ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1973

Seria: Energetyka z. 48 Nr kol. 375

Józef Szpilecki
Instytut Fizyki

WSPOMNIENIE O PRACACH OSTATNIEGO OKRESU DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ PROF.DRA ZYGMUNTA ALEKSANDRA KLEMENSIEWICZA W X-LECIE JEGO ŚMIERCI

1. Wstęp

Spośród różnych dziedzin zainteresowań profesora dra Z.A. Klemensiewicza [1 - 4] pragnę artykuł poświęcić pracom z lat 1949 - 1959, jako mało znanym, poświęconym zasadzie Le Chateliera-Brauna. Na ten okres wypada 8 publikacji Profesora. Jedna publikacja wydana pośmiertnie jest przedrukiem jednej z prac wcześniejszych.

Profesor pozostawił po sobie starannie uporządkowane materiały dotyczące zagadnienia oraz dość bogatą korespondencję, związaną z poszczególnymi publikacjami.

Ponieważ ciekawa jest ewolucja, jaką przechodziły sformułowania tej zasady przez różnych uczonych, dlatego na wstępie podamy rys historyczny, by na tym tle uwzględnić wkład Profesora.

2. Pierwsze prace poświęcone zasadzie Le Chateliera-Brauna

Istnieje w różnych dziedzinach fizyki i chemii fizycznej szereg przypadków, w których dochodzi do głosu zasada przekory.

Po raz pierwszy została ona sformułowana przez Lenza (1833) [5]: "Gdy siła działająca na pierwotny prąd elektryczny indukuje prąd wtórny, kierunek jego jest taki, że jego elektrodynamiczne działanie sprzeciwia się sile działającej".

Na tej zasadzie wzorował w zastosowaniu do termodynamiki zasadę Le Chatelier (1884) [6]. Wcześniejsze ciaśniejsze sformułowanie zasady pochodzi od Van t'Hoffa [7], który wykazał, że wszelka równowaga między dwu różnymi stanami materii (układami) przesuwa się przez obniżenie temperatury w kierunku tego układu, którego wytworzenie wiąże się z wydzielaniem ciepła.

Le Chatelier uogólnia ją również na odwracalne zjawiska chemiczne i elektryczne. Zasada została wprowadzona indukcyjnie i dalsze jej pogłębianie polegało na wyszukiwaniu coraz nowych przykładów, w których ona stosowała się lub nie. Le Chatelier ujął ją następująco: Wszelki układ znajdujący się w równowadze chemicznej stałej, poddany wpływowi przyczyny zewnętrznej, która stara się zmienić temperaturę lub kondensację (ciśnienie koncentracja, liczba molekuł w jednostce objętości) w całym układzie lub

też w pewnych jego częściach wywołuje zmiany wewnętrzne, które gdyby się same wytwarzały, spowodowałyby zmianę temperatury lub kondensacji o przeciwnym znaku w stosunku do wywołanych przez przyczynę zewnętrzną.

Jako uzupełnienie i ilustrację podaje on 8 przykładów:

1) ogrzanie całości układu wywołuje zmiany endotermiczne (topnienie, parowanie, polimeryzacja itd.),

2) ogrzanie częściowe układu wywołuje zmiany, które starają się ochłodzić ogrzaną część układu (ruch ciepła przez przewodzenie, prądy termoelektryczne, dyfuzja itd.),

3) powiększenie kondensacji całości układu, w stałej temperaturze wywołuje zmiany starające się zmniejszyć kondensację układu (topnienie szkła, zestalanie się parafiny),

4) powiększenie kondensacji części układu wywołuje zmiany starające się zmniejszyć kondensację części poddanej zmianie (kondensacja pary wodnej, dyfuzja roztworów różnej koncentracji),

5) zmiany równowagi są progresywne w ogólności we wszystkich układach, których pewne składniki tworzą ze sobą mieszaniny jednorodne,

6) zmiany równowagi są zupełne, gdy mogą wytworzyć się bez zmiany kondensacji poszczególnych części układu, zmieniając jednak kondensację całości układu (kondensacja pary wodnej),

7) zmiany równowagi nie następują, jeśli nie może powstać efekt analogiczny do wywołanego przez przyczynę zewnętrzną (dyssocjacja nie zależy od ciśnienia, gdy przy mieszaniu nie następuje zmiana objętości),

8) wszystkie zmiany stanu równowagi są możliwe, ale nie konieczne, (przegrzanie, przesycenie, nagłe zamrażanie zdysocjowanego CO_2). Układy wymienione ze stanu równowagi chwiejnej przechodzą do równowagi stałej, co wiąże się z wydzieleniem ciepła.

F.Braun [8] rozszerzył zasadę, nadał jej sformułowanie matematyczne, z którego wynika, że rozpatrywane parametry charakteryzujące układ muszą być powiązane zależnością jednoznaczną, podał szereg nowych przykładów w tym także fizykalnych, wprowadził pewne rozważania termodynamiczne.

Rozpatruje on stany równowagi, między którymi jest możliwe ciągłe przejście. Stan równowagi jest charakteryzowany przez zmienne x,y,... t. Rozważania prowadzimy w przypadku dwóch zmiennych x, y przy pozostałych wielkościach stałych. Niech parametr x zmieni się o δx, wtedy po osiągnięciu równowagi zmienne x i y zmieniły się o δx, δy, przy czym

$$\delta x = (\partial x/\partial y)\,\delta y. \tag{1}$$

Wykluczając stan równowagi obojętnej, formułuje Braun zasadę następująco: Przejście do nowego stanu równowagi układu pozostawionego sobie jest zaw-

sze takie, że dowolnie wywołana zmiana jednej zmiennej wywołującej przejście do nowego stanu równowagi, maleje co do bezwzględnej wartości.

.Dla ilustracji Braun podaje następujące przykłady:

1) zachowanie się układu lód-woda w $0^{o}C$ przy zmianach ciśnienia,
2) wpływ ciśnienia na rozpuszczalność ciał stałych w cieczach,
3) wpływ zmian temperatury na koncentrację roztworu soli,
4) termodyfuzja,
5) wpływ zmiany temperatury na zmianę temperatury ogniwa elektrycznego,
6) zjawisko Peltiera i Thomsona,
7) zjawisko piezoelektryczne,
8) zmiana s.e.m. ogniwa ciśnieniem powoduje powstanie prądu ładowania, który wywołuje procesy zmniejszające objęboś,
9) ciśnienie wywarte na płyty kondensatora wykonane z różnych metali (bez zmiany pojemności) wywołuje zmianę ładunku na kondensatorze,
10) wzrost oporu elektrycznego w polu magnetycznym dla paramagnetyków w kierunku pola, dla diamagnetyków w kierunku poprzecznym.

Podobnie przedstawiają się dalsze sformułowania zasady. Przytaczano przykłady świadczące na korzyść, przykłady zaś niezgodne z zasadą wykorzystywano do jej dokładniejszego sformułowania.

O.Chwolson 1905 [9] przytacza takich przykładów 16 i dochodzi do następującego sformułowania zasady: Każde zewnętrzne działanie wywołuje w ciele lub układzie zmianę w takim kierunku, że wskutek tej zmiany opór ciała lub układu w stosunku do zewnętrznego działania rośnie. U Chwolsona znajdujemy próbę zainterpretowania zasady jako rozszerzenia zasady akomodacji (u prof. Klemensiewicza: zasada doboru naturalnego). Ta zasada, która w przypadku istot żywych jest wyrazem faktu, że przy zmianie zewnętrznych warunków organizm żywy albo dostosowuje się do nowej sytuacji albo ginie, została tu zastosowana również do zjawisk świata nie organicznego.

Sformułowania i przykłady podane przez Chwolsona, były krytykowane przez C.Benedicksa [10]. Na przykład zmiana długości pręta pod wpływem ciągnienia i związana z tym zmiana temperatury. Benedicks zauważa, że zachowanie się będzie różne w zależności od tego, czy przemiana jest dokonywana powoli czy szybko. Chwolson zakłada szybką przemianę. Jeżeli przemiana jest powolna tak, że temperatura pozostaje stała, wtedy drugim parametrem jest wewnętrzne naprężenie, które w granicach sprężystości rosnie proporcjonalnie z długością. Zasada jest w tym przypadku spełniona. Ale po przekroczeniu granic sprężystości wydłużenie może być trwałe, co nie wywołuje naprężeń przeciwnych do siły zewnętrznej. Wreszcie pręt może pęknąć i o przeciwsile nie ma mowy.

Podobnie po przedyskutowaniu 8 innych przykładów, Benedicks dochodzi do wniosku, że zasada jest słuszna tylko w przypadku stabilnej równowagi. Uważa zasadę nie za prawo fizyczne, lecz kryterium równowagi stabilnej, przy czym w przypadku granicznym może mieć ona charakter ogólnego prawa przyrody, np. przy wysokich temperaturach nie należy oczekiwać innych przemian, jak łączące się z pobraniem ciepła.

P.Ehrenfest 1911 [11] powraca do rewizji sformułowania zasady ze względu na przykłady z nią niezgodne. Wyprowadzenie opiera na sformułowaniu matematycznym wychodząc z drugiej zasady termodynamiki. W tym celu wielkości fizyczne dzieli na dwie grupy: intensywne i jakościowe (ekstensywne). Dla wprowadzonych przez siebie potencjałów termodynamicznych podaje reguły wzajemności (warunki dotyczące pochodnych cząstkowych). Rozumowanie ogranicza do rozpatrywania procesów quasistatycznych, zaznaczając potrzebę uogólnienia ich na procesy nieodwracalne.

Teoria Ehrenfesta była również nie wystarczająca, ponieważ w pewnych przypadkach również nie stosowała się. O pracach innych autorów wspomnę przy omawianiu prac Prof. Klemensiewicza.

3. Prace Prof. Klemensiewicza

Prof. Klemensiewicz charakteryzuje swoje prace następująco: w autoreferacie z dnia 29.04.1956: ... drugą grupę prac teoretycznych rozpocząłem podczas pobytu w W. Brytanii, gdzie nie rozporządzałem laboratorium. Dotyczą one ogólnych zasad termodynamiki i wyświetlają naturę zasady Le Chateliera-Brauna jako ogólnego kryterium równowagi i jej stosunek do drugiej zasady termodynamiki.

W autoreferacie z dnia 17.05.1959 Profesor dokładniej mówi o swych pracach z ostatniego okresu życia: ... dalsze prace publikowane na obczyźnie zajmowały się zasadą Le Chateliera, stosowaną dotąd prawie wyłącznie w chemii fizycznej i uzasadnioną wyłącznie przykładowo. Wskazałem, iż można stosować w wielu innych gałęziach wiedzy i że może być uważana za wyraz stateczności równowagi, stanowiąc uogólnienie zasady wirtualnych przesunięć sformułowanej przez Jana Bernoullego. Powód dlaczego istniejące w przyrodzie układy muszą jej słuchać, widzę w zasadzie naturalnego doboru, stosowanej dotąd w biologii. W ten sposób okazuje się zasada Le Chateliera ogólnym prawem, łączącym różne dziedziny nauki. Ma ona charakter statyczny. Chcąc zbadać, czy dadzą się także przeprowadzić między różnymi naukami analogie dynamiczne, podjąłem próbę wyprowadzenia podstawowych praw różnych działów fizyki z możliwie małej liczby prostych zasad. Wydaje mi się, że zagadnienie to rozwiązałem pozytywnie w pracy: A system of energetics (1952) [15]. W tej chwili pracuję nad wykazaniem znaczenia zasady Le Chateliera dla teorii regulacji, gdzie jest ona stosowana nieświadomie jako zasada ujemnego sprzężenia wzrotnego.

Z 8 [12-19] prac ostatniego okresu działalności naukowej Prof. Klemensiewicza jedna odbiega tematycznie, mianowicie dotyczy rozważań na temat ciepła. Odkładając omówienie wymienionej wyżej pracy [15] na koniec, przejdę do omówienia pozostałych jako dotyczących zasady Le Chateliera.

Wydaje się, że znaczenie podstawowe mają tu trzy pierwsze chronologicznie prace [12-14]. Dwie pierwsze prace mają podobne sformułowanie, z tym że praca [13] posiada pewne pojęcia bardziej precyzyjnie sformułowane. I tu również podanych jest 18 przykładów. Poza przykładami z dziedziny fizyki i chemii fizycznej spotykamy przykłady z innych dziedzin. Mamy między innymi zagadnienie stabilizacji. W tym przypadku zasada jest również uważana za kryterium stabilności równowagi z tym, że Profesor odróżnia układy stabilizowane środkami naturalnymi i sztucznymi. W ten sposób mamy przejście od zasady Le Chateliera do zagadnień regulacji, do cybernetyki. Mamy również przykłady z dziedziny komunikacji autobusowej, równowagi ekonomicznej handlu zagranicznego, wytwórczości itd.

Wydaje się, że z tych prac najważniejsza jest praca [14], w której Profesor rozprawia się ze swoimi poprzednikami, którzy sformułowali zasadę nieprawidłowo i zarazem podaje główne tezy swojej teorii.

Dyskusja ta jest ważna z punktu widzenia historycznego, naświetlając słabe strony teorii jego poprzedników. Fakt, że zasada w pewnych przypadkach nie stosuje się, przypisuje Profesor wyłącznie nieprawidłowemu sformułowaniu zasady. Na czym to polega, przedstawię po kolei.

Prawidłowe sformułowanie nawiązuje do niedoskonałej postaci pierwotnej prawa: Układ swobodny znajduje się w stanie równowagi stabilnej, jeśli skończona zmiana jednego z jego parametrów wywołana przez wpływ zewnętrzny, wytwarza w układzie tendencję do przeciwnej zmiany tego samego parametru.

Wskutek tego układ przybiera nowe położenie równowagi, odpowiadające równowadze sił i powstaje ruch w stronę przeciwną, gdy znika działanie zewnętrzne. Taki układ nazywa Profesor autostatycznym. Układ zachowujący się przeciwnie, nazywa contrastatycznym. Graniczny przypadek układu o równowadze obojętnej nazywa Profesor astatycznym. Układy contrastatyczne i astatyczne nie istnieją w przyrodzie, bo nie mogą przetrwać makroskopowych ani mikroskopowych zaburzeń. Zasada Le Chateliera-Brauna rządzi jedynie stabilnymi układami i jest ważna dla prawie wszystkich układów aktualnie istniejących w przyrodzie.

Z kolei Profesor definiuje pojęcia układu "otwartego", jeśli jest zdolny i "zamkniętego", jeżeli niezdolny do wymiany materii z otoczeniem. Układ nie mogący wymieniać z otoczeniem energii, nazywa się izolowanym. W dalszym ciągu rozpatruje układy zamknięte i nie izolowane. Te dzieli na "niekomunikatywne", jeśli są możliwe zewnętrzne zmiany tylko jednego parametru, pozostałe zaś parametry są pozostawione swobodnie lub poddane więzom wewnętrznym. Jeżeli jeszcze drugi parametr jest stały, potrzebne jest dalsze zewnętrzne działanie (układ komunikatywny).

Prawidłowe sformułowanie zasady Le Chateliera-Brauna odnosi się tylko do układów o stabilnej równowadze. W układach o równowadze obojętnej, tendencja przeciwna jest zredukowana do zera. Układ przybiera nowe położenie i nie powraca do pierwotnego położenia, gdy wpływ zewnętrzny przestaje działać. Jako przykład mogą służyć układy termodynamiki. Weźmy przykład sprzeczny z zasadą z pracy Ehrenfesta. Układ złożony z cieczy i pary nasyconej w stałej temperaturze przy zmniejszeniu objętości powinien wg Ehrenfesta [20] wykazywać wyparowanie pewnej ilości cieczy. Tymczasem układ jest w równowadze obojętnej, jeśli chodzi o proces izotermiczny i siła zewnętrzna nie wykonuje pracy, więc nie powstaje siła wewnętrzna. Dla $T = const$, układ opisują trzy parametry ciśnienie p, objętość v i liczba moli x pary. Gdy v maleje, wielkość $V = v/x$ pozostaje stała, gdyż x zmienia się proporcjonalnie do v.

Podobnie można wytłumaczyć zachowanie się gazów dyssocjujących z tym, że równowaga jest w tym przypadku stabilna. Niech reakcja w gazowym układzie łączy się ze zmianą liczby molekuł. Zmieniając objętość przy stałej temperaturze, można zjawisko rozpatrywać z punktu widzenia mechanicznego i chemicznego. W pierwszym przypadku w sprężanym gazie powstaje siła sprężysta, która jednak nie może przywrócić pierwotnej objętości, gdyż ta jest regulowana z zewnątrz. Z chemicznego punktu widzenia $V = v/\Sigma n$ decyduje o reakcji i przez zmniejszenie Σn może być V stałe. Gdy zewnętrzne działanie znika, zjawisko przebiega odwrotnie. W ten sposób obiekcje Ehrenfesta dotyczące prawidłowego sformułowania zasady Le Chateliera-Brauna upadają. Z kolei Profesor broni zasady, która z powodu licznych wyjątków wydawała się niektórym uczonym jako posiadająca małe znaczenie.

Zasada Le Chateliera-Brauna odgrywa dużą rolę w problemach równowagi i stabilności. Może być użyta do zbadania rodzaju równowagi i znalezienia czynników, od których ona zależy. Odgrywa to rolę w przypadku układów niedoskonale stabilnych i wymagających pewnych czynników w celu stabilizacji. Jest to odpowiedź na zarzuty [20, 21], dlaczego zasada ta jest uważana za tak ważną.

Nieprawidłowe sformułowania zasady w [21] bazują na [20]. Braun podzielił swe przykłady na dwie grupy, zależnie od szybkości reagowania układu, pierwsze o krótkim czasie są stabilne i zastosowanie zasady do nich jest prawidłowe, natomiast do drugich nieprawidłowe. Ważność prawidłowego sformułowania jest warunkiem koniecznym, lecz niedostatecznym ważności nieprawidłowego sformułowania.

Dalsza dyskusja dotyczy matematycznego sformułowania przez Ehrenfesta zasady w postaci nierówności

$$|\delta_{II}\, x_1| < |\delta_I\, x_1| \tag{2}$$

lub wg pisowni Plancka i Epsteina

$$|\delta x_1/\delta y_1|_{y_2} < |\delta x_1/\delta y_1|_{x_2}, \tag{3}$$

którą to nierówność w odniesieniu do układów 1 rodzaju Brauna uważa za nieprawidłową, natomiast za prawidłową w odniesieniu do układów drugiego rodzaju, jeśli są to układy termodynamiczne, określone przez zmienne v,-p T, S. Profesor zauważa, że choć autorowie nieprawidłowego sformułowania mówią w tym przypadku o jednym układzie, w rzeczywistości mamy do czynienia z parą układów podobnych, w których pierwsze parametry x_1, y_1 są identyczne, natomiast trzeci i (lub czwarty) są stałe lub swobodnie zmienne.

Weźmy gaz doskonały ściskany izotermicznie lub adiabatycznie i $x_1 = v$, $x_2 = T$, $y_1 = -p$, $y_2 = S$, prawidłowo adiabatyczna ściśliwość powinna być mniejsza, niż izotermiczna, zgodnie z doświadczeniem. Natomiast w przypadku przykładu Ehrenfesta z rozciąganym prostokątem z ciała sprężystego, w którym nierówność zawodzi, Ehrenfest twierdzi, że należy w formule (3) zmienić znak nierówności, wskutek czego ona traci praktyczne znaczenie. Profesor odróżnia w tym przypadku układ fizykalny i jego matematyczny opis $\varphi(x_1, x_2, y_1, y_2)$. Funkcję można różniczkować wg dowolnej zmiennej, natomiast układ może być albo komunikatywny, albo nie, więc zmienne x_1 i x_2, y_1 i y_2 należą do dwu oddzielnych układów. Jeśli są między nimi związki, należy je wyznaczyć oddzielnie. Prawidłowe sformułowanie odnosi się do realnie istniejących układów o określonych własnościach fizycznych.

Planck [22] podał dwa sformułowania zasady. Pierwsze: zmiana pierwszego parametru wskutek zewnętrznego działania jest zawsze mniejsza, gdy siła działająca na drugi parametr jest stała, więc drugi parametr jest stały. Nazywając parametry x_1, x_2 i zewnętrzne siły przez y_1 i y_2, można to zapisać w postaci (3). Ale z lewej strony mamy układ komunikatywny, z prawej nie. Formuła nie stosuje się dla $x_1 = v$, $x_2 = S$, $y_1 = -p$, $y_2 = T$ stosuje się natomiast dla $x_1 = T$, $x_2 = v$, $y_1 = S$, $y_2 = -p$.

Planck w celu wytłumaczenia przyjmuje dwie kategorie parametrów: ekstenzywne (współrzędne uogólnione) i intensywne (uogólnione siły). Wynika stąd drugie sformułowanie Plancka: Niech stabilna równowaga układu fizykalnego lub chemicznego określonego przez dwa parametry została zaburzona przez siłę działającą na pierwszy parametr. Wtedy w przejściu do nowego położenia równowagi drugi parametr pozostawiony sobie, zmienia się tak, że zmiana ta jest zgodna lub przeciwna ze zmianą pierwszego parametru zależnie od tego, czy należą one do jednej czy dwu różnych kategorii.

Dla ilustracji Profesor podaje 2 przykłady: 1) zmniejszanie objętości v gazu przez działanie zewnętrzne, co powoduje wzrost ciśnienia i przeciwną tendencję, co w przypadku $x_1 = v$, $x_2 = p$, z różnych klas daje zgodność z doświadczeniem i przypadek 2) prostokąta rozciąganego, co wy-

wołuje przeciwdziałanie w innym kierunku (prostopadłym). Natomiast przyjęcie długości i szerokości jako parametrów, więc tej samej klasy jest nieprawidłowe i daje wynik niezgodny z doświadczeniem.

Jak wybrać parametry, by formuły (2) i (3) były słuszne, podają [21]. Zmiana energii

$$\delta E = y_1 \delta x_1 \tag{4}$$

$$\partial y_1 / \partial x_1 > 0. \tag{5}$$

Nie odróżnia się przy tym, który parametr należy do której klasy. Słuszność nierówności przeciwnej do (3) można wykazać na przykładzie gazu ściskanego

$$\left|\partial v / \partial p\right|_S < \left|\partial v / \partial p\right|_T \tag{6}$$

i prostokąta sprężystego

$$\left|\partial l_1 / \partial P_1\right|_{l_2} < \left|\partial l_1 / \partial P_1\right|_{p_2}, \tag{7}$$

gdzie

l_1, l_2 - długość lub szerokość,

P_1, P_2 - odpowiednie naprężenia, zgodnie z doświadczeniem. Z lewej mamy układy niekomunikatywne, z prawej komunikatywne.

Profesor tłumaczy to następująco: w układzie autostatycznym wg zasady Le Chatelier-Brauna zmiana parametru spowodowana działaniem zewnętrznym oznacza wymianę energii z otoczeniem, co stwarza tendencje do przeciwnej zmiany, gdy zewnętrzne działanie ustaje.

Stąd wynika wniosek co do ogólności i słuszności zasady Le Chateliera-Brauna.

Mimo wieloletnich dyskusji, zasada Le Chateliera-Brauna nie miała matematycznego uzasadnienia, gdyż teoria Ehrenfesta nie była wystarczająca. Profesor podjął próbę takiego wyprowadzenia w pracy [15], która miała stanowić podstawę dla wielu dziedzin, w rzeczywistości ograniczyła się do mechaniki, elektrodynamiki i termodynamiki.

Na wstępie Profesor podkreśla, że jest to podanie pewnej idei, która będzie pod względem matematycznym i logicznym wypracowana w czasie późniejszym.

Jako podstawę swej teorii Profesor przyjmuje trzy zasady, jako logicznie niezależne:

1) zasada zachowania energii: dla izolowanego i zamkniętego układu, suma wszystkich rodzajów energii i pracy jest stała, więc jej wariacja

$$\sum \delta E = 0 \tag{8}$$

2) energia lub praca jest skalarnym iloczynem wielkości intenzywnej X przez odpowiednią ekstenzywną x

$$dE = dW = X\,dx \tag{9}$$

3) zasada rozpraszania energii. Profesor odróżnia energię użyteczną (swobodną) i nieużyteczną, przy czym ta druga zawsze rośnie, podczas gdy suma jest stała.

Ogólnie

$$\sum X\,\delta x = \delta W \leqslant 0. \tag{10}$$

Jako przykład rozpatruje Profesor układ złożony ze skończonej liczby punktów materialnych poddanych sile, posiadającej potencjał i dowodzi, że ze swych zasad w przypadku równowagi otrzymuje zasadę przesunięć wirtualnych Lagrange'a i J. Bernoullego:

$$\sum X\,\delta x = 0. \tag{11}$$

Stąd wynikają równania mechaniki analitycznej Lagrange'a i Hamiltona. Ponieważ formalizm Hamiltona daje się przenieść również i na inne dziedziny fizyki, Profesor uważa, że rozumowania stosują się również w przypadku elektrodynamiki.

W termodynamice powstaje trudność spowodowana tym, że uogólnione siły degenerują się w skalary (temperatura, ciśnienie). Wielkości intensywnej X = T (temperatura) przyporządkowuje Profesor ekstenzywność x = C=dU/dT, lub gdy energia całkowita E jest równa ciepłu Q, entropię $d\sum S = dQ/T$.

Ze swoich trzech zasad Profesor wyprowadza podstawowe pojęcia i dwie zasady termodynamiki. Trzecia zasada Profesora znajduje zastosowanie przy rozpatrywaniu procesów nieodwracalnych. Wreszcie w oparciu o pracę [16] wyprowadza warunki stabilności z wynikającej z jego teorii zasady przesunięć wirtualnych.

Warunek konieczny i dostateczny równowagi otrzymuje Profesor w postaci

$$\sum X\,\delta x = \delta W = 0 \tag{12}$$

lub W = ekstremum.

Jaka będzie równowaga, wynika z rozpatrywania

$$\delta W \gtrless 0 \tag{13}$$

(układ autostatyczny, astatyczny lub kontrastatyczny).

Pracy swej Profesor nie uważał za skończoną, apelując na odczycie [19] o podjęcie i kontynuowanie zagadnienia.

LITERATURA

1. J. Szpilecki - Wspomnienie o Prof. dr Zygmuncie Klemensiewiczu, Zesz. Nauk.Pol.Śl. "Energetyka" z. 11, 5-8, 1963.

2. J. Szpilecki, M. Konopacki - Prof. dr Zygmunt Aleksander Klemensiewicz (1888-1963), Wiad.Chem. 18, z. 3, 137-145, 1964.

3. S. Brzozowski, J. Szpilecki - Klemensiewicz Zygmunt Aleksander, Polski Słownik Bibliograficzny, 12, Ossolineum W-wa 1967, 336-341.

4. Dwa listy Prof. dra Zygmunta Klemensiewicza dotyczące elektrody szklanej, Wiad.Chem. 20, 1966, 519-523.

5. H.F. Lenz, St. Petersburg Acad.of Sci. 29, XI, 1933, przedruk w. Ann. Phys. u Chem. 31, 483, 1934.

6. H. Le Chatelier - C.R. 99, 788, 1884.

7. Van t'Hoff, Etudes de Dynamique chimique.

8. F. Braun - ZS. phys.Chem. 1, 269, 1887, Ann.Physik 33, 337, 1888.

9. O. Chwolson - Lehrb.d.Physik, 3, Braunschweig 1905, 474.

10. C. Benedicks - ZS.phys.Chem. C 100, 42, 1921.

11. P. Ehrenfest - Journ.d.russ.physik.Ges. 41, 247, 1909.

12. Z. Klemensiewicz - Sur une definition generale de l'equilibre et la stabilite, Scientia 43, 118-129, 1949.

13. Z. Klemensiewicz - The position of the Le Chatelier-Braun principle as general criterion of stability, Ark.f.Fysik, 1, 293-304, 1949.

14. Z. Klemensiewicz - On the unortodox versions of the Le Chatelier-Braun principle, Physica 16, 795-804, 1950.

15. Z. Klemensiewicz - A system of energetics. Na prawach manuskryptu str. 24, Vistula Press Ltd, Londyn 1952.

16. Z. Klemensiewicz - La nature de la chaleur et ses analogies possibles Scientia 471-7, 1953.

17. Z. Klemensiewicz - O znaczeniu ogólnym zasady Le Chatelier-Brauna. Roczn.Pol.Tw Nauk. na Obczyźnie, 1953/4, 64-71, Londyn 1954.

18. Z. Klemensiewicz - O zasadzie Le Chateliera, Wykł.inaugur.Hutnik 24, 473-6, 1957.

19. Z. Klemensiewicz - Mechanika jako dział fizyki, Spraw.z. zebr. nauk. O.G.Pol.Tow.Mech.Teor. i Stos. nr 1, 7-18, 1959.

20. P. Ehrenfest - Das Prinzip von Le Chatelier-Braun und die Reziprozitätssätze der Thermodynamik, ZS.phys.Chem. 77, 1911, 227-244.

21. Ehrenfest-Affanasiewa and de Haas-Lorentz, Physica 2, 1935, 743.

22. M. Planck - Das Prinzip von Le Chatelier-Braun, Ann.d.Phys.V.Fôlge, 19, 1934, 759-768.

РАБОТЫ ПОСЛЕДНЕГО ПЕРИОДА НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОФ., ДОКТОРА ЗИГМУНТА АЛЕКСАНДРА КЛЕМЕНСЕВИЧА

Р е з ю м е

В статье рассматривается развитие формулировки принципа вопреки Ле Шателье-ру - Брауну в связи с 8 работами проф. доктора Зигмунта Александра Клеменсевича - последнего периода его научной деятельности.

THE PAPERS FROM THE FINAL PERIOD OF PROF. ZYGMUNT ALEKSANDER KLEMENSIEWICZ SCIENTIFIC ACTIVITY (D. Ph).

S u m m a r y

The history of formulation of Le Chatelier-Braun principle in connection with the 8 papers of the last period of prof. Zygmunt Aleksander Klemensiewicz (Ph.D) scientific activity has been given.