poissona* niepodobna jest sprawdzać za pomocą doświadczeń bezpośrednich, jakimi prawa *Boyle'a* lub *Charlesa* sprawdzano niejednokrotnie. Lecz z innego szeregu faktów, z praw rozchodzenia się fali dźwięcznej, można wnosić, jak pokazał *Laplace*, że powietrze i inne gazy muszą blisko ulegać prawu *Poissona*. Temu przedmiotowi poświęcamy następny artykuł.

90. *Szybkość rozchodzenia się w gazie fali dźwięcznej.*

Rozchodzenie się w gazie fali dźwięcznej polega na udzielaniu się kolejnych zgęszczeń i rozrzedzeń warstwom gazu, coraz odleglejszym od miejsca, w którym fala jest wzbudzana. Zgęszczeniom tym i rozrzedzeniom towarzyszy drganie cząstek gazu, odbywające się w kierunku rozchodzenia się fali i w kierunku przeciwnym. Lecz, przy zwykłych zjawiskach rozchodzenia się dźwięku, zmiany gęstości i prędkości cząstek, wprawianych w ruch drgający, są *nieznaczne*. Idealizując warunki rzeczywistości, możemy rozważać, w pierwszym stadyum teorii, rozchodzenie się fali, przy której zmiany gęstości i prędkości cząstek są *nieskończenie małe*. Uprzedzając wyniki artykułu niniejszego, powiemy, że szybkość rozchodzenia się fali zależy tylko w drugorzędny sposób od wartości tych zmian i prędkości; możemy więc tutaj, zamiast przypadku rzeczywistego, roztrząsać fikcyjny. Przypuśćmy dla uproszczenia, że gaz wypełnia nieskończoną rurę, mającą kształt walca prostego, o przecięciu  $S$ . Obieramy oś walca za oś  $Ox$ ; w tym kierunku, przypuśćmy, lub we wprost przeciwnym, rozchodzi się fala. Przypuszczamy, że wszystkie cząstki, które znajdują się w pewnym przecięciu (prostopadłym do osi), poruszają się z prędkościami jednakowymi: zatem ruch jest tu jednowymiarowy, zależy tylko od  $x$ ; zamiast ruchu cząstek możemy uważać ruch przecięć, lub ograniczonych pewnymi przecięciami warstw. Uważajmy warstwę, która, przed przejściem fali, rozciągała się od  $x$  do  $x + dx$ . Gęstość gazu wynosiła w niej, jak w całym gazie w stanie normalnym,  $q_0$ . Na skutek przejścia fali warstwa rozciąga się, w chwili  $t$ , od

$$1. \quad x + z \quad \text{do} \quad x + z + dx + \frac{\partial z}{\partial x} dx.$$

A zatem grubość warstwy, przeto i objętość jęj, zmieniła się w stosunku

$$2. \quad 1 : \left(1 + \frac{\partial z}{\partial x}\right).$$

Gdy jednak masa warstwy jest stała, gęstość więc w chwili  $t$  wynieść musiała  $q$ , gdzie

$$3. \quad \left(1 + \frac{\partial z}{\partial x}\right) q = q_0 .$$

Odchylenie  $z$  uważamy za funkcją początkowej współrzędnej  $x$  (dowolnie obranej, lecz stałej) i czasu. Według uwag naszych powyższych  $q$  może różnić się tylko niezmiernie mało od  $q_0$ , zatem  $\partial z / \partial x$  — niezmiernie mało od zera. Z równania 3. mamy

$$4. \quad \left(1 + \frac{\partial z}{\partial x}\right) \frac{\partial q}{\partial x} + q \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = 0.$$

Od Cynematyki zjawiska przejdźmy teraz do Dynamiki jego. Przyspieszenie warstwy wynosi  $\partial^2 z / \partial t^2$ , masa jęj:  $q_0 S dx$ , zatem

$$5. \quad q_0 S \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} dx$$

wyraża wartość siły, poruszającej warstwę. Jest nią różnica ciśnień, działających na zewnętrzne przecięcia warstwy w kierunkach przeciwnych; czyli różnica

$$6. \quad Sp \quad \text{i} \quad S\left(p + \frac{\partial p}{\partial x} dx\right),$$

jeśli  $p$  oznacza, jak zwykle, ciśnienie na jednostkę pola, mianowicie w miejscu przecięcia, bliższego do początku osi. Zatem

$$7. \quad -S \frac{\partial p}{\partial x} dx$$

jest ową siłą, równą 5.; tak iż

$$8. \quad q_0 \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = -\frac{\partial p}{\partial x}$$

wyraża w tym razie drugie prawo ruchu Newtona. Ponieważ gęstość jest odwrotnie proporcjonalna do objętości jednostki masy, przeto zakładamy

$$9. \quad p = f(q);$$

lecz będziemy mogli podać kształt funkcji  $f$  wtedy tylko, gdy poznamy, jaka przemiana termodynamiczna zachodzi przy rozchodzeniu się fali. Mamy w każdym razie, z równania 4.,

$$10. \quad \frac{\partial p}{\partial x} = f'(q) \frac{\partial q}{\partial x} = -q f'(q) \frac{\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}}{1 + \frac{\partial z}{\partial x}};$$

zatem z równań 8. i 3.

$$11. \quad \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = \frac{f' \left( \frac{q_0}{1 + \partial z / \partial x} \right)}{(1 + \partial z / \partial x)^2} \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}.$$

Zaniedbujemy tu  $\partial z / \partial x$  wobec jedności i oznaczamy  $f'(q_0)$ , wielkość stałe dodatnią (ponieważ  $\partial p / \partial v$  jest stałe ujemną, według art. 64.), przez  $V^2$ . Mamy

$$12. \quad \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = V^2 \frac{\partial^2 z}{\partial x^2},$$

z kądem wynika

$$13. \quad z = F_1(x - Vt) + F_2(x + Vt).$$

Równanie to odpowiada rozchodzeniu się dwóch fal: jednej w kierunku  $x$  dodatnich, drugiej w kierunku przeciwnym, obu z szybkością  $V$ . Istotnie: jeśli zwiększymy  $x$  o  $V\tau$ , zaś  $t$  o  $\tau$ , funkcya  $F_1$  nie zmieni wartości; to znaczy, że w ciągu czasu  $\tau$  fala przesunęła się o  $V\tau$  w kierunku  $x$  dodatnich. Analogicznie rozumiemy dla  $F_2$ . A zatem

$$14. \quad V^2 = f''(q_0)$$

jest kwadratem szybkości rozchodzenia się dźwięku.

Newton pierwszy rozwiązał zagadnienie o rozchodzeniu się fali dźwięcznej w ośrodkach sprężystych (*Principia*, II, 8.). Ponieważ przy rozchodzeniu się dźwięku w powietrzu zmiany temperatury zdają się pozornie nie zachodzić, przeto Newton posłużył się, dla obliczenia szybkości  $V$ , prawem Boyle'a

$$15. \quad p = Cq,$$

gdzie  $C$  jest stałą względem  $p$ , lecz zależy od temperatury. Ztąd

$$16. \quad V^2 = \frac{p_0}{q_0};$$

szybkość  $V$  zależy od temperatury, lecz nie zależy od ciśnienia.

Newton założył więc milcząco, że, przy rozchodzeniu się fali dźwięcznej, zachodzi w powietrzu przemiana izotermiczna.

Ciśnienie atmosfery wynosi  $1,0136 \cdot 10^6$  gm./cm. sek<sup>2</sup>. Gęstość powietrza przy 0° C. i pod ciśnieniem atmosfery wynosi, według Brocha,  $0,00129348$  gm./cm<sup>3</sup>. Otrzymujemy przeto z 16.

$$17. \quad V = 2,79932 \cdot 10^4 \text{ cm./sek.}$$

dla temperatury 0° C. Newton znajduje „dla temperatury wiosny „i jesieni“ 979 stóp ang. na sekundę. Tymczasem wiadano już za czasów Newtona, że szybkość dźwięku w powietrzu jest większa: pomiary Mersenne'a, Akademików Florentyńskich, Boyle'a, Walkera, Roberts'a, wreszcie Flamsteeda, Halle'y'a i Derhama wskazywały szybkość znaczniejszą. Newton przytacza 1142 stopy ang. na sekundę, jako rezultat doświadczenia i tłómaczy różnicę (przeważnie) następującą hipotezą. Cząstki powietrza są bryłkami stałemi, przez które dźwięk przenosi się jednochwilowo. Przypuszczając, że cząstki powietrza są równie gęste, jak woda, a mniejsza gęstość pozorna powietrza tylko ztąd wynika, że cząstki jego są pooddzielane próżnią, Newton wnosi, że średnica cząstki wynosi około  $\frac{1}{3}$  lub  $\frac{1}{10}$  odległości, dzielącej środki dwóch cząsteczek (ponieważ woda jest 870 razy gęstsza od powietrza, a  $\sqrt[3]{870}$  leży pomiędzy 9 a 10). Zatem do 979 stóp dodajemy jeszcze  $\frac{1}{3}$  téj liczby; t. j. otrzymujemy 1088 stóp. Taką poprawką, czystém, jak dziś wiemy, złudzeniem, zadowolnił się Newton. Lecz nie zadowolnili się nią następcy Newtona i szukali napróżno, przez przeciąg przeszło stulecia, wytłómaczenia sprzeczności pomiędzy doświadczeniem a teorią Newtona. Lagrange pomawiał prawo Boyle'a o nieściśłość, Lambert, Euler i inni gubili się w dziwnych domysłach, aż wreszcie Laplace rozproszył trudność jednym pomysłem genialnym. Przy bardzo szybko następujących po sobie zgęszczeniach i rozrzedzeniach, zachodzą nie izotermiczne, lecz prawie ściśle adiabatyczne przemiany: przewodnictwo cieplne powietrza jest bowiem zupełnie nieznaczne. A zatem nie prawem Boyle'a, lecz prawem Poissona

$$18. \quad p = C q^k,$$

należy się posługiwać, tak iż

$$19. \quad V^2 = k \frac{p_0}{q_0}.$$

Mnożymy więc szybkość Newtonowską przez  $1/k$ , ażeby otrzymać szybkość Laplace'owską. Stosunek  $k$  wynosi dla powietrza 1,4053 według Röntgena; 1,4046 według P. A. Müllera. [Uczeni ci posługiwali się metodami, które zasadzają się wprawdzie na prawie Poissona, lecz nie mają nic wspólnego z zagadnieniem o szybkości dźwięku.] Otrzymujemy przeto

$$20. \quad 3,3181 \cdot 10^4 \text{ cm./sek.},$$

jako szybkość dźwięku w powietrzu przy  $0^{\circ} \text{C.}$ , wynikającą ze wzoru Laplace'a. Oto zaś wykaz celniejszych wyników spostrzeżeń, sprowadzonych do warunków, które założono w rachunku teoretycznym.

#### I. Spostrzeżenia nad szybkością dźwięku w atmosferze.

1. Humboldt, Gay - Lussac, } Bouvard; Prony, Mathieu, } Arago (1822.) . . . . . }	. . . . . 3,3105 $\cdot 10^4$ cm./sek.
2. Moll, van Beek, Kuyten- } brewer (1822.) . . . . . }	. . . . . 3,3205 $\cdot 10^4$ cm./sek.
3. Bravais, Martins (1844.) . . . . .	3,3237 $\cdot 10^4$ cm./sek.
Przeciętna: . . 3,3182 $\cdot 10^4$ cm./sek.	

#### II. Spostrzeżenia nad szybkością dźwięku w rurach, wypełnionych powietrzem.

1. Schneebeli (1869.) . . . . .	3,3206 $\cdot 10^4$ cm./sek.
2. Szathmari (1877.) . . . . .	3,3157 $\cdot 10^4$ cm./sek.
3. Blaikley (1884.) . . . . .	3,3168 $\cdot 10^4$ cm./sek.
Przeciętna: . . 3,3177 $\cdot 10^4$ cm./sek.	

Nie ulega więc wątpliwości, że teoria Laplace'a rozwiązuje zagadnienie w zasadzie; że więc powietrze ulega, ze znacznym przybliżeniem przynajmniej, prawu Poissona przy adiabatycznych przemianach.

### 91. Gazy niedoskonałe.

W r. 1753., blisko w sto lat po odkryciu prawa Boyle'a, wniósł Sulzer ze spostrzeżeń nad ściśliwością powietrza, że prawo to jest

tylko przybliżenie prawdziwe. Lecz, pomimo licznych badań nad ściśłością gazów, dopiero tak znakomitemu jak Regnault eksperymentatorowi udało się nieściskość prawa Boyle'a udowodnić ostatecznie (1847 r.) i zbadać w pierwszych zarysach. Gdy nadto okazało się z dalszych doświadczeń Regnaulta, oraz z szeregu badań, przedsięwziętych przez Joule'a i Sir W. Thomsona, że i prawa Charlesa, oraz Mayera-Joule'a, niezupełnie są dokładne, powstało pojęcie o *gazach niedoskonalskich*, czyli rzeczywistych a t $\acute{e}$ m sam $\acute{e}$ m pojawiło się zapytanie, jak zmienić, uogólnić wzór  $pv = Rt$ , ażeby wyrażał zachowywanie się gazów istotnych? Regnault podał podobny wzór uogólniony, nie uważając go wszelako za nic innego, ni $\acute{z}$  za formułę interpolacyjną, która strezcza w sobie w sposób dogodny wyniki jego pomiarów. Nieco głębsze znaczenie przypisywali Rankine i Sir W. Thomson równaniu charakterystycznemu, gdy zastanawiali się nad związkiem, zachodzącym pomiędzy odstępstwami od prawa Boyle'a a odstępstwami od prawa Mayera-Joule'a (por. art. 93.). Lecz, dzięki van der Waalsowi, nad tym przedmiotem zabłysło nowe światło. Van der Waals znacznie głębsze znaczenie przypisał równaniu charakterystycznemu. Przypuścił on, że istnieje dla każdego ciała ogólne równanie charakterystyczne, niezależne od stanu skupienia. Pokazał, iż, znając równanie charakterystyczne gazu, można nie tylko przewidzieć własności gazu pod najrozmaitszemi względami, lecz jeszcze przepowiedzieć własności cieczy, która powstaje przez skroplenie gazu; można wytłomaczyć zjawiska, zachodzące przy przejściu ciała ze stanu gazowego do ciekłego, wytłomaczyć mianowicie *stan krytyczny materji* (art. 100.).

Natrafiamy więc tutaj na nowe zadanie. Podczas gdy w Termodynamice czystej zakładaliśmy tylko, że dla każdego określonego ciała istnieje równanie charakterystyczne  $F(p, v, t) = 0$ , nie poszukując kształtu funkcji  $F$  [a założenie to było li tylko potrzebne dla nadania wzorom więkšej określoności], — tu, przeciwnie, mamy wyznaczyć funkcję  $F$ , charakteryzującą własności termodynamiczne ciała i wyprowadzić wnioski, które wypadną z uwzględnienia kształtu  $F$  w równaniach ogólnych.

92. *Praca wewnętrzna w gazach.*

Badanie własności gazów niedoskonałych rozpoczynamy od rozważenia stopnia dokładności prawa Mayera-Joule'a.

Gdy gaz rozpręża się do próżni, jedynie wewnętrzna praca może być wykonywana, gdyż zewnętrznej niema. A zatem zmiana temperatury pewnej masy gazu, rozprężającego się adiabatycznie do próżni, jest dowodem wykonywania pracy wewnętrznej. Ponieważ idzie tu o temperaturę *całości* gazu, przeto Joule, dla zbadania pracy wewnętrznej w powietrzu, pomieścił (art. 62.) obadwa zbiorniki w tym samym kalorymetrze i spostrzegał temperaturę kalorymetru przed rozprężeniem i po nim. Lecz pojemność cieplna zbiorników (metalicznych), wody kalorymetrycznej i kalorymetru przewyższa tak dalece pojemność cieplną gazu, który się rozpręża, że drobne zmiany w temperaturze gazu wywołałyby zupełnie niedostrzegalne zmiany w temperaturze kalorymetru. A zatem brak jest czułości temu sposobowi mierzenia pracy wewnętrznej.

Sir W. Thomson obmyślił metodę, która, zmieniając lekko cel badania, omija trudność powyższą w najszcześliwszy sposób (*Trans. of the Roy. Soc. of Ed.*, XX. 1851.). Wystawmy sobie rurę, przez którą przepływa gaz badany ze *stałą* prędkością. Na pewnej części swjej długości rura zawiera korek, niezupełnie szczelny, bawełniany np. lub filcowy, który stawia opór prądowi gazu. Opór korka sprawia pewną trwałą różnicę ciśnień, panujących przed nim i za nim, podobnie jak tama na rzece stwarza trwałą różnicę poziomą pomiędzy prądem przyływającym a odpływającym. A zatem gaz się rozpręża, przechodząc przez korek. Przypuśćmy tymczasem, że opór korka jest nieskończenie mały, a zatem i różnica ciśnień nieskończenie mała; od tego przypadku przejdziemy później do rzeczywistego, w którym różnica jest skończona. Uważajmy więc pewne przecięcie (*a*) rury przed korkiem, i pewne przecięcie (*b*) rury za korkiem, licząc w kierunku prądu; i niechaj będzie *p* ciśnieniem, *t* — temperaturą, *v* — objętością, *U* — energią wewnętrzną jednostki masy gazu, gdy przepływa przez przecięcie (*a*); zaś *p + δp* niech będzie ciśnieniem, *t + δt* — temperaturą, *v + δv* — objętością, *U + δU* — energią wewnętrzną téjże jednostki masy, gdy przepływa przez przecięcie (*b*). Różnica *δp* jest w każdym razie ujemna.



Przypuśćmy, że, w drodze od (a) do (b), jednostka masy pochłania z otoczenia ilość ciepła  $\delta Q$ ; że nadto wykonywa nazewnątrz o  $\delta W$  więcej pracy zewnętrznój, niż jój zzewnątrz pochłania. Mamy

$$1. \quad \delta Q = \delta U + \delta W.$$

Z jakichkolwiek składników różnica  $\delta W$  składa się istotnie, możemy ją zawsze w następujący sposób obliczyć. Ażeby jednostkę masy gazu wepchnąć do korka, należy wykonać nad nią pracę, którą oznaczmy przez  $w'$ . Za to, wyciekając z korka, jednostka masy gazowój jest zdolna do wykonania nazewnątrz pewnój pracy, którą oznaczmy przez  $w''$ . Praca  $\delta W$ , oddana ostatecznie, wynosi  $w'' - w'$ . Praca  $w'$ , którą wykonać musimy nad jednostką masy, ażeby przeszła przez przecięcie (a), wynosi oczywiście tyleż, ile wyniosłaby praca, wykonana nad gazem, który zajmowałby początkowo objętość  $v$ , ostatecznie objętość zero, i wywierałby przytém wciąż ciśnienie  $p$ ; a zatem wynosi  $pv$ . Praca  $w''$ , którą wykonać może (nad jakąkolwiek zaporą zewnętrzną np.) jednostka masy, gdy przechodzi przez przecięcie (b), wynosi oczywiście tyleż, ile wyniosłaby praca, wykonana przez gaz, który zajmowałby początkowo objętość zero, ostatecznie objętość  $v + \delta v$ , i wywierałby przytém wciąż ciśnienie  $p + \delta p$ ; a zatem wynosi  $(p + \delta p)(v + \delta v)$ . A zatem:

$$2. \quad \delta W = p\delta v + v\delta p,$$

i równanie 1. przybiera postać:

$$3. \quad \delta Q = \delta U + p\delta v + v\delta p.$$

Jeżeli nadto rura jest otoczona ziemi przewodnikami ciepła, tak iż  $\delta Q = 0$ , wówczas

$$4. \quad \delta U + p\delta v + v\delta p = 0,$$

a zatem, oznaczając przez  $H$ , jak w art. 78., funkcją termodynamiczną  $U + pv$ , czyli energią mechaniczną związaną jednostki masy, mamy

$$5. \quad \delta H = 0;$$

w doświadczeniu Sir W. Thomsona energia mechaniczna związana pozostaje stałą. Jeżeli temperaturę i ciśnienie obieramy za zmienne niezależne, mamy:

$$6. \quad \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p \delta t + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t \delta p = 0;$$

$$7. \quad \frac{\delta t}{\delta p} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t}{\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p}.$$

Z określenia  $H$  wynika, jak wiadomo, iż

$$8. \quad dH = dQ + v dp,$$

a zatem:

$$9. \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_t + v = t \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_t + v = v - t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$$

według związku termodynamicznego [4], art. 78.; oraz

$$10. \quad \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_p = c_p.$$

Powracając do 7., mamy zatem

$$11. \quad c_p \frac{\delta t}{\delta p} = t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p - v,$$

równanie zasadnicze w teorii doświadczenia Sir W. Thomsona.

Porównajmy to doświadczenie z doświadczeniem Joule'a. W tym ostatnim mamy  $\delta W = 0$  i  $\delta Q = 0$ , jeśli zachodzi ono adiabatycznie; a zatem, podobnie do równania 5.,  $\delta U = 0$  i

$$12. \quad \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v \delta t + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t \delta v = 0,$$

z kądem

$$13. \quad c_v \frac{\delta t}{\delta v} = - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = p - l, \text{ t. j.}$$

$$14. \quad c_v \frac{\delta t}{\delta v} = p - t \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v,$$

równanie, analogiczne do 11. Jest teraz rzeczą jasną, czém różnią się te dwie metody doświadczalne. W doświadczeniu Joule'a rozprężenie odbywa się bez wykonywania pracy zewnętrznej, lecz jest *jednorazowe*. W doświadczeniu Sir W. Thomsona, przeciwnie, rozprężenie każdej jednostki masy gazowej odbywa się z pracą zewnętrzną  $p\delta v + v\delta p$ , lecz nią właśnie okupuje się możliwość kolejnego rozprężania coraz nowych, stopniowo napływających ilości

gazu. Gdy więc w doświadczeniu Joule'a zmiana temperatury, jeżeli zachodzi, może być zmierzona tylko kalorymetrycznie, w doświadczeniu Sir W. Thomsona wytwarza się trwała różnica temperatury samego gazu, która może być zmierzona termometrycznie. Lecz przypuszczamy, że nie posiadamy termometru o skali bezwzględnej. Przeciwnie; wykonywamy doświadczenie Sir W. Thomsona nad pewnym gazem, ażeby zbadać jego własności termodynamiczne i móżd obrać go następnie za ciało termometryczne w termometrze, który będzie mierzył temperaturę bezwzględną. Oziębienie więc lub ogrzanie  $\delta t$  określamy na jakim bądź termoskopie, *wskazującym* temperatury, lub ich różnice tylko, w sposób ciągły.

Jeśli gaz badany jest doskonały, mamy, według równania 11.,  $\delta t/\delta p = 0$  w doświadczeniu Sir W. Thomsona i, według 14.,  $\delta t/\delta v = 0$  w doświadczeniu Joule'a. [Dla uzupełnienia analogii zauważmy jeszcze, iż z równań 9. i 10. w art. 89. wynika, dla gazu doskonałego,

$$15. \quad dU = c_v dt \quad \text{i} \quad dH = c_p dt.]$$

### 93. Doświadczenia Joule'a i Sir W. Thomsona.

Joule i Sir W. Thomson wykonali wspólnie szereg doświadczeń, według metody Sir W. Thomsona, nad powietrzem, wodorem, azotem, tlenem i bezwodnikiem węglanym i zmierzili  $\delta t/\delta p$  dla tych gazów przy rozmaitych temperaturach i ciśnieniach. Szczegółowy opis tych badań zawarł w rozprawach, które znaleźć można w *Scientific Papers of J. P. Joule, tom II, 1887*, lub w *Mathem. and phys. Papers by Sir W. Thomson, tom I, 1882*. Tu możemy tylko przytoczyć najważniejsze z pomiędzy otrzymanych przez nich wyników. Dla wodoru wielkość  $\delta t/\delta p$  była ujemna, dla pozostałych gazów była dodatnia; t. j. wódór ogrzewa się, pozostałe gazy oziębiają się w zjawisku Sir W. Thomsona. Aż do najdalszych granic, do których doprowadzono ciśnienie, t. j. do 6 atmosfer, wielkość  $\delta t/\delta p$  nie okazywała zależności od ciśnienia; można więc przenieść wyniki doświadczeń, dotyczące różnic skończonych, na stosunek wielkości  $\delta t$  i  $\delta p$ , nieskończenie małych. Dla wodoru niepodobna było stwierdzić niewątpliwie zależności  $\delta t/\delta p$  od temperatury; dla gazów pozostałych stwierdzono ją, a nawet zauważono,

że  $\delta t/\delta p$  zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do kwadratu temperatury bezwzględnej; lecz, przy znacznych trudnościach, które doświadczenia te przedstawiają, i niezbyt rozległych granicach temperatury, pomiędzy którymi były wykonywane, nie można przywiązywać do tego wyniku szczególnej wagi. Wartości stosunków  $\delta t/\delta p$  są następujące. Dla wodoru, pomiędzy  $0^{\circ}\text{C.}$  a  $100^{\circ}\text{C.}$ ,  $\delta t/\delta p = -0,04$ ; jeżeli  $\delta t$  wyrażamy w stopniach skali stustopniowej, a  $\delta p$  w atmosferach; dla powietrza, przy  $0^{\circ}\text{C.}$ ,  $\delta t/\delta p = 0,28$ ; dla bezwodnika węglanego, przy  $0^{\circ}\text{C.}$ ,  $\delta t/\delta p = 1,39$ ; dla tlenu i azotu stosunek  $\delta t/\delta p$  jest nieco większy, niż dla powietrza. Ztąd mamy dla innych temperatur:

$$1. \quad \text{dla powietrza: } \frac{\delta t}{\delta p} = 0,28 \left(\frac{t_0}{t}\right)^2;$$

$$\text{dla bezwodnika węglanego: } \frac{\delta t}{\delta p} = 1,39 \left(\frac{t_0}{t}\right)^2,$$

gdzie  $t_0$  jest temperaturą bezwzględną, odpowiadającą  $0^{\circ}\text{C.}$  Z podobnych doświadczeń, wykonanych nad bezwodnikiem węglanym około  $20^{\circ}\text{C.}$ , wniósł Edw. Natanson (*Kosmos*, 1887), że  $\delta t/\delta p$  zdradza zależność od ciśnienia, gdy się to ostatnie wzmacza do 25 atmosfer; można wyrazić tę zależność za pomocą wzoru:

$$2. \quad \delta t/\delta p = 1,18 + 0,0126 p.$$

[Jest to przykład zwykłego w dziejach fizyki zjawiska: przekonywamy się często, że prawa, które wyprowadziliśmy z pewnego szeregu doświadczeń, stosują się już tylko przybliżenie do doświadczeń, wykraczających po za granice pierwotnych.]

Uważajmy teraz wodór i przypuśćmy, idealizując wynik doświadczenia, że  $\delta t/\delta p$  jest dla wodoru stałą zupełną. Oznaczmy  $c_p \delta t/\delta p$  przez  $w$ ; ponieważ  $c_p \delta t$  ma wymiary pracy, przeto  $w$  jest pewną objętością. Znalezienie  $w$  nie wymaga użycia termometru. Możemy np. znaleźć  $c_p \delta t$  drogą kalorymetryczną, posługując się tym samym termoskopem, za pomocą którego (por. artykuł poprzedzający) określiliśmy  $\delta t$ . Z równania 11. w artykule poprzednim mamy, przy ciśnieniu stałym,

$$3. \quad \frac{dt}{t} = \frac{dv}{v+w}, \text{ ztąd}$$

$$4. \quad t = C(v+w),$$

gdzie  $C$  jest funkcją ciśnienia. Jeżeli teraz przez  $t_0$  i przez  $t_{100}$  oznaczymy temperatury bezwzględne, przy których lód się topi i woda wre (pod ciśnieniem atmosferycznym), przez  $v_0$  i  $v_{100}$  — odpowiadające tym temperaturom objętości uważanej masy wodoru, przy stałym ciśnieniu atmosfery, wreszcie przez  $\alpha_p$  współczynnik rozszerzalności wodoru w powyższych granicach temperatury, tedy

$$5. \quad \alpha_p = \frac{v_{100} - v_0}{100 v_0},$$

a że, według 4.,

$$6. \quad \frac{t_0}{100} = \frac{v_0 + w}{v_{100} - v_0},$$

przeto ostatecznie

$$7. \quad t_0 = \frac{1}{\alpha_p} \left( 1 + \frac{w}{v_0} \right).$$

Za pomocą tego wzoru i na podstawie doświadczeń Joule'a i Sir W. Thomsona, dotyczących  $\delta t / \delta p$ , oraz Regnaulta, dotyczących  $\alpha_p$  i  $c_p$ , oblicza Sir W. Thomson (*Enc. Brit., Heat*)  $t_0 = 273,00$  za pośrednictwem wodoru. Dla powietrza i bezwodnika węglanego rachunek staje się nieco zawilszym, z powodu zależności  $\delta t / \delta p$  od temperatury; rezultaty są następujące:

Za pośrednictwem powietrza:  $t_0 = 273,14$ .

. . . . . bezwodnika węglanego:  $t_0 = 273,90$ .

Jakkolwiek rezultat, otrzymany za pośrednictwem powietrza, zasługuje bardziej na wiarę, niż pozostałe, przecież, jak mówi Sir W. Thomson, „prawdopodobieństwo, iż  $t_0$  leży bliżej do 273,1 niż do „273,0, nie jest dostatecznie znaczne, ażeby warto było posługiwać się inną liczbą niż 273 w zwykłych rachunkach termodynamicznych.“

Za pomocą rachunków, w zasadzie przynajmniej podobnych, można porównać całą skalę termometru gazowego ze skalą termodynamiczną temperatur. Wykonawszy to obliczenie (*Phil. Trans. f. 1854*), Sir W. Thomson wniósł, że temperatura, wskazywana przez termometr powietrzny o objętości stałej, przewyższa temperaturę bezwzględną powietrza termometrycznego co najwyżej o 0,04 stopnia pomiędzy temperaturami  $0^{\circ}$  C. i  $100^{\circ}$  C. Za pomocą podo-

bnych również rachunków znalazł Weinstein (*Metronomische Beiträge*, III, 1881) nie wiele odmienne poprawki. Lecz otrzymanie ostatecznych i całkiem niewątpliwych rezultatów stanowi dziś jeszcze bardzo trudne zadanie, ze względu na złożoność rachunków i na obfitość niezupełnie od sprzeczności wolnego materiału spostrzeżeń.

Przyjmując na chwilę wynik Joule'a i Sir W. Thomsona, według którego wartość  $\delta t/\delta p$  jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu temperatury bezwzględnej, za wyraz istotnie zachodzącego prawa, moglibyśmy wyprowadzić, wraz z Sir W. Thomsonem (*Phil. Trans. f. 1862*), równanie charakterystyczne dla gazów uwazanych, jak następuje. Podstawiając założenie

$$8. \quad \frac{\delta t}{\delta p} = a \left( \frac{t_0}{t} \right)^2,$$

w którym  $a$  oznacza stałą, właściwą gazowi, do równania 11., art. 92., mamy

$$9. \quad t \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p - v = a c_p \left( \frac{t_0}{t} \right)^2$$

i możemy całkować to równanie wzdłuż linii izopiesticznej, ułatwiając rachunek za pomocą założenia, że  $c_p$  nie zależy od temperatury. Mnożąc z obu stron przez  $dt/t^2$ , otrzymamy

$$10. \quad v = Pt - \frac{1}{3} a c_p \left( \frac{t_0}{t} \right)^2,$$

gdzie  $P$ , jako stała całkowania, jest funkcją ciśnienia  $p$ . Jeśli przypuścimy, że gazy przy coraz wyższych temperaturach muszą stosować się coraz ściślej do prawa Boyle'a (a założenie to nie jest wprawdzie, jak zobaczymy, zupełnie prawdziwe, lecz przecież do niejakiemu stopniu odpowiada istotnemu stanowi rzeczy), będziemy musieli wnieść, że  $P$  ma kształt  $R/p$ , gdzie  $R$  jest stałą; albowiem wszelki inny wyraz w  $P$ , mnożony przez temperaturę, wyrażałby odstępstwa od prawa Boyle'a, coraz bardziej z temperaturą rosnące. Mielibyśmy więc dla powietrza i bezwodnika węglanego

$$11. \quad pv = Rt - \frac{1}{3} a c_p p \left( \frac{t_0}{t} \right)^2$$

a Rankine w r. 1854. wyprowadził podobne równanie z badań

Regnaulta nad ścisłością bezwodnika węglanego. Lecz dziś wiemy, że równanie 11. nie jest wystarczająco ściśle, o czém przekonamy się dalej. Zresztą nie mamy podstawy do nadawania doniosłości teoretycznej założeniu 8., zatém i równaniu 11.; a rachunek powyższy oparliśmy na niem w tym celu, ażeby pokazać, jak można połączyć oziębianie się rozprężającego się gazu z ogółem innych jego własności, które w równaniu charakterystycznym znajdują swój wyraz.

Do poznania kształtu równania charakterystycznego gazów niedoskonałych potrzeba nam zatém znacznie jeszcze obszerniejszego zasobu spostrzeżeń i dalszych rozumowań, na nim opartych.

#### 94. Ścisłość gazów.

W art. 91. wspomnieliśmy o tém, iż prawo ścisłości gazów jest zawiłsze niż prawo Boyle'a i że niewątpliwe ustalenie tego faktu jest zasługą Regnaulta. Badania Regnaulta odznaczały się znaczną dokładnością; podniosły one znakomicie stopień ścisłości, którego wymagają fizycy od badań podobnych; lecz granice ich nie były obszerne. Regnault zbadał wodór, azot, powietrze i bezwodnik węglany przy temperaturze  $4^{\circ}$  C. i ciśnieniach, leżących pomiędzy jedną a trzydziestu atmosferami (*Relation des Expériences*, I, 329, 1847.); później kilka innych gazów pomiędzy jedną a ósmiu, lub jedną a dwiema atmosferami (*Relation des Expériences*, II, 260, 1862.). Zanim przytoczymy wyniki tych doświadczeń, zauważmy, co następuje. Niechaj  $p_0$  i  $v_0$  oznaczają ciśnienie i objętość pewnej (stałej) masy gazu w stanie początkowym pewnej izotermy, np. ciśnienie jednej atmosfery i objętość, zajmowaną przez gram gazu pod tém ciśnieniem, przy temperaturze izotermy. Na téjże izotermy uważajmy stan inny, w którym ciśnienie wynosi  $p_i$ , a objętość:  $v_i$ . Oznaczmy przez  $V$  objętość, którą gaz powinienby zajmować przy ciśnieniu  $p_i$ , gdyby ulegał ściśle prawu Boyle'a; mamy zatém  $V = p_0 v_0 / p_i$  a ztąd

$$1. \quad \frac{v_i}{V} = \frac{p_i v_i}{p_0 v_0}.$$

Zupełnie podobnie, oznaczając przez  $P$  ciśnienie, które gaz powinienby wywierać przy objętości  $v_i$ , gdyby ulegał ściśle prawu Boyle'a

le'a, mamy

$$2. \quad \frac{p_i}{P} = \frac{p_i v_i}{p_0 v_0}.$$

Z wartości iloczynu  $p_i v_i$  będziemy więc mogli sądzić o ściśliwości gazu, t. j. o tém, czy, przy daném ciśnieniu, zajmuje większą czy mniejszą objętość, niż gdyby był doskonałym, lub téż, czy, przy danej objętości, wywiera większe czy mniejsze ciśnienie. Atoli Regnault nie porównywał z *jednym* stanem początkowym wszystkich stanów, należących do pewnej izotermy, które badał, albowiem nie operował nad stałą masą gazu. Oznaczał on bezpośrednio kolejne stosunki

$$3. \quad \frac{p_1 v_1}{p_0 v_0}, \frac{p_2 v_2}{p_1 v_1}, \dots, \frac{p_i v_i}{p_{i-1} v_{i-1}},$$

zachodzące pomiędzy iloczynami  $p v$  dla coraz wyższych ciśnień  $p_0, p_1, \dots, p_i$ ; przyczém czynił stosunki  $v_1/v_0, v_2/v_1, \dots, v_i/v_{i-1}$  równemi mniej więcej połowie. Musimy więc pomnożyć przez siebie całkowity szereg stosunków takich, jak 3., ażeby otrzymać wartość stosunku  $p_i v_i/p_0 v_0$ . Na zasadzie bądź bezpośrednich wyników Regnaulta, bądź téż wyrażających je krzywych, można wykonać taki rachunek; zkąd otrzymuje się następujące wnioski. Dla powietrza, azotu i bezwodnika węglanego iloczyn  $p v$ , zamiast być stałym, *maleje* przy ciśnieniu rosnącym; a zatém  $p v/p_0 v_0$  zmniejsza się coraz bardziej, poczynając od jedności. Powietrze, azot i bezwodnik węglany można więc — w granicach doświadczeń Regnaulta — ścisnąć bardziej, niż byłoby można, gdyby były doskonałymi gazami. Wodór jest, przeciwnie, gazem mniej ściśliwym, niż gdyby był doskonałym, albowiem  $p v$  dla wodoru rośnie przy ciśnieniu rosnącym, t. j. stosunek  $p v/p_0 v_0$  zwiększa się, poczynając od jedności. [Z tego téż względu Regnault nazwał wodór gazem „bardziej niż doskonałym“. Po raz drugi już spostrzegamy, że zachowanie się wodoru różni się od zachowania wszystkich innych gazów (por. art. 93.).] W następującej tablicy zestawiono kilka przykładów.



$v$	Powietrze $pv/p_0v_0$	Azot $pv/p_0v_0$	Bezwodnik węglany $pv/p_0v_0$	Wodór $pv/p_0v_0$
$v_0$	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
$\frac{1}{2}v_0$	0,9989	0,9993	0,9914	1,0006
$\frac{1}{4}v_0$	0,9969	0,9980	0,9743	1,0017
$\frac{1}{8}v_0$	0,9860	0,9894	0,8353	1,0134.

Natterer (*Pogg. Ann.*, XCIV, 1855) posunął się znacznie dalej, aż do 3000 blisko atmosfer; jakkolwiek metoda, którą się posługiwał, była mało dokładna, przecież za niewątpliwy wynik jego doświadczeń można było uznać fakt, iż pod bardzo znacznymi ciśnieniami wszystkie gazy zachowują się jednakowo, a mianowicie tak, jak wodór w granicach doświadczeń Regnaulta. Biorąc np.  $p_0 = 100$  atm.,  $p_1 = 2790$  atm., mamy z doświadczeń Natterera

$$4. \quad \frac{p_1 v_1}{p_0 v_0} = 3,96 \text{ dla azotu ;}$$

$$= 2,77 \text{ dla wodoru.}$$

Z zestawienia rezultatów, otrzymanych przez Regnaulta pomiędzy 1 i 30 atmosferami, a przez Natterera pomiędzy 100 i 2790 atmosferami, wynikało, że iloczyn  $pv$  musi przechodzić przez co najmniej jedną najmniejszość we wszystkich gazach, prócz wodoru; i najmniejszość tę wykrył i zmierzył istotnie Cailletet (*Comptes Rendus*, 1870 i 1879), znajdując, iż przypada ona przy ciśnieniu 75 atm. dla azotu (przy  $15^\circ$  C.), przy ciśnieniu 70 atm. dla powietrza. Z doświadczeń Andrews'a (*Phil. Trans. f. 1869*) okazało się, że bezwodnik węglany (przy  $35,5^\circ$  C.) ma takąż samą najmniejszość przy ciśnieniu 90 atm. Lecz wszystkie te badania zaćmione zostały przez wspaniałe doświadczenia Amagata (*Ann. Chim. Phys.*, 1880. i 1881.). Amagat zmierzył ściślność azotu, wodoru, metanu, etylenu, bezwodnika węglanego przy rozmaitych, od  $15^\circ$  C. do  $100^\circ$  C. idących temperaturach, poczynając od 40 do 430 atmosfer; później (*Comptes Rendus*, 1884.) połączył liczby otrzymane z liczbami, dotyczącymi ciśnienia atmosferycznego. Rezultaty Amagata są wogóle zgodne z powyższymi wynikami. Najmniejszość iloczynu  $pv$  występuje niewątpliwie. Oznaczmy przez  $(p)$  ciśnienie, przy którym najmniejszość ta zachodzi na daną izotermie. Dla azotu

i dla metanu ciśnienie ( $p$ ) zmniejsza się przy podnoszeniu się temperatury, dla bezwodnika węglanego i etylenu, przeciwnie, ciśnienie ( $p$ ) rośnie wraz z temperaturą. Świadczą o tém dane następujące (por. Wróblewski, *Sitzb. Wien. Ak.*, XCVII, 1888.):

*Azot.*

Przy temp.:	17,7°	30,1°	C.
( $p$ ) =	65,8	57,9	atm.

*Metan.*

Przy temp.:	14,7°	29,5°	40,6°	79,8°	100,1°	C.
( $p$ ) =	165,7	163,1	153,9	144,7	131,5	atm.

*Bezwodnik węglany.*

Przy temp.:	35,1°	42°	50°	60°	70°	80°	90,2°	100°	C.
( $p$ ) =	92,1	105,2	128,9	151,3	171,0	184,2	197,3	210,5	atm.

*Etylen.*

Przy temp.:	16,3°	20,3°	30,1°	40°	50°	60°	C.
( $p$ ) =	72,4	79,0	92,1	105,2	115,7	125,0	atm.
Przy temp.:	70°	79,9°	89,9°	100°	C.		
( $p$ ) =	131,5	138,1	151,3	157,9	atm.		

Załączone rysunki (fig. 19.) przedstawiają, według Amagata, krzywe ścisłości dla wodoru i bezwodnika węglanego. Tak nazywać będziemy krzywe, wyrażające związek pomiędzy iloczynami  $pv$  a ciśnieniami  $p$ , wziętymi na pewnej izoterme. Rzędne wyrażają iloczyny  $pv$ , odcięte — ciśnienia  $p$ . [Liczby na rysunkach odpowiadają wyborowi „metra rtęci“ jako jednostki ciśnienia; lecz kształt krzywych nie zależy od jednostki ciśnienia, jeśli jednostka objętości nie ulega zmianie.] Krzywe azotu różnią się od wodorowych lekką wypukłością ku osi  $p$ , krzywe metanu — znaczniejszą wypukłością; wynika ona z najmniejszości iloczynu  $pv$ . Krzywe etylenu, podobne wogóle do krzywych bezwodnika węglanego, wyginają się nieco prędzej przy obniżaniu się temperatury.

Jak dalekiem od prawdy jest prawo Boyle'a, widać ztąd, iż krzywe ścisłości powinny być, według niego, prostemi, równoległemi do osi odciętych. Możemy uważać to prawo za pośrednie pomiędzy dwoma następującemi, fikcyjnemi prawami: pomiędzy  $p = f_1(t)$ , gdzie  $f_1$  jest funkcją, nie zawierającą  $v$ , a  $v = f_2(t)$ , gdzie  $f_2$  jest funkcją, nie zawierającą  $p$ . Gdyby gaz był nieskończenie

ściśliwy, moglibyśmy zmienić objętość jego w dowolny sposób pomiędzy zerem a nieskończonością, przy nieskończenie małej zmianie ciśnienia; a zatem każdej temperaturze odpowiadałoby, bez względu na objętość, tylko jedno ciśnienie, co wyraża wzór  $p = f_1(t)$ . Gdyby gaz był nieskończenie mało ściśliwy, moglibyśmy zmienić ciśnienie jego w sposób dowolny pomiędzy zerem a nieskończonością przy nieskończenie małej zmianie objętości; a zatem

BEZWODNIK WĘGLANY.

WODÓR.

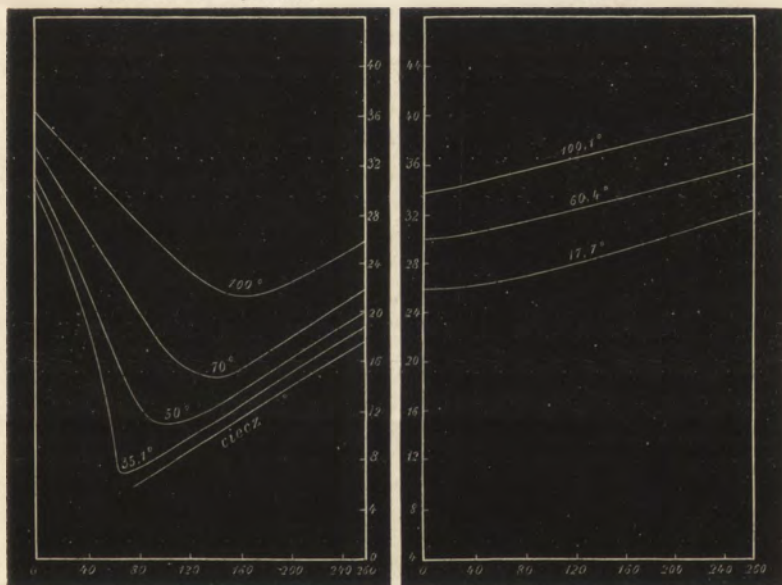


Fig. 10.

każdej temperaturze odpowiadałoby, bez względu na ciśnienie, tylko jedna objętość, co wyraża wzór  $v = f_2(t)$ . Równanie

$$5. \quad v = \text{stała} = c$$

byłoby równaniem izotermy, a

$$6. \quad pv = cp$$

byłoby równaniem krzywej ściśliwości; a zatem krzywe ściśliwości byłyby prostymi, przechodzącymi przez początek współrzędnych i nachyleni do osi ciśnień pod kątami, których styczne wynosiłyby  $c$ .

Uważajmy teraz części krzywych ściśliwości, odpowiadające ciśnieniom, wyższym od ( $p$ ). Stanowiąc części linii krzywych, nie są one prostymi, lecz dążą asymptotycznie do prostych. Im niższą jest temperatura, tém gałąź krzywój, po za ( $p$ ) leżąca, niżej schodzi na rysunku; przesuwa się przytém równolegle i coraz nieznaczniej, dla jednakowych spadków temperatury. Gałąź krzywój, po za ( $p$ ) leżąca, zbliża się asymptotycznie, gdy temperatura się obniża, do linii zupełnej nieściśliwości.

Wobec takich praw ogólnych ściśliwości nie mamy powodu do uważania zachowania się wodoru za wyjątkowe. Iloczyn  $pv$  rośnie dla wodoru od jednéj do czterechset atmosfer, według *Amagata*; rośnie nawet w podobny sposób dalej, jak dowodzą wyniki *Natterera*, które zgadzają się przybliżenie z liniami *Amagata*. Poznajemy więc tu widocznie tylko owe, zbliżone do prostych, części krzywych ściśliwości wodoru, które leżą po za ciśnieniami ( $p$ ). Lecz, jeśli przy jednéj atmosferze jesteśmy już po za ciśnieniami ( $p$ ), tedy ciśnienia ( $p$ ) muszą być bardzo małe dla wodoru pomiędzy  $17^0$  a  $100^0$  C. Możemy zapytać, dla czego są one bardzo małe? Czy dla tego, że wodór zachowuje się, jak azot i metan i temperatury  $17^0$  do  $100^0$  C. są dlań bardzo wysokimi temperaturami? Czy téż, przeciwnie, wodór zachowuje się jak etylen i bezwodnik węglany, a temperatury  $17^0$  do  $100^0$  C. są dlań bardzo niskimi temperaturami? Z całego zachowania się wodoru — który jest wszak jednym z najmniej niedoskonałych gazów — wnosimy, że pierwsza odpowiedź jest prawdziwa; w kilku późniejszych artykułach przekonamy się o tém niewątpliwie. [Spotykamy się tu z twierdzeniem, że pewne temperatury mogą grać rolę rozmaitych, wysokich i niskich, dla rozmaitych ciał. Rozszerzymy znacznie tę uwagę w rozdziale niniejszym; całą teorią będziemy usiłowali z niéj rozwinąć.] Podobnież możemy uważać temperatury od  $17^0$  do  $100^0$  C. za znacznie wyższe dla azotu, dla metanu, niż dla etylenu i bezwodnika węglanego. Możemy zasadzać się tymczasowo na fakcie, iż metan, azot, a jeszcze bardziej wodór, są nieporównanie odleglejsze przy tych temperaturach od stanu ciekłego, niż etylen i bezwodnik węglany. Spostrzegamy teraz, że możemy pogodzić zachowywanie się ciśnienia ( $p$ ) dla wodoru, azotu, metanu, — z zachowywaniem się tego ciśnienia dla etylenu i bezwodnika węglanego. Dla pierwszej grupy ciśnienie ( $p$ ) maleje, dla drugiej — rośnie z temperaturą; lecz pierwszą

badamy przy temperaturach, *względnie do własności samych ciał* wysokich, drugą przy temperaturach, względnie niskich. Czynimy przypuszczenie, że ciśnienie ( $p$ ) jest dla wszystkich gazów jednakową w zasadzie funkcją temperatury

$$7. \quad (p) = \varphi(t);$$

i że funkcyja ta *ma największość*. Oznaczmy przez  $[t]$  temperaturę, przy której  $\varphi(t)$  przechodzi przez największość. Zatem, przy podnoszeniu się temperatury, ciśnienie ( $p$ ) rośnie aż do temperatury  $[t]$ ; odtąd, przeciwnie, maleje. Dla bezwodnika węglanego i etylenu temperatura  $[t]$  jest wyższa od  $100^{\circ}$  C., więc ( $p$ ) z temperaturą rośnie; dla metanu i azotu  $[t]$  jest niższa od  $15^{\circ}$  i  $18^{\circ}$  C., więc ( $p$ ) maleje, gdy temperatura się podnosi. Dla wodoru  $[t]$  musi być bardzo niska, temperatury od  $17^{\circ}$  do  $100^{\circ}$  C. leżą dla wodoru znacznie po za miejscem największości na krzywej 7., tak iż ciśnienia ( $p$ ) przy tych temperaturach są bardzo małe. Takim jest przypuszczenie, którego domyślał się już *Amagat*, a które *Wróblewski* uzasadnił i objaśnił. Nie możemy rozważyć go w tém miejscu z najdogodniejszego punktu widzenia; lecz powrócimy do tego przedmiotu w artykułach: 96 i 106.

*Wróblewski* usiłował dojść do najmniejszości iloczynu  $pv$ , badając ściślwość wodoru przy bardzo niskich temperaturach, a mianowicie przy  $-182,45^{\circ}$  C. pomiędzy 16 a 70 atmosferami i przy  $-103,55^{\circ}$  C. pomiędzy 1 a 70 atmosferami. Krzywe ściślwości zbliżają się przy tych temperaturach jeszcze do prostych; choć krzywa przy  $-182,45^{\circ}$  C. zdaje się być wypukłą, a krzywa przy  $-103,55^{\circ}$  C. wklęsłą ku osi ciśnień, przecież pomiary zbyt były trudne, ażeby można było do wniosku tego znaczną wagę przywiązywać. Najmniejszość dla  $pv$  stanowczo udowodniona nie została, choć jest prawdopodobna w krzywej dla  $-182,45^{\circ}$  C. Nadto badał *Wróblewski* ściślwość wodoru przy  $0^{\circ}$  C. i  $+99,14^{\circ}$  C. od jednej do 70 atmosfer; otrzymane krzywe okazują słabą wklęsłość ku osi ciśnień, której już domyślał się, przy małych stosunkowo ciśnieniach, *Amagat*.

W powyższym przeglądzie zjawisk ściślwości w gazach nie wkroczyliśmy do dziedziny ciśnień, mniejszych od atmosferycznego. Nie wdając się w szczegółowy rozbiór tego zagadnienia, nad którym wielu badaczy pracowało, otrzymując rezultaty niezgodne (*Regnault*,

Siljeström, Mendelejew, Amagat, Bohr, Fuchs, Krajewicz), powiemy tylko, że największe prawdopodobieństwo *zdaje się* przypadać wnioskowi Amagata (*Ann. Chim. Phys.*, 1883), według którego odstępstwa, które powietrze, wodór i bezwodnik węglany okazują od prawa Boyle'a przy ciśnieniach, schodzących do 1 mm. rtęci, są zbyt małe (jeżeli wogóle istnieją), ażeby podobna je było wykryć przy pomocy środków dzisiejszych fizyki doświadczalnej.

### 95. *Równanie charakterystyczne wodoru.*

Rozumowania artykułu poprzedzającego były jakościowe. Niejednokrotnie usiłowano opanować ilościowo zjawiska ściśliwości, a wraz z nimi znaczny obszar zjawisk, które już poznaliśmy, lub też w dalszym ciągu poznamy. Wiemy, że do tego celu prowadzi poznanie kształtu równania charakterystycznego.

Niektóre krzywe ściśliwości, jak widzieliśmy, bądź całkowicie, bądź częściowo, zbliżają się do prostych. Ztąd wnosimy, że w pewnych granicach (dla pewnych gazów) równanie charakterystyczne izotermij ma postać

$$1. \quad pv = a + bp,$$

gdzie  $a$  i  $b$  nie zależą od  $p$  i  $v$ , lecz mogą zależeć od  $t$ . Za przykład może służyć wodór. Z krzywych ściśliwości tego ciała, zbudowanych przez Amagata, poznajemy naturę stałych  $a$  i  $b$ . Ponieważ krzywe ściśliwości podnoszą się na diagramacie coraz wyżej w miarę podnoszenia się temperatury, przeto stała  $a$  zależy od temperatury, mianowicie wraz z temperaturą rośnie; albowiem stała  $a$  dla każdej krzywej wyraża długość odcinka, który odcina na osi  $pv$  dana krzywa ściśliwości. Ponieważ krzywe ściśliwości, podnosząc się na diagramacie, nie zmieniają odcinalnie swego nachylenia względem osi, przeto stała  $b$  nie zależy od temperatury; albowiem wyraża ją styczna kąta nachylenia danej krzywej do osi ciśnień. Już na zasadzie analogii z prawem gazów doskonałych mogliśmy się spodziewać, że stała  $a$  jest wprost proporcjonalna do temperatury bezwzględnej:

$$2. \quad a = Rt,$$

tak iż równanie charakterystyczne przybiera postać ostateczną

$$3. \quad pv = Rt + bp,$$

gdzie  $b$  i  $R$  są zupełnemi stałemi. [Założenie 2. usprawiedliwiamy nadto przy pomocy diagramatu ściśliwości, na którym odcinki  $a$ , wzięte od początku współrzędnych, są proporcjonalne do temperatur izoterm, liczonych od  $-273^{\circ}$  C.; oraz przy pomocy spostrzeżeń Regnaulta nad współczynnikiem rozprężalności  $\alpha_v$  wodoru, według których  $\alpha_v$  nie zależy od temperatury (aż do  $325^{\circ}$  C. przynajmniej). Jeżeli zaś, zgodnie z artykułem 89., określamy  $(\partial p/p_0 \partial t)_v$  jako współczynnik rozprężalności  $\alpha_v$ , tedy z niezależności współczynnika tego od temperatury wnosimy, wobec równania 1., że  $a$  jest proporcjonalna do  $t$ . Do przedmiotu tego poniżej powrócimy.]

Z równania 1. wnioskujemy, że  $b$  jest pewną objętością; i znajdujemy bez trudności, jaką mianowicie. Dzieląc 1. przez  $p$  i zakładając  $p = \infty$  w tak otrzymaném równaniu, spostrzegamy, że  $b$  oznacza *najmniejszą objętość*, jaką może zająć dana masa gazu, jaką zajmuje mianowicie pod ciśnieniem nieskończenie wielkiem. Dopóki zachowamy zwykle nasze, codzienne pojęcia o materyi, nie uznamy za prawdopodobne, aby mogła być zerem owa najmniejsza objętość, do której podobna sprowadzić jakiebądź ciało; a ztąd widzimy, że prawo Boyle'a nie może być prawem bezwzględniem, stosującym się bez ograniczeń. Warto zaznaczyć, że tę myśl ostatnią, prawie w tych samych wyrazach, wypowiedział już przed dwustu laty J a k ó b B e r n o u l l i (*De gravitate aetheris*, Amst., 1683).

Wolno dalej przypuszczać, lub przypuścić na chwilę, że pozorna objętość  $v$ , jaką dana masa gazowa zdaje się całkowicie wypełniać, składa się z dwóch części: z części  $b$ , istotnie zajętej przez materję gazu, i z części  $(v-b)$ , pozostającej wogóle pustą, która jedynie może ulegać zmianom przy zmianach ciśnienia i zejść do zera pod ciśnieniem nieskończonem. Oznaczmy tę część  $v-b$  przez  $w$ ; mamy z 1. i z 3.:

$$4. \quad pw = a = Rt.$$

Ciśnienie zatem gazu nie jest odwrotnie proporcjonalne, przy temperaturze stałej, do objętości, jaką gaz zajmuje, lecz raczej do objętości, której gaz w gruncie rzeczy *nie* zajmuje. I oto badanie ściśliwości wodoru postawiło nas nagle przed wielkiem zagadnieniem

o budowie materji; gdybyśmy wszakże chcieli się niém zajmować, wkroczylibyśmy w zakres rozdziału VIII.

Obierając za jednostkę objętość, jaką uważana masa wodoru zajmuje przy 0° C. i pod ciśnieniem jednego metra rtęci, obliczył Buddę stałą  $b$  na 0,0007 do 0,0008 z doświadczeń Natterera; van der Waals z doświadczeń Regnaulta wyprowadził 0,00065. Lecz wzór 1., lub 4., nie może już wyrazić doświadczeń Amagata lub Wróblewskiego nad ściślnością wodoru; a zachowanie się innych gazów, istnienie najmniejszości iloczynu  $p_v$ , i mnóstwo innych faktów, okazują, że wzór ten jest jeszcze daleki od prawdziwego równania charakterystycznego gazów rzeczywistych. Bądź co bądź prawo 1., lub 4. (prawo Bernoulli'ego, że je tak krótko nazwiemy), równie proste, jak prawo Boyle'a i Charlesa, wyraża w szerokich granicach zachowanie się pewnych gazów ze znacznym przybliżeniem. Możemy je uważać za prawo graniczne, do którego zbliżamy się przy ciśnieniach, znacznie wyższych od ciśnienia ( $p$ ). Jeśli przekroczyliśmy zatem temperaturę [ $t$ ], określoną w artykule poprzednim, zbliżamy się, przez dalsze podnoszenie temperatury [i obniżanie się tém samym ciśnienia ( $p$ )], do prawa Bernoulli'ego. Prawo Bernoulli'ego zatem, raczej niż prawo Boyle'a, należy uważać za prawo graniczne, do którego zbliżają się wszelkie gazy, przy coraz dalszém podnoszeniu się temperatury (por. art. 93.).

### 96. Równanie van der Waalsa.

Regnault wynioskował ze swoich doświadczeń, że współczynniki rozprężalności wodoru, powietrza i bezwodnika węglanego nie zależą prawdopodobnie od temperatury; Amagat, porównawszy ciśnienia, które spostrzegał na kolejnych izotermach gazów badanych przy jednéj i téj saméj objętości, wniósł podobnie, że współczynniki rozprężalności nie zależą od temperatury (*Comptes Rendus*, XCIV, 1882); Ramsay i Young potwierdzili toż samo dla eteru, alkoholu etylowego i metylowego (*Phil. Mag.*, XXIII i XXIV, 1887.). Wprowadźmy to założenie na chwilę do rozumowania. Określiliśmy współczynnik rozprężalności (art. 89.) przez :

$$1. \quad \alpha_v = \frac{1}{p_0} \left( \frac{p - p_0}{t - t_0} \right);$$



jako graniczną, ścisłą wartość jego otrzymujemy przeto

$$2. \quad \alpha_v = \frac{1}{p_0} \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v.$$

A zatem mielibyśmy

$$3. \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \right)_v = 0,$$

z kąd wynika

$$4. \quad p = t a(v) + b(v);$$

$a$  i  $b$  są funkcjami objętości tylko. Równanie 4. stanowiłoby równanie linii izometrycznych dla gazów istotnych: linie te byłyby, podobnie jak dla gazów doskonałych, prostymi, wszakże nie wychodziłyby, wogóle mówiąc, z początku współrzędnych. Ciepłik właściwy przy stałej objętości nie zależałby, podobnie jak w gazach doskonałych, od objętości; wnosimy o tym z równania

$$5. \quad \left( \frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_t = \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_t \right\}_v = t \left( \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \right)_v,$$

które wyprowadzamy łatwo z wzoru Sir W. Thomsona. Skutek cieplny w zjawisku Joule'a (art. 92.) nie zależałby od temperatury i wynosiłby  $b(v)$ . Takie własności miałby gaz, którego współczynnik rozprężalności nie zależy od temperatury; i niektórzy uczeni przypuszczali, że przypadają one ściśle gazom istotnym. Atoli z tablic Amagata przekonać się możemy, że niezależność współczynnika rozprężalności od temperatury jest tylko przybliżona; a z doświadczeń Andrews'a wynika, przeciwnie, całkiem niewątpliwa zależność od temperatury tego współczynnika. Z tych, ponieważ sprzecznych a oczywiście niepełnych danych doświadczalnych musimy wnioskować, że równania 3. i 4. stanowią, być może, w porównaniu do praw gazów doskonałych, drugi stopień przybliżenia do prawdy, lecz nie wyrażają prawa ścisłego, ogólnie zachodzącego.

Uczony holenderski J. D. van der Waals, z którego nazwiskiem często spotykać się będziemy w rozdziale niniejszym, wprowadził do nauki hipotezę, iż równanie

$$6. \quad \left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = Rt$$

jest ogólném równaniem charakterystyczném gazów niedoskonałych;  $a$ ,  $b$ ,  $R$  są tu stałemi, których wymiary są zgodne z wymiarami wyrazów  $pv^2$ ,  $v$  i  $pv/t$  odpowiednio. Nie możemy przytoczyć w tém miejscu powodów, które skłoniły van der Waalsa do nadania postaci powyższej równaniu charakterystycznemu; poznamy je po części w niniejszym, po części w ósmym rozdziale. Jakkolwiek równanie to, jak widzimy odrazu, należy do kategorii, objętej ogólnym wzorem 4., a tém samym mamy już z góry zasadę do uważania go za prawdopodobnie przybliżone, przecież zasługuje ono na szczególniejszą uwagę i zajmuje, jak zobaczymy, poczesne miejsce w dzisiejszej budowie nauki. Zajmiemy się obecnie bliższém zbadaniem tego równania.

Przypuśćmy, że mamy pewną (stałą) masę gazu, ulegającego prawu van der Waalsa; ogrzewamy ją przy stałej objętości  $v_0$ . Przypuśćmy, że  $p_0$ ,  $t_0$  są początkowemi wartościami ciśnienia i temperatury. Współczynnik rozprężalności wynosi

$$7. \quad \alpha_v = \frac{1}{p_0} \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v = \frac{R}{p_0 (v_0 - b)},$$

zkuąd otrzymujemy, wyliczając ostatni wyraz z równania 6.,

$$8. \quad \alpha_v = \left( 1 + \frac{a}{p_0 v_0^2} \right) \alpha,$$

jeśli przez  $\alpha$  oznaczymy  $1/t_0$ , czyli (art. 89.) idealną wartość współczynnika rozprężalności, zarówno jak rozszerzalności, w gazie doskonałym. Z równ. 8. wynika, że współczynnik rozprężalności zależy od początkowego ciśnienia, rośnie z niem mianowicie, o ile temperatura początkowa pozostaje stałą; skoro iloczyn  $p_0 v_0$  pozostaje wówczas przybliżenie stałym, przeto  $a/p_0 v_0^2$  rośnie przybliżenie proporcjonalnie do  $p_0$ . Dla powietrza i bezwodnika węglanego ma miejsce taka właśnie zależność współczynnika  $\alpha_v$  od początkowego ciśnienia; lecz prawo téj zależności jest, według doświadczeń Regnaulta, bardziej zawile.

Obliczamy teraz współczynnik rozszerzalności przy ciśnieniu stałym, t. j.  $(\partial v/v_0 \partial t)_p$ , który oznaczamy przez  $\alpha_p$ . Ponieważ współczynnik ten mierzono zawsze przy niezbyt znacznych ciśnieniach, przeto uprościmy rachunek przy pomocy założeń przybliżonych. Równanie van der Waalsa piszemy pod postacią

$$9. \quad pv = Rt - \frac{a}{v} \left(1 - \frac{b}{v}\right) + bp$$

i w wyrazie, wziętym w nawias, opuszczamy  $b/v$ , zaś  $v$  wyrażamy za pomocą przybliżonego wzoru  $pv = Rt$ . Mamy wówczas

$$10. \quad v = \frac{Rt}{p} - \frac{a}{Rt} + b,$$

z kąd tworzymy  $\alpha_p$ , jak następuje:

$$11. \quad \alpha_p = \frac{R}{p_0 v_0} + \frac{a}{R v_0 t_0^2}$$

i porównujemy go z  $\alpha_v$ , wyliczonym pod 7. Znajdujemy

$$12. \quad \alpha_p - \alpha_v = \frac{a}{R v_0 t_0^2} - \frac{bR}{p_0 v_0 (v_0 - b)},$$

lub, przybliżenie,

$$13. \quad \alpha_p - \alpha_v = \frac{R}{p_0 v_0^2} \left( \frac{a}{R t_0} - b \right).$$

A zatem przy wyborze temperatury początkowej  $t_0$  takim, iż  $t_0 < a/bR$ , mamy  $\alpha_p > \alpha_v$ ; przy wyborze takim, iż  $t_0 > a/bR$ , mamy  $\alpha_p < \alpha_v$ . Prawie dla wszystkich gazów znanych  $a/bR$  jest temperaturą, wyższą od 273, którą obieramy zazwyczaj za początkową; dla nich też współczynnik rozszerzalności  $\alpha_p$  (przy stałym ciśnieniu) jest większy od współczynnika rozprężalności  $\alpha_v$  (przy stałej objętości). Dla wodoru jest przeciwnie. Mogliśmy się tego spodziewać: wodór ulega przybliżeniu prawu  $p(v - b) = Rt$ , zatem stała  $a$  dla wodoru musi mieć wartość bardzo małą, prawie znikającą, a przeto warunek  $t_0 > a/bR$  niewątpliwie jest spełniony.

Przechodzimy do ściśliwości, mianowicie przedewszystkiém do poszukiwania najmniejszości dla iloczynu  $pv$ . Z równania van der Waalsa, które piszemy pod kształtem

$$14. \quad pv = \frac{vRt}{v-b} - \frac{a}{v},$$

otrzymujemy:

$$15. \quad \frac{\partial(pv)}{\partial v} = \frac{a}{v^2} - \frac{bRt}{(v-b)^2} \quad ; \quad 16. \quad \frac{\partial p}{\partial v} = \frac{2a}{v^3} - \frac{Rt}{(v-b)^2}.$$

Ztąd widzimy, że pochodne  $\partial(pv)/\partial v$  i  $\partial p/\partial v$  mogą być jednocześnie równe zero tylko wtedy, kiedy  $v = 2b$ ; przy wszelkich zaś innych (skończonych) wartościach objętości  $\partial p/\partial v$  nie znika, gdy  $\partial(pv)/\partial v$  znika. Że jednak  $\partial(pv)/\partial p$  jest stosunkiem tych dwóch pochodnych, zatem, za wyłączeniem wartości  $v = 2b$ , równanie

$$17. \quad \frac{a}{v^2} = \frac{b R t}{(v-b)^2}$$

jest warunkiem najmniejszości iloczynu  $pv$ , której poszukujemy. Druga pochodna  $\partial^2(pv)/\partial p^2$  jest wówczas dodatnia (za wyłączeniem znowuż  $v = 2b$ ), jak łatwo się przekonać. A zatem iloczyn  $pv$  przechodzi istotnie przez najmniejszość w tém miejscu krzywej ściśliwości, w którym warunek 17. jest spełniony. Wartość téj najmniejszości wynosi, według 14. i 17.,

$$18. \quad \frac{v R t (v-2b)}{(v-b)^2} = R t \left\{ 2 \left( \frac{v}{v-b} \right) - \left( \frac{v}{v-b} \right)^2 \right\} = R t \left[ \frac{2}{x} - \frac{1}{x^2} \right],$$

gdzie oznaczyliśmy przez  $x$  wielkość pomocniczą

$$19. \quad x = \frac{v-b}{v} = \sqrt{\frac{b R t}{a}}.$$

Dzieląc przez wartość  $v$ , odpowiadającą najmniejszości, wyraz 18., otrzymamy ciśnienie ( $p$ ), przy którym iloczyn  $pv$  przechodzi przez najmniejszość. Dzieląc więc przez tę wartość  $v$ , t. j. przez

$$20. \quad \frac{b}{1-x},$$

jak wynika z równania 19., wyraz 18., otrzymamy

$$21. \quad (p) = \frac{R t}{b} \cdot \frac{(1-x)(2x-1)}{x^2} = \frac{a}{b^2} (1-x)(2x-1).$$

Zatem ( $p$ ) jest istotnie, według równania van der Waalsa, funkcją temperatury, która przechodzi przez największość, jak domyślaliśmy się tego na zasadzie doświadczeń w art. 94. Największość ta [ $p$ ] przypada na  $x = \frac{3}{4}$ , zatem na temperaturę

$$22. \quad [t] = \frac{9}{16} \frac{a}{b R},$$

i wynosi

$$23. \quad [p] = \frac{1}{8} \frac{a}{b^2}.$$

Wiemy już, że dla wodoru  $a$  ma wartość nadzwyczaj nieznaczną; a zatem temperatura  $[t]$  będzie dla wodoru bardzo niską, zarówno jak i ciśnienie  $[p]$ . Przy zwykłych temperaturach będzie więc  $[p]$  dla wodoru małym i będzie *mała* przy podnoszeniu się temperatury. Wszystkie wnioski, które wyprowadziliśmy w artykule 94., sprawdzają się według równania van der Waalsa.

Wartości stałych w tém równaniu obliczamy z doświadczeń nad rozprężalnością, rozszerzalnością lub ściśliwością danego gazu. Moglibyśmy je wyliczyć z  $[t]$  i  $[p]$ , lecz te elementy nie zostały dotychczas wymierzone dla żadnego gazu z dostateczną ściślnością. Rozmaitemi drogami otrzymuje się oczywiście nieco odmienne wartości stałych; roztrząsając starannie wiarogodność dróg użytych, można wybrać wartości najprawdopodobniejsze. Tak np. znalazł van der Waals dla bezwodnika węglanego na podstawie doświadczeń Regnaulta:

$$24. \quad a = 0,00874 \quad ; \quad b = 0,0023 \quad ;$$

za jednostkę ciśnienia obrano tu atmosferę, za jednostkę objętości — objętość, którą zajmuje uważana masa bezwodnika pod ciśnieniem atmosfery i przy temperaturze  $0^{\circ}$  C. Stosując równanie 6. do stanu  $t = 273$ ,  $p = 1$ ,  $v = 1$ , otrzymujemy

$$25. \quad R = \frac{(1+a)(1-b)}{273} = \frac{1,0065}{273}.$$

Przy pomocy stałych tak obranych otrzymujemy z równania 6. wyniki, zgodne z doświadczeniami Regnaulta nad ściśliwością bezwodnika węglanego aż do 26 atmosfer. Lecz, przy wyższych ciśnieniach, równanie van der Waalsa przestaje stopniowo wyrażać rzeczywistą ściśliwość bezwodnika węglanego. Van der Waals ograniczył sam zakres ważności swego równania do objętości, większych od  $2b$ . Rozważmy tę kwestyę czysto empirycznie. Ściśliwość bezwodnika węglanego aż do 110 atmosfer, o ile ją poznajemy z badań Andrews'a (1869 r.) oraz Rotha (*Wied. Ann.*, XI, 1880.), jest wyrażona przez równanie van der Waalsa o tyle dokładnie, że moglibyśmy przypisać różnice błędem doświadczalnym. Lecz ina-

czej mają się rzeczy z doświadczeniami Andrews'a z 1876 r., które dochodzą do 270 atmosfer, tém bardziej z doświadczeniami Amagata, sięgającymi do 430 atmosfer. Widzimy np., że równanie van der Waals'a wymaga ciśnienia nieskończenie wielkiego dla objętości, równej  $b$ , a dla jeszcze mniejszych — ciśnień ujemnych. Moglibyśmy przeto sądzić, że niepodobna jest zbliżyć się do objętości  $b$ ; tymczasem Amagat w doświadczeniach swoich nad bezwodnikiem węglanym nie tylko osiągnął objętość  $b$ , lecz przekroczył ją znacznie. Amagat nie przytoczył dokładnej wartości jednostki, którą się posługiwał w mierzeniu objętości; lecz można obliczyć (por. Sarrau, *Comptes Rendus*, CI, 1885.), że jednostka ta wynosiła 0,0002869 powyższej naszej jednostki (t. j. objętości uważanej masy gazu pod ciśnieniem atmosfery i przy 0° C.). A za tém stała  $b$ , wyrażona w jednostce Amagata, wyniesie

$$26. \quad 0,0023/0,0002869$$

lub 8,02. Tymczasem na izotermie 35,1° C. dla bezwodnika węglanego Amagat spostrzegał objętość 8,00 pod ciśnieniem 140 metrów rtęci, a nawet objętość 7,00 pod ciśnieniem 320 metrów. Podobnie, na izotermie 50° C. przekroczył objętość  $b$  przy 210 metrach, a przy 320 metrach zeszedł do 7,37 i t. d. i t. d. To téz równanie van der Waals'a już przy objętościach, większych od  $b$ , daje błędne wyniki. Na izotermie bezwodnika dla 100° C. wymaga ono np. 352 metrów przy objętości 11,94, podczas gdy Amagat obserwował 180 metrów; i t. d. Podobne rezultaty otrzymujemy i dla innych gazów. Równanie van der Waals'a wyraża bardzo dokładnie zachowanie się gazów przy niezbyt znacznych ciśnieniach, lecz przy coraz wyższych stosuje się coraz mniej dokładnie i staje się zupełnie błędnem w dziedzinach, dla których posiadamy jeszcze spostrzeżenia, doskonale wiarogodne.

### 97. Inne równania.

Widząc niedostateczność wzoru van der Waals'a, Clausius utworzył (*Wied. Ann.*, IX, 1880) nowe równanie:

$$1. \quad \left(p + \frac{c}{t(v+\beta)^2}\right)(v-\alpha) = Rt,$$

gdzie  $c$ ,  $R$ ,  $\alpha$  i  $\beta$  są stałymi; a za tém, zachowując kształt ogólny

równania van der Waalsa, Clausius wprowadził funkcją temperatury zamiast stałej  $a$  i wogóle wyraz  $a/v^2$  uczynił bardziej złożonym przez wprowadzenie poprawki  $\beta$ . Taką postać wybrał Clausius, stosując się do doświadczeń Andrews'a nad bezwodnikiem węglanym; to też do tych doświadczeń równanie jego przystaje dokładnie. Zgadza się ono jeszcze dosyć dokładnie z doświadczeniami Amagata nad ściślnością tegoż ciała (art. 94.), jak pokazał Sarrau; i podobne równania wyrażają z pewnem przybliżeniem pozostałe doświadczenia Amagata nad ściślnością wodoru, azotu, metanu, etylenu (Sarrau, *Comptes Rendus*, XCIV, 1882.) O ile więc o to tylko nam chodzi, by mieć na pogotowiu jakibądź wzór analityczny, streszczający w sobie szereg doświadczeń (o co, jak zobaczymy, jedynie Clausiusowi chodziło), możemy uznać wzór Clausiusa za stosunkowo udatny. Lecz nie mamy powodu do nadawania mu głębszego znaczenia; jak się o tém, niebawem po pojawieniu się równania, miano przekonać. Próbując zbadać zachowanie się pary eteru i wody (por. art. 103.) w świetle swego równania, Clausius musiał od pierwotnej jego postaci odstąpić i wstawił, zamiast  $c/t$ , jak w równaniu 1., funkcją temperatury  $At^m - Bt$ , jeszcze zawilszą (*Wied. Ann.*, XIV, 1881.). Tę nową funkcją Sarrau wnet zastąpił przez prostszą, mianowicie przez  $K\varepsilon^{-t}$ , gdzie  $K$  i  $\varepsilon$  są stałemi (*Comptes Rendus*, CI, 1885.). Mamy więc trzy kształty równania Clausiusa, lecz żaden z nich nie może wyrazić wszystkich własności *jednego* choćby ciała. [Tak np. wzór Sarrau'a wyraża doskonale ściślność bezwodnika węglanego przy temperaturze 35,1° C. aż do ciśnienia 70 metrów, lecz staje się po za tą granicą zupełnie fałszywym, wymagając np. 156 metrów tam, gdzie Amagat obserwował 320; wyraża ściślność bezwodnika przy temperaturze 100° C. aż do 160 metrów zupełnie dokładnie, lecz wskazuje 262 metry dla objętości, którym, według Amagata, odpowiada 320; i t. d. Obu zaś formom Clausius'owskim równania charakterystycznego, zarówno szczególniejszej 1., jak ogólniejszej, uczynili Korteweg, Warburg i Babo, Thiesen (*Wied. Ann.*; XII, 1881; XVII, 1882 i XXIV, 1885) rozmaite zarzuty, w które nie będziemy wchodzili w tém miejscu.]

Równanie Clausiusa ma blizki związek z wynikami Joule'a i Sir W. Thomsona, przytoczonymi w art. 93. Jeżeli mianowicie w równaniu 11. tego artykułu zastąpimy  $p$  w wyrazie, stanowiącym

poprawkę, przez  $Rt/v$ , otrzymamy

$$2. \quad p = \frac{Rt}{v} - \frac{c}{tv^2}$$

(gdzie  $c$  jest pewną stałą) i takim było właściwie równanie Rankine'a, o którym wzmiankowano w pomienionym artykule. Porównawszy z niem równanie Clausiusa

$$3. \quad p = \frac{Rt}{v-\alpha} - \frac{c}{t(v+\beta)^2},$$

dostrzegamy odrazu zachodzące pomiędzy obu wzorami pokrewieństwo. Ztąd wynika, według art. 93., że z równania Clausiusa wypadnie przybliżona prawdziwość twierdzenia Joule'a i Sir W. Thomsona, według którego skutek cieplny  $c_p \delta t / \delta p$  w zjawisku Sir W. Thomsona jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu temperatury. Czytelnik może przekonać się łatwo, że tak jest w istocie, jeśli, stosownie do 11. w art. 92., obliczy  $t(\partial v / \partial t)_p - v$  z równania Clausiusa. Równanie van der Waalsa nie daje nic podobnego.

Na drogę, otwartą przez van der Waalsa, weszło, prócz Clausiusa i Sarra'u, wielu innych fizyków. Prawie wszyscy zachowali w swych równaniach typ ogólny równania van der Waalsa. Amagat (*Comptes Rendus*, XCIV, 1882.) zastępuje kwadrat objętości w poprawce  $a/v^2$  przez funkcją całkowitą objętości  $m^{to}$  stopnia; Walter (*Wied. Ann.*, XVI, 1883.) zachowuje  $a/v^2$ , lecz zamiast  $(v-b)$  wstawia  $ve^{-\beta/v}$ ; Sutherland (*Phil. Mag.*, XXIV, 1887.) podobnie utrzymuje  $a/v^2$ , natomiast przekształca  $(v-b)$  na zawiłą funkcją temperatury i objętości, którą zresztą tworzy rozmaicie dla rozmaitych gazów; Ramsay i Young (*Phil. Mag.*, XXIII i XXIV, 1887.) przyjmują równanie  $p = ta(v) + b(v)$ , lecz odrzucają wszystkie dotychczasowe próby rozpoznania kształtu funkcji  $a$  i  $b$  (por. art. 96.); Wróblewski stosuje do wodoru równanie Clausiusa z odmianą, którą wprowadził Sarrau, lecz stałą  $\beta$  czyni równą zeru; Tait (*Proc. R. S. Ed.*, 1889.) rozkłada poprawkę  $a/v^2$  na różnicę dwóch wyrazów:

$$4. \quad \frac{A}{(v-b)(v-c)} - \frac{C}{(v-b)(v-a)};$$

i t. d. i t. d. Nie będziemy tu wyczerpywali listy *kilkudziesięciu*



równań charakterystycznych, które, od czasu pierwszego wzoru Rankine'a, uzasadniano, sprawdzano i zalecano. Każde z tych równań zgadza się z tym szeregiem doświadczeń, dla którego je utworzono, lub z którego wyliczono stałe; lecz po za jego granicami, a tém bardziej wobec doświadczeń odmiennego rodzaju, traci zazwyczaj wszelką rację bytu. Zauważyliśmy już zresztą i powtarzamy tu jeszcze, że zgodność pewnego wzoru z szeregiem wyników empirycznych zaleca wzór do użytku praktycznego, jako formułę interpolacyjną, z owemi spostrzeżeniami równoważną; lecz znaczenia *teoretycznego* nadać mu nie może. [Niema takiego szeregu wyników empirycznych, którego nie możnaby wyrazić zadawalniająco przy pomocy rozmaitych, algebraicznie niezgodnych wzorów, byle dostatecznie zawilych i w potrzebną liczbę stałych uposażonych.]

Przy wszystkich tych badaniach szukano kształtu skończonego, pod którym ciśnienie, temperatura i objętość ze sobą się łączą; a zatem przesądzano zapytanie, czy kształt podobny wogóle istnieje. Doświadczenie wskazuje, że ciśnienie pewnej masy gazu jest określone, gdy temperatura jój i objętość są dane: lecz fakt ten mogliśmy wyrazić, przedstawiając  $p$  jako sumę szeregu wyrazów, zależnych od  $v$  i  $t$  i szybko malejących. Jeżeli przypuścimy (co przecież, jak wiemy, nie jest pewne), że, w miarę zmniejszania się ciśnienia, a więc wzrastania objętości jednostki masy, gazy zbliżają się ostatecznie do stanu doskonałego, będziemy musieli nadać szeregowi postać następującą:

$$5. \quad pv = Rt \left\{ 1 + \frac{f_1(t)}{v} + \frac{f_2(t)}{v^2} + \dots \right\},$$

gdzie  $f_1(t)$ ,  $f_2(t)$ , ... są nieznanemi tymczasowo funkcjami temperatury. Pod taką postacią badał Thiesen (*Wied. Ann.*, XXIV, 1885.) równanie charakterystyczne, a godną uwagi jest rzeczą, że istnieją pewne poglądy teoretyczne, które skłaniają (por. rozdz. VIII.) do uważania tego właśnie kształtu za prawdziwy.

### 98. Pary nasycone.

Wiadomo, że ciała ciekłe wydają z siebie w wielu razach pary, lub nawet przechodzą całkowicie w stan pary, jak woda przy 100° C.

pod ciśnieniem atmosfery. W kilku artykułach następnym zajmujemy się teraz stosunkiem, zachodzącym pomiędzy stanami: ciekłym, parowym a gazowym. Tym sposobem zostaniemy doprowadzeni do rozszerzenia rozumowań, rozpoczętych w poprzedzających artykułach.

Przypuśćmy, że w naczyniu o objętości kilkunastu metrów sześciennych mamy zawarty kilogram wody; i że temperatura wynosi  $100^{\circ}$  C. Jednolite ciało lotne wypełnia naczynie, wywierając na każdą jednostkę pola ciśnienie słupa rtęciowego o wysokości kilkudziesięciu milimetrów. Ciało to zachowuje się, na razie, podobnie jak gaz. Jeżeli zmniejszymy objętość (przy temperaturze stałej), ciśnienie wzrośnie przybliżenie według prawa Boyle'a: iloczyn *pv* będzie małał. Dotychczas nie natrafiamy na własności odrębne, które usprawiedliwiałyby nazwę *pary*, jaką nadajemy ciału. Atoli, schodząc do coraz mniejszych objętości, dojdziemy do objętości 1,6496 metra sześciennego, przy której ciśnienie wyniesie 760 milimetrów rtęci; a odtąd nastąpi całkiem nowe zjawisko. Ciśnienie już nie wzrasta przy dalszém zmniejszaniu objętości, lecz pozostaje wciąż równém 760 mm. rtęci; natomiast para przestaje być jednolitą, część jęj skrapla się i wydziela się pod postacią cieczy. Zmniejszając coraz bardziej objętość, lecz utrzymując temperaturę  $100^{\circ}$  C., spostrzegamy, że ilość cieczy coraz bardziej rośnie a ilość pary coraz bardziej maleje; lecz ciśnienie utrzymuje się na wysokości 760 mm., dopóki całkowita masa ciała nie przybierze stanu ciekłego. To ostatnie zjawisko nastąpi, gdy doprowadzimy objętość do 0,001043 metra sześciennego, t. j. do wartości, 1581 razy mniejszej od objętości, przy której zaczęła się niezmiennosc ciśnienia. Przy tęg objętości  $0,001043\text{ m}^3$ . mamy tedy wodę ciekłą, przy  $100^{\circ}$  C., podlegającą ciśnieniu jednęj atmosfery i wypełniającą naczynie całkowicie. Ażeby teraz objętość tęg zmniejszyć, np. do połowy, należałoby zastosować ciśnienie, przynoszące prawdopodobnie znacznie 10000 atmosfer. Tym sposobem, poczynając od bardzo małych ciśnień a kończąc na olbrzymich, przeszliśmy całkowicie izotermę wody przy  $100^{\circ}$  C. Możemy część tylko jęj poznać, zawartą pomiędzy granicami ciśnienia, z których niższa jest kilka tysięcy razy mniejsza, a wyższa — kilka tysięcy razy większa, od ciśnienia, pod którym żyjemy. Lecz ta część jest najciekawsza: poniżej granicy dolnej mamy prawdopodobnie gaz, coraz bliższy do stanu gazu do-

skonałego; powyżej górnej mamy ciecz, coraz bliższą do zupełnej nieściśliwości. Biorąc więc za odcięte — objętości, a ciśnienia za rzędne, narysowalibyśmy izotermę, jak następuje: poczynając od nieskończonych objętości, aż do 1,6496 m<sup>3</sup>. — linia, mało różna od hyperboli:  $pv = c$ ; od objętości 1,6496 m<sup>3</sup>. aż do 0,001043 m<sup>3</sup>. — linia prosta, równoległa do osi  $Ov$ , i odległa od niej o długość, wyobrażającą 1 atmosferę; odtąd wreszcie linia, zbiegająca się prawie z osią  $Op$ , tak małą jest objętość 0,001043 i tak szybko rosną na tej części izotermy ciśnienia, coraz mniejszym objętościom odpowiadające.

Wprowadźmy niektóre nazwy i oznaczenia. Jeśli para znajduje się w tym stanie, w którym zmniejszanie objętości wywołuje skraplanie, nie wywierając wpływu na ciśnienie, będziemy ją nazywali *nasyconą* a ciśnienie najwyższe, którego niepodobna przekroczyć, będziemy nazywali *ciśnieniem nasyceńia*, lub największym ciśnieniem pary nasyconej. Objętość, przy której rozpoczyna się stan nasyceńia (odniesioną do jednostki masy), będziemy nazywali *graniczną objętością pary* i oznaczali przez  $W$ ; objętość, przy której para przechodzi całkowicie w stan cieczy (również do jednostki masy odniesioną), będziemy nazywali *graniczną objętością cieczy* i oznaczali przez  $w$ .

Objętość graniczna  $W$  maleje szybko, gdy temperatura izoterm się podnosi; tak np. dla jednego kilograma wody  $W$  wynosi

$W$ :	12,049	4,1024	1,6496	0,3839	0,1257 m <sup>3</sup> .
przy	50°	75°	100°	150°	200° C.

Objętość graniczna  $w$ , zupełnie przeciwnie, wzrasta powoli, gdy temperatura izoterm się podnosi; wynosi ona np. (wciąż dla jednego kilograma wody)

$w$ :	0,001012	0,001026	0,001043 m <sup>3</sup> .
przy	50°	75°	100° C.

Ciśnienia nasyceńia (które oznaczać będziemy przez  $P$ ) rosną szybko przy podnoszeniu się temperatury. Mamy np. dla wody:

$P$ :	91,98	288,76	760,00	3581,23	11688,96 mm. rtęci
przy	50°	75°	100°	150°	200° C.

Pomimowoli nasuwa się pytanie: czy nie spotka się przy pewnej

temperaturze szereg powoli wzrastających objętości  $w$  z szeregiem szybko malejących  $W$ ? Co nastąpiłoby wówczas, skoro współczesne istnienie cieczy i jej pary nasyconej byłoby oczywiście niemożliwe? Odpowiedzi na te pytania powinniśmy żądać od doświadczenia; lecz izotermy wody powyżej  $230^{\circ}$  C. są zupełnie nieznanne. Widzimy, że pod względem granic temperatur, w których znamy termodynamiczne własności wody, rzeczy inaczej się mają, niż pod względem granic ciśnienia. Najbardziej interesujące izotermy przypadają na temperatury, zbyt dalekie od tych, przy których żyjemy, i od tych również, przy których dotychczas ściśle mierzyć umiemy. Z pod tego czysto ludzkiego, przypadkowego przymusu nauce nie łatwo było się wyłamać. Istnieje przecież ku temu droga. Dla zbadania stanów materii źle obraliśmy przykład, mianowicie wodę. Poznanie izoterm owego wielce rozpowszechnionego w przyrodzie ciała w zwykłych granicach temperatury było wysoce doniosłe dla mnóstwa potrzeb naukowych i praktycznych; lecz musimy zbadać inne ciała, jeśli chcemy zrozumieć stosunek cieczy do par i do gazów. Tak może rozumował *Andrews*, gdy przystępował do badań, które miały doprowadzić do odkrycia stanu krytycznego materii.

### 99. *Linia skraplania.*

*Andrews* nic innego nie uczynił, jak tylko zbadał przebieg izoterm bezwodnika węglanego. Dotychczas mówiliśmy o bezwodniku węglanym jako o gazie i rzeczywiście jest on takim w zwykłych warunkach. Atoli, od czasu, gdy skroplił go *Faraday* (1823 r.), wiadomo, że bezwodnik węglany może istnieć jako ciecz, ma tylko nisko położony punkt wrzenia, a wysokie ciśnienia nasycenia przy zwykłych temperaturach. [Punkt wrzenia jest oczywiście temperaturą, przy której ciśnienie nasycenia wynosi 1 atmosferę. Punkt ten leży dla bezwodnika węglanego przy  $-80^{\circ}$  C., według *Cailleteta*; ciśnienie nasycenia wynosi 52 atmosfery przy  $15^{\circ}$  C., według *Regnaulta*.] *Andrews* (*Phil. Trans. f. 1869.*) zbadał izotermy, odpowiadające temperaturom:  $13,1^{\circ}$ ;  $21,5^{\circ}$ ;  $31,1^{\circ}$ ;  $32,5^{\circ}$ ;  $35,5^{\circ}$ ;  $48,1^{\circ}$  C.; są one przedstawione na fig. 20. Oś rzędnych jest osią ciśnień, wyrażonych w atmosferach. Oś odciętych jest prostą, równoległą do osi objętości, które są wyrażone w tysięcznych częściach jednostki  $m.^3/kg$ .

Izotermy, odpowiadające temperaturom  $13,1^{\circ}$  i  $21,5^{\circ}$  C., nie różnią się zasadniczo od izoterm wody, opisanych w artykule poprzednim. Podobnie jak te izotermy, składają się one: z części przybliżenie hyperbolicznej  $ab$ , gdzie ciało jest całkowicie lotne; z części prostej  $bdf$ , gdzie ciało jest po części lotne, po części ciekłe; wreszcie z części  $fg$ , dążącej asymptotycznie do zejścia się

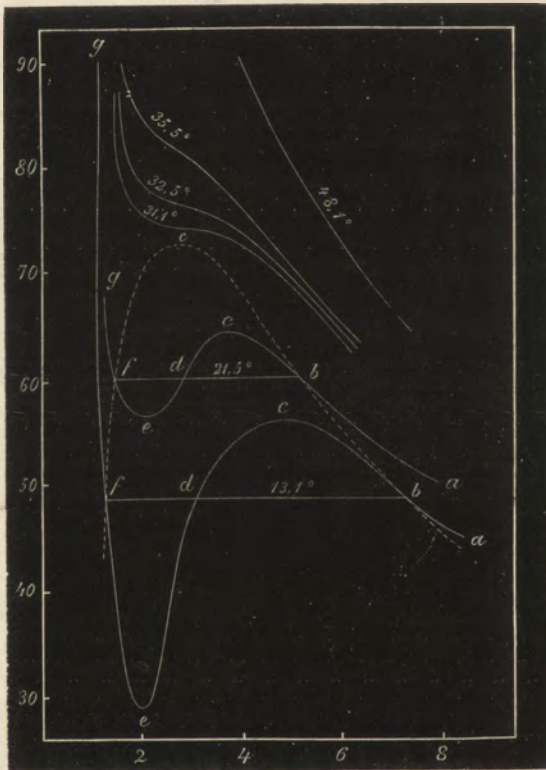


Fig. 20.

z prostą, równoległą do osi ciśnień: tu ciało jest całkowicie ciekłe. Objętości  $w$  i  $W$  są tu już jednak znacznie bliższe spotkania się ze sobą, niż w poprzednich izotermach wody. Uwydatnia to szereg następujących wartości  $w$  i  $W$ , obliczonych dla jednego kilograma bezwodnika węglanego w metrach sześciennych, według doświadczeń Cailleteta i Mathiasa (*Journal de Physique*, V, 1886.):

$w$ :	0,001096	0,001187	0,001332	0,001887 m <sup>3</sup> .
$W$ :	0,010101	0,0072±6	0,004902	0,002871 m <sup>3</sup> .
przy:	0°	10°	20°	30° C.

Porównawszy tablicę niniejszą z temi, które przytoczyliśmy w artykule poprzednim i które dotyczyły wody, spostrzegamy, że dla bezwodnika węglanego w pobliżu 30° C. objętość graniczna  $w$  rośnie znacznie prędzej, i objętość graniczna  $W$  maleje znacznie prędzej, niż dla wody aż do 200° C. Objętość  $W$  jest tutaj nie 1581 razy większą od objętości  $w$ , jak było dla wody przy 100° C., lecz 5,2 razy na izoterme 13,1° C. i 3,7 razy na izoterme 21,5° C. Na za-

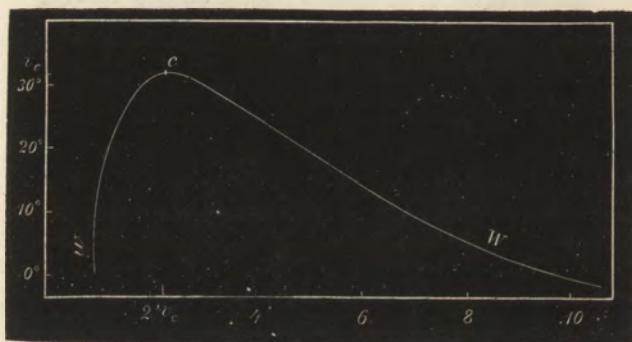


Fig. 21.

łączonym rysunku (fig. 21.) wzięto temperatury za rzędne, zaś objętości  $w$  i  $W$  za odcięte: linia  $wc$  wyobraża zależność przytoczonych powyżej objętości  $w$  od temperatury, linia  $Wc$ —zależność od niej objętości  $W$ . Na rysunku uderza przedewszystkiem okoliczność, że obie te linie zbiegają się w jedną i stanowią tylko dwie gałęzie jednej. A zatem jedno i toż samo prawo wiąże objętość graniczną pary i objętość graniczną cieczy z temperaturą; lecz w naturze prawa tego leży, że każdej temperaturze (nie przekraczającej pewnej granicy, jak zaraz zobaczymy) odpowiadają *dwie* objętości; jedna odpowiada objętości granicznej pary, druga—cieczy. Spotykamy tu spójnię pomiędzy ciekłym a lotnym stanem materii. Mogliśmy domyślać się jej na podstawie izoterm Andrews'a, w których punkty  $ff'$  z jednej, a  $bb'$  z drugiej strony zdają się tworzyć jedną

ciągłą krzywą. Tę krzywą (na fig. 20. kropkowaną) dodał *Maxwell* do izoterm *Andrewsa*, kierując się w pewnej mierze doświadczeniami; będziemy ją nazywali *linią skraplania*. Linia skraplania jest równoważnikiem krzywej, wyobrażonej na fig. 21. na zasadzie doświadczeń *Cailleteta* i *Mathiasa*; albowiem objętości graniczne cieczy i pary muszą zależeć według jednego i tegoż samego prawa od ciśnienia nasycenia, skoro zależą według jednego i tegoż samego prawa od temperatury, a ciśnienie nasycenia jest określoną funkcją temperatury.

Linia skraplania rozdziela obszar diagramatu (fig. 20.) na dwie dziedziny. W dziedzinie, zawartej *pod* linią skraplania ciecz i para mogą istnieć współcześnie; w dziedzinie, rozciągającej się *nad* nią, istnieje bądź ciecz tylko, bądź para. To doniosłe znaczenie linii skraplania jest powodem, że się nią jeszcze bliżej zająć musimy.

Schodząc od izoterm  $21,5^{\circ}$  C. bezwodnika węglanego do coraz niższych temperatur, spostrzegamy, że linia skraplania zagarnia pod siebie coraz znaczniejszy obszar diagramatu. Lewa gałąź linii zdąża coraz bardziej do osi *Op*, prawa zdąża coraz bardziej do równoległości z osią *Ov*. Dziedzina *CP* (tak będziemy nazywali dla skrótowania dziedzinę cieczy i pary, zawartą pod linią skraplania) rozszerza się coraz bardziej. Dla bezwodnika węglanego możemy to udowodnić aż do  $-30^{\circ}$  C. mniej więcej, na zasadzie tak daleko sięgających doświadczeń *Cailleteta* i *Mathiasa*; lecz czyż nie mamy prawa do przypuszczenia, że zachowanie się wody, przy  $100^{\circ}$  C. np., dostarcza obrazu, któryby bezwodnik węglany przedstawił przy temperaturze, jeszcze znacznie niższej leżącej? Jedną i tą samą temperaturą, np.  $50^{\circ}$  C., jest oczywiście wysoką dla bezwodnika węglanego, niską dla wody. [Gdybyśmy wykonali pomiary przy temperaturach, które grają taką rolę względem bezwodnika węglanego, jaką gra temperatura np.  $50^{\circ}$  C. względem wody, znaleźlibyśmy dla objętości granicznej *W* kilograma pary bezwodnika nie tysięczne lub setne części metra sześciennego, jak przy  $30^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ , lub  $10^{\circ}$  C., lecz kilka lub kilkanaście metrów sześciennych. Objętość graniczną *w* kilograma cieczy znaleźlibyśmy zmniejszoną, choć w całkiem innym stosunku; prawie wszystkie ciecze kurczą się przy oziębianiu.] A zatem, istotnie, ciecz jednolita, zarówno jak para jednolita, stają się coraz mniej możliwymi, im temperatura jest niższa. Mogłoby się wydać, że współczesne istnienie cieczy i pary (*CP*),

jako jedynéj możliwéj formy istnienia materyi, jest granicą, do którój dążymy, schodząc ku coraz niższym temperaturom; lecz istnienie stanu stałego materyi [podobnie jak istnienie ciekłego w Termodynamice gazów] ostrzega tutaj o ograniczonéj ważności naszych wniosków, wskazuje, że poznaliśmy pewne strony stanów skupienia materyi, a nie ich istotę. Z rozumowania naszego musimy wyciągnąć tę jeszcze naukę, że własności termodynamiczne różnych ciał przy jedynéj i téj saméj temperaturze są wprawdzie rozmaite; że przecieź istnieją prawdopodobnie temperatury, dla różnych ciał rozmaicie położone na skali, przy których własności owe są podobne. Tym sposobem pozyskujemy pierwszą wiadomość o istnieniu stanów, termodynamicznie podobnych, którą niebawem, idąc za van der Waalsem, podnieść będziemy mogli do poziomu twierdzenia naukowego.

### 100. Stan krytyczny.

Jeżeli, przeciwnie, od temperatury  $21,5^{\circ}$  C. poczynając, posuwać się będziemy w badaniu bezwodnika węglanego ku coraz wyższym temperaturom, uważając bądź linią skraplania na diagramacie Andrewsa, bądź krzywą  $wcW$  na rys. 21., zauważymy tę obu linii właściwość, że ciśnienie nasycenia na jedynéj, temperatura na drugiéj, przechodzą przez największości, które na jedną i téż samą objętość przypadają. Największość ta ciśnienia wynosi dla bezwodnika węglanego około 77 atmosfer; największość temperatury wynosi  $30,92^{\circ}$  C.; odpowiadająca im objętość wynosi  $0,0022$  m<sup>3</sup>. na kilogram. A zatem dziedzina  $CP$  rozciąga się tylko do owéj granicy ciśnienia nasycenia, zwanéj *ciśnieniem krytyczném*; i tylko do owéj granicy temperatury, zwanéj *temperaturą krytyczną*. A zatem objętości graniczne cieczy i pary istnieją tylko aż do ciśnienia krytycznego i aż do temperatury krytycznéj; przy nich zbiegają się ze sobą i, poczynając od nich, już nie istnieją. Owa objętość, na którój  $w$  i  $W$  zbiegają się ze sobą, jest *objętością krytyczną*. Stan ciała, określony przez ciśnienie, temperaturę i objętość krytyczną, nazywamy *stanem krytycznym*. Na rysunkach 20., 21. i 22. odznaczyliśmy go literą  $c$ .

Uważajmy odtąd rys. 22., na którym przedstawiono ogólnikowy kształt linii skraplania  $wcW$  i izotermy  $t_c c t_c$ , odpowiadającéj tem-



peraturze krytycznej  $t_c$ . Na osiach współrzędnych (oś rzędnych jest osią ciśnień; oś odciętych — objętości) niema skali, nie rozważamy bowiem określonego ciała, lecz ciało dowolne, fikcyjne. Możemy na tym rysunku odróżnić cztery dziedziny. 1.) Znaną nam już dziedzinę  $CP$ , zawartą pod linią skraplania; w tej dziedzinie ciało istnieje pod kształtem cieczy i pary współcześnie. 2.) Dziedzinę  $G$ , leżącą całkowicie nad izotermą krytyczną; tu ciało jest gazem, jak widzimy z diagramatu *Andrewsa*, na którym izoterma  $48,1^{\circ}$  C. np. mało się już różni od izotermy gazu doskonałego. W tej części diagramatu znajdują się niewątpliwie — i dosyć wysoko po nad jej dolną granicą — zwykle *gazy* przy zwykłych temperaturach, jak np. te, któremi zajmowaliśmy się w art. 94. 3.) W dzie-

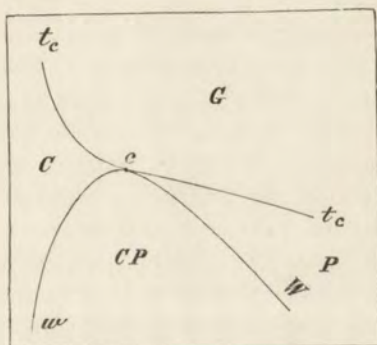


Fig. 22.

dzinie  $P$ , utworzonej przez gałąź objętości  $W$  na linii skraplania i przez część izotermy krytycznej, odpowiadającą objętościom, większym od krytycznej, mieszczą się izotermy pary nienasyconej (t. zw. przegrzanej), którą otrzymujemy z pary nasyconej przez zwiększanie jej objętości. 4.) W dziedzinie  $C$ , utworzonej przez gałąź objętości  $w$  na linii skraplania i przez część izotermy krytycznej, odpowiadającą objętościom, mniejszym od krytycznej, mieszczą się izotermy cieczy, wypełniając całej objętość naczynia; ciecz taką otrzymujemy, po ukończeniu zjawiska skraplania, przy objętościach, równych granicznej objętości cieczy lub mniejszych od niej.

Możemy więc stan ciała określać jako gazowy, parowy lub cieki stosownie do tego, czy izoterma, do której stan ten należy, wcale nie przecina dziedziny  $CP$ , przekracza ją w kierunku male-

jących lub wzrastających objętości. Mówiąc mniej abstrakcyjnie, gaz jest ciałem, w którym nie można wywołać, bez zmiany temperatury i tylko przez zmianę objętości, podziału na dwie części [rozmaicie gęste, zawierające rozmaity ilość energii (por. rozdz. VII.) i wogóle mające różne własności], które nazywamy ciekłą i lotną; ani téż stałości ciśnienia w pewnych granicach objętości, ani wogóle cech procesu skraplania. Para jest ciałem, w którym, bez zmiany temperatury i tylko przez zwiększanie objętości, można wywołać ów proces; ciecz jest ciałem, w którym bez zmiany temperatury i tylko przez zwiększanie objętości, można wywołać proces odwrotny, parowanie.

Wszystkie te określenia są zgodne ze znaczeniem potoczném wyrazów: gaz, para i ciecz i przyjęcie ich jest niewątpliwie pożądane dla ścisłości. Lecz wypada odróżniać, co jest określeniem, a więc rzeczą umowy, co zaś poznaniem faktu. Na diagramacie naszym jedna jest tylko *rzeczywista* granica, t. j. linia skraplania. Przekraczając ją, dostrzegamy zjawiska, całkiem odmienne od tych, które widzieliśmy poprzednio. Natomiast izoterma krytyczna stanowi granicę raczej logiczną, niż rzeczywistą. Tuż pod nią leżące izotermy pary są zupełnie podobne do najbliższych sąsiadujących izoterm gazu; i toż samo stosuje się do izoterm cieczy. W obu razach przejście jest zupełnie ciągłe. Pomiędzy cieczą a gazem niema tak samo jakościowej różnicy, jak pomiędzy gazem a parą.

Wynika ztąd po pierwsze, że parę na ciecz zamienić można we dwa różne sposoby. Można parę ścisnąć, nie podnosząc nigdzie temperatury jęj po nad krytyczną; wówczas mamy wyraźny proces skraplania się: przechodzimy wówczas od punktu, położonego w dziedzinie  $P$ , do punktu, położonego w dziedzinie  $C$ , drogą, przechodzącą przez dziedzinę  $CP$ . Można również ogrzać najprzód parę po nad temperaturę krytyczną, później ją ścisnąć i wreszcie oziębić; t. j. od tegoż samego punktu początkowego w  $P$  przejść do tegoż samego końcowego w  $C$ , po drodze, prowadzącej przez dziedzinę  $G$ , a omijającej zupełnie dziedzinę  $CP$ . Wówczas zamienimy parę na ciecz, nie natrafiając nigdzie na zmianę stanu skupienia, podobną do zwykłego skraplania. Ciekawą tę uwagę uczynił Maxwell (*Theory of Heat*, § 34).

Wynika ztąd powtórnie, że źle stawiamy pytanie, poszukując różnicy pomiędzy ciekłym a gazowym stanem skupienia. W istocie

rzeczy nie istnieje żaden określony stan ciekły, lub gazowy, lecz raczej nieskończony szereg rozmaitych stanów ciekłych i szereg rozmaitych gazowych; a pomiędzy temi szeregami niema jakościowej różnicy, gdyż łączą się one ze sobą bez przeskoku, stanowiąc łańcuch nieprzerwany. Że do pojęć stanu ciekłego a gazowego przywiązujemy zazwyczaj cechy, zupełnie odmienne, wynika ztąd, że porównujemy prawie zawsze bardzo odległe ogniwa tego łańcucha. Stany skupienia należy podzielić raczej na dwie dziedziny, ostrą granicą, a mianowicie linią skraplania, oddzielone od siebie. W jednej dziedzinie ciało może istnieć w którymkolwiek z niezliczonych stanów ciekłych czy gazowych, lecz w całej masie swojej przedstawia go *jednolicie*. W drugiej, która kończy się stanem krytycznym, *dwa różne*, niekiedy odległe od siebie stany istnieją wspólnie, w obecności wzajemnej.

[Nie wdajemy się w opis zjawisk, jakie przedstawia stan krytyczny materji; albowiem rozważamy go tutaj z punktu widzenia teoretycznego. Sądzono dawniej, że punkt krytyczny odznacza się znikaniem menisku, czyli powierzchni, oddzielającej ciecz od pary; co tłumaczono równością objętości granicznych cieczy i pary, zatem równością ich gęstości, oraz znikaniem własności kapilarnych cieczy przy punkcie krytycznym. Według nowszych badań, które wykonali Cailletet i Colardeau (*Journal de Physique*, 1889.), punkt, przy którym znika menisk, nie zgadza się dokładnie z punktem, w którym objętości graniczne cieczy i pary stają się równe sobie. Jeśli tak jest istotnie, nie można wyznaczać położenia punktu krytycznego przez prostą obserwacyą punktu, w którym menisk istnieje przestaje; i oznaczenia punktu krytycznego, jakie wogóle posiadamy, byłyby, prawie wszystkie, nieco z tego powodu niedokładne. Lecz okoliczności te nie wpływają na naszą teorią, w której punkt krytyczny określamy, jak zawsze, przez równość objętości granicznych  $w$  i  $W$ ; niewątpliwą zaś drogą wyznaczania jego położenia jest zbadanie zależności  $w$  i  $W$  od temperatury i ciśnienia.]

### 101. Hypoteza J. Thomsona.

Czy istotnie linia skraplania stanowi tak ostrą granicę, iż izotermy, przekraczając ją, zmieniają kształt swój raptownie? Czy równanie charakterystyczne do dziedziny  $CP$  już się nie stosuje? To

pewna, że ani jedno z pomiędzy równań, które rozważaliśmy w artykułach 95., 96. i 97., ani żadne, podobne do nich równanie, nie da nam, pomiędzy dwiema granicami objętości, stałego ciśnienia. Lecz James Thomson powziął myśl (*Proc. Roy. Soc.*, XIX, 1871), iż różnica w przebiegu izoterm w dziedzinie *CP* i po za nią jest tylko pozorna. Zasadzając się na okoliczności, że w izotermach 35,5<sup>0</sup>, 32,5<sup>0</sup> i 31,1<sup>0</sup> C. diagramatu Andrews'a zaczyna już być widoczne pewne przegięcie, Thomson przypuścił, że izotermy pod temperaturą krytyczną taki mają przebieg istotny, jaki linie *fedcb* w izotermach 21,5<sup>0</sup> i 13,1<sup>0</sup> C. wyobrażają przybliżenie (fig. 20.). Wzdłuż podobnej izotermy odbywałoby się przejście ze stanu ciekłego w gazowy w sposób zupełnie ciągły i pod temperaturą krytyczną, tak iż całkowita masa ciała pozostawałaby przytém wszędzie jednolitą; lecz urzeczywistnieniu tego zjawiska stoi na przeszkodzie okoliczność, iż stany, zawarte pomiędzy punktami *e* i *c* na domniemanej części izotermy, są nietrwale. Istotnie, na części *ec* izotermy pochodna  $\partial p/\partial v$  byłaby dodatnia; według art. 64. wnosimy ztąd, że stany, leżące w tej części izotermy, są nietrwale i nie mogą być urzeczywistnione.

Inaczej mają się rzeczy z częściami *fe* i *bc* izotermy. Jeśli hipoteza Thomsona jest prawdziwa, powinniśmy móżd powiększyć objętość cieczy po za objętość jęj graniczną *w*, mianowicie aż do objętości, odpowiadającej punktowi *e*, bez zerwania ciągłości cieczy, bez rozdziału na ciecz i parę. Podobnie powinniśmy móżd zmniejszyć objętość pary pod wartość jęj objętości granicznej *W*, mianowicie aż do granicy, która odpowiada punktowi *c*, a para nie powinna jeszcze skraplać się przytém. Thomson przypomina, że podobne zjawiska spostrzegano już nieraz, uważając je za wyjątki z pod zwykłych praw skraplania się i parowania. Wiadomo, że mogą istnieć „ciecze przegrzane“ i „pary przesycone“. Według doświadczeń Donny'ego (*Ann. Chim. Phys.*, XVI, 1844) i Dufoura (*Arch. de Gen.*, XII, 1861) ciecze mogą istnieć pod ciśnieniami, znacznie niższymi, niż ciśnienie nasycenia, odpowiadające danęj temperaturze; według doświadczeń Wüllnera i Grotriana (*Wied. Ann.*, XI, 1880) pary mogą istnieć przy ciśnieniach, większych niż ciśnienie nasycenia, odpowiadające danęj temperaturze (nawet w obecności cieczy, w którą przechodzą). Stany więc, zawarte w częściach *fe* i *bc* izotermy, nie są niemożliwe. Dla czego

jednak ciecz, gdy osiągnęła stan  $f$  (lub para, gdy osiągnęła stan  $b$ ), zdaje się mieć dwie drogi do wyboru: 1.) drogę  $fdb$  zwykłego parowania (lub  $bdf$  zwykłego skraplania się); 2.) drogę  $fedcb$  (lub  $bcdef$ ), na której pozostaje jednolitą; dla czego zazwyczaj obiera pierwszą, a po drugiej idzie tylko przy zachowaniu szczególnych środków ostrożności; dla czego rozszerzanie się aż do  $e$ , następnie nagle, do wybuchu podobne przejście do stanu  $c$  nie jest normalnym przebiegiem zjawiska parowania, — tego wszystkiego nie tłumaczy hipoteza Thomsona. W rozdziale następnym rozważymy to zagadnienie z nowego punktu widzenia. Dodamy tu tylko, że istnienie ściśle stałego „ciśnienia nasycenia“ pomiędzy pewnymi ostremi granicami objętości, jest prawdopodobnie idealnym tylko przebiegiem zjawiska, który wikłają w rzeczywistości zjawiska drugorzędne.

Według Aitkена, ciśnienia, pod którymi może istnieć para, są znacznie większe, niż przypuszczał J. Thomson; zaś ciśnienia, pod którymi może istnieć ciecz, są znacznie mniejsze. Tait, na tej zasadzie, zarówno jak na zasadzie własnych i Berthelota doświadczeń, wykazujących, że ciecz może wytrzymywać, bez zerwania ciągłości, *ciągnięcie*, t. j. *ciśnienie ujemne* [co również okazują doświadczenia Helmholtza (*Wied. Ann.*, XXXIV, 1888)], wnosi, że izotermy mają w dziedzinie  $CP$  inny przebieg, niż przypuszczał J. Thomson; że gałąź  $gf$  sięga aż pod oś  $Ov$ , mianowicie zbliża się asymptotycznie do pewnej prostej, równoległej do osi ciśnień; i że gałąź  $ab$  do takiej samej prostej, być może, że do tej samej, podobnie się zbliża. Zatem  $gf$  sięgałaby aż do nieskończonych ujemnych,  $ab$  aż do nieskończonych dodatnich wartości ciśnienia (*Proc. R. S. of Edinb.*, XIII, 1884/5). Pogląd ten ma niejedno za sobą; a choćbyśmy go nie uznali za udowodniony, widzimy przecież, że i hipotezę J. Thomsona należy uważać za tymczasową tylko, i wymagającą potwierdzenia.

### 102. Teorya stanu krytycznego według van der Waalsa.

Zobaczmy, jak w dziedzinie  $CP$  powinny przebiegać izotermy jeżeli wzór van der Waalsa (6, art. 96.) jest ich prawem ogólnym.

Jeżeli, przy danej temperaturze, chcemy znaleźć objętości, które

dla rozmaitych ciśnień wypadają z wzoru *van der Waals*a, powinniśmy rozwiązać równanie względem  $v$ , a zatem przedewszystkiem rozwinąć względem potęg  $v$ . Otrzymujemy w ten sposób

$$1. \quad v^3 - v^2 \left( b + \frac{Rt}{p} \right) + v \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0,$$

równanie trzeciego stopnia względem  $v$ . Wiadomo, że każde równanie algebraiczne całkowite ma tyle pierwiastków, jakiego jest stopnia; i że pierwiastków urojonych bądź wcale nie posiada, bądź też posiada ich liczbę parzystą. Ztąd wynika, że równanie trzeciego stopnia ma bądź jeden rzeczywisty pierwiastek, bądź wszystkie trzy rzeczywiste. [Nadto z równania 1., w którym są same *zmiany znaku*, wnosimy bezpośrednio, że każdy z tych pierwiastków musi być dodatni; ujemna wartość dla  $v$  nie może uczynić lewej strony zerem.] A zatem, przy danej temperaturze i daném ciśnieniu, równanie *van der Waals*a wskazuje bądź jedną objętość, bądź trzy; zależy to od temperatury i ciśnienia. Widzimy, że domysł *J. Thomson*a uzyskuje tutaj zupełne potwierdzenie. Na izotermach takich, jak izoterma  $13,1^{\circ}$  C. dla bezwodnika węglanego (fig. 20.), mamy, dla każdego ciśnienia, większego niż ciśnienie w punkcie  $c$ , jedną, określoną objętość; podobnie jedną, określoną objętość mamy dla każdego ciśnienia, mniejszego niż ciśnienie w punkcie  $e$ ; lecz pomiędzy temi granicami mamy dla każdego ciśnienia *trzy* objętości, mianowicie odcięte punktów, w których prosta, poprowadzona na wysokości tego ciśnienia, przecina gałęzie  $fe$ ,  $ec$  i  $cb$  izotermy. Dla ciśnienia nasycenia np. mamy objętości, odpowiadające: punktowi  $f$  (t. j.  $w$ ), punktowi  $b$  (t. j.  $W$ ) i punktowi  $d$ . Istotnie, domniemane części izoterm  $fedcb$  zostały podane na rysunku naszym pod kształtem, jakiego wymagałoby równanie *van der Waals*a.

Stan krytyczny tém się odznacza, jak wiemy, że objętości graniczne cieczy i pary są w nim równe; a że pomiędzy temi dwiema objętościami zawarta jest trzecia, wypadająca z równania *van der Waals*a, przeto wszystkie trzy pierwiastki równania *van der Waals*a są równe pomiędzy sobą dla stanu krytycznego. Innemi słowy, objętość krytyczna jest pierwiastkiem trójrotnym równania 1. Ztąd korzysta *van der Waals*, ażeby znaleźć „równania krytyczne“, czyli związki, zachodzące pomiędzy temperaturą, ciśnieniem i objętością w stanie krytycznym a stałemi  $a$ ,  $b$ ,  $R$ . Wia-

domo, że następujące warunki wystarczają, i są konieczne, ażeby równanie algebraiczne całkowite  $f(x) = 0$  miało pierwiastek  $n$ -krotny, równy  $a$ :

$$2. \quad f(a) = 0 \quad ; \quad f'(a) = 0 \quad ; \quad f''(a) = 0 \quad ; \quad \dots \quad ; \quad f^{n-1}(a) = 0,$$

gdzie  $f'(x)$ ,  $f''(x)$ ,  $\dots$ ,  $f^{n-1}(x)$  oznaczają kolejne pochodne funkcji  $f(x)$ , aż do  $(n-1)$ -éj. Twierdzenie to udowodnić można łatwo na podstawie wzoru Taylora. Kładąc więc, dla krótkości,

$$3. \quad b + \frac{Rt_c}{p_c} = \alpha; \quad \frac{a}{p_c} = \beta; \quad \frac{ab}{p_c} = \gamma,$$

mamy, dla stanu krytycznego,

$$4. \quad v_c^3 - \alpha v_c^2 + \beta v_c - \gamma = 0$$

$$5. \quad 3v_c^2 - 2\alpha v_c + \beta = 0$$

$$6. \quad 3v_c - \alpha = 0;$$

$t_c$ ,  $p_c$ ,  $v_c$  oznaczają temperaturę, ciśnienie i objętość krytyczną.

Wprowadzając 6. do 5., znajdujemy

$$7. \quad \beta = 3v_c^2;$$

a wprowadzając 6. i 7. do 4.,

$$8. \quad \gamma = v_c^3.$$

Ztąd:

$$9. \quad b = \frac{\gamma}{\beta} = \frac{1}{3}v_c; \quad \gamma = 27b^3; \quad \alpha = 9b;$$

a zatem

$$10. \quad v_c = 3b$$

$$11. \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$12. \quad t_c = \frac{a}{27} \frac{a}{bR}.$$

Przy pomocy wartości stałych, podanych w art. 96., znajdujemy ztąd dla bezwodnika węglanego:

$$13. \quad t_c = \frac{8 \times 0,00874 \times 273}{27 \times 0,0023 \times 1,0065} = 305,4; \text{ czyli } 32,4^{\circ} \text{ C.}$$

$$14. \quad p_c = 61 \text{ atm.}$$

$$15. \quad v_c = 0,0069.$$

W art. 100. przytoczyliśmy, iż, według doświadczeń Andrews'a,  $t_c$  wynosi  $30,92^{\circ}$  C.,  $p_c$  wynosi około 77 atmosfer dla bezwodnika węglanego; zaś  $v_c$  wynosi, według tego, co wynika z doświadczeń Cailleteta i Mathiasa,  $0,0022$  m<sup>3</sup>. na kilogram. Obecnie znaleźliśmy, jako rezultat rachunku, że  $t_c$  wynosi  $32,4^{\circ}$  C.;  $p_c$  wynosi 61 atmosferę; że wszelka masa bezwodnika zajmuje w stanie krytycznym  $0,0069$  téj objętości, jaką wypełnia przy  $0^{\circ}$  C. pod ciśnieniem atmosfery; a że kilogram beżwodnika wypełnia w tych ostatnich warunkach  $0,5089$  m<sup>3</sup>, przeto  $v_c$  wynosi, według rachunku,  $0,0035$  m<sup>3</sup>. na kilogram. [W tego rodzaju rachunkach nie należy kłaść zbyt dużego nacisku ani na zupełną zgodność liczbową ani do niezupełnej nie należy przywiązywać znacznej wagi; istotną zdobyczą w obliczeniach podobnych jest raczej wskazanie metody rachunku. Tu np. stałe  $a$  i  $b$  są znane ze ściśliwości bezwodnika tylko w sposób przybliżony. Godną uwagi jest rzeczą, że w pracy swéj van der Waals popełnił pewien (niezbyt znaczny) błąd, i tylko dzięki temu błędowi obliczył temperaturę krytyczną bezwodnika węglanego na  $32,4^{\circ}$  C. (według van der Waalsa  $32,5^{\circ}$  C.); powinien on być otrzymać  $34,5^{\circ}$  C. Istotnie, z doświadczeń Regnaulta nad ściśliwością bezwodnika węglanego van der Waals znajduje:  $a = 0,0115$  oraz  $b = 0,0030$  (*Continuität* w tłum. niem., p. 74); gdzie jednak za jednostkę ciśnienia przyjęto metr rtęci, za jednostkę objętości — objętość uważanej masy bezwodnika przy  $0^{\circ}$  C. pod ciśnieniem 1 metra rtęci. Przechodząc do jednostek Andrews'a, atmosfery i objętości przy  $0^{\circ}$  C. i 1 atmosferze, jak w art. 96., van der Waals (*Continuität*, p. 80) mnoży powyższe wartości  $a$  i  $b$  przez  $0,76$ ; co jest błędne. Albowiem  $a$  ma wymiary iloczynu  $pv^2$ ,  $b$  — wymiary  $v$ ; jednostka ciśnienia Regnaulta jest większa od jednostki ciśnienia Andrews'a w stosunku  $1 : 0,76$ , ale jednostka objętości Regnaulta nie jest mniejsza od jednostki objętości Andrews'a w stosunku  $0,76 : 1$ , lecz w nieco odmiennym, ponieważ prawo Boyle'a nie jest ściste. Z samego równania van der Waalsa wynika, że, przy zmianie jednostek, nie  $a$  i  $b$ , lecz  $a$  i  $bR$  zmienić się muszą w jednakowej mierze. Dla tego wartości (art. 96.)  $0,00874$  dla  $a$  i  $0,0023$  dla  $b$  nie wynikają z doświadczeń Regnaulta; choć oczywiście są uprawnione, skoro dobrze odpowiadają rozleglejszym doświadczeniom Andrews'a. Wprowadzając  $a = 0,0115$ ,



$b = 0,0030$  i  $R = 1,00846/273$  do wzoru na  $t_c$ , byłby van der Waals otrzymał  $34,5^{\circ} \text{C.}$ ]

Stosując tę samą metodę, jaką wskazał po raz pierwszy van der Waals, do równania charakterystycznego Clausiusa (art. 97.), Sarrau wyliczył temperatury krytyczne i ciśnienia krytyczne dla wodoru, tlenu, azotu, metanu, etylenu i bezwodnika węglanego (*Comptes Rendus*, XCIV, 1882); a chociaż zgodność otrzymanych przezeń wyników z rezultatami doświadczeń nie zawsze jest zupełna, nie możemy wątpić, że okoliczność ta wypływa li tylko z niepewności kształtu równania charakterystycznego, z trudności wyliczenia w niem stałych, z niezupełnej wreszcie ścisłości pomiarów. Że istnieje związek pomiędzy elementami stanu krytycznego a stałymi równania charakterystycznego; że więc *prawdziwe* równanie charakterystyczne rozciąga się zarówno do ciekłego, jak do gazowego stanu materyi; — tego nauczył nas van der Waals i to jest trwałą naszą zdobyczą.

### 103. Obliczenie teoretyczne ciśnienia nasycenia.

Mamy już teraz prawo do przypuszczania, że dziedzina *CP* ulega całkowicie, podobnie jak pozostałe, równaniu charakterystycznemu i naturalną jest rzeczą, że poszukujemy drogi, na której i ciśnienia nasycenia, a zarazem objętości graniczne cieczy i pary, w ich zależności od temperatury, zagarnęlibyśmy pod władzę owego równania. Zapytujemy: jeśli dana jest pewna izoterma teoretyczna *gfedeba* (fig. 20.), jak poprowadzić prostą *fdb*? Nie wiemy dotychczas (art. 101.), jaką istotną cechą odznacza się normalny przebieg skraplania się pary nasyconej; czém różni się od sąsiednich objętość, przy której ciągłość cieczy zostaje zerwana, lub przy której jednolitość pary przestaje być możliwą. Maxwell, a za nim Clausius i Planck (*Nature*, 1875; *Wied. Ann.*, IX, 1880; XIII, XIV, 1881), omijając to pytanie, znaleźli sposób wyliczenia teoretycznego ciśnień nasycenia danej pary przy rozmaitych temperaturach, oparty na następującem rozumowaniu. Ażeby przejść z punktu *f* na diagramie do punktu *b*, dwie mamy drogi: krzywą *fedcb* i prostą *fdb*; obie w gruncie rzeczy idealne, lecz *możliwe*. Odpowiadające im zjawiska nie są bardziej odległe od rzeczywistości, niż np. zjawiska

adiabaticzne; a są określone w zupełności przez pewne warunki analityczne. Wystawmy sobie przeto pewną masę jakiegobądź ciała, np. kilogram bezwodnika węglanego, który obieramy za ciało czynne w maszynie termodynamicznej, wprost działającej i odwracalnej; łącząc go ze źródłem maszyny, prowadzimy kilogram bezwodnika z  $f$  do  $b$  po linii prostej, następnie łączymy go z chłodnicą i powracamy z  $b$  do  $f$  po linii krzywej. Że jednak obadwa te przejścia są zjawiskami *izotermicznymi* i odbywają się przy *téj saméj* temperaturze, przeto chłodnica i źródło naszej maszyny mają oczywiście temperatury jednakowe; a tém samym wydajność maszyny jest żadna. Cała praca, wydana przez kilogram przy przejściu po prostej, musi mu zostać zwróconą przy powrocie po krzywej. Patrząc na diagramat, widzimy, że praca, wykonana przez ciało przy przejściu po prostej, jest jednocześnie mniejsza o pole  $dcb$ , i większa o pole  $fed$ , od pracy, wykonanej na cieple przy przejściu po krzywej; zkąd wnosimy, że, dla równości obu tych prac, równość obu tych pól jest konieczna i dostateczna. A zatém, jeśli przejścia po linii prostej i po krzywej części izotermy są możliwe, tedy druga zasada Termodynamiki wymaga, ażeby pola, pod prostą i nad prostą leżące, a zawarte pomiędzy nią i krzywą, były równe sobie. [Powyższemu dowodzeniu łatwo nadajemy kształt analityczny. Mamy równanie  $f dQ/t = 0$ , które, dla naszego izotermicznego zjawiska kołowego, sprowadza się do  $f dQ = 0$  i odrazu do pożądanego wyniku prowadzi. Lecz w tym dowodzie tkwi oczywiście ukryty łańcuch rozumowań, który tu znacznie skrócić możemy.] Równość tych pól jest warunkiem, który wyznacza położenie linii prostej względem każdej izotermy. [Por. art. 112.]

Ażeby równość pól wyrazić analitycznie, oznaczamy, jak dotychczas, objętości graniczne cieczy i pary przy temperaturze  $t$  przez  $w$  i  $W$ , ciśnienie nasycenia przez  $P$ . Pole, zawarte pomiędzy osią objętości, rzędnymi punktów  $f$  i  $b$  a prostą  $fb$ , wynosi  $\int_{w}^W P dv$ ; pole, zawarte pomiędzy tąż osią i temiż rzędnymi a krzywą  $fedcb$ , wynosi  $\int_{w}^W p dv$ , gdzie  $p$  jest ciśnieniem, określonym przez równanie charakterystyczne, jako równanie linii izotermicznej. Zasadzając się przeto na równaniu van der Waals'a, i zważywszy, że  $P$  nie zależy od objętości, mamy

$$1. \quad P(W-w) = Rt \log \left( \frac{W-b}{w-b} \right) + a \left( \frac{1}{W} - \frac{1}{w} \right).$$

Mamy jeszcze, skoro punkty  $f$  i  $b$  leżą na izoterme,

$$2. \quad P = \frac{Rt}{w-b} - \frac{a}{w^2};$$

$$3. \quad P = \frac{Rt}{W-b} - \frac{a}{W^2}.$$

Rugując z ostatnich dwóch równań najprzód  $P$ , dalej  $Rt$ , otrzymamy

$$4. \quad Rt = \frac{a(w+W)(w-b)(W-b)}{w^2 W^2};$$

$$5. \quad P = \frac{a}{w^2 W^2} [(w-b)(W-b) - b^2];$$

i wreszcie, podstawiając 4. i 5. do 1.,

$$6. \quad \frac{[w(W-b) + W(w-b)](W-w)}{(w-b)(W-b)(W+w)} = \log \left( \frac{W-b}{w-b} \right).$$

Za pomocą trzech równań 1., 2., 3. lub 4., 5., 6. związek pomiędzy czterema zmiennymi  $w$ ,  $W$ ,  $P$ ,  $t$  tak jest określony, iż, gdy jedna z nich jest dana, pozostałe są wyznaczone. Algebraicznie jednak nie możemy wyrazić tu trzech zmiennych przez czwartą, ponieważ do równania 1. lub 6. wchodzi funkcyja przestępna. Musimy więc poprzestać na rachunku liczbowym wartości, które  $w$ ,  $W$  i  $P$  przybierają dla różnych temperatur, prowadząc go np. w sposób następujący. Zamiast  $t$ , która jest istotną zmienną niezależną, obieramy za nią np.  $w$ ; dla danej wartości  $w$  obliczamy z 6. wartość  $W$ ; mając  $w$  i  $W$ , znajdujemy z 4.  $t$  a z 5.  $P$ . Tym sposobem możemy utworzyć tablicę złączonych ze sobą wartości  $t$  i  $P$ . Można ułatwić jeszcze rachubę przez wprowadzenie nowej zmiennój, przez którą wyraża się wszystkie cztery dotychczasowe. Równanie van der Waalsa obraliśmy tu tylko dla przykładu; podobne postępowanie można stosować, rzecz prosta, do każdego równania charakterystycznego. Stosując je do równania Clausiusa (pod jego kształtem pierwotnym), Planck wyliczył ciśnienia nasycenia bezwodnika węglanego, oraz objętości graniczne cieczy jego i pary, poczynając od zera skali bezwzględnej ( $-273^{\circ}$  C.) aż do temperatury krytycz-

nój (dla której znalazł 31, 0° C.). Ciśnienia nasycenia, tak obliczone, zgadzają się dokładnie z wynikami spostrzeżeń Andrews'a; zgodność z danymi Cailleteta (*Arch. de Gen.*, LXVI, 1878), dotyczącymi niskich temperatur, jest mniej zadawalniająca. Szereg wyliczonych przez Plancka objętości granicznych cieczy i pary bezwodnika węglanego zgadza się z krzywą, którą zbudowaliśmy według doświadczeń Cailleteta i Mathiasa w art. 99.; objętość krytyczna wypada np. równa 0,00227 m<sup>3</sup>. na kilogram. Podobne rachunki prowadził później dla bezwodnika węglanego Sarrau, a Clausius wykonał je bardzo wyczerpująco dla eteru i wody, zasadzając się na drugim, ogólniejszym kształcie swego równania (art. 97.). Ciśnienia nasycenia, wyliczone przez Clausiusa, są prawie identyczne z temi, które dla eteru i wody dostrzegali Regnault i Zajonczewski; a zakres tych dostrzeżeń jest znaczny: rozciąga się od -20° C. do +190° C. dla eteru, od 0° C. do 220° C. dla wody. Tym sposobem słynne zagadnienie o związku pomiędzy ciśnieniem nasycenia a temperaturą, który tylu badaczy usiłowało wyrazić za pomocą najróżniejszych wzorów empirycznych, zostało sprowadzone do rzędu zadań, rozwiązywanych przez równanie charakterystyczne.

#### 104. *Elementy specyficzne i charakterystyczne.*

Do mierzenia temperatury używamy skali bezwzględnej, nie mającej nic wspólnego z odrębnymi właściwościami poszczególnych ciał. Dla tego też jedna i ta sama temperatura ma, dla rozmaitych ciał, znaczenie zupełnie odmienne; przeciwnie, przy różnych temperaturach, własności ciał rozmaitych okazują niekiedy podobieństwo. Kilkakrotnie podnieśliśmy przykłady podobne w ciągu powyższych rozumowań. Nasuwa się teraz pytanie: czy nie moglibyśmy, *obok i oprócz* skali temperatur powszechniej, bezwzględnej, utworzyć nieskończonej liczby skal specjalnych, mianowicie obrać dla każdego ciała skalę osobną, do jego natury tak zastosowaną, ażeby podobne własności ciał przypadały na temperatury, zajmujące na tych różnych skalach miejsce *jednakowe*? Skalę taką nazwalibyśmy *charakterystyczną skalą* ciała; temperaturę, obraną na nią za jedność, nazwalibyśmy *temperaturą charakterystyczną*.

Możemy postawić zagadnienie szerszej. Przy mierzeniu ciśnień

i objętości posługujemy się atmosferami, dynami, metrami sześciennymi/kilogramami, centymetrami sześciennymi/gramami lub podobnymi jednostkami. Są to jednostki, równie powszechne, jak stopnie bezwzględnej skali temperatur, lecz równie obce przedmiotowi, do którego je stosujemy. Są to wszak ziemskie, ludzkie, dla Termodynamiki w gruncie rzeczy przypadkowe jednostki. Wystawmy sobie, że umielibyśmy zastosować do natury każdego ciała jednostki, którymi się posługujemy; mielibyśmy dla wszystkich ciał też same izotermy, też samą linię skraplania, ten sam diagramat termodynamiczny; *jedno* mielibyśmy do badania ciała przyrody!

Zanim przystąpimy do zbadania tego zagadnienia, utwórzmy określenia dla ważniejszych pojęć, którymi się w niém posługiwać będziemy. Pewne wartości parametrów  $p$ ,  $v$ ,  $t$ , odpowiadające określonym punktom diagramatu termodynamicznego, będziemy nazywali krótko *elementami*. Będziemy więc mówili np. o elementach krytycznych, o elementach najmniejszości  $pv$ , o elementach dowolnie obranego miejsca diagramatu, np. o elementach jakiegobądź stanu w doświadczeniach *A m a g a t a*. Elementy, które obieramy za jednostki w układzie miar, zastosowanym do natury ciała, nazwiemy *charakterystycznymi* elementami; elementami zaś właściwymi, lub *specyficznymi* nazwiemy stosunki jakichbądź elementów do obranych charakterystycznych elementów. Temperaturą specyficzną np. nazywamy więc stosunek jakiegobądź temperatury zwykłej do temperatury, obranej za charakterystyczną; przyczém temperatury liczymy od  $-273^{\circ}$  C. oczywiście. Elementy specyficzne mają zawsze wymiary czystych liczb i przedstawiają właśnie wartości parametrów termodynamicznych, odniesionych do nowych jednostek, które mamy obrać dla każdego ciała osobno, stosownie do jego odrębnych własności.

### 105. *Twierdzenie van der Waalsa.*

Lecz jakże obrać mamy elementy charakterystyczne dla danego ciała? Równanie van der Waalsa, które tylokrotnie dobrym nam było przewodnikiem, wskazało van der Waalsowi drogę i w tém zagadnieniu. Określiliśmy elementy krytyczne  $p_c$ ,  $v_c$ ,  $t_c$  przez stałe  $a$ ,  $b$ ,  $R$  za pomocą „równań krytycznych“ 10., 11. i 12. w art. 102.; możemy więc, odwrotnie, wyrazić stałe  $a$ ,  $b$ ,  $R$  przez

elementy krytyczne w sposób następujący :

$$1. \quad b = \frac{1}{3} v_c \quad ; \quad a = 3 p_c v_c^2 \quad ; \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_c v_c}{t_c} .$$

Podstawmy te wartości do równań 4., 5. i 6. w art. 103., kładąc

$$2. \quad \frac{w}{v_c} = \gamma \quad ; \quad \frac{W}{v_c} = \Gamma \quad ; \quad \frac{P}{p_c} = \Pi \quad ; \quad \frac{t}{t_c} = \tau .$$

Otrzymamy

$$3. \quad 8\tau = \frac{1}{\gamma^2 \Gamma^2} (\gamma + \Gamma) (3\gamma - 1) (3\Gamma - 1) \quad ;$$

$$4. \quad 3\Pi = \frac{1}{\gamma^2 \Gamma^2} [(3\gamma - 1) (3\Gamma - 1) - 1] \quad ;$$

$$5. \quad \frac{1}{3} \log \left( \frac{3\Gamma - 1}{3\gamma - 1} \right) = \frac{(\Gamma - \gamma)[\gamma(3\Gamma - 1) + \Gamma(3\gamma - 1)]}{(\Gamma + \gamma)(3\gamma - 1)(3\Gamma - 1)} .$$

Spostrzegamy, że równania 3., 4. i 5. nie zawierają już nic zależnego od natury ciała. Wystawmy sobie zatem, że rozwiązaliśmy je, jak powiedziano w art. 103.; otrzymalibyśmy wówczas

$$6. \quad \gamma = f(\tau) \quad ; \quad \Gamma = F(\tau) \quad ; \quad \Pi = \Phi(\tau),$$

gdzie  $f$ ,  $F$  i  $\Phi$  oznaczają funkcje, *wspólne wszystkim ciałom*, nie zawierające nic zależnego od natury ciała. Na zasadzie równania van der Waalsa pozyskujemy zatem następujące twierdzenie: jeśli obieramy elementy krytyczne za charakterystyczne, otrzymujemy jednakową dla wszystkich ciał zależność pomiędzy temperaturą specyficzną a ciśnieniem nasycenia specyficzném, pomiędzy temperaturą specyficzną a specyficznymi objętościami granicznymi cieczy i pary. Mogłoby się wydawać, że nie powinniśmy przywiązywać wagi do tego twierdzenia, skoro, jak wiemy, równanie van der Waalsa nie jest ściśle. Lecz jest rzeczą widoczną, — i zwracamy na to uwagę czytelnika — , że równania 6. są ogólniejsze od 3., 4., 5., z których je otrzymaliśmy. Równanie van der Waalsa może być tylko jednym z tych, które do twierdzenia naszego prowadzą: równanie może być przybliżone, a twierdzenie może być ściśle. Możemy dowieść empirycznie, że funkcje  $f$ ,  $F$ ,  $\Phi$  są, wysoce prawdopodobnie, rzeczywiście ogólnymi

dla wszystkich ciał funkcyjami, choć nie są one zapewne temi funkcyjami, które wynikałyby z równania van der Waalsa.

Van der Waals (*Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen etc.*, Amsterdam, 1880) sprawdził twierdzenie powyższe przy pomocy spostrzeżeń Zajonczeńskiego i Regnaulta przeważnie. Uważajmy np. eter  $C_4H_{10}O$  i bezwodnik siarczany  $SO_2$ . Mamy, według Zajonczeńskiego,

$$\begin{aligned} C_4H_{10}O : & \quad \text{dla } p_c : 36,9 \text{ atm. ; dla } t_c : 190^{\circ} \text{ C.} \\ SO_2 : & \quad \text{dla } p_c : 78,9 \text{ atm. ; dla } t_c : 155,4^{\circ} \text{ C.} \end{aligned}$$

[Cailletet i Mathias podają  $156^{\circ} \text{ C.}$ , jako temperaturę  $t_c$  dla bezwodnika siarczanego.] Obieramy teraz z pomiędzy spostrzeżeń Zajonczeńskiego nad ciśnieniami nasycenia następujące np.:

$$\begin{aligned} C_4H_{10}O : & \quad \text{Przy } 183,3^{\circ} \text{ C} \dots\dots P = 33,45 \text{ atm.} \\ SO_2 : & \quad \text{Przy } 150^{\circ} \text{ C} \dots\dots P = 71,45 \text{ atm.} \end{aligned}$$

Te dwa ciśnienia nasycenia, wyrażone przez ciśnienia krytyczne, dają wartości specyficzne  $\Pi$  jednakowe, mianowicie 0,907. Zobaczmy, czy i temperatury specyficzne są jednakowe:

$$\begin{aligned} C_4H_{10}O : & \quad \tau = 456,3/463,0 = 0,986 ; \\ SO_2 : & \quad \tau = 423,0/428,4 = 0,987 . \end{aligned}$$

W podobny sposób obliczono cały szereg wartości specyficznych  $\Pi$  i  $\tau$  dla różnych ciał i podano je w następującej tablicy. Przy każdej parze wartości wymieniono ciało, za pośrednictwem którego obliczono tę parę. Dane dla  $C_4H_{10}O$ ,  $C_2H_5Cl$  i  $SO_2$  wzięliśmy z pracy van der Waalsa: stanowią one szkielet tablicy. Pozostałe dane wyliczyliśmy ze spostrzeżeń rozmaitych badaczy: Zajonczeńskiego, Andrews'a, Janssen'a, Dewara, Chapuisa i Vincenta co do elementów krytycznych, Zajonczeńskiego, Regnaulta, Faraday'a, Ansdella co do ciśnień nasycenia.

W drugostronnej tablicy wzięliśmy pod uwagę: eter, bezwodnik siarczany, chlorek etylu, chlorowodór, siarek węgla, aceton, chloroform, bezwodnik węglany, amoniak, siarkowodór, podtlenek azotu; ciała o składzie rozmaitym, o elementach krytycznych najróżniejszych. Widzimy istotnie, że dają one *jeden* szereg łączących się ze sobą wartości  $\tau$  i  $\Pi$ . Za pomocą tylu różnorodnych spostrzeżeń,

wykonanych różnemi czasy, przez różnych badaczy, metodami rozmaitemi, dochodzimy do poznania przebiegu *jednej* krzywej ogólnej. Oto stoimy wobec nowej, wielkiej prawdy, którą nam przenikliwość van der Waalsa wskazała. Dostrzegamy wprawdzie w tablicy naszej pewne, niezbyt liczne zresztą, odstępstwa od ogólnego prawa; lecz nie przywiązujemy do nich wagi, wobec niepewności danych doświadczalnych, tych zwłaszcza, które dotyczą elementów krytycznych.

Ciało	$\tau$	$\Pi$	Ciało	$\tau$	$\Pi$
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,590	0,007	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,840	0,282
SO <sub>2</sub>	0,591	0,008	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,848	0,282
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,611	0,010	H Cl	0,854	0,311
SO <sub>2</sub>	0,614	0,013	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,862	0,330
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,633	0,015	CO <sub>2</sub>	0,865	0,362
SO <sub>2</sub>	0,637	0,018	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,870	0,344
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,654	0,023	N H <sub>3</sub>	0,876	0,353
SO <sub>2</sub>	0,661	0,029	H <sub>2</sub> S	0,879	0,439
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,676	0,032	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,884	0,398
SO <sub>2</sub>	0,684	0,041	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,892	0,418
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,697	0,045	C O <sub>2</sub>	0,898	0,479
H Cl	0,701	0,066	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,906	0,480
SO <sub>2</sub>	0,708	0,057	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,913	0,505
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,719	0,061	N <sub>2</sub> O	0,918	0,614
SO <sub>2</sub>	0,731	0,078	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,928	0,574
CS <sub>2</sub>	0,732	0,100	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,935	0,605
SO <sub>2</sub>	0,754	0,105	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,950	0,681
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,763	0,108	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,957	0,726
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	0,767	0,102	CO <sub>2</sub>	0,964	0,795
C H Cl <sub>3</sub>	0,775	0,143	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,972	0,800
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,784	0,139	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,978	0,865
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,806	0,178	C O <sub>2</sub>	0,981	0,893
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,827	0,226	SO <sub>2</sub>	0,987	0,907
CO <sub>2</sub>	0,832	0,269	—	1,000	1,000

Prawo  $\Pi = \Phi(\tau)$  jest więc potwierdzone. Ze względu na niepewność wartości objętości krytycznych (większą jeszcze niż niepewność ciśnień, a témbardziej temperatur krytycznych) poprzestaniemy, co do praw  $\gamma = f(\tau)$ ,  $\Gamma = F(\tau)$ , na następującym przykładzie:



Dla bezwodnika węglanego mamy prawdopodobnie 0,0022, jako wartość objętości krytycznej w m<sup>3</sup>/kg.; dla bezwodnika siarczanego mamy prawdopodobnie 0,0020 na tę samą objętość w téjże jednostce (por. Cailletet i Mathias, *Comptes Rendus*, CIV). Ztąd wynika, że mamy dla CO<sub>2</sub> tę samą objętość graniczną cieczy specyficznej  $\Gamma$  przy  $-4^{\circ}$  C. mniej więcej, jak dla SO<sub>2</sub> przy 102,4<sup>o</sup> C. Obliczając wartości specyficzne tych temperatur, otrzymujemy

$$\text{dla CO}_2 : \tau = 0,884 \quad ; \quad \text{dla SO}_2 : \tau = 0,875.$$

Podobnie mamy objętości graniczne pary specyficzne  $\gamma$  prawie dokładnie równe przy 20,5<sup>o</sup> C. dla CO<sub>2</sub>, przy 144<sup>o</sup> C. dla SO<sub>2</sub>. Temperatury specyficzne wynoszą tu

$$\text{dla CO}_2 : \tau = 0,966 \quad ; \quad \text{dla SO}_2 : \tau = 0,972.$$

### 106. Twierdzenie Wróblewskiego.

Z dziedziny CP przejdźmy teraz do dziedziny materii jednolitej. Za przewodnika obieramy tu znowu równanie van der Waalsa. Ciśnienie ( $p$ ), przy którym iloczyn  $pv$  przechodzi przez najmniejszość, wynosi, według art. 96.,

$$1. \quad (p) = \frac{a}{b^2}(1-x)(2x-1), \quad \text{gdzie} \quad x = \sqrt{\frac{bRt}{a}}.$$

Wprowadzając elementy krytyczne zamiast stałych  $a$ ,  $b$ ,  $R$  i oznaczając

$$2. \quad \frac{(p)}{p_c} = (\pi) \quad ; \quad \frac{t}{t_c} = \tau,$$

otrzymujemy

$$3. \quad (\pi) = 27(1-x)(2x-1), \quad \text{gdzie} \quad x = \sqrt{\frac{8\tau}{27}}.$$

Jeśli obieramy elementy krytyczne za charakterystyczne, otrzymujemy jednakową dla wszystkich ciał zależność pomiędzy temperaturą specyficzną a ciśnieniem specyficznym, przy którym  $pv$  jest najmniejszością. Prawo to wygłosił i sprawdził Wróblewski (*Sitzb. Wien. Ak.*, XCVII) na zasadzie spostrzeżeń Amagata. Dzielać podane w art. 94. ciśnienia ( $p$ ) przez ciśnienia krytyczne,

a temperatury (od  $-273^{\circ}$  C. liczone) przez temperatury krytyczne (podobnie liczone), otrzymujemy znowuż jeden szereg złączonych ze sobą wartości ( $\pi$ ) i  $\tau$ , w którym znikły różnice pomiędzy rozmaitemi gazami. [Dla wielu gazów elementy krytyczne są jeszcze bardzo niepewne. Wróblewski przyjął np., w poniższej tablicy, 51 atm. i  $10,1^{\circ}$  C., jako ciśnienie i temperaturę stanu krytycznego dla etylenu, zasadzając się na spostrzeżeniach Dewara; według spostrzeżeń van der Waalsa elementy te wynoszą 58 atm. i  $9,3^{\circ}$  C. Podobnie dla metanu podaje Dewar 50 atm. i  $-99,5^{\circ}$  C., Olszewski zaś (*Rozpr. i Spr. Ak. Um.*, XIII): 54,9 atmosfer i  $-81,8^{\circ}$  C., jako elementy krytyczne; i t. d.]

Gaz	$\tau$	( $\pi$ )	Gaz	$\tau$	( $\pi$ )
—	1,0000	1,0000			
CO <sub>2</sub>	1,0138	1,1961	CO <sub>2</sub>	1,2273	2,7337
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,0219	1,4196	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,2466	2,7078
CO <sub>2</sub>	1,0305	1,3662	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,2818	2,9667
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,0360	1,5490	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,3176	3,0961
CO <sub>2</sub>	1,0628	1,6740	CH <sub>4</sub>	1,504	3,019
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,0706	1,8059	CH <sub>4</sub>	1,582	2,972
CO <sub>2</sub>	1,0957	1,9649	CH <sub>4</sub>	1,640	2,804
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,1060	2,0627	CH <sub>4</sub>	1,793	2,636
CO <sub>2</sub>	1,1286	2,2208	O <sub>2</sub>	1,890	2,630
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,1409	2,2686	CH <sub>4</sub>	1,951	2,396
CO <sub>2</sub>	1,1615	2,3922	CO	2,213	1,880
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,1763	2,4510	Powietrze	2,223	2,164
CO <sub>2</sub>	1,1950	2,5623	N <sub>2</sub>	2,289	1,993
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,2116	2,5784	N <sub>2</sub>	2,386	1,754

Powiadamy zatem, że istnieje zależność, ogólna dla wszystkich gazów,

$$4. \quad (\pi) = \Psi(\tau);$$

lecz, podobnie jak w przypadku funkcji  $\Phi$ , kształtu  $\Psi$  podać nie możemy. Możemy przekonać się łatwo, że istotna funkcja  $\Psi$  nie ma kształtu, którego wymagałoby równanie van der Waalsa, mianowicie kształtu 3. Przypominamy z artykułów 94. i 96., że ciśnienie ( $p$ ) przechodzi przez *największość*, którą oznaczamy przez [ $p$ ],

przy temperaturze  $[t]$ . Tém samém ciśnieniu specyficzne  $(\pi)$  musi przechodzić przez największość  $[\pi]$  przy temperaturze specyficznój  $[\tau]$ . Równanie 3. i tablica Wróblewskiego wykazują zgodnie istnienie téj największości, lecz równanie wymaga

$$5. \quad [\tau] = 3^5/2^7 = 1,898 \quad ; \quad [\pi] = 3^3/2^3 = 3,375,$$

gdy tymczasem tablica wskazuje

$$6. \quad [\tau] = 1,4 \text{ przybliżenie} \quad ; \quad [\pi] = 3,1 \text{ przybliżenie.}$$

Widzimy tu, że zachodzi istotnie przypadek, który przypuszczaliśmy w artykule 105: funkcyje  $f$ ,  $F$ ,  $\Phi$ ,  $\Psi$  są ogólne, choć nie mają kształtów, których wymaga równanie van der Waalsa.

Przypuśćmy, że  $[t] = 1,4 t_c$  i  $[p] = 3,1 p_c$ , jak wskazują równania 6., i obliczmy wartości elementów  $[t]$  i  $[p]$  dla gazów, których ściśliwość zbadał Amagat (art. 94.). Mamy:

Dla bezwodnika węglanego $[t]$ wynosi $152,6^0$ C.; $[p] = 239$ atm.
Dla etylenu. . . . . $123,0^0$ C.; . . . $158$ atm.
Dla metanu. . . . . $-5,6^0$ C.; . . . $170$ atm.
Dla azotu. . . . . $-95^0$ C.; . . . $123$ atm.
Dla wodoru. . . . . $-227^0$ C.; . . . $41$ atm.

[Ponieważ stan krytyczny wodoru nie był jeszcze przedmiotem pomiarów bezpośrednich, przyjęliśmy przeto, dla obliczenia dwóch ostatnich wartości, że  $-240^0$  C. jest temperaturą krytyczną wodoru, a  $13,3$  atm. — jego ciśnieniem krytyczném; wartości te wyliczył Wróblewski na zasadzie równania charakterystycznego, które wyraża rezultaty badań jego nad ściśliwością wodoru.] Przekonywamy się tutaj, że stwierdzają się wszystkie nasze przypuszczenia z art. 94.: temperatura  $[t]$  leży dla bezwodnika węglanego i dla etylenu powyżej  $100^0$  C., dla metanu i azotu poniżej  $15^0$  C. i  $18^0$  C., dla wodoru położona jest niezmiernie nisko.

Porównawszy ze sobą dwie krzywe

$$7. \quad \Pi = \Phi(\tau) \quad ; \quad (\pi) = \Psi(\tau),$$

sposstrzegamy, że pierwsza sięga *aż do* punktu krytycznego, druga, przeciwnie, *od* tego punktu się zaczyna. Wróblewski przypuszcza, że obie te krzywe stanowią jedną wspólną, łączną linią (fig. 23.). Rysując je, nie sposstrzegamy istotnie w punkcie krytycznym *c* żadnego złamania: ciśnienia nasycenia  $\Pi$  stają się, nad punktem kry-

tycznym, ciśnieniami ( $\pi$ ), przy których  $pv$  jest najmniejszością. A zatem funkcje  $\Phi$  i  $\Psi$  byłyby identyczne. Jeśli tak jest istotnie, tedy owa linia łączna jest jedną z najbardziej doniosłych, jakie poznajemy w Termodynamice materji.

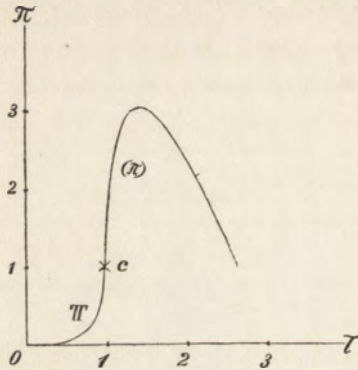


Fig. 23.

Przyjęcie Wróblewskiego ma podstawę czysto empiryczną; lecz możemy do pewnego stopnia uzasadnić je teoretycznie. Zbudujmy całkowity diagram termodynamiczny jakiegobądź (fikcyjnego) ciała nie za pomocą izoterm, jak zazwyczaj, lecz za po-

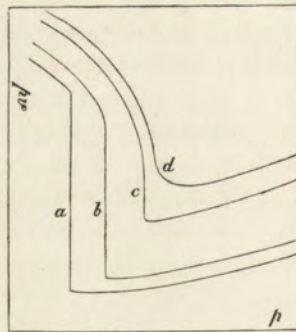


Fig. 24.

mocą krzywych ściślności, któremi posługiwaliśmy się w art. 94. za przykładem A magata. Bierzemy więc ciśnienia za odcjęte, iloczyny  $pv$  za rzędne; otrzymujemy diagramat, przedstawiony na fig. 24. Krzywe  $a$  i  $b$  odpowiadają temperaturom, niższym od krytycznej i dość odległym od niej; na krzywej  $c$  temperatura zbliża się do

krytycznej, na krzywej  $d$  leży po nad nią. Przy bardzo małych ciśnieniach para stosuje się przybliżenie do prawa Boyle'a; przy większych — iloczyn  $pv$  coraz maleje, aż, gdy zaczyna się zjawisko skraplania, spada, przy  $p$  stałym, proporcjonalnie do  $v$ , jak wskazują proste części linii. Gdy skraplanie jest ukończone, mamy ciecz mało ściśliwą, dla której iloczyn  $pv$  wzrasta z ciśnieniem według prawa  $a + bp$ . Gdy zbliżamy się do temperatury krytycznej, przebieg krzywych ściśliwości zmienia się o tyle, że część jej prosta staje się coraz krótszą, wreszcie znika zupełnie przy temperaturze krytycznej. Można więc przypuszczać, że miejsca, w których  $pv$  przechodzi przez najmniejszość, stanowią, nad punktem krytycznym, pozostałość owych części prostych w liniach ściśliwości pod punktem krytycznym; że ciśnienia ( $p$ ) zatem stanowią dalszy ciąg ciśnień nasyceń.

### 107. Jedność równań charakterystycznych.

Wiemy już z artykułów poprzednich, że związki, zachodzące pomiędzy ciśnieniem nasyceń, objętościami granicznymi cieczy i pary, ciśnieniem, na które najmniejszość  $pv$  przypada, — a temperaturą, są szczególnymi przypadkami związku ogólnego pomiędzy  $p$ ,  $v$ ,  $t$  dowolnymi, są przypadkami szczególnymi równania charakterystycznego. Czyż nie nasuwa się przeto przypuszczenie, że prawa, które się do owych szczególnych zależności stosują, stosują się również do ogólnej? Zapytujemy, czy równania charakterystyczne wszystkich ciał nie stają się identyczne, gdy do nich wprowadzimy, zamiast zwykłych parametrów, specyficzne? Próbujmy tu znów obrać elementy krytyczne za charakterystyczne. Równanie van der Waalsa, po wprowadzeniu stałych  $p_c$ ,  $v_c$ ,  $t_c$  na miejsce  $a$ ,  $b$ ,  $R$  (por. równ. 1., art. 105.) i po założeniu

$$1. \quad \frac{p}{p_c} = \pi \quad ; \quad \frac{v}{v_c} = \omega \quad ; \quad \frac{t}{t_c} = \tau,$$

przybiera kształt

$$2. \quad \left( \pi + \frac{3}{\omega^2} \right) (3\omega - 1) = 8\tau,$$

w którym nie nie pozostaje zależnego od natury ciała. Tyle zauważył już van der Waals w r. 1880., lecz dalej się nie posunął. Mamy tu istotnie dwie trudności. Przedewszystkiem wartości objętości krytycznych są dziś jeszcze mało znane, a w r. 1880. nie były znane prawie wcale; elementów  $\omega$  nie mógł więc van der Waals utworzyć, a tém samém nie mógł sprawdzić swego równania. Dziś możemy przystąpić do tego sprawdzania, dzięki pewnym nowszym badaniom doświadczalnym; lecz, jak się przekonamy niebawem, możemy iść nierównie dalej, nie czekając na dalsze spostrzeżenia nad stanem krytycznym, jeśli zmienimy *metodę badania*. [Objaśnimy to niebawem.] Druga trudność, która zapewne powstrzymywała van der Waalsa, na tém polega, że, jak wiemy, zakres ważności jego równania jest ograniczony; z góry więc można przewidzieć, że i równanie 2. niczém inném się nie okaże, jak przybliżeniem. Lecz i ta trudność nie powstrzyma nas tutaj. Zachęceni przykładami artykułów poprzedzających, czynimy hipotezę, że istnieje ogólne równanie

$$3. \quad F(\pi, \omega, \tau) = 0,$$

choć *kształtem* swoim może ono różnić się zupełnie od równania 2. Badamy obecnie, czy istnieje funkeya  $F$  ogólna; nie badamy, jaki ma kształt istotny.

Porównujemy najprzód (*Comptes Rendus*, CIX, 855) dwutlenek węgla, etylen, bezwodnik siarczany, podtlenek azotu. Dzięki badaniom Caillieteta i Mathiasa (*Journ. d. Phys.*, V; *Comptes Rendus*, CIV) znamy dla tych gazów objętości krytyczne; dzięki Rothowi i Janssenowi (*Wied. Ann.*, XI; *Stickstoffoxydule* etc., Leyda, 1877.) znamy ich ściślliwość. Ci ostatni dwaj badacze posługują się, jako jednostką w mierzeniu objętości, nie  $m^3/kg.$  np., lecz t. zw. objętością normalną każdego gazu, t. j. objętością gazu przy  $0^0$  C. i ciśnieniu atmosfery. Musimy więc i objętości krytyczne (które z doświadczeń Caillieteta i Mathiasa obliczamy łatwo w  $m^3/kg.$ ) wyrazić w tych jednostkach, t. j. podzielić je przez objętości, w metrach sześciennych, które zajmuje kilogram uważanych gazów przy  $0^0$  C. i ciśnieniu atmosfery. Otrzymujemy tym sposobem następujące elementy krytyczne, które obieramy za charakterystyczne.

Gaz	$t_c$	$p_c$	$v_c$ (C. M.)	
			w m <sup>3</sup> /kg.	w obj. norm.
CO <sub>2</sub> . . .	30,92° C. (A.) . . . . .	77 atm. (A.) . . . . .	0,0022 . .	0,00428
SO <sub>2</sub> . . .	156,0 . . . (C. M.) . . . . .	79 . . . (Z.) . . . . .	0,0020 . .	0,00587
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . .	9,3 . . . (v. d. W.) . . . . .	58 . . . (v. d. W.) . . . . .	0,0045 . .	0,00569
N <sub>2</sub> O . . .	36,4 . . . (J.) . . . . .	73 . . . (J.) . . . . .	0,0024 . .	0,00480

(A.) . . . Andrews; (C. M.) . . . Cailletet i Mathias; (v. d. W.) . . . van der Waals; (J.) . . . Janssen; (Z.) . . . Zajonczewski.

Bierzemy np. bezwodnik węglany przy 49,5°; mamy wówczas  $\tau = 1,061$ . Dla bezwodnika siarczanego znajdujemy doświadczenia, wykonane przy 183,2° C., gdzie zatem  $\tau = 1,063$ . Te dwie izotermy są więc prawie ściśle porównywalne ze sobą. Jeśli istnieje ogólna funkcyja  $F$ , jak orzeka hipoteza nasza, zależność pomiędzy  $\pi$  a  $\omega$  na tych dwóch izotermach powinna być jednakowa. Temperatura specyficzna jest równie wysoka przy temperaturze zwykłej 26,45° C. dla etylenu i 55,3° C. dla podtlenku azotu. Przy tych właśnie temperaturach nie mamy bezpośrednich spostrzeżeń; lecz możemy zbudować te izotermy za pomocą interpolacji graficznej. Budujemy mianowicie linie izometryczne, lub izopiesticzne, rozciągające się z obu stron temperatury izotermy, którą chcemy wyznaczyć: w tym celu posilkujemy się izotermami wyższymi i niższymi. Na liniach izopiesticznych wyznaczamy objętości, odpowiadające temperaturze szukanéj izotermy; lub na liniach izometrycznych — ciśnienia, odpowiadające téjże temperaturze. Za pomocą szeregu podobnych linii pomocniczych otrzymujemy całą izotermę. Wykonawszy w taki sposób rachunek graficzny, znaleźliśmy wyniki następujące, odpowiadające  $\tau = 1,061$ .

Gaz	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SO <sub>2</sub>
$p$ (w atm.) . . .	20,0	16,0	28,0	30,0	22,5	32,0
$v$ (w obj. norm.)	0,054	0,064	0,054	0,034	0,044	0,045
$\pi$ . . . . .	0,259	0,276	0,354	0,389	0,389	0,405
$\omega$ . . . . .	12,703	11,256	9,194	7,948	7,738	7,634

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
24,6	40,0	50,0	50,0	40,9	60,0	51,0	67,4	80,0	80,0
0,040	0,024	0,028	0,018	0,021	0,014	0,016	0,011	0,016	0,009
0,424	0,519	0,633	0,649	0,705	0,779	0,879	0,923	1,012	1,039
7,035	5,703	4,743	4,309	3,750	3,312	2,812	2,403	2,688	2,056

Spostrzegamy bezpośrednio, że ostatnie dwa szeregi stanowią jedną krzywą wspólną; lecz jeszcze dosadniej przekonywamy się o tém, wzięwszy  $\pi$  za rzędne,  $\omega$ —za odcięte, jak na fig. 25., i zbudowawszy tę krzywą. Rysunek ten nie wymaga dalszych objaśnień. Widzimy, że izoterma  $\tau = 1,061$  jest rzeczywiście dla wszystkich czterech gazów wspólna.

Wiemy teraz, że przy temperaturach, proporcjonalnych do krytycznych, ciśnienia nasycenia są proporcjonalne do ciśnień kry-

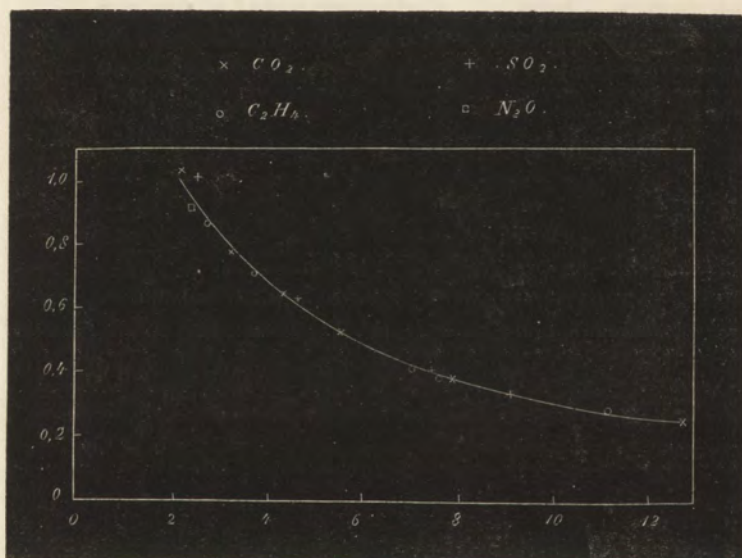


Fig. 25.

tycznych, a objętości graniczne cieczy lub pary—do objętości krytycznych. Gdybyśmy więc obrali za charakterystyczne nie elementy krytyczne, lecz następujące: jakiegokolwiek temperatury, proporcjonalne do krytycznych; ciśnienia nasycenia, odpowiadające tym temperaturom; objętości graniczne, podobnież im odpowiadające, — zmienilibyśmy wartości liczbowe elementów specyficznych, lecz otrzymalibyśmy tę samą *jedność* równań charakterystycznych, przez nie wyrażonych, jak przy dawniejszym wyborze elementów charakterystycznych. A zatem, zasadzając się na twierdzeniu van der Waals'a o ciśnieniach nasycenia i objętościach granicznych, po-



danem w artykule poprzedzającym, możemy porównywać ze sobą równania charakterystyczne gazów, których temperatury krytyczne znamy, nie posilując się wartościami ich ciśnień, ani objętości krytycznych. Z tego względu możemy stosować tę nową metodę do znacznie większej liczby ciał, niż mogliśmy przy metodzie poprzedniej. Rozumując podobnie na zasadzie twierdzenia Wróblewskiego o ciśnieniach ( $p$ ), na które przypadają najmniejszości iloczynu  $pv$ , wnosimy, że możemy obrać za charakterystyczne elementy następujące: jakiekolwiek temperatury, proporcjonalne do krytycznych, ciśnienia ( $p$ ), które do tych temperatur należą i objętości gazów, zajmowane przy uważanych temperaturach i ciśnieniach ( $p$ ). Posługiwanie się tym układem elementów charakterystycznych wymaga znów tylko znajomości temperatury krytycznej, lub wogóle jednego elementu krytycznego, dla każdego gazu porównywanego. Temperatury [ $t$ ], przy których ciśnienie ( $p$ ) przechodzi przez największość, te największe ciśnienia [ $p$ ] i odpowiadające elementom [ $t$ ] i [ $p$ ] objętości gazów uważanych, — stanowią nowy układ elementów charakterystycznych, wcale niezależny od stanu krytycznego; nie możemy posługiwać się nim dotychczas, ponieważ ów ważny punkt diagramatu, w którym ( $p$ ) przechodzi przez największość, nie był jeszcze przedmiotem dostatecznie licznych i zupełnych spostrzeżeń.

Idąc dalej jeszcze, możemy oprzeć się, przy wyborze elementów charakterystycznych, na hipotezie naszej, ogłoszonej na początku artykułu niniejszego, podobnie jak opieraliśmy się przed chwilą na twierdzeniach van der Waalsa i Wróblewskiego. Przypuśćmy, że znamy *dwa* elementy krytyczne dla porównywanych gazów, np. temperatury i ciśnienia krytyczne. Obieramy za charakterystyczne elementy następujące: jakiekolwiek temperatury i ciśnienia, proporcjonalne odpowiednio do krytycznych; oraz objętości, zajmowane przez gazy przy obranych temperaturach i ciśnieniach. Objętości te bowiem winny być wówczas proporcjonalne, według hipotezy, do objętości krytycznych.

Pomijając na chwilę możność wykonania sprawdzającego rachunku, obierzmy teraz punkt widzenia czysto teoretyczny. Bierzemy trzy wartości  $p$ ,  $v$ ,  $t$ . Jeśli odpowiadające im wartości specyficzne  $\pi$ ,  $\omega$ ,  $\tau$  czynią zadosyć, wzięte wspólnie, równaniu 3., powiadamy, że *jest to układ elementów charakterystycznych*. Widzimy obecnie, że

istnieje potrójny, nieskończony szereg elementów charakterystycznych: t. j. wartości  $p$ ,  $v$ ,  $t$ , które tę mają własność, iż, sprowadzając do nich, jako do jednostek, wartości  $p$ ,  $v$ ,  $t$  na jakiegobądź linii termodynamicznej, otrzymujemy dla wszystkich ciał linię jednakową. Nie możemy więc przyznać elementom krytycznym żadnego wyjątkowego stanowiska: stanowią one pewien układ elementów charakterystycznych z pomiędzy nieskończonej liczby układów podobnych; stanowią jeden wyraz w nieskończonym szeregu układów elementów charakterystycznych.

Pamiętajmy wszakże, że, gdybyśmy nawet wiedzieli o istnieniu tego potrójnego, nieskończonego szeregu, lecz nie umieli odróżnić jednego choćby wyrazu, jednego układu elementów charakterystycznych, nie umielibyśmy wynaleźć żadnego: układ elementów krytycznych jest więc tém ogniwem, przez które wdarliśmy się do całego łańcucha.

Przytaczamy teraz niektóre przykłady (*Comptes Rendus*, CIX, 890.). Bezwodnik węglany przy  $-10^0$  i bezwodnik siarczany przy  $98,24^0$  mają temperatury, proporcjonalne do krytycznych; i mamy, dla tych temperatur,

Gaz	Ciśnienia nasycenia $P$ według Regnaulta	Obj. gran. pary nasyc. W według Caillieteta i Mathiasa
CO <sub>2</sub>	26,76 atm.	0,02692 obj. norm.
SO <sub>2</sub>	27,40 . . .	0,03869 . . . . .

Przy pomocy tych elementów, jako charakterystycznych, porównujemy ściśliwość CO<sub>2</sub> przy  $49,5^0$  ze ściśliwością SO<sub>2</sub> przy  $183,2^0$ . Otrzymujemy:

Gaz:	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$\pi$ :	1,021	1,121	1,167	1,459	1,495	2,188	2,242	2,918	2,989
$\omega$ :	1,395	1,265	1,158	0,895	0,907	0,603	0,527	0,407	0,327

Wartości te tworzą linię wspólną, za wyłączeniem ostatnich.

Wiemy, że A m a g a t nie podał wartości jednostki objętości, którą posługiwał się w badaniach swoich nad ściśliwością gazów (art. 94.). Rozległych tych badań nie mogliśmy przeto wyzyskać dla sprawdzenia wnioskowań naszych powyższych, gdybyśmy nie posiadali metody obierania elementów charakterystycznych, opartej na

twierdzeniu Wróblewskiego. Na krzywych Amagata mamy bowiem miejsca najmniejszości iloczynu  $pv$ ; obieramy przeto za elementy charakterystyczne: temperatury, proporcjonalne do krytycznych, ciśnienia ( $p$ ) i objętości ( $v$ ), należące do miejsca tej najmniejszości. Możemy wówczas posługiwać się stale objętościami, podanymi przez Amagata, t. j. wyrażonemi w jednostce Amagata: jakkolwiek jest wartość tej jednostki, skróci się ona *w stosunku* uważanej objętości do objętości charakterystycznej. Bierzemy np. etylen przy  $70^0$  i bezwodnik węglany przy  $96,4^0$ : są to temperatury, proporcjonalne do krytycznych. Budujemy (jak już objaśniono poprzednio) krzywą ściśliwości bezwodnika węglanego dla  $96,4^0$  za pośrednictwem linii izopietycznych pomocniczych; możemy uczynić to z wielką dokładnością, ponieważ mamy w tablicach Amagata dane doświadczalne dla temperatur pobliskich:  $90,2^0$  i  $100^0$ . Znajdujemy tym sposobem miejsca najmniejszości następujące:

Gaz.	( $p$ )	( $p$ ).(v)
CO <sub>2</sub> przy $96,4^0$ . . . . .	155 m. . . . .	2070
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> przy $70^0$ . . . . .	100 m. . . . .	1895

Jednostkami są: metr rtęci i jednostka Amagata. Obierając te wartości za charakterystyczne, otrzymujemy następującą wspólną krzywą ściśliwości dla CO<sub>2</sub> przy  $96,4^0$  i C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> przy  $70^0$ :

Gaz:	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
$\pi$ :	0,258	0,300	0,323	0,600	0,645	0,700	0,774	0,900	0,903
$\pi\omega$ :	1,478	1,512	1,418	1,219	1,135	1,134	1,051	1,018	1,005
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
1,100	1,161	1,290	1,300	1,419	1,500	1,548	1,600	1,677	1,800
1,011	1,017	1,046	1,055	1,082	1,121	1,128	1,158	1,181	1,235
	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			
	1,807	1,900	1,935	2,000	2,065	2,100			
	1,237	1,274	1,292	1,314	1,348	1,354			

Jeśli uznajemy za ścisłą wartość  $p_c = 77$  atm., podaną dla CO<sub>2</sub> przez Andrews, i powyższe wartości ciśnień ( $p$ ), powinniśmy przypuszczać, że wartość  $p_c = 58$  atm., podana przez van der Waals dla C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, jest zbyt wysoka: wynikałoby to przynajmniej z twierdzenia Wróblewskiego. Istotnie, Dewar (por. art. 106.

znalazł 51 atm. Przypuścimy zatem, że ciśnienia 150 m. i 100 m. są proporcjonalne do ciśnień krytycznych, dla bezwodnika węglanego i etylenu; wnosimy z tablic A mag a t a, że są to wartości ciśnień ( $p$ ) przy temperaturach  $90,2^{\circ}$  dla  $\text{CO}_2$  i  $70^{\circ}$  dla  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Wartości ( $p$ ).(v) wynoszą 1945 i 1895. Obierając te wartości za charakterystyczne, nie posiłkujemy się więc temperaturami, ani objętościami krytycznymi, lecz tylko ciśnieniami. Porównujemy izopiesty: bezwodnika węglanego dla 150 m., etylenu dla 100 m. i otrzymujemy następującą *izopiestę wspólną*:

Gaz:	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$
$\tau$ :	0,802	0,844	0,848	0,884	0,889	0,913	0,917	0,971	0,972	1,027	1,029
$\pi\omega$ :	0,555	0,607	0,607	0,673	0,674	0,728	0,726	0,892	0,887	1,098	1,111

Zgodność etylenu z bezwodnikiem węglanym jest tu zupełna.

Jako przykład trzeciej wreszcie metody obierania elementów charakterystycznych przytaczamy następujący. Porównujemy izotermy alkoholu etylowego przy  $243,1^{\circ}$ ; eteru przy  $193,8^{\circ}$  i alkoholu metylowego przy  $240^{\circ}$ , na zasadzie badań Ramsay'a i Younga (*Phil. Trans. f. 1886.; f. 1887.*). Są to, według tych uczonych, prawie dokładnie krytyczne temperatury. Ciśnienia krytyczne wynoszą, według tych samych badaczy, 47,70; 27,06 i 59,70 m. odpowiednio. Obraliśmy przeto za charakterystyczne: temperatury krytyczne; ciśnienia, wynoszące połowę krytycznych, więc 23,85; 13,53 i 29,85 m.; objętości, dostrzegane przez Ramsay'a i Younga przy tych temperaturach i ciśnieniach (mianowicie 25, 23 i 27,3  $\text{cm}^3/\text{gm.}$ , w których wyrażają Ramsay i Young objętości dostrzegane). Otrzymujemy tym sposobem następującą *izotermę wspólną*:

Ciało	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{CH}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{CH}_4\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
$\pi$ :	0,739	0,740	0,845	1,035	1,087	1,121	1,182	1,330	
$\omega$ :	1,450	1,461	1,200	0,953	0,886	0,860	0,796	0,669	

$\text{CH}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{CH}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{CH}_4\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{CH}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
1,362	1,449	1,478	1,497	1,601	1,626	1,756	1,774	1,842	1,860
0,649	0,572	0,566	0,539	0,478	0,474	0,382	0,389	0,329	0,320

Zgodność tych trzech krzywych jest jeszcze zupełniejsza, niż w przypadkach poprzednich; przypisujemy ją okoliczności, że wszystkie elementy, wprowadzone do rachunku, poczerpnęliśmy tu ze spo-

strzeżeń tych samych badaczy. Poprzestańmy na przykładach powyższych. Przebiegliśmy rozmaite dziedziny diagramatu; nie zajmowaliśmy się tylko właściwymi cieciami, lecz i dla nich stwierdził van der Waals istnienie praw analogicznych, rozważając ściśliwość ich i rozszerzalność (por. powołane wyżej *Onderzoekingen* lub *Continuität*, XIII).

I w Termodynamice materii dotarliśmy przeto do ogólnej zasady: *wszystkie ciała mają jednakowe równanie charakterystyczne, wyrażone w zmiennych specyficznych*. Lecz nie umiemy dziś jeszcze przewidzieć, dokąd ta zasada doprowadzi naukę.

## ROZDZIAŁ VII.

### REAKCYE.

#### 108. *Prawa zasadnicze.*

Możemy otrzymać parę wodną z wody ciekłej, wodę ciekłą z lodu, parę jodu z jodu stałego, ozon z tlenu, fosfor czerwony ze zwykłego, cyjan z paracyjanu, salmiak z mieszaniny amoniaku i chlorowodoru, bezwodnik węglany z węgla i tlenu, etery i wodę z alkoholów i kwasów; i naodwrot: wodę ciekłą z pary wodnej, lód z wody ciekłej i t. d. Podobne zjawiska, w których pewne ciała zamieniają się na inne, nazywamy wogóle *reakcjami*. W rozdziale niniejszym zajmujemy się *Termodynamiką reakcyj*, czyli badaniem reakcyj, którym materia ulega, na zasadzie praw Termodynamiki czystej, a poniekąd i praw Termodynamiki materji jednolitej.

Reakcyje ulegają pewnym prawom zasadniczym, które tu przypominaemy pokrótce. Pierwsze z pomiędzy nich, zwane prawem *zachowania ilości materji*, lub prawem *niezniszczalności materji*, orzeka, iż żadna reakcyja nie zmienia całkowitej sumy mas wszystkich ciał, które przyjmują udział w reakcyi. [Nazwy, nadane temu prawu, nie są trafne, gdyż nie dotyczy ono ilości materji, do mierzenia ani do określenia której nie mamy podstawy, lecz dotyczy masy, którą poznajemy na zasadzie dynamicznej.] Prawo niezniszczalności materji wprowadził do nauki Lavoisier i stworzył tém samém pierwszą w Chemii metodę badania ilościowego. Stas wykonał z niezwykłą ścisłością szereg umyślnych poszukiwań nad dokładnością tego prawa i stwierdził niezmiennosc całkowitej masy w reakcyach che-

micznych aż do  $\frac{1}{1000000}$  części całości. (*Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques*, Bruxelles, 1860; *Nouvelles Recherches sur les lois etc.*, Bruxelles, 1865.). Prawo niezniszczalności materji jest więc, co najmniej, wysoce przybliżone; w naturze unysłów naszych leży, iż idziemy dalej i uznajemy prawo, tak dalece ściśle, za ściśle bezwzględnie.

Ciała przyrody możemy rozdzielić lub rozłożyć, w przeważnej liczbie przypadków, na ciała o składzie prostszym, czyli składniki. Znamy przecież kilkadziesiąt ciał, których nie rozłożono dotychczas, które nazywamy zatem *pierwiastkami* (chemicznymi). Nierozkładalność jest tylko *pierwszą* własnością zasadniczą pierwiastków; drugą jest ich wzajemna niezamiennosc. Nie możemy rozłożyć tlenu, ani wodoru; nie możemy również zamienić tlenu na wodór, ani wodoru na tlen. Otrzymujemy wodę z tlenu i z wodoru; lecz możemy tlen i wodór otrzymać powrotnie z wody, i nie możemy utworzyć wody bez wodoru, lub bez tlenu, lub bez ciał, do których tlen i wodór wchodzi. Zatem prawo niezniszczalności możemy stosować nie tylko do sumy mas wszystkich ciał, biorących udział w reakcji, lecz również do masy każdego z pomiędzy pierwiastków, które wstępują podczas reakcji w nowe połączenia lub występują z dawnych. Istnieje we wszechświecie, o ile sądzić możemy z dostępnych nam faktów, stała masa wodoru, stała masa tlenu, chloru, sodu, węgla, rtęci, żelaza: reakcje materialne polegają na łączeniu się, rozłączaniu, przestawianiu, mieszaniu się tych pierwiastków i przybieraniu przez nie najrozmaitszych postaci.

Pomiędzy ciałami złożonemi odróżnia się zazwyczaj proste mieszaniny od związków chemicznych. Istotnie: przy tworzeniu się niektórych związków zachodzą okoliczności szczególne, których nie dostrzegamy przy prostém mieszaniu się ciał pomiędzy sobą. Zasadnicza odrębność typowych związków chemicznych na tém polega, że stosunki ilościowe składników nie są w nich dowolne, lecz ulegają ścisłym i bardzo prostym prawom. Pierwiastki wchodzi do tych związków w stałych stosunkach mas, t. j. w stosunkach, niezależnych od okoliczności, w których związek powstaje. Jednakowe pierwiastki mogą wprawdzie łączyć się w rozmaitych stosunkach; lecz wówczas powstają rozmaite związki chemiczne. Do tych związków wchodzi wówczas pierwiastek we wzajemnie wielokrotnych stosunkach masy. I wogóle masa stosunkowa, w której jakikolwiek

pierwiastek łączy się z innemi, jest bądź jednakową we wszystkich jego związkach, bądź prostą wielokrotną pewnej masy najmniejszej. Na tém polegają prawa „stosunków prostych“ i „stosunków wielokrotnych.“

Gdy związek składa się z niewielu pierwiastków, i pierwiastki wchodzą doń w stosunku owych, charakterystycznych dla nich, mas najmniejszych, lub ich prostych wielokrotnych, — mamy wybitny, typowy związek chemiczny. Woda, chlorowódor, bezwodnik węglany, sól kuchenna stanowią przykłady związków podobnych. Im bardziej złożonym staje się skład związku, tém bardziej poczyna się zacierać charakter związku chemicznego: otrzymujemy wówczas ciała, stanowiące wyrazy pośrednie pomiędzy typowemi związkami a prostemi mieszaninami. Takimi są sole podwójne, połączenia wody krystalizacyjnej, aliaże, roztwory, związki wodoru z niektórymi metalami. Związki typowe nie stanowią więc kategorii odrębnej, lecz raczej najprostsze ogniwo ciągłego, nieskończonego łańcucha.

Prawa, dotyczące związków typowych, zawdzięczamy mozołnym i uciążliwym wysiłkom zastępu badaczy, poczynając od J. B. Richtera aż do Berzeliusa. Z pomiędzy nich wyróżnia się John Dalton (*A new System of chemical Philosophy*, 1808), który nie tylko przyczynił się przeważnie do poznania prawa stosunków wielokrotnych, lecz nadto całość praw, według których tworzą się związki, streścił, objął i wyraził obrazowo za pomocą jednej z najszcześniejszych w nauce hipotez i tym sposobem nadał myśli ludzkiej impuls potężny, czynny i płodny aż do chwili obecnej. Dalton przypuszcza, że ciała składają się z nadzwyczaj drobnych cząstek, zbyt małych, ażebyśmy je mogli poznawać zmysłowo. Cząstki, składające pewien pierwiastek, są równe sobie i całkowicie niezmiennie; cząstki rozmaitych pierwiastków są rozmaite. Nazywamy je *atomami*. Cząstki połączeń składają się z atomów: nazywamy je *cząsteczkami* (lub drobinami). Reakcje polegają na łączeniu się atomów w cząsteczki, na rozpadaniu się cząsteczek na wolne atomy, na różnym wogóle grupowaniu się atomów. W każdym określonym związku chemicznym cząsteczki są jednakowe: w przeciwnym razie mamy mieszaninę pewnej liczby związków. Hipotezę powyższą nazywamy *atomistyczną*. Spostrzegamy bezpośrednio, że z jej zasadniczych założeń wynika, jako proste następstwo, konieczność



praw stosunków prostych i wielokrotnych; spostrzegamy nawet, że nie jest ona tu niczém inném, jak konwencyonalnym sposobem wy-słowienia tych praw tworzenia się związków.

Wyrażamy skład związków chemicznych, wymieniając atomy, z których składają się ich cząsteczki i liczbę tych atomów. Ponieważ najmniejsza masa, w której pewien pierwiastek wchodzi do związków, przedstawia w hipotezie atomistycznej stosunkową, względną wartość masy jego atomu, przeto określamy tym sposobem zarówno jakość składników, jak stosunkową ich ilość. Atomy pierwiastków oznaczamy za pomocą umówionych liter: H, O, Cl, C, Na i t. d. (dla wodoru, tlenu, chloru, węgla, sodu i t. d.). Litery te oznaczają jednocześnie masy atomów, wyrażone w pewnej umówionej jednostce, za którą obieramy zazwyczaj masę atomu wodoru. Mamy więc np. (według Clark'e'a)

$$1. \quad \text{H} = 1 ; \text{O} = 15,963 ; \text{Cl} = 35,37 ; \text{C} = 11,974 ; \\ \text{Na} = 22,998.$$

[Według innej metody, zakładamy  $\text{O} = 16,000$ .] Wzór  $\text{H}_2\text{O}$  oznacza przeto cząsteczkę wody, złożonej z mas wodoru i tlenu, których stosunek wynosi 2 do 15,963. Wzór  $2\text{H}_2\text{O}$  oznacza dwie cząsteczki wody. Pierwiastki składają się zresztą zazwyczaj, zupełnie jak związki, z cząsteczek, utworzonych mianowicie z atomów jednakowych. Tak np. cząsteczki wodoru, tlenu, ozonu, pary fosforu mają normalny skład następujący:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{P}_4$ . Cząsteczka pary rtęciowej jest jednoatomowa: Hg, jest więc identyczna z atomem. [O składzie cząsteczek ciał, które znajdują się w stanie gazowym, możemy wnosić mianowicie na zasadzie prawa A y o g a d r a: jednakowe objętości rozmaitych gazów, przy jednakowej temperaturze i jednakowym ciśnieniu, zawierają jednakową liczbę cząsteczek. Uzasadnimy to prawo w rozdziale następnym. Prostem jego wynikiem jest wniosek, że masy cząsteczkowe są proporcjonalne do gęstości gazów. Możemy więc, znając stosunkowe wartości mas atomowych i mas cząsteczkowych, wnosić o liczbie atomów w cząsteczkach ciał gazowych.]

Hypotezę atomistyczną rozwinięto dotychczas w dwóch kierunkach. Chemia teoretyczna roztrząsa na jój zasadzie własności rozmaitych związków chemicznych i wzajemne pomiędzy ich własnościami stosunki. Teorya cynetyczna materji wyjaśnia przy jój po-

mocy zjawiska, którym materya ulega, przez zasady Dynamiki Newtonowskiej. [Nie zajmujemy się pierwszą w książce niniejszej; drugiej poświęcamy rozdział następny. Niechaj nie dziwi się czytelnik, że powołujemy się często w tej książce na wyniki nauk pokrewnych, lub w jednych rozdziałach odsyłamy do innych. W przyrodzie wszystko jest łączne, wszystko ze sobą styczne i blizkie: więc i w nauce zasady, rozumowania i wnioski stanowią sieć, nieskończenie pokrzyżowaną i splecioną, której niepodobna jest nadać jednowymiarowej postaci twierdzeń, kolejno za sobą idących.]

### 109. Reakcyje zupełne i ograniczone.

Reakcyje mają wogóle przebieg dwojaki. Przypuśćmy, iż reakcyja na tém polega, iż z ciał danych  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$  powstają nowe  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . (Liczba ciał  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$ ;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  jest zresztą dowolna.) Jedne reakcyje (*zupełne*) trwają dopóty, dopóki istnieją jeszcze ciała  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$  w stanie niezmienionym. Inne reakcyje (*ograniczone*) przestają się odbywać, gdy część mas  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$  uległa zamianie. Stanem ostatecznym w reakcyjach zupełnych jest więc istnienie ciał  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  wyłącznie; w reakcyjach ograniczonych, przeciwnie, stanem ostatecznym jest *stan równowagi* pomiędzy ciałami  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$  a ciałami  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Jakość stanu ostatecznego, który nastąpi w określonym układzie ciał, nie zależy przytém od stanu początkowego. Jeśli istnienie ciał  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  jest stanem ostatecznym reakcyi zupełnej, to i naodwrot: wprowadzając w zetknięcie już utworzone ciała  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , nie otrzymamy żadnej pomiędzy nimi reakcyi. Jeśli istnienie ciał  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$ ;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  w pewnych stosunkach obok siebie jest ostatecznym stanem ograniczonej reakcyi, która następuje, gdy ciała  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$  wprowadzamy w zetknięcie, wówczas tenże sam stan ostateczny jest wynikiem reakcyi, która następuje, gdy ciała  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  wprowadzamy w zetknięcie.

Ztąd wynika, że reakcyją ograniczoną możemy uznać za przypadek ogólny; zaś reakcyją zupełną i reakcyją żadną (brak reakcyi pomiędzy ciałami obojętnymi)—za dwa szczególne, krańcowe przypadki ograniczonej. Istotnie, możemy wystawiać sobie, że reakcyja ograniczona składa się z dwóch prostych, współczesnych, wręcz sobie przeciwnych reakcyj: z zamiany  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$  na  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i z zamiany  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  na  $\alpha$ ,  $b$ ,  $c$ . Dopóki jedna z tych reakcyj przeważa, stan ogólny

ny się zmienia, reakcyja całkowita się odbywa; gdy obie reakcyje się równoważą, t. j. gdy zużywają i wytwarzają ciała  $a, b, c$  i  $\alpha, \beta, \gamma$  w jednakowych ilościach, stan ogólny jest trwały, reakcyja całkowita pozornie ustaje, następuje stan równowagi. Wyobraźmy symbolicznie za pomocą wzoru

$$1. \quad a + b + c = \alpha + \beta + \gamma$$

zachodzenie reakcyi, lub możliwość reakcyi, która zużywa ciała  $a, b, c$  a wytwarza  $\alpha, \beta, \gamma$ . Wzór złożony

$$2. \quad \begin{cases} a + b + c = \alpha + \beta + \gamma \\ \alpha + \beta + \gamma = a + b + c \end{cases}$$

wyraża reakcyą ograniczoną; wzór

$$3. \quad a + b + c = \alpha + \beta + \gamma$$

wyraża reakcyą zupełną, zaś

$$4. \quad \alpha + \beta + \gamma = a + b + c$$

— reakcyą żadną, jeśli  $a, b, c$  są ciałami *danemi*. (Jeśli  $a, b, c$  już istnieją, a jedyną możliwą reakcyą jest powstawanie  $a, b, c$  z  $\alpha, \beta, \gamma$ , wówczas nie nastąpi żadna reakcyja.) Pojęcie o reakcyjach ograniczonych stworzył C. L. Berthollet, jeden z tych, którzy patrzą w przyszłość, gdyż żyją za wcześnie. Dziś dopiero rozumiemy pomysły Bertholleta.

*Dysocyacją* nazywamy reakcyą ograniczoną, która zachodzi pomiędzy pewnym ciałem  $a$  a produktami  $\alpha, \beta, \gamma$  jego rozkładu: np. pomiędzy wodą a wodorem i tlenem; pomiędzy węglanem wapnia a bezwodnikiem węglanym i tlenkiem wapnia; pomiędzy czterotlenkiem azotu  $N_2O_4$  a inną jego postacią  $NO_2$  i t. d.

### 110. Prawo Daltona.

Dalton wygłosił w r. 1802. prawo następujące: ciśnienie mieszaniny gazów jest równe sumie ciśnień (t. zw. częściowych), wywieranych z osobna przez gazy, które składają mieszaninę. Ciśnienia częściowe są przytém takie, jak gdyby każdy gaz zajmował całkowitą objętość, którą zajmuje mieszanina (*Mem. Manch. Lit. Phil. Soc.*, 1802.). Można więc i pod tą formą wypowiedzieć prawo Daltona, iż każdy gaz w miesza-

ninie wywiera takie ciśnienie, jak gdyby nie było pozostałych. Pod tą postacią prawo Daltona jest uogólnieniem prawa Boyle'a, ponieważ to ostatnie można wyrazić, mówiąc, iż w gazie, chemicznie jednorodnym, każda część wywiera takie ciśnienie, jak gdyby nie było pozostałych.

Analitycznie wyrazimy prawo Daltona w sposób następujący. Mieszamy ze sobą gazy: pierwszy, drugi,  $n$ -ty, o temperaturach jednakowych, pod ciśnieniami  $p_1, p_2, \dots, p_n$  i w objętościach  $v_1, v_2, \dots, v_n$ . Otrzymujemy mieszaninę, sprawiającą w objętości  $V$  ciśnienie  $P$ :

$$1. \quad P = \frac{1}{V} [p_1 v_1 + p_2 v_2 + \dots + p_n v_n].$$

Wyrazy  $p_1 v_1 / V$  i t. d. przedstawiają wartości ciśnień częściowych. Jeśli wszystkie objętości  $v$  wynosiły  $V$ , otrzymamy ciśnienie

$$2. \quad P = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

a jeśli wszystkie gazy są identyczne pomiędzy sobą, tedy

$$3. \quad p = p_1 = p_2 = \dots = p_n$$

jest ciśnieniem pierwotnym gazu o gęstości np.  $\rho$ , zaś

$$4. \quad P = n\rho$$

jest ciśnieniem gazu o gęstości  $n$ -krotnie zwiększonej,  $n\rho$ .

Zbadajmy wpływ mieszania się gazów na ich energią i entropią; przyczem założymy, że gazy są doskonałe i ulegają prawu Daltona. Przypuśćmy, że mamy dwa gazy, wzięte każdy w ilości jednostki masy; temperatura ich przed zmieszaniem jest jednakowa i wynosi  $t$ , podobnież ciśnienie jest jednakowe i wynosi  $p$ . Objętości wynoszą  $v_1$  i  $v_2$ . Oznaczmy ciepłiki właściwe (przy objętości stałej) przez  $c_1$  i  $c_2$ . Entropie gazów niezmiyszanych wynoszą, prócz stałych dodatkowych,

$$5. \quad s_1 = c_1 \log t + \frac{pv_1}{t} \log v_1 ; \quad s_2 = c_2 \log t + \frac{pv_2}{t} \log v_2.$$

[Stosujemy wzór 21. z art. 89., podstawiając za  $c_p - c_v$  wielkość  $pv/t$ .] Przypuśćmy, że tak mieszamy gazy, ażeby ciśnienie mieszaniny  $P$  było równe dawnemu ciśnieniu  $p$ ; zatem, według 1., powinno być

$$6. \quad V = v_1 + v_2.$$

Gazy będą wywierały ciśnienia  $pv_1/V$  i  $pv_2/V$  w mieszaninie; każdy z nich będzie zajmował objętość  $V$ , zamiast poprzedniej  $v_1$  lub  $v_2$ . Zatem entropie wyniosą w stanie zmieszania

$$7. \quad s_1' = c_1 \log t + \frac{pv_1}{t} \log V; \quad s_2' = c_2 \log t + \frac{pv_2}{t} \log V,$$

z pominięciem, jak przód, stałych dodatkowych. Temperatura gazów nie zmieniła się; ciśnienie ich łączne również zostało zachowane: tymczasem entropia pierwszego gazu zmieniła się o

$$8. \quad \frac{pv_1}{t} (\log V - \log v_1);$$

entropia drugiego o

$$9. \quad \frac{pv_2}{t} (\log V - \log v_2);$$

a entropia całkowita o

$$10. \quad \frac{p}{t} [V \log V - (v_1 \log v_1 + v_2 \log v_2)].$$

(Por. Rayleigh, *Phil. Mag.*, 1875.; Boltzmann, *Wien. Sitzb.*, 1878.) Energia gazów nie uległa zmianie, skoro gazy są doskonałe. Ponieważ nadto zjawisko zmieszania odbyło się izotermicznie, przeto energia cieplna swobodna zmieniła się (w kierunku, przeciwnym do kierunku zmiany entropii) o wartość  $10.$ , mnożoną przez  $t$  t. j. o

$$11. \quad p [V \log V - (v_1 \log v_1 + v_2 \log v_2)].$$

Taką jest zatem najwyższa wartość pracy  $W$ , jaką można uzyskać przez zmieszanie naszych dwóch gazów, mianowicie przez zmieszanie ich w sposób odwracalny. Jest ona zawsze dodatnia, jak widzimy, pisząc:

$$12. \quad W = p [v_1 \log \frac{v_1 + v_2}{v_1} + v_2 \log \frac{v_1 + v_2}{v_2}].$$

A zatem mieszanie się gazów ze sobą jest zjawiskiem pierwszego rodzaju (art. 85.), w którym energia nagromadzona przechodzi po części w mechaniczną, a po części się rozprasza. Jeśli pozwalamy mieszać się gazom bezpośrednio, bez wykonywania pracy, rozpra-

szamy całą pracę, którą daje energia nagromadzona: mamy wówczas zjawisko, dokładnie analogiczne do wyrównywania się temperatur przez czyste przewodnictwo lub promieniowanie. [Tolver Preston obmyślił istotnie zjawisko fikcyjne, w którym wzajemne mieszanie się gazów kompensuje przechodzenie ciepła z ciała zimniejszego do cieplejszego oraz zamianę ciepła na pracę (*Nature*, XVII; por. *Wied. Ann.*, IV.)] I w tym znowu przypadku samo przez się odbywa się zjawisko „najbardziej rozpraszające“. Istotnie: gdy dwa ciała gazowe wprowadzamy w zetknięcie, spostrzegamy, że przenikają się one wzajemnie bez współdziałania sił zewnętrznych, a nawet niekiedy wbrew ich działaniu: zjawisko to nazywamy *dyfuzją*.

Prawo Daltona, podobnie jak prawo Boyle'a, nie stosuje się do gazów rzeczywistych w szerszych granicach temperatury i ciśnienia. Sprawdza się ono przybliżenie dla gazów, dalekich od stanu krytycznego oraz dla par takich cieczy, które nie mieszają się ze sobą: np. dla par wody i siarku węgla, wody i benzolu; lecz nie sprawdza się już dla pary nasyconej, którą wydaje mieszanina dwóch cieczy. Regnault nie znalazł wprawdzie znacznych odstępstw od prawa Daltona w zachowaniu się mieszanin powietrza, bezwodnika węglanego, wodoru, bezwodnika siarczanego; lecz nie posunął się po za dwie atmosfery. Przy ciśnieniach wysokich Andrews spostrzegał przeciwnie, w mieszaninach bezwodnika węglanego i azotu, iż prawo Daltona zupełnie przestaje się stosować, a Braun wnosi ze swoich doświadczeń, że mieszaniny np. bezwodnika siarczanego z azotem, wodorem, bezwodnikiem węglanym odstępują niezbyt znacznie, lecz niewątpliwie, od prawa Daltona już przy ciśnieniach, nieco mniejszych od atmosferycznego (*Wied. Ann.*, XXXIV).

### 111. Reakcyę pierwszej kategorii.

Wyróżniamy, wraz z Planckiem (*Gleichgewichtszustände isotroper Körper*, 1880; *Wied. Ann.*, XV, XXX, XXXI, XXXII), takie reakcyę, na skutek których zmieniają się tylko masy ciał, biorących w nich udział, lecz skład ich wewnętrzny nie ulega zmianie. Zaliczamy te reakcyę do *pierwszej kategorii*. [Jako najprostszyp przypadkerek reakcyj pierwszej kategorii wyróżniamy nadto reakcyę,

w których uczestniczą tylko dwa ciała jednorodne.] Wszelkie reakcyje pomiędzy dwoma stanami skupienia jednego i tegoż samego ciała należą do pierwszej kategorii; a zatem: topienie się i krzepnięcie, ulatnianie się czyli sublimacya (ciała stałego na gazowe) i osadzanie się (gazowego na stałe), parowanie i skraplanie się. Do pierwszej kategorii należy również wszelka reakcyja chemiczna, w której żadne z ciał powstających nie może się mieszać z żadnym z ciał znikających. Jeśli np. choć jedno z ciał  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (według oznaczeń, przyjętych w art. 109.) jest gazowe, żadne z ciał  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  nie powinno być gazowe; i naodwrot. Jeśli choć jedno z ciał  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  jest rozpuszczone w pewnej cieczy, żadne z ciał  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  nie powinno się w niej rozpuszczać; i naodwrot. Jeśli choć jedno z ciał  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  jest cieczą, żadne z ciał  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  nie powinno być cieczą, miesającą się z poprzednią; i naodwrot.

Uważajmy (por. Planck, *Wied. Ann.*, XXX) reakcyą pierwszjej kategorii pomiędzy dwoma ciałami I i II, których masy wynoszą  $m_1$ ,  $m_2$  i dla których energie, objętości i entropie jednostki masy wynoszą:  $u_1$ ,  $u_2$ ;  $v_1$ ,  $v_2$ ;  $s_1$ ,  $s_2$ . Szukajmy warunków, przy których ciała I, II mogą być w równowadze. Z rozdziału V-go wiadomo, że to nie może nastąpić, jeśli temperatury lub ciśnienia tych dwóch ciał są różne. Przypuśćmy więc, że temperatura i ciśnienie mają jednakowe dla obu ciał wartości:  $t$  i  $p$ . Zakładamy, że temperatura  $t$  i ciśnienie  $p$  są dane i podczas reakcyi nie ulegają zmianie: że układ nasz np. jest zanurzony w nieskończonym ośrodku, z którego temperaturą i ciśnieniem  $t$  i  $p$  są wyrównane. Przypuśćmy, że masa ciała I zmienia się o  $dm_1$ , masa ciała II o  $dm_2$  na skutek zaszłej pomiędzy ciałami elementarnej reakcyi; i zobaczymy, co następuje współcześnie. Przedewszystkiem, ponieważ materyja jest niezniszczalna, a układ nasz jest materyalnie odgraniczony od otaczającego go ośrodku, przeto  $dm_1 = -dm_2$ . Oznaczmy przez  $U$ , przez  $V$ , przez  $S$  łączną energią, objętość i entropią układu I+II, które w tym przypadku wynoszą:

$$1. \quad U = m_1 u_1 + m_2 u_2,$$

$$2. \quad V = m_1 v_1 + m_2 v_2,$$

$$3. \quad S = m_1 s_1 + m_2 s_2;$$

i przypuśćmy, że, podczas gdy masa ciała I zmienia się o  $dm_1$  na skutek reakcyi, energia, objętość i entropia łączna zmieniają się

o  $dU$ , o  $dV$ , o  $dS$ :

$$4. \quad dU = m_1 du_1 + m_2 du_2 + (u_1 - u_2) dm_1,$$

$$5. \quad dV = m_1 dv_1 + m_2 dv_2 + (v_1 - v_2) dm_1,$$

$$6. \quad dS = m_1 ds_1 + m_2 ds_2 + (s_1 - s_2) dm_1;$$

oraz, że ilość ciepła  $dQ$  przechodzi przytém z ośrodka do układu. [O téj ilości ciepła  $dQ$  nie wolno nam zakładać, w ogólnym przypadku, że jest ona zerem (co czyni Planck); dla stałości i równości temperatury i ciśnienia ciał I i II potrzeba, ażeby układ nie był odosobniony cieplnie i mechanicznie od otaczającego go ośrodka.] Mamy, na zasadzie praw Termodynamiki czystej,

$$7. \quad dQ = dU + p dV;$$

$$8. \quad t ds_1 = du_1 + p dv_1;$$

$$9. \quad t ds_2 = du_2 + p dv_2.$$

Zmiany entropij  $ds_1$  i  $ds_2$  możemy obliczać według równań 8. i 9., ponieważ, według założenia, tylko masy ciał I i II zmieniają się na skutek reakcyi, lecz nie skład ich wewnętrzny. Zmiany entropii  $dS$  nie możemy wyrazić przez  $(dU + p dV)/t$ , ponieważ skład ciała I+II ulega zmianie podczas elementarnej reakcyi. Z równań 6. i 7. tworzymy wyraz  $t dS - dQ$ , w którym podstawiamy  $dU$  i  $p dV$  z równań 4. i 5., zaś  $t ds_1$  i  $t ds_2$  z równań 8. i 9. Otrzymujemy tym sposobem, dzieląc przez  $t$ ,

$$10. \quad dS - \frac{dQ}{t} = \left\{ (s_1 - s_2) - \frac{u_1 - u_2 + p(v_1 - v_2)}{t} \right\} dm_1.$$

Oznaczając przez  $k_1$  i  $k_2$  energią wewnętrzną swobodną jednostki masy dla ciał I i II (por. art. 78. i 83.)

$$11. \quad k_1 = u_1 - ts_1 + pv_1; \quad 12. \quad k_2 = u_2 - ts_2 + pv_2,$$

otrzymujemy z 10.

$$13. \quad dS - \frac{dQ}{t} = \frac{k_2 - k_1}{t} dm_1.$$

Ponieważ w ośrodku, którego rola polega na regulowaniu temperatury i ciśnienia w układzie I+II przez odstępowanie mu ilości ciepła  $dQ$ , żadna reakcyja materyalna nie zachodzi, przeto  $-dQ/t$  jest zmianą entropii ośrodka; a zatem otrzymujemy ostatecznie, oznaczając przez  $\Sigma S$  sumę entropii układu i ośrodka, równanie



$$14. \quad d(\Sigma S) = \frac{k_2 - k_1}{t} dm_1 ,$$

z którego wynikają wnioski następujące. Energie wewnętrzne  $k_1$  i  $k_2$  swobodne są wogóle funkcjami temperatury i ciśnienia, które panują w układzie. Należy więc odróżnić trzy przypadki: 1) przypadek, gdy temperatura i ciśnienie tak są dane, iż  $k_2 > k_1$ ; 2) gdy tak są dane, iż  $k_2 < k_1$ ; 3) gdy tak są dane, iż  $k_2 = k_1$ . W pierwszym przypadku, gdy  $k_2 > k_1$ , entropia układu i ośrodka będzie rosła, gdy masa ciała I będzie się zwiększała. Ztąd widzimy przede wszystkim, że reakcyja, jeśli zachodzi, odbywa się w tym właśnie kierunku; t. j. tak, iż ciało II przetwarza się w ciało I. Zamiana odwrotna jest niemożliwa, albowiem nie dzieją się zjawiska, w których entropia łączna ciał odosobnionych (a do ośrodka zaliczamy wszak wszystkie ciała, nie odosobnione od układu I + II) zmniejszałyby się. Widzimy powtórnie, że w tym przypadku reakcyja jest zupełną (art. 109.), jeśli wogóle zachodzi. Ponieważ dodatniej wartości  $dm_1$  odpowiada zawsze przyrost entropii całkowitej, przeto reakcyja nie może osiągnąć stanu równowagi, dopóki  $m_2$  nie jest zerem; wówczas dopiero  $dm_1$  jest z konieczności zerem, entropia doszła do możliwej największości. W przypadku drugim, gdy  $k_1 > k_2$ , widzimy, na zasadzie rozumowań analogicznych, że tylko zamiana ciała I na ciało II jest możliwa; oraz, że stanowi ona, jeśli się wogóle odbywa, reakcyję zupełną, która doprowadza do zupełnego przetworzenia się ciała I w ciało II. Zawsze jest przeto możliwą zamiana na pozostałe tego ciała, którego energia wewnętrzna swobodna, na jednostkę masy obliczona, jest większa; i zamiana ta, jeśli się odbywa, jest nieodwracalna.

W przypadku trzecim, gdy  $k_2 = k_1$ , zamiana I na II jest równie możliwa, jak zamiana odwrotna; dopóki  $k_2 = k_1$ , ani jedna, ani druga nie zmieniają entropii, a zatem mogą odbywać się w sposób odwracalny. A zatem w tym przypadku mamy równowagę pomiędzy I a II, mamy reakcyję *ograniczoną*, zatrzymaną na danych stosunkach  $m_1$  i  $m_2$  ciał reagujących. Stosunki te mogą być zresztą dowolne, gdyż  $k_1$  i  $k_2$  zależą tylko od temperatury i ciśnienia. Ażeby to uwydatnić, przedstawmy  $k_1$  i  $k_2$  jako funkcye temperatury i ciśnienia  $k_1(t, p)$  i  $k_2(t, p)$ . Mamy, jako warunek równowagi,

$$15. \quad k_1(t, p) = k_2(t, p).$$

Ze związku tego możemy wyznaczyć  $t$ , gdy  $p$  jest dane, i odwrotnie. [Będziemy przypuszczali, że równanie 15. daje, w obu przypadkach, rozwiązanie określone i pojedyncze.] A zatem: ciśnienie, przy którym reakcja pierwszej kategorii osiąga przy temperaturze  $t$  stan równowagi, jest funkcją li tylko temperatury  $t$ . Obierzmy wartości  $t$  za odcięte, wartości  $p$  za rzędne; równanie 15. wyrazi krzywą, którą Planck nazywa *linią obojętną*. Oddziela ona mianowicie na diagramacie  $(t, p)$  punkty, w których tylko zamiana ciała I na ciało II jest możliwa, od punktów, w których tylko zamiana przeciwna jest możliwa.

Moutier (w r. 1876.) i Robin (w r. 1880.) wykryli dwie własności linii obojętnej, które na podstawie równania 15. możemy łatwo udowodnić, jak okazał Duhem (*Le potentiel thermodynamique*, p. 18.) Przypominamy przedewszystkiem równania

$$16. \quad \left(\frac{\partial k_1}{\partial p}\right)_t = v_1; \quad \left(\frac{\partial k_2}{\partial p}\right)_t = v_2; \quad \left(\frac{\partial k_1}{\partial t}\right)_p = -s_1; \quad \left(\frac{\partial k_2}{\partial t}\right)_p = -s_2$$

z art. 78. Niechaj będą  $t$  i  $p$  współrzędnymi dowolnego punktu na linii obojętnej. Biorąc punkt  $(t + dt, p)$ , położony na prawo lub na lewo od punktu na linii i nieskończenie mało odeń odległy, mamy

$$17. \quad k_1(t + dt, p) = k_1(t, p) + \frac{\partial k_1(t, p)}{\partial t} dt + \dots;$$

$$18. \quad k_2(t + dt, p) = k_2(t, p) + \frac{\partial k_2(t, p)}{\partial t} dt + \dots;$$

z kądem, na mocy równań 16. i 15.,

$$19. \quad k_1(t + dt, p) - k_2(t + dt, p) = (s_2 - s_1) dt.$$

Z równań jednak 11. i 12. wynika, że, jeśli  $k_1 = k_2$ , wówczas

$$20. \quad t(s_2 - s_1) = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1);$$

zatem, oznaczając przez  $r$  ilość ciepła, którą *pochłania* jednostka masy, gdy przechodzi ze stanu I do stanu II przy stałej temperaturze  $t$  i stałym ciśnieniu  $p$ , mamy

$$21. \quad t(s_2 - s_1) = r;$$

$$22. \quad k_1(t + dt, p) - k_2(t + dt, p) = \frac{r}{t} dt.$$

W każdym więc punkcie, położonym na prawo od linii obojętnej ( $dt > 0$ ), jedyną reakcją możliwą jest ta, przy której ciepło przechodzi z ośrodka do układu (*endotermiczna*). W każdym punkcie, położonym na lewo od linii obojętnej ( $dt < 0$ ), jedyną reakcją możliwą jest ta, przy której ciepło przechodzi z układu do ośrodka (*exotermiczna*). Reakcyje te, jeśli zachodzą, są nieodwracalne. Takim jest twierdzenie Moutiera (*La Thermodynamique et ses principales applications*, Paris, 1885, rozdz. XVI.)

Uważając, w sposób zupełnie analogiczny, punkt ( $t, p + dp$ ), położony powyżej lub poniżej linii obojętnej i nieskończenie mało od niej odległy, udowodnimy łatwo twierdzenie Robina (*Bull. Soc. Philom.* (7), IV), które wyrazić można w sposób następujący. W każdym punkcie, położonym nad linią obojętną, jedyną reakcją możliwą jest ta, przy której ośrodek wykonywa pracę na układzie (*endometryczna*). W każdym punkcie, położonym pod linią obojętną, jedyną reakcją możliwą jest ta, przy której układ wykonywa pracę na ośrodku (*exometryczna*). Reakcyje te, jeśli zachodzą, są nieodwracalne.

Powracamy teraz do przypadku równowagi pomiędzy ciałem I a ciałem II, przy której warunek

$$23. \quad k_1 - k_2 = 0$$

jest spełniony. Warunek ten łączy ze sobą ciśnienie i temperaturę; możemy więc uważać ciśnienie np. za funkcją niewyraźną (uwikłaną) temperatury, daną przez równanie 23. Utwórzmy pochodną  $dp/dt$  według prawideł, dotyczących różniczkowania funkcji niewyraźnych:

$$24. \quad \frac{dp}{dt} = - \frac{\left( \frac{\partial(k_1 - k_2)}{\partial t} \right)_p}{\left( \frac{\partial(k_1 - k_2)}{\partial p} \right)_t};$$

wprowadzając tu równania 16., otrzymamy:

$$25. \quad \frac{dp}{dt} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}$$

lub jeszcze, według równania 21.,

$$26. \quad r = t(v_2 - v_1) \frac{dp}{dt};$$

wreszcie, podług równania 20.,

$$27. \quad u_2 - u_1 = p(v_2 - v_1) \left( \frac{t}{p} \frac{dp}{dt} - 1 \right).$$

### 112. Równowaga cieczy z parą.

Jako pierwszy przykład równowagi pomiędzy dwoma ciałami o składzie stałym obierzmy równowagę pomiędzy cieczą i jej parą nasyconą. Objętości  $v_1$  i  $v_2$  odpowiadają wówczas objętościom granicznym  $w$  i  $W$  cieczy i pary (art. 98.); ciśnienie powyższe  $p$  jest oczywiście ciśnieniem nasycenia  $P$ . Linia obojętna jest tu krzywą ciśnień pary nasyconej. Twierdzenia artykułu poprzedzającego pokazują więc, że ciśnienie nasycenia pary nad cieczą jest funkcją temperatury i tylko temperatury. Wiedzieliśmy o tém z rozdziału poprzedzającego; lecz wiadomość tę powzieliśmy tam czysto empirycznie i dla tego nie mogliśmy rozstrzygnąć zapytania, czy wyraża ona ściśle prawo, czy téż przybliżone (art. 101.). Widzimy obecnie, że zależność ciśnienia nasycenia li tylko od temperatury jest następstwem zasady entropii, jeśli tylko zjawisko parowania jest istotnie taką prostą reakcją pierwszej kategorii, za jaką je tu uważamy (por. art. 101.). Zależność tę wyraża równanie  $k_1 = k_2$ , zastosowane do cieczy i pary. Przejdźmy więc jeszcze raz izotermę jakiegobądź ciała, odpowiadającą temperaturze, niższej niż krytyczna i kierujmy się poglądem, jaki uzyskaliśmy obecnie. Dopóki znajdujemy się, na izotermie, przy objętościach takich, iż ciśnienie ciała jest większe od ciśnienia  $P$ , wypadającego z równania  $k_1 = k_2$  przez podstawienie w niem temperatury izotermy, dopóty  $k_1 < k_2$ , dopóty jedyną reakcją możliwą jest skraplanie się pary, a zatem jedyny stały stan równowagi odpowiada istnieniu cieczy, wypełniającej naczynie jednolicie. Możemy tego dowieść np. za pomocą twierdzenia *Robina*, oczywiście w tém założeniu, że objętość pary  $W$  jest większa od objętości cieczy  $w$ , że, dla skroplenia pary, ośrodek musi wykonać pracę nad układem cieczy i pary. Idąc dalej po izotermie, dochodzimy do miejsca, w którym ciśnienie wynosi tyleż, ile wypada z równania  $k_1 = k_2$  dla temperatury

izotermi. Dopóki trwa to ciśnienie  $P$ , ciecz i para muszą być w równowadze, bez względu na wzajemne stosunki pomiędzy ich masami. A zatem ciśnienie to  $P$  musi trwać oczywiście od objętości  $w$ , przy której  $m_1$  jest całą masą układu, zaś  $m_2$  jest zerem, aż do objętości  $W$ , przy której  $m_1$  jest zerem, a  $m_2$  jest całą masą układu. Tu więc, pomiędzy objętościami granicznymi  $w$  i  $W$ , mamy ową prostą linią izotermi. Przy ciśnieniach, mniejszych niż  $P$ , mamy zawsze  $k_1 > k_2$ , jedyną reakcją możliwą jest parowanie cieczy, jedyny możliwy stan równowagi odpowiada istnieniu pary, wypełniającej naczynie jednolicie.

Warunek nasz obecny dla równowagi cieczy i pary nie jest bynajmniej różny od warunku, który znaleźliśmy w art. 103. za Maxwellem, Clausiusem i Planckiem, szukając położenia prostej względem izotermi. Jeśli istotnie przejście *ciągłe* z objętości  $w$  do objętości  $W$  wzdłuż izotermi fikcyjnej (jak np. téj, którą wyobraża sobie J. Thomson) jest możliwe, wówczas *na téj drodze* elementarna zmiana entropii byłaby zawsze

$$1. \quad \frac{du + p dv}{t},$$

gdzie  $p$  jest zmienném wzdłuż izotermi ciśnieniem; a zatem mielibyśmy

$$2. \quad t(s_2 - s_1) = u_2 - u_1 + \int_w^W p dv,$$

gdyż droga jest izotermiczna. Porównawszy 2. z równaniem 20. w artykule poprzedzającym, które w naszym przypadku wyraża równość  $k_1 = k_2$  i ma postać

$$3. \quad t(s_2 - s_1) = u_2 - u_1 + P(W - w),$$

znajdujemy toż samo równanie

$$4. \quad P(W - w) = \int_w^W p dv,$$

które mieliśmy w art. 103.

Równanie 26. artykułu poprzedzającego, w zastosowaniu do równowagi pomiędzy cieczą a parą,

$$5. \quad r = t(W - w) \frac{dP}{dt},$$

gdzie  $r$  jest t. zw. ciepłem utajoném parowania (jednostki masy cieczy), określönem w art. 60., jest oddawna znane. Clapeyron wyprowadził je po raz pierwszy (*Journal de l'École Polytechnique*, 1834) z zasady Carnota, choć nie pod kształtem 5., który znalazł Clausius (*Pogg. Ann.*, 1850). Gdybyśmy uznali za fakt, znany z doświadczenia, iż ciśnienie nasycenia zależy tylko od temperatury, i że przechodzenie cieczy w parę zarówno jak pary w ciecz pod tém ciśnieniem jest zjawiskiem odwracalném, byłibyśmy mogli otrzymać też samo równanie 26. ze zwykłych wzorów termodynamicznych, dotyczących zjawisk odwracalnych; np. z równania 10. w art. 77. Obierając za określoną tam zmienną  $x$  np. masę pary  $m_2$ , mamy oczywiście

$$6. \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 0 ; \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = r ;$$

oraz, ponieważ  $v$  w art. 77. odpowiada obecnemu  $V$ , ze względu na równanie 5. w art. 111.,

$$7. \quad \frac{\partial v}{\partial x} = v_2 - v_1$$

lub, jak tutaj,  $W-w$ . Istotnie więc owo równanie 10. prowadzi do wzoru Clapeyrona.

Wzór ten jest bardzo ważny, łączy bowiem ze sobą wielkości, dobrze znane w fizyce doświadczalnej, których poznanie dokładne jest nieodzowne przy wielu zagadnieniach naukowych i technicznych. Wnioskujemy na jego zasadzie, że należy odróżnić cztery przypadki co do wpływu, jaki zmiany temperatury mogą wywierać na ciśnienie nasycenia. Jeśli ciecz, parując, pochłania ciepło, i jeśli para, przy jednakowej masie, zajmuje większą objętość, niż ciecz, wówczas ciśnienie nasycenia wzrasta z temperaturą. Jeśli ciecz, parując, wydziela ciepło, i jeśli para, przy jednakowej masie, zajmuje mniejszą objętość, niż ciecz, wówczas ciśnienie nasycenia również z temperaturą wzrasta. W dwóch pozostałych przypadkach ciśnienie nasycenia, przeciwnie, małałoby z temperaturą. Lecz wszystkie znane dotychczas ciała należą do pierwszego przypadku.

Równanie 5. możemy sprawdzić bezpośrednio za pomocą następującego rachunku. Uważajmy gram wody przy  $0^{\circ}$  C. Mamy wówczas  $r = 596,8$  kaloryj gramowych średnich (Dieterici, *Wied.*

*Ann.*, XXXVII, 504) czyli  $596,8 \times 4,2436 \times 10^7$  ergów (por. art. 67.). Mamy wówczas dalej  $t=273$ . Mamy jeszcze  $W=205480 \text{ cm}^3$ ;  $w=1 \text{ cm}^3$ , dla grama wody ( $w=1$  dla  $4^0 \text{ C}$ . właściwie, lecz tę poprawkę zaniedbujemy). Podstawiając te dane do równania 5., otrzymamy  $dP/dt$  w jednostce: (dyna na  $1 \text{ cm}^2$ )/stopień. Ażeby przejść do jednostki: (1 mm. rtęci w Paryżu)/stopień, musimy rezultat poprzedni pomnożyć jeszcze przez 10 i podzielić przez  $980,96 \times 13,5956$ . Otrzymujemy więc

$$\frac{596,8 \times 4,2436 \times 10^7 \times 10}{273 \times 205479 \times 980,96 \times 13,5956} = 0,3385 \left( \frac{\text{mm. rtęci}}{\text{stopień}} \right),$$

podezas gdy Broch oblicza z doświadczeń Regnaulta tę samą wielkość,  $dP/dt$  przy  $0^0 \text{ C}$ . dla wody, w tych samych jednostkach, na 0,330 (*Trav. et Mém.*, 1881.). W rachunku tym atoli wartość  $W$  nie jest znana z dostateczną ścisłością.

Za podstawę do określenia stanu krytycznego przyjmujemy tę jego właściwość, iż  $w = W$  (lub  $v_1 = v_2$  w ogólniejszych oznaczeniach artykułu 111.) i powracamy raz jeszcze do stanu krytycznego z obecnego naszego punktu widzenia. Z krzywych, wyrażających zależność ciśnienia nasycenia  $P$  od temperatury, według doświadczeń Regnaulta, Zajonczeńskiego i innych, można się przekonać, że pochodna  $dP/dt$  nie staje się nieskończenie wielką w punkcie krytycznym. Mogliśmy się tego spodziewać na podstawie artykułu 106.: jeśli przy temperaturze krytycznej ciśnienia nasycenia  $P$  przechodzą w ciśnienia ( $p$ ), przy których iloczyn  $pv$  jest najmniejszością, w sposób ciągły, nie mogą one przeskakiwać w tém miejscu do nieskończonych wartości. [Nadto, jeśli zachodzi ogólne równanie  $\Pi = \Phi(\tau)$  pomiędzy ciśnieniem nasycenia specyficzném a temperaturą specyficzną, mamy wówczas, przy temperaturze krytycznej,

$$8. \quad \left( \frac{d\Pi}{d\tau} \right)_c = \frac{t_c}{P_c} \left( \frac{dP}{dt} \right)_c = \Phi'(1);$$

zatem  $t_c(dP/dt)_c/P_c$  ma wartość jednakową dla wszystkich ciał.] Jeżeli więc  $(dP/dt)_c$  ma wartość skończoną, zaś  $w_c = W_c$ , tedy wnioskujemy z równań 25., 26., 27 artykułu 111., że w stanie krytycznym

$$9. \quad s_1 = s_2 \quad ; \quad u_1 = u_2 \quad ; \quad r = 0,$$

t. j. objętości, entropie, energie wewnętrzne całko-

wite i swobodne, wzięte dla jednostki masy cieczy i pary, są równe; a ciepło utajone parowania jest żadne.

### 113. Równowaga ciała stałego z cieczą.

Reakcja pomiędzy ciałem stałym a cieczą, powstającą przy topieniu się ciała stałego, należy oczywiście również do pierwszej kategorii. Wnosimy więc z art. 111., że dla każdej temperatury  $t$  istnieje określone ciśnienie  $p$ , pod którym stała i ciekła postać ciała mogą istnieć w równowadze wzajemnej. Ciśnienia te nazywamy *ciśnieniami nasycenia cieczy*; będziemy je oznaczali przez  $P'$ . Linia obojętna jest tu krzywą ciśnień cieczy nasyconej. *Punktem topliwości* ciała nazywamy zazwyczaj temperaturę, której, na tej krzywej, odpowiada ciśnienie atmosferyczne.

Ogólne twierdzenia z art. 111. stosują się tu całkowicie; lecz możemy uczynić je bardziej określonymi, zważywszy, że dla wszystkich znanych ciał stałych ciepło utajone topienia się,  $r'$ , jest dodatnie; objętość zaś jednostki masy pod postacią stałą jest w jednych ciałach większa, w innych mniejsza, niż objętość jednostki masy pod postacią ciekłą. Nazywajmy, jak w art. 111., ciała pierwszego rodzaju topiącymi się *endometrycznie*, ciała drugiego rodzaju — topiącymi się *exometrycznie*. Na zasadzie twierdzenia Moutiera powiadamy: przy temperaturze  $t$  każde ciało topi się lub krzepnie, stosownie do tego, czy  $t$  jest wyższa czy niższa od temperatury, która na krzywej ciśnień nasycenia  $P'$  odpowiada panującemu ciśnieniu. Na zasadzie twierdzenia Robina powiadamy: przy ciśnieniu  $p$  każde ciało, topiące się endometrycznie, topi się lub krzepnie, stosownie do tego, czy  $p$  jest wyższe czy niższe od ciśnienia nasycenia  $P'$ , które odpowiada temperaturze panującej. Przy ciśnieniu  $p$  każde ciało, topiące się exometrycznie, topi się lub krzepnie, stosownie do tego, czy  $p$  jest niższe czy wyższe od ciśnienia nasycenia  $P'$ , które odpowiada temperaturze panującej. Ponieważ krzywa ciśnień cieczy nasyconej oddziela na diagramacie ( $p, t$ ) punkty, w których



ciało się topi, od tych, w których krzepnie, przeto już z połączenia twierdzeń powyższych możemy wnosić, że, dla ciał, topiących się endometrycznie, ciśnienie nasycenia cieczy  $P'$  maleje, dla ciał, topiących się exometrycznie, wzrasta, gdy temperatura rośnie. Stosując równanie 26. w art. 111. do naszego przypadku, otrzymamy:

$$1. \quad r' = t(w - w') \frac{dP'}{dt},$$

gdzie  $w'$  jest objętością jednostki masy ciała pod postacią stałą ( $r$  w równaniu ogólnym jest ilością ciepła, pochłanianego przez jednostkę masy przy przechodzeniu ze stanu, w którym objętość jej wynosi  $v_1$ , do stanu, w którym wynosi  $v_2$ ). W równaniu 1. mamy dowód analityczny ostatnio wypowiedzianego twierdzenia. Należy wszakże pamiętać, iż stosuje się ono do przypadku, kiedy tylko ciało stałe i ciekłe znajdują się w równowadze wzajemnej.

Wszystkie twierdzenia powyższe doświadczenie stwierdza w zupełności. Woda, żelazo, antymon, bizmut topią się endometrycznie; przeważna liczba metali, siarka, stearyna, parafina, воск i t. d. topią się exometrycznie. Sir W. Thomson, później Bunsen, Mousson, Hopkins, Dewar zbadali dla tych ciał zależność ciśnień  $P'$  cieczy nasyconej od temperatury i znaleźli taką, jaką przewiduje teoria. Doświadczenia Sir W. Thomsona, wykonane nad lodem, zajmują piękną kartę w dziejach Termodynamiki. W roku 1849., gdy jeszcze nie wiedziano zupełnie o tém, że punkt topliwości może zależeć od ciśnienia, przepowiedział mianowicie James Thomson istnienie téj zależności, wskazał jej rodzaj dla lodu i wyliczył przybliżoną wartość obniżenia, odpowiadającego pewnemu wzrostowi ciśnienia (*Trans. R. S. Ed.*, XVI). James Thomson kierował się przytém rozumowaniem, które nie różni się w zasadzie od powyższego naszego rozumowania. Doświadczenia Sir W. Thomsona potwierdziły niebawem, jakościowo i ilościowo, przepowiednię teoretyczną Jamesa Thomsona. Tak więc nowe zjawisko fizyczne było przepowiedziane teoretycznie i zbadane ilościowo, zanim urzeczywistniono je kiedykolwiek.

Możemy powtórzyć rachunek J. Thomsona na zasadzie równania 1. [Przytém wszakże będziemy mówili o zależności punktu to-

pliwości od ciśnienia, nie zaś o zależności (odwrotnej) ciśnienia nasycenia cieczy od temperatury. Mówimy chętniej o pierwszej niż o drugiej dzięki przyzwyczajeniu, które ztąd powstaje, iż punkty topliwości zmieniają się wogóle mało przy dość znacznych nawet zmianach ciśnienia.] Uważajmy gram lodu, topiącego się na wodę ciekłą, pod ciśnieniem atmosfery przy  $0^{\circ}$  C. Ciepło utajone topienia się  $r'$  wynosi w tych warunkach, według doskonale zgodnych wyników Personna, Regnaulta, oraz De la Provostaye'a i Desainsa, 79,25 kaloryj gramowych, określonych przez przedział  $0^{\circ}$  C. do  $1^{\circ}$  C., lub  $79,25/1,0045$  kaloryj gramowych średnich lub wreszcie  $79,25 \times 4,2436 \times 10^7/1,0045$  ergów (art. 60. i 67.). Mamy dalej  $t = 273$ . Mamy wreszcie  $w' = 1,09068$  cm<sup>3</sup>. (według Bunsena) i  $w = 1$  cm<sup>3</sup>. Podstawiając te dane do równ. 1., otrzymalibyśmy pochodną  $dP'/dt$  w jednostkach: (dyna na 1 cm<sup>2</sup>.)/stopień; lecz dogodniejszą będzie tu dla nas jednostka: atmosfera/stopień i żeby przez nią  $dP'/dt$  wyrazić, dzielimy jeszcze przez  $1,0136 \times 10^6$ . Otrzymujemy zatem

$$- \frac{79,25 \times 4,2436 \times 10^7}{1,0045 \times 273 \times 0,09068 \times 1,0136 \times 10^6} = -133,43 \left( \frac{\text{atm.}}{\text{stopień}} \right)$$

lub  $-0,00749$  na odwrotną wielkość  $dt/dP'$ . A zatem o  $0,0075^{\circ}$  C. powinien obniżyć się punkt topliwości lodu przy zwiększaniu ciśnienia o jedną atmosferę, w pobliżu  $0^{\circ}$  C. Tyle też znalazł istotnie Sir W. Thomson, posługując się ciśnieniami, do 17 atmosfer dochodzącemi.

Ulatnianie się ciała stałego i osadzanie się gazowego (na stałe), czyli reakcja pomiędzy stałą a gazową postacią pewnego ciała, ulega podobnie prawom reakcyj pierwszej kategorii.

#### 114. Inne przykłady reakcyj pierwszej kategorii.

Siarka monosymetryczna przechodzi, przy temperaturze pokojowej, w siarkę rombiczną; przy  $94,5^{\circ}$  C. i przy  $95,1^{\circ}$  C. jeszcze taż sama przemiana się odbywa, według Reichera (Van't Hoff, *Études de Dynamique Chimique*, 1884, 147); lecz już przy  $96,1^{\circ}$  C. reakcja odbywa się w przeciwnym kierunku, a przy  $95,6^{\circ}$  C. obie formy istnieć mogą we wzajemnym zetknięciu, w stanie równowagi. Tak dzieje się pod ciśnieniem atmosferycznym. Van't Hoff nazy-

wa temperaturę  $95,6^{\circ}$  C. w tym przypadku *punktem przejścia* (*overgangspunt*). Punkt przejścia dla reakcyi chemicznej pierwszej kategorii gra też samą rolę, jak punkt wrzenia dla reakcyi pomiędzy cieczą a parą, jak punkt topliwości dla reakcyi pomiędzy ciałem stałym a ciekłym. Przewidywania teoryi sprawdzają się bowiem zupełnie tak samo dla reakcyj, które nazywamy potocznie chemicznymi, jak dla reakcyj, które zaliczamy do zjawisk fizycznych. Ze zmianą ciśnienia punkt przejścia zmienia swe położenie; ze zmianą temperatury zmienia się ciśnienie, przy którym reakcyja chemiczna pierwszej kategorii nie ma zdecydowanego kierunku, przy którym przeto dwie różne formy chemiczne ciała istnieją w równowadze, w zetknięciu wzajemnym. Te ciśnienia będziemy nazywali *ciśnieniami równowagi* (reakcyi) i oznaczali przez  $P''$ ; odpowiadają one oczywiście poprzednim ciśnieniom nasycenia.

Wszystkie twierdzenia artykułu 111. będą się tu stosowały w zupełności. Będzie tu istniała linia obojętna, a mianowicie krzywa ciśnień równowagi  $P''$ . Stosując twierdzenie Moutiera, powiemy o reakcyach chemicznych pierwszej kategorii: jeżeli przy ciśnieniu  $P''$  i temperaturze  $t$  zachodzi równowaga, przy tym samym ciśnieniu i temperaturze niższej będzie tworzyło się na koszt pozostałego to ciało, którego powstawanie wydziela ciepło; przy temperaturze wyższej zamiana odwrotna będzie zachodziła. Tak np. zamiana siarki monosymetrycznej na rombiczną wydziela ciepło, według Mitscherlicha; ta też zamiana zachodzi poniżej  $95,6^{\circ}$  C. przy ciśnieniu atmosferycznym, podczas gdy powyżej zachodzi odwrotna. Zupełnie takie same zjawiska, jak siarka przy  $95,6^{\circ}$  C., przedstawiają (według Van't Hoffa i Van Deventera i według Reichera): astrakanit około  $21^{\circ}$  C., który rozkłada się na siarczan sodu i siarczan magnezu pod punktem przejścia a tworzy się nad nim; octan podwójny wapnia i miedzi przy  $76^{\circ}$ — $78^{\circ}$  C., który rozkłada się na sole pojedyncze nad punktem przejścia i tworzy się pod nim (*Zeitschrift f. phys. Chemie*, 1887.).

Stosując twierdzenie Robina, powiemy: jeżeli przy temperaturze  $t$  i ciśnieniu  $P''$  reakcyja chemiczna pierwszej kategorii jest w równowadze, to przy tej samej temperaturze i ciśnieniu wyższym będzie zachodziła reakcyja endometryczna, przy ciśnieniu

niższém—exometryczna. Wiele rozkładów odbywa się exometrycznie; dla tego, przez podnoszenie ciśnienia, produkty rozkładu możemy połączyć powrotnie. Rozkład octanu podwójnego wapnia i miedzi odbywa się, przeciwnie, endometrycznie i dla tego też, jak znaleźli Spring i Van't Hoff (*Zeitschrift f. phys. Chemie*, 1887.), można rozkład ten wywołać, pod zwykłym punktem przejścia, przez zwiększanie ciśnienia.

Równanie 26. w art. 111. będzie się tu również stosowało. Reich er wyznaczył wartości:  $r$ , oraz różnicę  $v_2 - v_1$  objętości, jakie zajmuje jednostka masy siarki rombicznój i monosymetrycznej; na mocy równania wypadało oczekiwać, iż punkt przejścia będzie się podnosił o  $0,049^0$  C. przy powiększaniu ciśnienia o atmosferę. Doświadczenie dało  $0,050^0$  C.

Znamy jeszcze wiele podobnych reakcyj, które z góry zaliczyć musimy do pierwszej kategorii i które, o ile sięgają badania dotychczasowe, zachodzą istotnie według praw, jakie poznaliśmy w kilku ostatnich artykułach. Lecz w niewielu przypadkach posiadamy dane wystarczające, aby sprawdzić ilościowo wyniki teorii. Gdy np. salmiak, ciało stałe, rozkłada się na dwa ciała gazowe, chlorowódór i amoniak, mamy reakcją pierwszej kategorii. [Jeśli reakcja rozpoczęła się od stanu, w którym już pewna ilość gazów istniała, to jest ona naturalnie reakcją pierwszej kategorii pod tym warunkiem, że owe początkowe ilości chlorowodoru i amoniaku były wzięte w stosunku mas cząsteczkowych; w razie nadmiaru jednego ze składników, przy zachodzeniu reakcyi zmieniałby się skład mieszaniny gazowej i reakcja nie należałaby do pierwszej kategorii.] Za pomocą wzoru 26. w art. 111. wyliczył Horstmann ilość ciepła, jaką pochłania rozkład jednego grama salmiaku, na 800 do 700 kaloryj (pomiędzy  $220^0$  a  $340^0$  C.); wynosi ona, według bezpośrednich doświadczeń Raabego, 832 kal. przy temperaturze pokojowej. Na tym przykładzie stwierdzono tym sposobem po raz pierwszy (*Ber. d. d. chem. Ges.*, 1869.), że wzór Clapeyrona obejmuje i chemiczne zjawiska.

Rozkład węglanu wapnia na tlenek wapnia i bezwodnik węglany; tracenie wody krystalizacyjnej przez pewne sole, np. fosforan sodu, siarczany żelaza, niklu, kobaltu; rozkład połączeń, które tworzy wodór z niektórymi metalami, jak sól, potas, pallad; rozkład chlorków amoniakalnych cynku, srebra, rtęci, wapnia i magnezu; zambia-

na paracyjanu na cyjan; — te reakcyje (i wiele innych podobnych) należą również do pierwszej kategorii. Wiadomo już dzisiaj (co pierwszy odkrył Debray w r. 1867., *Comptes Rendus*, LXIV), że we wszystkich tych przypadkach istnieją ciśnienia równowagi reakcyi, tylko od temperatury zależne. Krzywe ciśnień równowagi mają przebieg, zupełnie podobny do przebiegu krzywych ciśnień nasycenia. [Taki jest ogólny charakter tych zjawisk; na tém tle zasadniczém występują atoli pewne zakłócenia w niektórych przypadkach, zależne od zjawisk podrzędnych.]

Jakkolwiek zjawiska chemiczne pierwszej kategorii są jeszcze, jak z powyższego widoczna, bardzo niedoskonale zbadane, nie może przecież ulegać wątpliwości, iż stosują się one, o ile odpowiadają założeniom teorii, do praw termodynamicznych. A zatem, w tym przynajmniej szczególnym przypadku, żadnej niema granicy pomiędzy zjawiskami „fizycznymi“ a „chemicznymi“. Dysocjacja dwutlenku azotu jest, jak zobaczymy, zjawiskiem znacznie odleglejszém od dysocjacji węglanu wapnia lub salmiaku, niż parowanie wody lub topienie się lodu. Tak, przy pierwszym poznawaniu zjawisk, szeregujemy je według ich oznak zewnętrznych i częstokroć nie istotnych; zbadawszy rządzące nimi prawa ogólne, rozumiemy, że podziały poprzednie były dowolne i wadliwe. [Możnaby zauważyć, że zjawiska „chemiczne“ odbywają się zazwyczaj znacznie powolniej, niż „fizyczne“. Podczas gdy ciecz i para np. bardzo prędko dochodzą do równowagi, wskazanę przez warunki, ciała, wchodzące w reakcyę chemiczną, osiągają równowagę niekiedy po upływie bardzo znacznych okresów czasu. Lecz różnica ta nie jest jakościową i wynika z rozmaitości warunków, w jakich przebiegają reakcyje. Prędkość reakcyi nie ma zresztą wpływu na stan ostatecznej jęj równowagi; a z obecnego punktu widzenia Termodynamiki tylko tym stanem zajmować się możemy.]

### 115. *Cieplik właściwy pary nasyconéj.*

Oznaczamy przez  $h$  i  $H$  ciepłiki właściwe cieczy i pary nasyconéj; t. j. ilości ciepła, które należy doprowadzić cieczy lub parze nasyconéj, aby podnieść temperaturę o stopień, utrzymując ciecz lub parę wciąż pod ciśnieniem nasycenia  $P$ . Gdy ogrzewamy parę nasyconą, przestanie ona być nasyconą, jeśli jednocześnie nie zwięks-

szamy ciśnienia;  $h$  i  $H$  są to więc ciepłiki szczególnego rodzaju, przy zmienném ciśnieniu i zmiennéj objętości, nieporównywalne ze zwykłemi ciepłikami właściwemi. [Dotyczy to szczególnie  $H$ , gdyż, skoro własności cieczy zwykłych mało zależą od ciśnienia, przeto  $h$  nie będzie zbyt różny od ciepłika właściwego cieczy przy stałym ciśnieniu.] Stosownie do określenia ciepłików  $h$  i  $H$  mamy, zachowując oznaczenia artykułu 112.,

$$1. \quad h dt = du_1 + P dw \quad ; \quad 2. \quad H dt = du_2 + PdW,$$

gdzie  $du_1$ ,  $du_2$ ,  $dw$ ,  $dW$  oznaczają przyrosty nieskończenie małe, związane z podniesieniem temperatury o  $dt$ , przy ciągłym trwaniu stanu nasycenia. Że jednak, według art. 111.,

$$3. \quad \frac{dr}{dt} = \frac{d(u_2 - u_1)}{dt} + P \frac{d(W - w)}{dt} + (W - w) \frac{dP}{dt},$$

przeto za pomocą równań 1. i 2. otrzymujemy

$$4. \quad \frac{dr}{dt} = H - h + (W - w) \frac{dP}{dt},$$

równanie Rankine'a (*Trans. R. S. Ed.*, XX); a za pomocą wzoru Clapeyrona otrzymujemy

$$5. \quad \frac{dr}{dt} = H - h + \frac{r}{t},$$

równanie Clausiusa (*Pogg. Ann.*, 1850.), które nadaje się wybornie do wyliczenia ciepłika właściwego  $H$ . Clausius wykonał to obliczenie dla pary wodnej na podstawie danych, dostarczonych przez badania Regnaulta, w sposób następujący. Regnault (*Relation*, I, 635) podaje, iż dla ogrzania grama wody od  $0^\circ \text{C}$ . do temperatury  $\tau$  (na skali Celsyusza, czyli do temperatury  $t - 273$ ) i odparowania go przy téj temperaturze potrzeba kaloryj gramowych  $606,5 + 0,305 \tau$ . Jeżeli więc  $c$  oznacza ciepłik właściwy wody ciekłej, tedy

$$6. \quad r + \int_0^\tau c dt = 606,5 + 0,305 \tau;$$

z tą

$$7. \quad \frac{dr}{dt} + c = 0,305,$$

gdyż  $dt = d\tau$ . Gdybyśmy, jak powiedziano wyżej, zaniedbali różnicę pomiędzy ciepłkami właściwymi  $h$  i  $c$ , mielibyśmy z równań 5. i 7.

$$8. \quad H = 0,305 - \frac{r}{t}.$$

Wreszcie i  $r$  możemy wziąć z równania Regnaulta 6., jeśli za  $c$  podstawimy funkcją temperatury, którą Regnault starannie wyznaczył (*Relation*, I, 748). Clausius udowodnił atoli, że, zakładając dla  $c$  wartość jego przy  $100^{\circ}$  C., mianowicie 1,013 i zmieniając stałą 606,5 tak, żeby równanie 6. wyrażało dokładnie spostrzeżenia, przy  $100^{\circ}$  C. wykonane i najpewniejsze ze wszystkich, otrzymujemy z 6. równanie

$$9. \quad r = 607 - 0,708 \tau,$$

przedstawiające spostrzeżenia Regnaulta z dostateczną ścisłością. Mamy zatem

$$10. \quad H = 0,305 - \frac{607 - 0,708(t - 273)}{t}, \text{ t. j.}$$

$$11. \quad H = 1,013 - \frac{800,3}{t},$$

z kąd obliczamy  $H$ . Lecz bez rachunku widzimy, że dla temperatur, zawartych np. pomiędzy  $0^{\circ}$  a  $200^{\circ}$  C., t. j. właśnie dla tych granic temperatury, w których poruszają się pomiary Regnaulta, w których zatem równanie 11. jest ważne, — ciepłik właściwy  $H$  pary wodnej nasyconej jest ujemny; *powinien* być ujemny, według zasad Termodynamiki. Taki uderzający wniosek wyprowadzili, współcześnie i nie wiedząc o sobie, Rankine i Clausius w r. 1850. Rozumiemy bez trudności jego znaczenie fizyczne. Gdy podnosimy temperaturę pary nasyconej, utrzymując ją w stanie nasycenia, musimy zwiększać ciśnienie przez zmniejszanie objętości. Wykonywamy więc nad parą pracę, która zamienia się na ciepło; to ciepło musimy odprowadzić, jeśli temperatura jeszcze dalej podnieść się nie ma. A zatem ostatecznie udzielamy parze pewną ilość ciepła i odbieramy jęj inną ilość ciepła; ilekroć razy pierwsza jest mniejsza od drugiej, ciepłik właściwy pary nasyconej jest ujemny. Ści-

skana adiabatycznie, para taka musi się więc przegrzewać; rozprężana adiabatycznie, musi się, przeciwnie, częściowo przynajmniej, skraplać. Gdy się para o ciepliku właściwym ujemnym rozpręża, wykonywa pracę, oziębia się a mianowicie oziębia się bardziej, niż potrzeba dla utrzymania jęj w stanie nasycenia przy nowém, mniejszém ciśnieniu. Jeśli więc z otaczającego ósrodka nie może pochłaniać ciepła, skrapla się.

W granicach temperatur  $0^{\circ}$  i  $100^{\circ}$  C. cieplik właściwy pary nasycónéj jest ujemny dla siarku węgla, chlorku węgla, chloroformu, acetonu, podobnie jak dla wody. Dla wszystkich tych ciał wzrasta on szybko przy podnoszeniu się temperatury (t. j. bezwzględna wartość jęgo maleje), tak iż można przypuszczać, że przy temperaturach wyższych doszedłby do zera i stałby się dodatnim. Temperaturę, przy któręj  $H = 0$ , nazywają niekiedy *temperaturą przejścia*. Eter znajduje się już przy  $0^{\circ}$  C. po nad tą temperaturą, tak iż dla eteru  $H > 0$ . [C a z i n przypuszcza, że temperaturą przejścia jest dla eteru  $-116^{\circ}$  C.; dla chloroformu wynosi ona  $+123,5^{\circ}$  C.] Ztąd wnioskujemy, że np. przy rozprężaniu się adiabatyczném para wodna powinna skraplać się; że przy ściskaniu adiabatyczném para eteru powinna skraplać się; że przy ściskaniu adiabatyczném para siarku węgla nie powinna ulegać skraplaniu; że para chloroformu powinna ulegać skraplaniu: pod temperaturą  $123,5^{\circ}$  C. przy rozprężaniu, jak para wodna; nad temperaturą  $123,5^{\circ}$  C. przy ściskaniu adiabatyczném, jak para eteru; i t. d. i t. d. Wszystkie te wnioski H i r n i C a z i n stwierdzili za pomocą doświadczeń przekonywających. C a z i n oznaczył nawet, podchodząc z obu stron możliwie blisko do temperatury przejścia, przybliżoną wysokość tęg temperatury dla kilku ciał. Dla chloroformu otrzymał tą drogą  $130^{\circ}$  C., dla benzolu  $120^{\circ}$  C. (*Ann. Chim. Phys.*, 1868), gdy rachunek wielkości  $H$  prowadzi do  $123,5^{\circ}$  C. i  $112^{\circ}$  C. Niepodobna oczekiwać większęg zgodności doświadczeń bardzo trudnych z rachunkiem, opartym na wzorach interpolacyjnych.

Termodynamika wyprzedziła więc doświadczenie w tęg zagadnieniu, które jest szczególnięj doniosłe w teoryi maszyn parowych. Przed odkryciem R a n k i n e'a i C l a u s i u s a przypuszczano zazwyczaj, że cieplik właściwy wszystkich par nasycónych jest stale równy zeru, jak orzekało t. zw. *prawo Watta*. Zasadzając się na niém, B i o t starał się (*Traité de Physique*, II, 23) poprzeć nowym



dowodem podane przez Laplace'a wytłumaczenie niezgodności istotnej szybkości rozchodzenia się dźwięku z szybkością, jakiej wymagał rachunek Newtona (art. 90.). Dźwięk rozchodzi się w parach nasyconych zupełnie tak samo, jak w gazach lub parach przegrzanych; prócz niektórych dawniejszych doświadczeń, dowodzą tego spostrzeżenia Kundta i Warburga nad nasyconą parą rtęci. Biot, wiedząc o tym fakcie, rozumował w następujący sposób. W miejscu wzbudzenia fali mamy szereg kolejnych, nagłych zmian gęstości. Gdyby zmiany te zachodziły izotermicznie, jak przypuszczał Newton, fala nie mogłaby się rozchodzić w parze nasyconej: zmiany gęstości wywoływałyby tylko skraplanie się pary i parowanie cieczy, lecz nie wytwarzałyby zmian ciśnienia. Tę interesującą uwagę Biota możemy przyjąć w zupełności. Jeśli zaś (rozumował dalej Biot) zmiany gęstości zachodzą adiabatycznie, jak założył Laplace, wówczas, według prawa Watta, para wciąż pozostaje nasyconą: ani skrapla się, ani się przegrzewa. Wówczas ciśnienie zmienia się przy zmianach gęstości (według prawa linii skraplania) i fala rozchodzi się w parze, podobnie jak w gazie. Wiemy dzisiaj, że ta druga część rozumowania Biota opierała się na błędnej zasadzie. Tylko przy temperaturze przejścia stosują się pary do prawa Watta. Jak więc objaśnić rozchodzenie się fali dźwięcznej w parach nasyconych? jest to pytanie, dziwnie dzisiaj zaniedbane. Moglibyśmy domyślać się, że zmiany gęstości przy rozchodzeniu się fali odbywają się tak szybko, że para może skraplać się tylko w bardzo nieznacznej mierze; moglibyśmy nawet odwołać się, być może, do stanów przesylenia, do domniemyanych części izotermy (art. 101.). Lecz, przed budowaniem hipotez, należałoby samo zjawisko zbadać gruntowniej, niż to uczyniono dotychczas.

### 116. Punkt potrójny.

Rozważaliśmy dotychczas reakcje pomiędzy dwoma rodzajami materji. Jeśli, zamiast dwóch, mamy w zetknięciu ze sobą trzy różne, lecz wzajemnie zamienne rodzaje materji, tedy reakcja, jeśli pomiędzy nimi nastąpi, odbywa się według praw, wynikających z tych samych zasad przewodnich, chociaż zewnętrznie odmiennych. Prawom tym poświęcamy niniejszy artykuł.

Niechaj będą w zetknięciu wzajemnym trzy ciała : I, II, III. Trzy reakcje są pomiędzy nimi możliwe : a) zamiana II na III i odwrotna ; b) zamiana III na I i odwrotna ; c) zamiana I na II i odwrotna. Możemy zastosować do każdej rozmowowania artykułu 111. Zajmijmy się stanem jednoczesnej ich równowagi, w przypuszczeniu, że temperatura i ciśnienie są już wyrównane w całym układzie.

Warunek równowagi każdej z pomiędzy tych reakcyj jest tym samym, jakim byłby, według art. 111., gdyby reakcja ta sama jedna tylko odbywać się mogła. Jeżeli więc przez  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  oznaczymy wewnętrzną swobodną energią jednostki masy ciał I, II, III, wówczas warunkami równowagi w całym układzie ciał są równania

$$1. \quad k_2 = k_3 ; \quad k_3 = k_1 ; \quad k_1 = k_2.$$

Z pomiędzy tych równań dwa co najwyżej mogą być niezależne od siebie ; trzecie z nich wówczas wynika. Energie  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  są pełnymi funkcjami temperatury i ciśnienia.

Uważajmy którekolwiek dwa równania, np. dwa pierwsze. Jeśli są one tożsame, tedy wszystkie trzy równania są tożsame ; mamy, jak w reakcyi pomiędzy dwoma ciałami, cały szereg temperatur i ciśnień, przy których równowaga jest możliwa. Jeśli są one niezależne pomiędzy sobą, lecz nie sprzeczne ze sobą, wówczas wyznaczają *jedną tylko temperaturę i jedno ciśnienie*, przy których jedynie równowaga jest możliwa, które wraz z Planckiem nazwiemy *zasadniczymi (fundamental)*. Jeśli są to równania, sprzeczne ze sobą dla wszystkich wartości, jakie temperatura i ciśnienie przybrać w nich mogą, tedy równowaga współczesna trzech rodzajów materyi jest wogóle niemożliwa.

Każde z pomiędzy równań 1. wyraża, mówiąc geometrycznie, krzywą ciśnień równowagi dla jednej z trzech możliwych reakcyj : a, b, c. Jeśli dwie z pomiędzy tych krzywych są tożsame, tedy i trzecia jest z niemi tożsamą ; jeśli przecinają się pomiędzy sobą w jakimś punkcie, tedy i trzecia przecina się z niemi w tym samym punkcie ; jeśli nie przecinają się nigdzie ze sobą, tedy i trzecia nigdzie nie przecina się z niemi.

Weźmy za przykład naszego potrójnego układu — mieszaninę lodu, wody ciekłej i pary wodnej. Trzema możliwymi reakcyami są : a) parowanie wody i skraplanie się pary ; b) ulatnianie się lodu i zamarzanie pary ; c) topienie się lodu i zamarzanie wody.

Trzy równania 1. przedstawiają: krzywą ciśnień pary nasyconej nad ciekłą wodą, krzywą ciśnień pary nasyconej nad lodem, krzywą ciśnień nasycenia wody ciekłej wobec lodu; lub, jak dla krótkości mówić będziemy, krzywą *a* parowania, krzywą *b* ulatniania, krzywą *c* topienia się. Odpowiednie trzy ciśnienia nasycenia oznaczmy przez  $P_a$ ,  $P_b$ ,  $P_c$ .

Wiemy, że na krzywej parowania ciśnienia  $P_a$  rosną, gdy temperatura się podnosi; podczas gdy na krzywej topienia się ciśnienia  $P_c$  maleją, gdy temperatura się podnosi. A zatem dla wody te trzy krzywe nie są tożsame. A zatem krzywa *b* ulatniania jest, dla wody, różną od krzywej *a* parowania: *ciśnienie pary wodnej nasyconej nad lodem jest wogóle różne od ciśnienia pary nasyconej nad wodą ciekłą*. Gdyby para lodu i para wody miały, w pewnych granicach temperatury, równe ciśnienia nasycenia, wówczas przy wszystkich tych temperaturach punkt wrzenia wody i punkt topliwości lodu musiałyby przypadać na jednakowe ciśnienia.

Weźmy temperatury za odcięte, ciśnienia za rzędne i uważajmy temperaturę 273. Na krzywej *c* topienia się tej wartości odciętej odpowiada rzędna: 1 atmosfera; krzywa szybko spada ku osi *t* na prawo od tego punktu. Na krzywej *a* parowania temperaturze 273 odpowiada ciśnienie 4,5687 mm., według doświadczeń Regnaul-ta, obliczonych przez Brocha; a na prawo od tego punktu krzywa powoli się podnosi. Krzywe te przecinają się zatem przy temperaturze, nieco wyższej niż 273 i przy ciśnieniu, nieco większem od 4,5687 mm. W tém miejscu przecina się zatem z nimi również i krzywa *b* ulatniania się. Przekonamy się później, że w punkcie przecięcia się wszystkich trzech krzywych *a*, *b*, *c* wody temperatura wynosi  $+0,0076^{\circ}$  C., a ciśnienie przybliżenie 4,57 mm. Są to więc wartości temperatury zasadniczej i ciśnienia zasadniczego dla wody. James Thomson, który spostrzegł pierwszy, iż istnieje miejsce, w którym krzywe *a*, *b*, *c* przecinają się jednocześnie, nazwał je *punktem potrójnym* (*triple point*). W punkcie potrójnym temperatura wrzenia, temperatura ulatniania się i temperatura topliwości są identyczne i równają się mianowicie temperaturze zasadniczej. W punkcie potrójnym trzy ciśnienia nasycenia  $P_a$ ,  $P_b$ ,  $P_c$  są identyczne i równają się mianowicie ciśnieniu zasadniczemu.

Przypuścimy, że znajdujemy się w punkcie potrójnym. Możemy pójść teraz po jedną z trzech krzywych *a*, *b*, *c*, rozbiegających się

z tego punktu. Jeżeli pójdziemy po krzywej  $a$ , natrafimy na temperatury i ciśnienia, związane równaniem

$$2. \quad k_2(P_a, t) = k_3(P_a, t).$$

Jeśli pójdziemy po krzywej  $b$ , lub wreszcie po  $c$ , natrafimy na temperatury i ciśnienia, związane równaniami

$$3. \quad k_3(P_b, t) = k_1(P_b, t);$$

$$4. \quad k_1(P_c, t) = k_2(P_c, t).$$

Przypuśćmy, że oddaliliśmy się tylko nieskończenie mało od punktu potrójnego; np. o  $dt$ . Oznaczmy przez  $P_0$  i  $t_0$  ciśnienie zasadnicze i temperaturę zasadniczą. Możemy przedstawić, jak następuje, sześć funkcji, wchodzących do równań 2., 3., 4.:

$$5. \quad k_2(P_a, t) = k_2(P_0, t) + \frac{\partial k_2(P_0, t)}{\partial P_0} \frac{\partial P_a}{\partial t} dt$$

$$6. \quad k_3(P_b, t) = k_3(P_0, t) + \frac{\partial k_3(P_0, t)}{\partial P_0} \frac{\partial P_b}{\partial t} dt \quad \text{i t. d. i t. d.}$$

a jeśli wszystkie te funkcje wyrazimy w sposób podobny i podstawimy następnie do równań 2., 3., 4., otrzymamy łatwo, dodając,

$$7. \quad \frac{\partial k_2(P_0, t)}{\partial P_0} \frac{\partial P_a}{\partial t} + \frac{\partial k_3(P_0, t)}{\partial P_0} \frac{\partial P_b}{\partial t} + \frac{\partial k_1(P_0, t)}{\partial P_0} \frac{\partial P_c}{\partial t} = \\ = \frac{\partial k_3(P_0, t)}{\partial P_0} \frac{\partial P_a}{\partial t} + \frac{\partial k_1(P_0, t)}{\partial P_0} \frac{\partial P_b}{\partial t} + \frac{\partial k_2(P_0, t)}{\partial P_0} \frac{\partial P_c}{\partial t}.$$

Wszystkie pochodne dotyczą tu naturalnie punktu potrójnego. Pochodne funkcji  $k$  względem ciśnienia możemy zastąpić, według artykułu 78., przez

$$8. \quad \frac{\partial k_1(P_0, t)}{\partial P_0} = v_1; \quad \frac{\partial k_2(P_0, t)}{\partial P_0} = v_2; \quad \frac{\partial k_3(P_0, t)}{\partial P_0} = v_3,$$

oznaczając przez  $v_1, v_2, v_3$  objętości jednostki masy ciał I, II, III (lodu, wody i pary) w punkcie potrójnym; zżąd wynika równanie

$$9. \quad (v_2 - v_3) \frac{\partial P_a}{\partial t} + (v_3 - v_1) \frac{\partial P_b}{\partial t} + (v_1 - v_2) \frac{\partial P_c}{\partial t} = 0,$$

*charakteryzujące punkt potrójny.* Równanie to zasługuje na szczególną uwagę, ze względu zarówno na swój kształt prosty, na swe znaczenie fizyczne i na swe zastosowania; możnaby je nazwać „zasadniczym równaniem punktu potrójnego“.

Znaczenie fizyczne równania zasadniczego jest następujące. Jeśli oznaczymy przez  $r_a$ ,  $r_b$ ,  $r_c$  wartości, w punkcie potrójnym, ciepła utajonego parowania, ulatniania i topienia się, dla jednostki masy obliczone, mieć będziemy

$$10. r_a = t_0(v_3 - v_2) \frac{\partial P_a}{\partial t}; r_b = t_0(v_3 - v_1) \frac{\partial P_b}{\partial t}; r_c = t_0(v_2 - v_1) \frac{\partial P_c}{\partial t},$$

według art. 111. A zatem równanie 9. oznacza, iż

$$11. r_c = r_b - r_a;$$

iż ciepło utajone topienia się jest różnicą pomiędzy ciepłem utajonem ulatniania się a parowania, w punkcie potrójnym. Twierdzenie to jest oczywiste i moglibyśmy je łatwo uzyskać innemi drogami. Wystawmy sobie np., że w punkcie potrójnym odbywamy następujące przemiany, utrzymując wciąż temperaturę  $t_0$  i ciśnienie  $P_0$ : a) skraplamy jednostkę masy pary na ciecz; wydziela się przytém  $r_a$  jednostek ciepła. b) ciecz zamrażamy; wydziela się przytém  $r_c$  jednostek ciepła. c) ciało stałe ulatniamy;  $r_b$  jednostek ciepła zostaje pochłoniętych. Nastąpiło zjawisko kołowe i odwracalne;  $\int dQ/t$  jest zerem; zjawisko było izotermiczne, więc  $\int dQ$  jest zerem, czyli  $-r_a - r_c + r_b = 0$ .

Równanie zasadnicze możemy stosować do wyliczenia położenia punktu potrójnego w sposób następujący. Dodając i odejmując  $v_2 \partial P_b / \partial t$ , otrzymujemy z niego

$$12. \left( \frac{\partial P_a}{\partial t} - \frac{\partial P_b}{\partial t} \right) (v_2 - v_3) = \left( \frac{\partial P_c}{\partial t} - \frac{\partial P_b}{\partial t} \right) (v_2 - v_1).$$

[Zupełnie podobnie możemy jeszcze otrzymać

$$13. \left( \frac{\partial P_b}{\partial t} - \frac{\partial P_c}{\partial t} \right) (v_3 - v_1) = \left( \frac{\partial P_a}{\partial t} - \frac{\partial P_c}{\partial t} \right) (v_3 - v_2);$$

$$14. \left( \frac{\partial P_c}{\partial t} - \frac{\partial P_a}{\partial t} \right) (v_1 - v_2) = \left( \frac{\partial P_b}{\partial t} - \frac{\partial P_a}{\partial t} \right) (v_1 - v_3);$$

lecz równanie 12. jest praktycznie najważniejszém. Dokładnie toż samo równanie 12. znalazł drogą dosyć uboczną R. v. Helmholtz (*Wied. Ann.*, XXX, 407); lecz z rozumowania tego uczonego możnaby wnosić błędnie, iż jest to przybliżone równanie.] Jeśli porównujemy ze sobą ciśnienia  $P_a$ ,  $P_b$ ,  $P_c$  przy temperaturze, bardzo mało różnej od temperatury zasadniczej, możemy wówczas pisać

$$15. \quad P_a = P_0 + \frac{\partial P_a}{\partial t} dt \text{ i t. d. ;}$$

a zatem pisać  $P_a - P_b$ ,  $P_c - P_b$  i t. d. zamiast:

$$16. \quad \left( \frac{\partial P_a}{\partial t} - \frac{\partial P_b}{\partial t} \right) dt, \left( \frac{\partial P_c}{\partial t} - \frac{\partial P_b}{\partial t} \right) dt \quad \text{i t. d.}$$

Z równania 12. otrzymamy wówczas

$$17. \quad P_a - P_b = (P_c - P_b) \frac{v_1 - v_2}{v_3 - v_2},$$

równanie, bardzo zbliżone do wzoru, znalezionego (metodą zupełnie inną) przez Plancka [*Wied. Ann.*, XV, 450 (3)]. Wreszcie z równań 10. mamy

$$18. \quad \frac{\partial P_a}{\partial t} - \frac{\partial P_b}{\partial t} = \frac{1}{t_0} \left( \frac{r_a}{v_3 - v_2} - \frac{r_b}{v_3 - v_1} \right),$$

lub jeszcze, ponieważ  $v_3$  jest bardzo znaczną objętością w porównaniu do  $v_2$  lub  $v_1$ , które nadto bardzo mało różnią się od siebie,

$$19. \quad \frac{\partial P_b}{\partial t} - \frac{\partial P_a}{\partial t} = \frac{r_c}{t_0 v_3},$$

stosownie do 11. Równanie 19. znalazł Kirchhoff w r. 1858. (*Pogg. Ann.*, CIII, 206). Możemy również napisać

$$20. \quad \frac{\partial P_b}{\partial t} - \frac{\partial P_a}{\partial t} = \left( \frac{\partial P_c}{\partial t} - \frac{\partial P_b}{\partial t} \right) \frac{v_2 - v_1}{v_3 - v_2} = \frac{r_c}{t_0 (v_3 - v_2)},$$

zaniedbując w 18. nie  $v_2$  i  $v_1$ , lecz tylko różnicę pomiędzy  $v_2$  a  $v_1$ , i łącząc tak otrzymany związek z 12. [Takiem jest równanie (5) R. v. Helmholtza; lecz wyprowadza on z równania tego nieuzasadniony wniosek, iż formuła trzecia z pomiędzy powyższych 10. jest tylko przybliżona, gdy tymczasem raczej równanie 20. jest przybliżone. Pierwszy mianowicie wyraz jest, w równaniu 20., ściśle równy drugiemu, lecz obadwa są tylko przybliżenie równe trzeciemu.]

Wykonajmy teraz dla wody rachunki liczbowe, do których upoważniają nas otrzymane równania. Podstawiając dane, przytoczone w artykułach 112. i 113., otrzymamy

$$21. \quad \frac{r_c}{t_0 (v_3 - v_2)} = 0,044 \left( \frac{\text{mm. rtęci}}{\text{stopień}} \right),$$

przyczem za  $t_0$  wzięliśmy 273, i za  $r_c$ ,  $v_3$ ,  $v_2$  — wartości, dotyczące

temperatury  $0^{\circ}$  C., gdyż wiemy z góry, że temperatura zasadnicza różni się bardzo nieznacznie od temperatury zera Celsyusza. Mamy więc  $(\partial P_b - \partial P_a)/\partial t = 0,044$ ; t. j. możemy przypuszczać, że przy  $-1^{\circ}$  C. różnica  $P_a - P_b$  wynosi około 0,044 mm. Istotnie, jeśli posłużymy się równaniem 17., otrzymamy, według Plancka,

$$22. \quad \text{przy } -1^{\circ} \text{ C.:} \quad P_a - P_b = 0,0446 \text{ mm.};$$

możemy tu zaniedbać  $P_b$  wobec  $P_c$  (133 atm.) i  $v_2$  wobec  $v_3$ . Jeszcze bardziej uzasadnionem teoretycznie jest stosowanie wzoru 17. do temperatury  $0^{\circ}$  C., jako jeszcze bliższego punktu potrójnego; lecz różnica  $P_b - P_a$  staje się tu tak małą, że nie możemy wykonać rachunku z całą pożądaną ścisłością. Mamy tu  $P_c = 760$  mm.,  $P_a = 4,5687$  mm.; nie możemy więc zaniedbywać  $P_b$  wobec  $P_c$ , lecz możemy wziąć  $P_a$  zamiast  $P_b$  po prawej stronie równania. Biorąc  $v_1, v_2, v_3$ , jak przytoczono w art. 112. i 113., otrzymamy

$$23. \quad \text{przy } 0^{\circ} \text{ C.:} \quad P_a - P_b = 0,000332 \text{ mm.}$$

(Helmholtz, *l. c.*, 419.); a ztąd, wobec

$$24. \quad \frac{\partial}{\partial t}(P_b - P_a) = 0,044 \frac{\text{mm.}}{\text{stopień}},$$

wypada, że  $P_b - P_a$  znika przy  $+0,0076^{\circ}$  C. Taką jest więc temperatura zasadnicza wody; tu, i przy ciśnieniu, niezmiernie małym większym od 4,5687 mm., leży punkt potrójny. Tylko przy  $+0,0076^{\circ}$  C. i pod ciśnieniem 4,57 mm. lód, woda i para mogą istnieć wspólnie, w stanie równowagi.

Sprawę punktu potrójnego rozważyliśmy tu umyślnie przede wszystkim z teoretycznego stanowiska. Widzimy obecnie, jak ona jest delikatną z punktu widzenia doświadczalnego. Środki fizyki doświadczalnej nie wystarczają do niewątpliwego udowodnienia różnicy dwóch ciśnień, wynoszącej tysięczne lub setne części milimetra rtęci. Lecz należy przypuszczać, że, przy niższych temperaturach, niż  $0^{\circ}$  i  $-1^{\circ}$  C. dla wody, lub przy innych ciałach niż woda, różnica pomiędzy  $P_b$  a  $P_a$  bezpośrednio skonstatowana być może.

Regnault badał pod tym względem wodę, benzol, węglbromowódor i nie znalazł żadnej różnicy w ciśnieniach nasycenia pary nad ciałem stałym a ciekłym (*Relation*, II, 751.). Lecz Kirchhoff (*Pogg. Ann.*, 1858), James Thomson (*Phil. Mag.*, 1874) i Moutier (*Ann. Chim. Phys.*, 1874) utrzymywali na zasadzie Termo-

dynamiki — już nie wyprzedzając, lecz poprawiając doświadczenie — że różnica ta istnieć musi i zapewne tylko była zbyt mała w warunkach doświadczeń Regnaulta. Nowsze doświadczenia potwierdzają zupełnie te oczekiwania teoretyczne. Fischer np. (*Wied. Ann.*, XXVIII) znalazł dla wody, przy  $-10^{\circ}\text{C}$ .,  $P_a - P_b = 0,22$  mm. Na mocy swych spostrzeżeń pomiędzy  $-10^{\circ}\text{C}$ . a  $0^{\circ}\text{C}$ . Fischer zbudował krzywe ulatniania i parowania i wyznaczył z nich wielkość  $\partial(P_b - P_a)/\partial t$ , t. j. różnicę pomiędzy stycznymi trygonometrycznymi kątów, które tworzą z osią odciętych linie, styczne do krzywych w punkcie  $0^{\circ}\text{C}$ . Otrzymano tym sposobem 0,046 w zgodzie z rachunkiem Kirchhoffa. Też same w zasadzie rezultaty otrzymali Ramsay i Young (*Phil. Trans. f. 1884.*) dla wody, kamfory, benzolu.

Istnieje zjawisko chemiczne, stanowiące przykład reakcyi pierwszej kategorii pomiędzy trzema ciałami; mianowicie reakcyja pomiędzy dwiema postaciami fosforu stałego (białą lub żółtą a czerną) i parą fosforu. Opierając się na badaniach Troosta i Hautefeuille'a, Moutier doszedł do wniosku (*Ann. Ch. Phys.*, 1874; *Thermodynamique*, rozdz. XVIII), że równowaga tej reakcyi ulega prawom, które wyłożyliśmy w artykule niniejszym. Nie zatrzymujemy się nad tym przykładem, który kiedyś, być może, będzie ważnym faktem w „Chemii ściślej“, lecz dziś jeszcze bardzo mało jest zbadany.

### 117. Ogólna teoria reakcyj.

Jakkolwiek już przy badaniu reakcyj pierwszej kategorii spotykaliśmy zjawiska, tak mało dotychczas poznane doświadczalnie, iż stosowanie do nich ogólnej teoryi jest jeszcze przedwczesne, mogliśmy wnieść przecież ze szczegółowego rozbioru pewnych typowych przypadków, że zasady Termodynamiki prowadzą do wykrycia praw ilościowych, którym reakcyje te ulegają istotnie. Znacznie bardziej jeszcze ułamkową jest wiedza nasza obecna o innych reakcyjach, którym materyja ulega. Możemy i tutaj wskazać ogólne prawa, którym wymagają zasady Termodynamiki; lecz tylko w niektórych szczególnych przypadkach możemy rachunek przeprowadzić zupełnie i wyczerpująco sprawdzić jego wyniki. Tym ogólnym prawom



i zastosowaniu ich do niektórych przykładów poświęcamy dokończenie obecnego rozdziału.

[Już Horstmann usiłował w r. 1873. utworzyć ogólną teorią termodynamiczną reakcyj, lecz dzieło to powiodło się Gibbsowi dopiero (*Trans. of the Connecticut Acad.*, 1874 — 1878). Teorię Gibbsa usiłowali przekształcić lub rozwinąć w specjalnych przypadkach rozmaici badacze: Helmholtz, Duhem, Planck, van der Waals i inni. Z postacią poprzednich naszych rozumowań łączy się najlepiej prosta i ogólna metoda Plancka (*Wied. Ann.*, XXXII), którą przyjmujemy w zasadzie w artykułach następujących.]

### 118. Liczby przejścia.

Wystawiamy sobie układ, złożony z pewnej liczby ciał, których masy oznaczamy przez  $m_1, m_2$  i t. d., wogóle przez  $m_i, m_j$  i t. d. Niechaj następuje, lub może nastąpić, reakcja pomiędzy temi ciałami, która zmienia masy dowolnych ciał  $m_i, m_j$  o  $dm_i, dm_j$ . Według zasadniczych praw reakcyj, zmiany te muszą być proporcjonalne do mas cząsteczkowych ciał  $m_i, m_j$  lub do wielokrotnych tych mas. Oznaczmy więc masy cząsteczkowe ciał  $m_i, m_j$  przez  $M_i, M_j$ ; oraz przez  $a_i, a_j$  pewne liczby całkowite, dodatnie lub ujemne, które w przeważnej liczbie reakcyj są bądź równe jedności, bądź dwóm, trzem, rzadko już czterem. Liczby  $a$  są dodatnie dla ciał, powstających w reakcji, ujemne dla ciał, znikających w reakcji. Mamy

$$1. \quad dm_i : dm_j = a_i M_i : a_j M_j.$$

Z równania 1. mamy dalej

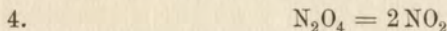
$$2. \quad d(m_i / M_i) : d(m_j / M_j) = a_i : a_j.$$

Ponieważ  $M$  oznaczają stosunkowe wartości mas cząsteczkowych dla ciał, których całkowite masy wynoszą  $m$ , przeto stosunki  $m/M$  oznaczają stosunkowe liczby cząsteczek, z których ciała układu są złożone. Oznaczmy te stosunkowe liczby przez  $n_i, n_j$ . Mamy

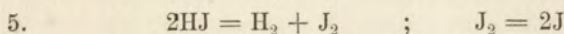
$$3. \quad dn_i : dn_j = a_i : a_j;$$

liczby  $a$  oznaczają więc liczby cząsteczek, które wchodzi do reakcji molekularnej, czyli współczynniki liczbowe formuł we wzorach

chemicznych, wyrażających reakcją. Nazywamy je *liczbami przejścia*. Tak np. mamy dla reakcji



$a_1 = -1$ ,  $a_2 = +2$ , jeśli  $\text{N}_2\text{O}_4$  i  $\text{NO}_2$  obierzemy z kolei za ciała  $m_1$  i  $m_2$ . W układzie, złożonym z jodowodoru HJ (który obieramy za ciało  $m_1$ ), z wodoru  $\text{H}_2$  (ciało  $m_2$ ) i z dwóch postaci pary jodu: J oraz  $\text{J}_2$  (ciała  $m_3$  i  $m_4$ , por. art. 121. i 124.), mogą zachodzić dwie reakcje



i mamy:

$$6. \quad \text{dla pierwszej: } a_1 = -2; a_2 = +1; a_3 = 0; a_4 = +1;$$

$$7. \quad \text{dla drugiej: } a_1 = 0; a_2 = 0; a_3 = +2; a_4 = -1.$$

Jeśli zmienimy znak wszystkich liczb przejścia w pewnej reakcji, otrzymujemy liczby przejścia dla reakcji odwrotnej.

Liczby przejścia czynią zawsze zadosyć pewnym równaniem. Przypuśćmy, że każda cząsteczka ciała  $m_i$  zawiera:  $\alpha_i$  atomów pierwiastku  $A$ ,  $\beta_i$  atomów pierwiastku  $B$  i t. d. Mamy wówczas, według twierdzenia o zachowaniu całkowitej masy każdego z wchodzących do reakcji pierwiastków,

$$8. \quad \sum_i a_i \alpha_i = 0;$$

$$9. \quad \sum_i a_i \beta_i = 0;$$

.....  
 .....

Równań jest tyle, ile pierwiastków, a w każdym równaniu tyle jest wyrazów po lewej stronie, ile ciał odrębnych w układzie.

### 119. Warunek równowagi.

Poszukujemy teraz, pod jakim warunkiem układ nasz może być w równowadze. Ponieważ idzie o równowagę reakcji, lub reakcyj, w układzie, nie zaś o równowagę zjawisk czysto cieplnych, dynamicznych, lub termodynamicznych, którą zbadaliśmy już w rozdziale V-ym, przypuścimy przeto, że temperatura w całym układzie jest jednakowa i wynosi  $t$ , że ciśnienie w całym układzie jest jednakowe

i wynosi  $p$ , że temperatura i ciśnienie pozostają równemi  $t$  i  $p$  w całym układzie przez cały ciąg trwania reakcyi. Wystawiamy sobie np., że układ jest zanurzony w ośrodku, którego regulujące działanie utrzymuje w układzie stałą i wyrównaną temperaturę, stałe i wyrównane ciśnienie. Ażeby to było możliwe, entropia i objętość układu muszą wogóle zmieniać się podczas reakcyi: układ musi pochłaniać lub oddawać ciepło, wykonywać lub znosić wykonywaną pracę.

Obierzmy teraz zmienne niezależne. Temperatura  $t$  i ciśnienie  $p$  stanowią, według założeń powyższych, pierwsze dwie zmienne niezależne. Ażeby określić w zupełności stan układu, należy jeszcze określić *skład* jego. Możemy to uczynić, dając wartości mas  $m_i$ ; tak postępowaliśmy w teorii reakcyj, zaliczonych do pierwszej kategorii. Lecz z artykułu poprzedzającego wnosimy, że wybór sto-  
sunkowych liczb cząsteczkowych  $n_i$ , zamiast mas całkowitych  $m_i$ , jako zmiennych niezależnych, jest dogodniejszy, ponieważ warunek, któremu poddane są zmiany  $n_i$ , ma postać prostszą niż warunek, któremu poddane są zmiany  $m_i$ .

Oznaczamy przez  $U_i$ ,  $S_i$ ,  $V_i$ ,  $K_i$  energią wewnętrzną, entropią, objętość i energią wewnętrzną swobodną ciała  $m_i$ . Utwórzmy sumę

$$1. \quad \sum_i \sum_j \frac{\partial K_i}{\partial n_j} dn_j,$$

gdzie sumowanie, zarówno względem  $i$ , jak względem  $j$ , rozciąga się do wszystkich ciał układu, zaś  $dn_j$  oznaczają zmiany liczb  $n$  w jakiejś bądź możliwej reakcyi. Stosując się do określenia energii wewnętrznej swobodnej

$$2. \quad K_i = U_i - tS_i + pV_i,$$

otrzymamy, jako wartość sumy 1.,

$$3. \quad \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial U_i}{\partial n_j} + p \frac{\partial V_i}{\partial n_j} \right) dn_j - t \sum_i \sum_j \frac{\partial S_i}{\partial n_j} dn_j.$$

Lecz, jeśli przez  $d\Sigma S_i$  oraz przez  $dQ$  oznaczymy zmianę łącznej entropii układu oraz ilość ciepła, przepływającą z ośrodka do układu przy reakcyi elementarnej, w której temperatura i ciśnienie nie zmieniają się a tylko skład układu się zmienia, możemy napisać wielkość 3. pod kształtem

$$4. \quad dQ - t d\Sigma S_i = -t \left[ d\Sigma S_i - \frac{dQ}{t} \right],$$

lub jeszcze, ponieważ  $-dQ/t$  jest tu zmianą entropii ośrodka, pod kształtem

$$5. \quad -t d\mathcal{S},$$

gdzie  $\mathcal{S}$  jest całkowitą entropią układu i ośrodka, lub całkowitą entropią wszystkich ciał, które w jakibądź sposób biorą udział w zjawisku. Entropii tej nie zmienia, jak wiadomo z art. 80., reakcja odwracalna, zachodząca w układzie; równanie  $d\mathcal{S} = 0$  jest więc koniecznym warunkiem, który musi być spełniony, jeśli tylko odwracalne reakcje są możliwe w układzie, jeśli zatem układ jest w równowadze. Jeśli zaś hipoteza, którą przyjęliśmy w art. 85. (por. art. 81.), jest prawdziwa, tedy każda reakcja rzeczywista (t. j. nieodwracalna) jest połączona ze wzrastaniem entropii całkowitej i równanie  $d\mathcal{S} = 0$  jest nadto dostatecznym warunkiem równowagi. Równanie to możemy, według powyższych wywodów, napisać pod kształtem

$$6. \quad \sum_i \sum_j \frac{\partial K_i}{\partial n_j} dn_j = 0$$

lub jeszcze, według artykułu poprzedzającego, pod kształtem

$$7. \quad \sum_i \sum_j \alpha_j \frac{\partial K_i}{\partial n_j} = 0.$$

Takim jest przeto ogólny warunek równowagi.

Sprawdźmy twierdzenie nasze na znanym nam już dobrze szczególnym przypadku. Przypuśćmy, że reakcja możliwa należy do pierwszej kategorii; zatem skład każdego ciała  $m_i$ , należącego do układu, jest stały a tylko masa jego całkowita i liczba jego cząstek się zmienia. Jeśli więc napiszemy

$$8. \quad K_i = m_i k_i = M_i n_i k_i,$$

otrzymamy wielkość  $k_i$ , energią wewnętrzną swobodną jednostki masy, niezależną już wcale od składu układu i zależną tylko od temperatury i ciśnienia. Tworząc warunek równowagi, znajdujemy

$$9. \quad \frac{\partial K_i}{\partial n_i} = M_i k_i ; \quad \frac{\partial K_i}{\partial n_j} = 0,$$

gdzie  $j$  jest którymkolwiek, byle od  $i$  różnym, wskaźnikiem. Warunek równowagi przybiera więc postać

$$10. \quad \sum_i a_i M_i k_i = 0 ;$$

iloczyn  $M_i k_i$  oznacza energią wewnętrzną swobodną masy ciała  $m_i$ , proporcjonalnej do masy cząsteczkowej. W artykule 111. i w następnych uważaliśmy dwa ciała  $m_1$  i  $m_2$ , które przetwarzają się wzajemnie jedno w drugie. Warunek 10. daje więc tutaj

$$11. \quad a_1 M_1 k_1 + a_2 M_2 k_2 = 0 ;$$

lecz dla tego przypadku mamy zawsze

$$12. \quad a_1 M_1 + a_2 M_2 = 0 ,$$

zatem warunek równowagi sprowadza się do równania

$$13. \quad k_1 - k_2 = 0 ,$$

na którym zasadzaliśmy teorią tych reakcyj. [Podobnie rozumiemy w innych przypadkach, gdy liczba ciał lub możliwych reakcyj jest znaczniejsza. Możemy niekiedy stosować bezpośrednio równanie 13. i do tych przypadków, np. do rozkładu salmiaku; możemy uważać mieszaninę gazów HCl i NH<sub>3</sub> za ciało  $m_2$  i tworzyć  $k_2$  dla téj mieszaniny.]

### 120. Reakcyje w gazach.

Warunek równowagi dla wszelkiej reakcyj, równanie 7. w artykule poprzednim, zależy od kształtu energii wewnętrznej swobodnej dla ciał, biorących udział w reakcyj. Widzimy zatem, że, jakkolwiek zasady Termodynamiki czystej wystarczają do poznania ogólnej postaci prawa równowagi, zastosować je do poszczególnych przykładów reakcyj możemy dopiero na podstawie Termodynamiki materji. Naturalną jest zatem rzeczą, że obieramy tutaj za przykład reakcyje, w których uczestniczą gazy. W pierwszym stadyum teorii będziemy przypuszczali, że gazy te są doskonałe, mają ciepłki właściwe przy stałej objętości, niezależne od temperatury (art. 89.) i ulegają prawom Daltona i Avogadra. Ogólne oznaczenia artykułów poprzedzających zachowujemy bez zmiany.

Obliczmy energią, entropią a ztąd energią wewnętrzną swobodną

gazu  $m_i$ . Energia gazu  $m_i$  jest równa  $m_i$  razy wziętej energii jednostki masy jego. Oznaczając przez  $c_i$  ciepłok właściwy przy stałej objętości, przez  $h_i$  odpowiednią stałą, mamy

$$1. \quad c_i t + (h_i / M_i),$$

jako energią jednostki masy, zaś

$$2. \quad U_i = n_i (M_i c_i t + h_i),$$

jako energią gazu  $m_i$ . Podobnie wynosi entropia gazu  $m_i$ , jeśli  $p_i$  jest ciśnieniem częściowym gazu  $m_i$  w mieszaninie,  $V$  — całkowitą objętością mieszaniny, zaś  $G_i$  — stałą,

$$3. \quad S_i = m_i c_i \log t + \frac{p_i V}{t} \log \left( \frac{V}{m_i} \right) + m_i G_i$$

według artykułów 89. i 110. Niechaj będzie

$$4. \quad p_i V = R_i t$$

równaniem charakterystycznym gazu  $m_i$ ; według prawa Avogadro będą wówczas stałe  $R_i$  proporcjonalne do liczb  $n_i$ , tak iż, pisząc

$$5. \quad p_i V = n_i R t,$$

możemy rozumieć przez  $R$  stałą, dla wszystkich gazów jednakową. Za pomocą równania 5. przekształcamy równanie 3. w sposób następujący

$$6. \quad S_i = n_i [M_i c_i \log t + R \log \left( \frac{V}{n_i} \right) + g_i];$$

stałą  $M_i G_i - R \log M_i$  oznaczyliśmy przez  $g_i$ .

Ogólne ciśnienie mieszaniny wynosi

$$7. \quad p = \Sigma p_i = \frac{Rt}{V} \Sigma n_i.$$

Tworząc energią wewnętrzną swobodną gazu  $m_i$ , staramy się wyrazić ją przez zmienne  $t, p$  oraz  $n_i$ . Przy pomocy równań 5. i 7. otrzymujemy

$$8. \quad K_i = n_i \left\{ M_i c_i t + h_i - t(M_i c_i \log t + R \log \frac{Rt \Sigma n_i}{n_i p} + g_i) + Rt \right\}.$$

Różniczkując i ściągając wyraz  $g_i + R \log R$  w nową stałą  $q_i$ , mamy

$$9. \quad \frac{\partial K_i}{\partial n_j} = -Rt \frac{n_i}{\Sigma n_i}, \quad \text{albowiem} \quad \frac{\partial}{\partial n_j} \Sigma n_i = 1;$$

$$10. \quad \frac{\partial K_i}{\partial n_i} = \left\{ t(1 - \log t)(M_i c_i + R) + Rt \log p + Rt \log n_i - Rt \log \Sigma n_i + h_i - q_i t \right\} + \\ + Rt \left( 1 - \frac{n_i}{\Sigma n_i} \right).$$

Twórzmy teraz sumę 7. artykułu poprzedniego; wszelako w odwrotnym niż wówczas porządku. Twórzmy mianowicie najprzód sumę częściową

$$11. \quad \sum_i a_j \frac{\partial K_i}{\partial n_j};$$

$a_j$  możemy więc wziąć przed sumę. Suma 11. będzie się składała z jednego wyrazu  $\partial K_j / \partial n_j$ , którego wartość utworzymy według 10., podstawiając tamże  $j$  zamiast  $i$ ; oraz z szeregu wyrazów  $\partial K_i / \partial n_j$ , gdzie  $i$  przybiera wszystkie pozostałe, prócz  $j$ , wartości. Ten ostatni szereg wyniesie więc, według 9.,

$$12. \quad -Rt \frac{\Sigma n_i - n_j}{\Sigma n_i}$$

i zniesie się z ostatnim wyrazem w  $\partial K_j / \partial n_j$ . Zatem ostatecznie, tworząc sumę 7. artykułu poprzedniego, otrzymamy

$$13. \quad \sum_j a_j \left\{ t(1 - \log t)(M_j c_j + R) + Rt \log p + Rt \log n_j - Rt \log \Sigma n_i + h_j - q_j t \right\} = 0,$$

jako warunek równowagi. Ponieważ nie mamy już potrzeby odróżniania  $i$  od  $j$ , zastąpmy tu wszędzie  $j$  przez  $i$ . Oznaczmy dalej stałe w sposób następujący :

$$14. \quad \sum_i a_i = a;$$

$$15. \quad \frac{1}{R} \sum_i a_i M_i c_i = c;$$

$$16. \quad \frac{1}{R} \sum_i a_i h_i = -\log h;$$

$$17. \quad \sum_i a_i \left( \frac{q_i}{R} - 1 \right) = c + \log q.$$

Dzieląc równanie 13. przez  $Rt$ , wprowadzając przytoczone ozna-

czenia i przechodząc od logarytmów do właściwych wielkości, otrzymamy bez trudności

$$18. \quad \prod_i n_i^{a_i} = q h^{1/t} t^c \left( \frac{t \sum n_i}{p} \right)^a,$$

gdzie  $\Pi$  oznacza iloczyn wyrazów, pod ogólną postacią podanych. Uwzględniając wzór 7., wprowadźmy  $V$  do prawej strony w 18. zamiast  $p$ ; oznaczmy  $q/R^a$  przez  $g$ , tak iż powracamy do dawniejszych stałych  $g_i$ :

$$19. \quad \sum_i a_i \left( \frac{g_i}{R} - 1 \right) = c + \log g;$$

znajdziemy

$$20. \quad \prod_i n_i^{a_i} = g h^{1/t} t^c V^a.$$

Równanie 18. i równanie 20. stanowią dwa kształty ogólnego warunku równowagi dla reakcyj, zachodzących pomiędzy gazami. (Por. J. W. Gibbs, *Sill. Amer. Journ.*, XVIII, 277; Planck, *Wied. Ann.*, XXXII, 483.) Liczby  $n_i$  muszą warunkowi temu zadosyć, jeśli układ jest w równowadze. Muszą one nadto zadosyć warunkom 8., 9. i t. d. w art. 118.; mianowicie, przechodząc od zmian  $\alpha_i$ , którym  $n_i$  ulegają, do samych liczb  $n_i$  [za pomocą czynności, analogicznój do całkowania], mamy

$$21. \quad \sum_i n_i \alpha_i = N_A;$$

$$22. \quad \sum_i n_i \beta_i = N_B;$$

.....  
 .....

gdzie  $N_A, N_B, \dots$  oznaczają stałe, mianowicie liczby atomów odrębnych pierwiastków  $A, B, \dots$ , obecnych w układzie.

Możemy sprawdzić w następujący sposób, iż równania 18. i 20. wyrażają zachodzenie reakcji odwracalnój: pomnóżmy wszystkie liczby przejścia  $\alpha_i$  przez  $-1$ ; wzory chemiczne wyrażają wówczas reakcyą, odwrotną względem téj, którą uważaliśmy dotychczas. Lecz z równań: 14. i t. d. aż do 17., oraz z 19. widać, że wówczas  $a$  i  $c$



przejdą w  $-a$  i w  $-c$ ; zaś  $h$ ,  $q$  i  $g$  przejdą w  $1/h$ ,  $1/q$  i  $1/g$ ; a zatem równania 18. i 20. nie ulegną zmianie.

Ażeby zrozumieć w zupełności znaczenie naszych rachunków, zważmy, że dla każdej pomysleć się dającej w układzie reakcyi znaleźliśmy warunek równowagi. Nie rozwiązaaliśmy, ani nie rozważaliśmy nawet pytania, które z pomiędzy owych możliwych reakcyj odbędą się rzeczywiście pomiędzy danymi gazami. Umiemy więc tylko wyznaczyć teoretycznie warunki równowagi, gdy wiemy z doświadczenia, jaka reakcyja w danym układzie zachodzi. Widzimy obecnie, jak drobną część zadania rozwiązaaliśmy tutaj za pomocą drugiej zasady Termodynamiki. Przecież, gdy przypomnimy sobie, że dla analizy zjawisk chemicznych, aż do niedawna wszelkiej ścisłej teoryi zgoła nieprzystępnych, punkt wyjścia jest znaleziony i kierunek wskazany, powiadamy, że, jakkolwiek jeszcze daleko do celu, najtrudniejsza część drogi jest już przebyta.

### 121. Pierwszy przypadek dysocycacji.

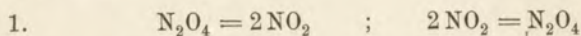
Henryk Sainte Claire Deville odkrył pierwsze przykłady dysocycacji (art. 109.) w ciałach gazowych; dzięki pracom Wurtza, Friedela, Wiktora Meyera i licznych uczni jego, Craftsa, Lemoine'a i innych badaczy znamy dziś cały szereg dalszych przypadków, a dla kilku posiadamy nawet dosyć dokładne stosunkowo dane ilościowe co do przebiegu zjawiska.

Zjawiska dysocycacji w ciałach gazowych podzielimy na dwie kategorie. Do pierwszej kategorii zaliczymy zjawiska, w których równowaga zachodzi pomiędzy dwiema gazowemi postaciami tegoż samego ciała. Tak np. przy szeregu rozmaitych ciśnień i temperatur istnieje w stanie równowagi: mieszanina dwóch postaci jodu:  $J_2$  i  $J$ ; dwóch postaci bromu:  $Br_2$  i  $Br$ ; mieszanina dwóch postaci czterotlenku azotu:  $N_2O_4$  i  $NO_2$ ; dwóch postaci kwasu octowego  $C_4H_8O_4$  i  $C_2H_4O_2$ ; mieszanina ozonu  $O_3$  i tlenu  $O_2$ . [Tu jeszcze należą przypadki, w których liczba postaci jest znaczniejsza: równowaga pomiędzy postacią  $P_4$  pary fosforu a innymi, prostszemi; równowaga pomiędzy postacią  $S_2$  pary siarki a innymi, bardziej złożonemi — zdają się należeć do podobnych przypadków.] We wszystkich przypadkach pierwszej kategorii układ jest w równowadze,

gdy dwie odwrotne reakcje, które są w nim możliwe, przeciwważają się dokładnie. Jedną reakcją jest powstawanie złożonej cząsteczki (lub cząsteczek) wskutek łączenia się ze sobą atomów lub cząsteczek jednakowych; drugą reakcją jest rozpadanie się złożonej cząsteczki (lub cząsteczek) na też same atomy lub cząsteczki prostsze.

W pozostałych przypadkach dysocjacji gaz złożony istnieje obok składających go *różnych* gazów. Tak np. amilenobromowodór  $C_5H_{11}Br$  obok amylenu  $C_5H_{10}$  i bromowodoru  $HBr$ ; jodowodór  $2HJ$  obok wodoru  $H_2$  i jodu  $J_2$ ; pięciochlorok fosforu  $PCl_5$  obok trójchloroku  $PCl_3$  i chloru  $Cl_2$ ; podtlenek azotu  $2N_2O$  obok tlenu  $O_2$  i azotu  $2N_2$ ; związek  $(CH_3)_2OHCl$  obok składników swoich tlenu metylu  $(CH_3)_2O$  i chlorowodoru  $HCl$ ; prawdopodobnie również para wodna  $2H_2O$  obok wodoru  $2H_2$  i tlenu  $O_2$ ; chlorowodór  $2HCl$  obok chloru  $Cl_2$  i wodoru  $H_2$ ; i t. d.

Obierzmy równowagę pomiędzy ciałami  $N_2O_4$  i  $NO_2$  za przykład typowy zjawisk dysocjacji pierwszej kategorii. Dla dwóch możliwych tu reakcyj



mamy, obierając  $N_2O_4$  za ciało  $m_2$ , zaś  $NO_2$  — za ciało  $m_1$ ,

$$2. \quad \begin{array}{ll} a_2 = -1 & ; \quad a_2 = +1 \\ a_1 = +2 & ; \quad a_1 = -2 \end{array}$$

Jest rzeczą obojętną, którym układem wartości się posługujemy. Obierzmy np. pierwszy. Niechaj będzie  $n_2$  liczbą cząsteczek  $N_2O_4$ ,  $n_1$  — liczbą cząsteczek  $NO_2$ , składających mieszaninę. Grupa atomowa  $NO_2$  nie rozpada się, jak widzimy, w uważanej tutaj reakcji, zatem w granicach rozumowania naszego zachowuje się, jak atom pierwiastku. Jakkolwiek więc mamy w mieszaninie dwa pierwiastki, tlen i azot, możemy przecież tak rozumować, jak gdyby istniał w niej jeden tylko pierwiastek, którego atomem jest  $NO_2$ . [Ponieważ grupa  $NO_2$  zachowuje się podobnie w wielu reakcjach, przeto nadano jej osobną nazwę: *nitryl*. Mamy tu przykład t. zw. *rodnika*, czyli grupy atomów, grającej rolę pojedynczego, prostego atomu.] Ztąd wynika, że układ równań 8., 9., . . w art. 118. lub 21., 22., . . w art. 120. sprowadza się tutaj do jednego równania. Pierwszy układ daje mianowicie

$$3. \quad a_1 + 2a_2 = 0 ;$$

drugi zaś daje

$$4. \quad n_1 + 2n_2 = n,$$

jeśli przez  $n$  oznaczymy stałą, mianowicie ogólną liczbę atomów nitrylu.

Z równania 7. w artykule poprzedzającym otrzymujemy w przypadku obecnym

$$5. \quad pV = (n_1 + n_2) R t;$$

a ponieważ związek pomiędzy  $n_1$  a  $n_2$  mamy w równaniu 4., zaś związek  $n_1$  i  $n_2$  z  $t$  i  $p$ , lub  $t$  i  $V$ , otrzymujemy, pisząc równanie 18. lub 20. z artykułu poprzedzającego, przeto równanie 5. jest równaniem charakterystycznym naszej mieszaniny, w stanie dysocjacji będącej. Obliczmy, o ile podobna, stałe w równaniach, wyrażających warunek równowagi. Mamy

$$6. \quad a = a_1 + a_2 = 1.$$

Mamy dalej, ponieważ  $M_2 = 2 M_1$ ,

$$7. \quad c = \frac{2 M_1}{R} (c_1 - c_2).$$

Wartość  $c_1$  znamy, lecz nie znamy zupełnie wartości  $c_2$  i nie możemy obliczyć ściśle teoretycznie stałej  $c$ . Zobaczymy wszelako niebawem, że wartość  $c_2$  różni się prawdopodobnie tylko nieznacznie od  $c_1$ , tak iż  $c$  jest prawdopodobnie bliska zera, lub równa zeru. Trzecią stałą  $h$  znajdujemy z równania

$$8. \quad -\log h = \frac{1}{R} (2h_1 - h_2).$$

Ażeby zrozumieć znaczenie téj stałej, wystawmy sobie na chwilę pewną masę  $m$  czterotlenku azotu przy téj saméj temperaturze  $t$  w dwóch postaciach: raz w postaci  $N_2O_4$ , drugi raz w postaci  $NO_2$ . Jeśli masa  $m$  w pierwszej postaci składała się z  $n_2$ , przypuśćmy, cząsteczek, w drugiej postaci składać się musiała z  $n_1 = 2 n_2$  cząsteczek. Obliczmy energią wewnętrzną masy  $m$  w dwóch jéj postaciach; oznaczmy przez  $U_2$  i  $U_1$  tę energią w postaciach  $N_2O_4$  i  $NO_2$ . Według artykułu poprzedzającego mamy

$$9. \quad U_2 = n_2 (M_2 c_2 t + h_2)$$

$$10. \quad U_1 = n_1 (M_1 c_1 t + h_1),$$

zkąd wynika, jeśli zaniedbamy różnicę  $c_1 - c_2$ ,

$$11. \quad U_1 - U_2 = n_2 (2h_1 - h_2);$$

zatem stałą  $h$  z równania 8. można wyrazić przez zmianę energii wewnętrznej, jaką wywołuje rozpadnięcie się jednej cząsteczki  $N_2O_4$ . Oznaczając zmianę tę przez  $w$ , mamy

$$12. \quad U_1 - U_2 = n_2 w,$$

zatem  $-\log h = w/R$  i

$$13. \quad h = e^{-w/R}.$$

Ostatnie dwie stałe,  $g$  lub  $q$ , otrzymujemy z równań

$$14. \quad \log g = \frac{2g_1 - q_2}{R} - 1$$

$$15. \quad \log q = \frac{2q_1 - q_2}{R} - 1,$$

w których  $c$  zaniedbujemy. Mamy zresztą  $q = gR$ . Podstawiając wszystkie te wartości stałych do warunku równowagi, oraz zaniedbując  $c$ , mamy

$$16. \quad \frac{n_1^2}{n_2} = g V e^{-w/Rt}$$

lub jeszcze

$$17. \quad \frac{n_1^2}{n_2(n_1 + n_2)} = \frac{gRt}{p} e^{-w/Rt}.$$

*Procentem dysocjacji*  $r$  (w stanie równowagi) będziemy nazywali stosunek, jaki zachodzi, przy pewnej temperaturze i pewnym ciśnieniu, pomiędzy liczbą cząsteczek już rozłożonych a liczbą wszystkich, jakie istnieć mogły w danej masie gazu. Pierwsza liczba wynosi  $\frac{1}{2}n_1$ ; druga wynosi  $\frac{1}{2}n$  lub  $\frac{1}{2}(n_1 + 2n_2)$ ; zatem  $r = n_1/n$  lub

$$18. \quad n_1 = rn \quad ; \quad n_2 = \frac{1}{2}(1-r)n.$$

Podstawiając do 17., mamy

$$19. \quad \frac{r^2}{1-r^2} = \frac{gRt}{4p} e^{-w/Rt},$$

równanie, z którego możemy obliczyć  $r$  dla każdej pary wartości  $t$  i  $p$ , jeśli znane są wartości dwóch stałych  $gR$  i  $w/R$ .

122. *Prawo Dulonga i Petita.*

Założenie nasze o stałej  $c$  opiera się na następującej zasadzie. Dulong i Petit zauważyli (*Ann. Chim. Phys.*, 1819.), że ciepłiki właściwe (na jednostkę masy obliczone) niektórych pierwiastków w stanie stałym są odwrotnie proporcjonalne do mas atomowych. Późniejsze badania dowiodły, że prawo Dulonga i Petita jest wprawdzie tylko w pierwszym przybliżeniu prawdziwe, lecz rozciąga się do wszystkich pierwiastków, znanych w stanie stałym. Ponieważ iloczyn masy atomowej przez ciepłik właściwy jednostki masy wyraża ciepłik właściwy masy ciała, proporcjonalnej do masy atomowej, możemy więc prawo Dulonga i Petita wypowiedzieć w następujący, skrócony sposób: atomy pierwiastków w stanie stałym mają jednakowe ciepłiki właściwe. Jeśli teraz porównamy ze sobą ciepłiki właściwe (przy stałej objętości) dla różnych gazów, obliczone na jednostkę masy, otrzymamy następujące spostrzeżenia. Ciepłiki te są ściśle odwrotnie proporcjonalne do gęstości gazów dla powietrza, wodoru, tlenu, azotu, tlenku azotu i tlenku węgla (por. np. Clausius, *Die mechanische Wärmetheorie*, I, 62), a zatem, według prawa Avogadra, są odwrotnie proporcjonalne do mas cząsteczkowych. Lecz ponieważ cząsteczki wszystkich przytoczonych tu gazów są dwuatomowe, możemy więc i tu jeszcze utrzymać prawo Dulonga i Petita, mówiąc, że w powyższych gazach ciepłik właściwy każdego atomu jest jednakowy. Idąc od tych gazów ku bardziej złożonym, spostrzegamy, że prawo Dulonga i Petita zaciera się stopniowo coraz bardziej. Jeśli np. tak obraliśmy jednostki, ażeby iloczyn ciepłika właściwego przez gęstość wyniósł dla powietrza 1, otrzymujemy dla powyżej przytoczonych gazów dwuatomowych liczby, pomiędzy 0,990 a 1,018 zawarte. Jeśli prawo Dulonga i Petita jest prawdziwe, powinniśmy otrzymać dla wszelkich gazów trójatomowych: 1,5; dla wszelkich czteroatomowych: 2,0 i t. d. Tymczasem mamy: 1,55 dla  $\text{CO}_2$ ; 1,64 dla  $\text{N}_2\text{O}$ ; 1,36 dla  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2,04 dla  $\text{CS}_2$ ; 2,60 dla  $\text{CH}_4\text{O}$ ; 3,87 dla  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ; 3,21 dla  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ; 13,71 dla  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  i t. d. Prawo Dulonga i Petita wydaje się więc tutaj jak gdyby przytłumioném. Gdybyśmy je wszakże uznali za ściśle, otrzymalibyśmy  $c = 0$ . Istotnie, w przypadku czterotlenku azotu iloczyn ciepłika właściwego przez gęstość

powinien być wówczas dwa razy większy dla  $N_2O_4$ , niż dla  $NO_2$ ; zatem powinniśmy mieć

$$1. \quad c_2 M_2 = 2 c_1 M_1 \quad ; \quad c_2 = c_1 \quad ; \quad c = 0.$$

Ogólnie: powiadamy, że iloczyn  $M_i c_i$  powinien być wówczas proporcjonalny do liczby atomów  $\alpha_i + \beta_i + \dots$ , którą zawiera cząsteczka gazu  $m_i$ . Ponieważ jednak z równań końcowych w art. 118. mamy

$$2. \quad \sum_i a_i (\alpha_i + \beta_i + \dots) = 0,$$

przeto również

$$3. \quad c = \frac{1}{R} \sum_i a_i M_i c_i = 0.$$

### 123. Sprawdzenie teorii.

Rezultaty doświadczeń nad dysocjacją gazów wyrażamy zazwyczaj przy pomocy pojęcia, które chemicy nazywają gęstością, lub *gęstością pary*, które jednak należy odróżniać od istotnej, dotychczasowej naszej gęstości. Przez „gęstość pary“ chemicy rozumieją stosunek pomiędzy masą pewnej określonej ilości gazu lub pary a masą powietrza, mającego ciśnienie, objętość i temperaturę gazu lub pary. Przypuśćmy, że ciśnienie to, objętość ta i temperatura wynoszą  $p$ ,  $V$ ,  $t$ ; wówczas

$$1. \quad 273 p V / p_0 t.$$

wyraża objętość, jaką zajmuje masa powietrza, do porównania służąca, przy temperaturze  $0^\circ C.$  i ciśnieniu normalnym  $p_0$ . Oznaczając więc gęstość (rzeczywistą) powietrza przy  $0^\circ C.$  i ciśnieniu  $p_0$  przez  $\sigma$ , mamy

$$2. \quad 273 p V \sigma / p_0 t,$$

jako masę owęj ilości powietrza, tak iż „gęstość pary“, którą oznaczmy przez  $d$ , wynosi

$$3. \quad d = m p_0 t / 273 p V \sigma = C t / p V,$$

gdzie  $m$  jest masą danęj ilości gazu lub pary, zaś  $C$ —stałą. [Ogólniej powinniśmy pisać  $C t / p v$ , gdzie  $v = V / m$  jest objętością jedno-

stki masy.] Zastępując  $pV$  w równaniu 3. przez wartość iloczynu tego, wynikającą z równania 5. w art. 121., mamy

$$4. \quad d = \frac{C}{(n_1 + n_2)R},$$

jako „gęstość pary“ mieszaniny, złożonej zarówno z cząsteczek  $N_2O_4$ , jak z cząsteczek  $NO_2$ . Gdyby istniały tylko cząsteczki  $NO_2$ , t. j. gdyby dysocjacja była zupełna, wyniosłaby „gęstość pary“

$$5. \quad \delta = \frac{C}{(n_1 + 2n_2)R};$$

gdyby istniały tylko cząsteczki  $N_2O_4$ , t. j. gdyby dysocjacja była żadna, wyniosłaby ona oczywiście  $2\delta$ . Z dwóch ostatnich równań mamy

$$6. \quad \frac{d}{\delta} = \frac{n_1 + 2n_2}{n_1 + n_2} = \frac{2}{r + 1};$$

$$7. \quad \frac{r^2}{1 - r^2} = \frac{(2\delta - d)^2}{4\delta(d - \delta)};$$

zatem równanie 19. w art. 121. przybiera postać

$$8. \quad p = a t e^{-b/t} \frac{d - \delta}{(2\delta - d)^2},$$

jeśli przez  $a$  i  $b$  oznaczymy dwie nowe stałe  $g\delta R$  i  $w/R$ .

Wzór 8. został sprawdzony dla czterotlenku azotu pomiędzy temperaturami  $-12^\circ$  a  $+151^\circ$  C., pomiędzy ciśnieniami 20 a 760 mm. rtęci (*Kosmos*, 1885. i 1886.); przyczém okazało się, co następuje. Oznaczmy funkcją  $a t e^{-b/t}$  temperatury przez  $A(t)$ ; jeśli mierzymy zmiany „gęstości pary“ czterotlenku azotu, wynikające ze zmian ciśnienia przy temperaturze stałej, t. j. jeśli badamy *izotermie dysocjacyjne*, możemy uważać  $A$  za stały współczynnik. Zatem równaniem teoretycznym izotermie dysocjacyjnej jest równanie

$$9. \quad p = \frac{A(d - \delta)}{(2\delta - d)^2}$$

o *jednej* tylko stałej  $A$  nieznanéj, albowiem  $\delta$  znamy teoretycznie. Musimy więc  $A$  obliczać z jednego, dowolnego na izotermie punktu, t. j. z jednego spostrzeżenia. Równanie 9. zgadza się zadawalniająco z rezultatami doświadczeń (jakkolwiek i tutaj spostrzegamy

pewne systematyczne, choć drobne różnice). Znaczniejsze odstępstwa znajdujemy, próbując wyrazić za pomocą wzoru  $ate^{-bt}$  wartości, znalezione dla  $A$  na poszczególnych izotermach.

Nie możemy dziwić się tym wynikiem, jeśli rozważymy bieg i podstawy rachunku naszego. Oparliśmy go na kilku podstawach, do których powinniśmy przywiązywać bardzo rozmaitą wagę. Oparliśmy go przedewszystkiem na zasadach Termodynamiki czystej i nie mamy naturalnie żadnego powodu do powątpiewania o ścisłości i ogólności tych zasad. Lecz założyliśmy dalej, że gazy, które biorą udział w zjawisku, 1) są doskonałemi gazami; 2) ulegają prawu Daltona o mieszaninach gazowych; 3) mają ciepłiki właściwe przy objętości stałej, niezależne od temperatury. Nadto przyjęliśmy, w dalszém prowadzeniu rachunku, czwarte założenie, mianowicie, iż gazy te ulegają prawu Dulonga i Petita. Stosując wyniki rachunku do dysocjacji czterotlenku azotu, przyjęliśmy przeto, co do gazów  $N_2O_4$  i  $NO_2$ , wszystkie te cztery założenia. Wiemy teraz, że wszystkie te założenia mogą być tylko przybliżenie prawdziwe. Wiemy jeszcze, że dwa pierwsze są spełnione dokładniej od trzeciego i od czwartego. Nasuwa się zatem pytanie, czy nie możnaby oddzielić w rachunku naszym dwóch pierwszych założeń od trzeciego i czwartego. Możemy to łatwo uczynić. Przypuszczając, że ciepłiki właściwe  $c_i$  zależą tylko od temperatury (art. 89.), lecz są nieznanymi jój funkcjami, możemy powtórzyć całkowicie rachunek, wyłożony w art. 120., w dwóch pierwszych tylko założeniach. Wyrazy  $M_i c_i t$  w wartości energii,  $M_i c_i \log t$  w wartości entropii, oraz wszystkie wyrazy, które w dalszym rachunku z tych dwóch wyrazów powstają, zastąpimy wówczas przez nieznanne funkcyje temperatury. Ponieważ utrzymujemy dwa pierwsze założenia, przeto równania 5. i 7. w art. 120. pozostaną i wszystkie wyrazy, które nie zależą od dwóch przed chwilą wspomnianych, nie ulegną zmianie. Otrzymamy teraz

$$10. \quad \prod_i n_i^{a_i} = V^a F(t),$$

gdzie  $F(t)$  jest nieznaną funkcją temperatury, jako ogólny warunek równowagi. Dla dysocjacji czterotlenku azotu otrzymamy, bez założenia trzeciego ani czwartego,

$$11. \quad p = Rt F(t) \frac{\delta(d-\delta)}{(2\delta-d)^2}$$

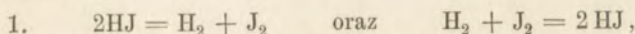


czyli równanie 9. z nieokreśloną bliżej funkcją  $A$ . Rozumiemy zatem obecnie znaczenie odpowiedzi, jaką dało doświadczenie. Mogliśmy ją byli przewidzieć z obecnego punktu widzenia.

Co powiedzieliśmy o dysocjacji czterotlenku azotu, stosuje się również w zasadzie do innych zjawisk dysocjacji, które zaliczyliśmy do pierwszej kategorii. Lecz nie powinniśmy zatrzymywać się dłużej nad tym przedmiotem. Nie masz w nauce tak szczupłego zadania, tak ciasnego, specjalnego pozornie zagadnienia, które nie mogłoby przed myślą człowieka coraz nowych widoków odsłaniać, do coraz dalszych wysiłków jęj zmuszać. Nieskończonóm jest pole nauki, słabemi są tylko siły człowieka.

#### 124. Inne przypadki dysocjacji.

Za drugi przykład obieramy równowagę pomiędzy jodowodorem a wodorem i jodem. Mamy tu trzy ciała w równowadze wzajemnej; obierzmy np. jodowodór za ciało  $m_1$ , wodór za ciało  $m_2$ , jod za ciało  $m_3$ . Ponieważ równowaga ta polega na wyrównaniu się dwóch reakcyj



możemy przeto obrać za liczby przejścia

$$2. \quad a_1 = -2; \quad a_2 = +1; \quad a_3 = +1.$$

Wszystkim wielkościom, dotyczącym jodowodoru, wodoru, jodu, dodajemy wskaźniki 1, 2, 3. Mamy

$$3. \quad p_1 V = n_1 R t; \quad p_2 V = n_2 R t; \quad p_3 V = n_3 R t;$$

$$4. \quad p V = (n_1 + n_2 + n_3) R t.$$

Lecz  $n_1 + n_2 + n_3$  jest obecnie stałą, albowiem  $n_1 + 2n_2$  wyraża stałą liczbę atomów wodoru obecnych;  $n_1 + 2n_3$  wyraża stałą liczbę atomów jodu obecnych; a zatem  $n_1 + n_2 + n_3$  wynosi  $\frac{1}{2}A$ , jeśli  $A$  jest ogólną liczbą atomów obecnych. Ztąd wynika, że „gęstość pary“ jodowodoru nie jest zmienna; że jodowodór, pomimo dysocjacji, ulega równaniu charakterystycznemu gazów doskonałych, przynajmniej o tyle, o ile ulegają mu jod i wodór zosobna.

Skoro  $n_1 + n_2 + n_3$  jest stałą,  $\Sigma a_i$  czyli stała  $a$  musi być zerem; co zresztą widoczna z równań 2. Zatem w warunku równowagi dysocjacji ani  $V$ , ani  $p$  zachodzić nie mogą; procent dysocjacji nie

zależy od ciśnienia, lecz tylko od temperatury. Istotnie, stosując równanie 20. w art. 120., otrzymujemy

$$5. \quad \frac{n_2 n_3}{n_1^2} = g h^{1/t}, \text{ gdzie } \log h < 0;$$

stałą  $c$  znów tu zaniedbujemy. [Stałą  $h$  możemy związać w sposób zupełnie taki sam, jak w poprzedzającym przypadku, ze zmianą energii, zachodzącą przy zamianie dwóch cząsteczek jodowodoru na cząsteczkę jodu i cząsteczkę wodoru. Wykonanie tego rachunku, oraz rozciągnięcie go do wszelkich możliwych przypadków, pozostawiamy czytelnikowi.] Przypuśćmy, że ani jodu ani wodoru nie ma w nadmiarze: t. j. że cała masa mieszaniny może przybrać postać jodowodoru. Mamy w takim razie  $n_2 = n_3$ . Powiadamy, że jest rozłożonych obecnie  $2n_2$  cząsteczek jodowodoru; i że mogłoby powstać z całej mieszaniny  $2n_2 + n_1$  jego cząsteczek. A zatem procent dysocjacji wynosi

$$6. \quad r = \frac{2n_2}{n_1 + 2n_2}$$

a warunek równowagi przybiera następującą postać

$$7. \quad \left( \frac{r}{1-r} \right)^2 = 4 g h^{1/t}.$$

(Por. Planck, *Wied. Ann.*, XXXI, 198; XXXII, 484.) Procent dysocjacji nie zależy zatem od ciśnienia, rośnie z temperaturą, lecz przy najwyższych nawet temperaturach nie może przejść po za granicę  $2\sqrt{g}/(1+2\sqrt{g})$ , zatem nigdy nie osiąga jedności. Jodowodoru nie możemy rozłożyć całkowicie, do jakkolwiek wysokiej temperatury go podniesiemy. Jod i wodór nie mogą istnieć obok siebie objętnie, bez względu na wysokość temperatury panującej; muszą utworzyć jodowódor, przynajmniej częściowo.

Takie są teoretyczne prawa dysocjacji w tym przypadku, do których prowadzą rachunki termodynamiczne. Doświadczalnie dysocjacja jodowodoru była badana z wielką starannością przez Lemoine'a (*Ann. Chim. Phys.*, XII, 1877.), pomimo to przecież nie jest jeszcze dostatecznie poznana. Procent dysocjacji zależy, według badań Lemoine'a, od temperatury: przy  $350^{\circ}$  C. wynosił 0,19; przy  $440^{\circ}$  C. wynosił 0,25. Od ciśnienia zależy w bardzo nieznacznej mierze: tak np. przy  $440^{\circ}$  C. wynosił 0,24 przy 4,5 atmo-

sferach; 0,25 przy 2,3 atmosferach; 0,29 przy 0,2 atmosfery. Lecz doświadczenia te są nader trudne, tak iż nie możemy rozwiązać pytania, czy powyższa teoria jest ścisła, czy tylko przybliżona. Należy spodziewać się raczej drugiej odpowiedzi od doświadczenia, skoro wodór i para jodu nie są niewątpliwie doskonałymi gazami. [Układ, złożony z jodowodoru, z jodu i wodoru, dochodzi do równowagi z największą niekiedy powolnością. Równowaga w doświadczeniach L e m o i n e'a bywała osiągnięta: przy temperaturze 440° C. —po upływie godziny; przy 350° C. —po upływie kilku dni; przy 260° C. —po upływie kilku miesięcy. Okoliczność ta utrudnia oczywiście bardzo znacznie dokładne zbadanie stanów równowagi. Układ, złożony z dwóch postaci czterotlenku azotu, dochodził do równowagi nierównie prędzej w warunkach doświadczeń, wzmiankowanych w artykule poprzednim. Poznanie czynników, od których zależy szybkość reakcyj, i wyznaczenie doniosłości ich wpływu, jest tylko jednym z zadań, których Termodynamika dziś wcale badać jeszcze nie umie, które rozwiąże Termodynamika doskonalsza, ogólniejsza, o jakiej mówiliśmy w artykule 85.]

## ROZDZIAŁ VIII.

### TEORYA CYNETYCZNA MATERII.

#### 125. *Hypoteza zasadnicza.*

„Droga, którą cząsteczka powietrza lub pary zatacza, jest różnie określona, jak orbita planety; i niema innej pomiędzy niemi „różnicy nad tę, jaka z niezupełności naszej wiedzy wynika“. W tych słowach Laplace'a wypowiedziane jest zasadnicze założenie *Teorii Cynetycznej materii*, nauki, której poświęcamy rozdział niniejszy. Przypuszczamy w niej, że ciała, podpadające pod zmysły, składają się z atomów i cząsteczek, które, podobnie jak te ciała, mają pewne masy, poruszają się z pewnymi prędkościami, wywierają pewne siły i ulegają wpływowi pewnych sił; że przebieg tych ruchów i działania tych sił stosują się do praw zwykłej Dynamiki. Nie roztrząsajmy napróżno pytania, o ile prawdopodobne są te założenia. Odpowiemy na nie *naukowo*, jeśli zbadamy matematycznie, czy Teorya materii, na takich podstawach oparta, jest zdolna sprowadzić do zjawisk dynamicznych różnorodne przemiany, którym materya ulega i wytłomaczyć na zasadzie praw czystej Dynamiki różnorodne własności, które materya okazuje.

Na wstępie do Teorii Cynetycznej rozważymy zagadnienie, jak ułożone są w przestrzeni cząstki, składające ciała. Uważajmy najprostszemu przypadek: płyn jednorodny, pozostawiony samemu sobie i mający, o ile najdokładniejsze spostrzeżenia są w stanie to stwierdzić, gęstość jednakową we wszystkich swych częściach. Doświadczenie uczy, że taki stan płynu jest, w wielu przypadkach przynaj-

mniej, stanem trwałej równowagi. Zobaczymy natychmiast, jakie założenia przyjmuje Teorya Cynetyczna w przypadku podobnym. Rozpoczynamy od zadania, które wydać się może oderwanem, a jednak wprowadzi nas odrazu do zagadnienia fizycznego, jakie przedłożyliśmy sobie.

### 126. Zadanie abstrakcyjne.

Mamy  $n$  identycznych przedziałów objętościowych; mamy  $N$  jednakowych kul, które możemy pomieszczać dowolnie w przedziałach. Czynimy to w sposób idealny, który nie wyróżnia i nie upośledza żadnego przedziału, ani żadnej kuli. Obecność jakiegobądź liczby kul w pewnym przedziale nie przeszkadza ani nie pomaga temu, żeby się w przedziale dalsze jeszcze kule znalazły. Nazywamy *rozkładem* każdy odrębny sposób rozmieszczenia kul w przedziałach; a sposoby rozmieszczenia uważamy za odrębne na mocy następującej zasady. Opatrujemy przedziały liczbami porządkowemi. Każde dwa sposoby rozmieszczenia kul, w których co najmniej jeden określony przedział otrzymuje odmienną liczbę kul, uważamy za odrębne. Niektóre rozkłady, które, według tego określenia, będą odrębne, okażą wówczas następującą cechę wspólną: *liczba przedziałów* (lecz nie ich jakość), które zawierają jakąkolwiek daną liczbę kul, będzie w nich jednakowa. Każdą grupę rozkładów, mających tę cechę wspólną, nazwiemy *rozdziałem* kul na przedziały. Jeśli np. w sposobie rozmieszczenia  $A$  trzeci np. przedział zawiera dwie kule, a ósmy—pięć; jeśli w sposobie rozmieszczenia  $B$  trzeci przedział zawiera pięć kul, a ósmy zawiera dwie, — powiadamy wówczas, że sposoby  $A$  i  $B$  należą do rozmaitych rozkładów, lecz do tegoż samego rozdziału. Uważajmy rozkład, w którym przedział pierwszy zawiera  $N_1$  kul, drugi— $N_2$  kul i t. d.,  $n$ -ty— $N_n$  kul. Rozkład taki oznaczamy przez

$$1. \quad (N_1, N_2, \dots, N_n).$$

Dla określenia pewnego rozdziału należy wiedzieć, czy pomiędzy liczbami  $N$  są równe sobie i ile ich jest; natomiast jest wówczas rzeczą obojętną, który przedział zawiera daną liczbę kul. Określamy więc rozdział inaczej: powiadamy, że jest  $n_1$  przedziałów, mających po  $a_1$  kul każdy,  $n_2$  mających po  $a_2$  każdy, i t. d., wreszcie

$n_m$  mających po  $a_m$  każdy. Rozdział taki oznaczamy w sposób następujący :

$$2. \quad [n_1(a_1), n_2(a_2), \dots, n_m(a_m)].$$

Jako warunki dla zmiennych  $N_i$  i  $n_i$  mamy

$$3. \quad \sum_1^n N_i = N; \quad 4. \quad \sum_1^m a_i n_i = N, \quad \sum_1^m n_i = n.$$

Staramy się teraz wyznaczyć prawdopodobieństwo rozkładu 1., oraz prawdopodobieństwo rozdziału 2. W tym celu musimy znaleźć liczbę wszystkich możliwych sposobów rozmieszczenia kul w przedziałach i liczbę sposobów, w jakie rozkład 1. i rozdział 2. zostaną urzeczywistnione. Zadanie to rozwiązujemy w sposób następujący. Nadajemy kulom pewne oznaczenia, np.  $a, b, c, d$  i t. d. Tworzymy wszystkie permutacje, jakie można utworzyć z tych znaków. W otrzymanych permutacjach oddzielamy  $N_1$  pierwszych znaków na pierwszy przedział,  $N_2$  następnych na drugi i t. d., wreszcie  $N_n$  ostatnich na ostatni przedział. Nie każda jednak taka permutacja stanowi samodzielny sposób utworzenia rozkładu 1. Wszystkie permutacje, które tym samym przedziałom wyznaczają też same kule (znaki), tylko w rozmaitym porządku stojące, musimy uważać za identyczne: na sposób ugrupowania określonych kul w określonym przedziale nie zwracamy bowiem uwagi. Połączywszy ze sobą takie permutacje, otrzymamy grupy, których liczba będzie liczbą sposobów, w jakie rozkład 1. może być dokonany. Ażeby otrzymać liczbę sposobów, w jakie rozdział 2. może być dokonany, połączymy ze sobą te z pomiędzy grup permutacyj, które czynią liczbę przedziałów, mających jakkolwiek liczbę kul, jednakową, a tylko ich jakość różną. Przypuśćmy np., że mamy cztery kule  $a, b, c, d$  i dwa przedziały; więc  $N = 4, n = 2$ . Zapytujemy, jak można utworzyć np. rozkład (1, 3)? Tworzymy wszystkie permutacje  $a, b, c, d$  i oddzielamy przecinkiem znak pierwszy na przedział pierwszy, zaś trzy następne na drugi.

$a,bcd$	$b,acd$	$c,abd$	$d,abc$
$a,bdc$	$b,adc$	$c,adb$	$d,acb$
$a,cbd$	$b,cad$	$c,bad$	$d,bac$
$a,cdb$	$b,cda$	$c,bda$	$d,bca$
$a,dbc$	$b,dac$	$c,dab$	$d,cab$
$a,dcb$	$b,dca$	$c,dba$	$d,cba$

Każda grupa, po 6 permutacyj licząca, którą pomieściliśmy w osobnej kolumnie, stanowi jeden sposób utworzenia rozkładu (1,3); z pomiędzy więc 24 permutacyj mamy 4 różne sposoby utworzenia tego rozkładu. Ażeby otrzymać sposoby utworzenia rozdziału [1(1), 1(3)], powinniśmy dodać do powyższych wszystkie permutacje, w których przecinek stoi za trzecią literą, jak np.  $abc,d$  i t. d.; ponieważ i te podzielią się na takież same cztery grupy, otrzymamy więc 8 różnych sposobów utworzenia tego rozdziału. Rozkład (2,2) może być uskuteczniiony oczywiście na taką samą liczbę sposobów, jak rozdział [2(2)]. Wyprowadzamy teraz wzory ogólne na liczbę sposobów utworzenia pewnego rozkładu lub rozdziału, a ztąd na ich prawdopodobieństwo. Można utworzyć  $N!$  permutacyj z  $N$  znaków [gdzie  $N! = N(N-1)(N-2)\dots 3.2.1$ ]; lecz ponieważ nie uznajemy za odrębne permutacyj, które różnią się przestawieniem tych samych kul w tym samym przedziale, przeto trzeba podzielić  $N!$  przez  $N_1!$ , przez  $N_2!$  i t. d.; t. j. przez iloczyn  $\prod_1^n N_i!$  Iloraz

$$5. \quad \frac{N!}{\prod_1^n N_i!}$$

jest liczbą sposobów, w jakie można utworzyć rozkład 1. Czytelnik sprawdzi łatwo słuszność tego wzoru na przytoczonym powyżej przykładzie; i przekona się, że wzór 5. rozciąga się do przypadku, kiedy niektóre z pomiędzy wielkości  $N_i$  są równe zero, jeśli za wartość 0! przyjmiemy jedność. Tak np. rozkład (0, 4) w przykładzie naszym można utworzyć oczywiście w jeden tylko sposób, co też wypada ze wzoru 5.

Prawdopodobieństwo  $Q(N_1, N_2, \dots, N_n)$  lub wprost  $Q$  naszego rozkładu otrzymamy, dzieląc liczbę 5. przez sumę

$$6. \quad \sum_1^n \frac{N!}{\prod_1^n N_i!},$$

jaką można utworzyć z liczb 5., biorąc wszystkie możliwe układy wartości  $N_i$ , zgodne z warunkiem 3. W przykładzie naszym suma 6. wyniesie np.  $1 + 4 + 6 + 4 + 1 = 16 = 2^4$  i widzimy łatwo, że suma ta zawsze wynosi:

$$7. \quad n^N.$$

[Istotnie: przy  $n=2$ , zaś  $N$  dowolnej, mamy na sumę 6.

$$8. \quad \frac{N!}{0!N!} + \frac{N!}{1!(N-1)!} + \frac{N!}{2!(N-2)!} + \dots + \frac{N!}{N!0!},$$

co równa się  $2^N$ . Rozwijając  $(1+x)^N$  i podstawiając  $x=1$ , przekonywamy się o tém. Rozwijając  $(2+x)^N$  i podstawiając  $x=1$ , a za kolejne potęgi 2 biorąc sumy, utworzone według 8., przekonywamy się o słuszności twierdzenia dla  $3^N$ . Podobnie idziemy coraz dalej.] A zatem prawdopodobieństwo rozkładu  $(N_1, N_2, \dots, N_n)$  wynosi

$$9. \quad Q = \frac{N!}{n^N \prod_1^n N_i!}.$$

W przykładzie naszym poprzednim mamy np.

$$Q(0,4) = \frac{1}{16}; \quad Q(2,2) = \frac{6}{16}; \quad Q(4,0) = \frac{1}{16}; \\ Q(1,3) = \frac{4}{16}; \quad Q(3,1) = \frac{4}{16};$$

suma naturalnie równa się jedności.

Ażeby przejść od wzoru na prawdopodobieństwo  $Q$  do wzoru na prawdopodobieństwo  $P$   $[n_1(a_1), n_2(a_2), \dots, n_m(a_m)]$ , lub wprost  $P$  rozdziału 2., przypuśćmy, iż mamy już pewien rozdział, i zapytujemy, ile można zeń utworzyć rozkładów? Gdyby w pewnym rozdziale każdy przedział zawierał inną liczbę kul, t. j. gdyby wszystkie liczby  $n_1, n_2, \dots, n_m$  były równe jedności, możnaby oczywiście z takiego rozdziału utworzyć  $n!$  osobnych rozkładów. Lecz skoro  $n_1$ , dalej  $n_2$  i t. d., wreszcie  $n_m$  przedziałów zawiera jednakowe liczby kul, przeto rozkładów nie będzie  $n!$ , lecz tylko

$$10. \quad \frac{n!}{\prod_1^m n_i!};$$

z tą zaś wynika, że

$$11. \quad P = \frac{n!}{\prod_1^m n_i!} Q = \frac{N! n!}{n^N \prod_1^m (a_i!)^{n_i} \prod_1^m n_i!}.$$

Zastąpiliśmy tu wyraz  $\prod_1^n N_i!$  w 9. przez  $\prod_1^m (a_i!)^{n_i}$ , który oznacza ten sam iloczyn; gdyż rozdział, którego prawdopodobieństwem jest  $P$ , określiliśmy przez wielkości  $n_i$  i  $a_i^n$ , nie zaś przez wielkości  $N_i$ .



W przykładzie naszym poprzednim mamy np.

$$P[1(0), 1(4)] = \frac{1}{8}; \quad P[1(1), 1(3)] = \frac{4}{8}; \quad P[2(2)] = \frac{3}{8};$$

czytelnik może sprawdzić rozumowanie, przy pomocy którego znaleźliśmy  $P$ , na związku pomiędzy temi wartościami  $P$  a odpowiedniami wartościami  $Q$ .

Weźmy teraz pod uwagę prawdopodobieństwo  $Q$  i zapytajmy, przy jakim wyborze liczb  $N_i$  (przy danych  $n$  i  $N$ ) prawdopodobieństwo to staje się największą i najmniejszą? t. j. który z pomiędzy wszystkich możliwych rozkładów jest najbardziej, który — najmniej prawdopodobny? We wzorze 9. wyrazy  $N!$  i  $n^N$  są stałe. A zatem zmianie ulega tylko iloczyn  $\Pi$ ; musi on być najmniejszą, jeśli  $Q$  ma być największą; musi być największą, jeśli  $Q$  ma być najmniejszą. Łatwo widzimy, że największą iloczynu  $\Pi$  jest  $N!$ , a mianowicie iloczyn  $N! 0! 0! \dots$ . Istotnie: niechaj  $x, y, z, t, \dots$  oznaczają dowolne dodatnie liczby całkowite. Mamy  $x+y > y$ ;  $x+y-1 > y-1$ ; i t. d., aż do  $x+1 > 1$ . Mnożąc, otrzymujemy

$$12. \quad (x+y)! > x!y!$$

Podstawiając teraz  $y = z+t$ , mamy

$$13. \quad (x+z+t)! > (z+t)!x! > z!t!x!$$

i podobnie idziemy coraz dalej. Ztąd zaś wnosimy, że  $N!$ , czyli  $\left(\sum_1^n N_i\right)!$ , jest istotnie największą wartością, jaką iloczyn  $\prod_1^n N_i!$  przybrać może. A zatem najmniej prawdopodobnym ze wszystkich jest rozkład  $(N, 0, 0, \dots)$ , gdzie w jednym przedziale nagromadzone są wszystkie kule, a pozostałe przedziały są puste. Prawdopodobieństwo takiego rozkładu wynosi:

$$14. \quad Q = \frac{1}{n^N},$$

co mogliśmy przewidzieć z góry, skoro  $1/n$  jest prawdopodobieństwem, że pewna kula znajdzie się w pewnym przedziale.

Najmniejszość iloczynu  $\Pi$  w formule 9. znajdziemy w następujący sposób. Porównajmy ze sobą: iloczyn  $\Pi_0 = N_1! N_2! \dots N_n!$  oraz  $\Pi_1 = (N_1+1)! (N_2-1)! N_3! \dots N_n!$ , który należy do iloczynów,

najmniej różniących się od pierwszego. Przypuścimy, że  $\Pi_0$  ma być właśnie najmniejszym z pomiędzy wszystkich. Jeśli tak jest, stosunek  $\Pi_0$  do  $\Pi_1$  musi być mniejszy od jedności, z kądy wynika

$$15. \quad N_2 < N_1 + 1.$$

Lecz, podobnie porównawszy  $\Pi_0$  z iloczynem

$$16. \quad \Pi_2 = (N_1 - 1)! (N_2 + 1)! \dots N_n!$$

i założywszy znowu, że  $\Pi_0/\Pi_2 < 1$ , otrzymamy

$$17. \quad N_1 < N_2 + 1.$$

Zatém różnica  $N_1 - N_2$  ma być, według 15., większa od  $-1$ ; a według 17., mniejsza od  $+1$ . Ponieważ musi być całkowitą, więc może być tylko zerem; t. j.  $N_1$  musi być równą  $N_2$ . Zupełnie analogicznie udowodnimy, że  $N_1$  musi być równą  $N_3$ , równą  $N_4$  i t. d., jeśli  $\Pi_0$  ma być najmniejszością; łatwo udowodnimy nadto, że jest jedyną najmniejszością w całym szeregu iloczynów  $\Pi$ , a zatém, że jest ogólną najmniejszością. Wartość téj najmniejszości wynosi

$$18. \quad \left[ \left( \frac{N}{n} \right)! \right]^n.$$

Przypuszczamy naturalnie, że  $N/n$  jest całkowitą, którą oznaczymy przez  $a$ . A zatém najbardziej prawdopodobnym ze wszystkich jest rozkład

$$19. \quad (a, a, a, \dots),$$

gdzie w każdym przedziale znajduje się jednakowa liczba kul, mianowicie liczba  $a$ , średnia liczb  $N_i$  i średnia liczb  $a_i$ , przy uwzględnieniu częstości przytrafiania się ich:

$$20. \quad a = \frac{N}{n} = \frac{N_1 + N_2 + \dots + N_n}{n} = \frac{n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots + n_m a_m}{n_1 + n_2 + \dots + n_m}.$$

Prawdopodobieństwo takiego rozkładu wynosi (por. 9. i 18.):

$$21. \quad Q = \frac{N!}{n^N \left[ \left( \frac{N}{n} \right)! \right]^n}.$$

Porównajmy ze sobą prawdopodobieństwa  $Q$  i  $Q$  najmniej i najbardziej prawdopodobnego rozkładu. Ze wzorów 14. i 21. mamy

$$22. \quad \frac{Q}{\bar{Q}} = \frac{\left[ \left( \frac{N}{n} \right)! \right]^n}{N!}.$$

Przypuśćmy, że  $N$  jest bardzo znaczną liczbą i że  $N/n$  jest również znaczną liczbą, czy to z powodu, że  $n$  jest niezbyt wielką, czy też, że  $N$  jest nadzwyczajnie wielką. Możemy wówczas zastosować znaną formułę przybliżoną Stirlinga

$$23. \quad x! = x^x e^{-x} \sqrt{2\pi x}$$

do obliczenia i licznika i mianownika w 22. Otrzymamy :

$$24. \quad \frac{Q}{\bar{Q}} = \frac{[2\pi N]^{\frac{1}{2}(n-1)}}{n^{N+\frac{1}{2}n}},$$

z kąd się okazuje, że  $Q/\bar{Q}$  szybko dąży do zera, gdy  $N$  rośnie nieograniczenie. A zatem rozkład najmniej prawdopodobny staje się wówczas nieskończenie mniej prawdopodobnym od najbardziej prawdopodobnego. Lecz, stosując formułę Stirlinga do wzoru 21., otrzymujemy

$$25. \quad \bar{Q} = \sqrt{\frac{n^n}{(2\pi N)^{n-1}}},$$

a zatem również i  $Q$  dąży wówczas do zera.

### 127. Rozkład cząsteczek w przestrzeni.

Przypuśćmy, że kule poprzedniego artykułu przedstawiają cząsteczki pewnego gazu. Założenia, które przyjęliśmy w rachunku powyższym, można wówczas streścić w sposób następujący: prawdopodobieństwo każdego poszczególnego sposobu pomieszczenia cząsteczek w przedziałach jest jednakowe. Jeśli założenie to jest spełnione, tedy jednostajny rozkład cząsteczek w przestrzeni jest *najprawdopodobniejszy* z pomiędzy wszystkich rozkładów. Musimy rozważyć, co twierdzenie takie wyraża.

Przypuśćmy po pierwsze, że znamy prawdopodobieństwa szeregu przypadków, które mogą się zdarzyć w pewnej liczbie wydarzeń, lub prób. Przypuśćmy powtóre, że wiemy, jakie przypadki zdarzyły się w pewnej liczbie prób, lecz nie znamy prawdopodobieństw tych przypadków. W pierwszym razie zapytujemy, jakie jest prawo-

podobieństwo, iż najprawdopodobniejszy przypadek zdarzy się najczęściej; w drugim razie zapytujemy, jakie jest prawdopodobieństwo, iż najprawdopodobniejszym był ten przypadek, który zdarzył się najczęściej. Na te pytania odpowiadają dwa twierdzenia Rachunku Prawdopodobieństwa: twierdzenie Bernoulliego i twierdzenie Bayesa. Lecz nam tu tylko potrzeba następującego, wynikającego z nich wniosku: gdy liczba prób rośnie nieograniczenie, prawdopodobieństwo, że najprawdopodobniejszy przypadek będzie, w pierwszym razie, najczęstszym, że najczęstszy przypadek był, w drugim razie, najprawdopodobniejszym, — zbliża się do pewności, jako do granicy.

Uważajmy teraz płyn jednorodny, w którym obserwacya bezpośrednia nie wykrywa różnic gęstości pomiędzy rozmaitemi częściami i nie wykazuje zmian gęstości z biegiem czasu. Rozkład cząsteczek w takim płynie na przedziały przestrzenne musi więc być albo *zawsze* jednostajny, albo też wahać się musi w bardzo ciasnych granicach około stanu jednostajnego, a wówczas *najczęściej* bywa jednostajny. Gdybyśmy zatem badali ten rozkład w dowolnie często powtarzanych próbach, znaleźlibyśmy, jako rezultat, bądź wyłączny, bądź najczęstszy, rozkład jednostajny. Ztąd wnosimy, według powołanych twierdzeń Rachunku Prawdopodobieństwa, że w płynie, jaki uważamy, rozkład cząsteczek jednostajny jest istotnie najprawdopodobniejszym: a zatem rozmaite poszczególne przypadki rozkładu cząsteczek w przestrzeni muszą być w tym razie jednakowo prawdopodobne, lub przynajmniej o tyle przybliżenie jednakowo prawdopodobne, iż rozkład jednostajny nie przestaje być najprawdopodobniejszym.

Cząsteczki płynów nie układają się jednostajnie w wielu przypadkach; musimy wnosić, że do tych przypadków nie stosuje się założenie poprzedniego artykułu, które jest niezbędnym warunkiem prawdziwości otrzymanych w nim twierdzeń. Rozkład cząsteczek nie jest np. jednostajny w układzie, złożonym z pary i z jej cieczy, znajdujących się we wzajemnej równowadze. Pomiędzy cząsteczkami cieczy działają niewątpliwie pewne siły; a zatem obecność cząsteczek w pewnym przedziale nie pozostaje tu bez wpływu na prawdopodobieństwo znalezienia się w nim nowej cząsteczki. Nadto dolne przedziały naczynia są tu wogóle wyróżnione na niekorzyść górnych, mianowicie na skutek działania siły ciężkości. A zatem

założeń naszych stosować tu nie możemy. Innym przykładem niejednostajnego rozkładu jest następujący. Uważajmy za kule artykułu poprzedzającego — atomy, składające cząsteczki gazów i par, nie zaś, jak dotychczas, cząsteczki; np. atomy fosforu w parze fosforu. Wiemy z art. 108., że rozkład atomów nie jest tu jednostajny. Atomy te są połączone w grupy *po cztery* i znajdują się, w tych grupach, niewątpliwie znacznie bliżej siebie, niż gdyby zostały rozrzucone w przestrzeni jednostajnie. Podobnież w ozonie, w wodorze, w azocie, atomy tworzą grupy po trzy, po dwa. Tylko atomy rtęci zachowują w parze rtęci rozkład jednostajny, ponieważ atom rtęci stanowi zarazem cząsteczkę. A zatem, choć rozkład cząsteczek w pewnym gazie jest jednostajny, rozkład atomów nie jest, wogóle mówiąc, jednostajny. Ztąd wnosimy, że pomiędzy atomami działają siły, utrzymujące istnienie cząsteczek i zmieniające zupełnie prawdopodobieństwo rozkładów atomowych w przestrzeni.

Gdybyśmy byli przypuścili, w zagadnieniu, którém zajmowaliśmy się w artykule poprzednim, że mamy do czynienia nie z jednym tylko rodzajem kul czy cząsteczek, lecz z dwoma np. rodzajami, zresztą zaś też same, jak przód, przyjęli założenia, byłibyśmy mogli nieco ogólniej sformułować otrzymany wówczas rezultat. Niechaj będzie  $A$  liczbą cząsteczek pierwszego rodzaju,  $B$  — liczbą cząsteczek drugiego rodzaju, znajdujących się w naczyniu;  $n$  — liczbą przedziałów; i niechaj w pewnym rozkładzie wynoszą liczby cząsteczek: w pierwszym przedziale  $a_1$  cząsteczek pierwszego,  $b_1$  — drugiego rodzaju; w drugim  $a_2, b_2$  i t. d., wreszcie w ostatnim  $a_n, b_n$ . Rozumując jak poprzednio, udowodnimy, że prawdopodobieństwo takiego rozkładu jest proporcjonalne do

$$1. \quad \frac{A! B!}{a_1! a_2! \dots a_n! b_1! b_2! \dots b_n!},$$

tak iż najprawdopodobniejszym ze wszystkich będzie rozkład, w którym

$$2. \quad a_1 = a_2 = \dots = a_n = a = A/n;$$

$$3. \quad b_1 = b_2 = \dots = b_n = b = B/n,$$

w którym przeto liczba cząsteczek jednego i drugiego rodzaju jest dla wszystkich przedziałów jednakowa a liczby cząsteczek różnych rodzajów są w każdym przedziale ustosunkowane do ogólnych liczb

cząsteczek różnych rodzajów :

$$4. \quad a : b = A : B.$$

Nie tylko więc *gęstość*, lecz i *skład* mieszaniny jest we wszystkich przedziałach jednakowy. Uogólnilibyśmy łatwo ten rezultat do przypadku dowolnie wielu rodzajów cząsteczek. Taki najprawdopodobniejszy rozkład odmiennych cząsteczek jest osiąganym w zjawisku *dyfuzji*; lecz, podobnie jak w przypadku cząsteczek jednakowych, następuje on wtedy wyłącznie, kiedy pomiędzy dyfundującymi cząsteczkami nie działają siły, wyróżniające przedziały lub cząsteczki, czyniące umieszczenie cząsteczki zależnym od położenia innych cząsteczek. Rozkład atomów, wchodzących do składu cząsteczek związków chemicznych, np. rozkład atomów tlenu i wodoru w parze wodnej, nie jest jednostajny (w powyższem znaczeniu tego wyrazu) z powodu działania pomiędzy atomami w cząsteczce wody sił, t. zw. „chemicznych“. Przypadek ten jest oczywiście kombinacją ostatniego naszego przykładu z przedostatnim. [Jak, w artykule poprzednim, najmniej prawdopodobnym ze wszystkich rozkładów był taki, w którym wszystkie cząsteczki mieszczą się w jednym przedziale, a pozostałe przedziały są puste, podobnie w ogólniejszym przypadku mieszaniny najmniej prawdopodobnym jest rozkład, w którym pierwszy przedział np. zajmują li tylko cząsteczki pierwszego rodzaju, drugi przedział—li tylko cząsteczki drugiego rodzaju i t. d.; innymi słowy, przypadek, w którym rozmaite składniki mieszaniny są rozdzielone przestrzennie. Łatwo można sprawdzić to analitycznie. Chemicy wszakże, gdy dążą do przygotowania „ciał, chemicznie czystych“, usiłują wytworzyć taki właśnie, najmniej prawdopodobny rozkład cząsteczek w mieszaninie.]

Z rozumowań naszych wyprowadzamy ogólną zasadę: *cząsteczki i atomy przybierają (w stanie równowagi) najprawdopodobniejszy rozkład w przestrzeni, jeżeli nie ulegają działaniu sił.*

Zasada ta jest ze wszech miar analogiczna do prawa bezwładności. Jak to prawo w Dynamice, określa ona w Teorii Cynetycznej przypadki, w których posługiwać się mamy *pojęciem sił*. Jeśli punkt materialny nie porusza się jednostajnie i prostolinijnie, wnosimy, że działa nań siła. Jeśli cząsteczki nie dążą do przybrania najprawdopodobniejszego w przestrzeni rozkładu, wnosimy, że ulegają działaniu sił. Pojęcie sił w Teorii Cynetycznej jest *względne*, podobnie

jak pojęcie siły w Dynamice (art. 16.). Największych sił nie wzięlibyśmy pod uwagę, jeśli wpływają dokładnie jednakowo na rozkład *wszystkich* cząsteczek ciała w przestrzeni.

### 128. *Metody Teorii Cynetycznej.*

Metoda dwóch artykułów ostatnich zasługuje na miano *statystycznej*: odbywaliśmy istne „spisy ludności“ pośród tłumu cząsteczek, badając ich stan w określonej chwili, ten, który zastalibyśmy, gdybyśmy mogli zatrzymać cząsteczki w ich nieustannym ruchu, osadzić je w położeniach, przez które w pewnej chwili przebiegają. Nie braliśmy pod uwagę zupełnie historii wydarzeń, które rzeszę cząsteczek do danego stanu przywiodły: dróg i ruchów, które cząsteczki odbyły, sił, które na nie działały.

Spostrzegamy obecnie trzy metody, któremi Teorya Cynetyczna posługiwać się może, trzy możliwe kolejne jój stadya. W stadyum *statystycznym* Teorii badamy przez nieskończenie krótką chwilę stan cząsteczek pod jakim bądź względem: rozkład lub rozdział na cząsteczki, w określonej chwili, położenia w przestrzeni, prędkości, kierunku biegu, lub jakiegobądź innéj własności. W stadyum *cynematycznym* Teorii zajmujemy się ogólnemi prawami ruchów cząsteczkowych, niezależnemi od natury sił, które działają pomiędzy cząsteczkami. W stadyum *dynamiczném* Teorii tworzymy określone hipotezy o tém, czém są istotnie cząsteczki i jak działają na siebie, a na zasadzie tych hipotez budujemy całkowitą Mechanikę Molekularną.

Gdybyśmy posiadali szczęśliwą hipotezę o naturze cząsteczek i sił cząsteczkowych, zbudowalibyśmy na niej zupełną teorią zjawisk, które przedstawia materya. Zobaczymy wszakże, że w obecnym stanie nauki jesteśmy jeszcze bardzo odlegli od osiągnięcia tego najwyższego stopnia, do którego dojść może Teorya Cynetyczna. Musimy zadawałniać się dzisiaj czasowemi hipotezami dynamicznemi. Ztąd wynika potrzeba prowadzenia teorii statystycznej i cynematycznej tak daleko, jak tylko podobna. Wiemy, że nie mogą one całkowicie zadania rozwiązać; lecz nie zasadzamy się w nich na szczegółowych hipotezach o własnościach cząsteczek. Przyjmuje-my za podstawę pewne proste i prawdopodobne założenia o ruchu cząsteczek. Zwłaszcza w teorii gazów możemy wstąpić na tę dro-

gę, która jest skromniejszą, lecz bezpieczniejszą zarazem. Dla tego przypadku rozwinięto założenia analitycznie, zbudowano na ich zasadzie teorię a otrzymane ztąd wyniki są zgodne z doświadczeniem. W dalszym ciągu zajmujemy się przeto gazami.

### 129. *Rozwój Teorji Cynetycznej.*

Już Hooke w XVII-ém stuleciu, Daniel Bernoulli w XVIII-ém, Herapath na początku XIX-go, i inni badacze, usiłowali zbudować teorię materji. Dziś rozumiemy zupełnie, że nie było w ich mocy dokonać tych odkryć, które dostrzegali widocznie na widnokregu myślenia. Z rozdziału niniejszego czytelnik zrozumie, że Teoria Cynetyczna powstać nie mogła, dopóki panowała teoria kaloryczna, zasada energii nie była rozumiana, a własności gazów mało lub wcale nie były poznane. [Mamy tu przykład na ogólną zasadę, że umiejętności rozwijają się według praw niewzruszonych. Nie znamy dzisiaj tych praw i historia nauki jest prostą opowieścią jój dziejów; lecz czyż nie należy przypuszczać, że wyjaśni ona kiedyś źródła tych odkryć, które z wielkich umysłów tryskają, że wskaże ciągłość w nieprzerwaném przetwarzaniu się zasad i poglądów nauki i pozna, być może, prawa tych torów, po których poruszają się pojęcia pokoleń.]

Joule wr. 1848. (*Scient. Papers*, I, 290), Krönig (*Pogg. Ann.*, XCIX) w 1856., próbowali rozpocząć budowę Teorji Cynetycznej na jój dzisiejszych zasadach; lecz powstała ona istotnie w r. 1857. dopiero, gdy Clausius ogłosił rozprawę *Ueber die Art der Bewegung, die wir Wärme nennen* (*Pogg. Ann.*, C.) i kilka następnych, w których podstawy téj nauki założył.

Drugim twórcą Teorji Cynetycznej jest James Clerk Maxwell, jeden z najprzedniejszych myślicieli naszój epoki. Maxwell znacznie rozszerzył zakres Teorji Cynetycznej, wskazał w niej nowe zadania, stworzył dla niej odrębne, potężne metody, szeregim odkryć zapewnił jój doniosłe znaczenie. Tak, w ciągu lat kilku, pod tchnieniem twórczości Maxwella, stała się Teoria Cynetyczna samodzielną, głęboką nauką.

W artykułach następnych zajmujemy się przedewszystkiém teorię cynematyczną. Przejdziemy następnie do teoryj dynamicznych i będziemy starali się zbadać zgodność ich z faktami. [W wykładzie



teorii cynematycznej, zarówno jak téj teorii dynamicznej, którą przyjął ostatecznie Maxwell (art. 141.), pójdziemy przeważnie za samym Maxwellem. Jakkolwiek niejedno odrzucić musimy, co włączył Maxwell do prac swoich (*Phil. Mag.*, 1860 i 1868; *Phil. Trans. f. 1867*), przecież Teorya Cynetyczna jest dziś jeszcze w zasadzie tém niewątpliwie, czém ją Maxwell uczynił.]

### 130. Założenia cynematyczne.

Uważamy gaz jednolity i jednorodny, który składa się z  $N$  cząsteczek i zajmuje objętość  $V$ . W jednostce objętości mieści się  $n$  cząsteczek, jeśli  $n$  oznacza  $N/V$ . Niechaj będzie  $m$  masą cząsteczki; iloczyn  $mn$  jest *gęstością* gazu, którą oznaczymy przez  $\rho$ . Należy pamiętać o tém, iż  $n$  nie jest czystą liczbą, lecz ma wymiary [ $L^{-3}$ ]. Wyróżniamy cząsteczki, które okazują pewną cechę wspólną: prędkość jednakową, kierunek ruchu podobny, położenie w tym samym przedziale przestrzennym i t. p.; tworzymy z nich w myśli pewną *kategoriją*. Niechaj będzie  $Q$  miarą własności, dzięki której cząsteczki zaliczamy do pewnej kategorii; włączymy do niej wszystkie, dla których ta miara jest zawarta pomiędzy  $Q$  a  $Q+dQ$ . [Indywiduala, z których składa się w pewnej chwili pewna kategorija, przechodzą, z biegiem czasu, do innych kategorij; natomiast inne cząsteczki wejść wóczas do jój składu. Nie będziemy téż nigdy brali pod uwagę pewnych określonych cząsteczek; będziemy badali *liczbę* cząsteczek (nie ich jakość), które należą do pewnej kategorii.] Uważaną kategoriją nazwiemy krótko  $Q$ -kategoriją; cząsteczki, które ją składają,  $Q$ -cząsteczkami. Liczbę  $Q$ -cząsteczek oznaczymy przez

$$1. \quad Nf(Q) dQ$$

a  $f(Q)$  nazwiemy *procentem*  $Q$ -cząsteczek. Czas, przez który cząsteczka należy do kategorii, nazwiemy *czasem istnienia* cząsteczek téj kategorii.

Przypuścimy, że gaz nie porusza się jako całość. Założenie cynematyczne, które przyjmujemy w tym przypadku, jest następujące: ruch cząsteczek jest wóczas doskonale symetryczny względem wszelkich kierunków przestrzeni. Założeniu temu łatwo nadajemy postać analityczną. Obierzmy prędkość ruchu  $v$  za własność cha-

rakterystyczną kategorii. Niechaj będzie  $n v^2 f(v) dv$  liczbą  $v$ -cząsteczek w jednostce objętości. Oznaczmy przez  $\theta$  kąt, tworzony przez kierunek prędkości  $v$  z pewną stałą osią biegunową; kąt ten liczymy od 0 do  $\pi$ . Niechaj będzie  $n f(\theta) d\theta$  liczbą  $\theta$ -cząsteczek w jednostce objętości. Ponieważ kierunek prędkości nie zależy wogóle od jej wartości, przeto

$$2. \quad n v^2 f(v) f(\theta) dv d\theta$$

jest liczbą  $v\theta$ -cząsteczek, czyli cząsteczek podkategorii, dla której nie tylko  $v$ , lecz i  $\theta$  jest zawarta pomiędzy nieskończenie ciasnymi granicami. Założenie nasze określa kształt funkcji  $f$ . Zatoczmy dokoła któregośkolwiek punktu osi biegunowej kulę o dowolnym promieniu; od punktu tego prowadźmy promienie, równoległe do prędkości pojedynczych cząsteczek. Przy doskonałej symetrii ruchu cząsteczek względem wszystkich osi musi być liczba  $\theta$ -promieni w takim stosunku do liczby wszystkich promieni, a zatem i liczba  $\theta$ -cząsteczek w takim stosunku do liczby wszystkich cząsteczek, w jakim pozostaje pole pasa kulistego, wyciętego przez stożki  $\theta$  i  $\theta + d\theta$ , — do pola kuli. A zatem

$$3. \quad f(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta.$$

Obierzmy teraz dotychczasową oś biegunową za oś  $Ox$  i zbudujmy jakkolwiekbydź  $Oy$  i  $Oz$ . Wzdłuż tych trzech osi tworzymy dla każdej cząsteczki składowe jej prędkości  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ . Mamy

$$4. \quad v \cos \theta = \xi;$$

tu  $\cos \theta$  i  $\xi$  są jednocześnie dodatnie lub ujemne,  $v$  jest zawsze dodatnia. Przejdźmy od liczby (2.)  $v\theta$ -cząsteczek do liczby  $v\xi$ -cząsteczek. Podstawiając wartość 3., otrzymujemy

$$5. \quad -\frac{1}{2} n v f(v) dv d\xi$$

a ztąd otrzymamy liczbę  $\xi$ -cząsteczek, którą oznaczymy przez  $n f(\xi) d\xi$ , jeśli złączymy wszystkie  $v\xi$ -podkategorje, dla których  $\xi$  jest jednakowa, a  $v$  ma wszelkie możliwe wartości. Napiszmy w 5. —  $d\xi$  za  $d\xi$ , skoro  $d\xi$  dotychczas była ujemna. Według powyższego otrzymujemy, oznaczając przez  $f(\xi)$  wartość  $f$ , braną dodatnio,

$$6. \quad f(\xi) = \frac{1}{2} \int_{(\xi)}^{\infty} v f(v) dv.$$

Ztąd wnosimy, że  $f(\xi) = f(-\xi)$ . Wnosimy powtórę, że wartość przeciętna w jednostce objętości

$$7. \quad \bar{\xi} = \int \xi f(\xi) d\xi = 0.$$

Całkujemy w granicach, w jakich  $\xi$  zmieniać się może. Równanie 7. wyraża oczywiście założenie, że gaz, jako całość, znajduje się w spoczynku. Przypuszczamy zatem, że wówczas tyleż cząsteczek, i z takimiż prędkościami, porusza się w dodatnim, jak w ujemnym kierunku osi  $Ox$ . Co powiedzieliśmy o  $\xi$ , moglibyśmy powtórzyć o  $\eta$  i  $\zeta$ .

Widoczną jest rzeczą, jak moglibyśmy uzasadnić powyższe założenie. Uważając, jak wyżej, kulę o promieniu dowolnym, moglibyśmy oczywiście sprowadzić zagadnienie o rozkładzie kierunków ruchu w przestrzeni do zagadnienia o rozkładzie pewnych punktów (końców równoległych do tych kierunków promieni) na powierzchni kuli o dowolnym promieniu. Zastosowalibyśmy do tego zagadnienia metodę art. 126. i 127. Przekonalibyśmy się, że jednostajny rozkład końców promieni na powierzchni kuli, a zatem symetria ruchu cząsteczek względem wszystkich kierunków, jest przypadkiem *najprawdopodobniejszym*; a rezultat ten rozumielibyśmy w tém samym znaczeniu, i wyprowadzilibyśmy zeń wnioski podobne, jak w zagadnieniu o rozkładzie cząsteczek w przestrzeni.

Przechodzimy teraz do ogólniejszego przypadku, w którym gaz porusza się jako całość, płynie np. w kierunku  $Ox$  dodatnim. Przypuszczamy, że i wówczas każda cząsteczka porusza się indywidualnie; lecz prędkości ich w kierunku  $Ox$  dodatnim są wogóle znaczniejsze, niż w kierunku  $Ox$  ujemnym i z tego powodu więcej cząsteczek przebiega, np. przez płaszczyznę  $Oyz$ , w kierunku od  $x$  ujemnych ku  $x$  dodatnim, niż w przeciwnym. Ztąd wynika założenie cynematyczne, jakie przyjmujemy w tym przypadku. Zakładamy, że ruch istotny cząsteczek gazu, poruszającego się jako całość, składa się (geometrycznie) z ruchu całości i z ruchu, jaki miałyby cząsteczki w gazie nieruchomym. Nazwijmy dla skrócenia ruchem *molarnym* i *molekularnym* te dwa ruchy ostatnie. Niechaj będą

$$8. \quad u + \xi, v + \eta, w + \zeta$$

składowymi wzdłuż  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  prędkości ruchu istotnego każdej cząsteczki, a  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  —składowymi jęj prędkości molekularnej. Mamy tedy, dla jednostki naszej objętościowej,

9.

$$\bar{\xi} = 0 ; \bar{\eta} = 0 ; \bar{\zeta} = 0 ;$$

$u, v, w$  są składowymi prędkości molarnej. W wartościach 8. tyłko  $\xi, \eta, \zeta$  zmieniają się od cząsteczki do cząsteczki;  $u, v, w$  są dla wszystkich jednakie i charakteryzują ruch całego przedziału. Gdyby ten przedział zawierał wciąż też same cząsteczki, środek bezwładności jego poruszałby się z prędkością, której składowe wynosiłyby  $u, v, w$ . Ponieważ jednak dawne cząsteczki wychodzą z przedziału a nowe doń wchodzi, nie możemy mówić ściśle o środku bezwładności i o jego prędkości.

W założeniach powyższych będziemy teraz prowadzili teorią cynematyczną. Najpierw podamy twierdzenie pomocnicze, które łącząc stan cząsteczek w określonej chwili z biegiem zmian, które się pośród nich odbywają, jest więc naturalnym ogniwem pomiędzy rozumowaniem statystycznym a cynematycznym.

### 131. Twierdzenie pomocnicze.

Przypuśćmy, że cechą charakterystyczną cząsteczek pewnej kategorii jest własność, określająca jednowartościowo ich czas istnienia. A zatem czas ten jest dla wszystkich cząsteczek kategorii jednakowy (ze ścisłością aż do nieskończenia małych). Powiadamy, że *tylko istnieje współcześnie cząsteczek danej kategorii, ile się ich tworzy w przeciągu czasu istnienia*. Przypuszczamy przytém, że się ich tworzy wciąż bardzo wiele. Łatwo dowodzimy prawdziwości twierdzenia naszego. Oznaczmy przez  $\tau$  czas istnienia cząsteczek uważanej kategorii. Przypuśćmy, że w chwili  $t$  utworzyła się cząsteczka  $a$ ; zaś w chwili  $t + \tau$  utworzyła się cząsteczka  $z$ . Istnieją oczywiście współcześnie cząsteczki:  $a, z$  i wszystkie pośrednie. Każda cząsteczka, która utworzyła się później niż  $z$ , nie jest już współczesną przynajmniej z cząsteczką  $a$ , skoro, gdy  $a$  znikala,  $z$  powstawała. Z podobnego powodu już nie jest współczesną co najmniej z cząsteczką  $z$  każda cząsteczka, która utworzyła się wcześniej niż  $a$ . Istotnie współcześnie istnieją więc cząsteczki od  $a$  do  $z$  włącznie, t. j. te, które powstały przez czas  $\tau$ . Analitycznie wyrazimy twierdzenie to w sposób następujący. Niechaj będzie  $n_i$  liczbą cząsteczek pewnej kategorii,  $\tau$  — ich czasem istnienia; niechaj się ich tworzy  $c_i dt$  w ciągu czasu  $dt$ . Jeśli stan gazu jest trwały, tworzy się  $c_i \tau$  cząsteczek w ciągu czasu  $\tau$ , tak iż otrzymamy

$$1. \quad n_i = c_i \tau.$$

Jeśli stan gazu nie jest trwały, równanie to jest dokładne w pierwszym stopniu przybliżenia względem wielkości  $\tau$ .

Jeśli teraz cząsteczki pewnej kategorii mają rozmaite czasy istnienia, dzielimy je na podkategorie, w których czas istnienia jest jednakowy. Przypuśćmy, że jest, jak poprzednio,  $n_i$  cząsteczek w naszej kategorii, i że się ich tworzy  $c_i dt$  w ciągu czasu  $dt$ . Przypuśćmy, że jest  $n_i f(\tau) d\tau$  cząsteczek w każdej  $\tau$ -podkategorii, i że tworzy się, w ciągu czasu  $dt$ ,

$$2. \quad c_i F(\tau) d\tau dt$$

cząsteczek téj podkategorii. Otrzymujemy, według twierdzenia poprzedniego,

$$3. \quad n_i f(\tau) = \tau c_i F(\tau),$$

tak iż mamy, skoro z określenia  $\int f(\tau) d\tau = 1$ ,

$$4. \quad n_i = c_i \int \tau F(\tau) d\tau,$$

gdzie całkowania rozciągają się do wszystkich wartości, które  $\tau$  może przybrać w uważanej kategorii. Całka  $\int \tau F(\tau) d\tau$  wyraża oczywiście przeciętną wartość  $\overline{\tau}_1$  czasu  $\tau$  dla wszystkich cząsteczek, które powstały w ciągu jednostki czasu; możemy więc napisać, na podobieństwo 1.,

$$5. \quad n_i = c_i \overline{\tau}_1;$$

lecz należy odróżniać tę przeciętną od przeciętnej  $\overline{\tau}_2 = \int \tau f(\tau) d\tau$ , którą otrzymalibyśmy, biorąc pod uwagę wszystkie współcześnie istniejące cząsteczki. Moglibyśmy nazwać  $\overline{\tau}_1$  historyczną przeciętną;  $\overline{\tau}_2$  — statystyczną.

### 132. Przepływ przez płaszczyznę.

Wystawmy sobie płaszczyznę o skończonym polu  $S$ , prostopadłą do osi  $Ox$  i poruszającą się z prędkością  $a$  w kierunku téj osi. Przypuśćmy, że w chwili  $t$  jest ona odległa o  $x$  od płaszczyzny  $Oyz$ . Zapytujemy, ile cząsteczek przebiega, w ciągu jednostki czasu, z jednej strony płaszczyzny na drugą. Wystawmy sobie warstwę o grubości  $dx$ , zbudowaną na płaszczyźnie  $S$  ze strony  $x$  rosnących

(a więc od  $x$  do  $x+dx$ ). Warstwa ma objętość  $Sdx$ , zawiera wogóle  $nSdx$  cząsteczek, zaś

$$1. \quad nf(\xi) S d\xi dx$$

$\xi$ -cząsteczek, jeśli  $f(\xi)$  jest, jak w art. 130., procentem  $\xi$ -cząsteczek. Utwórzmy odrębną kategorię z  $\xi$ -cząsteczek, które znajdują się w warstwie  $Sdx$ . Liczba 1. jest więc liczbą „istniejących „współcześnie“ cząsteczek téj kategorii. Każda taka cząsteczka porusza się z prędkością  $u+\xi$  w kierunku  $Ox$ , a zatem ma, względem płaszczyzny  $S$ , prędkość względną  $u+\xi-a$  w tym kierunku. Przeto

$$2. \quad \frac{dx}{u+\xi-a}$$

jest „czasem istnienia“ cząsteczek téj kategorii. Otrzymamy liczbę „tworzących się“ w jednostce czasu cząsteczek kategorii, dzieląc, według twierdzenia pomocniczego (art. 131.), liczbę 1. przez czas 2. Otrzymamy

$$3. \quad n(u+\xi-a)f(\xi) S d\xi;$$

a pomnąc, jak utworzyliśmy uważaną kategorię, widzimy, że 3. jest liczbą  $\xi$ -cząsteczek, które w jednostce czasu przebiegają przez  $S$  w kierunku  $Ox$  dodatnim, jeśli  $u+\xi-a$  jest dodatnią wielkością; zaś

$$4. \quad -n(u+\xi-a)f(\xi) S d\xi$$

jest liczbą  $\xi$ -cząsteczek, które w tymże czasie przebiegają w kierunku przeciwnym, gdy  $u+\xi-a$  jest ujemną. Całkując 3. i 4. w granicach, jakie  $\xi$  przybiera pośród wszystkich  $n$  cząsteczek, i odejmując rezultat całkowania w 4. od rezultatu w 3., otrzymamy, skoro  $\bar{\xi} = 0$ ,

$$5. \quad n(u-a)S,$$

jako nadmiar liczby cząsteczek, które przechodzą w kierunku  $Ox$  dodatnim po nad liczbę tych, które przechodzą w odwrotnym; t. j. jako *przepływ* cząsteczek przez  $S$  w jednostce czasu w kierunku  $Ox$  dodatnim. Jeśli  $u-a$  jest ujemna, rozumiemy, że przepływ odbywa się w kierunku  $Ox$  ujemnym.

Jeśli każda cząsteczka przenosi wraz ze sobą pewną cechę, której miarą jest wielkość  $Q$ , i jeśli  $Q$  jest funkcją  $\xi$ , tak iż jest jedna-

kowa dla wszystkich  $\xi$ -cząsteczek, tedy w jednostce czasu przepływa przez  $S$ , w kierunku  $Ox$  dodatnim, ogólna ilość  $Q$ , dana przez

$$6. \quad n[(u-a)\overline{Q} + \xi\overline{Q}]S,$$

gdzie  $\overline{Q}$  jest przeciętną wszystkich wartości  $Q$ , zaś  $\xi\overline{Q}$ —przeciętną wszystkich iloczynów  $\xi Q$ , utworzonych dla wszystkich  $n$  cząsteczek. Ilość tę 6. nazwiemy krótko *konwekcyą*  $Q$  przez płaszczyznę  $S$  w kierunku  $Ox$  dodatnim. Jest ona wypadkową dwóch poszczególnych, przeciwnie skierowanych konwekcyj.

### 133. Równanie cynamatyczne zasadnicze.

Uważajmy za Maxwellem element objętościowy prostopadłościenny  $dx dy dz$ , którego najbliższy od początku współrzędnych wierzchołek zajmuje, w chwili  $t$ , miejsce  $(x, y, z)$ . Przypuśćmy, że porusza się on z prędkością, której składowe wzdłuż osi wynoszą  $a, b, c$ . Zawiera on  $n dx dy dz$  cząsteczek, zatem ilość  $Q$  następującą:

$$1. \quad \overline{Q} n dx dy dz.$$

Ilość ta i wszelka wogóle własność elementu ulega dwojakiego rodzaju zmianom: zmianom, wynikającym z przemieszczania się elementu w przestrzeni i zmianom, które zaszłyby w elemencie nieruchomym. Jeśli oznaczenie  $\partial/\partial t$  zachowamy dla zmian, zachodzących w elemencie nieruchomym, zaś  $d/dt$  będziemy pisali, śledząc ruch gazu i uważając całkowite zmiany jego własności, otrzymamy oczywiście

$$2. \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + a \frac{\partial}{\partial x} + b \frac{\partial}{\partial y} + c \frac{\partial}{\partial z},$$

tak iż moglibyśmy zajmować się odtąd tylko obliczaniem zmian, wyrażonych przez  $\partial/\partial t$ . Lecz obliczenie bezpośrednie zmian całkowitych, którym odpowiada  $d/dt$ , nie przedstawia również trudności.

Ilość  $Q$  w elemencie zmieniać się może z trzech powodów. Cząsteczki wbiegają i wybiegają z elementu przez sześć ograniczających go ścian, więc wnoszą i wynoszą wraz ze sobą  $Q$ , z kąd powstaje zmiana, którą nazwiemy *konwekcyą*  $Q$  w elemencie. Na skutek wzajemnych pomiędzy sobą działań cząsteczki mogą zmieniać swe  $Q$ , a zmianę, ztąd powstającą, nazwiemy *wewnętrzną indukcyą*  $Q$

w elemencie. Wreszcie, na skutek działania sił zewnętrznych może zmieniać się ilość  $Q$  w elemencie, a zmianę tę nazwiemy jej zewnętrzną indukcją.

Obliczmy konwekcyą w elemencie, poruszającym się z prędkością  $(a, b, c)$ . Przez ścianę elementu, równoległą do  $Oyz$  i najbliższą do niej, wpływa w jednostce czasu następująca ilość  $Q$  do elementu:

$$3. \quad dy dz [(u-a)\bar{Q} + \xi\bar{Q}]n.$$

Przez ścianę przeciwległą, odległą o  $x+dx$  od  $Oyz$ , wypływa

$$4. \quad dy dz \left\{ [(u-a)\bar{Q} + \xi\bar{Q}]n + \frac{\partial}{\partial x} [(u-a)\bar{Q} + \xi\bar{Q}]n \right\} dx;$$

zatem, dzięki konwekcyi przez owe dwie ściany, element zyskuje

$$5. \quad - dx dy dz \frac{\partial}{\partial x} [(u-a)\bar{Q}n + \xi\bar{Q}n].$$

Obliczywszy podobnie konwekcyą przez dwie pozostałe pary ścian, o polach  $dz dx$  i  $dx dy$ , otrzymujemy całkowitą w jednostce czasu konwekcyą ilości  $Q$  w elemencie:

$$6. \quad - dx dy dz \left\{ \frac{\partial}{\partial x} [(u-a)\bar{Q}n + \xi\bar{Q}n] + \frac{\partial}{\partial y} [(v-b)\bar{Q}n + \eta\bar{Q}n] + \frac{\partial}{\partial z} [(w-c)\bar{Q}n + \zeta\bar{Q}n] \right\}.$$

Wykonajmy tu różniczkowania i załóżmy następnie, że  $u=a$ ,  $v=b$ ,  $w=c$ ; wówczas element porusza się z prędkością gazu, obliczymy przeto konwekcyą, śledząc ruch gazu, t. j. obliczymy część zmiany  $d/dt$ , przypadającą na konwekcyą. Pozostałe dwie części, odpowiadające indukcji, są oczywiście jednakowe, czy  $d/dt$ , czy też  $\partial/\partial t$  obliczamy. Otrzymamy konwekcyą wspomnianą pod kształtem

$$7. \quad - dx dy dz \left\{ \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \bar{Q}n + \frac{\partial}{\partial x} (\xi\bar{Q}n) + \frac{\partial}{\partial y} (\eta\bar{Q}n) + \frac{\partial}{\partial z} (\zeta\bar{Q}n) \right\}.$$

Indukcyą wewnętrzną ilości  $Q$  w elemencie (w ciągu jednostki czasu) oznaczmy ogólnikowo przez

$$8. \quad \frac{\delta}{\delta t} (\bar{Q}n dx dy dz);$$

zresztą  $n$  przez wewnętrzną ani zewnętrzną indukcją nie zmienia się, tak iż  $n$  przed  $\delta$  napisać możemy. W obecnym, cynematycznym stadium Teorii nie czynimy żadnych specjalnych założeń o naturze



sił, działających pomiędzy cząsteczkami, a zatem o naturze indukcji wewnętrznej nie szczegółowszego powiedzieć nie możemy. Indukcją zewnętrzną oznaczmy, dla skrócenia, przez

$$9. \quad \frac{\Delta}{\Delta t}(\bar{Q} n \, dx \, dy \, dz),$$

lecz możemy określić ją bliżej, jeśli założymy, że siły, które działają na gaz, wytwarzają, w miejscu  $(x, y, z)$ , przyspieszenie, którego składowe wynoszą  $X, Y, Z$ ; i że przyspieszenie to otrzymuje każda cząsteczka, która się w tym miejscu znajduje. Prędkości  $\xi, \eta, \zeta$  nie zmieniają się pod działaniem sił zewnętrznych, zaś  $u, v, w$  zmieniają się o  $X dt, Y dt, Z dt$  w ciągu czasu  $dt$ . A zatem indukcja zewnętrzna w ciągu jednostki czasu, czyli wielkość 9., wynosi

$$10. \quad n \, dx \, dy \, dz \left( \frac{\partial \bar{Q}}{\partial u} X + \frac{\partial \bar{Q}}{\partial v} Y + \frac{\partial \bar{Q}}{\partial w} Z \right).$$

Ponieważ zmiana całkowita

$$11. \quad \frac{d}{dt}(\bar{Q} n \, dx \, dy \, dz)$$

wynika łącznie z konwekcji i z obu rodzajów indukcji, mamy zatem, łącząc 7., 8. i 10. i równając je z 11.,

$$12. \quad \frac{d(\bar{Q} n)}{dt} = \frac{\partial \bar{Q} n}{\delta t} + \frac{\Delta \bar{Q} n}{\Delta t} - \frac{\partial}{\partial x}(\xi \bar{Q} n) - \frac{\partial}{\partial y}(\eta \bar{Q} n) - \frac{\partial}{\partial z}(\zeta \bar{Q} n) - \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \bar{Q} n.$$

W równaniu tym  $\Delta/\Delta t$  oznacza, jak wiemy,

$$13. \quad X \frac{\partial}{\partial u} + Y \frac{\partial}{\partial v} + Z \frac{\partial}{\partial w}.$$

Równanie 12. jest najogólniejszym, zasadniczym równaniem teorii cynamatycznej.

### 134. Równanie ciągłości.

Załóżmy, że cechą  $Q$  jest masa cząsteczki  $m$ . Indukcja wówczas jest żadna, zarówno zewnętrzna, jak wewnętrzna; konwekcja zaś przybiera kształt prosty: ponieważ  $Q = m$  i  $\bar{Q} = m$ , zatem

$$1. \quad \bar{\xi} \bar{Q} = 0; \quad \bar{\eta} \bar{Q} = 0; \quad \bar{\zeta} \bar{Q} = 0; \quad \bar{Q} n = \rho,$$

gdzie  $\rho$  jest gęstością. Otrzymujemy więc z równania zasadniczego

$$2. \quad \frac{d\rho}{dt} + \rho \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = 0.$$

Równanie to nazywamy w Hydrodynamice *równaniem ciągłości*. Wyraża ono oczywiście prawo niezniszczalności materii. Widzimy tutaj, że pewne równanie Teorii Cynetycznej, w którym (dzięki założeniom naszym zasadniczym, art. 130.) znikły prędkości molekularne, a zostały tylko molarne, jest równaniem zasadniczym Hydrodynamiki.

Posługując się przekształceniem 2. artykułu poprzedzającego (gdzie  $a, b, c$  zastępujemy przez  $u, v, w$ ), otrzymamy z ostatniego równania

$$3. \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0,$$

inną postać równania ciągłości. Czytelnik może wyprowadzić tę postać bezpośrednio z wyników poprzednich artykułów, uważając element nieruchomy i obliczając w nim konwekcję masy.

Mnożąc równanie 12. artykułu poprzedzającego przez  $m$ , którą możemy wprowadzić pod znak wszystkich różniczkowań, zastąpimy w całym równaniu literę  $n$  przez literę  $\rho$ . Uwzględniając wówczas równanie 2., otrzymamy

$$4. \quad \rho \frac{d\bar{Q}}{dt} = \rho \left( \frac{\delta \bar{Q}}{\delta t} + \frac{\Delta \bar{Q}}{\Delta t} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\bar{\xi} \bar{Q} \rho) - \frac{\partial}{\partial y} (\bar{\eta} \bar{Q} \rho) - \frac{\partial}{\partial z} (\bar{\zeta} \bar{Q} \rho),$$

jako nową postać równania zasadniczego.

Tą postacią posługujemy się w dalszym ciągu.

### 135. Ciśnienie.

Wystawmy sobie płaszczyznę idealną  $S$ , pomieszczoną pośród cząsteczek gazu. Z jednej i drugiej strony płaszczyzny przylegają do niej elementy gazowe. Stawiamy sobie teraz za zadanie obliczenie ciśnienia, które elementy te wywierają wzajemnie. Na ciśnienie to składają się przedewszystkiem wypadkowe siły, które działają pomiędzy cząsteczkami, znajdującymi się po różnych stronach płaszczyzny. W obecnym, cynematycznym stadyum Teorii nie możemy uwzględnić tych sił i ich wypadkowych. Lecz, uprzedzając wyniki

niniejszego i dalszych artykułów, powiemy tutaj, że siły, wywierane pomiędzy cząsteczkami, wpływają tylko w podrzędny sposób na ciśnienie w gazach, stanowią rodzaj perturbacji ciśnienia głównego, które jest pochodzenia cynematycznego. Bierzmy więc tutaj tylko ruch cząsteczek pod uwagę, sił międzycząsteczkowych nie zakładamy żadnych.

Ruch cząsteczek odbywa się przeto, jak sobie obecnie wystawiamy, dzięki bezwładności. Nie potrzeba działania siły, ażeby pewna np. cząsteczka przebiegła przez płaszczyznę  $S$ . Przecież, gdy cząsteczka przebiegła z lewej np. strony płaszczyzny na prawą, zwiększyła się masa części gazu, która znajduje się po prawej stronie  $S$ , a prędkość jej średnia wzrosła lub zmalała; a zatem jej ilość ruchu wogóle zmianie uległa. Nastąpił więc skutek taki, jak gdyby na część gazu po prawej stronie  $S$  była oddziaływała siła, która może wytworzyć istotnie wydarzoną zmianę ilości ruchu. Ciśnienia, które wystawiamy sobie w Hydrodynamice pomiędzy rozmaitemi częściami gazu, przypisujemy przeto, w Teorii Cynetycznej, *konwekcji ilości ruchu* z jednych części do innych. [Ciśnienie w gazie jest więc, według tej teorii, skutkiem innego rodzaju, niż ciśnienie np. przedmiotu ciężkiego na jego podstawę, niż zwykle ciśnienia w Dynamice, i tylko pozornie nie różni się od nich. Obliczamy tu ciśnienie, czynne w idealnej płaszczyźnie  $S$ , zanurzonej w gazie. Nie możemy wyznaczyć ciśnienia, które wywiera gaz na otaczające go ściany stałe, bez przyjęcia pewnych założeń o zmianach ilości ruchu w spotkaniach ścian z cząsteczkami; lecz to nowe zagadnienie możemy pominąć, gdyż praktyczną doniosłość mają te tylko przypadki, w których ciśnienie gazu na ścianę, otaczającą go zewnątrz, i ciśnienie wewnętrzne w gazie, są jednakowe.]

Miarą ciśnienia, wywieranego przez część gazu z lewej strony  $S$  na część gazu po prawej stronie, jest przyspieszenie, które ono mogłoby sprawić (lub zmiana ilości ruchu, którą mogłoby wywołać) w jednostce czasu. A zatem konwekcya ilości ruchu przez  $S$  (ze strony lewej na prawą), w ciągu jednostki czasu, daje wartość ciśnienia, wywieranego na rozległości pola  $S$ . Zakładamy więc  $Q = m(u + \xi)$  we wzorze 6., art. 132. Otrzymujemy, pamiętając, że  $\bar{\xi} = 0$ ,

$$1. \quad \rho S [(u - a)u + \bar{\xi}^2],$$

jako konwekcją składową w kierunku  $Ox$  ilości ruchu przez pł-

szczyzną  $S$ , prostopadłą do osi  $Ox$ . Konwekcyje składowych w kierunkach  $Oy$  i  $Oz$  ilości ruchu, przez tę samą płaszczyznę, również w jednostce czasu, wyniosą

$$2. \quad \rho S[(u-a)v + \overline{\xi\eta}] \quad \text{i} \quad \rho S[(u-a)w + \overline{\xi\zeta}].$$

Możemy obliczyć podobnie trzy składowe konwekcyje przez płaszczyznę, prostopadłą do  $Oy$  i jeszcze trzy przez płaszczyznę, prostopadłą do  $Oz$ . Przypuśćmy, że płaszczyzny te poruszają się z prędkościami molarnymi gazu; t. j. że gaz nie ma ruchu względnego względem płaszczyzn. W dziewięciu wzorach na konwekcyje znikną wyrazy, zależne od  $u, v, w$ . Oznaczmy przez  $p_{xx}, p_{xy}, p_{xz}$  składowe, wzdłuż  $Ox, Oy, Oz$ , ciśnienia, działającego na jednostkę pola płaszczyzny, prostopadłej do  $Ox$ ; a przez  $p_{yx}, p_{yy}, p_{yz}$ , przez  $p_{zx}, p_{zy}, p_{zz}$  oznaczmy analogiczne składowe ciśnienia, działających na jednostkę pola płaszczyzn, prostopadłych do  $Oy$  i  $Oz$ . Ze wzorów na konwekcyje ilości ruchu otrzymamy

$$3. \quad p_{xx} = \rho \overline{\xi^2} \quad ; \quad p_{yx} = \rho \overline{\eta\xi} \quad ; \quad p_{zx} = \rho \overline{\zeta\xi}.$$

$$4. \quad p_{xy} = \rho \overline{\xi\eta} \quad ; \quad p_{yy} = \rho \overline{\eta^2} \quad ; \quad p_{zy} = \rho \overline{\zeta\eta}.$$

$$5. \quad p_{xz} = \rho \overline{\xi\zeta} \quad ; \quad p_{yz} = \rho \overline{\eta\zeta} \quad ; \quad p_{zz} = \rho \overline{\zeta^2}.$$

Za pomocą dziewięciu wielkości  $p$  wyznaczamy zupełnie ciśnienia, panujące w miejscu uważanem. Lecz z otrzymanych równań wnosiśmy, że z pomiędzy tych wielkości jest tylko sześć niezależnych; mianowicie trzy *normalne* ciśnienia

$$6. \quad p_{xx}, p_{yy}, p_{zz}$$

i trzy *styczne*

$$7. \quad p_{yz} = p_{zy} \quad ; \quad p_{zx} = p_{xz} \quad ; \quad p_{xy} = p_{yx}.$$

Przypuśćmy, że gaz nie porusza się jako całość; i że panuje doskonała symetria ruchów cząsteczkowych względem wszystkich kierunków przestrzeni (art. 130.). Wówczas

$$8. \quad \overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2};$$

$$9. \quad \overline{\eta\zeta} = 0 \quad ; \quad \overline{\zeta\xi} = 0 \quad ; \quad \overline{\xi\eta} = 0 \quad ;$$

zatem ciśnień stycznych niema wówczas w gazie, ciśnienie na każdą płaszczyznę jest normalne i jednakową ma w danem miejscu wartość, mianowicie  $\rho \overline{\xi^2}$ , lub  $\rho \overline{\eta^2}$ , lub  $\rho \overline{\zeta^2}$ , lub jeszcze

$$10. \quad \frac{1}{3} \rho (\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2),$$

bez względu na położenie w przestrzeni płaszczyzny, która przechodzi przez miejsce uważane. Innemi słowy, ciśnienie jest jednakowe we wszystkich kierunkach. Otrzymaliśmy tym sposobem twierdzenia o ciśnieniu w ośrodku gazowym, które przyjmujemy w Hydrodynamice na zasadzie doświadczenia lub wyprowadzamy z ogólniejszych założeń.

Jeśli gaz nie porusza się gwałtownie i dysymetria ruchu cząsteczkowego nie jest w nim znaczna, wartości ciśnień stycznych będą nieznaczne, a wartości ciśnień normalnych będą mało różne pomiędzy sobą; zatem wielkość

$$11. \quad p = \frac{1}{3} \rho (\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2),$$

wyrażająca średnie ciśnienie w danym miejscu, będzie mało różna od  $\rho \bar{\xi}^2$ , od  $\rho \bar{\eta}^2$ , od  $\rho \bar{\zeta}^2$ .

### 136. Równania ruchu.

W równaniu zasadniczym [pod drugim jego kształtem (4., art. 134.)] załóżmy

$$1. \quad Q = u + \xi; \text{ przeto} \quad \bar{Q} = u.$$

Przez indukcją wewnętrzną  $u$  nie zmienia się, zatem wyraz  $\delta \bar{Q} / \delta t$  zniknie w równaniu. Wyraz  $\Delta \bar{Q} / \Delta t$  przybiera, według 13. w art. 133., przy obecnym znaczeniu  $\bar{Q}$ , wartość  $X$ ; przeciętne  $\bar{\xi} \bar{Q}$ ,  $\bar{\eta} \bar{Q}$ ,  $\bar{\zeta} \bar{Q}$  wyniosą oczywiście  $\bar{\xi}^2$ ,  $\bar{\eta} \bar{\xi}$ ,  $\bar{\zeta} \bar{\xi}$ . Otrzymamy przeto

$$2. \quad \rho \frac{du}{dt} = \rho X - \frac{\partial}{\partial x} (\rho \bar{\xi}^2) - \frac{\partial}{\partial y} (\rho \bar{\eta} \bar{\xi}) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho \bar{\zeta} \bar{\xi}).$$

Kładąc  $Q = v + \eta$ , lub jeszcze  $Q = w + \zeta$  i postępując podobnie, otrzymamy dwa równania analogiczne dla  $\rho dv/dt$  i  $\rho dw/dt$ . Równania te łączą ze sobą wartości przyspieszeń oraz sił działających; z tego względu nazywamy je w Hydrodynamice *równaniami ruchu*. Biorąc pod uwagę 3., 4. i 5. z artykułu poprzedzającego, nadajemy równaniom ruchu zwykłą ich postać; mianowicie zamiast równania 2. piszemy:

$$3. \quad \rho \frac{du}{dt} = \rho X - \left\{ \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}}{\partial z} \right\}$$

i analogicznie piszemy równania dla  $\rho dv/dt$  i  $\rho dw/dt$ .

Z dotychczasowych rozumowań możemy już powziąć wyobrażenie o stosunku, zachodzącym pomiędzy Hydrodynamiką a Teorią Cynetyczną. Widzimy, że równania Teorii Cynetycznej przechodzą w równania Hydrodynamiki, gdy znikają w nich wyrazy, odpowiadające ruchowi molekularnemu. Zgodność taką musimy uważać za ważne potwierdzenie założeń naszej Teorii, skoro równania Hydrodynamiczne zostały wielokrotnie sprawdzone przez doświadczenie. Rozumiemy nadto wobec tego, z kąd wynika różnica w sposobie pojmowania zjawisk w Hydrodynamice a w Teorii Cynetycznej. W tej ostatniej obieramy za punkt wyjścia przypuszczenie o ruchu pojedynczych cząsteczek. Z tego przypuszczenia wyprowadzamy pojęcia: o ruchu molarnym gazu, o ciśnieniach w gazie i t. d.; pojęcia te przeto występują, jako *złożone*, jako zależne od innych, prostszych i pozostają dla nas, z tego względu, czystymi abstrakcyami. W Hydrodynamice zaś, w której badamy zjawiska, od ruchu molekularnego mało, lub wcale nie zależne, pomijamy *już w założeniach* ruch molekularny; wprowadzamy więc pojęcia: o ruchu elementów, o ciśnieniach i t. d., jako pojęcia *zasadnicze*. Przyszycielski się do myśli, że niema potrzeby sprowadzania tych pojęć do jakichbądź prostszych, uznajemy je w końcu za bezpośredni wyraz faktów rzeczywistych.

### 137. Cynematyka ruchu molekularnego dysymetrycznego.

Przypuśćmy, że zachodzi przypadek, o którym mówiliśmy w końcu art. 135. Uważamy zatem wielkości takiego kształtu, jak  $\rho \bar{\xi} \bar{\eta}$ , jak  $\rho \bar{\xi}^2 - \rho \bar{\eta}^2$ , jak  $\rho \bar{\xi}^2 - p$ , jak  $\rho \bar{\xi}^2 \bar{\eta}$  i  $\rho \bar{\xi}^3$  wreszcie — za bardzo małe wobec  $\rho \bar{\xi}^2$ ,  $p$ , i podobnych wyrazów. Oznaczmy

$$1. \quad \rho \bar{\xi}^2 - p = q_x$$

i starajmy się wyznaczyć zależność, jaka zachodzi pomiędzy wielkościami  $q_x$  i (analogicznie utworzonymi)  $q_y$  i  $q_z$  a ruchem molarnym gazu. Ponieważ

$$2. \quad q_x = \rho \left[ \bar{\xi}^2 - \frac{1}{3} (\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2) \right]$$

i podobne równania zachodzą dla  $q_y$  i  $q_z$ , przeto do wielkości  $q$  dochodzimy za pośrednictwem wielkości  $\bar{\xi}^2$ ,  $\bar{\eta}^2$ ,  $\bar{\zeta}^2$ . Załóżmy

$$3. \quad Q = (u + \xi)^2$$

w równaniu zasadniczym 4., art. 134. Mamy  $\bar{Q} = u^2 + \bar{\xi}^2$ , zatem

$$4. \quad \partial \bar{Q} / \partial u = 2u ; \quad \partial \bar{Q} / \partial v = 0 ; \quad \partial \bar{Q} / \partial w = 0 ;$$

$$5. \quad \bar{\xi} \bar{Q} = 2u \bar{\xi}^2 + \bar{\xi}^3 ;$$

$$6. \quad \bar{\eta} \bar{Q} = 2u \bar{\xi} \bar{\eta} + \bar{\xi}^2 \bar{\eta} ;$$

$$7. \quad \bar{\zeta} \bar{Q} = 2u \bar{\xi} \bar{\zeta} + \bar{\xi}^2 \bar{\zeta} ;$$

zaniedbujemy wyrazy  $\bar{\xi}^3$ ,  $\bar{\xi}^2 \bar{\eta}$  i  $\bar{\xi}^2 \bar{\zeta}$ , podstawiając do równania zasadniczego wartości 5., 6., 7. Otrzymamy przeto

$$8. \quad \rho \frac{d}{dt}(u^2 + \bar{\xi}^2) = \rho \frac{\delta}{\delta t}(\bar{\xi}^2) + 2\rho u X - 2 \left\{ \frac{\partial}{\partial x}(\rho u \bar{\xi}^2) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho u \bar{\xi} \bar{\eta}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u \bar{\xi} \bar{\zeta}) \right\}.$$

Weźmy teraz do pomocy równanie 2. w art. 136., które pomnożmy przez  $2u$  i odejmijmy od równania 8. Znajdziemy

$$9. \quad \rho \frac{d}{dt}(\bar{\xi}^2) = \rho \frac{\delta}{\delta t}(\bar{\xi}^2) - 2\rho \bar{\xi}^2 \frac{\partial u}{\partial x} - 2\rho \bar{\xi} \bar{\eta} \frac{\partial u}{\partial y} - 2\rho \bar{\xi} \bar{\zeta} \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Zaniedbując dwa ostatnie wyrazy, pamiętając, że  $\rho$  przez indukcję wewnętrzną zmienić się nie może i uwzględniając równanie ciągłości (2., art. 134.), w którym oznaczamy dla skrócenia

$$10. \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \theta ,$$

wyprowadzamy z 9., co następuje:

$$11. \quad \frac{d}{dt}(\rho \bar{\xi}^2) + 2\rho \bar{\xi}^2 \frac{\partial u}{\partial x} + \rho \bar{\xi}^2 \theta = \frac{\delta}{\delta t}(\rho \bar{\xi}^2).$$

Przechodzimy teraz do  $q_x$  w sposób następujący. Tworzymy, dla

$$12. \quad \frac{d}{dt}(\rho \bar{\eta}^2) \quad \text{i} \quad \frac{d}{dt}(\rho \bar{\zeta}^2),$$

równania, analogiczne do równania 11. Dodajemy te trzy równania odpowiednimi stronami i dzielimy przez 3; drugie wyrazy ze stron lewych utworzą wówczas sumę

$$13. \quad \frac{2}{3} \rho \left( \bar{\xi}^2 \frac{\partial u}{\partial x} + \bar{\eta}^2 \frac{\partial v}{\partial y} + \bar{\zeta}^2 \frac{\partial w}{\partial z} \right),$$

która różni się od  $\frac{2}{3} p \theta$  o wielkości, jakie zaniedbujemy. Piszemy więc

$$14. \frac{d}{dt}[\frac{1}{3}\rho(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2)] + \frac{2}{3}p\theta + p\theta = \frac{\delta}{\delta t}[\frac{1}{3}\rho(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2)]$$

i, odejmując równanie to od 11., znosimy  $\rho \bar{\xi}^2 \theta$  z  $p\theta$ . Musimy wówczas oczywiście zastąpić  $\rho \bar{\xi}^2$  w wyrazie drugim po stronie lewej 11. przez  $p$ ; istotnie: otrzymamy

$$15. \frac{dq_x}{dt} + 2p \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3}p\theta = \frac{\delta q_x}{\delta t}$$

i podobne dwa równania dla  $dq_y/dt$  i  $dq_z/dt$ , a z określeń wynika, że

$$16. q_x + q_y + q_z = 0,$$

że przeto drugie i trzecie wyrazy w 15. i w dwóch analogach jego, po stronie lewej, winny znosić się, wzięte wspólnie. Równanie 15., na którym zasadzamy się w dalszym ciągu, podał Maxwell, atoli bez właściwego dowodu.

Podobnie obliczamy  $d(\bar{\xi}\bar{\eta})/dt$  i analogiczne wyrazy. Kładąc

$$17. Q = (u + \xi)(v + \eta)$$

w równaniu zasadniczym, zatem  $\bar{Q} = uv + \bar{\xi}\bar{\eta}$  i

$$18. \frac{\partial \bar{Q}}{\partial u} = v; \quad \frac{\partial \bar{Q}}{\partial v} = u; \quad \frac{\partial \bar{Q}}{\partial w} = 0;$$

$$19. \bar{\xi}\bar{Q} = \bar{\xi}^2\bar{\eta} + u\bar{\eta}\bar{\xi} + v\bar{\xi}^2$$

$$20. \bar{\eta}\bar{Q} = \bar{\xi}\bar{\eta}^2 + u\bar{\eta}^2 + v\bar{\xi}\bar{\eta}$$

$$21. \bar{\zeta}\bar{Q} = \bar{\xi}\bar{\eta}\bar{\zeta} + u\bar{\eta}\bar{\zeta} + v\bar{\xi}\bar{\zeta},$$

zaniedbujemy  $\bar{\xi}^2\bar{\eta}$ ,  $\bar{\xi}\bar{\eta}^2$  i  $\bar{\xi}\bar{\eta}\bar{\zeta}$ . Otrzymamy

$$22. \rho \frac{d}{dt}(uv + \bar{\xi}\bar{\eta}) = \rho \frac{\delta}{\delta t}(\bar{\xi}\bar{\eta}) + \rho(vX + uY) - \\ - \left\{ \frac{\partial}{\partial x}[\rho(u\bar{\eta}\bar{\xi} + v\bar{\xi}^2)] + \frac{\partial}{\partial y}[\rho(u\bar{\eta}^2 + v\bar{\xi}\bar{\eta})] + \frac{\partial}{\partial z}[\rho(u\bar{\eta}\bar{\zeta} + v\bar{\xi}\bar{\zeta})] \right\}.$$

Tworząc teraz wyraz  $\rho(vX + uY)$  na mocy równań ruchu (art. 136.), otrzymamy

$$23. \rho \frac{d}{dt}(\bar{\xi}\bar{\eta}) = \rho \frac{\delta}{\delta t}(\bar{\xi}\bar{\eta}) - \rho \bar{\xi}^2 \frac{\partial v}{\partial x} - \rho \bar{\eta}^2 \frac{\partial u}{\partial y},$$

gdzie zaniedbaliśmy dwa wyrazy, mnożone przez  $\bar{\xi}\bar{\eta}$ , jeden wyraz, mnożony przez  $\bar{\xi}\bar{\zeta}$  i jeden, mnożony przez  $\bar{\eta}\bar{\zeta}$ .



## 138. Pierwsza teoria dynamiczna.

Za pomocą metody cynematycznej możemy zbadać zupełnie przebieg tych tylko zjawisk, w których wiemy a priori, że indukcja wewnętrzna jest żadna. Gdy warunek ten nie jest spełniony, nie możemy posunąć się po za równania, zawierające symbol ogólny  $\delta/\delta t$ . Za podstawę dalszej teorii obieramy więc pewne założenia o naturze działania, które ma miejsce pomiędzy cząsteczkami. Wystawiamy sobie pewien model dynamiczny gazu; i badamy, czy model ten ma własności istotnego gazu.

Przypuśćmy na chwilę za Maxwellem, że pomiędzy cząsteczkami niema żadnego działania. Model nasz składa się zatem z punktów materyalnych, wzajemnie na siebie nie działających. Nazwiemy te punkty „cząsteczkami obojętnymi“. Przypuśćmy, że gaz jest w spoczynku i pod każdym względem jednolity. Model nasz wywierają (por. art. 135.) na każdą jednostkę pola dowolnie położonej płaszczyzny ciśnienie  $p$ , normalne do płaszczyzny i równe

$$1. \quad p = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} (\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2),$$

gdzie za gęstość  $\rho$  wprowadziliśmy  $mn$ , a za  $n$  wprowadziliśmy  $N/V$ , zgodnie z określeniami w art. 130. Oznaczmy przez  $\bar{v}^2$  przeciętną wartość kwadratu prędkości cząsteczkowej; mamy

$$2. \quad \frac{1}{2} Nm \bar{v}^2 = \frac{3}{2} p V.$$

Lecz ponieważ cząsteczki są „obojętne“, przeto energia potencjalna modelu jest zupełnie stała; lub, jak jeszcze powiedzieć możemy, jest równa zeru. Zatem  $\frac{3}{2} p V$  przedstawia wartość nie tylko całkowitej energii cynetycznej, lecz również całkowitej energii wewnętrznej  $n$  cząsteczek modelu, lub jednostki masy gazu, jeśli  $mN$  jest równa jednostce masy. Oznaczmy przez  $U$ , jak w rozdziale V-ym, energią wewnętrzną jednostki masy. Mamy

$$3. \quad U = \frac{3}{2} p V.$$

A zatem model wywiera ciśnienie, ma energią wewnętrzną, ulega oczywiście pierwszej zasadzie Termodynamiki. Zobaczmy, czy może on okazywać własności, które wyrażamy za pomocą pojęcia temperatury. Znamy zależność  $U$  od  $v$  i  $p$ ; poszukujemy zależności temperatury  $t$  od  $v$  i  $p$ ; znajdujemy się zatem w przypadku, przewidzian-

nym w art. 77. Znaleźliśmy wówczas równanie 18., z którego otrzymujemy, posługując się powyższym 3.,

$$4. \quad t = \frac{5}{2} p \frac{\partial t}{\partial p} - \frac{3}{2} v \frac{\partial t}{\partial v}.$$

Ztąd wynika

$$5. \quad t = p v F(p^3 v^5);$$

$F$  oznacza tu funkcją dowolną. Przekonywamy się łatwo, że wielkość, określona za pomocą równania 18. w art. 77., ma własności temperatury termodynamicznej, mierzonej na skali bezwzględnej. Przyjmując więc  $p v F(p^3 v^5)$  za temperaturę modelu, przekonaliśmy się, że ulega on zasadzie Carnota i wszystkim prawom zjawisk odwracalnych. Równaniem charakterystycznym modelu jest równanie 5.; równanie charakterystyczne gazu doskonałego jest specjalnym przypadkiem tego równania (gdy  $F$  jest stałą), tak iż model ma pod tym względem własności ogólniejsze, niż gaz doskonały. Por. art. 145. i 150. [Dotychczas badaliśmy model w stanie równowagi wewnętrznej. Zobaczmy, jak zachowuje się model, gdy go odkształcamy. Przypuśćmy, że punkt, który zajmował położenie  $(x, y, z)$  w stanie pierwotnym, zajął po odkształceniu położenie

$$6. \quad (x + a, y + b, z + c).$$

Zatém element, który zajmował objętość  $dx dy dz$ , zajmuje obecnie

$$7. \quad dx dy dz \left(1 + \frac{\partial a}{\partial x}\right) \left(1 + \frac{\partial b}{\partial y}\right) \left(1 + \frac{\partial c}{\partial z}\right),$$

lub, jeśli składowe odkształcenia  $\partial a/\partial x$ ,  $\partial b/\partial y$ ,  $\partial c/\partial z$  są bardzo małe,

$$8. \quad dx dy dz \left(1 + \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z}\right).$$

Przypuśćmy, iż odkształciliśmy tak, iż

$$9. \quad \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z} = 0;$$

zmieniliśmy kształt naczynia, w którym poruszają się cząsteczki, nie zmieniając jego objętości. Zastosujmy tutaj równanie 15. z artykułu 137. Ponieważ cząsteczki modelu są „obojętne“, przeto  $\delta q_x/\delta t = 0$ . Ponieważ nadto

$$10. \quad \theta = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z} \right),$$

przeto  $\theta = 0$ . Podstawiając wreszcie za  $q_x$  wielkość  $p_{xx} - p$ , gdzie  $p_{xx}$  oznacza ciśnienie normalne na płaszczyznę, do  $x$  prostopadłą, zaś  $p$  oznacza wartość ciśnienia  $p_{xx}$  w stanie początkowej równowagi, mamy z owego równania

$$11. \quad \frac{d}{dt} \left\{ p_{xx} - p + 2p \frac{\partial a}{\partial x} \right\} = 0,$$

lub jeszcze

$$12. \quad p_{xx} - p = -2p \frac{\partial a}{\partial x}.$$

Równanie to wyraża, w oznaczeniach naszych, wartości sił sprężystych, wywołanych w ciele sprężystym izotropowym przez odkształcenie, nie zmieniające objętości, jeśli  $p$  jest modulem sprężystości postaci (lub modulem „tęgości“). Zobaczymy w art. 141., że gazy rzeczywiste mają wprawdzie sprężystość postaci, lecz w znacznie mniejszym stopniu, niż wymagałoby tego równanie 12. Wyprowadzony więc z równowagi, model nasz zachowuje się raczej jak ciało *stale*, niż jak gaz.]

### 139. Spotkanie.

Zakładamy przeto obecnie, że cząsteczki gazu wywierają na siebie działania wzajemne, jakkolwiek działania te nie mogą być znaczne na odległościach, na jakich cząsteczki się przeciętnie pomiędzy sobą znajdują. [Już doświadczenia Joule'a i Sir W. Thomsona wystarczałyby, ażeby nas o tém przekonać; a zobaczymy niebawem, że w razie przeciwnym model nasz nie miałby najważniejszych własności gazu.] Przypuszczamy, że cząsteczki są punktami materyalnemi, które wywierają siły centralne, znaczniejsze tylko przy wyjątkowym zbliżeniu się ku sobie cząsteczek, lecz szybko słabnące, gdy odległość wzrasta i znikająco drobne na odległościach takich, na jakich się cząsteczki gazu przeciętnie od siebie znajdują. Wyjątkowe zbliżenie się dwóch cząsteczek nazwiemy *spotkaniem*. Z założeń naszych i z praw dynamicznych wynika, że

spotkanie dwóch cząsteczek o masach  $m_1$  i  $m_2$  ma ogólny przebieg następujący. Każda cząsteczka zatacza, dokoła wspólnego środka bezwładności, krzywą płaską, mającą dwie asymptoty; w kierunku jednej cząsteczka biegła przed spotkaniem, w kierunku drugiej będzie biegła po spotkaniu. Obie krzywe mieszczą się w tej samej płaszczyźnie, są symetryczne względem linii, łączącej  $m_1$ ,  $m_2$  i środek w chwili największego zbliżenia (względem linii apsyd, według terminologii art. 42.) a promienie wodzące od środka zachowują stosunek stały, odwrotny do stosunku mas.

Uważajmy (za Maxwellem) pewną chwilę w ruchu punktów *przed* spotkaniem, gdy działanie jest jeszcze bardzo nieznaczne i oznaczmy przez  $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2$  składowe prędkości cząsteczek w tej chwili wzdłuż stałego układu osi prostokątnych; przez  $w$  oznaczmy prędkość względną cząsteczki  $m_1$  względem  $m_2$  w tejże chwili. Odnajdźmy w ruchu cząsteczek *po* spotkaniu chwilę, odpowiadającą początkowej co do odległości wzajemnej cząsteczek; chwilę tę nazwiemy końcową. Na mocy artykułów 53. i 54. wnosimy, że w chwili końcowej prędkość względna znów wynosi  $w$ . Oznaczając przez  $x_1', y_1', z_1'$  składowe prędkości  $m_1$  w chwili końcowej, przez  $(wX)$  i  $(wX)'$  — kąty, które tworzy kierunek  $w$  z osią  $X$  w dwóch uważanych chwilach, mamy, na mocy tych również artykułów,

$$1. \quad x_1' - x_1 = \frac{m_2 w}{m_1 + m_2} [\cos(wX)' - \cos(wX)].$$

Niechaj będzie  $2\vartheta$  kątem, który tworzą ze sobą początkowy i końcowy kierunek prędkości względnej  $w$ ;  $\varphi$  niechaj będzie kątem dwuściennym, zawartym pomiędzy płaszczyzną orbit a płaszczyzną „południkową“, którą prowadzimy przez początkowy kierunek prędkości  $w$  równoległe do osi  $X$ . Uważając trójkąt kulisty, który tworzą ze sobą, przecinając się z powierzchnią pewnej kuli, kierunki:  $X$ ,  $w$  początkowej i  $w$  końcowej, wyprowadzone ze środka kuli, znajdziemy łatwo

$$2. \quad \cos(wX)' = \cos(wX) \cos 2\vartheta + \sin(wX) \sin 2\vartheta \cos \varphi,$$

zatem otrzymamy z 1., pamiętając, iż  $x_1 - x_2 = w \cos(wX)$ , co następuje:

$$3. \quad x_1' - x_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \left\{ 2(x_2 - x_1) \sin^2 \vartheta + V[(y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2] \cdot \sin 2\vartheta \cos \varphi \right\}.$$

Jeśli gaz jest jednorodny,  $m_1$  i  $m_2$  są równe sobie; ograniczymy się w dalszym ciągu do tego przypadku.

#### 140. Indukcyja wewnętrzna.

Uważamy (za Maxwellem) jednostkę objętości, w której znajduje się ogółem  $n$  cząsteczek gazu. Cząsteczki, dla których składowe prędkości leżą pomiędzy granicami

$$1. \quad x_1 \text{ a } x_1 + dx_1 ; y_1 \text{ a } y_1 + dy_1 ; z_1 \text{ a } z_1 + dz_1,$$

zaliczamy do „pierwszej“ kategorii, a liczbę ich oznaczamy przez

$$2. \quad n f(x_1 y_1 z_1) dx_1 dy_1 dz_1 ;$$

podobnie tworzymy „drugą“ kategorię cząsteczek, których liczbą jest

$$3. \quad n f(x_2 y_2 z_2) dx_2 dy_2 dz_2 .$$

Każda cząsteczka pierwszej kategorii porusza się, względem cząsteczek drugiej kategorii, z prędkością względną, która może różnić się od  $w$  tylko o nieskończenie małe. Przez przeciąg czasu  $\delta t$  odbędzie przeto cząsteczka pierwszej kategorii drogę  $w \delta t$  pośród jak gdyby nieruchomych cząsteczek drugiej kategorii. Obliczmy, z ilu cząsteczkami téj kategorii spotka się uważana cząsteczka na drodze  $w \delta t$ . Oznaczmy przez  $b$  odległość cząsteczki, spotykającej się z uważaną, od kierunku prędkości  $w$  w chwili początkowej spotkania. Obierzmy prostą  $w \delta t$  za oś dwóch cylindrycznych powierzchni o promieniach  $b$  i  $b + db$ . Przez tę oś poprowadźmy płaszczyznę „południkową“, równoległą do osi  $X$ ; oraz dwie płaszczyzny, tworzące kąty  $\varphi$  i  $\varphi + d\varphi$  z płaszczyzną południkową. Wreszcie przez końce osi poprowadźmy dwie płaszczyzny, do niej prostopadłe. Zamknęliśmy pomiędzy dwiema powierzchniami a czterema płaszczyznami przedział przestrzenny o objętości

$$4. \quad w \delta t b d\varphi db ,$$

zatem uważana cząsteczka napotyka, w ciągu czasu  $\delta t$ ,

$$5. \quad n f(x_2 y_2 z_2) w b \delta t d\varphi db dx_2 dy_2 dz_2$$

cząsteczek drugiej kategorii w sposób, określony przez wartości  $b$  i  $\varphi$ ; wogóle zaś odbywa się

$$6. \quad n^2 f_1 f_2 w b \delta t d\varphi db de_1 de_2$$

$b\varphi$  - spotkań w czasie  $\delta t$  pomiędzy cząsteczkami pierwszej a drugiej kategorii, gdzie zamiast  $f(x_1 y_1 z_1)$ ,  $f(x_2 y_2 z_2)$ ,  $dx_1 dy_1 dz_1$ ,  $dx_2 dy_2 dz_2$  napisaliśmy  $f_1, f_2, de_1$  i  $de_2$  dla skrócenia. Przypuśćmy, że w każdym spotkaniu podobnym pewna określona własność cząsteczek pierwszej kategorii wynosi  $Q$  na początku,  $Q'$  na końcu spotkania. Oznaczmy  $\int Q f_1 de_1$ , lub przeciętną wartość  $Q$ , przez  $\bar{Q}$ ; zatem całkowitą ilością  $Q$  będzie  $\bar{Q}n$ . Ażeby obliczyć zmianę, której ulega całkowita ta ilość na skutek indukcji wewnętrznej, należy utworzyć zmianę  $Q' - Q$  dla każdego spotkania i dodać zmiany podobne dla wszystkich spotkań. Uwzględniając 6. i skracając przez  $n$ , otrzymamy

$$7. \quad \frac{\delta \bar{Q}}{\delta t} = n \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty (Q' - Q) f_1 f_2 w b d\varphi db de_1 de_2 .$$

Należy tu  $de_1$  i  $de_2$  tak całkować, ażeby wszystkie cząsteczki zostały objęte. W dalszym ciągu potrzebna nam będzie znajomość  $\delta \bar{Q} / \delta t$  w dwóch specjalnych przypadkach :

$$8. \quad Q = x_1^2 \quad \text{oraz} \quad Q = x_1 y_1 .$$

Powróćmy więc do równania 3. w artykule poprzednim, załóżmy w niem, że  $m_1$  i  $m_2$  są równe sobie, i utwórzmy wartości wyrazów

$$9. \quad (x_1^2)' - x_1^2 \quad \text{oraz} \quad (x_1 y_1)' - x_1 y_1 ;$$

następnie, stosując się do 7., mnożmy przez  $d\varphi$  i całkujmy. Otrzymamy następującą wartość wyrazu  $\int_0^{2\pi} (Q' - Q) d\varphi$ : gdy  $Q = x_1^2$ :

$$10. \quad 2\pi(x_2^2 - x_1^2)\sin^2\vartheta + \frac{1}{4}\pi[(y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 - 2(x_2 - x_1)^2]\sin^2 2\vartheta;$$

gdy zaś  $Q = x_1 y_1$ :

$$11. \quad 2\pi(x_2 y_2 - x_1 y_1)\sin^2\vartheta - \frac{3}{4}\pi(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)\sin^2 2\vartheta .$$

Ażeby mózł iść dalej, musimy przyjąć bardziej określone niż dotychczas założenia o naturze działania cząsteczek;  $\sin^2\vartheta$  i  $\sin^2 2\vartheta$  zależą mianowicie od  $w$  i od  $b$ , lecz prawo téj zależności może być rozmaite, stosownie do rodzaju sił, które są czynne pomiędzy czą-

steczkami. Maxwell przypuścił, że cząsteczki *odpychają się odwrotnie proporcjonalnie do piątych potęg odległości wzajemnych*. Nie traćmy czasu na aprioryczne roztrząsanie pytania, czy hipoteza Maxwella jest prawdopodobna; zbadajmy raczej następstwa, do których prowadzi.

#### 141. Hypoteza Maxwella.

Uważamy za Maxwellem ruch względny jednej z pomiędzy dwóch spotykających się cząsteczek względem drugiej; prowadzimy więc promień wodzący od cząsteczki biegnącej do nieruchomej i obliczamy kąt  $2\theta$ , o który wykręca się w spotkaniu promień wodzący. Początek spotkania sięga teraz odległości, które możemy uważać za nieskończenie wielkie; zatem promień początkowy jest równoległy do asymptoty, wzdłuż której cząsteczka przybiegła. Do tego również kierunku równoległą jest prędkość względna na początku spotkania; w chwili największego zbliżenia jest ona prostopadła do linii apsyd. Ztąd wynika, że kąty  $\theta$  i  $\vartheta$  dopełniają się do kąta prostego.

Oznaczmy przez  $km^2/r^5$  siłę, czynną pomiędzy cząsteczkami  $m$  na odległości  $r$ ; pamiętając, że siła ta jest odpychaniem, i że promień początkowy uważamy za nieskończenie wielki, mamy, według III-go i IV-go rozdziału, z zasady energii

$$1. \quad \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2 \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \frac{km}{r^4} = w^2$$

oraz, z zasady pól,

$$2. \quad r^2 \frac{d\theta}{dt} = wb.$$

Wprowadźmy równanie 2. do 1. i rozwiążmy względem  $d\theta$ ; przy czem przyjmujemy następujące skrócenia. Przez  $s$  oznaczamy  $b/r$ ; przez  $b/\sigma$  — długość linii apsyd; kładziemy wreszcie

$$3. \quad b \left(\frac{w^2}{2km}\right)^{\frac{1}{4}} = a.$$

Otrzymamy łatwo

$$4. \quad \theta = \frac{1}{2}\pi - \vartheta = \int_0^{\sigma} \frac{ds}{V[1-s^2-\frac{1}{2}(s/a)^4]}$$

gdzie  $\sigma$  jest oczywiście pierwiastkiem równania, które powstaje, gdy mianownik całki przyrównamy do zera, ponieważ mianownik ten znika wraz z  $dr/dt$ . Za pomocą równania 4. wyraziliśmy kąt  $\vartheta$  przez  $a$ , t. j. przez  $b$  i  $w$ ; możemy więc poprowadzić dalej rachunek artykułu poprzedzającego. Z równania 7., oraz z kształtu wyrazów 10. i 11. w tym artykule wiemy, że potrzebną nam jest znajomość całek

$$5. \quad L_1 = \int_0^{\infty} \pi \sin^2 \vartheta . wb \, db \quad \text{i} \quad L_2 = \int_0^{\infty} \pi \sin^2 2\vartheta . wb \, db ;$$

lecz z 3. otrzymujemy

$$6. \quad b \, db = \frac{a}{w} da \, V(2km) ,$$

a ztąd okazuje się, że, przy całkowaniu względem  $a$ , prędkość  $w$  znika z całek  $L$ . Oto pierwszy powód, dla którego hipoteza Maxwella zasługuje na uwagę: jest to jedyna hipoteza, w której rachunek indukcji umiano dotychczas *ściśle* doprowadzić do końca. [Czermak dowiódł zresztą, że też same w zasadzie wyniki otrzymuje się, przypuszczając, iż cząsteczki *przyciągają* się odwrotnie proporcjonalnie do piątych potęg odległości (*Wien. Sitzb.*, 1884.)] Podstawmy związek 6. do całek 5., kładąc

$$7. \quad J_1 = \int_0^{\infty} \pi \sin^2 \vartheta . a \, da \quad ; \quad J_2 = \int_0^{\infty} \pi \sin^2 2\vartheta . a \, da ;$$

otrzymamy

$$8. \quad L_1 = J_1 V(2km) \quad ; \quad L_2 = J_2 V(2km).$$

$J_1$  i  $J_2$  są czysto liczbowymi stałymi: wyraz  $km$  ma wymiary  $[L^6 T^{-2}]$ , zatem wyraz  $w^2/2km$  ma wymiary  $[L^{-4}]$ , zaś  $a$  ma wymiar zero. Stałe  $J_1$  i  $J_2$  można obliczyć w sposób przybliżony, ponieważ  $\vartheta$  wyraża się, według wzoru 4., przez funkcją eliptyczną zupełną pierwszego rodzaju, której moduł zależy od  $a$ ; za pomocą tabel tych funkcji znajduje się  $\vartheta$ , i  $\sin^2 \vartheta$ , i  $\sin^2 2\vartheta$ , dla kolejnych



wartości nowój zmiennój, którą wprowadza się do  $a$  i do  $\mathfrak{F}$ . Maxwell obliczył tym sposobem, iż

$$9. \quad 4J_1 = 2,6595 \quad ; \quad J_2 = 1,3682.$$

Dalszy rachunek jest prosty. Ponieważ  $\int Qf_1 de_1$  jest przeciętną  $\bar{Q}$ , przeto całkowanie wyrazów 10. i 11. w artykule poprzednim względem  $de_1$  i  $de_2$  sprowadza się do brania ich przeciętnych wartości, przyczém należy mnożyć przez  $L_1$  i  $L_2$  w miarę tego, czy do uważanego wyrazu wchodzi  $\sin^2\mathfrak{F}$  czy  $\sin^22\mathfrak{F}$ . Całkujemy np. wyraz 10. Ponieważ tworzymy pierwszą i drugą kategorią cząsteczek w jednej i téj samój masie gazowój, przeto przeciętne wartości wyrazów  $x_2^2$  i  $x_1^2$  są równe sobie; pierwszy wyraz zniknie więc przy całkowaniu. W drugim wyrazie mamy np.

$$10. \quad y_2^2 + y_1^2 - 2y_2y_1$$

i otrzymamy, z tegoż samego powodu,  $2\bar{y}^2 - 2(\bar{y})^2$ , jako przeciętną wartość tego wyrazu. Znaków u dołu nie piszemy, ponieważ przeciętne nie dotyczą już kategorii, lecz wszystkich  $n$  cząsteczek. Mamy zatem

$$11. \quad \frac{\partial \bar{x}^2}{\partial t} = \frac{1}{2} n L_2 \{ [\bar{y}^2 + \bar{z}^2 - 2\bar{x}^2] - [(\bar{y})^2 + (\bar{z})^2 - 2(\bar{x})^2] \}.$$

W podobny sposób w wyrazie 11. artykułu poprzedzającego znika wyraz pierwszy i otrzymujemy

$$12. \quad \frac{\partial \bar{xy}}{\partial t} = -\frac{3}{2} n L_2 (\bar{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}).$$

Powróćmy teraz do znakowania, którém posługiwaliśmy się aż do artykułu 139.; t. j. w prędkościach  $x, y$ , z odróżniamy prędkości molarne  $u, v, w$  i molekularne  $\xi, \eta, \zeta$ . Mamy np.

$$13. \quad \bar{y}^2 = v^2 + \bar{\eta}^2 \quad \text{i t. d.}$$

$$14. \quad (\bar{y})^2 = v^2 \quad \text{i t. d.}$$

$$15. \quad \bar{xy} = uv + \bar{\xi}\eta \quad \text{i t. d.}$$

$$16. \quad \bar{x} \cdot \bar{y} = uv \quad \text{i t. d.}$$

Zatem otrzymamy z równań 11. i 12., co następuje :

$$17. \quad \frac{\delta}{\delta t}(\overline{\xi^2}) = \frac{1}{2} n L_2 (\overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2} - 2\overline{\xi^2}) ;$$

$$18. \quad \frac{\delta}{\delta t}(\overline{\xi\eta}) = -\frac{3}{2} n L_2 \overline{\xi\eta} .$$

Możemy więc teraz dokończyć teorią ruchu molekularnego dysymetrycznego, podaną w art. 137. Z określenia wielkości  $q_x$ , którą posługiwaliśmy się w tym artykule, wynika, że

$$19. \quad q_x = \frac{1}{3} \rho (2\overline{\xi^2} - \overline{\eta^2} - \overline{\zeta^2}) ;$$

zatem strona prawa równania 17. wynosi  $-3 n q_x L_2 / 2\rho$ . Z drugiej strony widzimy, że, obliczając indukcyą  $\overline{\eta^2}$  i  $\overline{\zeta^2}$  podobnie, jak obliczyliśmy ją dla  $\overline{\xi^2}$ , otrzymalibyśmy

$$20. \quad \frac{\delta}{\delta t}(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) = 0,$$

zatem, według określenia  $q_x$ ,

$$21. \quad \frac{\delta q_x}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta t}(\rho \overline{\xi^2}) ;$$

$\rho$  nie ulega indukcyi wewnętrznej. Uwzględniając to wszystko, otrzymujemy z równania 17.

$$22. \quad \frac{\delta q_x}{\delta t} = -\frac{3}{2} n q_x L_2 ;$$

lub jeszcze, kładąc

$$23. \quad \frac{L_2}{2m} = J_2 \sqrt{\frac{k}{2m}} = c,$$

tak iż  $c$  jest nową stałą, otrzymujemy

$$24. \quad \frac{\delta q_x}{\delta t} = -3 c \rho q_x.$$

Wprowadzając równanie 24. do równania 15. w art. 137. i zaniebując wyraz  $dq_x/dt$ , który jest bardzo mały, gdy ruch molarny gazu jest powolny w porównaniu do ruchu molekularnego, otrzymamy

$$25. \quad q_x = -\frac{2p}{3 c \rho} \left\{ \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{3} \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right\} .$$

Ztąd mamy wreszcie, oznaczając

$$26. \quad \frac{p}{3c\rho} = \mu,$$

równanie

$$27. \quad \rho \overline{\xi^2} = p - 2\mu \left\{ \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{3} \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right\}$$

i dwa analogiczne dla  $\rho \overline{\eta^2}$  i  $\rho \overline{\zeta^2}$ . Podstawiając podobnie równanie powyższe 18. do 23. w art. 137., zanedbując w tém ostatniem wyraz, od ruchu molarnego zależny, i podstawiając  $p$  na miejsce  $\rho \overline{\xi^2}$  i  $\rho \overline{\eta^2}$ , oraz uwzględniając oznaczenia obecne 23. i 26., otrzymamy

$$28. \quad \rho \overline{\xi\eta} = -\mu \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)$$

i dwa analogiczne równania dla  $\rho \overline{\eta\zeta}$  i  $\rho \overline{\zeta\xi}$ . Równania 27. i 28. wyrażają w naszym przypadku wartości ciśnień normalnych i stycznych w gazie, poruszającym się łagodnie, przez składowe  $\partial u/\partial x$  i t. d. szybkości odkształcania się. Wprowadzając je do równań ruchu (3., art. 136.), otrzymamy

$$29. \quad \rho \frac{du}{dt} = \rho X - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right\} + \frac{1}{3} \mu \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)$$

i dwa równania analogiczne dla  $\rho dv/dt$  i  $\rho dw/dt$ . Doświadczenie uczy, że dla wielu płynów stała  $\mu$  ma wartość nieznaczną. W Hydrodynamice (w której, jak w każdej nauce, całości zjawisk objąć nie umiemy, a do poznania ich praw zbliżyć się musimy kolejnemi stopniami) tworzymy przeto pojęcie *plynu doskonałego*, dla którego  $\mu$  jest ściśle równa zero. W płynie doskonałym niema więc ciśnień stycznych; ruch molarny nie wzbudza w nim innych ciśnień, jak tylko normalne. Równaniami ruchu są wówczas następujące:

$$30. \quad \rho \frac{du}{dt} = \rho X - \frac{\partial p}{\partial x} \quad \text{i t. d.,}$$

podane przez Eulera w połowie zeszłego stulecia. Płyn doskonały jest więc abstrakcją, która pod wielu względami posiada własności płynów rzeczywistych, lecz pod innemi różni się od nich zasadniczo. Płyn, dla którego  $\mu$  nie znika, nazywamy *lepkiem*; mówimy, że okazuje on *tarcie wewnętrzne*. Wytłomaczmy niebawem znaczenie tych nazw. [Ogólniejsze równania ruchu dla płynów lepkich odkrył Poisson w jednej z tych prac znakomitych, w których po-

tęga twórczości matematycznej w najpiękniejszym ukazuje się blasku (*Journal de l'École Polytechnique*, 1829.). Poisson przypuszcza, że płyn jest wciąż odkształcany, podobnie jak ciało stałe sprężyste, i że usiłuje wciąż wrócić do stanu normalnego, w którym niema ciśnień stycznych. Wprowadzając taki obraz do równań Teorii Sprężystości, Poisson znajduje równania powyższe 29., z tą wszelako różnicą, że pozostawia on w tych równaniach dwie stałe, z których pierwsza  $A$  jest współczynnikiem przy przedostatnim, druga  $B$ —przy ostatnim wyrazie po stronie prawej. Stokes wyprowadził następnie też same równania pod powyższym kształtem i dowiódł, że związek  $B = \frac{1}{3}A$  wynika z założeń Poissona (*Trans. Cambr. Phil. Soc.*, 1845).]

Przypuśćmy, że w chwili  $t = 0$  odkształciliśmy gaz i nadaliśmy przez to wielkości  $q_x$  wartość  $q_0$ ; następnie pozostawiliśmy gaz samemu sobie, nie wytwarzając nowych powodów dysymetrii. Wówczas zakłócenie  $q_0$  maleje szybko, mianowicie według prawa 24., tak iż w dowolnej chwili  $t$

$$31. \quad q_x = q_0 e^{-t/T},$$

gdzie  $T = 1/3 c\rho$ . Z równania 23. wnosimy, że  $c$  ma wymiary  $[M^{-1}L^3T^{-1}]$ , zatem  $c\rho$  ma wymiary  $[T^{-1}]$  i  $T$  jest pewnym okresem czasu. Jest to okres czasu, w którym zakłócenie  $q_x$  spada do  $1/e$ -ej części swjej wartości pierwotnej. Z równania 26. mamy  $T = \mu/p$ , a ponieważ wartość  $\mu$  jest znana dla wielu gazów, możemy przeto obliczyć i  $T$ . Maxwell wyliczył tą drogą, że okres  $T$  [który nazwał modułem czasu uwalniania (*relaxation*)], dla powietrza pod ciśnieniem atmosferycznym i około  $17^\circ\text{C}$ ., wynosi około  $2.10^{-10}$  sekundy. Po czasie  $4,6 T$  zakłócenie  $q_x$  wynosi już tylko setną część pierwotnego  $q_0$ ; po czasie  $10 T$  wynosi pięć stutysięcznych i t. d. Ponieważ  $T$  jest niezmiernie krótkim okresem czasu, powiadamy zatem: gdy, zakłóciwszy nagle stan gazu, wywołaliśmy przez to dysymetrią ruchu molekularnego, której nie podtrzymujemy następnie, gaz dąży wówczas do wyrównania zakłócenia, do przywrócenia symetrii, najpierw z szybkością, przechodzącą zupełnie zakres naszych spostrzeżeń, następnie z tém mniejszą, im stan doskonałej symetrii jest bliższy.

Znaczenie fizyczne stałej  $\mu$  poznajemy z następującego szczególnego przypadku. Przypuśćmy, że gaz płynie całą masą swoją równo-

legle do osi  $Ox$ . Mamy więc  $v = 0$ ,  $w = 0$  w każdym punkcie masy gazowej. Przypuśćmy jeszcze, że w każdej do  $Oxy$  równoległej warstwie prędkość  $u$  jest jednakowa, tak iż  $u$  jest funkcją tylko współrzędnej  $z$ . Przypuśćmy na koniec, że  $u$  wraz z wysokością  $z$  nad płaszczyzną  $Oxy$  rośnie. Uważajmy dwie warstwy, oddzielone wzajemnie płaszczyzną, równoległą do  $Oxy$ , poprowadzoną na wysokości  $z$ . Dolna porusza się z prędkością  $u$ , powiedzmy; górna z prędkością

$$32. \quad u + \frac{\partial u}{\partial z} dz ;$$

zatem  $\partial u / \partial z$  jest proporcjonalna do prędkości względnej górnej warstwy względem dolnej. Z równań 28. widzimy, że ciśnienia  $p_{yz}$  i  $p_{xy}$  są równe zeru; lecz  $p_{zx}$  nie jest zerem. Uważajmy w płaszczyźnie oddzielającej element  $dx dy$ ; warstwa dolna wywiera na górną, na rozległości pola  $dx dy$ , siłę

$$33. \quad p_{zx} dx dy = -\mu \frac{\partial u}{\partial z} dx dy,$$

która zmniejsza prędkość ruchu górnej. Warstwa górna wywiera podobnież na dolną, na rozległości pola  $dx dy$ , siłę o wartości dokładnie takiej samej, zwiększającą prędkość ruchu warstwy dolnej. Siłę tę, odniesioną do jednostki pola, nazwano *tarcie wewnętrzne*. [Już Newton wygłosił zasadę, iż tarcie wewnętrzne pomiędzy poruszającymi się równolegle warstwami płynu jest proporcjonalne do ich prędkości względnej i obrał ją za podstawowe założenie w rozdziale „Zasad“, dotyczącym „ruchu kołowego płynów“ (II,9).] Stałą  $\mu$  nazywamy współczynnikiem tarcia wewnętrznego, lub współczynnikiem lepkości. Ponieważ tarcie wewnętrzne ma z określenia wymiary  $[ML^{-1}T^{-2}]$ , przeto współczynnik  $\mu$  musi mieć wymiary  $[ML^{-1}T^{-1}]$  i z równania 26. przekonywamy się, że tak jest istotnie. Ażeby dać o tej stałej jasne pojęcie, przytaczamy, że wynosi ona dla powietrza, przy  $0^{\circ}C$ . i ciśnieniu atmosferycznym, około  $0,00017$  gm./cm.sek. [Jakkolwiek wartość tej stałej oznaczano wielokrotnie, nie jest ona przecież znana z dokładnością, jakiej należałoby pragnąć. Dla  $17^{\circ}C$ . mamy około  $0,00018$  gm./cm.sek., a ponieważ  $p$  wynosi nieco więcej niż  $10^6$  gm./cm.sek<sup>2</sup>, otrzymujemy przeto podaną powyżej (zaokrągloną) wartość dla  $T$ .]

Z równania 26. wyprowadzamy jeszcze następujący ważny wnio-

sek. Oznaczając przez  $V$  objętość jednostki masy gazu, przez  $C$  — pewną stałą, otrzymujemy  $CpV$ , jako wartość współczynnika lepkości. Powyższa teoria prowadzi więc do dwóch twierdzeń, które powinny stosować się do każdego gazu w tym samym stopniu przybliżenia, w jakim stosują się doń prawa gazów doskonałych. Twierdzenia te są następujące: 1) współczynnik tarcia wewnętrznego nie powinien zależeć od gęstości; 2) powinien być proporcjonalnym do temperatury bezwzględnej. Przekonamy się wszakże (art. 154.), że te dwa twierdzenia wynikają z zupełnie odmiennych źródeł. Pierwsze twierdzenie wynika z ogólnych założeń Teorii i może być otrzymane bez pomocy „hypotezy piątych potęg“, ani żadnej wogóle specjalnej hypotezy dynamicznej. Sam Maxwell ogłosił je w pierwszej swjej pracy (*Phil. Mag.*, 1860), w której „hypoteza piątych potęg“ jeszcze wcale nie występuje. Przeciwnie, prawo zależności współczynnika  $\mu$  od temperatury wynika z hypotezy, którą przyjmujemy o wzajemnym działaniu cząsteczek; z hypotezy Maxwella wynika proporcjonalność do temperatury, z innych założeń można wyprowadzić, jak okazemy w art. 154., inne prawo téj zależności.

Głos doświadczenia w sprawie zależności współczynnika tarcia wewnętrznego od gęstości i temperatury ma zatem niezwykłą doniosłość, rozstrzyga bowiem o założeniach dynamicznych naszej Teorii. Poznawszy tę okoliczność, Maxwell wykonał nad tarcie wewnętrznym powietrza szereg pomiarów (1866), z których wynioskował, że *obadwa* twierdzenia powyższe doświadczenie potwierdza. Współczynnik tarcia nie zmieniał się pomiędzy granicami ciśnienia od kilkunastu aż do siedmiuset kilkudziesięciu milimetrów rtęci; a od  $10^0$  do  $85^0$  C. rósł proporcjonalnie do temperatury bezwzględnej. A zatem hypoteza, która nadawała się najlepiej do przeprowadzenia rachunków Teorii, zdawała się pozyskiwać potwierdzenie doświadczalne. Zdawało się, że geniusz Maxwella przeniknął tajemnicę świata cząsteczkowego. Wszelako, gdy O. E. Meyer, a następnie inni uczeni (Puluj, Obermayer, Kundt i Warburg, E. Wiedemann, L. Meyer, Koch, Schumann, Holman i inni) powtórzyli i znacznie rozciągnęli badania Maxwella, okazało się, że *tylko pierwszy* wynik Maxwella jest prawdziwy. Wiadomo dzisiaj, że niezależność współczynnika lepkości od gęstości sięga aż do nader niskich ciśnień: Kundt

i Warburg sprawdzili ją aż do 0,6 mm. rtęci. W przeciwnym kierunku nie posunięto się dotychczas po za atmosferyczne ciśnienie. Zależność natomiast współczynnika lepkości od temperatury jest znacznie zawilsza, niż wypada z hipotezy Maxwella. Jeśli przez  $n$  oznaczymy potęgę temperatury, do której współczynnik ten jest proporcjonalny, otrzymamy  $\frac{3}{4}$  jako przybliżoną wartość  $n$  dla powietrza, wodoru, tlenu, bezwodnika węglanego. Dla innych gazów i par  $n$  jest większa, przechodzi dla niektórych po za wartość 1, i zdaje się być zależną od temperatury. [W wyborniej książce O. E. Meyera *Die kinetische Theorie der Gase* (1877; nowe wydanie ukaże się niebawem) można znaleźć szczegółowe zestawienie otrzymanych w tym względzie wyników.] A zatem hipoteza „piątych potęg“ nie zgadza się z doświadczeniem i musi zostać odrzuconą. Pomimo to przecież oddała ona rozwojowi Teorii Cynetycznej ważne usługi i dziś je jeszcze oddaje, jako przykład, dla którego można rachunki doprowadzić do końca.

Dalszą budowę Teorii opieramy na prostych, prawdopodobnych i, o ile tylko podobna, ogólnych założeniach dynamicznych. Przyuszczamy, że cząsteczki gazu nie działają wzajemnie na siebie po za obrębem spotkań. Za początek spotkania się dwóch cząsteczek uważamy zbliżenie się ich na pewną odległość charakterystyczną, którą nazywamy *promieniem spotkania* i oznaczamy przez  $R$ . Sam przebieg spotkania, które po takim zbliżeniu się następuje, wystawiamy sobie tak, jak powiedzieliśmy w artykule 139.

Specjalnym przypadkiem tych założeń jest „hipoteza kul elastycznych“, najpierwsza, jeszcze przez Clausiusa do Teorii Cynetycznej wprowadzona hipoteza dynamiczna. Przyzupuszczenie, że cząsteczki zachowują się jak kule sprężyste o promieniu  $\frac{1}{2}R$ , które się uderzają i odbijają od siebie, sprowadza się widocznie do przyzupuszczenia, iż po za odległością  $R$  cząsteczki nie działają na siebie zupełnie, na odległości zaś  $R$  działają nagle w sposób nieskończenie potężny: spotkanie zaczyna się wówczas i kończy na téj odległości  $R$  i czas trwania spotkania jest zerem.

#### 142. Twierdzenie o silniku.

Jacobi przewidywał (*Vorlesungen ueber Dynamik*, 1866.), lecz dopiero Clausius udowodnił i rozwinął (*Pogg. Ann.*, CXXI; *Math.*

*Ann.*, IV, VI) twierdzenie dynamiczne, na którym zasadzamy dalsze rachunki.

Przypuśćmy, że siła, której składowe w kierunkach  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  wynoszą  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , działa na punkt materialny swobodny o masie  $m$ . Współrzędne punktu w chwili  $t$  wynoszą  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Sprawdzamy łatwo, że równanie

$$1. \quad \frac{1}{2} m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{1}{2} xX + \frac{1}{4} m \frac{d^2(x^2)}{dt^2}$$

jest identyczne z równaniem ruchu wzdłuż  $Ox$ , albowiem otrzymamy tożsamość, gdy wstawimy  $m d^2x/dt^2$  za  $X$ . Podobne dwa równania mamy dla  $Oy$  i  $Oz$ . Dodając te trzy równania odpowiednimi stronami i oznaczając przez  $v$  prędkość, przez  $r$  — promień punktu od początku współrzędnych, przez  $S$  sumę  $-\frac{1}{2}(xX+yY+zZ)$ , którą nazwiemy *silnikiem*, otrzymamy

$$2. \quad \frac{1}{2} m v^2 = S + \frac{1}{4} m \frac{d^2(r^2)}{dt^2}.$$

Zamiast chwilowych wartości, jakie ma energia cynetyczna lub silnik w chwili  $t$ , wprowadzamy teraz ich przeciętne, obliczone za przeciąg czasu  $t$ , t. j. przeciętne wszystkich kolejnych wartości, przybieranych przez nie na początku następujących po sobie elementów czasu; przeciętne te,  $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$  i  $\overline{S}$ , wynoszą

$$3. \quad \frac{1}{t} \int_0^t \frac{1}{2} m v^2 dt \quad \text{ i } \quad \frac{1}{t} \int_0^t S dt.$$

Otrzymamy wówczas z równania 2.

$$4. \quad \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \overline{S} + \frac{1}{4} \frac{m}{t} \left\{ \left( \frac{d(r^2)}{dt} \right)_t - \left( \frac{d(r^2)}{dt} \right)_0 \right\}.$$

W ruchu peryodycznym, jakim jest np. ruch wahadła lub planety dokoła słońca, różnica pochodnych po prawej stronie będzie znikąca przy końcu każdego okresu. Jeśli różnica ta nie rośnie nieograniczenie z biegiem czasu, nazwiemy wówczas ruch punktu *umiejscowionym*. A zatem w ruchu umiejscowionym różnica pomiędzy  $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$  a  $\overline{S}$  przybiera dowolnie małe wartości dla dostatecznie długich okresów czasu. W granicy mamy:

$$5. \quad \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \overline{S}.$$



Przypuśćmy, że siła, której składowe wynoszą  $X, Y, Z$ , jest wywierana przez środek stały i wynosi  $F$ . Obierzemy ten środek za początek współrzędnych i otrzymamy, wstawiając  $Fx/r$  za  $X$  i t. d.,

$$6. \quad S = -\frac{1}{2} r F.$$

Uważamy tu  $F$  za dodatnią w razie odpychania, za ujemną w razie przyciągania. Dla przypadku przyciągania według prawa Newtona (art. 35.) silnik wynosi więc  $\frac{1}{2} k Mm/r$  w oznaczeniach art. 35. i 55. Przeciętna wartość energii cynetycznej za jeden całkowity obieg (równa przeciętniej za bardzo długie okresy) jest zatem równa przeciętniej wyrazu  $\frac{1}{2} k Mm/r$ ; ztąd wynika, że przeciętna  $\overline{v^2}$  za jeden obieg równa się stałej  $-2E$  z art. 35., jak już, zupełnie inną drogą, znaleźliśmy na str. 78.

Uważamy teraz układ  $n$  punktów materialnych swobodnych. Przypuśćmy, że dla punktu  $i$ -go masa wynosi  $m_i$ , odległość od początku współrzędnych:  $r_i$ , prędkość  $v_i$ ; składowe (wzdłuż  $Ox, Oy, Oz$ ) wypadkowej wszystkich, działających na punkt sił wewnętrznych:  $X_i, Y_i, Z_i$ ; zewnętrznych:  $X_1, Y_1, Z_1$ . Silnik punktu wynosi

$$7. \quad S_i = -\frac{1}{2} [x_i(X_i + X_1) + y_i(Y_i + Y_1) + z_i(Z_i + Z_1)].$$

Tworzymy dla każdego punktu równanie, podobne do powyższego 2., dodajemy równania te odpowiednimi stronami i bierzemy przeciętne za czas  $t$ . Dla ruchu umiejscowionego układu  $n$  punktów otrzymujemy

$$8. \quad \frac{1}{2} \sum m_i \overline{v_i^2} = \sum \overline{S_i};$$

dla ruchu dowolnego należy dodać z prawej strony wyraz

$$9. \quad \frac{1}{4t} \sum m_i \left\{ \left( \frac{d(r_i^2)}{dt} \right)_t - \left( \frac{d(r_i^2)}{dt} \right)_0 \right\}.$$

Sumujemy wszędzie od  $i = 1$  do  $i = n$ . Oznaczmy przez  $x_c, y_c, z$  współrzędne środka bezwładności układu; przez  $\xi_i, \eta_i, \zeta_i$  — współrzędne punktu  $m_i$  wzdłuż osi, poprowadzonych ze środka bezwładności równoległe do poprzednich; wreszcie przez  $M$  — masę całkowitą układu. Możemy napisać, według art. 22., w sposób podobny jak powyżej równanie 1., równanie

$$10. \quad \frac{1}{2} M \left( \frac{dx_c}{dt} \right)^2 = -\frac{1}{2} x_c \sum X_1 + \frac{1}{4} M \frac{d^2(x_c^2)}{dt^2}$$

i jeszcze dwa analogiczne; a ztąd otrzymujemy

$$11. \quad \frac{1}{2} M v_c^2 = -\frac{1}{2} [x_c \Sigma X_i + y_c \Sigma Y_i + z_c \Sigma Z_i] + \frac{1}{4} M \frac{d^2(r_c^2)}{dt^2},$$

gdzie  $v_c$  i  $r_c$  oznaczają prędkość środka bezwładności i odległość jego od początku współrzędnych. Biorąc przeciętne za czas  $t$ , odejmiemy równanie 11. od analogicznego równania, które mieliśmy przed chwilą przy wyprowadzaniu 8. i 9. Pamiętajmy przytém, że, według art. 24.,

$$12. \quad \Sigma m_i r_i^2 = M r_c^2 + \Sigma m_i \rho_i^2,$$

gdzie  $\rho_i$  jest odległością punktu  $m_i$  od środka bezwładności, a według art. 53.

$$13. \quad \Sigma m_i v_i^2 = M v_c^2 + \Sigma m_i u_i^2,$$

gdzie  $u_i$  jest prędkością punktu  $m_i$  względem środka bezwładności czyli prędkością ruchu wewnętrznego. Otrzymamy

$$14. \quad \frac{1}{2} \Sigma m_i \overline{u_i^2} = -\frac{1}{2} \Sigma [\xi_i (\overline{X_i + X_i}) + \eta_i (\overline{Y_i + Y_i}) + \zeta_i (\overline{Z_i + Z_i})]$$

dla ruchu wewnętrznego umiejscowionego. Dla ruchu dowolnego należy dodać z prawej strony wyraz

$$15. \quad \frac{1}{4t} \Sigma m_i \left\{ \left( \frac{d(\rho_i^2)}{dt} \right)_i - \left( \frac{d(\rho_i^2)}{dt} \right)_0 \right\}.$$

Jeśli siły, wywierane przez punkty, są centralne, obliczymy część silnika, zależną od sił wewnętrznych, jak następuje. Oznaczmy przez  $f(r_{ij})$  wartość siły, czynnej pomiędzy  $m_i$  a  $m_j$  na odległości wzajemnej  $r_{ij}$ ; uważamy  $f$  za dodatnią lub ujemną w razie odpychania lub przyciągania. Tworząc wyraz

$$16. \quad -\frac{1}{2} \Sigma [x_i X_i + y_i Y_i + z_i Z_i] \text{ lub } -\frac{1}{2} \Sigma [\xi_i X_i + \eta_i Y_i + \zeta_i Z_i]$$

(albowiem kształty te są równoważne) i postępując, jak w art. 52., znajdziemy, jako wartość jego,

$$17. \quad -\frac{1}{2} \Sigma r_{ij} f(r_{ij}),$$

gdzie jest tyle składników, ile kombinacji punktów po dwa. Oto są ważniejsze własności silnika, odkryte przez Clausiusa, na które powołamy się w dalszym ciągu.

143. *Dynamika spotkania.*

Stosownie do przyjętych założeń, możemy określić, jak następuje, spotkanie dwóch cząsteczek  $m_1$  i  $m_2$ . Rozpoczyna się ono, gdy cząsteczka  $m_1$  wchodzi do kuli, zatoczonej promieniem  $R_1$  dokoła wspólnego środka bezwładności; kończy się ono, gdy cząsteczka  $m_1$  wychodzi na zewnątrz téj kuli. Oznaczmy przez  $r_1$ ,  $u_1$ ,  $\phi_1$  wartości promienia cząsteczki  $m_1$  od środka, jéj prędkości względem tegoż środka i kąta, utworzonego przez kierunki  $u_1$  i  $r_1$  (licząc  $r_1$  ku środkowi) w dowolnej chwili spotkania  $t$ . Niechaj  $t = 0$  na początku spotkania i  $t = T$  przy końcu spotkania, tak iż  $T$  jest czasem trwania spotkania; i niechaj będą  $U_1$  i  $U_1'$ ,  $\Psi_1$  i  $\Psi_1'$  wartościami wielkości  $u_1$  i  $\phi_1$  w chwilach  $t = 0$  i  $t = T$ . Zupełnie analogiczne oznaczenia przyjmujemy dla drugiej cząsteczki  $m_2$ . Oznaczmy jeszcze przez  $r$  i  $w$  sumę  $r_1 + r_2$  i prędkość względną cząsteczek; przez  $R$  i  $W$  wartości  $r$  i  $w$  w chwili początkowej i końcowej spotkania; przez  $S$  oznaczmy silnik wzajemny cząsteczek; przez  $\Psi$  kąt pomiędzy  $R$  i  $W$ . Mamy przedewszystkiém

$$1. \quad -u_1 \cos \phi_1 = dr_1/dt \quad ; \quad -u_2 \cos \phi_2 = dr_2/dt.$$

Przekonywamy się dalej, że

$$2. \quad U_1' = U_1 \quad ; \quad U_2' = U_2 \quad ; \quad \Psi_1' = \pi - \Psi_1 \quad ; \quad \Psi_2' = \pi - \Psi_2.$$

Spotkanie dwóch cząsteczek jest przykładem ruchu wogóle nieumiejscowionego. W szczególnym tylko przypadku, gdy czas  $T$  jest nieskończenie długi, mamy oczywiście ruch umiejscowiony, w zakresie kuli  $R_1$  dla cząsteczki  $m_1$  i kuli  $R_2$  dla cząsteczki  $m_2$ . Nie możemy przeto stosować do spotkania twierdzeń artykułu poprzedzającego, dotyczących ruchu umiejscowionego; musimy uwzględnić nie tylko wyrazy poprzedniego równania 14., lecz i wyraz 15. Za czas  $t$  obieramy okres  $T$ . Mamy, w chwili dowolnej,

$$3. \quad \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{w^2}{2} - S = \frac{1}{4} m_1 \frac{d^2(r_1^2)}{dt^2} + \frac{1}{4} m_2 \frac{d^2(r_2^2)}{dt^2} ;$$

mnożąc przez  $dt$  i całkując od 0 do  $T$ , mamy ztąd, ze względu na 1. i 2.,

$$4. \quad \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{\bar{w}^2}{2} - \bar{S} = \frac{1}{T} (m_1 U_1 R_1 \cos \Psi_1 + m_2 U_2 R_2 \cos \Psi_2)$$

lub jeszcze, gdy przez  $L$  oznaczymy wewnętrzną energią cynetyczną,

$$5. \quad \bar{L} - \bar{S} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{WR \cos \Psi}{T}.$$

Dla ruchu nieumiejscowionego, w przecięciu za czas  $T$ , wewnętrzna energia cynetyczna jest *większa* od wzajemnego silnika. Zakładając, że  $T$  jest nieskończenie długim okresem czasu, powinniśmy, jak już powiedziano, powrócić do przypadku ruchu umiejscowionego: i istotnie z równania 5. otrzymujemy wówczas  $\bar{L} = \bar{S}$ , czyli zwykle twierdzenie Clausiusa. Jeśli, przeciwnie, możemy zaniedbać wartość silnika wobec energii cynetycznej  $L$ , przekonujemy się wówczas z równania 5., że  $T$  nie może różnić się znacznie od

$$6. \quad 2WR \cos \Psi / \bar{w}^2;$$

że jednak możemy wtedy zaniedbać również i funkcją sił wobec energii cynetycznej, przeto z równania energii wyniknie, że  $\bar{w}^2$  nie może różnić się znacznie od  $W^2$ , zatem  $T$  od  $2R \cos \Psi / W$ .

#### 144. Liczba spotkań.

Uważajmy  $N$  cząsteczek, zawartych w objętości  $V$  i przypuścmy, że stan ich jest już trwały lub też zmienia się bardzo nieznacznie. Obliczmy liczbę spotkań, które odbywa pewna, dowolnie obrona cząsteczka. Uważajmy przytém takie tylko spotkania, w których uczestniczą wogóle dwie cząsteczki; spotkania bardziej zawile muszą, jak z góry widoczna, zdarzać się nierównie rzadziej i rozważymy je później w odrębnym rachunku (art. 146.).

Przypuścmy, że  $i$ -ta cząsteczka odbywa, w ciągu czasu  $\delta t$ , liczbę  $C_i \delta t$  spotkań; przypuścmy, że  $\vartheta_i$  jest przeciętnym okresem czasu, upływającym pomiędzy środkowemi chwilami dwóch kolejnych jej spotkań. Z określenia wynika, że  $C_i \delta t \vartheta_i = \delta t$ , zatem

$$1. \quad \vartheta_i = 1/C_i.$$

Utwórzmy teraz przeciętne wartości dla całego gazu

$$2. \quad C = \frac{\sum C_i}{N} \quad \text{oraz} \quad \vartheta = \frac{\sum \vartheta_i}{N} = \frac{1}{N} \sum \left( \frac{1}{C_i} \right);$$

sumowanie odbywamy od  $i = 1$  do  $i = N$ . Ztąd wyprowadzamy

$$3. \quad \vartheta C = \frac{1}{N} + \frac{1}{N^2} \left[ \left( \frac{C_1}{C_2} + \frac{C_2}{C_1} \right) + \left( \frac{C_1}{C_3} + \frac{C_3}{C_1} \right) + \dots \right],$$

gdzie grup po dwa ułamki (w drugiej sumie, wziętej w prostokątny nawias) jest oczywiście  $\frac{1}{2}N(N-1)$ . Ponieważ każda grupa taka jest  $> 2$ , lub też  $= 2$  (gdy  $C_1, C_2, \dots$  są równe sobie), przeto druga suma jest większa od  $N(N-1)$  lub równa tej wartości. A zatem

$$4. \quad \vartheta \geq 1/C;$$

lecz zobaczymy w art. 153., że różnica pomiędzy  $\vartheta$  a  $1/C$  w gazach istotnych jest nieznaczna.

Ponieważ  $i$ -ta, dowolna cząsteczka odbywa  $C_i \delta t$  spotkań w ciągu czasu  $\delta t$ , przeto  $\frac{1}{2} \sum C_i \delta t$  jest liczbą spotkań, które wydarzyły się w gazie w ciągu tego czasu; gdybyśmy nie podzielili sumy przez 2, policzylibyśmy dwa razy każde spotkanie. Liczbę tę spotkań możemy wyrazić przez  $\frac{1}{2} N C \delta t$ , według oznaczenia 2. Przypuśćmy, że  $\theta$  jest przeciętną „historyczną“ (według terminologii artykułu 131.) czasu spotkania; widzimy łatwo, że i  $\vartheta$  jest pewnego rodzaju historyczną przeciętną. Nazwijmy układ dwóch cząsteczek, odbywających spotkanie, dwucząsteczkowym czasowym układem; lub krócej *układem*, jeśli nie mówimy o innych, niż o dwucząsteczkowych i czasowych. Wówczas  $\theta$  jest przeciętnym czasem istnienia układów; zatem, według twierdzenia z art. 131., istnieje współcześnie układów (t. j. odbywa się współcześnie spotkań)  $\frac{1}{2} N C \theta$ . Jeśli więc przez  $c$  oznaczymy procent cząsteczek, które w pewnej chwili zajęte są spotkaniami, otrzymamy, że

$$5. \quad c = C \theta \text{ a przybliżenie } c = \theta / \vartheta.$$

Jeśli w obrębie kuli, zatoczonej promieniem spotkania dokoła pewnej cząsteczki niema innych cząsteczek, będziemy nazywali cząsteczkę taką — swobodną. Pomiędzy  $N$  cząsteczkami naszymi jest w każdej chwili  $N(i-c)$  swobodnych.

Wielkości  $c$  i  $C$  obliczamy w sposób następujący. Przypuśćmy, że pomiędzy  $N$  obecnymi cząsteczkami jest  $Nf(v)dv$  cząsteczek  $v$ -kategorii [dla których prędkość leży pomiędzy  $v$  a  $v+dv$ ]; z pomiędzy tych cząsteczek uważamy jedną  $a$  i przypuśćmy, że pomiędzy pozostałymi jest  $NF(v,w)dw$  cząsteczek, względem których cząsteczka  $a$  porusza się z prędkością względną, zawartą pomiędzy  $w$  a

$w + dw$ . (Różnicę pomiędzy  $N - 1$  a  $N$  zaniedbujemy.) Oznaczmy przez  $R$  promień spotkania, przez  $\psi$  — kąt ostry, zawarty pomiędzy kierunkami  $w$  i  $R$ . Rozumując, jak w art. 140., przekonywamy się, że cząsteczka  $a$  musi odbyć, w ciągu czasu  $\delta t$ ,

$$6. \quad \frac{N}{V} R^2 w F \sin \psi \cos \psi \delta t dw d\psi d\varphi$$

$w\psi\varphi$ -spotkań; gdzie  $\varphi$  oznacza ten sam kąt, jak w art. 140., zaś  $F$  napisaliśmy dla skrócenia zamiast  $F(v, w)$ . A zatem  $w\psi$ -spotkań cząsteczka  $a$  musi odbyć, w tymże czasie,

$$7. \quad \frac{2\pi N}{V} R^2 w F \sin \psi \cos \psi \delta t dw d\psi .$$

Jeśli cząsteczki uważamy za punkty materialne (lub jeśli przypuszczamy, że się zachowują jednakowo względem wszystkich kierunków przestrzeni), a siły cząsteczkowe uważamy za centralne, powiadamy, że czas trwania spotkania  $\tau$  nie zależy od  $\varphi$  i jest określony przez  $w$  i  $\psi$ . Zatem wzór 7. wyraża liczbę  $\tau$ -spotkań, które się przytrafiają cząsteczce  $a$  i wogóle każdej, do  $v$ -kategorii należącej cząsteczce. Ogółem przeto odbywa się w objętości  $V$

$$8. \quad \frac{\pi N^2 R^2 \delta t}{V} \iiint w f F \sin \psi \cos \psi dv dw d\psi$$

spotkań w ciągu czasu  $\delta t$ ; gdzie  $f$  stoi zamiast  $f(v)$ , a całkować należy tak, aby wszystkie cząsteczki i wszystkie sposoby spotkania się zostały objęte. Ponieważ  $\psi$  zmienia się od 0 do  $\frac{1}{2}\pi$ , zaś liczbę 8. wyraziliśmy przez  $\frac{1}{2} N C \delta t$ , przeto

$$9. \quad C = \frac{\pi N R^2}{V} \iint w f F dv dw .$$

Z drugiej strony, mnożąc liczbę 7. przez  $\tau$  i przez  $N f dv$ , całkując i dzieląc wreszcie przez 2, otrzymamy, według twierdzenia pomocniczego z art. 131., liczbę spotkań, odbywających się współcześnie w całej masie gazu; czyli wielkość, którą oznaczyliśmy przez  $\frac{1}{2} N c$ ; tak iż

$$10. \quad c = \frac{2\pi N R^2}{V} \iiint \tau w f F \sin \psi \cos \psi dv dw d\psi .$$

Ponieważ  $\theta$  jest przeciętną wielkością  $\tau$ , wchodzących do składu całki 10., przeto z dwóch równań ostatnich wynika znowuż  $c = C\theta$ .

145. *Nowe obliczenie ciśnienia.*

Do naszej masy gazowej stosujemy teraz twierdzenie o silniku. Ponieważ ruch składających ją  $N$  cząsteczek jest umiejscowiony w objętości  $V$ , przeto przeciętne wartości energii cynetycznej i silnika będą tu równe sobie; lecz, trzymając się ściśle postępowania art. 142., powinniśmy w następujący sposób utworzyć przeciętne te wartości. Tworzymy sumę wszystkich wartości energii cynetycznej i silnika, przypadających w pewnej chwili wszystkim cząsteczkom; tworzymy przez długi przeciąg czasu takie sumy chwilowe i obliczamy ich przeciętne za ów przeciąg czasu. Wszelako, gdy stan gazu jest trwały, sumy chwilowe są równe sobie i nie różnią się od swoich przeciętnych. Twierdzenie o silniku możemy przeto stosować do sum chwilowych.

Gdy obliczamy sumę chwilową jakiegokolwiek wielkości  $Q$ , która dotyczy spotkań i jest zatem własnością istniejących w danej chwili układów, postępujemy w sposób następujący. Wielkość  $Q$  jest funkcją początkowych warunków spotkania (które określamy przez wartości  $w$  i  $\phi$ ) oraz czasu  $t$ , który upłynął w uważanym spotkaniu od chwili początkowej. Wszystkie, przytrafiające się  $v$ -cząsteczkom w ciągu jednostki czasu  $w\phi$ -spotkania, których liczbą, według artykułu poprzedzającego, jest

$$1. \quad \frac{2\pi N^2}{V} R^2 w f F \sin \phi \cos \phi dv dw d\phi,$$

mają warunki początkowe jednakowe; że jednak początek ich przypadał na rozmaite elementy  $dt$  jednostki czasu, przeto  $t$ , zatem i  $Q$ , ma dla tych spotkań, w jednej i tej samej chwili, różne wartości. Wartości te będą jednakowe tylko dla każdej  $t$ -podkategorii układów 1.; t. j. dla układów, które utworzyły się w jednym i tym samym elemencie czasu  $dt$ . Ponieważ liczbę układów  $t$ -podkategorii otrzymamy, mnożąc 1. przez  $dt$ , przeto sumę chwilową  $Q$  dla całej podkategorii otrzymamy, mnożąc 1. przez  $Qdt$ , a sumę chwilową  $Q$  dla całej kategorii otrzymamy, całkując  $dt$  od 0 do  $\tau$ . Lecz

$$2. \quad \int_0^{\tau} Q dt = \bar{Q}\tau,$$

jeśli  $\bar{Q}$  oznacza przeciętną wartość  $Q$  w spotkaniu; tak iż

$$3. \quad \frac{\pi N^2 R^2}{V} \iiint \bar{Q} \tau w f F \sin \phi \cos \phi dv dw d\phi$$

jest sumą chwilową  $Q$  dla całego gazu.

Przed zastosowaniem twierdzenia o silniku obliczmy (za Clau-  
s i u s e m) wartość silnika sił zewnętrznych, zakładając, iż sprawiają  
one ciśnienie jednostajne i normalne  $p$ . Pomieścimy początek współ-  
rzędnych wewnątrz gazu. W miejscu  $(x, y, z)$  powierzchni zewnętrz-  
nej gazu składowe sił zewnętrznych wynoszą

$$4. \quad X = -p dy dz ; \quad Y = -p dz dx ; \quad Z = -p dx dy ;$$

a zatem silnik sił zewnętrznych wynosi w miejscu  $(x, y, z)$ , jeśli  
oznaczymy przez  $dS$  element powierzchni w tém miejscu, przez  $r$ —  
odległość od początku współrzędnych, przez  $n$ —kierunek zewnętrz-  
nej normalnej,

$$5. \quad \frac{1}{2} p dS [x \cos(nx) + y \cos(ny) + z \cos(nz)] = \frac{1}{2} p dS r \cos(nr).$$

Lecz, ponieważ wyraz, mnożony tutaj przez  $\frac{1}{2}p$ , wyraża potrójną  
objętość stożka, którego podstawą jest  $dS$  a wierzchołek znajduje  
się w początku współrzędnych, przeto  $\frac{3}{2}pV$  jest wartością całkowi-  
tą silnika zewnętrznego.

Oznaczmy przez  $E$  przeciętną energią cynetyczną swobodnej czą-  
steczki; przez  $E_c$ —przeciętną energią cynetyczną środka bezwła-  
dności układu dwucząsteczkowego; przez  $\bar{L}$  i  $\bar{S}$ —przeciętne za okres  
 $\tau$  wartości energii cynetycznej wewnętrznej i silnika wzajemnego  
w spotkaniu. Stosując twierdzenie o silniku i uwzględniając dwa  
twierdzenia pomocnicze, udowodnione w artykule niniejszym, otrzy-  
mujemy

$$6. \quad \frac{3}{2} p V = N(1-c)E + \frac{1}{2} NcE_c + \frac{\pi N^2 R^2}{V} \iiint (\bar{L} - \bar{S}) \tau w f F \sin \phi \cos \phi dv dw d\phi .$$

Lecz zważmy, że wielkości, które tu oznaczamy przez  $\tau, w, \phi$ , od-  
powiadają wielkościom  $T, W, \Psi$  z art. 143. Mamy zatem

$$7. \quad \bar{L} - \bar{S} = m w R \cos \phi / 2\tau ,$$

gdyż wszystkie cząsteczki są jednakowe. Wprowadzając równ. 7.  
do ostatniego wyrazu po prawej stronie w 6. i oznaczając  $\frac{4}{3} \pi N R^3$ ,  
łącznie objętość wszystkich kul, zatoczonych dokoła  $N$  cząsteczek



promieniem  $R$ , przez  $e$ , otrzymamy

$$8. \quad \frac{Ne}{2V} \int \int \frac{1}{4} m w^2 f F dv dw,$$

jako wartość tego wyrazu. Widzimy obecnie, że wyraża on (pomnożoną przez  $Ne/2V$ ) przeciętną wartość energii cynetycznej wewnętrznej, utworzonej dla wszelkich możliwych par cząsteczek z pomiędzy  $N$  obecnych. Pary te tworzymy w myśli z którychkolwiek dwóch cząsteczek, dowolnie odległych; należy je więc odróżniać od par, które odbywają spotkania, t. j. od cząsteczek, tworzących układy. Oznaczmy przez  $E_1$  i  $E_2$  energią cynetyczną pierwszej i drugiej cząsteczki; przez  $E_c'$  oznaczmy energią ich środka bezwładności. Mamy, według art. 53. i 54.,

$$9. \quad \frac{1}{4} m w^2 = E_1 + E_2 - E_c'.$$

Bierzmy z obu stron przeciętne dla wszelkich możliwych par. Lewa strona daje całkę we wzorze 8. Z prawej otrzymujemy  $2E$ , jako przeciętną dwóch pierwszych wielkości, oraz  $-E_c$ , jako przeciętną trzeciej. [Procent układów pomiędzy fikcyjnymi naszymi parami nie zależy od energii cynetycznej ich środka bezwładności, zatem przeciętna wartość tej energii jest jednakowa dla wszystkich par i dla wszystkich układów. Przeciwnie, wartość przeciętnej sumy  $E_1 + E_2$  byłaby, dla układów, większa od  $2E$ ; lecz i przeciętna wyrazu  $\frac{1}{4} m w^2$  wyniosłaby nie całkę w 8., lecz raczej

10.  $\int \int \int \frac{1}{4} m w^3 \tau f F \sin \phi \cos \phi dv dw d\phi / \int \int \int \tau f F \sin \phi \cos \phi dv dw d\phi$ ,  
według wzoru 3. i wzoru na  $c$  w artykule poprzednim.] A zatem

$$11. \quad \frac{Ne}{2V} (2E - E_c)$$

jest wartością wyrazu 8.; wstawiając ją do 6., znajdujemy

$$12. \quad \frac{3}{2} p V = NE + \frac{1}{2} N (2E - E_c) \left( \frac{e}{V} - c \right).$$

Biorąc  $NE$  przed nawias i oznaczając przez  $\varepsilon$  czynnik liczbowy  $1 - \frac{1}{2} (E_c/E)$ , kładziemy

$$13. \quad \varepsilon \left( \frac{e}{V} - c \right) = \frac{b}{V}$$

czyli (por. 10., art. 144.)

$$14. \quad b = 2\pi\epsilon NR^2 \iiint \left[ \frac{2R \cos \phi}{w} - \tau \right] w f F \sin \phi \cos \phi \, dv \, dw \, d\phi.$$

Otrzymamy wówczas po prawej stronie równania 12. wyraz  $1 + (b/V)$ , który przenosimy na lewą stronę, jako  $1 - (b/V)$ . Ostatecznie zatem otrzymamy

$$15. \quad p(V - b) = \frac{2}{3} NE.$$

Wprowadzamy tu teraz rozmaite założenia dynamiczne. Przypuszczając, że cząsteczki są „obojętne“, mamy, jak wiadomo z art. 143., równanie  $\tau = 2R \cos \phi/w$ ; zatem wówczas  $b = 0$ . Już w artykule 138. otrzymaliśmy zresztą, w tym samym założeniu, toż samo równanie

$$16. \quad pV = \frac{2}{3} NE.$$

Przyjmując hipotezę kul sprężystych o promieniu  $\frac{1}{2}R$ , mamy, jak wiadomo,  $\tau = 0$ ; zatem  $i$   $e$  znika. Przekonamy się w art. 152., że współczynnik  $\epsilon$  ma wówczas wartość  $\frac{1}{2}$ . A zatem otrzymujemy  $b = \frac{1}{2}e$  z hipotezy kul sprężystych. Jeśli oznaczymy  $\frac{1}{6}N\pi R^3$ , lub  $\frac{1}{8}e$ , lub łączną objętość wszystkich kul, wyobrażających cząsteczki gazu, przez  $\omega$ , wyrazimy wynik otrzymany, mówiąc, iż

$$17. \quad b = 4\omega.$$

Wreszcie, jeśli przypuścimy, że cząsteczki działają na siebie zależnie od odległości, poczynając od promienia  $R$ , otrzymamy dla  $b$  pewien wyraz, o wymiarach wyrazu  $\frac{1}{6}N\pi R^3$  i porównywalny z nim, lecz wogóle mniejszy, zależny od przeciętnej energii cynetycznej cząsteczek i rozmaicie się kształtujący, stosownie do prawa działania.

#### 146. Teoria gazów niedoskonałych.

Spostrzegamy obecnie, z cynetycznego punktu widzenia, że gaz doskonały jest fikcją, sprzeczną w sobie samej. Zachowywanie się cząsteczek podczas spotkań, które wywiera tylko podrzędny wpływ na ściśliwość, rozszerzalność, rozprężalność zwykłych gazów, na wartość wewnętrzną w nich pracy, na własności, okazywane przez nie w mieszaninach, — odgrywa pierwszorzędną rolę w zjawisku tar-

cia wewnętrznego (i w szeregu zjawisk pokrewnych, o których nie będziemy mówili obszerniej: w przewodzeniu ciepła, dyfuzji i t. d.). Istotnie: równaniu termodynamicznemu  $pv = R\theta$  odpowiada równanie 16. w artykule poprzednim, wynikające z hipotezy „cząsteczek „obojętnych“. (Energia  $E$  grałaby wówczas rolę temperatury: por. art. 138. i 150.). Że jednak gaz, złożony z cząsteczek obojętnych, nie okazywałby zupełnie *plynności*, musimy więc odrzucić tę hipotezę i zakładać, że cząsteczki odbywają spotkania, które wywierają znaczny wpływ na sposób ich poruszania się. Tymczasem, jakąkolwiek przyjmieśmy hipotezę o naturze spotkań, nie otrzymamy nigdy równania charakterystycznego gazów doskonałych. Jeśli przyjmieśmy hipotezę kul elastycznych, otrzymamy powyższe równanie 15., które, jeśli  $E$  jest miarą temperatury, stanowi postać cynetyczną równania Bernoulliego (art. 95.). Jeśli przypuścimy, że cząsteczki są punktami materialnymi, działającymi na siebie z odległości, otrzymamy podobne, lecz jeszcze zawiśle równanie.

Van der Waals usiłował oprzeć swe równanie charakterystyczne (art. 96.) na podstawie cynetycznej. Rozumowanie jego w tym względzie składało się z dwóch części. W pierwszej zakładał van der Waals, że cząsteczki zachowują się w spotkaniu, jak kule sprężyste: na tej zasadzie utworzył swą stałą  $b$  i przypisał jej znaczenie poczwórnej objętości wszystkich cząsteczek. Tu zatem powyższy, zupełnie odmienną drogą prowadzony rachunek zgadza się z rachunkiem van der Waalsa. W drugiej części swego rozumowania van der Waals przypuścił, że cząsteczki wywierają na siebie działania przyciągające. Ztąd powstaje „ciśnienie wewnętrzne“, odwrotnie proporcjonalne do kwadratu objętości jednostkowej, które dodaje się do ciśnienia zewnętrznego. Jeśli mianowicie przypuścimy, że przyciągające działanie cząsteczki rozciąga się aż do granicy pewnej, dokoła niej zatoczonej kuli, w której znajduje się zawsze bardzo wiele cząsteczek (czyli do granicy t. zw. „sfery „działania“); jeśli jeszcze promień tej sfery działania będziemy uważali za niezależny od temperatury i gęstości, — otrzymamy ciśnienie wewnętrzne, jako wielkość, wprost proporcjonalną do kwadratu liczby cząsteczek w jednostce objętości, zatem odwrotnie proporcjonalną do kwadratu objętości jednostkowej. Ztąd poprawka  $a/V^2$  w równaniu van der Waalsa. Lecz obadwa założenia van der Waalsa nie zdają się być zgodne ze sobą, skoro cząsteczki, jeśli

wywierają działania przyciągające, muszą spotkania odbywać inaczej, niż kule sprężyste.

Lecz jeśli cząsteczki działają na siebie wzajemnie z odległości, tedy łatwo widzimy, że zbyt prosty był rachunek nasz w artykule poprzednim. Dwie okoliczności powinniśmy jeszcze wówczas uwzględnić: wydarzenie się spotkań „wyższych rzędów“, czyli bardziej złożonych, niż podwójne; oraz tworzenie się „agregatów“, czyli układów cząsteczkowych trwałych.

Możemy wystawiać sobie spotkanie potrójne, jako spotkanie się układu dwucząsteczkowego (czasowego) zwykłego z trzecią cząsteczką: dokładnie współczesne zejście się trzech cząsteczek jest szczególnym przypadkiem spotkania, w którym dwie cząsteczki rozpoczęły spotkanie wcześniej od trzeciej. Lecz, według art. 144., jest  $\frac{1}{2} Nc$  układów dwucząsteczkowych w uważanej masie gazu. Rozumując więc podobnie jak w tym artykule, przekonywamy się, że  $C_3$ , liczba spotkań potrójnych, odbywanych w przecięciu przez jedną cząsteczkę w ciągu jednostki czasu, wynosi  $Nc R^2 I_3 / V$ , gdzie  $I_3$  jest pewną całką, analogiczną do całki w równaniu 9. art. 144. Jeśli dalej procent cząsteczek, które w pewnej chwili uczestniczą w spotkaniach potrójnych, oznaczymy przez  $c_3$ , tak iż  $\frac{1}{3} Nc_3$  istnieje w uważanej masie układów trójcząsteczkowych, otrzymamy podobnież

$$1. \quad c_3 = Nc R^2 J_3 / V,$$

gdzie  $J_3$  jest całką, utworzoną analogicznie do 10. w art. 144. i zawierającą czas  $\tau_3$  trwania spotkania potrójnego. Stosunek  $J_3/I_3$  wyraża znów wartość przeciętną  $\theta_3$  czasów  $\tau_3$ . Możemy podobnie rozumować dalej. Ponieważ  $c$  jest odwrotnie proporcjonalna do  $V$ , przeto  $c_3$  będzie odwrotnie proporcjonalna do  $V^2$ ,  $c_4$  do  $V^3$ , wogóle  $c_i$  do  $V^{i-1}$ . Procent  $c_i$  jest więc ułamkiem rzędu takiego, jak  $c^{i-1}$ ; ponieważ zaś w zwykłym gazie niedoskonałym  $c$  (lub  $c_2$  w obecnym znakowaniu) jest małym ułamkiem, przeto dla coraz znaczniejszych  $i$  procenty  $c_i$  stają się coraz mniejszemi, szybko malejąc. Powracając do równania 6. w artykule poprzednim, spostrzegamy, że znajdują w nim zmiany następujące. Oznaczmy przez  $\Sigma c_i$  sumę wszystkich  $c_i$  od  $i = 2$  do  $i = \infty$ . W art. 152. udowodnimy, że przeciętna energia cynetyczna ruchu postępowego wszystkich, dowolnie zawiłych układów czasowych, jest równa przeciętną energii  $E$  cząste-

czek swobodnych. Zatem  $N(1 - \sum c_i)E$  wyrazi energią cynetyczną cząsteczek swobodnych, zaś  $N\sum(c_i/i)E$  wyrazi energią cynetyczną ruchu postępowego układów. Energia cynetyczna wewnętrzna i silnik wzajemny w układach wyższych rzędów utworzą szereg wyrazów, odwrotnie proporcjonalnych z kolei do  $V$ , do  $V^2$ , i t. d. Jakkolwiek nie możemy wyliczyć ich zupełnie, jak dla układów podwójnych, bez specjalnych założeń dynamicznych, możemy je przecież wyrazić ogólnie przez  $\sum e_i NE/V^{i-1}$ , gdzie  $e_i$  jest współczynnikiem liczbowym, niezależnym od wartości  $V$ . Ściągając teraz, dla każdego  $i$ , wyraz  $e_i/V^{i-1}$  z odpowiednim wyrazem  $-c_i(i-1)/i$ , który, jak powiedziano, również zawiera  $V^{i-1}$  w mianowniku, otrzymamy np.  $b_i/V^{i-1}$ , a ztąd równanie

$$2. \quad pV = \frac{2}{3}NE\left(1 + \frac{b_2}{V} + \frac{b_3}{V^2} + \dots\right),$$

gdzie  $b_i$  nie zależą od objętości. Równanie to odpowiada równaniu charakterystycznemu Thiesena (art. 97.).

Jeśli cząsteczki wywierają wzajemnie działania przyciągające, wówczas, przy pewnych prawach tego działania, mogą tworzyć się układy cząsteczkowe trwałe, t. j. takie, które trwałyby same przez się nieskończenie długo i rozpadają się tylko na skutek spotkań z innymi cząsteczkami. Układy takie nazywamy *agregatami*. Ruch wewnętrzny w agregatach jest więc, według założenia, umiejscowiony; a zatem suma chwilowa energii cynetycznej wewnętrznej bez silnika wzajemnego jest dla agregatów stale zerem. Tworzenie się agregatów wpływa więc tylko na pierwsze wyrazy po prawej stronie poprzedniego równania 6. Niechaj będzie  $a_2, a_3, \dots$  wogóle  $a_i$  procentem cząsteczek, wchodzących do składu agregatów podwójnych, potrójnych,  $\dots$  wogóle z  $i$  cząsteczek złożonych. Energią swobodnych cząsteczek jest teraz  $N[1 - \sum(a_i + c_i)]E$ , gdzie sumujemy od  $i = 2$  do  $i = \infty$ . Przeciętna energia cynetyczna ruchu postępowego agregatów jest znów równa  $E$ , jak udowodnimy w art. 150. Zatem z prawej strony równania 2. przybędzie w nawiasie szereg wyrazów  $-a_i(i-1)/i$ ; można udowodnić, że  $a_i$ , podobnie jak  $c_i$ , zawiera  $V^{i-1}$  w mianowniku, a zatem obecność agregatów wpłynie tylko na wartości stałych  $b_i$  w równaniu powyższém, lecz, nie zmieni ogólnego jego kształtu.

Zbudowanie teorii cynetycznej gazów niedoskonałych jest zada-

niem, które stoi dzisiaj na porządku dziennym nauki. Jest to doniosłe zadanie, albowiem, jak łatwo zrozumieć można z całości rozdziału VI-go, przez nie prowadzi droga do teorii cynetycznej par i cieczy, a zatem do zupełnej Teorii Cynetycznej materii. Lecz z niniejszego artykułu widzimy, jak dalece zadanie to jest trudne dzisiaj i zawile.

### 147. Równanie dynamiczne zasadnicze.

Usiłujemy teraz doprowadzić, o ile podobna, do końca rozpoczętą poprzednio teorią i znaleźć w tym celu prawo rozdziału prędkości na pojedyncze cząsteczki gazu, t. j. wyznaczyć funkcje (np.  $f$ ,  $F$  w art. 144. i nast.), które pozostawały dotychczas nieokreślonymi.

Oznaczamy przez  $x$ ,  $y$ ,  $z$  współrzędne punktu, przy którym budujemy element objętościowy prostopadłościenny  $dx dy dz$ . Oznaczamy przez

$$1. \quad n f(x, y, z, x, y, z, t) dx dy dz dx dy dz$$

liczbę cząsteczek, dla których, w chwili  $t$ , składowe prędkości wzdłuż osi są zawarte pomiędzy  $x$  a  $x + dx$ ,  $y$  a  $y + dy$ ,  $z$  a  $z + dz$ , które nadto znajdują się wówczas w elemencie  $dx dy dz$ ;  $n$  jest liczbą cząsteczek w jednostce objętości. Dla skrócenia piszemy 1., jako  $n f de de$ , kładąc  $dx dy dz = de$  oraz  $dx dy dz = de$ . Funkcja  $f$  zawiera czas, ponieważ zakładamy, że stan gazu jest, lub może być nietrwały. Badamy, jak w art. 133., zmiany, zachodzące w elemencie w ciągu czasu od  $t$  do  $t + dt$ . Zmianę, której ulega liczba 1., wyrazi oczywiście

$$2. \quad n \left( \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial t} \right) de de dt .$$

Lecz mamy, jeśli  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  oznaczają przyśpieszenia, które wytwarza w miejscu  $(x, y, z)$  siła zewnętrzna (jak w art. 133.),

$$3. \quad \frac{\partial x}{\partial t} = x \quad ; \quad \frac{\partial y}{\partial t} = y \quad ; \quad \frac{\partial z}{\partial t} = z \quad ;$$

$$4. \quad \frac{\partial x}{\partial t} = X \quad ; \quad \frac{\partial y}{\partial t} = Y \quad ; \quad \frac{\partial z}{\partial t} = Z \quad .$$

Zatem przyrost 2. wyraża się przez

$$5. \quad n \left( x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial x} + Y \frac{\partial f}{\partial y} + Z \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{\partial f}{\partial t} \right) de \, de \, dt .$$

Przyrost ten wyraziliśmy tu formalnie, przez przyrosty zmiennych, od których  $f$  zależy. Wyliczmy go teraz cynetycznie. Cóż dzieje się przez czas  $dt$  z cząsteczkami uważanej kategorii? Niektóre z pomiędzy nich spotykają się z cząsteczkami różnych innych kategorii i przez to przestają należeć do tej kategorii; lecz inne cząsteczki wchodzą do kategorii, które poprzednio do odmiennych należały. Przyrost 5. musi być równy różnicy pomiędzy zyskiem a stratą, które powstają z tego źródła. Obliczmy najprzód stratę; uczynimy to łatwo przy pomocy metody *Maxwella*, użytój w art. 140. W ciągu czasu  $dt$  odbędzie się pewna liczba  $b\varphi$ -spotkań (zachowujemy oznaczenia art. 140.) pomiędzy cząsteczkami uważanej kategorii a cząsteczkami innej kategorii, dla których składowe prędkości są zawarte pomiędzy

$$6. \quad x_1 \text{ i } x_1 + dx_1 \quad ; \quad y_1 \text{ i } y_1 + dy_1 \quad ; \quad z_1 \text{ i } z_1 + dz_1 .$$

Liczba ta wyniesie mianowicie

$$7. \quad n^2 f f_1 w b \, dt \, d\varphi \, db \, de \, de \, de_1 ,$$

jeśli założymy

$$8. \quad f(x, y, z, x_1, y_1, z_1, t) = f_1 ;$$

$$9. \quad dx_1 \, dy_1 \, dz_1 = de_1 .$$

Jeśli wyraz 7. zcałkujemy: względem  $\varphi$  w granicach 0 i  $2\pi$ , względem  $b$  w granicach 0 i  $\infty$ , względem  $x_1, y_1, z_1$ —w granicach, w jakich prędkości te wogóle zmieniać się mogą, uwzględnimy nie tylko  $b\varphi$ -spotkania, lecz wszystkie spotkania, odbywane przez cząsteczki  $xyz$ -kategorji nie tylko z cząsteczkami  $x_1 y_1 z_1$ -kategorji, lecz z cząsteczkami wszelkich kategorji, w ciągu czasu  $dt$ , w elemencie  $dx \, dy \, dz$ . Ponieważ każde z tych spotkań wytrąca jedną  $xyz$ -cząsteczkę z pocztu cząsteczek tej kategorji, przeto rezultat całkowania

$$10. \quad n^2 \, de \, de \, dt \, \int \int \int f f_1 w b \, d\varphi \, db \, de_1$$

wyraża stratę, poniesioną przez liczbę 1. w ciągu czasu  $dt$ . Przypuśćmy, że w spotkaniach, które uważaliśmy przed chwilą, cząsteczka, która miała na początku składowe prędkości  $x, y, z$ , przybiera na końcu składowe  $x', y', z'$ ; druga zaś cząsteczka, która

miała na początku składowe  $x_1, y_1, z_1$  — przybiera na końcu składowe  $x'_1, y'_1, z'_1$ . Załóżmy

$$11. \quad f(x, y, z, x', y', z', t) = f'' \quad ; \quad dx' dy' dz' = de'' ;$$

$$12. \quad f(x, y, z, x'_1, y'_1, z'_1, t) = f'_1 \quad ; \quad dx'_1 dy'_1 dz'_1 = de'_1.$$

Ażeby wyliczyć zysk liczby 1. w ciągu czasu  $dt$ , wynikający ze spotkań, uważajmy spotkania, wprost odwrotne do tych, które wystawialiśmy sobie dotychczas. Niechaj mianowicie spotyka się  $x'y'z'$ -cząsteczka z  $x'_1y'_1z'_1$ -cząsteczką; i niechaj będzie to znów  $b\varphi$ -spotkanie, skoro  $b$  i  $\varphi$  na końcu spotkania wynoszą tyleż, ile na początku. Rezultatem takiego spotkania będzie widocznie nabycie składowych  $x, y, z$  przez jedną ze spotykających się cząsteczek, a zatem przysporzenie jednej cząsteczki naszej kategorii. Zysk przeto wspomniany wyniesie

$$13. \quad n^2 de de dt f f f' \Delta f' f'_1 w b d\varphi db de_1,$$

gdzie  $\Delta$  jest wyznacznikiem funkcyjnym takim, iż  $de' de_1' = \Delta de de_1$ . Musimy teraz znaleźć  $\Delta$ . Uważajmy w tym celu (za Maxwellem)

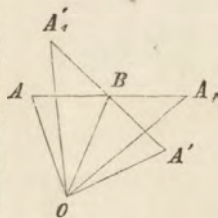


Fig. 26.

punktu stały  $O$  (fig. 26.), od którego prowadzimy proste, równe prędkościom cząsteczek przed spotkaniem i po spotkaniu, i równoległe do ich kierunków. Niech więc  $OA$  i  $OA'$  wyobraża w ten sposób prędkość pierwszej cząsteczki przed spotkaniem i po spotkaniu, zaś  $OA_1$  i  $OA'_1$  niechaj wyobraża podobnież prędkość drugiej cząsteczki przed spotkaniem i po nim. Jeśli masy obu cząsteczek są równe, i jeśli  $AB = BA_1$ , tedy linia  $OB$  będzie prędkością środka bezwładności obu cząsteczek podczas spotkania: nie zmienia ona długości ani kierunku na skutek spotkania.  $AA_1$  będzie naturalnie prędkością względną drugiej cząsteczki względem pierwszej: mamy przeto  $A'A'_1 = AA_1$ . Kąt  $ABA'$  jest kątem  $2\vartheta$  z art. 139. [Płaszczyzny  $OAA_1$  i  $OA'A'_1$  nie są, w ogólnym przypadku, identyczne.] Widzimy teraz, że  $de$  jest elementem objętościowym, zbudowanym dokoła punktu  $A$ , zaś  $de'$  — elementem objętościowym, zbudowanym dokoła punktu  $A'$ , jeśli punkt  $O$  obierzemy za początek osi współrzędnych, na których od-



cinamy  $x, y, z$  oraz  $x', y', z'$ . Rozumiemy, że, jeśli punkt  $A$  przechodzi przez wszystkie, w elemencie  $de$  zawarte położenia, zaś w  $2\vartheta$  pozostają stałe, punkt  $A'$  przechodzi przez wszystkie położenia elementu  $de'$ , tak iż  $de = de'$ . Podobnież  $de_1 = de'_1$ . Mamy zatem  $\Delta = 1$ ; odejmując całkę 10. od całki 13., otrzymujemy

$$14. \quad n^2 de de dt \iiint [f' f'_1 - ff_1] w b d\varphi db de_1$$

i jest to, według uwag poprzednich, wartość wyrazu 5. Mamy zatem

$$15. \quad n \iiint [f' f'_1 - ff_1] w b d\varphi db de_1 = \\ = x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial x} + Y \frac{\partial f}{\partial y} + Z \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{\partial f}{\partial t}.$$

Jakkolwiek już Maxwell wskazał równanie, które jest specjalnym przypadkiem niniejszego, przecież pod powyższą, ogólną postacią podał je pierwszy Boltzmann dopiero (*Wien. Sitzb.*, LXVI, LXXII). Jest to równanie zasadnicze w rozumowaniach dynamicznych naszej Teorii; odpowiada ono dawniejszemu cynematycznemu równaniu zasadniczemu (art. 133.) i obejmuje je w sobie. Ażeby tego dowieść, wyprowadzimy z równania 15. równanie cynematyczne zasadnicze pod drugim jego kształtem (art. 134., równ. 4.).

Oznaczmy, jak poprzednio, przez  $Q$  pewną funkcją, zależną od  $x, y, z$ ; przez  $u, v, w$  — składowe prędkości molarnéj elementu, przez  $\xi, \eta, \zeta$  — składowe prędkości molekularnych. Mnóżmy równanie 15. przez  $nQde$  i całkujemy tak, ażeby wszystkie cząsteczki zostały objęte. [Zważmy przytém, że w idealnym przypadku, który uważamy, musimy przypuszczać, iż wszystkie wartości dla  $x, y, z$  są możliwe, od  $-\infty$  do  $+\infty$ ; że jednak nadzwyczajnie znaczne prędkości są nadzwyczajnie rzadkie. Musimy więc całkować pomiędzy ujemną a dodatnią nieskończonością, zakładając przytém, że funkcja  $f$  przybiera wartość zero dla  $x, y, z$ , dodatnio lub ujemnie nieskończonych. Por. art. 149.] Po wykonaniu całkowania otrzymamy z lewej strony (jak łatwo wnosimy z rozumowania, które do utworzenia téj lewej strony w równaniu 15. przywiodło) wartość  $n\delta\bar{Q}/\delta t$ , wyrażającą indukcją wewnętrzną prze-

ciągłej  $\bar{Q}$ . Z prawej strony otrzymamy siedem wyrazów. Pierwszy wyniesie

$$16. \int n_x \frac{\partial f}{\partial x} Q de = \frac{\partial}{\partial x} \int n_x f Q de = \frac{\partial}{\partial x} (n_x \bar{Q}) = \frac{\partial}{\partial x} [n_u \bar{Q} + n_\xi \bar{Q}]$$

a dwa następne wyniosą podobnież

$$17. \frac{\partial}{\partial y} [n_v \bar{Q} + n_\eta \bar{Q}] \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial}{\partial z} [n_w \bar{Q} + n_\zeta \bar{Q}].$$

Wyraz czwarty wyniesie

$$18. \int X n \frac{\partial f}{\partial x} Q de = \int X n \frac{\partial (fQ)}{\partial x} de - \int X n \frac{\partial Q}{\partial x} f de,$$

lecz, wykonawszy całkowanie, przekonywamy się, stosownie do uwagi powyższej, że pierwsza całka po stronie prawej znika; druga wynosi  $Xn \partial \bar{Q} / \partial u$ . Tym sposobem czwarty, piąty i szósty wyraz tworzą wspólnie

$$19. -n \left( X \frac{\partial \bar{Q}}{\partial u} + Y \frac{\partial \bar{Q}}{\partial v} + Z \frac{\partial \bar{Q}}{\partial w} \right),$$

czyli  $-n \Delta \bar{Q} / \Delta t$  według dawniejszego oznaczenia dla indukcji zewnętrznej. Siódmy wreszcie wyraz utworzy, jak łatwo widzimy,  $\partial (n \bar{Q}) / \partial t$ . Gromadząc przeto wszystkie wyrazy i mnożąc przez  $m$ , masę cząsteczki, otrzymujemy

$$20. \rho \left( \frac{\delta \bar{Q}}{\delta t} + \frac{\Delta \bar{Q}}{\Delta t} \right) = \rho u \frac{\partial \bar{Q}}{\partial x} + \rho v \frac{\partial \bar{Q}}{\partial y} + \rho w \frac{\partial \bar{Q}}{\partial z} + \\ + \bar{Q} \left( \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho w)}{\partial z} \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial x} (\xi \bar{Q} \rho) + \frac{\partial}{\partial y} (\eta \bar{Q} \rho) + \frac{\partial}{\partial z} (\zeta \bar{Q} \rho) + \bar{Q} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial \bar{Q}}{\partial t}.$$

Kładąc tu teraz  $Q = 1$ , otrzymujemy równanie ciągłości (równ. 3., art. 134.) a uwzględniając je w równaniu 20., otrzymujemy (por. 2. w art. 133.) równanie cynamatyczne zasadnicze 4. w art. 134.

#### 148. Prawo Maxwella.

Uważajmy teraz równanie 15. w szczególnym przypadku, gdy nie działają siły zewnętrzne i gaz znajduje się w spoczynku. Wówczas

$$1. \quad \frac{\partial f}{\partial t} = n \iiint [f' f_1' - f f_1] w b d\varphi db de_1,$$

zaś  $x, y, z$  są identyczne z  $\xi, \eta, \zeta$ . Równanie 1. okazuje, jak zmienia stan swój wewnętrzny, na skutek odbywających się spotkań, uważana masa gazowa, gdy ją pozostawiliśmy samj sobie. Gdybyśmy mogli zcałkować równanie 1., znaleźlibyśmy kształt ogólny funkcji  $f$ , zależnej od  $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$  i od  $t$ : zatem znaleźlibyśmy prawo, według którego gaz zmienia stan swój wewnętrzny. Założenia dynamiczne, które przyjęlibyśmy w tym rachunku, powinnyby być takie, ażeby gaz, stosując się do tego prawa, dążył zawsze do przybrania stanu równowagi wewnętrznej, bez względu na warunki początkowe; wiemy bowiem z doświadczenia, że każdy gaz, samemu sobie pozostawiony, dąży do przybrania tego stanu. Stanem równowagi wewnętrznej nazywamy tu stan taki, w którym gęstości różnych części gazu są wyrównane, symetria zupełna ruchów cząsteczkowych względem wszystkich kierunków przestrzennych jest osiągnięta, a rozdział prędkości na cząsteczki gazu jest trwały. Zatem w stanie równowagi wewnętrznej funkcya  $f$  przestaje zależeć od  $x, y, z$  i od  $t$ , więc zależy tylko od  $\xi, \eta, \zeta$ . Idziemy nawet dalej: powiadamy, że zależy tylko od  $V(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$ . Istotnie:  $\xi, \eta, \zeta$  możemy wyrazić przez ten pierwiastek, wyrażający wartość prędkości cząsteczkowej, którą oznaczmy przez  $v$ , oraz przez funkcyje dwóch kątów biegunowych  $\theta$  i  $\omega$ . Wobec symetrii ruchów cząsteczkowych kąty te do funkcji  $f$  wejść nie mogą. Widzimy teraz, że, zasadzając się na powyższej (z doświadczenia poczerpniętej) podstawie, możemy znaleźć dla stanu równowagi wewnętrznej kształt funkcji  $f$ , nie czyniąc szczegółowych hipotez dynamicznych o naturze cząsteczek. Równanie

$$2. \quad \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad \text{zatem} \quad f' f_1' = f f_1 \quad \text{lub jeszcze}$$

$$3. \quad \log f' + \log f_1' = \log f + \log f_1,$$

prawdziwe dla wszelkich wartości  $v', v_1'$  oraz  $v$  i  $v_1$  (oznaczenia te nie wymagają objaśnień), jest mianowicie warunkiem równowagi. Pomiędzy temi czterema wielkościami mamy związek

$$4. \quad v'^2 + v_1'^2 = v^2 + v_1^2,$$

wynikający z zasady zachowania energii; lecz łatwo widzimy, że

nie może być żadnego innego pomiędzy niemi związku. Rozumując jak w art. 139., możemy dowieść, że, gdy  $v$  i  $v_1$  np. są dane, ani wartość  $v'$ , ani wartość  $v_1'$ , jeszcze nie jest określona. A zatem, jeśli stan równowagi jest wogóle możliwy, równania 3. i 4. muszą być identyczne; t. j. musimy mieć

$$5. \quad \log f(v) = \alpha v^2 + \log A,$$

gdzie  $\alpha$  i  $A$  oznaczają stałe; lub jeszcze

$$6. \quad f(v) = A e^{\alpha v^2}.$$

A zatem  $\xi\eta\zeta$ -cząsteczek jest w stanie równowagi

$$7. \quad n A e^{\alpha(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta;$$

inaczej mówiąc,  $v\theta\omega$ -cząsteczek jest

$$8. \quad n A e^{\alpha v^2} v^2 \sin \theta dv d\theta d\omega$$

a przeto  $v$ -cząsteczek jest

$$9. \quad 4 \pi n A e^{\alpha v^2} v^2 dv.$$

Stała  $\alpha$  musi być ujemną, skoro  $f(\infty) = 0$ ; oznaczamy ją przeto przez  $-1/\alpha^2$ . Stała  $A$  zależy od granic prędkości cząsteczkowych. Zakładając, że mogą one przybierać wszelkie wartości dodatnie, mamy

$$10. \quad 4 \pi A \int_0^{\infty} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv = 1,$$

a ztąd

$$11. \quad A = (\alpha/\pi)^{-3}.$$

Ostatecznie więc mamy  $v$ -cząsteczek

$$12. \quad \frac{4n}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv$$

w jednostce objętości. Stosując postępowanie, wskazane w art. 130., przekonywamy się ztąd łatwo, że  $\xi$ -cząsteczek mamy

$$13. \quad \frac{n}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\xi^2/\alpha^2} d\xi$$

i podobne wzory mamy dla liczby  $\eta$ - i  $\zeta$ -cząsteczek. Wyraz  $v^2 e^{-v^2/\alpha^2}$  przechodzi przez największość przy  $v = \alpha$ , zatem  $\alpha$  jest *najczęściej*

przytrajającą się prędkością, czyli t. zw. „najprawdopodobniejszą“. Prędkość tę  $\alpha$  będziemy nazywali, za Maxwellem, *modułem* prędkości cząsteczkowej. Posuwając się od modułu ku innym wartościom prędkości, natrafiamy z obu stron na coraz rzadziej zdarzające się prędkości; lecz prawo rozdziału nie jest symetryczne względem  $\alpha$ , przeciętna prędkość

$$14. \quad \bar{v} = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-v^2/\alpha^2} dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha$$

jest większa od modułu. Wyraz  $e^{-\xi^2/\alpha^2}$  w 13., w którym  $\xi$  zmieniać się może od nieskończonych ujemnych do nieskończonych dodatnich wartości, przechodzi przez największość przy  $\xi = 0$ . Różnica ta we własnościach wzorów 12. i 13. ztąd wynika, iż  $\xi$  zależy zarówno od wartości, jak od kierunku prędkości cząsteczki. Uważajmy oś  $Ox$  i od punktu  $O$  na niej prowadźmy proste, równoległe do prędkości cząsteczkowych i równe im co do długości. Wszystkie kierunki danej prędkości  $v$ , dla których składowa wzdłuż  $Ox$  wynosi  $\xi$ , leżą wówczas na powierzchni stożka, zatoczonego dokoła  $Ox$ , którego kątem otworu jest kąt:  $\arccos(\xi/v)$ . Ztąd widoczna, że najmniejsza liczba tych kierunków odpowiada wartości  $\xi = v$ , największa — wartości  $\xi = 0$ .

Moduł  $\alpha$  jest parametrem zależności pomiędzy  $v$  a liczbą  $v$ -cząsteczek. Jak zaraz zobaczymy,  $\alpha$  ma dla rozmaitych gazów rozmaite wartości. Wszelako zależność pomiędzy liczbą  $(v/\alpha)$ -cząsteczek a stosunkiem  $v/\alpha$  jest dla wszystkich gazów jednakowa, jak wynika z 12.; tak iż moglibyśmy nazwać (w myśl rozdziału VI) moduł  $\alpha$  charakterystyczną, zaś  $v/\alpha$  — specyficzną prędkością. Wszystkie, określone przez pewien warunek prędkości (np.  $\bar{v}$  i t. d.) są wtedy, wyrażone jako specyficzne, dla wszystkich gazów jednakowe i mogą być wzięte za nowe charakterystyczne.

Przeciętna  $\bar{\xi}$  jest oczywiście zerem; przeciętna  $\bar{\xi}^2$  wynosi  $\frac{1}{2}\alpha^2$ . Ztąd mamy

$$15. \quad \bar{v}^2 = \frac{3}{2}\alpha^2;$$

moglibyśmy przewidzieć, że  $\bar{v}^2$  wypadnie większa od  $(\bar{v})^2$ . Stosunek ich wynosi  $3\pi/8$ . Z wzoru 15. pojmujemy, co oznacza wielkość  $\frac{2}{3}E$ , która pojawiała się stale w równaniach art. 145. Ponieważ  $E$  ówczesna wynosi  $\frac{1}{2}m\bar{v}^2$ , przeto  $\frac{2}{3}E$  wynosi  $\frac{1}{2}m\alpha^2$ .

Możemy określić jeszcze dwie szczególne prędkości; pierwszą,  $v$ , taką, iż  $v^2 = \bar{v}^2$ ; drugą,  $w$ , taką, iż

$$16. \quad \int_0^w v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv = \int_w^\infty v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv .$$

Nazywamy pierwszą „prędkością przeciętnego kwadratu“; drugą nazwiemy (stosując się do analogicznego przykładu *Galtona*) *medyanem* prędkości cząsteczkowej. Gdybyśmy wszystkim cząsteczkom nadali prędkość przeciętnego kwadratu, zamiast ich prędkości istotnej, nie zmienilibyśmy ich ogólnej energii, a tém samém, według art. 135. i 145., iloczynu  $pV$ . [Ztąd wynika, że tę właśnie prędkość  $v$  znaleźlibyśmy, gdybyśmy przypuszczali, że wszystkie cząsteczki mają prędkość jednakową; i jest rzeczą zrozumiałą, że *Joyle*, a po nim *Krönig* i *Clauius*, wyliczyli wartości téj prędkości  $v$  w pierwszych początkach Teorii, gdy prawo *Maxwella* jeszcze nie było znane. Stosując wzór 16. w art. 145., otrzymujemy  $3p/\rho$  jako wartość  $v^2$ ; sprawdzamy łatwo, że  $3p/\rho$  ma wymiary  $[L^2T^{-2}]$ . Podstawiając wartości  $p$  i  $\rho$  dla tlenu i wodoru np., przy  $0^\circ \text{C.}$ , otrzymalibyśmy:

$$17. \quad \text{dla cząsteczek tlenu : } v = 4,61 \cdot 10^4 \text{ cm./sek.}$$

$$18. \quad \text{dla cząsteczek wodoru: } v = 18,43 \cdot 10^4 \text{ cm./sek.}]$$

Znaczenie fizyczne drugiej prędkości, medyanu, na tém polega, że jest tyleż cząsteczek, mających prędkość większą od medyanu, ile jest cząsteczek, mających mniejszą. Całka  $\int_0^w v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv$  wynosi, według równania 16.,  $\alpha^3/\pi/8$ . Wyliczając tę całkę w sposób przybliżony, możemy znaleźć wartość medyanu, wyrażoną przez moduł. Wzajemny stosunek prędkości przeciętnego kwadratu, prędkości przeciętnej, medyanu i modułu jest następujący:

$$19. \quad v = 1,2248 \alpha ; \bar{v} = 1,1284 \alpha ; w = 1,0875 \alpha .$$

Prawo rozdziału prędkości na cząsteczki gazu, które wyłożyliśmy w artykule niniejszym, gra rolę doniosłą w zjawiskach świata cząsteczkowego. Nosi ono nazwę *prawa Maxwella* (który odkrył je w r. 1859. a ogłosił w roku następnym); przywiązując imię *Maxwella* do jednego z najświetniejszych jego odkryć, oddajemy choć

w części hold, geniuszowi należy. O. E. Meyer, Lorentz, Watson, Tait i inni uczeni, lecz zwłaszcza Boltzmann (*Wien. Sitzb.*, w wielu tomach, od 1868. do 1887 r.), zajmowali się udowodnieniem prawa Maxwella i rozciągnięciem go do przypadków, których nie rozważył Maxwell w pierwszych swych badaniach. [Szczegółowa dyskusya tych badań przekraczałaby zakres naszego wykładu, lecz przebiegniemy tu pokrótce dowody, przytoczone na prawo Maxwella, a o niektórych wynikach, które je rozszerzają, wspomnimy w artykułach następnych. W pierwszej pracy swojej (*Phil. Mag.*, 1860) Maxwell odgadł raczej, niż udowodnił powyższe prawo rozdziału. Przypuścił on mianowicie, że procent  $\xi$ -cząsteczek jest takiż sam pomiędzy  $\eta$ -cząsteczkami np., jak w całkowitej masie gazowej. Ztąd wynikałoby, że liczba  $\xi\eta\zeta$ -cząsteczek może być wyrażona przez wyraz kształtu  $n f(\xi) f(\eta) f(\zeta) d\xi d\eta d\zeta$ , a przechodząc od  $\xi, \eta, \zeta$  do  $v, \theta, \omega$  i stosując założenie o symetrii ruchu cząsteczkowego, podobnie jak w powyższym rachunku, znajdziemy łatwo

$$20. \quad f(\xi) f(\eta) f(\zeta) = C^2 f[\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}],$$

z kądem otrzymamy prawo Maxwella; stała  $C$  wyniesie  $1/\alpha/\pi$ . Jest rzeczą widoczną, że dla jednej, pojedynczej, dowolnej cząsteczki składowa wzdłuż  $Ox$  jest niezależna od składowej wzdłuż  $Oy$  lub  $Oz$ . Lecz w tłumie cząsteczek zależność podobna może być narzucona sztucznie cząsteczkom, przez zewnętrzne, lub wzajemne pomiędzy niemi działania. Ten wzgląd zapewne skłonił Maxwella do podania (*Phil. Trans. f. 1867.*) drugiego rozumowania (od którego nie różni się w zasadzie powyższy nasz dowód), które, wypracowane szczegółowo przez Boltzmana i Lorentza, a uogólnione przez tych również uczonych i samego Maxwella (*Trans. Camb. Phil. Soc.*, 1879) stanowi niewątpliwie najpewniejszą podstawę prawa Maxwella. Trzecią wreszcie grupę jego dowodów składają pewne rozumowania O. E. Meyera (*Die kinetische Theorie der Gase*; 1877); Boltzmann dowiódł wprawdzie (*Wied. Ann.*, VIII, XI), że wywody te formalnie były błędne, lecz następnie temuż samemu sposobowi rozumowania nadał zupełnie odmienną postać analityczną (*Wien. Sitzb.*, 1877 i 1878.). O tej trzeciej grupie wywodów damy czytelnikowi wyobrażenie, mówiąc, że są prowadzone w zasadzie metodą *statystyczną* (art. 126. i 127.); a jakkolwiek nie doprowa-

dzily one dotychczas do niezależnego dowodu prawa Maxwella, oświetlają je przecież z nowych i interesujących punktów widzenia.]

### 149. Uwagi nad prawem Maxwella.

Jeśli krótkie wskazówki poniższe skłonią czytelnika do zastanowienia się nad treścią i uzasadnieniem prawa Maxwella, zrozumie on bez trudności konieczność panowania stanu, przez nie określonego, szczególny kształt funkcji, która je wyraża, oraz przyczyny, z których wynika różnorodność prędkości pojedynczych cząsteczek, nie różniących się zresztą pomiędzy sobą niczym.

Nie należy pojmować dosłownie, że tak powiemy, prawa Maxwella. Przy skończonej liczbie cząsteczek rozkład ich w przestrzeni nie może być oczywiście nigdy dokładnie jednostajnym, symetrya ich ruchu nie może być zupełną. W skończonej liczbie cząsteczek wszystkie wartości prędkości, od zera aż do nieskończoności, nie mogą być zawsze reprezentowane; zatem liczba  $v$ -cząsteczek nie może być ciągłą funkcją  $v$ . Cała postać analityczna prawa Maxwella polega widocznie na fikcji. Wiemy jednakże, że w każdej teorii fizycznej postępujemy podobnie. Doprowadzając stosunki rzeczywiste do ostateczności, tworzymy i badamy fikcją; a jakkolwiek rzeczywistość jest zawsze nieskończenie bardziej złożona od fikcji, przecież otrzymujemy w ten sposób prawa rzeczywiste w przybliżeniu, mniej lub bardziej doskonałym, zależnie od stopnia doskonałości fikcji.

Prawo Maxwella wyprowadziliśmy, biorąc pod uwagę tylko normalne spotkania (dwóch) cząsteczek ze sobą; a ponieważ uważaliśmy wszystkie cząsteczki gazu za swobodne, przypuściliśmy, że spotkania te trwają niezmiernie krótko. Nie mamy prawa do wyprowadzania ztąd wniosku, że prawo Maxwella nie stosuje się do gazów niedoskonałych; zobaczymy niebawem, w jakim znaczeniu można je rozciągnąć i do tego przypadku.

Lecz przypuścimy, że uważamy gaz doskonały, fikcyjny, w którym spotkania podwójne trwają nieskończenie krótko i wszystkie wartości prędkości są zawsze reprezentowane. I taki gaz nie będzie nigdy ściśle w stanie Maxwella. Widzimy istotnie, że różnica, która w równaniu 1., art. 148., znajduje się w nawiasie pod całką, jest tém mniejsza, im bardziej stan gazu zbliża się do stanu Max-



wella. Ponieważ wówczas  $\partial f/\partial t$  coraz bardziej maleje, powiada-  
my zatem: im bliższy jest stan Maxwella, tém mniejsza jest  
szybkość, z jaką doń gaz dąży. Innemi słowy, gaz dąży asymp-  
tycznie do osiągnięcia stanu Maxwella, osiąga go zatem ściśle  
po upływie czasu nieskończenie długiego. Jakkolwiek nie znamy  
ściślej postaci praw, według których zjawisko to się odbywa, może-  
my uczynić wysoce prawdopodobnym przypuszczenie, że odbywa  
się ono w sposób podobny i z szybkością podobną, jak wyrówny-  
wanie się dysymetrii ruchu molekularnego, wywołanej przez od-  
kształcenie jednorazowe (art. 141.). Istnieje tu znów czas  $T$ , któ-  
ry ma znaczenie, analogiczne do znaczenia czasu uwalniania, a pra-  
wdopodobnie i długość tego samego rzędu. (Por. *Prace mat.-fizyczne*,  
I, 40.).

Pisząc prawo Maxwella pod kształtem  $f'f_1' = ff_1$ , spostrze-  
gamy pewną analogią pomiędzy tém prawem a warunkiem równo-  
wagi reakcyi w gazach, prawem Gibbsa, daném przez równania  
18. i 20, w art. 120. Zgódźmy się mianowicie na uważanie  $xyz$ -;  
 $x_1y_1z_1$ -;  $x'y'z'$ - i wreszcie  $x_1'y_1'z_1'$ -cząsteczek za cząsteczki czte-  
rech gazów, I, II, III i IV odpowiednio, dla których wszakże  
stałe  $g_i$ ,  $c_i$ ,  $h_i$  są identyczne. Wielkości  $f$  obecne są wówczas pro-  
porcyonalne do ówczesnych  $n_i$ . Obecny rezultat spotkania jest  
wówczas reakcją molekularną:

1. cząsteczka I + cząsteczka II = cząsteczka III + cząsteczka IV;  
zatem liczby przejścia wynoszą:

$$2. \quad a_1 = -1; a_2 = -1; a_3 = +1; a_4 = +1.$$

Ztąd wynika, że stała  $a$  jest równa zeru, że stała  $c$  jest równa zeru  
( $M_i$  są równe sobie), stałe  $h$  i  $g$  są równe każda jedności. A zatem  
równanie Gibbsa daje  $n_3n_4/n_1n_2 = 1$ , lub  $f'f_1' = ff_1$ . Tak łączą  
się ze sobą dwa prawa, które zdają się na pozór żadnego nie mieć  
związku. A jednak związek ten jest blizki i nie jest tylko zewnętr-  
zny. Wymiana prędkości pomiędzy cząsteczkami jest podobnież pe-  
wną reakcją, jak wymiana atomów, które je składają. Obadwa  
prawa są warunkami równowagi dla tych dwóch rodzajów reakcyj.  
Obadwa stany równowagi są osiągnane na skutek spotkań, które po-  
między cząsteczkami zachodzą. [Otrzymaliśmy te dwa prawa bardzo  
różnorodnemi metodami. Prawo Gibbsa otrzymaliśmy z zasady

rozpraszania energii; prawo Maxwella otrzymaliśmy za pomocą cynetycznego rozważania spotkań. Lecz do posługiwania się temi odmiennemi metodami zmusiło nas jedynie niedostateczne dotychczas zbadanie tych zagadnień. Możemy domniemywać się już dzisiaj, że prawo Gibbsa wynikłoby z teorii cynetycznej reakcyj w gazach; a na zasadzie badań Boltzmannna możemy przypuszczać, że prawo Maxwella wynika również z zasady rozpraszania energii.]

Rozmaitość prędkości cząsteczkowych, jakiej wymaga prawo Maxwella, jest wynikiem praw spotkania, według których ostateczne prędkości, przybierane przez cząsteczki po spotkaniu, zależą nie tylko od wartości, lecz jeszcze od kierunków ich początkowych prędkości. Najlepiej objaśni to prosty przykład. Wystawmy sobie następujący model: mamy bardzo znaczną liczbę kul sprężystych, dokładnie pomiędzy sobą jednakowych. Są one rozsiane w przestrzeni jednostajnie, poruszają się we wszystkich możliwych kierunkach a prędkości ich w stanie początkowym były równe sobie i wynosiły  $v_0$ . Widzimy odrazu, że stan początkowy był nietrwały i został zniesiony przez pierwsze spotkania. Rezultat spotkań jest mianowicie następujący: kule wymieniają wzajemnie składowe prędkości wzdłuż linii, łączącej środki kul w chwili zetknięcia a pozostałe składowe (wzdłuż prostopadłej do linii środków) zachowują bez zmiany. W tych zatem tylko spotkaniach prędkości ostateczne kul wyniosły znowuż  $v_0$ , w których obie prędkości początkowe były nachylone pod jednakowemi kątami do linii środków. Takie spotkania stanowią widocznie drobną część tylko ogólnej liczby spotkań odbytych. Przeciwny przypadek stanowią takie spotkania, w których jedna z dwu kul, np.  $A$ , poruszała się prostopadle, druga zaś,  $A_1$ , poruszała się równolegle do kierunku linii środków w chwili uderzenia: albowiem, skutkiem każdego takiego spotkania, kula  $A$  przybierze prędkość  $v_0/2$ , kula zaś  $A_1$  zatrzyma się zupełnie. A zatem, jeśli zbadamy model nasz po upływie czasu  $\vartheta$  od chwili początkowej (gdzie  $\vartheta$  jest odstępem czasu pomiędzy dwoma kolejnemi spotkaniami cząsteczki, lub czasem, w ciągu którego przecięciowo każda cząsteczka uczestniczyła w jednym spotkaniu), przekonamy się, że prędkości cząsteczek przybrały najróżniejsze wartości, poczynając od zera, kończąc na  $v_0/2$ . Łatwo widzimy, że, po upływie czasu  $2\vartheta$ , prędkości cząsteczek przybiorą najróżniejsze wartości,

poczynając od zera, kończąc na  $v_0 \cdot 2$ ; i t. d. Po upływie czasu  $i\vartheta$ , który oznaczmy przez  $t$ , prędkości cząsteczek są już zawarte pomiędzy zerem a  $v_0 (1/2)^i$ , lub jeszcze: pomiędzy zerem a

$$3. \quad v_0 e^{i/T}, \text{ gdzie } T = 2\vartheta/\log 2.$$

Wzór nasz powiada, że możliwa górna granica prędkości rośnie niezmiernie szybko i bez innego ograniczenia jak to tylko, które wynika z zasady zachowania energii. Jakkolwiek w skończonej, rzeczywistej masie gazowej prędkości nieskończenie wielkie przytrafiać się oczywiście nie mogą, widzimy przecie, że, utrzymując się konsekwentnie w fikcyi, która leży w prawie Maxwella, musimy uważać zero i nieskończoność za granice prędkości cząsteczkowych. Z tego założenia wynika wartość stałej  $A$  we wzorze Maxwella.

Obecność czynnika  $v^2$  w tym wzorze wynika wyłącznie z własności przestrzeni, w której ruch cząsteczek sobie wystawiamy; w przejściu od formuł 6. i 7. do 8. i 9. pojawia się mianowicie  $v^2$  na skutek założenia, że przestrzeń ta jest trójwymiarowa. Gdybyśmy przypuścili, że cząsteczki mogą poruszać się w pewnej tylko płaszczyźnie *Oxy*, znaleźlibyśmy, jak łatwo przekonać się można,

$$4. \quad \frac{2n}{\alpha^2} v e^{-v^2/\alpha^2} dv,$$

jako wyraz prawa Maxwella. Uogólnienie wzorów do przypadku rozmaitości wielowymiarowej nie jest trudne, lecz zaprowadziłoby nas tutaj zbyt daleko. Interesującą jest bądź co bądź uwaga, że prawa zjawisk fizycznych (np. zjawisk cieplnych w gazie, wpadającym do próżni, jak powiemy w art. 151.) łączą się niekiedy bezpośrednio z własnościami naszej przestrzeni.

### 150. Prawo Avogadra.

Przypuścimy, że w objętości jedność mamy zmieszane dwa gazy: pierwszy  $A$  składa się z  $n_1$  cząsteczek  $m_1$ , drugi  $B$  z  $n_2$  cząsteczek  $m_2$ . Przypuścimy na chwilę, że obadwa znajdują się w stanie Maxwella; niechaj będzie  $\alpha$  modułem prędkości dla  $A$ ,  $\beta$ —modułem dla gazu  $B$ . Uważajmy spotkanie pomiędzy cząsteczką  $m_1$  a cząsteczką  $m_2$  według zasad artykułu 139. Z równania 2. w tym artykule wynika

1.  $\cos(wX)' - \cos(wX) = -2\sin\vartheta[\cos(wX)\sin\vartheta - \sin(wX)\cos\vartheta\cos\varphi]$ ,  
gdzie zachowujemy oznaczenia ówczesne. Jeśli poprowadzimy teraz prostą  $C$  pod kątem  $\frac{1}{2}\pi - \vartheta$  do początkowego kierunku  $w$ , będziemy w niej mieli oś symetrii orbity, zataczanej podczas spotkania, a nawias po stronie prawej powyższego równania wyrazi wartość  $\cos(CX)$ . Otrzymamy zatem

$$2. \quad x_1' = x_1 - 2\frac{m_2 w}{m_1 + m_2} \sin\vartheta \cos(CX),$$

a przechodząc od składowych  $x$ , oraz  $y$  i  $z$  (dla których piszemy analogiczne równania) do samych prędkości, otrzymamy

$$3. \quad v_1'^2 - v_1^2 = 4\frac{m_2^2 w^2 \sin^2\vartheta}{(m_1 + m_2)^2} - 4\frac{m_2 v_1 w \sin\vartheta}{m_1 + m_2} \cos(v_1 C).$$

Możemy tu zastąpić  $\cos(v_1 C)$  przez  $\cos\gamma \sin\vartheta + \sin\gamma \cos\vartheta \cos\epsilon$ , jeśli oznaczymy przez  $\gamma$  kąt, zawarty pomiędzy początkowym kierunkiem  $w$  a kierunkiem  $v_1$  początkowej, oraz przez  $\epsilon$  — kąt dwuścienny, zawarty pomiędzy płaszczyzną orbity a płaszczyzną, poprowadzoną przez początkowy kierunek  $w$ , równoległą do  $v_1$ . Podstawmy tę wartość  $\cos(v_1 C)$  do równania 3., pomnożmy przez  $\frac{1}{2}m_1$  i oznaczmy zmianę energii cynetycznej cząsteczki  $m_1$  w spotkaniu ( $m_1 m_2$ ), którą obliczyliśmy w ten sposób, przez  $\lambda$ .

Obliczamy teraz przepływ energii, który zachodzi w ciągu czasu  $\delta t$  pomiędzy cząsteczkami  $m_2$  a cząsteczkami  $m_1$  na skutek spotkań wzajemnych. W tym celu musimy znaleźć prawa rozdziału zmiennych, od których  $\lambda$  zależy. Uważajmy pewną cząsteczkę № 1 z rodzaju cząsteczek  $m_1$ ; niechaj składowe jej prędkości wynoszą  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$ . (Oznaczenia  $x$  i  $\xi$  i t. d. są tu oczywiście równouprawnione). Znajdziemy

$$4. \quad \frac{n_2}{\beta\sqrt{\pi}} e^{-x^2/\beta^2} dx$$

cząsteczek  $m_2$ , dla których składowa prędkości wzdłuż  $Ox$  leży pomiędzy  $x$  a  $x+dx$ . Załóżmy w tym wzorze

$$5. \quad x = x_1 - \alpha;$$

wówczas  $\alpha$  jest składową prędkości względnej  $w$  cząsteczki № 1 względem uważanych cząsteczek  $m_2$ . W podobny sposób określimy  $y$  i  $z$  i napiszemy, analogicznie do 4., liczbę cząsteczek  $m_2$ , wzglę-

dem których cząsteczka № 1 ma składowe prędkości względnej od  $y$  do  $y+dy$ , od  $z$  do  $z+dz$ . Przechodząc następnie od składowych  $x, y, z$  prostokątnych do prędkości  $w$  i dwóch jej kątów biegunowych, powyższego  $\gamma$  i dwusciennego  $\chi$ , i całkując względem  $\chi$ , otrzymujemy

$$6. \quad \frac{2n_2}{\beta^3 V \pi} e^{-(v_1^2 + w^2 - 2v_1 w \cos \gamma) / \beta^2} w^2 \sin \gamma \, dw \, d\gamma,$$

jako liczbę cząsteczek  $m_2$ , dla których zmienne  $w$  i  $\gamma$  leżą w granicach nieskończenie ciasnych, czyli liczbę  $w\gamma$ -cząsteczek gazu  $B$ . Każda cząsteczka taka odbędzie w ciągu czasu  $\delta t$  następującą liczbę  $b\varepsilon$ -spotkań z  $v_1$ -cząsteczkami (gazu  $A$ ):

$$7. \quad \frac{4n_1}{\alpha^3 V \pi} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} w b \delta t \, d\varepsilon \, db \, dv;$$

opuściliśmy tu znak przy  $v_1$  i będziemy opuszczali go nadal. Zatem cząsteczki  $m_1$  zyskują następującą ilość energii cynetycznej na skutek spotkań, które odbywają z cząsteczkami  $m_2$ :

$$8. \quad \frac{8n_1 n_2 \delta t}{\alpha^3 \beta^3 \pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^R \int_0^\infty \lambda e^{-(v^2 + w^2 - 2v w \cos \gamma) / \beta^2} e^{-v^2/\alpha^2} v^2 w^3 b \sin \gamma \, d\varepsilon \, d\gamma \, dv \, db \, dw.$$

Podstawiamy wartość  $\lambda$  i wykonywamy z kolei całkowania. Z pomiędzy trzech wyrazów, z których składa się  $\lambda$ , trzeci znika przy całkowaniu względem  $\varepsilon$ . Po wykonaniu dalszych całkowań, względem  $\gamma$  i  $v$ , otrzymujemy, jako wartość energii 8.,

$$9. \quad 16V\pi \frac{m_1 m_2 n_1 n_2 \delta t}{(m_1 + m_2)^2} \cdot \frac{m_2 \beta^2 - m_1 \alpha^2}{(\alpha^2 + \beta^2)^{\frac{5}{2}}} \int_0^R \int_0^\infty w^5 b \sin^2 \gamma e^{-w^2/(\alpha^2 + \beta^2)} db \, dw.$$

Całka podwójna jest tu zawsze dodatnia, bez względu na prawo działania cząsteczek; a zatem przepływ energii pomiędzy gazem  $B$  a gazem  $A$  wtedy tylko ustać może, kiedy

$$10. \quad m_2 \beta^2 = m_1 \alpha^2;$$

i ustać musi, gdy ten warunek jest spełniony. A zatem prawo Maxwella zapewnia, pod warunkiem zachodzenia równania 10., równowagę energii pomiędzy dwoma zmieszaniem rodzajami cząsteczek. Zapewnia ono oczywiście również równowagę

energii w gazie jednorodnym, jak wiemy z artykułu 148.; przekonujemy się tu o tém powtórnie, albowiem dla gazu jednorodnego  $m_2$  i  $m_1$ ,  $\beta$  i  $\alpha$  są identyczne. Z tego powodu nie potrzebujemy uwzględniać w rachunku poprzednim spotkań ( $m_1 m_1$ ), ani spotkań ( $m_2 m_2$ ), które nie mogą niszczyć równowagi energii.

Powyższe, przez Maxwella podane twierdzenie pociąga za sobą ważne następstwa. Widzimy przedewszystkiém, że  $m\alpha^2$  (lub przeciętna energia cynetyczna cząsteczek  $E$ , która  $\frac{3}{2}m\alpha^2$  wynosi) jest temperaturą termoskopową gazu: wynika to bezpośrednio z określenia téj temperatury (art. 59.) i z powyższego twierdzenia. Temperaturą termometryczną gazu jest wogóle wszelka jednowartościowa funkcyja wielkości  $m\alpha^2$ . Dla gazu doskonałego musimy obrać, jak widzimy z artykułów 135., 145. i 146., wielkość, proporcjonalną do  $m\alpha^2$ , za miarę temperatury bezwzględnej:

$$11. \quad m\alpha^2 = ht,$$

gdzie  $h$  jest jednakowym dla wszystkich gazów współczynnikiem. [Z artykułu niniejszego wynika, że  $m\alpha^2$  ma własności temperatury w zjawiskach nieodwracalnych, jeśli cząsteczki nie są „obojętne“ i odbywają spotkania. W hipotezie „cząsteczek obojętnych“ nie otrzymalibyśmy wprawdzie twierdzenia Maxwella: przepływ energii pomiędzy  $B$  i  $A$  byłby wówczas zawsze zerem, bez względu na wartości  $m_2\beta^2$  i  $m_1\alpha^2$ ; lecz moglibyśmy wówczas tłumaczyć wyrównywanie się temperatury gazów  $B$  i  $A$  prostém mieższaniem się cząsteczek  $m_1$  i  $m_2$  i znowuż  $m\alpha^2$  uważać za miarę temperatury. Dopiero przez porównanie zjawisk dyfuzji i przewodnictwa cieplnego w gazach moglibyśmy się przekonać, że wyrównywanie się temperatury *nie* polega na prostém mieższaniu się cieplejszych i zimniejszych cząsteczek i obalilibyśmy tym sposobem (podobnie, jak poprzednio przez odwołanie się do zjawiska tarcia wewnętrznego) hipotezę cząsteczek „obojętnych“.]

Ponieważ  $\frac{1}{2}Nm\alpha^2 = pV$ , zaś  $m\alpha^2 = ht$ , przeto, dla dwóch gazów, zajmujących, przy jednakowém ciśnieniu i jednakowej temperaturze, objętości jednakowe, musimy mieć jednocześnie

$$12. \quad N_1 m_1 \alpha^2 = N_2 m_2 \beta^2 \quad \text{oraz} \quad m_1 \alpha^2 = m_2 \beta^2.$$

Zatém  $N_1 = N_2$ ; t. j. otrzymaliśmy prawo Avogadra (art. 108.).

Całkę podwójną w wyrazie 9. można obliczyć przy pewnych dynamicznych hipotezach. Tak np. w hipotezie „piętych potęg“

otrzymamy

$$13. \quad \frac{3}{8} \frac{L_1}{\sqrt{\pi}} (\alpha^2 + \beta^2)^{\frac{5}{2}},$$

jako jęj wartość, stosownie do art. 141. (Całka  $L_1$  będzie teraz zależała od całki  $J_1$  według wzoru  $L_1 = J_1 \sqrt{k(m_1 + m_2)}$ , z powodu różności mas  $m_1$  i  $m_2$ .) W hipotezie kul sprężystych otrzymamy

$$14. \quad \frac{1}{4} (\alpha^2 + \beta^2)^3 R^2,$$

jako wartość tej całki. Zważmy teraz, że wyraz 9. przedstawia wartość zmiany  $\frac{3}{4} \delta(n_1 m_1 \alpha^2)$ , odpowiadającęj odstępowi czasu  $\delta t$ . Otrzymujemy więc równanie różniczkowe, które wykazuje, jak wyrównywa się z biegiem czasu różnica energii przeciętnych w dwóch gazach, zmieszanych ze sobą i znajdujących się w stanie *Maxwella*. Równanie to ma postać najprostszą w hipotezie „piętych potęg“: pochodna  $\delta(m_2 \beta^2 - m_1 \alpha^2) / \delta t$  jest wówczas proporcjonalna do  $m_2 \beta^2 - m_1 \alpha^2$ . Otrzymujemy zatem

$$15. \quad m_2 \beta^2 - m_1 \alpha^2 = A e^{-t/T},$$

gdzie  $A$  jest początkową wartością różnicy, zaś  $T$  jest okresem czasu o podobnym znaczeniu, i o długości tego samego rzędu, jak znaczenie i długość czasu uwalniania. A zatem i wyrównywanie się energii zachodzi asymptotycznie. W hipotezie kul sprężystych pochodna powyższa jest proporcjonalna do

$$16. \quad (m_2 \beta^2 - m_1 \alpha^2) V(\alpha^2 + \beta^2);$$

prawo wyrównywania się jest wtedy nieco zawilsze (za wyjątkiem przypadku  $n_1 m_1 = n_2 m_2$ , w którym powracamy do 15.), mianowicie

$$17. \quad m_2 \beta^2 - m_1 \alpha^2 = \frac{A_1 e^{-t/T}}{[1 + A_2 e^{-t/T}]^2},$$

gdzie  $A_1$  i  $A_2$  są nowemi stałemi, które można wyznaczyć, znając stan mieszaniny w chwili początkowej. Czas  $T$  jest, co do znaczenia i wartości, okresem tego samego rodzaju, jak czas  $\vartheta$ , upływający pomiędzy kolejnemi spotkaniami cząsteczki.

Avogadro wygłosił twierdzenie, które nazywamy jego imieniem, a Gerhardt i inni wznowili je następnie, jako hipotezę, która ułatwia znacznie tłumaczenie atomistyczne praw, według których tworzą się związki chemiczne w stanie gazowym. Teorya cy-

netyczna, a specjalnie prawo Maxwella, prowadzi do ścisłego uzasadnienia prawa Avogadra, jak przekonaliśmy się w artykule niniejszym. Drugą zdobyczą, którą zawdzięczamy prawu Maxwella, jest dowód, iż  $mv^2$  ma własności temperatury: gdyż na zasadzie tego dopiero dowodu możemy powiedzieć, że wytłumaczyliśmy cynetycznie prawa zasadnicze stanu gazowego. Spostrzegamy teraz, jak olbrzymią liczbę faktów objęliśmy w rozumowaniu powyższém i wprowadziliśmy w ramy Teorii Cynetycznej. Bylibyśmy mogli dotrzeć nieco prędzej do tych wyników, posługując się dawniej wykonanemi rachunkami; lecz na drodze powyższej znaleźliśmy niektóre twierdzenia, które będą nam niebawem użyteczne.

### 151. Zjawisko Joule'a.

Znane jest pewne zjawisko, które bezpośrednio prawie wskazuje, że rozmaite cząsteczki każdego gazu są obdarzone rozmaitemi prędkościami. Wspomnieliśmy już w art. 62. o tém, iż Joule, rozprężając powietrze, które wypełniało pewien kalorymetr *A*, do drugiego pustego kalorymetru *B*, zauważył ogrzanie się powietrza w *B* i oziębienie w *A*. Jakkolwiek zjawisko to było znane przed Joule'm, nazwiemy je przecieź, dla zwięzłości, zjawiskiem Joule'a, na cześć uczonego, który zbadał je pierwszy i wytłumaczył z punktu widzenia zasady zachowania energii. Wytłumaczenie to jest proste. Przy wyrównywaniu się ciśnień powstaje prąd gazu; energia molarna zostaje wytworzona a przeto odpowiednia ilość ciepła zniknąć musi. Gdy energia ta w drugim naczyniu zostaje zamieniona powrotnie na ciepłą, powstaje tam ogrzanie, które wyrównywa przybliżenie poprzedniemu oziębieniu. Rozumowanie to okazuje, że zjawisko Joule'a nie jest sprzeczne z zasadą zachowania energii; lecz nie tłumaczy ono, dlaczego energia, niezbędna do wytworzenia molarniej, zostaje odebrana téj części gazu, która pozostaje w kalorymetrze *A*, a nie téj, która przepływa do *B*.

Spójrzmy teraz na sprawę ze stanowiska cynetycznego. W chwili  $t = 0$  łączymy naczynie *A* z inném *B*, otwierając, przypuścmy, otwór o polu *S*, wyrobiony w ścianie, nieskończenie cienkiej. Przez otwór ten przebiegają cząsteczki i wchodzą tym sposobem do *B* z temi samemi oczywiście prędkościami, z jakimi poruszały się w *A*.



Idzie teraz o to, jak dokonywa się dobór cząsteczek do tego zastępu, który pierwszy opuszcza naczynie. Poprowadźmy do płaszczyzny  $S$  zewnętrzną normalną. Oznaczmy przez  $v$  prędkość cząsteczki, przez  $\theta$  — kąt, tworzony z normalną przez kierunek téj prędkości. Uważajmy bardzo krótki przeciąg czasu  $\delta t$ , rozpoczynający się od chwili  $t = 0$ . Wszystkie cząsteczki, które w ciągu tego czasu przebiegły przez element  $dS$  z prędkością  $v$  i pod kątem  $\theta$  do normalnej, mieściły się w chwili początkowej w obrębie równoległościanu, którego wysokością jest  $v \cos \theta \cdot \delta t$ , a podstawą  $dS$ . Jeśli więc  $f(v, \theta)$  jest procentem  $v\theta$ -cząsteczek w masie gazowej, tedy

$$1. \quad \frac{v \cos \theta \cdot \delta t dS}{V} N f(v, \theta)$$

jest liczbą cząsteczek, zawartych w równoległościanie, a zarazem liczbą  $v\theta$ -cząsteczek, które w czasie  $\delta t$  przez  $dS$  wybiegają. Z każdą zatem  $v\theta$ -kategorji idzie, na wybiegające z naczynia cząsteczki, procent  $v \cos \theta \cdot \delta t dS / V$ . Ponieważ procent ten nie jest stały, lecz jest tém większy, im znaczniejszą jest prędkość cząsteczek uważanej kategorji, przeto wnosimy, że cząsteczki, poruszające się prędko, są stosunkowo liczniejsze w zastępie wybiegających, a cząsteczki, poruszające się powoli, są stosunkowo mniej liczne, niż w masie gazowej w stanie normalnym. Przeciętna energia cynetyczna cząsteczek wybiegających musi zatem być większą, a energia pozostających — mniejszą, niż energia cząsteczek gazu w stanie normalnym. Uwaga ta tłumaczy ogrzewanie się gazu w  $B$  a oziębianie się w  $A$ ; i okazuje zarazem, że istota zjawiska Joule'a wynika z różności prędkości, jakie mają poszczególne cząsteczki. Ponieważ w gazie, w którym wszystkie te prędkości byłyby jednakowe, cząsteczki wybiegające i pozostające miałyby tę samą energią przeciętą, jak w stanie normalnym, przeto zjawisko Joule'a nie zachodziłoby w gazie podobnym; możemy więc uważać zjawisko Joule'a, jak zapowiedzieliśmy na początku artykułu, za dowód doświadczalny istnienia w każdym gazie owéj różności prędkości, którą Maxwell przewidział i zbadał teoretycznie.

Z formuły 1. wynika, iż

$$2. \quad \frac{S v \delta t \cos \theta}{V} \frac{2 N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} \sin \theta dv d\theta$$

$v\theta$ -cząsteczek spada w ciągu czasu  $\delta t$  na pole  $S$ . Całkując, otrzymujemy

$$3. \quad \frac{S \delta t}{V} \frac{N\alpha}{2\sqrt{\pi}}$$

a zład i z wzoru 2. wynika, iż

$$4. \quad \frac{4}{\alpha^4} v^3 e^{-v^2/\alpha^2} \sin \theta \cos \theta dv d\theta$$

jest procentem  $v\theta$ -cząsteczek pośród wybiegających; zatem

$$5. \quad \frac{2}{\alpha^4} v^3 e^{-v^2/\alpha^2} dv$$

jest procentem  $v$ -cząsteczek pośród wybiegających. Tymczasem, w stanie normalnym procent ten wynosi

$$6. \quad \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv.$$

Zatem  $v$ -cząsteczki są stosunkowo liczniejsze, równie liczne lub wreszcie mniej liczne, niż w normalnej masie gazowej, zależnie od tego, czy  $v$  jest większa od  $2\alpha/\sqrt{\pi}$ , równa tej wartości, lub mniejsza od niej. Przeciętna wartość kwadratu prędkości cząsteczkowej w  $A$ , przed otwarciem swobodnego pola  $S$ , wynosi  $\frac{3}{2}\alpha^2$ ; przeciętna wartość kwadratu prędkości cząsteczek, przebiegających w pierwszej chwili zjawiska do naczynia  $B$ , wynosi  $2\alpha^2$ . Zatem pierwsza warstwa gazu wypływającego ma temperaturę bezwzględną  $t_1$ ,  $\frac{4}{3}$  razy wyższą od temperatury bezwzględnej początkowej  $t_0$ :

$$7. \quad t_1 = \frac{4}{3} t_0;$$

dależy przebieg zjawiska jest zawiły i zależy od wielu okoliczności (por. *Prace mat.-fizyczne*, II, 75.). Porównajmy równanie 7. z wynikami, otrzymanymi przez Joule'a. Joule rozpręzał 2,20 litrów powietrza z pod ciśnienia 21,1 atmosfer do ciśnienia, o połowę mniejszego. Temperatura wynosiła około  $15^{\circ}$  C. Z ogrzania, które Joule zauważył, wynika, że temperatura powietrza byłaby się podniosła o  $80,2^{\circ}$  C., gdyby kalorymetr i termometr nie pochłaniały ciepła. Według prawa 7. ogrzanie to powinno wynosić  $96^{\circ}$  C. Gdyby się cała ilość powietrza była ogrzała według prawa 7., Joule

byłby był powinien dostrzedz zmianę temperatury o  $2,85^{\circ}$  F. zamiast  $2,38^{\circ}$  F., które dostrzegł istotnie.

Zjawisko Joule'a można rozważać z innego jeszcze punktu widzenia, mianowicie ze stanowiska metody statystycznej (art. 126.). Naczynia  $A$  i  $B$  możemy uznać za dwa „przedziały“. Przed otwarciem kranu do  $B$ , gaz znajduje się w stanie rozkładu „najmniej „prawdopodobnego“, skoro wszystkie cząsteczki mieszczą się w jednym przedziale, a drugi jest pusty. Po wyrównaniu się ciśnień i temperatur gaz przybiera rozkład „najbardziej prawdopodobny“, przy którym na każdy przedział przypada  $\frac{1}{2}N$  cząsteczek. Ponieważ  $n = 2$ , przeto

$$8. \quad \frac{Q}{Q} = 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}},$$

a ztąd widzimy (skoro  $N$ , jak wiemy, jest nadzwyczaj wielka, por. art. 154.), jak niezmiernie prawdopodobieństwo  $Q$  stanu ostatecznego przewyższa prawdopodobieństwo  $Q$  stanu początkowego.

### 152. Ruch układów cząsteczkowych.

Wiemy, że prawo Maxwella w gazie jednorodnym zapewnia wartość, nie zmieniającą się z czasem, zarówno liczbie cząsteczek wszelkiej  $v$ -kategorji, jak posiadanej przez nie energii cynetycznej. Poznaliśmy następnie warunek, przy którym ta własność prawa Maxwella rozciąga się do mieszaniny gazów; tu zaś zobaczymy, jak rozciąga się ona do gazu niedoskonałego. Przez tę nazwę rozumiemy, jak w art. 144. i następnych, gaz, składający się ze swobodnych cząsteczek i z wielocząsteczkowych układów, które istnieją tylko czasowo i są tém rzadsze, im znaczniejszą jest liczba tworzących je cząsteczek. [Nie uwzględnimy tutaj tworzenia się agregatów, czyli układów cząsteczkowych trwałych; odsyłamy czytelnika w tym względzie do *Wied. Ann.*, XXXVIII, 288.] Zachowujemy literom  $R$ ,  $\alpha$ ,  $w$  ich zwykłe znaczenie. Przez  $v_1$  i  $v_2$  oznaczamy prędkości dwóch spotykających się cząsteczek, przez  $\epsilon$  — kąt, zawarty pomiędzy kierunkami tych prędkości. W jednostce objętości odbywa się, w ciągu czasu  $\delta t$ ,

$$1. \quad \frac{8 n^2 R^2}{\alpha^6} \delta t w v_1^2 v_2^2 e^{-v_1^2/\alpha^2} e^{-v_2^2/\alpha^2} \sin \epsilon dv_1 dv_2 d\epsilon$$

$v_1 v_2 \varepsilon$ -spotkań pomiędzy swobodnemi cząsteczkami, których jest  $n$ . Podczas trwania podobnego spotkania istnieje układ dwucząsteczkowy, którego środek bezwładności porusza się z prędkością  $V$ , ząłżmy. Możemy przejść do zmiennych  $V$  i  $w$  za pomocą związków

$$2. \quad v_1^2 + v_2^2 = \frac{1}{2}w^2 + 2V^2 \quad ; \quad v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \varepsilon = w^2,$$

tak iż otrzymujemy

$$3. \quad \frac{16 n^2 R^2}{\alpha^6} \delta t v_1 w^2 V e^{-w^2/2\alpha^2} e^{-2V^2/\alpha^2} dv_1 dw dV,$$

jako liczbę  $v_1 w V$ -spotkań, które się w czasie  $\delta t$  odbywają. Całkujemy teraz względem  $v_1$ ; należy przytém pamiętać, że

$$4. \quad \frac{1}{4}w^2 + V^2 + wV \quad \text{oraz} \quad \frac{1}{4}w^2 + V^2 - wV$$

stanowią, według równań 2., granice, pomiędzy którymi  $v_1^2$  zmieniać się może. Zatem

$$5. \quad \frac{16 n^2 R^2}{\alpha^6} \delta t w^3 V^2 e^{-w^2/2\alpha^2} e^{-2V^2/\alpha^2} dw dV$$

jest liczbą  $wV$ -spotkań, które wydarzyły się w czasie  $\delta t$ ; tu już  $w$  jest niezależna od  $V$ . Ztąd wynika, że

$$6. \quad A V^2 e^{-2V^2/\alpha^2} dV$$

jest procentem  $V$ -spotkań w ogólnej liczbie spotkań, które wydarzyły się w czasie  $\delta t$ ; stałą  $A$  wyznaczamy z warunku, iż wyraz 6., całkowany od zera do nieskończoności, daje jedność, tak iż

$$7. \quad A = 8V^2/\alpha^3 V \pi.$$

Lecz ponieważ czas trwania spotkania, lub czas istnienia układu, nie zależy od wartości  $V$ , przeto 6. jest również procentem  $V$ -układów w ogólnej liczbie układów dwucząsteczkowych, które istnieją w danym gazie w chwili dowolnej. A zatem prędkości  $V$  ruchu postępowego są rozdzielone na rozmaite układy według prawa Maxwella, przyczém nowym modułem jest  $\alpha/2$ , gdy  $\alpha$  jest modułem swobodnych cząsteczek. Istotnie, kładąc  $\beta = \alpha/2$ , doprowadzamy 6. do kształtu

$$8. \quad \frac{4}{\beta^3 V \pi} V^2 e^{-V^2/\beta^2} dV.$$

Prędkości, z jakimi poruszają się środki bezwładności układów

wyższego rzędu, ulegają podobnież prawu Maxwella. Możemy to udowodnić w sposób następujący. Przypuśćmy, że spotykają się dwie cząsteczki, lub ogólniej dwa układy, których masy wynoszą  $m_1$  i  $m_2$  i których prędkości są rozdzielone według prawa Maxwella, tak mianowicie, iż moduły odpowiednie,  $\alpha$  i  $\beta$ , czynią zadosyć warunkowi  $m_1 \alpha^2 = m_2 \beta^2$ . Wykonujemy wówczas rachunek, zupełnie do powyższego podobny; jedynie zamiast pierwszego z pomiędzy równań 2. będziemy mieli

$$9. \quad \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{w^2}{2} + (m_1 + m_2) \frac{V^2}{2} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2,$$

granice zaś 4. wyniosą obecnie

$$10. \quad V^2 + \left( \frac{m_1 w}{m_1 + m_2} \right)^2 = \frac{2m_1 w V}{m_1 + m_2}.$$

Przekonamy się łatwo, że prędkości  $V$  układów  $(m_1 + m_2)$  ulegają prawu Maxwella, przyczém nowym modulem jest wielkość  $\gamma$ , określona przez

$$11. \quad m_1 \alpha^2 = m_2 \beta^2 = (m_1 + m_2) \gamma^2.$$

Ponieważ  $n$ -krotne układy powstają, gdy swobodne cząsteczki spotykają się z  $(n-1)$ -krotnymi układami, lub podwójnie z  $(n-2)$ -krotnymi i t. d., wogóle, gdy  $k$ -krotne spotykają się z  $l$ -krotnymi, gdzie  $k+l=n$ , przeto możemy stosować ostatnie twierdzenie do coraz bardziej złożonych układów i rozciągać tym sposobem coraz dalej wniosek o stosowaniu się ich prędkości do prawa Maxwella, który uzasadniliśmy już dla dwucząsteczkowych.

Z twierdzeń tych wynika nowy, godny uwagi, rezultat. Przeciętna energia cynetyczna cząsteczek swobodnych wynosi  $\frac{3}{4} m \alpha^2$ . Przeciętna energia cynetyczna ruchu postępowego dla układów dwucząsteczkowych wyniesie, według prawa 8.,

$$12. \quad \frac{1}{2} 2m (\overline{V^2})_2 = \frac{1}{2} 2m \cdot \frac{3}{2} \beta^2 = \frac{3}{4} m \alpha^2,$$

i podobnież przeciętna energia cynetyczna ruchu postępowego dla dowolnych,  $n$ -krotnych np. układów wyniesie

$$13. \quad \frac{1}{2} n m (\overline{V^2})_n = \frac{1}{2} n m \cdot \frac{3}{2} v^2 = \frac{1}{2} l m \cdot \frac{3}{2} \lambda^2 = \frac{1}{2} k m \cdot \frac{3}{2} \kappa^2 = \dots = \frac{3}{4} m \alpha^2,$$

stosownie do równania 11., jeśli  $v$ ,  $\lambda$ ,  $\kappa$  oznaczają moduły dla  $n$ -,  $l$ -,  $k$ -krotnych układów. Energia cynetyczna przeciętna

ruchu postępowego wszelkich, dowolnie zawiłych układów jest równa téjże energii swobodnych cząsteczek. Ztąd wynika, że  $E_e = E$  w oznaczeniach art. 145. Ztąd wynika jeszcze, że energia  $\frac{3}{2} m \alpha^2$  swobodnych cząsteczek jest cynetyczną miarą temperatury w gazie niedoskonałym.

### 153. Droga swobodna.

Możemy teraz doprowadzić do końca rachunek artykułu 144. Zachowajmy w całości oznaczenia ówczesne. Funkcją  $F$  znajdujemy na zasadzie wzoru 6. w art. 150. Przypuśćmy mianowicie, że wszystkie obecne cząsteczki należą do jednego rodzaju (tak iż  $\beta$  zastąpimy przez  $\alpha$  i t. d.) i że cząsteczka № 1 jest  $v$ -cząsteczką. Całkując wzór 6. względem  $\gamma$  pomiędzy 0 a  $\pi$ , przekonywamy się, że

$$1. \quad \frac{n}{\alpha \sqrt{\pi}} \frac{w}{v} (e^{-(v-w)^2/\alpha^2} - e^{-(v+w)^2/\alpha^2}) dw$$

jest liczbą cząsteczek, względem których każda  $v$ -cząsteczka ma prędkość względną, zawartą pomiędzy  $w$  a  $w + dw$ . Taką zatem postać ma funkcja  $F$ . Oznaczmy tu, dla skrócenia, wyraz w nawiasie przez  $\Omega$ . Według art. 144., każda  $v$ -cząsteczka odbywa w czasie  $\delta t$  przeciętnie  $B \delta t$  spotkań z innymi cząsteczkami, gdzie

$$2. \quad B = \frac{V \pi \cdot n R^2}{\alpha v} \int_0^{\infty} w^2 \Omega dw$$

jest liczbą jej spotkań w jednostce czasu. Łatwo widzimy, że  $B$  nie daje się wyrazić przez funkcje zwykłe. Obierając np.  $v-w$  i  $v+w$  za nowe zmienne, możemy przedstawić  $B$  pod postacią następującą

$$3. \quad B = V \pi \cdot n R^2 \left\{ \alpha e^{-v^2/\alpha^2} + \frac{\alpha^2 + 2v^2}{v} \int_0^{v/\alpha} e^{-x^2} dx \right\};$$

całka, wchodząca do tego równania jest dobrze znana i istnieją tablice jej wartości. Dla całego gazu utworzona przeciętna wartość  $B$  jest równa wielkości  $C$  z art. 144.:

$$4. \quad C = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} B v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv = 2V(2\pi) \cdot n R^2 \alpha;$$

tu możemy wykonać całkowanie ściśle, jeśli zmienimy porządek i odbędziemy je najpierw względem  $v$ . Okres czasu, upływający przeciętnie pomiędzy kolejnymi spotkaniami każdej  $v$ -cząsteczki, wynosi  $1/B$ . Przeciętna zatem wartość tego okresu, którą oznaczyliśmy przez  $\mathfrak{D}$  w art. 144., wynosi

$$5. \quad \mathfrak{D} = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{v^2}{B} e^{-v^2/\alpha^2} dv.$$

Jeśli podstawimy wartość 3. funkcji  $B$  i obierzemy zmienną  $v/\alpha$ , lub  $x$ , za nową zmienną, otrzymamy

$$6. \quad \mathfrak{D} = \frac{1}{\pi n R^2 \alpha} \int_0^{\infty} \frac{4 x^3 e^{-x^2} dx}{x e^{-x^2} + (2x^2 + 1) \int_0^x e^{-x^2} dx}.$$

Całka określona jest prostym współczynnikiem liczbowym, którego wartość wyliczył Tait na 0,6505. Pisząc jeszcze zamiast  $0,6505/\pi$  nowy współczynnik liczbowy, otrzymujemy ostatecznie

$$7. \quad \mathfrak{D} = \frac{0,2071}{n R^2 \alpha},$$

gdy tymczasem, według równania 4.,

$$8. \quad \frac{1}{C} = \frac{0,1995}{n R^2 \alpha}.$$

Porównanie tych wzorów potwierdza twierdzenia nasze o  $\mathfrak{D}$  i  $1/C$ , podane w art. 144.

Przypuśćmy teraz, że czas trwania spotkania jest znikająco drobny wobec odstępu czasu, upływającego pomiędzy kolejnymi spotkaniami i nazwijmy (za *Claudem*) drogę, przebieganą przez  $v$  cząsteczkę pomiędzy dwoma kolejnymi spotkaniami, *swobodną drogą* cząsteczki. Będziemy ją oznaczali przez  $l$ . Ponieważ  $v \delta t$  jest sumą długości wszystkich swobodnych dróg, odbytych przez  $v$ -cząsteczkę w ciągu czasu  $\delta t$ , zaś  $B \delta t$  jest liczbą tych dróg, przeto

$$9. \quad l = v/B.$$

Przy tworzeniu przeciętnej wartości  $l$  należy starannie odróżniać przeciętną historyczną od statystycznej (art. 131.). Ażeby to jasno wyrazić, uważajmy  $l$  za cechę charakterystyczną pewnej kategorii.

Ponieważ w czasie  $\delta t$  rozpoczynanych dróg swobodnych  $l$  jest  $nB \delta t f(v) dv$ , przeto tyleż „tworzy się“ w tym czasie  $l$ -cząsteczek. „Czasem istnienia“ tych cząsteczek jest  $1/B$ ; zatem „istnieje ich „współcześnie“  $nf(v) dv$ , co zresztą jest samo przez się oczywiste. A zatem przeciętna historyczna swobodnej drogi wyniesie

$$10. \quad L = \frac{\int B l f(v) dv}{\int B f(v) dv} = \frac{\bar{v}}{C} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi n R^2},$$

gdzie podstawiliśmy wartość  $\bar{v}$  z art. 148. Przeciętna statystyczna wyniesie

$$11. \quad L' = \int l f(v) dv = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{v^3}{B} e^{-v^2/\alpha^2} dv = \frac{0,6775}{\pi n R^2}.$$

W przeciętnej  $L$  uwzględniamy wszystkie drogi swobodne, odbyte przez cząsteczki w ciągu jednostki czasu; w przeciętnej  $L'$  uwzględniamy jedną tylko drogę dla każdej cząsteczki. [Ztąd jest rzeczą widoczną, że, mówiąc o „przeciętnej drodze swobodnej“ bez wskazania, o jakiej przeciętnej jest mowa, wyrażamy się niezupełnie ściśle. Wynika ztąd jeszcze, że zapytanie: „czy  $L$ , czy też  $L'$  jest „właściwszą miarą przeciętnej drogi?“ (o co toczono rozprawy) — jest źle postawionem zapytaniem.]

Przypuśćmy, że cząsteczka, mająca prędkość  $v$ , porusza się pośród gromady cząsteczek *nieruchomych*, ułożonych zresztą równie gęsto i jednostajnie w przestrzeni, jak cząsteczki zwykłych gazów. Liczba  $C_0$  odbywanych przez nią w jednostce czasu spotkań wynosi oczywiście

$$12. \quad C_0 = \pi n R^2 v,$$

ponieważ  $v$  jest jęj prędkością względną względem cząsteczek *nieruchomych*. Też samą zresztą wartość 12. znajdujemy, wyliczając z równ. 3., czém staje się  $B$  przy  $\alpha = 0$ . Ażeby porównać liczbę  $C_0$  z powyższą liczbą  $C$ , wprowadźmy do równ. 4. wartość  $\bar{v}$  z art. 148.:

$$13. \quad C = \pi \sqrt{2} \cdot n R^2 \bar{v}.$$

A zatem cząsteczka, poruszająca się pośród gromady cząsteczek *nieruchomych* z przeciętną w gazie prędkością, odbywa spotkań mniej w stosunku  $1 : \sqrt{2}$ , niż odbywa ich przeciętnie każda czą-



steczka w gazie, gdzie wszystkie cząsteczki się poruszają. [Znaczenie czynnika  $\sqrt{2}$  wyjaśni następująca uwaga. Przypuśćmy, że gaz jest mieszaniną cząsteczek  $A$  i  $B$ , dla których moduły wynoszą  $\alpha$  i  $\beta$ . Niechaj  $v$ -cząsteczka, którą uważaliśmy na początku artykułu, będzie cząsteczką  $A$ . Pozostawiając  $\beta$  we wzorze 1., znajdujemy, iż cząsteczka  $A$  odbywa przeciętnie z cząsteczkami  $B$  spotkań

$$14. \quad C_{12} = 2\sqrt{2}\pi n_2 R^2 V(\alpha^2 + \beta^2)$$

w jednostce czasu. Kładąc  $\beta = \alpha$ ,  $n_2 = n$ , powracamy do 4. Zatem obecność  $\sqrt{2}$  wynika stąd, iż częstość spotkań zależy od prędkości względnej spotykających się cząsteczek.] Swobodna droga naszej cząsteczki pośród cząsteczek nieruchomych wyniosłaby oczywiście

$$15. \quad L_0 = \frac{v}{C_0} = \frac{1}{\pi n R^2},$$

niezależnie od wartości  $v$ ; zatem stosunek  $L$  do  $L_0$  jest takiż sam, jak  $C_0$  do  $C$ . Pojęcie drogi swobodnej  $L_0$  i wzór 15. są nam już znane z art. 46. Możemy przypuszczać, że przypadają one cząsteczkom gazu, przenikającego do ciała stałego.

#### 154. Współczynnik tarcia wewnętrznego.

Pragnąc nie przerywać ciągłości rozumowania w art. 141., przyjmowaliśmy w nim wszędzie hipotezę Maxwella o wzajemnym działaniu cząsteczek. Obecnie wszelako, gdy poznaliśmy prawa, które rządzą częstością wydarzenia się spotkań, powróćmy pokrótce do ówczesnego rachunku i starajmy się zrozumieć, z kąd wynika wniosek o niezależności współczynnika tarcia wewnętrznego od gęstości. Wystawmy sobie przypadek, uważany w art. 137., 140. i 141. Przypuśćmy, iż ruch molarny jest tak powolny, iż do gazu, który nim jest ożywiony, stosują się jeszcze, w pierwszym przybliżeniu, prawa i zależności, dotyczące gazu w spoczynku. Utwórzmy, zupełnie jak w art. 140., wyraz  $\delta\bar{Q}/\delta t$  dla  $Q = x_1^2$  i odrzućmy wyrazy, które w równaniu 7. tamże dałyby zero. Widzimy, że  $\delta\bar{Q}/\delta t$  będzie równa sumie wyrazów

$$1. \quad \{[(\eta_2 - \eta_1)^2 + (\zeta_2 - \zeta_1)^2] \cos^2 \varphi - (\xi_2 - \xi_1)^2\} \cdot \frac{1}{4} \sin^2 2\vartheta,$$

utworzonych dla spotykających się cząsteczek; lub jeszcze iloczy-

nowi liczby spotkań  $C$  przez przeciętną wartość wyrazu 1. w spotkaniach. Rozwijając ten wyraz, zanedbujemy, stosownie do umowy, wyrazy  $\eta_2\eta_1$ ,  $\zeta_2\zeta_1$ ,  $\xi_2\xi_1$ , za przeciętną wartość  $\cos^2\varphi$  przyjmujemy  $\frac{1}{2}$ , wreszcie przypuszczamy, że wartość np.  $\overline{\eta^2}$  w spotkaniach jest proporcjonalna do zwykłej przeciętnej  $\overline{\eta^2}$ . Wartości współczynnika proporcjonalności nie możemy obliczyć bez specjalnej hipotezy o wzajemnym działaniu cząsteczek: lecz widzimy, że nie może on zależeć od objętości, w której znajduje się dana liczba cząsteczek, więc od gęstości gazu. Tym sposobem otrzymujemy

$$2. \quad \frac{\delta}{\delta t}(\overline{\xi^2}) = knR^2\alpha(\overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2} - 2\overline{\xi^2}),$$

gdzie  $k$  oznacza współczynnik, niezależny od gęstości, lecz zresztą nieznaną. Rachując dalej podobnie jak w art. 141. i posługując się równaniem cynematycznym 15. z art. 137., otrzymamy równanie 27. w art. 141., określające analitycznie zjawisko tarcia wewnętrznego w przypadku ogólnym. Zupełnie podobnie obliczymy indukcyjną wyrazu  $\overline{\xi\eta}$  i na zasadzie równania 23. w art. 137. znajdziemy 28. w art. 141. Współczynnik tarcia wewnętrznego wyniesie teraz

$$3. \quad \mu = \frac{p}{3knR^2\alpha} = \frac{m}{3kR^2\alpha} \cdot \frac{p}{\rho},$$

z kąd wynika, że  $\mu$  nie zależy od gęstości gazu w stopniu przybliżenia, w jakim prawo Boyle'a jest spełnione. Wprowadzając wartość  $\frac{1}{2}\rho\alpha^2$  za  $p$ , uwzględniając wzór 10. artykułu poprzedzającego i oznaczając przez  $h$  nowy współczynnik, zależny od  $k$ , mamy z ostatniego równania

$$4. \quad \mu = h\alpha\rho L.$$

Zależność tę odkrył Maxwell, znajdując  $2/3\sqrt{\pi}$  jako wartość  $h$  w hipotezie kul elastycznych. O. E. Meyer (*Die kin. Theorie*, § 146 i nast.) powtórzył rachunek Maxwella, rozwijając go szczegółowo i doskonaląc go znacznie; a rezultatem tej teorii tarcia wewnętrznego jest wartość  $0,636/\sqrt{\pi}$  dla  $h$ , tak iż  $\mu$  wynosi  $0,318\sqrt{v\rho}L$ . [Metoda, użyta przez Maxwella i Meyera, stosuje się do szczególnego przypadku, który uważaliśmy w końcu art. 141., dla którego ma miejsce np. równanie ówczesne 33. Oblicza się konwekcyą, przez prostopadły do  $Oz$  element płaski  $dx dy$ , ilości ruchu w kierunku  $x$ ; nadwyżka ilości ruchu, przenoszonej z góry

na dół, po nad ilość przeciwną (nadwyżka, wynikająca z ruchu molarnego), sprawia powstawanie ciśnienia stycznego warstwy górnej na dolną. Ażeby obliczyć obie ilości ruchu, przyjmuje się dwie hipotezy: 1) że prawo rozdziału prędkości cząsteczkowych w każdej  $z$ -warstwie jest takie, jak gdyby całkowita masa gazowa poruszała się z prędkością, odpowiadającą wysokości  $z$  po nad  $Oxy$ ; 2) że każda, przez  $dx dy$  przebiegająca cząsteczka przenosi ze sobą ilość ruchu, odpowiadającą tej warstwie, w której cząsteczka po raz ostatni odbyła spotkanie. Hypotezy te czynią z góry cały rachunek przybliżonym. Pomimo wielu wysiłków, nie posiadamy dziś jeszcze cynetycznej teorii tarcia wewnętrznego, wolnej od specjalnych hipotez, której stopień przybliżenia możnaby dokładnie ocenić.]

Posługując się przytoczonymi wartościami  $h$ , możemy obliczyć długość przeciętnej drogi swobodnej  $L$  z wartości współczynnika  $\mu$ . Dla powietrza przy  $0^{\circ} C.$  i ciśnieniu atmosferycznym mamy

$$5. \quad \mu = 0,00017 \text{ gm./cm.sek.} \quad ; \quad \bar{v} = 4,47 \cdot 10^4 \text{ cm./sek.}$$

$$6. \quad \rho = 0,00129348 \text{ gm./cm}^3. \text{ (art. 90.), a ztąd}$$

$$7. \quad L = 0,0000092 \text{ cm.} ; C = 4,83 \cdot 10^9 \text{ sek}^{-1} ; \vartheta = 2,15 \cdot 10^{-10} \text{ sek.}$$

Jeśli poprawkę  $b$  we wzorach Bernoulli'ego lub van der Waals'a uznamy za poczwórną objętość kul o promieniu  $\frac{1}{2}R$ , według art. 145., możemy wyprowadzić, z równania 10. w artykule poprzednim, związek

$$8. \quad N = \frac{V/2}{9\pi b^2 L^3},$$

gdzie  $N$  i  $b$  są wzięte dla jednostki objętości. Ztąd wyliczamy, że centymetr sześcienny wodoru zawiera, przy  $0^{\circ} C.$  i ciśnieniu atmosferycznym, około  $21 \cdot 10^{18}$  cząsteczek. Taż sama liczba stosuje się, według prawa Avogadra, do wszystkich gazów.

Ponieważ  $p/\rho$  jest proporcjonalna do  $\alpha^2$ , zaś  $\alpha^2$ —do temperatury bezwzględnej  $t$ , przeto wynika z równania 3., że współczynnik tarcia wewnętrznego powinien zmieniać się proporcjonalnie do  $\sqrt{t}$  w hipotezie kul elastycznych, i w każdej wogóle hipotezie, według której  $k$  i  $R$  nie zależą od temperatury. Lecz wiemy z art. 141., że doświadczenie nie potwierdza tego prawa zależności  $\mu$  od temperatury.

Zjawiska dyfuzji i przewodnictwa cieplnego w gazach są z wielu względów podobne do zjawiska tarcia wewnętrznego; równie ważną

rolę gra w nich nadzwyczajna krótkość, w zwykłych gazach, swobodnej drogi cząsteczek i nadzwyczajna mnogość spotkań, które się im przytrafiają bez przerwy.

### 155. Gazy wieloatomowe.

Uważaliśmy dotychczas cząsteczki za punkty materialne i nie wspominaliśmy o faktach, w których pogląd ten okazałby się zgola niewystarczającym; lecz już ze zjawisk chemicznych wnosimy, że jest on błędny. Jeśli obliczymy energią cieplną gazu, otrzymamy ten sam wniosek z wartości ciepłików właściwych. Clausius wykonał w tym przedmiocie następujący rachunek. Przypuścimy, że gaz jest doskonały i ma ciepłiki właściwe, niezależne od temperatury. Wówczas, jak wiemy z Termodynamiki materii,  $dU = c_v dt$  (art. 89.), gdzie  $U$  jest całkowitą energią wewnętrzną jednostki masy. Energia zaś cynetyczna ruchu postępowego cząsteczek w tejże jednostce, którą oznaczymy przez  $K$ , wynosi  $\frac{3}{2}pv$  (gdzie  $v$  jest objętością jednostki), lub  $\frac{3}{2}(c_p - c_v)t$ . A zatem

$$1. \quad dK : dU = \frac{3}{2}(k-1),$$

gdzie  $k = c_p/c_v$ . [Nie mamy, ściśle mówiąc, prawa przechodzenia do samych wartości  $U$ , lub do  $K : U$ , albowiem nie znamy zupełnie stałej dodatkowej w energii  $U$ . Gazy istotne muszą zawierać olbrzymie zasoby energii potencjalnej międzycząsteczkowej, która jednakowoż w gazach, blizkich do doskonałości, jest prawie zupełnie stała.] Jeśli cząsteczki są punktami materialnymi, niema wówczas w gazie innej (zmienną z temperaturą) energii, prócz  $K$ ; zatem  $dK = dU$ , więc  $k = 1,67$ . Tymczasem dla powietrza  $k = 1,405$  (art. 90.); dla tlenu, wodoru i innych gazów dwuatomowych stosunek  $k$  ma wartości, bardzo mało różne od 1,405 a dla innych gazów jest mniejszy i zdąża powoli ku granicy 1 w miarę tego, jak skład cząsteczki staje się coraz bardziej zawilny. Zatem dla wszystkich tych gazów  $dK < dU$ ; energia, pochłaniana pod formą ciepła, idzie nie tylko na wzmaganie energii ruchu postępowego, lecz na inną jeszcze pracę: oczywiście na pracę, wykonywaną wewnątrz cząsteczek. Wiemy wszelako, że cząsteczka pary rtęciowej jest jednoatomowa (art. 108.); wartość zatem stosunku  $k$  w tym przypadku jest nadzwyczaj interesująca. Kundt i Warburg (*Pogg. Ann.*,

1875) oznaczyli ją i znaleźli dokładnie 1,67. Rezultat ten godny jest szczególnej uwagi, jako potwierdzenie wzoru 1., jako dowód, że energia ruchu obrotowego atomu rtęci jest nieznaczna, że wewnątrz atomu rtęci żadne ruchy nie zachodzą, które wytwarzałyby wymierzalne ilości energii.

To, co powiedzieliśmy o gazach wieloatomowych, wystarcza do zrozumienia, jak rozległe obszary otwierają się tutaj Teorii Cynetycznej. Pierwsze zagadnienie, które się nasuwa, na tém polega, czy (lub o ile) stosują się do gazów, których cząsteczki są wieloatomowe, prawa i zależności, które rozwinęliśmy dla gazów, złożonych z punktów materialnych. Prawo *Maxwella* stosuje się, bardzo prawdopodobnie, zupełnie dokładnie do ruchu postępowego cząsteczek wieloatomowych: twierdzenie to wynika z badań *Boltzmana* (*Wien. Sitzb.*, LXIII). [Wszelako *Boltzmann* rozważał tylko cząsteczki, których skład nie ulega zmianie. Wskutek zjawiska dysocjacji np. prawo *Maxwella* traci moc swoją.] Ztąd i prawo *Avogadra*, prawa *Boyle'a*, *Charlesa*, *Daltona*, prawa ciśnienia, wpływu do próżni i t. d. stosują się do gazów wieloatomowych. Wiemy już o tém poniekąd empirycznie, skoro wyniki rozumowań w rozdziale niniejszym sprawdzaliśmy zazwyczaj, biorąc pod uwagę zachowywanie się gazów istotnych wieloatomowych. [Na mocy twierdzeń artykułu 145. możemy objaśnić, dla czego ruch atomów wewnątrz cząsteczek nie wywiera wpływu na ciśnienie gazu. Ruch ten musi być umiejscowiony, a zatem energia jego cynetyczna musi być równa odpowiedniemu silnikowi; dla tego „wraży atomowe“ znikną z równania, wyznaczającego ciśnienie. Co do zjawiska tarcia wewnętrznego, musimy zrobić tu następującą uwagę. Wiemy, że prawa tego zjawiska zależą od sposobu, w jaki spotykające się ze sobą cząsteczki zmieniają wartości i kierunki swych prędkości. Ponieważ, przy analizie spotkań i obliczaniu ich skutków, uważaliśmy cząsteczki za proste punkty materialne, przeto nie mamy, ściśle mówiąc, prawa do porównywania wyników naszej teorii z zachowywaniem się gazów wieloatomowych, jak wodór, powietrze i bezwodnik węglany. Widzimy obecnie, jak niezmiernie jeszcze odległym jest zupełne rozwiązanie zadania o tarcu wewnętrznym.]

Lecz, prócz uogólnienia wyników prostszej teorii, inne jeszcze, nowe zupełnie, pojawiają się tutaj zadania. Zbadanie praw, według

których poruszają się atomy wewnątrz cząsteczek; według których cząsteczki tworzą się i rozpadają; praw, według których energia atomowa, cynetyczna i potencjalna, z mienia się ze zmianą parametrów, przepływa z jednych cząsteczek do innych, równoważy się z energią ruchu postępowego i jest ostatecznie rozdzielona, w stanie równowagi, na pojedyncze cząsteczki, — są to zagadnienia, które muszą być rozwiązane w celu zbudowania teorii cynetycznej zjawisk dysocjacji i wogóle zjawisk chemicznych, teorii ciepłików właściwych, teorii przewodnictwa cieplnego, dla wytłomaczenia wielu innych faktów. Trudność zasadnicza w tych zagadnieniach na tym polega, że nie znamy prawa wzajemnego działania atomów. Lecz atomy w cząsteczkach i cząsteczki w spotkaniach według tych samych praw niewątpliwie działają na siebie; jest to przeto trudność też sama, o jaką uderzamy ostatecznie w dotychczasowej teorii cynetycznej. Gdy spostrzegamy, jak doniosłą rolę odegrałaby zatem w nauce szczęśliwa hipoteza o prawie wzajemnego działania cząsteczek i atomów, zapytujemy mimowoli: czy posiadziemy kiedykolwiek taką hipotezę? czy zdołamy streścić wszystko, co wiemy o własnościach materji, w jedném, zasadniczém przypuszczeniu? Być może, iż zanim pierwsze trudności zwalczymy, które od celu tego nas dzielą, wiecznie młoda, wiecznie zmienna myśl ludzka już pod nową, odmienną postacią stawiać sobie będzie zagadkę materji.

**GABINET MATEMATYCZNY**  
**Towarzystwa Naukowego Warszawskiego**

## WYKAZ RZECZY.

(Liczby oznaczają artykuły.)

APHELIUM, 42.  
Agregaty, 146.  
Amplituda, 23.  
Apogeum, 42.  
Atmosfera, 63.  
Atomy, 108, 155.

BEZWŁADNOŚĆ, 15.  
Bodziec, 85.

CHŁODNICA, 71.  
Ciało alfa, 16.  
    centrobaryczne, 26.  
    czynne, 65.  
    endotermiczne, 65.  
    exotermiczne, 65.  
    płynne, 87.  
    stałe, 87.  
    sztywne, 20.  
Ciężenie, 33.  
Ciecze, 87.  
    przegrzane, 101.  
Ciepik, 61.  
    właściwy, 60.  
    właśc. gazu doskonałego, 89.  
    właśc. pary nasyconej, 115.  
Ciepło, 58.  
    przeistaczane, 76, 79.  
    utajone parowania, 60, 112.  
    utajone topienia się, 60, 113.  
Ciężkość, 25.  
Ciśnienie, 63.  
    krytyczne, 100.  
    nasyceń, 98, 103, 112, 113.

Ciśnienie normalne, 135.  
    równowagi, 114.  
    styczne, 135.  
    w gazie, 135, 145.  
    wewnętrzne, 146.  
    zasadnicze, 116.  
Cynematyka, 2.  
Cynetyka, 11.  
Czas, 1.  
    istnienia cząsteczek kategorii,  
    [130.  
    obiegu, 35, 36.  
    uwalniania, 141.  
Cząsteczki, 108.  
    obojętne, 138.  
Cząstki grawitacyjne, 46.

DIAGRAMAT Andrewsa, 99.  
    termodynamiczny, 64.  
Doświadczenie Cavendisha, 29.  
    Joulea, 62, 92.  
    Sir W. Thomsona, 92, 93.  
Dowody prawa Maxwella, 148.  
    I-jej zasady termod., 69.  
Droga swobodna, 46, 153.  
Dyfuzya, 110.  
Dyna, 10.  
Dynamika, 11.  
Dysocjacja, 109, 121, 123, 124.  
Działanie z odległości, 45.  
Dziedzina CP, 99.

EKLIPTYKA, 31.  
Elementy orbity, 37.

Elementy specyf. i charakt., 104.  
Energia, 50.

atomowa, 155.  
całkowita, 50.  
cynetyczna, 50, 57.  
dynamiczna, 57.  
mechaniczna swobodna, 83.  
potencjalna, 50, 57.  
potenc. wahadła, planety, 55.  
przydatna, 83.  
rozproszona, 85.  
rzeczywista, 57.  
statyczna, 57.  
swobodna, 79, 83.  
wewnętrzna, 53.  
wewnętrzna gazu, 155.  
wewn. swob. gazu, 120.  
wzajemnego działania, 54.  
względna, 54.  
związana, 79.

Entropia, 75.  
całkowita, 80.  
gazu doskonałego, 89.

Erg, 48.  
Ergal, 57.

FLOGISTON, 61.  
Funkcja perturbacyjna, 38.  
potencjalna, 57.  
sił, 51, 57.  
Funkcje termodynamiczne, 78.

GAZY, 87.  
doskonałe, 88, 89, 146.  
niedoskonałe, 91, 146.  
wieloatomowe, 155.

Gęstość, 26.  
pary, 123.  
ziemi przec., 28, 29.

Gram, 7.  
Gramocentymetr, 48.  
Gramstopień, 60.  
Gwiazdy podwójne, 39.

HYPOTEZA atomistyczna, 108, 125.  
Crawforda, 61.  
Helmholtza, 56.  
Le-Sage'a, 46.  
Maxwella, 141.  
Mayera, 62.  
Thomsona J., 101.

IMPONDERABILIA, 61.

Indukcja, 133, 140.  
Istota ciężenia, 45.

Jedność równań charakt., 107.  
Jednostki, 3, 4, 7, 8.

KALORIA, 60.  
Kalorymetria, 60.  
Kategorie cząsteczek, 130.  
Kilogram, 7.  
Kilogramometr, 48.  
Komety, 31.  
Kompensata, 86.  
Konfiguracja, 50.  
Konwekcja, 132.  
Księżyc, 31.  
Kształt ziemi, 27.

LEPKOŚĆ, 141, 154.  
Liczba cząsteczek, 154.  
spotkań, 144, 153.  
Liczby przejścia, 118.  
Linia adiabatyczna, 64.  
apsyd, 42.  
izentropowa, 64.  
izochoryczna, 64.  
izometryczna, 64.  
izopietyczna, 64.  
izotermiczna, 64.  
objętna, 111.  
skraplania, 99.  
termodynamiczna, 64.

MASA, 6, 7.  
ziemi, 29.  
słońca, 31.

Maszyna termodynamiczna, 71.  
Materia, 1.  
Medyan, 148.  
Megadyna, 63.  
Metody Teorii Cynetycznej, 128.  
Metr, 3.  
Miara siły, 57.  
Mimośrodry planetarne, 31.  
Model gazu, 138.  
Moduł prędkości cząst., 148.  
Moment, 19.  
bezładności, 20.  
siły, ilości ruchu, 19.

NAJMNIEJSZOŚĆ iloczynu  $pv$ , 94.  
Największość ciśnienia ( $p$ ), 94, 96,  
[106.



- Nierówności, 38.  
Nitryl, 121.
- OBJĘTOŚĆ graniczna cieczy, pary, 98.  
krytyczna, 100.
- Odchylenie kierunku ciężenia, 44.
- Odkrycie Neptuna, 37.
- Odmiana stałych dowolnych, 37.
- Ogólność prawa Newtona, 39.
- Opór przy ruchu ciał niebieskich, [41. 44.
- Opór przy ruchu wahadła, 23.
- Orbity, 31.
- Oś wahań, 24.
- Ośrodek międzyplanetarny, 41.
- PARAMETRY termodynamiczne, 63.
- Pary nasycone, 98.  
przesycone, 101.
- Perigeum, 42.
- Perihelium, 42.
- Perpetuum mobile, 56.
- Perturbacje, 37.
- Pewnik Clausiusa, 71, 86.  
Sir W. Thomsona, 71.
- Pierwiastek, 108.
- Płyn doskonały, 87, 141.
- Pojemność cieplna, 60.
- Poprawka Poissona, 27.
- Potencjał, 57.
- Potęga mechaniczna, żywa, 57.
- Powierzchnia termodynamiczna, 64.
- Praca, 48.  
przeistaczana, 83.  
wewnętrzna, 92.
- Prawa Kepplera, 31, 32, 35, 36.  
ruchu, 13, 14.  
zasadnicze reakcyj, 108.
- Prawo Avogadra, 108, 150.
- Bernoulliego, 95, 146.  
Boyle'a, 88.  
Charlesa, 88.  
Daltona, 110.  
Dulonga i Petita, 122.  
Maxwella, 148, 149.  
Mayera-Joule'a, 88.  
Newtona, 33.  
niezniszczalności materji, 108.  
Poissona, 89.  
Watta, 115.
- Prędkość, 2.  
rozchodzenia się ciężenia, 44.
- Prędkości cząsteczkowe, 148.
- Procent dysocjacji, 121.
- Promień spotkania, 141.
- Proporcjonalność ciężenia do mas, [43.
- Przepływ cząsteczek, 132.
- Przeźroczność, 1.
- Przyciąganie kuli, warstwy, 26.
- Przyspieszenie ciężkości, 7.
- Punkt materyalny, 17.  
potrójny, 116.  
przejścia, 114.  
topliwości, 113.  
wrzenia, 99.
- RAMIĘ bezwładności, 20.
- Reakcje, 109.  
endo-, exo- metryczne, 111.  
endo-, exo-termiczne, 111.  
pierwszej kategorii, 111, 114, [119.  
w gazach, 120.
- Rodnik, 121.
- Roje meteoryczne, 31.
- Rozchodzenie się dźwięku, 90, 115.
- Rozdział kul, cząsteczek, 126, 127.
- Rozkład „ „ 126, 127.
- Rozpraszanie się energii, 85.
- Równania charakterystyczne, 64, [91, 97.  
krytyczne, 102.  
ruchu, 17.  
ruchu płynu, 136, 141.  
wymiarowe, 4.
- Równanie Bineta, 34.  
charakt. wodoru, 95.  
ciągłości, 134.  
Clapeyrona, 112.  
cynem. zasadn. (T. C.), 133, 134.  
dynam. zasadn. (T. C.), 147.  
Kirchhoffa, 116.  
Rankine'a, 93, 97.  
Sir W. Thomsona, 73.  
Thiesena, 97, 146.  
van der Waals'a, 96, 146.  
zasadn. punktu potrójn., 116.
- Równowaga termodynamiczna, 64.
- Równoważnik Joule'a, 66, 67.
- Ruch, 2.  
apsyd, 42.  
centralny, 34.  
harmoniczny prosty, 23.  
molarny, 130.  
molekularny, 130.  
planety, 35, 36.  
postępowy, 53.  
układów cząst., 152.  
umiejscowiony, 142.
- Ruchliwość termodynamiczna, 84.

SEKUNDA, 3.  
 Sfera działania, 146.  
 Silnik, 142, 145.  
 Siła, 5.  
   normalna, 17.  
   styczna, 17.  
   żywa, 57.  
 Siły centralne, 52.  
   przyrody, 5, 62.  
   wewnętrzne, 18.  
   zewnętrzne, 18.  
 Skala bezwzględna temp., 59, 72, 88.  
   Daltona, 59.  
   Galileusza, 59.  
   gazowa, 59, 88.  
 Spadanie, 21.  
 Spotkanie, 139, 143.  
 Sprawność, 48.  
 Stan krytyczny, 100, 102, 112.  
 Stosunek ciepłków właści., 90, 150.  
 Suma sił napiętych, 57.  
 Symetria ruchu molekul., 130.

Ścisłość gazów, 94.  
 Ścisłość prawa Newtona, 42.  
 Środek bezwładności, 22.  
   ciężkości, 22.  
   wahań, 24.

TARCIE wewnętrzne, 141, 154.  
 Temperatura, 58.  
   charakterystyczna, 104.  
   gazu niedoskonałego, 152.  
   krytyczna, 100.  
   przejścia, 115.  
   specyficzna, 104.  
   termometryczna, 59.  
   termoskopowa, 59.  
   zasadnicza, 116.  
 Teoria cyfetyczna, 125.  
   kaloryczna, 61.  
   reakcyj ogólna, 117—119.  
 Term, 66.  
 Termodynamika czysta, 62.  
   materiai, 63.  
   zjawisk odwracalnych, 77.  
 Termometrya, 59.  
 Trop, 75.  
 Tropia, 81.  
 Trwałość układu słonecznego, 38.  
 Twierdzenie König'a, 53.  
   o silniku, 142, 143.  
   pomocnicze T. C., 131.  
   v. d. Waals'a, 105.  
 Wróblewskiego, 106.

UKŁAD bezwzględny, 9.  
   C. G. S., 9.  
   dwuczasteczkowy, 144, 152.  
   materyalny, 18.  
   słoneczny, 31.  
   zachowawczy, 50.  
 Układy wyższych rzędów, 146, 152.

VELO, 4.

WAGA skręceń, 29.  
 Wahadło, 23, 24.  
 Wartość siły, 6.  
 Watt, 48.  
 Wielkości kierunkowe, 2.  
   skalowe, 2.  
 Wpływ gwiazd na układ słon., 40.  
 Współczynnik lepkości, 141, 154.  
   przyciągania, 29.  
   rozprężalności, 89.  
   rozszerzalności, 89.  
 Wydajność maszyny termod., 71.  
   zjawisk nieodwracalnych, 83.  
 Wymiary, 4, 8.  
 Wysiętek siły, 57.  
 Wzory chemiczne, 108.  
 Wzorzec, 3.

ZAŁOŻENIA T. C., 130.  
 Zasada Carnota, 71.  
   entropii, 80, 81.  
   pół, 34.  
   sił żywych, 56, 57.  
   środka bezwładności, 22.  
   zachowania energii, 34, 51, 56,  
   [66].  
 Zasady Dynamiki, 12.  
 Zdolność do działania, 57.  
 Zero skali bezwzględnej, 93.  
 Zjawisko Carnota, 65.  
   Joule'a, 151.  
   kołowe, 65, 74, 80.  
   najbardziej rozpraszające, 85.  
   nie rozpraszające, 85.  
   obojętne, 70.  
   odwracalne, 70.  
   odwrotne, 70.  
   rozpraszające, 85.  
 Zmiany  $g$ , 27.  
 Związek II i ( $\pi$ ), 106.  
   praw Maxwella i Gibbs'a,  
   [149].  
 Związki termodynamiczne, 78.  
 Źródło maszyny termodynamicznej, 71.



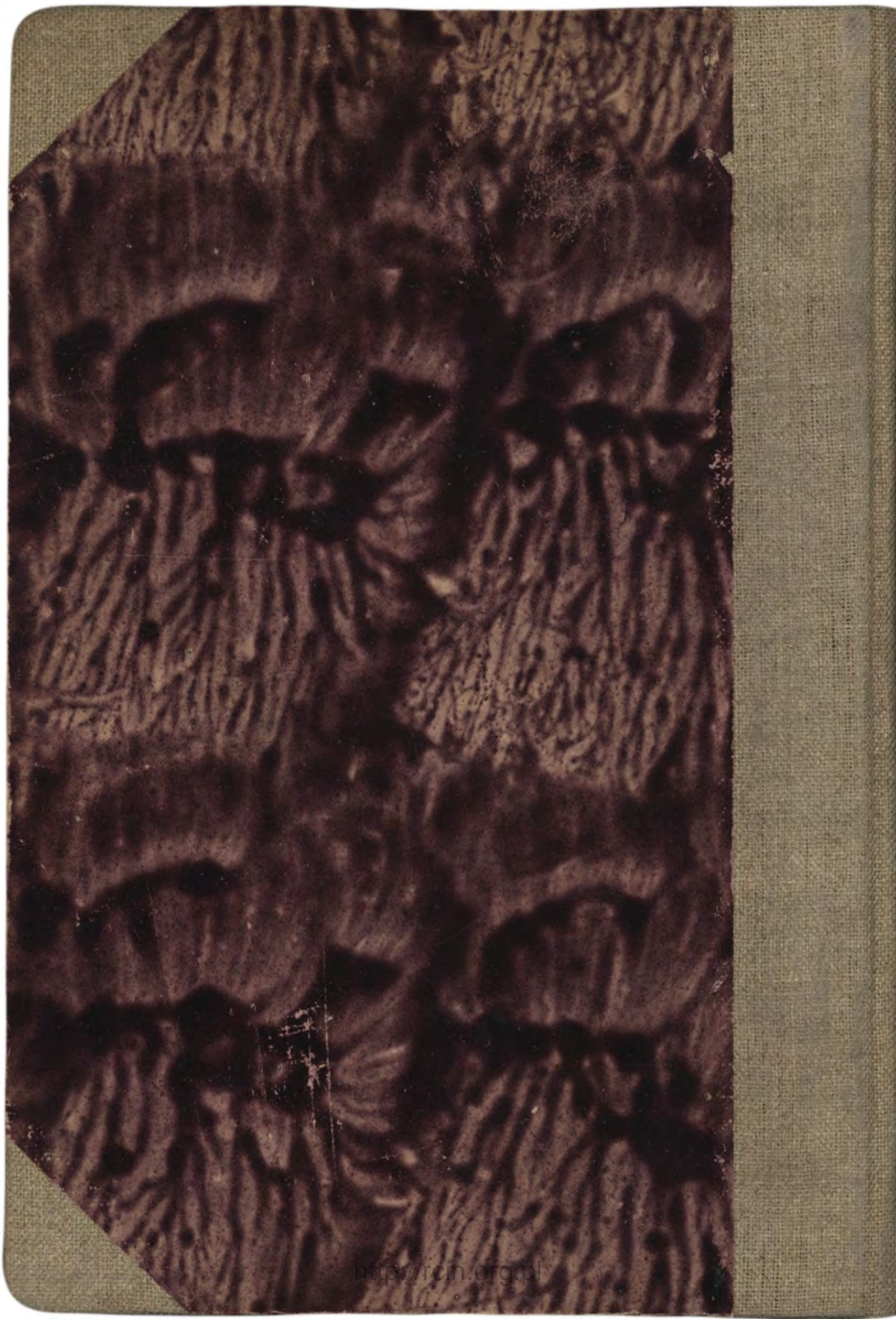














---

NATANSONA

WSTĘP  
DO FIZYKI  
TEORETYCZNEJ

---

T. N. W