

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky

Josef A. Theurer

O thermodynamice dějů nepřevratných. [I.]

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 35 (1906), No. 2, 89--110

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/121201>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1906

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

O thermodynamice dějů nepřevratných.

Napsal Dr. **Jos. Theurer**, professor montanistické vysoké školy v Příbrami.

Klassická thermodynamika, založená pracemi R. Clausia a W. Thomsona (Lorda Kelvina), vyvinula se na základě myšlenky *dějů převratných* *). Ději převratnými rozumí klassická thermodynamika děje takové, jež stejně jsou možny dvěma protivnými směry; jsou to děje, při nichž po stránce tepelné rovná se teplota zdroje tepelného, s nímž pracující hmota teplo vyměňovati může, teplotě pracující hmoty až na nekonečně malou veličinu, tak že jest třeba jen nekonečně malé změny, aby výměna tepla dala se směrem protivným. Po stránce mechanické vyžaduje se při dějích převratných, aby na př. tlak pracujícího plynu rovnal se — až na nekonečně malou veličinu — tlaku zevnějšímu. Důsledkem těch — a obdobných — požadavků jest, že podmínky jak thermické, tak mechanické a j. při nichž převratný děj se koná, představují — až na nekonečně malé veličiny — stav rovnovážný. Proto děje takové časově probíhají nekonečně zvolna, skládajíce se z nepřetržité řady rovnovážných stavů. I netvoří převratné děje ideální případy pouze proto, že při nich neběře se zřetel k tření, odporu prostředí, viskozitě a pod., nýbrž nadto ještě pro jejich nekonečně pomalý průběh.

Nesmírný pokrok, který na základě bližšího propracování převratných dějů, najmě kruhových, t. j. uzavřených, se stal ve všech oborech fysiky i ve fysikální chemii, jest znám, a pnou

*) „Reversible“ a „irreversible“ označují v následující stati slovy „převratný“ a „nepřevratný“ na místě zhusta u nás užívaných slov „zvrtný“ a „nezvrtný“. Ač slovo „zvrtný“, jež značí v mathematice pojem „reciproký“, dosti dobře vystihuje protivu dějů, konaných směrem přímým i převraceným, přece — jak se mi zdá — nehodí se zcela k označení řečeného pojmu, hlavně vzhledem ke slovu „nezvrtný“, jež má již svůj význam jiný, pojem irreversibility nijak nevystihující.

se k němu nejpřednější jména fysiků doby právě minulé, jako Helmholtz, Kirchhoff, Gibbs, Duhem, Buckingham, Planck, Poincaré a j. A tyto veliké, netušené výsledky zajisté více než ospravedlňují, že vývoj termodynamiky tak dlouho se zabýval pouze ději převratnými, jež jsou v dvojím ohledu ději ideálními, že tolik duševní práce věnováno na studium dějů, jež ve skutečnosti neexistují a nejsou možné.

V přírodě není ni jediného děje, který by se konal bez tření, viskosity, odporu prostředí atd.; všecky děje v přírodě dějí se s jistou konečnou rychlostí. Proto veškero dění v přírodě skládá se vesměs z dějů *nepřevratných*. O těchto pak, v přírodě *jedině* existujících dějích, praví klassická termodynamika velmi málo. Studium těch dějů, které v přírodě opravdu se dějí, jest dosud v začátcích a teprve novější a nejnovější doba počíná činiti prvé kroky na této sice nadmíru důležité, ale také nadmíru nesnadné půdě.

Účelem následujících statí jest podati přehled o tom, co v příčině termodynamiky dějů nepřevratných bylo dosud vykonáno, pokud ovšem dotyčná literatura byla pisateli přístupna; bohužel uveřejněno jest mnoho cenných publikací v časopisech, jež za našich poměrů opatřiti nelze.

1. O dějích nepřevratných vůbec.

Východiskem, ze kterého *Clausius* ¹⁾ přešel ke studiu dějů nepřevratných, bylo studium převratného děje kruhového, známého pod jménem *děje Carnotova*, a to po stránce t. zv. *tepelných proměn a ekvivalentních hodnot měnných*. Při tepelných proměnách, při nichž mění se teplo v práci neb teplo teploty jedné na teplo teploty jiné, rozumí *Clausius* ekvivalentní hodnotou tepla zlomek

$$\frac{Q}{T}, \text{ po případě } \frac{dQ}{T},$$

t. j. množství tepla, jež s tepelného zdroje teploty T (abs.) přechází na pracující hmotu téže teploty, dělené touto teplotou. Pro konečný děj, skládající se z několika isothermických a adi-

abatických převratných dějů, obdržíme pro ekvivalentní hodnotu výraz

$$\Sigma \frac{Q}{T},$$

pro obecný děj pak, jež možno si mysliti rozložený v nekonečný počet nekonečně malých dějů isothermických a adiabatických, $\int \frac{dQ}{T}$. Při tom značí Q neb dQ ono množství tepla, jež při teplotě T přešlo se zdroje tepelného na pracující hmotu; máme-li tudíž na zřeteli zdroj tepelný, jest Q teplem vydaným, tudíž veličinou zápornou, kdežto se stanoviska hmoty pracující jest Q teplem přijatým, tudíž veličinou kladnou. Dle toho můžeme měnné hodnoty tepelné psáti se znaménkem záporným neb kladným, dle toho, nač je vztahujeme. Clausius sám přidržel se označení prvéjšího, a píše proto pro jednoduchý Carnotův kruhový děj rovnici ve formě

$$-\frac{Q_1}{T_1} - \frac{(-Q_2)}{T_2} = 0,$$

aneb obecně, považuje teplo, nižším zdrojem tepelným přijaté, jako negativní teplo vydané, a subsumuje znaménko ve veličiny Q samé, píše rovnice pro kruhové děje obecně:

$$-\Sigma \frac{Q}{T} = 0 \quad \text{aneb} \quad -\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Při jednoduchém kruhovém ději Carnotově rovná se měnná hodnota tepla, jež pracující hmota při vyšší teplotě přijímá, měnné hodnotě tepla, při nižší teplotě vydaného. Odtud vznikl pojem *kompenzace* tepelných dějů; i nazýváme takové děje se kompenzujícími, jejichž měnné hodnoty algebraicky sečteny dávají za součet nullu.

Všecky tepelné děje třídí Clausius ve dvě veliké skupiny: v děje, které mohou se konati „samovolně“, bez jakéhokoli děje kompenzujícího, jako na př. proměna práce v teplo, přechod tepla s teploty vyšší na nižší a pod., a na děje, při nichž, mají-li vůbec býti vykonány, jest třeba, aby současně nastal ještě nějaký děj kompenzující. Ony nazval ději či proměnami kladnými, tyto zápornými. K záporným dějům patří na př.

přechod tepla s tělesa chladnějšího na teplejší, jenž dle známé věty Clausiovy nemůže nastati „samovolně“, nýbrž jen tenkrát, jestliže jest provázen prací, vnějšími silami vykonanou.

Kruhový děj jest převratným, jestliže po jeho ukončení nejen pracující hmota, ale i všechny hmoty okolní, s nimiž jakýmkoli způsobem přišla ve styk, jsou přesně v témže stavu jako s počátku. Zůstala-li kterákoli hmota po vykonaném kruhovém ději ve stavu změněném, jest děj nepřevratným. Protože změny záporné nutně kompensovány býti *musí*, nemohou v algebraickém součtu hodnot měnných míti členy záporné převahu; součet měnných hodnot *nemůže býti záporný*, takže nezbyvá jiná možnost, než dva případy, obsažené obecně ve výrazu

$$- \int \frac{dQ}{T} \geq 0$$

aneb, jak obyčejně píšeme,

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (1)$$

kterýžto výraz je znám pod jménem *nerovnice Clausiovy*.

Věta, obsažená ve výrazu (1), tvoří jádro *druhé věty thermodynamické*. Pro děje převratné platí beze všech pochybností znaménko rovnosti; pro děje nepřevratné nelze však prostě říci, že platí znaménko nerovnosti, neboť Clausiova úvaha dospívá tu pouze k výsledku negativnímu: hodnota integrálu (1) *nemůže býti kladnou*; z toho ovšem ještě neplyne, že by musila býti zápornou, neboť zajisté by se také mohla rovnati nulle.

Z rovnice (1), pokud ji vztahujeme na kruhové děje *převratné*, plyne, že výraz $\frac{dQ}{T}$ jest úplným diferenciálem jisté funkce S , jež závisí pouze na okamžitém stavu pracující hmoty. I lze psáti

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad \text{aneb} \quad dQ = TdS. \quad (2)$$

Funkci S , definovanou rovnicemi (2), nazval Clausius *entropií*. Omezíme-li se na děje, jež lze vystihnouti dvěma proměnnými parametry, a tudíž po způsobu Clapeyronově znázorniti v rovině, plyne z rovnic (2) pro *jakoukoli* (převratnou)

dráhu, již stavojevný bod Clapeyronův opíše mezi počátečním stavem A a konečným stavem B pracující hmoty, rovnice

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A.$$

Vrátí-li se pak pracující hmota zase libovolným, však převratným dějem do původního stavu A zpět, jest opět

$$\int_B^A \frac{dQ}{T} = S_A - S_B,$$

součet obou integrálů, t. j. integrál vztahující se na celý převratný kruhový děj jest opět roven nulle.

Jinak jest tomu, je-li na př. přechod ze stavu A do stavu B *nepřevratný*; můžeme-li, vykonavše jej, ze stavu B se navrátiti nějakou jinou, však *převratnou* cestou do původního stavu A zpět, lze celý, nyní ovšem nepřevratný kruhový děj, psáti ve tvaru

$$\text{nepřevratný} \int_A^B \frac{dQ}{T} + \text{převratný} \int_B^A \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

odkudž plyne, že

$$(\text{nepřevrat.}) \int_A^B \frac{dQ}{T} \leq (\text{převrat.}) \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

aneb dle předešlého

$$(\text{nepřevrat.}) \int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A. \quad (3)$$

Pro případ, že stavy A a B jsou si nekonečně blízkými, lze výraz tento psáti ve tvaru

$$(\text{nepřevrat.}) \frac{dQ}{T} \leq dS \text{ aneb } (\text{nepřevrat.}) dQ \leq TdS. \quad (4)$$

Není-li možno, znázorniti tepelné děje pouze dvěma parametry, nýbrž závisí-li na více proměnných, jest důkaz obdobných vět značně složitější. Podali jej ve formě geometrie více-dimensionální *Voigt*²⁾ a *Duhem*³⁾, ve formě značně přístupnější pak *Buckingham*⁴⁾.

Z rovnic (2) a (4) plynou důležité důsledky pro tepelné děje. Pozorujeme na př. děj adiabatický, t. j. takový, při němž nížádné teplo se pracující hmotě ani nepřivádí, ani neodnímá, tak že jest ve všech stadiích celého děje $dQ = 0$, a tudíž i

$$\frac{dQ}{T} = 0 \text{ a } \int_A^B \frac{dQ}{T} = 0.$$

Kdežto pro děje adiabatické převratné plyne z rovnic (2) důsledek

$$\int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ}{T} = 0,$$

čili

$$S_B = S_A,$$

tak že děj adiabatický jest současně isentropickým, t. j. že pro danou adiabatu má entropie určitou hodnotu stálou, plyne z nerovnic (4) důsledek podstatně jiný. Jest totiž

$$\int_A^B dS \equiv S_B - S_A \stackrel{>}{=} \int_A^B \frac{dQ}{T} \equiv 0,$$

tak že

$$S_B \stackrel{>}{=} S_A,$$

odkudž vidíme, že při ději adiabatickém nepřevratném entropie nezůstává stálou, nýbrž *roste*; proto adiabaty *nejdou* při dějích nepřevratných křivkami stálé entropie.

Dokladem toho jest známý případ, kde ideální plyn, uzavřený v tepelně izolované nádobě, zvětší svůj objem tím, že nádoba uvede se ve spojení s jinou, vzduchoprázdou, rovněž tepelně izolovanou nádobou. Děj jest nepřevratný, isothermický; protože však koná se zároveň také adiabaticky, musí konečný stav ležeti na téže isothermě i na téže adiabatě, jako stav počátečný, což ovšem dle pojmů, zbudovaných na základě dějů převratných, možno není. Při tom jest entropie stavu konečného větší, než entropie stavu počátečního.

Pro nepřevratný kruhový děj Carnotův, při němž třeba jen jediný adiabatický děj jest nepřevratným, platí proto věta, že entropie konečná jest větší než počátečná; větu tuto sevšeobecnil Clausius ve formě věty o *vzrůstu entropie*. Větě té

dlužno rozuměti takto: při dovršení kruhového děje, byť i nepřevratného, ocitne se pracující hmota v téměř stavu, v němž byla s počátku; definujeme-li i pro děje nepřevratné entropii jako funkci *stavu*, jest entropie *pracující hmoty* ke konci kruhového děje nezbytně táž, jakou byla s počátku. Totéž nelze však tvrditi také o tepelných zdrojích, s nimiž pracující hmota, konajíc kruhový děj, přišla ve styk; entropie *zdrojů* se dle věty Clausiovy nemohla při tom snížit, nýbrž může jen buď zůstatí stejnou, jakou byla, neb může růsti.

Thermodynamika dějů nepřevratných založena jest na Clausiově nerovnici, jež po dlouhou dobu byla vším, co pro děje nepřevratné bylo známo. Jest zajisté patrné, že výsledky, plynoucí z nerovnic, jsou daleko neurčitějšími, než výsledky plynoucí z rovnic; a zajisté právě tato okolnost, podporována skvělými pracemi, vykonanými pro děje převratné, způsobila, že i nejrozsáhlejší práce starší se omezily právě jen na dovození oné nerovnice.

Teprve zásluhou badatelů z oboru strojnického (Zeuner, Lorenz) na jedné a chemického (Duhem) na druhé straně počíná se v době novější věnovati větší pozornost dějům nepřevratným.

Jejich dlouhé a skoro úplně zanedbávání vedlo však k četným nesnázím, jež pocítují se nyní čím dále tím tísnivěji. Celý směr našeho myšlení je vychován úvahami o dějích převratných, i jest velmi nesnadno ze směru toho se vymaniti. Tím důležitějším jest, aby pojmy, o něž se jedná, byly důkladně protřibeny a jednotně ustáleny. A právě zde jeví se mezi různými autory neshody dosti veliké, ba i fundamentální, tak že jest nejvýše na čase, aby jednotné názory byly zavedeny.

2. Definice dějů převratných.

Již sám pojem, co rozumíme dějem převratným, není jednotně precisován.

Clausius, Helmholtz a j. rozumějí dějem převratným takový, který se skládá ze samých (až na nekonečně malou veličinu) rovnovážných stavů, a koná se tudíž nekonečně pomalu. Tak definuje převratné děje na př. *E. Riecke* (Lehrbuch der Physik) slovy:

„Převratným nazýváme takový děj, při jehož zpětném průběhu úplně totéž množství tepla v každé fasi dějové se přijme, které při původním ději se v téže fasi vydalo (a naopak). Tím předpokládá se, že při přímém ději žádné teplo nepřišlo na zmar, které by dějem zpětným nemohlo se opět získati a že při zpětném ději neztrácí hmota žádného tepla, jehož by při ději přímém nebyla nabyta.“

Podobně definuje *Edgar Buckingham*⁵⁾, thermodynamik americký: „Každý děj, jehož směr může býti obrácen nekonečně malými modifikacemi zevnějších okolností, nazýváme *převratným dějem*.“

Dle definic těch skládají se převratné děje vesměs ze sledu rovnovážných stavů, že však každý sled rovnovážných stavů nemusí býti naopak převratným dějem kruhovým, k tomu poukázal *Duhem* uváděje za příklad kruhové děje magnetické, elastické a pod., kde následkem hystereze, dopružování a pod. není převratným děj, skládající se ze sledu stavů rovnovážných.

Uvedenou definici dějů převratných opustil *Planck*⁶⁾, jenž zavádí novou, podstatně širší definici dějů převratných. Praví totiž: „Děj, který ni žádným způsobem úplně odestátí se nemůže, slove nepřevratným (irreversibel), všechny ostatní děje jsou převratné (reversibel). Aby děj byl nepřevratným, nedostačí tudíž, aby nedal se přímo převrátiti — tak děje se i při mnohých mechanických dějích, jež nejsou nepřevratnými — nýbrž k tomu jest třeba, aby po ukončení děje ani tehdy, kdybychom užili všech reagensů v přírodě se vyskytujících, nebylo možno, restituovati přesně původní stav.“ Dále praví: „Všecky takové děje jsou převratné, které skládají se ze samých stavů rovnovážných a tudíž ve všech svých částech mohou býti přímo obráceny; dále jsou převratnými všecky úplně periodicky probíhající děje (ideální kyvadlo, pohyb planetový), neboť po uplynutí jisté doby nastává původní stav úplně přesně. Také jsou převratnými všecky mechanické děje, vykonané s hmotami naprosto tuhými neb s tekutinami nestlačitelnými, pokud lze zameziti tření; neboť lze užitím vhodných strojů, sestávajících z absolutně pevných vedení, tření prostých kloubů a trubic, neprodučních lan atd., dosíci, aby změněné soustavy vrátily se zase úplně v původní

stav, aniž sprostředkující ony stroje zůstanou jakkoli pozmeněnými“. Na jiném místě (odst. 114) praví Planck:

„Protože rozhodnutí, zda určitý děj je převratným, závisí pouze od toho, může-li se nějakým způsobem úplně odestáti čili nic, jedná se tu pouze o jakost stavu počátečního a konečného při témže ději, *nikoli však o jeho ostatní průběh*. Neboť jedná se pouze o otázku, zda lze, vycházíme-li od stavu konečného, dosíci nějakým způsobem stavu počátečního bez jiných změn, čili nic.“

Jest zřejmo, že tato definice, kterou *Planck* učinil odlišně od jiných spisovatelů, rozšiřuje obor dějů převratných rozsáhlou měrou — ba tak daleko, že *Planck* sám praví (v odst. 113.):

„Existují-li vůbec děje nepřevratné, nemůžeme předem vědět aniž dokázat; neboť čistě logicky lze zajisté za to mít, že kdysi nalezneme prostředek, jímž by se nám zdařilo, nějaký děj, který jsme až dosud považovali za nepřevratný (na př. děj, při němž přichází tření neb vedení tepla), úplně odčinit.“ Dokazuje pak ovšem dále, že, kdyby i jen jediný nepřevratný děj (trnění, adiabatické rozpínání plynu bez vnější práce, vedení tepla, diffusi, ztuhnutí přechlazené kapaliny, kondensaci přesycených par, každý děj explosivní a vůbec každý přechod nějaké soustavy do stavu stabilnějšího) se podařilo učiniti převratným, že by potom *všecky* uvedené děje byly převratnými. Tudíž: buď jsou převratnými *všecky* uvedené děje, aneb *žádný* z nich. Soubor dosavadních zkušeností i verifikace důsledků z nich učiněných nasvědčuje ovšem tomu, že nepřevratné děje existují.

Avšak ani touto rozšířenou definicí nemění se nic na tom, co bylo řečeno o povaze dějů převratných, jakožto ideálních, neskutečných dějů; neboť není v přírodě děje, který by se konal bez tření a bez vedení tepla. Pokud pak tyto děje jsou nepřevratnými, potud zůstanou děje převratné pouze mezným, myšleným případem.

Z českých fysiků přispěl ke kritice přípustnosti dějů převratných, aby vedeny z nich byly úsudky o dějích termicko-mechanických, *F. Wald* na Kladně. *) Úsudek, že děje převratné jsou jaksi ideálním, mezným případem dějů skutečných, podobně

*) Zeitschr. f. phys. Chemie I. 1887.

jako mechanika pohybů hmot absolutně tuhých, bez tření a odporu prostředí, jest ideálním, mezným případem mechaniky pohybů skutečných, nazývá Wald nepřipadným. Neboť v mechanice o mezném, ideálním případě lze bezpečně a jistě jednat. V thermodynamice konají se však převratné děje s rychlostí nekonečně malou, potřebují k svému vykonání nekonečný čas; děje takovéto jsou nám však naprosto nepřístupnými, o těch nemáme žádných zkušeností, aniž jich můžeme kdy nabýti. Přechod k limitě není zde dovolen, neboť děje, nekonečně dlouho trvající, nejsou vůbec ději. -- Experimentální fyzika dokázala, že při kruhových dějích mezná hodnota integrálu $\int \frac{dQ}{T}$ pro různé hmoty nemá valně rozdílných hodnot; důkaz byl veden pro četné případy studováním rovnovážných stavů jakožto elementů nekonečně dlouho trvajícího děje. Důkazy tyto stačí, aby se pojmu převratného děje v úvahách mohlo přece užívati; věta z něho plynoucí $\left(\int \frac{dQ}{T} = 0\right)$ není však dokázaným theoremem, nýbrž pokusně stanovenou větou. Clausius větu tu uhádl, a osvědčuje se při vědecké práci způsobem vynikajícím.

3. O významu veličin, v nerovnici Clausiově se vyskytujících.

Chceme-li užití Clausiovy nerovnice na studium dějů nepřevratných, nastávají při tom obtíže principiálního rázu, jež po většině ještě nejsou jednotně rozřešeny. Týkají se *obou* v nerovnici Clausiově vůbec se vyskytujících veličin, jak veličiny dQ , tak také teploty T .

a) Jako dQ můžeme v nauce o dějích převratných považovati buď teplo, které tepelný zdroj vydal, neb teplo, jež pracující hmota od něho přijala; obě veličiny jsou stejné, protože všechny ztráty vedením, zářením a pod. jsou vyloučeny; proto jest lhostejno, máme-li na mysli tu či onu veličinu.

Jinak jest tomu při dějích nepřevratných. Zde jsou možny ztráty vedením, zářením a pod., a proto nelze obecně předem tvrditi, že množství tepla, zdrojem vydané, se rovná množství tepla, pracující hmotou přijatému.

Kdežto při dějích převratných se jednalo výhradně o teplo, jež pracující hmotě se dostalo (nebo bylo odňato) povrchem jejím, přistupuje při dějích nepřevratných teplo, vznikající třením, viskositou a pod. Neomezíme-li se pak na děje thermicko-mechanické, přistupují k tomu ještě různá jiná tepla, na př. teplo Joule-ovo. teplo hysteretické a j. Jest otázkou, máme-li tepla tato včítati v teplo dQ , čili nic; obecně se rozumí dQ pouze teplo, jež pracující hmotě od zdroje tepelného povrchem bylo dodáno (ve tvaru tepelném).

b) Podstatně větší obtíže nastávají však při precisování toho, co máme rozuměti při nepřevratných dějích teplotou T . Již v nejjednodušším případě, kde teplota zdroje jest ve všech bodech táž (podobně teplota pracující hmoty), liší se však od teploty pracující hmoty o *konečný* tepelný rozdíl. nastává nensadná otázka, kterou z obou teplot dlužno voliti za T do výrazu (3).

Z úvah Clausiových plyne, že teplotou T jest rozuměti teplotu pracující hmoty, kterýž názor zastává též *Poincaré* ve své thermodynamice.

Naproti tomu považuje *K. Neumann* na základě dedukcí, založených na Thomsonově formulaci II. věty thermodynamické, T za teplotu zdrojů tepelných, kterýžto názor sdílí *Wiedeburg* 7).

Při *konečném* rozdílu obou řečených teplot vyskytuje se však ještě nová obtíž; blíže rozhraní obou hmot utvoří se totiž tepelný spád, tak že teploty hraničních vrstev obou hmot jsou na různých místech různé a zajisté jiné, než teploty celého ostatního dílu dotyčných hmot. Také přichází v úvahu tepelný skok při vedení tepla z jednoho prostředí do druhého, ať již jest skutečnou diskontinuitou aneb jen velmi rychlou, však nepřetržitou proměnou teplot. Vliv tepelného spádu jest tím nápadnějším, čím prudčeji se děje vyrovnávání teplot. Kdyby při tom tepelná rozloha byla taková, že by bylo možno rozdělití celek na části, jichž teploty by byly určité definovány a od sebe rozdílny, bylo by lze vyvarovati se obtíže tím, že by se tepelný děj vykonal pro každou část zvláště a celkový děj by potom byl dán výrazem

$$\Sigma \int \frac{dQ}{T} \quad \text{aneb} \quad \int \int \frac{dQ}{T},$$

kdež první summace se vztahuje na jednotlivé části, v něž jsme si hmotu myslili rozdělenou.

Nastává-li však v některé hmotě tepelný spád, nelze zajisté mluvit o nějaké „střední teplotě“ kterékoli části, ba ani ne částí nekonečně malé, neboť právě *různost* teploty na různých místech téže nekonečně malé části jest charakteristikem tepelného spádu.

Proto připouští *Poincaré*, že T může značiti též *teplotu hraniční vrstvy* mezi tepelným zdrojem a pracující hmotou, a též názor vyslovuje též *Wesendonck* ⁸⁾.

Definují pak *Poincaré* a *Wesendonck* výraz v Clausiově nerovnici se vyskytující jako dvojnásobný integrál

$$\int \int \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

v němž jedna integrace vztahuje se k povrchovým elementům pracující hmoty, z nichž každým přechází ze zdroje tepelného teplo dQ na hmotu pracující.

Vzhledem k proměnlivosti teploty v hmotách s tepelným spádem upozornil již *Bertrand* ve své *thermodynamice*. že pro mnohé nepřevratné děje nelze vůbec „teplotu“ definovati, tudíž ani ne entropii — podobně, jako nelze na př. pro plyn, prudce do vzduchoprázdného prostoru se ženoucí, stanoviti „tlak“ na různých místech.

Planck sice hájí stanovisko, že entropie i při velmi rychlých změnách má význam, a stanoví hodnotu její sečtením hodnot, platících pro nekonečně malé částky, však k námitkám, jež ve své kritické práci, týkající se základů *thermodynamiky*, učinil *Orr* ⁹⁾, prohlásil *Planck* ¹⁰⁾, že tvrzení jeho neodpírá mínění *Bertrandovu* a *Orrovo*.

Názor *Bertrandův* sdílí také plnou měrou *Chwolson*, jenž jasněji a otevřeněji než v učebných knihách bohužel bývá zvykem, upozorňuje na tuto neurčitost pojmu tlaku a teploty při dějích nepřevratných, a uvádí přímo za pravděpodobnou charakteristiku dějů takových, že alespoň jeden parametr, jenž při dějích převratných byl určitý, stává se naprosto neurčitým a pozbývá vůbec významu. Proto také nelze v tepelných diagramech (na př. *Clapeyronově*) děje nepřevratné vůbec znázor-

niti křivkou, neboť jeden parametr (na př. tlak p) stává se při nich naprosto neurčitým.

Jednotného mínění, který z uvedených tří názorů, jak teplotu T počítati, by byl nejsprávnějším, dosud není, a proto třeba při studiu bedlivě dbáti, kterého označení který autor užívá. Nejurčitějším a proto nejprůpadnějším zdá se názor, považovati jako T teplotu *povrchovou*, neboť teplota povrchu pracující hmoty (neb jeho elementů) jest v každém případě, i v případě nejspřudčích dějů, veličinou přesně definovanou a měřitelnou.

4. Význam nerovnice Clausiovy.

Jak nahoře již uvedeno, má nerovnice Clausiova vlastně význam věty negativní, že totiž hodnota integrálu v ní obsaženého nemůže býti kladná. Proto jsou v oné nerovnici obě znaménka úplně rovnoprávná. Přes to stalo se obecným zvykem, vztahovati znaménko rovnosti *výhradně* na děje převratné, znaménko nerovnosti pak všeobecně na děje nepřevratné, a psáti nerovnici ve tvaru

$$\int \frac{dQ}{T} < 0.$$

Krok tento, od mnohých autorů dlouho mlčky uznávaný a na četných příkladech verifikovaný, neušel ovšem žádoucí kritice doby novější. Tak neuznává *Bertrand* nerovnici Clausiovu ve formě této ani za jistou, ba ani ne za pravděpodobnou; *K. Neumann* praví výslovně, že nebyla ani Clausiem samým, ani jiným autorem jasně dokázána. Také *Duhem* ve své „*Mécanique chimique*“ (1897) nepovažuje to, co Clausius podal, za důkaz její; uznává sice i on pravdivost věty té, ale uvádí, že jest třeba revise její. Aby ji dokázal, přibírá ku pomoci *potmouhovou hypotézu* (o t. zv. účinné práci).

Také *Orr* (l. c.), ukázav kriticky, že ani *Poincaré*, ani *Kirchhoff*, ani *Voigt* nedokázali ohledně Clausiovy nerovnice více, než že hodnota integrálu nemůže býti kladná, vyslovuje mínění, že, kdyby se důkaz měl vésti, bylo by k tomu třeba jisté pomocné věty a formuluje sám větu takovou jako dodatek k for-

mulaci Thomsonově; větu onu nepovažuje Orr nikterak za nový princip, leč pouze za vytčení něčeho, co při důkazech jiných implicitě se podává. Však ani takovéto zavedení nových vět pomocných nepovažuje Orr za nejlepší východisko; daleko spíše se kloní ke stanovisku, které jasně osvětlil *Buckingham*¹¹⁾ slovy:

„Logicky myslící fysik vždycky shledá, že t. zv. důkazy (že při nepřevratných dějích jest $\int_T dQ < 0$) jsou bezcenné, a bude to shledávati vždy, pokud se zakládají na základech (Orrem) uvedených. Pravím to z úplného přesvědčení a v nejúplnější všeobecnosti. Jsou snad uveřejněna sta takových „důkazů“, a já sám jsem snad neseznal více než tucet neb dva jich, ale dospěl jsem ohledně nich k podobnému stavu přesvědčení, jako francouzská akademie ohledně strojů s neustálým pohybem. Nedokazuje se — a *nelze* toho dnes dokázati — že stroj věčně se pohybující nemůže nikdy býti vynalezen; avšak všichni odpíráme svůj souhlas, že by tomu tak býti mohlo, a učinili jsme ještě další krok soudíce, že příčina, proč tomu tak býti nemůže, leží *v podstatě věci*. Kdo čte thermodynamiku jen proto, aby studoval literaturu, snad se nestará mnoho o původ aneb oprávnění některé věty, shledá-li, že se jí obecně užívá a to nikdy s nesprávným výsledkem. Kdo však zpracovává si thermodynamiku, aby ji přednášel způsobem přesvědčivým kritickému posluchačstvu, má úlohu jinou; je-li sám k sobě poctivým, nezbytně přijde k témuž důsledku, jako prof. Orr, t. j. že nerovnice Clausiova pro nepřevratné děje nejen že nebyla, ale že nemůže býti dokázána na základě obvyklých formulací druhé věty thermodynamické.“

„Navrhuji, aby — na místě, abychom vsunovali nové dodatky ke znění druhé věty — zůstala druhá věta, jak jest, a aby nová látka byla uvedena ve formě nové hypotesy. Bude to hypotese v obecném smyslu, v němž každá indukce je hypotetickou; skutečně pak je to důsledek, třeba nepřímý, z velikého množství získaných zkušeností a jest založen na důkazech téže povahy, jako druhá věta aneb jako zákon o zachování energie, ač důkazů těch není tak veliké množství, jako zde. V jakém tvaru vyslovíme tuto novou větu, je celkem lhostejno:

snad bude nejlépe počítí co nejdříve, a říci, že pro všechny děje nepřevratné jest výraz $\int \frac{dQ}{T}$ záporným, a nikoliv rovným nulle.“

Nutnost nové hypotézy odůvodňuje Buckingham úvahou následující. Dosavadní thermodynamika založena jest na stavech rovnovážných; na základě tom se rozvinula v oboru úkazů takových, které bychom v mechanice mohli přirovnati k statické útvary bez tření. Při tom užívala nejprve Carnotových převratných dějů, potom pojmů entropie, volné energie, thermodynamických potenciálů a to řetězem úsudků naprosto logicky správných, a pro převratné děje oprávněných. Theorie ta založena jest na principu o zachování energie a na druhé větě v formulaci Clausiové neb W. Thomsonové. — Nyní však chystá se thermodynamika opustiti obor stavů rovnovážných a hodlá učiniti krok další, totiž chce zjistiti, proč, když rovnováha se poruší, nastává změna směrem jistým a ne opačným. Při tom opouští pevnou půdu dějů převratných a užívá nové věty; důsledky z ní vedené se ovšem potvrzují, ale přece to neuspokojuje, poněvadž necítíme pevnou půdu pod sebou, neboť chceme z nauky, založené pro převratné děje, dedukovati něco, co neodpovídá jejich podstatě. Jako nelze pouze na základě vět o rovnováze soustav bez tření dedukovati zákony pohybu hmot, tření podrobených, tak nelze také bez *nových*, z obou vět thermodynamických *neplynoucích* vět, založiti theorii dějů nepřevratných.

Podobně vyslovuje se o témže předmětu také *Chwolson*, jenž poukazuje k tomu, že nerovnice Clausiova deduktivně dokázána býti nemůže, leč pouze induktivně; všechna naše dosavadní zkušenost vede nás k tomu, míti za to, že nerovnice Clausiova pro děje nepřevratné vskutku platí. A proto jsme oprávněni. postavití tuto větu jako novou, samostatnou hypotézu a zkouseti pravdivost její verifikací důsledků, na základě jejím vedených.

Týž názor pronáší *A. Stodola*¹⁹⁾, vynikající pracovník odborů strojnických: „Naprosto nesprávný názor, že přírodní zákon má býti „dokázán“, svádí mnohé vynálezce, že přidržují se myšlenek, jež přímo odporují druhé větě thermodynamické, považující své dotyčné vynálezy za výjimky, jež pravdivostí

její mají otrásti. Oproti takovýmto náhledům nutno zdůraznit, že také princip energie ješt dokázán pouze induktivně, t. j. že můžeme pouze tvrditi, že se ukázal platným ve všech dosud pozorovaných případech. Clausius dokázal původně druhou větu pouze pro proměny tepelné. Později odvodili z ní Gibbs, Helmholtz, van t' Hoff a j. důsledky pro úkazy chemické rovnováhy, galvanického proudu, theorie roztoků a dosáhli skvělých vědeckých výsledků potvrzených v nesčetných případech zkušeností. I jeví se druhá věta thermodynamická jako princip, ovládající soubor přírodních zjevů, jenž — přírodovědecky řečeno — je právě tak bezpečný, jako věta o zachování energie.“

5. Význam věty o vzrůstu entropie.

Bezprostředním důsledkem nerovnice Clausiovy jest *věta o vzrůstu entropie*. Předpokládá pak odvození věty té, jak nahoře již uvedeno bylo, hypotesu, že, děje-li se thermodynamická změna mezi počátečním stavem A a konečným stavem B , jest vždy také možno, aby hmota dostala se z A do B jiným dějem (neb sledem dějů) *převratným*. Také tuto větu nelze dokázati obecně, leč pouze v daných zvláštních případech, jak činí na př. *Carvallo*¹²⁾, jednaje o nepřevratných dějích v případě tepla, vznikajícího třením a pod. Oteplí-li se na př. hmota nějaká třením, lze ji zajisté do téhož stavu konečného uvéstí též dějem převratným, zahříváme-li ji z vnějška, při čemž by hodnota integrálu $\int \frac{dQ}{T}$ byla kladná; hmota třením oteplená má však snahu, odevzdati své teplo okolí, tak že v případě děje nepřevratného jest hodnota téhož integrálu nulla neb veličina záporná; zajisté jest tedy hodnota integrálu při ději převratném, rovnající se změně entropie, větší, než hodnota jeho při ději nepřevratném.

Podobně v případě, rozpíná-li se plyn prudce do prostoru vzduchoprázdného; místo tohoto děje nepřevratného můžeme si zavéstí převratný, a mysliti si, že se plyn rozpíná zvolna, posunuje píst při stálé teplotě; teplo k tomu potřebné dodává okolí. Při ději převratném jest tudíž hodnota integrálu kladná, kdežto nepřevratný děj jest adiabatický, hodnota integrálu tudíž

nulla. — Jiné, obdobné úvahy koná pro případ přetržení napjatého vlákna a pro případ náhlého ztuhnutí přechlazené kapaliny, kterýž případ byl již dříve předmětem prací Carvallových.

Důkazy tyto a podobné důkazy induktivní mohou ovšem větu o vzrůstu entropie učiniti pravděpodobnější, však nemohou podati jejího přesného důkazu.

Proto praví výslovně Orr⁹⁾: „Přiznávám (dle Bertranda), že dosud nebyla podána žádná definice pro entropii (s pochybnou výjimkou definice Planckovy pro dokonalé plyny), již by se dalo užítí na jiné stavy, než na stav vzájemné rovnováhy, a proto věta o vzrůstu entropie musí býti omezena na srovnání jejích hodnot ve stavech takových.“

Z těch a podobných důvodů dlužno považovati, jak také Wesendonck¹³⁾ činí, za vlastní podstatu druhé věty thermodynamické nerovnici Clausiovu, a nikoli princip o vzrůstu entropie.

Planck naproti tomu považuje princip o entropii za nejvšeobecnější formulaci druhé věty. Ukazuje, že věta ta jest důsledkem, jež dovoditi možno z věty, zkušeností opravené, kterouž formuluje slovy: „Není možno sestrojiti stroj, jenž by periodicky fungoval a nic jiného nevykonal, nežli zvednul závaží a ochladil tepelný zdroj.“ Formulace tato není ovšem ničím jiným, než jiný tvar věty o nemožnosti perpetua mobile druhého řádu. Vycházeje však od své zvláštní, všeobecnější definice pochodů převratných, dospívá k výsledku novému: „Není možno zmenšiti entropii nějaké soustavy daných hmot, leč by současně jiné hmoty byly svůj původní stav změnily. Jestliže tedy jakákoli soustava hmot jakýmkoli způsobem, libovolnými fyzikálními a chemickými změnami, přešla v jiný stav, při čemž jiné hmoty zůstaly nezměněnými, jest entropie celé soustavy ve stavu konečném větší, neb v případě mezním rovna své hodnotě počáteční; v případě onom je děj nepřevratným, v tomto převratným.“

Rozšíříme-li pojem soustavy hmot pracujících na *všecky* hmoty, jež při daném ději vůbec se mění, lze pak vysloviti touž větu slovy: „Každý fyzikální neb chemický děj v přírodě koná se tak, že součet entropií všech hmot, které se děje jakkoli zúčastnily, roste. V případě mezním, pro děje převratné, se součet ten nemění.“

Vzrůst entropie, v tomto smyslu vzatý, považuje Planck přímo za *míru nepřevratnosti děje*, a má za to, že všech ostatních formulací lze užítí buď jen na děje nekonečně malé, neb na děje sice konečné, však takové, jež vyhovují jisté zvláštní podmínce zevnější.

S názorem tímto nesouhlasí *Nernst* dokládaje, že *věta o volné energii* je právě tak všeobecnou formulací II. věty thermodynamické, jako věta o vzrůstu entropie, neboť věta o entropii platí pro případ dějů konaných za nezměněné energie (celkové), kdežto věta o volné energii platí pro stálou teplotu. Téhož mínění jsou *Duhem* (Mém. chim. 1. 1897) a *Graetz* (*Winkelmanns Handbuch der Physik*, II. 2., 1896 str. 435). K obtížím, jež stavěly se větě o vzrůstu entropie v cestu v oboru zářivého tepla, budiž pouze poukázáno. Z prací, jež v ohledu tom vykonali *Boltzmann* (*Wied. Ann.* 22, 1884 str. 31.), *W. Wien* (*Wied. Ann.* 49. 1893 str. 633 a tamže, 52. 1894 str. 132) a mn. j. vyplývá potvrzení platnosti věty o vzrůstu entropie pro úkazy zářivého tepla.

Jak patrnó, různí se mínění četných thermodynamiků ve příčině významu a rozsahu platnosti věty o vzrůstu entropie dosti podstatně. Vrchu nabývá názor, že věta o vzrůstu entropie i věta, obsažená v nerovnici Clausiově, jsou věty získané induktivně, a že důkaz jejich jest právě tak málo možný, jako důkaz věty o zachování energie. Nerovnici Clausiovu pak dlužno považovati za jádro druhé věty thermodynamické; věta o vzrůstu entropie není s ní totožna, nemajíc s ní stejné obecnosti a obsahujíc mimo to hypotesu, že jest možno každou libovolnou změnu stavu vykonati také dějem převratným.

6. Pojem entropie dle Wiedeburga.

Při všech důkazech o vzrůstu entropie na základě Clausiovy nerovnice se předpokládá, že při každém libovolném ději, kde soustava pracující přejde z daného stavu počátečního v jistý stav konečný, lze si mysliti vedle děje toho jiný děj, a to převratný, při němž z téhož počátečního stavu lze přejíti v týž stav konečný, jako onde. Jinými slovy řečeno, předpokládá se obecně,

že entropie jest pouze funkcí parametrů základních proměnných veličin, čili že jest pouze funkcí stavu, v němž se pracující hmota nachází.

Dosud jediný činí od tohoto obecného mínění podstatnou odchylku *Wiedeburg*¹⁴⁾. Východiskem jsou mu úvahy energetické. Přivádíme-li hmotě nějaké energii v různých tvarech (de), jest celkový přírůstek energie dán rovnicí

$$dE = \Sigma de.$$

Dle energetiky lze pak každou veličinu de znázorniti součinem tvaru JdM , kdež veličiny J a M charakterisují poměry oné hmoty po té stránce jejího stavu, na niž se změna de vztahuje, t. j. na př. po stránce mechanické, thermické, elektrické a pod. I jest tedy

$$dE = \Sigma JdM. \quad (5)$$

Velichinu M nazývá *Helm*¹⁵⁾ veličinou quantitní neb extensitou, *Meyerhofer* veličinou obsahovou, *Ostwald* faktorem kapacitním. Velichina J slove intenzitou neb faktorem intenzitním.

Uvažujme pouze změny rázu dvojího, „dvoustranného“, jako na př., jak se v thermodynamice často děje, pouze změny rázu thermicko-mechanického. Pak zní rovnice pro energii

$$dE = JdM + J'dM', \quad (6)$$

kdež J a M vztahují se na př. pouze na „stránku“ mechanickou, J' a M' pouze na „stránku“ thermickou.

Aby bylo dE úplným diferenciálem, čili což jest totéž, aby energie ve hmotě obsažená byla jednoznačnou funkcí jejího stavu, plyne z rovnice této podmínka, že jest

$$\frac{\partial J}{\partial M'} = \frac{\partial J'}{\partial M}. \quad (6^*)$$

Vedle rovnice pro energii existují pak ještě vztahy jiné. Jak z obecné rovnice (5) pro energii plyne, jsou veličiny J částečnými derivacemi veličiny E dle příslušných M ; proto jsou zajisté jak všechna J tak také E funkcemi veličin M . Vztahy mezi veličinami J a M slují *rovnícemi stavověnými* (obecně), a lze je psáti ve formě diferenciální neb integrální. Obecně jest pro „dvoustranný“ stav:

$$\begin{aligned} dJ &= \mu dM + \lambda dM', \\ dJ' &= \mu' dM + \lambda' dM'. \end{aligned} \quad (7)$$

Jak z rovnice (6^a) plyne, vyžaduje princip o energii, aby bylo $\lambda = \lambda'$. Veličiny μ , μ' . λ jsou pak funkcemi veličin M a M' .

Mluvíme-li zvláště o thermické stránce nějakého děje, jest veličinou intenzitní *teplota* T ; příslušnou veličinu extenzitní nazveme S , jest to Clausiova *entropie*. Omezíme-li se na dokonalé plyny, obdržíme po stránce mechanické jako veličinu intenzitní *tlak* p , jakožto extenzitní *objem* V ; i zní pak rovnice pro energii

$$dE = TdS - pdV.$$

Rovnicemi stavovými jsou tu 1. rovnice Boyle-Gay-Lussacova

$$pV = RT,$$

čili ve tvaru diferenciálním

$$Vdp = RdT - pdV,$$

a 2. rovnice pro přírůstek tepelný

$$TdS = cdT + ldV,$$

kdež c a l mají známý význam specifických tepel při stálém objemu a při stálé teplotě.

Píšeme-li rovnice tyto ve tvaru rovnic (7), plyne z podmínky $\lambda = \lambda'$ zde rovnice

$$\frac{R}{V} = \frac{l}{T},$$

z níž dále, vzhledem k integrální rovnici Boyle-Gay-Lussacově plyne $l = p$.

Obě stavové rovnice i s důsledky z nich vedenými platí však výhradně pro stav rovnovážný a tudíž pouze pro změny převratné.

Jakmile přejdeme k změnám nepřevratným, neplatí již ani jediná z obou rovnic; neboť jako stavy rovnovážné jsou jen mezním případem stavů nerovnovážných, tak také platnost těchto rovnic vztahuje se pouze na mezní případ rovnovážný, a tudíž převratný.

Pomysleme si soustavu, skládající se pro jednoduchost ze dvou hmot, z nichž — ač jsou úplně rovnoprávny — nazveme

jednu *hmotou* v užším slova smyslu, druhou pak *okolím* jejím; pozorujeme pak jen „dvoustranné“ děje. Soustava budiž dále na venek úplně izolována, t. j. nepřijímá ani energie z vnějška aniž jí na venek odevzdává. Kvantity i intensity, vztahující se k stavu obou hmot, budtež označeny indexy „1“ a „2“.

Je-li tedy soustava „isolována“ vzhledem k jedné stránce svého stavu (na př. k stránce thermické), jest patrně

$$dM_1 = -dM_2, \quad (8^a)$$

t. j. platí zde *zákon o zachování kvantit*. Protože každá skutečná změna děje se v čase, lze také psáti

$$\frac{dM_1}{dt} = -\frac{dM_2}{dt}. \quad (8)$$

Vycházejí od *rychlosti změn*, buduje nyní Wiedeburg hypotézu, dle níž množství energie, po jisté stránce změny za jednotku času přijaté, dáno jest rovnicí

$$\eta = J \frac{dM}{dt} + W \left(\frac{dM}{dt} \right)^2, \quad (9)$$

t. j. že množství energie v čase dt přijaté nezávisí pouze, jako při dějích převratných, na změně dM samotné, nýbrž *mimo to i na rychlosti, s níž se změna děje*; lze zajisté rovnici tuto psáti ve tvaru:

$$\eta dt = de = J dM + W \left(\frac{dM}{dt} \right)^2 dt, \quad (9^a)$$

z něhož jest rozdíl patrný, jak dle Wiedeburgovy hypotézy se liší rovnice pro děje převratné od rovnic pro děje nepřevratné. Veličinu W , zde jakožto faktor dvojmoci rychlosti změn zavedenou, nazývá Wiedeburg „veličinou odporovou“ neb zkratka „odporem“. Pro výměnu energie mezi oběma hmotami, t. j. mezi „hmotou“ a „okolím“, platí pro izolovanou soustavu patrně vztahy:

$$\eta_1 = -\eta_2 \text{ čili} \\ J_1 \frac{dM_1}{dt} + W_1 \left(\frac{dM_1}{dt} \right)^2 = -J_2 \frac{dM_2}{dt} - W_2 \left(\frac{dM_2}{dt} \right)^2,$$

aneb vzhledem k rovnici (8)

$$(W_1 + W_2) \cdot \frac{dM_1}{dt} = J_2 - J_1.$$

Zákon tento nazývá W. *zákonem intenzitním* a ilustruje jej příkladem z elektrokinetiky, kde článek galvanický o vnitřním

odporu W_2 a o elektromotorické síle $E (= J_2)$, elektrolysuje proudem $i = \frac{dq}{dt}$ kapalinu, jejíž vnitřní odpor jest W_1 a protimotorická síla polarisační P ; tu platí známá rovnice

$$(W_1 + W_2) \frac{dq}{dt} = E - P.$$

Rovnici pro energii lze nadto psáti (vzhledem k rovnici (8) ve tvaru

$$\eta = J_2 \frac{dM_1}{dt} - W_2 \left(\frac{dM_1}{dt} \right)^2; \quad (9^b)$$

výhoda tvaru tohoto, platícího pro soustavu izolovanou po jedné její stránce, záleží v tom, že v něm přicházejí veličiny, vztahující se na „hmotu“ i na „okolí“. Z rovnice této plyne, že při skutečných dějích veličina η jest tím větší, čím menší jest W_2 , t. j. veličina odporová. Příklad elektrolytický ilustruje to velmi jasně.

Uvažujeme-li nyní pouze thermickou stránku nějakého skutečného děje, tu udá se z úvahy, že kvantitou jest tu entropie (S), překvapující zákon

$$dS_1 = -dS_2 \text{ čili } S_1 + S_2 = 0,$$

t. j. *zákon o zachování entropie*, jakožto kontrast k zákonu Clausiovu o *vzrůstu entropie*. Wiedeburg nezastavil se však nad tímto odporem proti zákonu obecně přijatému, nýbrž vedl své důsledky dále, a přišel k výsledkům velmi pozoruhodným. Předně nabývá dle tohoto způsobu nazírání pojem entropie, jenž dosud fysikálnímu *názoru* se úplně vymykal, pojednou jasnosti a názornosti; dle něho byla by entropie tím, co při ryze tepelné výměně zůstává konstantním; bylo by to tedy totéž, co značilo se dříve „tepelným obsahem“ neb „množstvím fluida tepelného“. — Dalším výsledkem jest, že, jak bude ukázáno, nerovnice Clausiova přejde v rovnici, v níž všechny členy mají určitý význam. Budiž však opětě poukázáno k zásadnímu rozdílu názoru obecného a Wiedeburgova. Kdežto názor obecný vrcholí v tom, že entropie *i pro děje nepřevratné* jest pouze a jedině funkcí stavových souřadnic dané hmoty, t. j. že změna její závisí jen na stavu počátečním a konečném, nikoli však na cestě, kterou se děj konal, předpokládá Wiedeburg výslovně, že změna entropie *jest závislá na cestě*. (Dokončení.)