

# Kokowski, Michał

---

## Geneza sytuacji problemowej zaistniałej w teorii zjawisk cieplnych przed sformułowaniem Zasady Termokinetycznej Natansona. Cz. 2

---

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 39/1, 21-42

---

1994

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



*Michał Kokowski*  
(Kraków)

**GENEZA SYTUACJI PROBLEMOWEJ  
ZAISTNIAŁEJ W TEORII ZJAWISK CIEPLNYCH  
PRZED SFORMUŁOWANIEM ZASADY TERMOKINETYCZNEJ  
NATANSONA<sup>1</sup>**

**CZEŚĆ II**

**POSZUKIWANIE MECHANICZNYCH I FENOMENOLOGICZNYCH  
TEORII ZJAWISK CIEPLNYCH  
POPREDZAJĄCE PRACĘ NATANSONA**

**WSTĘP**

W części pierwszej naszego artykułu pt. *Sformułowanie dwóch zasad termodynamiki i wynikające stąd konsekwencje dla nauki o zjawiskach cieplnych*<sup>2</sup> próbowaliśmy przedstawić klimat poszukiwań naukowych ogólnej, dynamicznej teorii zjawisk cieplnych, który doprowadził do sformułowania dwóch zasad termodynamiki oraz do próby podjętej przez Rankine'a w 1855 roku ujętej w postaci energetyki, która w zamierzeniu autora miała być nową fundamentalną teorią ogółu zjawisk przyrody.

W części drugiej artykułu będziemy starali się nakreślić kontynuację wspomnianego powyżej typu badań, które poprzedzały prace Natansona i miały bezpośredni wpływ na sformułowanie przez niego zasady termokinetycznej. Będziemy zatem starali się przedstawić dalszy opis sytuacji problemowej jaką Natanson musiał rozwiązać by móc sformułować zasadę termokinetyczną.

## PROBLEM REDUKCJI DRUGIEJ ZASADY TERMODYNAMIKI DO PRAW MECHANICZNEJ TEORII CIEPŁA

Pomimo rozważań S. Carnota (1824), zagadnienie odmienności praw termodynamicznych i praw mechanicznych nie stanowiło istotnego problemu dla zwolenników ontologicznego rozumienia mechaniki (zgodnie z którym, mechanika była doskonałą i ostateczną teorią wyjaśniającą całość zjawisk w świecie). Sformułowanie zasady zachowania energii nie tylko nie zburzyło tej wiary, lecz jeszcze ją wzmocniło, gdyż koronnym jej argumentem było wyprowadzenie tej zasady z praw mechaniki podane przez Helmholtza (1847). Krytyka mechanicyzmu przedstawiona przez Rankine'a w pracy pt. *Zarys nauki energetyki* (1855)<sup>3</sup>, utrzymana w duchu myśli S. Carnota, ale wzbogacona jednocześnie myślą scholastyczną i pojęciem energii, jej zachowania i transformacji, rozumianej szerzej niż tylko pojęcie energii mechanicznej, również nie wpłynęła na ogół poglądów zwolenników mechanicyzmu<sup>4</sup>. Było to związane m.in. z faktem, że ówczesne teorie zjawisk cieplnych ujmowały przy pomocy matematycznych formuł *de facto* wyłącznie zjawiska odwracalne. Dlatego istniało duże podobieństwo praw termodynamicznych takich zjawisk i praw dynamiki Newtona. Z chwilą jednak jasnego sformułowania drugiej zasady termodynamiki uświadomiono sobie wyraźnie paradoks odmienności praw termodynamicznych zjawisk nieodwracalnych i praw mechanicznych zjawisk odwracalnych. Polegał on na fakcie, iż druga zasada termodynamiki wyróżniała kierunek przebiegu zjawisk nieodwracalnych, czego w żaden sposób, wydawało się, nie może czynić mechanika, ani też szybko rozwijająca się po sformułowaniu zasady zachowania energii, odnowiona mechaniczna, czy dynamiczna teoria ciepła. Zwolennicy mechanicyzmu utrzymywali, iż wspomniany paradoks był jedynie pozorny, gdyż z racji podstawowego ich aksjomatu sądzili, że wszystkie zjawisko można zredukować do mechaniki. W tym właśnie duchu, już w latach sześćdziesiątych, siedemdziesiątych podejmowane są pierwsze próby sprowadzenia drugiej zasady termodynamiki do praw dynamiki rozumianej mechanicystycznie. Wedle podstawowego założenia mechanicyzmu wszystkie zjawiska można i trzeba wyrazić w języku punktowych cząsteczek oddziaływujących w sposób natychmiastowy przy pomocy sił centralnych. Te właśnie oddziaływania decydują o przebiegu zjawiska. Chodziło więc o to, by przyjmując pewne rozsądne założenia dotyczące ruchu molekularnego i sił działających między atomami odnaleźć w jakiś sposób „całkę Clausiusa” ( $\int dQ/T$ ), innymi słowy, aby znaleźć funkcję entropii układu jako wynik mechanicznych oddziaływań cząstek.

Podstawowym założeniem teorii kinetyczno-molekularnej było przekonanie, iż teorie ta potrafi wyznaczyć wszelkie makroskopowe własności układu jako wynik uśrednienia mechanicznych oddziaływań wielkiej liczby cząstek. Szczególną rolę w rozwoju tej koncepcji odgrali m.in. Clausius (1857)<sup>5</sup> i Maxwell (1860, 1866, 1879)<sup>6</sup>. Obydwaj sądzili, iż można w uzasadniony sposób korzystać z koncepcji średnich statystycznych, gdyż u podstaw ich zastosowania leżała idea elementarnego nieporządku przestrzennego ogromnej liczby cząsteczek gazu. Clausius interesował się tylko średnimi, gdyż jak sądził, odchylenia od średnich kompensują się i dlatego ich rozważenie nie wnosi nic istotnego do problemu opisu własności układu oddziaływujących cząstek. Przyjmował też założenie, które pojmował jako oczywiste, iż

prędkości gazu są takie same. Maxwell był odmiennego zdanie, dowodząc w roku 1860, iż prędkości te są różne i w stanie równowagi termodynamicznej przyjmują postać rozkładu prędkości Maxwella. Był to poważny krok w rozwoju teorii. Zadano wówczas pytanie jakie prawa rządzą procesem tworzenia się równowagi w gazie. Wiadomo było, iż wytracony ze stanu równowagi termodynamicznej gaz natychmiast dąży do niego z powrotem. Nie wiadomo było jednak jak się to odbywa. Uczeni będą próbowali rozwiązać ten problem. Twórczo podejmie go w swoich pracach m.in. Boltzmann. Będzie się to ściśle wiązało z próbami wyprowadzenia drugiej zasady termodynamiki z założeń czysto mechanicznych<sup>7</sup>.

Pierwszą, ogólnie znaną próbę redukcji drugiej zasady termodynamiki do praw dynamiki pojmowanej mechaniczycznie podejmuje w 1866 roku Boltzmann w pracy pt. *O mechanicznym sensie drugiej zasady mechanicznej teorii ciepła*<sup>8</sup>. U podstaw rozumowania Boltzmann leżały następujące założenia:

- 1) ciało można przedstawić jako zbiór ogromnej liczby punktowych atomów,
- 2) wszystkie atomy ciała znajdującego się w równowadze termodynamicznej poruszają się po zamkniętych trajektoriach, które pokonują w tym samym czasie,
- 3) siły działające na każdy atom zależą wyłącznie od wzajemnych odległości.

Opierając się na tych założeniach Boltzmann rozpatruje przy pomocy zasady minimum siły żywej zmianę energii kinetycznej atomów wywołaną dostarczeniem do układu małej ilości ciepła  $dQ$ . W konsekwencji otrzymuje funkcje modelujące temperaturę i entropię. Funkcje te są wynikiem uśrednienia po liczbie cząstek układu i po dostatecznie długim czasie, który jest wielokrotnie dłuższy od czasu charakterystycznego określającego ruchliwość cząstek. W wyniku przeprowadzonych rozważań Boltzmann dochodzi do wniosku, iż udało mu się zrealizować postulat redukcji zjawisk cieplnych do zjawisk mechanicznych.

Jednakże ogół uczonych nie zgadza się z wnioskami Boltzmann, gdyż przyjmowane przez niego założenia były dobrane w bardzo sztuczny sposób z pominięciem istotnej, powszechnie uznawanej w teorii kinetycznej cechy gazów: nieustannego i nieuporządkowanego ruchu oddziaływujących wzajemnie atomów. Nie był to jedyny zarzut stawiany koncepcji Boltzmann. O wiele poważniejszą kwestię był statystyczny sposób otrzymania np. funkcji entropii. Chodziło o to, iż otrzymano ją dzięki uśrednieniu po znacznie dłuższym czasie niż wspomniany czas charakterystyczny. Innymi słowy, takie podejście w istocie pomijało podstawowy postulat mechaniki, zgodnie z którym stan układu jest jednoznacznie określony w każdej chwili czasu, gdyż wszelkie oddziaływania rozchodzą się natychmiastowo.

Zrozumienie tego problemu będzie jednym z ważniejszych zagadnień mechanicznej teorii ciepła końca XIX-ego wieku. Obok Boltzmann, Clausiusa, Maxwella podejmą go również mniej znani: S. Szily, T. Müller czy P. Oppenheim. W większości prób uczeni starać się będą, w mniej czy bardziej dosłowny sposób sprowadzić drugą zasadę termodynamiki do zasady Hamiltona.

W 1871 roku Maxwell w *Teorii ciepła*<sup>9</sup>, dokonując analizy drugiej zasady termodynamiki formułuje słynny paradoks nazwany następnie jego imieniem. Dokonuje on eksperymentu myślowego i rozważa istnienie specyficznej istoty, zwanej później demonem Maxwella, która potrafi rozróżniać cząstki gazu, włączając z ich prędkością. Ów demon, pełniąc rolę odźwiernego w zbiorniku gazu rozdzielonego



przegrodą, miałyby za zadanie przepuszczać cząstki mające prędkość większą od prędkości średniej z części A zbiornika do części B, a cząstki mające prędkości mniejsze od prędkości średniej z części B do części A. Skutkiem takiego postępowania, zdaniem Maxwella, demon bez wykonania pracy, w sprzeczności z drugą zasadą termodynamiki podwyższałby temperaturę w części A i obniżałby temperaturę w części B zbiornika gazu.

Paradoks Maxwella ukazywał statystyczny charakter drugiej zasady termodynamiki. Temat ten będzie żywy jeszcze przez wiele lat i podejmą go w swych rozważaniach liczni uczeni. Maxwell rozumiał, iż pojęcia np. ciśnienia i temperatury mają fizyczny sens tylko w układach uśrednienia oddziaływań międzycząsteczkowych. Na podstawie praw dynamiki można z łatwością wyznaczyć rezultat zderzenia dwóch cząstek na podstawie ich prędkości początkowych, lecz nie można tego samego uczynić dla ogromnej ich liczby. Z tego właśnie powodu Maxwell sądził, iż podejście statystyczne umożliwi głębiej niż mechanika wnikać w mechanizm ruchu molekularnego. Z tej też perspektywy dostrzegł on istnienie granic stosowalności termodynamiki. W 1871 roku Maxwell we wstępnym wykładzie do kursu eksperymentalnej fizyki mówił:

„Zasady termodynamiki rzucają jasne światło na wszystkie zjawiska przyrody, i przypuszczalnie, wiele ważnych zastosowań tych zasad może być uzyskanych w przyszłości. Jednakże będziemy musieli wskazać granice tej nauki i dowieść, że wiele problemów w przyrodzie, przede wszystkim tych, w których dochodzi do głosu rozpraszanie energii, nie daje się rozwiązać przy pomocy samych zasad termodynamiki, ale, eby je zrozumieć jesteśmy zmuszeni sformułować bardziej określona teorię budowy ciał”<sup>10</sup>.

W tym samym 1871 roku Clausius przedstawia pracę pt. *O sprowadzeniu drugiej zasady teorii ciepła do ogólnych zasad mechaniki*<sup>11</sup>. Opierając swe rozważania na twierdzeniu o wiriale, Clausius stosuje je do wielkiej liczby cząstek i dzięki temu omija problemy związane z warunkami początkowymi położenia i prędkości. W konsekwencji tego dochodzi on do wyników, które były zbliżone do uzyskanych wcześniej wyników Boltzmanna. Doprowadza to nawet do sporu między nimi o priorytet tych rezultatów<sup>12</sup>.

S. Szily w 1872, 1873 i 1876 publikuje prace, w których jak sądzi dokonuje redukcji drugiej zasady termodynamiki do praw mechaniki. Ważne są dla nas same ich tytuły: *Zasada Hamiltona i druga zasada mechanicznej teorii ciepła* (1872), *Dynamiczna zasada Hamiltona w termodynamice* (1873), *O dwóch zasadach mechanicznej teorii ciepła wyprowadzonej z pierwszej* (1876)<sup>13</sup>. Reakcją na pierwszy artykuł Szily’ego był artykuł krytyczny Clausiusa pt. *O związku między drugą zasadą mechanicznej teorii ciepła z zasadą Hamiltona* (1872)<sup>14</sup>. Clausius dowodził w nim istnienia zasadniczej różnicy między równaniami Hamiltona a równaniami, które stosuje się w teorii mechanicznej ciepła dla wyjaśnienia jej drugiej zasady. Idea redukcji termodynamiki do dynamiki przyświecała też pracom m.in. T. Müllera (1874) i P. Oppenheima (1882).

Równoległe do wyżej przedstawionych badań Boltzmann rozwijał swoje kinetyczno-molekularne ujęcie zjawisk cieplnych. Podobnie jak Maxwell, Boltzmann w roku 1871 uważa, że teoria kinetyczno-molekularna jest istotnym rozszerzeniem dy-

namiki. Jak sądzi, do nowych odkryć dochodzi się niemal zawsze dzięki dynamice, ale dynamiczne, mechaniczne pojęcia mające jak dotąd walor ontologiczny stają się u Boltzmann'a jedynie dogodnymi wyobrażeniami. Mechanika jest już tylko modelem używanym w sposób analogiczny. „Nazywając wyobrażenia teorii gazów mechanicznymi analogiami, jasno pokazujemy, jak dalecy jesteśmy od tego, by uważać, że te wyobrażenia odpowiadają we wszystkich szczegółach prawdziwym cechom najmniejszych cząstek ciał”<sup>15</sup>.

W tym samym duchu Maxwell w roku 1873 w „*A Treatise on Electricity and Magnetism*”<sup>16</sup> wypowiada następującą uwagę: „W Traktacie tym mam zamiar opisać najważniejsze z tych zjawisk, pokazać, w jaki sposób można je zmierzyć i szukać związków matematycznych, zachodzących pomiędzy mierzonymi wielkościami. Otrzymałszy tym sposobem dane teorii matematycznej Elektromagnetyzmu i pokazawszy, jak teoria ta daje się stosować do obliczania zjawisk, postaram się rzucić możliwie jasne światło na zależności, zachodzące pomiędzy formami matematycznymi tej teorii, a formami nauki zasadniczej Dynamiki; w ten sposób będziemy mogli w pewnej mierze przygotowywać się do określenia natury zjawisk dynamicznych, wśród których winniśmy szukać analogii lub wyjaśnień zjawisk elektromagnetycznych”<sup>17</sup>.

Boltzmann ciągle poszukuje funkcji modelującej entropię układu wielu oddziaływujących mechanicznie cząstek. Ostatecznie w roku 1877, zrozumiał, iż jego teoria, przyjmuje specyficzne założenia statystyczne, odmienne od założeń mechanicznych, czy dynamicznych. Dlatego też uważa, że drugą zasadę termodynamiki można wyprowadzić opierając się na pojęciach rachunku prawdopodobieństwa, ale nie na pojęciach mechanicznych.

Do podobnego też wniosku dochodzi Maxwell w 1878 roku. Zauważając odmiennosc zwykłej dynamiki (jest to dynamika małej liczby cząstek) i teorii kinetyczno-molekularnej (dynamiki ogromnej liczby cząstek) wprowadza dla tej ostatniej nazwę mechaniki statystycznej.

Był to poważny wyłom w rozumieniu roli mechaniki, gdyż wynikało stąd, że nie ma ona dostatecznego, ontologicznego charakteru. Trwa na ten temat ożywiona dyskusja. J. Loschmidt w 1876<sup>18</sup> roku dyskutując z koncepcjami Boltzmann'a formułuje słynny paradoks powrotu. Będzie to jeszcze przez wiele lat ważki temat teorii kinetyczno-molekularnej. Twórczo podejmie go Poincaré (1890)<sup>19</sup>. Dyskusje na koncepcjami Boltzmann'a nadal trwają. Była to tak ważna kwestia dla ówczesnych fizyków, iż w latach 1893–95 na łamach „*Nature*” szereg wybitnych uczonych podejmuje się analizy tego tematu. W dyskusji wzięli udział: G.H. Bryan, E.P. Culverwell, S.H. Burbury, H.W. Watson, G. Basewi, S. Barberi, D. Larmor, G.F. Fitzgerald, G. Lippmann, P. Lenard, L. Brillouin, J. Loschmidt, E. Zermello. (Nazwiska tych uczonych wymieniamy korzystając z egzemplarzy „*Nature*”, które należały do W. Natansona.)

Wybiegając nieco poza zakres artykułu (graniczną datą jest rok około 1896) dodajmy, iż wyżej rozważany temat będzie dalej rozwijał np. Zermello (1896–7)<sup>20</sup>. W dyskusji z tymi uczonymi Boltzmann rozwijając ciągle swoje koncepcje, formułuje w roku 1898 w ostateczny sposób słynne twierdzenie H<sup>21</sup>. A problem zasadności statystycznego ujęcia drugiej zasady termodynamiki rozstrzygnie, po myśli Maxwell-

la i Boltzmann, Einstein (1905, 1906)<sup>22</sup> i szczególnie Smoluchowski (1904, 1906, 1907, 1912, 1913, 1915, 1916)<sup>23</sup>.

Powróćmy znowu do wieku dziewiętnastego. Język mechaniki próbowano ówczesnie stosować do ogółu zjawisk przyrody. Rozważaliśmy już problem zastosowania tego języka do zagadnień wyrosłych z tematyki teorii silników cieplnych. Jak widzieliśmy zaowocowało ono pojęciem rozpraszania energii i pojęciem entropii, będącej funkcją stanu w procesach odwracalnych. Poniżej rozważmy inny istotny problem poszukiwania specjalnego języka nadające się do precyzyjnego fenomenologicznego opisu zjawisk termodynamicznych. Jak się okazuje i ten nurt poszukiwań badawczych miał swe źródło w mechanice.

## POSZUKIWANIA POTENCJAŁÓW TERMODYNAMICZNYCH

Metody mechaniki przenikały nie tylko do teorii silników cieplnych, lecz także do teorii reakcji chemicznych. Wyrazem tego były często używane w XIX-tym wieku w chemii określenia teorii reakcji chemicznych jako statyki, dynamiki albo, w ogólności, mechaniki chemicznej. Przedmiotem takiej mechaniki była analiza przebiegu reakcji, celem zaś – zbudowanie ich deterministycznej, przyczynowej teorii. Poszukiwano specyficznych wielkości, które byłyby siłami, potencjałami bądź energiami, i które zdołałyby opisać zjawiska chemiczne równie doskonale jak w mechanice ujęto zjawiska ruchu cząstek punktowych czy ciał rozciąglanych w przestrzeni. Z tymi zaś pojęciami wiązało się nieuchronnie pojęcie równowagi. Przyjęto więc, że stacjonarne reakcje chemiczne są ciągiem kolejnych stanów równowagowych. Pojawiło się wszakże pytanie: czy owa równowaga chemiczna ma analogiczne bądź też tożsame własności jak równowaga statyczna, rozważana przez mechanikę? W nim to i w podobnych pytaniach wyrażał się wspomniany już tylekroć spór ontologiczno-metodologiczny.

Pierwszą ogólnie znaną próbę sformułowania potencjału termodynamicznego<sup>24</sup> podejmuje Berthelot (1873)<sup>25</sup> w swej zasadzie pracy maksymalnej, wedle której „Wszelka zmiana chemiczna dokonana bez udziału energii zewnętrznej dąży do stworzenia ciała lub układu ciał emitującego najwięcej ciepła”<sup>26</sup>. Reakcje mogą więc zachodzić wtedy, gdy następuje zmniejszenie energii wewnętrznej układu, a stabilna równowaga – gdy energia osiąga minimum. Tym samym Berthelot udowadnia, że energia wewnętrzna w teorii równowag chemicznych pełni taką rolę jak potencjał w mechanice. Jednakże nie ma on w ogólności racji, bowiem, szereg reakcji chemicznych dowodzi czegoś przeciwnego (np. reakcja kwasu siarkowego z lodem), jeśli nie energia wewnętrzna, to być może rolę potencjału odgrywa, bądź też nim jest, słynna entropia Clausiusa. Tak właśnie sądzi Hortsman<sup>27</sup>, jak i Rayleigh<sup>28</sup>. Wedle nich, we wszystkich zmianach przyrody entropia nie może maleć, toteż kierunek reakcji określony jest przez wzrost entropii. Jednakże i ta koncepcja nie jest w ogólności słuszna, bowiem, jak zauważył to później Duhem<sup>29</sup>, wyprowadzona została w oparciu o twierdzenie Clausiusa, ale przez odrzucenie podstawowego jego założenia o izolacji układu od środowiska. Tym samym entropia układu, zdaniem Duhema, nie może być analogiem siły, jak i energia układu – analogiem potencjału

mechanicznego (pamiętamy o związku  $F = -\text{grad}V$ ). Kolejny ważny krok robią Massieu (1869, 1876)<sup>30</sup> i Gibbs (1875–1878)<sup>31</sup>. Wprowadzają oni do opisu układów określonych przez zmienne  $T$  i  $v$  oraz układów określonych przez zmienne  $T$  i  $p$  dwie nowe funkcje. Massieu mówi o funkcjach charakterystycznych układu  $H$  i  $H'$ , Gibbs – o funkcjach mechanicznych  $\psi$  i  $\zeta$  (różniących się od funkcji Massieu jedynie mnożnikiem będącym równoważnikiem mechanicznym ciepła wziętym ze znakiem ujemnym). Mają one postać  $H = TS - U$  i  $H' = TS - U + Apv$ . (W dzisiejszej terminologii są to odpowiednio: energia swobodna i entalpia swobodna wzięte ze znakiem minus). Massieu dowodzi w oparciu o teorię równań różniczkowych cząstkowych, że wszystkie wielkości charakterystyczne określające właściwości fizyczne i mechaniczne wyznaczyć można poprzez wartości funkcji  $H$  i  $H'$ , ich pierwszych i drugich pochodnych cząstkowych względem zmiennych  $T$  i  $v$  dla funkcji  $H$  i zmiennych  $T$  i  $p$  dla funkcji  $H'$ . Jednakże, co ważniejsze, nie udowadnia, że funkcje te w teorii równowagi chemicznej mogą pełnić rolę sił lub potencjału. Dokonuje tego jako pierwszy Gibbs, wykazując, że koniecznym i wystarczającym warunkiem równowagi układu izolowanego jest niedodatniość entropii we wszystkich możliwych zmianach stanu układu, w których energia jest stała oraz, że w procesach dla których entropia jest stała energia rośnie lub zachowuje stałą wartość. Tym samym Gibbs udowadnia zdaniem Duhema, że entropia pełni rolę funkcji sił przy stałej energii, a energia jest potencjałem termodynamicznym przy stałej entropii. Nawiązując do tych badań Helmholtz (1882)<sup>32</sup> przyjmuje dla funkcji  $H$  wziętej z ujemnym znakiem nazwę energii swobodnej, określa ona bowiem ilość energii jaką można wydobyć z układu i przeciwstawia jej pojęcie energii związanej, określonej przez iloczyn entropii i temperatury w skali bezwzględnej. W przeciwieństwie do Gibbsa, który stosuje je do termodynamiki gazów doskonałych Helmholtz wykorzystuje je do matematyzacji różnic zauważonych przez Favre'a między ciepłem chemicznym, a ciepłem wydzielanym przez przepływ prądu. Efektem tego jest odkrycie związków zachodzących między siłą elektromotoryczną, a zjawiskami termicznymi, które w pełni zostają potwierdzone przez doświadczenia. Tym samym po raz wtóry, ale w jeszcze precyzyjniejszym i głębszym (bo bogatszym o pojęcie entropii) sensie, potwierdzają się, związane z zasadą zachowania energii, przekonania o głębokich związkach zachodzących między przeróżnymi zjawiskami Natury. Kolejne uogólnienie pochodzi od Duhema (1886)<sup>33</sup>, który wprowadza pojęcie potencjału  $\Omega$ . Wiąże się ono z transformacją czy entropią nieskompensowaną przemiany<sup>34</sup>. W szczególnym przypadku przemiany izotermicznej, gdy siła zewnętrzna wykonująca pracę nad układem jest potencjalna, tzw. praca nieskompensowana  $\tau$  wykonana przez układ podczas przejścia ze stanu początkowego do końcowego, będąc równa:

$$\tau = E T N, \quad \text{gdzie}$$

- $E$  – mechaniczny równoważnik ciepła,
- $T$  – temperatura w skali bezwzględnej,
- $N$  – entropia nieskompensowana

jest w tym szczególnym przypadku równa przyrostowi funkcji  $\Omega$  między stanami początkowym i końcowym:

$$\tau = \Omega_0 - \Omega_1, \quad \text{gdzie}$$

$$\Omega = E(U - TS) + W \quad \text{oraz}$$

$W$  – potencjał siły zewnętrznej wykonującej pracę nad układem.

Z tych powodów Duhem nazywa wielkość  $\Omega$  potencjałem termodynamicznym. (Zauważmy, iż jest on ogólniejszy niż dzisiaj używana entalpia swobodna  $G$ ). Obejmuje on powyżej rozważane już potencjały jako szczególne przypadki dlatego, iż dla zmiennych temperatury i objętości, a dla stałego ciśnienia, zewnętrzna siła działająca na układ jest potencjalna oraz dla zmiennych temperatury i ciśnienia, przy stałej objętości układ nie wykonuje pracy. Mówiąc krótko, w obydwu przypadkach praca wykonywana nad układem jest różniczką zupełną.

Ponadto Duhem sądzi, iż mimo uderzającego podobieństwa pojęcia potencjału używanego przez termodynamikę i pojęcia potencjału dynamicznego, nie były one tożsame. Wynikało to, według niego, z zupełnej odmienności stanu równowagi chemicznej i stanu równowagi statycznej. Problem ten będzie ciągle obecny w dyskusjach o redukcji termodynamiki do zjawisk opisywanych przez dynamikę.

#### KRYTYKA ONTOLOGICZNEGO TRAKTOWANIA MECHANIKI: NASTĘPCY RANKINE' A

Po krytyce redukcji drugiej zasady termodynamiki do praw teorii kinetyczno-molekularnej dokonanej przez Loschmidta (1876) i sukcesach termodynamiki fenomenologicznej związanych ze sformulowaniem zasady zachowania energii, zasady wzrostu entropii w układach izolowanych oraz potencjałów termodynamicznych, na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XIX-tego wieku szereg uczonych dokonuje zdecydowanej metodologicznej krytyki mechanicyzmu i mechanicznej teorii ciepła. Czynią to w duchu krytyki dokonanej przez Rankine'a w 1855 roku w *Zarysie nauki energetyki*. Należą do nich E. Mach (1883, 1896)<sup>35</sup>, W. Ostwald (1895, 1902)<sup>36</sup> i G. Helm (1888)<sup>37</sup> oraz P. Duhem (1892, 1903)<sup>38</sup>. Dzięki pracom tych uczonych rozwija się energetyka – nowa fundamentalna teoria świata. Wszyscy wymienieni uczeni, pomimo dzielących ich różnic uważają, że mechanicyzm jest upadkiem prawdziwej metody naukowej, gdyż ontologizuje podstawowe abstrakcje mechaniki. Zdaniem Macha „pogląd, że mechanikę należy uważać za podstawę wszystkich pozostałych dziedzin fizyki i że wszystkie procesy fizyczne należy objaśniać mechanicznie, jest przesądem [...]”<sup>39</sup>. Takim właśnie przesądem dla Macha, jak i dla energetyków Ostwalda i Helma, były atomy. Zwolennikom ich istnienia Mach zadawał pytanie: „A czy widzieliście chociaż jeden atom?”<sup>40</sup>. Autorytet Macha, Ostwalda i Helma, był ówczesnie tak wielki, iż zdaniem np. Plancka praktycznie nie było możliwe wystąpić przeciwko ich koncepcjom. Bardziej ostrożny

w tej kwestii był Duhem: „Hipoteza, że wszystkie zjawiska dają się wyjaśnić mechanicznie, nie jest ani prawdziwa, ani fałszywa; nie ma ona dla niego [fizyka] żadnego znaczenia. [...] Ten, kto trzyma się postępowania metody doświadczalnej, nie może uznać za prawdziwe następującego orzeczenia: wszystkie zjawiska fizyczne wyjaśniają się mechanicznie. Nie można również uznać tego orzeczenia za fałszywe”<sup>41</sup>.

Krytyka ontologicznego traktowania mechaniki polegała na zwróceniu uwagi na to, iż uczeni np. Galileusz, Newton czy S. Carnot tak matematyzowali zjawiska fizyczne, by jak najlepiej przewidywać ich przebieg. W tym postępowaniu wcale nie było istotne czy używane przez nich pojęcia miały ostateczny, ontologiczny sens. W istocie wszystkie są hipotezami. Istotą rozumienia metody najlepiej oddają słowa Duhema: „Tym, którzy chcą, aby ich teorie wyjaśniały istotę i przyczyny praw fizycznych, przeciwstawiamy tego, który szuka w fizyce teoretycznej tylko symbolu tych praw; nie organicznie on z góry liczby i rodzaju pojęć, które będzie mu dozwolone łączyć ze sobą, dopuści do swego układu i inne wielkości poza wielkościami geometrii i mechaniki; gdy pewna wielkość będzie ściśle określona, gdy będą ustalone w sposób ściśle prawidła, według których powinna być ona używana w rozumowaniach i rachunkach, mierzona w doświadczeniu, nie uchyli się przed jej używaniem; jeżeli hipotezy, dotyczące tej wielkości, pozwolą dobrze odtworzyć klasę badanych zjawisk, umysł jego będzie zadowolony; nie będzie tracił czasu i wysiłków na zastąpienie tego pojęcia przez zestawienie pojęć geometrycznych i mechanicznych”<sup>42</sup>.

Krytyka mechanicyzmu nie oznaczała jednak odrzucenia metod matematycznych rozwiniętych dzięki mechanice. Ideałem podejścia naukowego do zjawisk przyrody dla Macha, Ostwalda, Helma i Duhema, tak jak wcześniej dla S. Carnota (1824) i Rankine’a (1855) była uogólniona dynamika rozwijana przez d’Alemberta czy Lagrange’a.

## POSZUKIWANIE RÓWNAŃ LAGRANGE’A I ZASADY HAMILTONA ZJAWISK CIEPLNYCH

Zastosowanie w nauce o cieple pojęcia zasady zachowania sił żywych w połączeniu z pojęciem pracy zaowocowało zasadą zachowania energii. Zastosowanie pojęcia potencjału, przyniosło z kolei ważkie prawo rządzące ogółem zjawisk termodynamicznych w stanie równowagi. Dla każdej bowiem funkcji  $U, F, H, G, \Omega$  z osobna, określonych dla odpowiednich stałych wartości termodynamicznych, zachodzą następujące związki: w stanie równowagi  $\delta(U, F, H, G, \Omega) = 0$ , i ogół własności termodynamicznych określonych jest przez równania definicyjne potencjałów i równania zwane równaniami Maxwella:

$$\left( \frac{\delta^2}{\delta p_j \delta p_k} - \frac{\delta^2}{\delta p_k \delta p_j} \right) (U, F, H, G, \Omega) = 0^{43}, \text{ gdzie}$$

$p_j, p_k$  – zmienne termodynamiczne określające stan układu. Zastosowanie jednak pojęcia potencjału do nierównowagowych zjawisk stacjonarnych doprowadziło, do



poważnych kłopotów z podaniem zasadności takiej procedury<sup>44</sup>. W przypadku zaś niestacjonarnych zjawisk nierównowagowych wykorzystanie pojęcia potencjału przyniosło jedynie bardzo ubogą informację ilościową i jakościową o zachowaniu się potencjałów poza stanami równowagowymi. O stanach tych wiadomo było tylko, że dla każdego potencjału oddzielnie zachodzi warunek:  $\delta(U, F, H, G, \Omega) < 0$ .

Innymi słowy, dotychczasowe sukcesy związane były ze znajomością statyki układów termodynamicznych, a niepowodzenia, z brakiem znajomości ich dynamiki – t.j. z brakiem znajomości prawa rządzącego potencjałem termodynamicznym poza stanem równowagi. Jakie jest to prawo? Pytanie to nurtowało w latach dziewięćdziesiątych XIX wieku co najmniej kilku badaczy.

Dynamika newtonowska przyniosła w swym rozwoju, obok zasady zachowania energii mechanicznej i pojęcia potencjału, także wspomniane już wyżej równania Larange'a II-go rodzaju i zasadę Hamiltona. W przeciwieństwie do dynamiki Newtona, dynamika uogólniona Lagrange'a poprzez wprowadzenie uogólnionych zmiennych niezależnych dla układów mechanicznych poddanych więzom, odeszła w wyrażeniu swych praw ruchu od rzeczywistych, przestrzennych zmiennych niezależnych. Tym samym pojawiła się potencjalna możliwość wykorzystania ich do opisu innych, (jeśli w ogóle istnieją), rodzajów ruchu, a przez to, do opisu innych (jeśli w ogóle istnieją), rodzajów zjawisk, w tym i zjawisk cieplnych. Po sukcesach w termodynamice zasady zachowania energii i pojęcia potencjału termodynamicznego (dla zjawisk odwracalnych i nieodwracalnych stacjonarnych), które dowodziły istnienia głębokich związków zachodzących w przyrodzie, przyszedł czas na wykorzystanie w teorii zjawisk cieplnych rozpatrywanych z termodynamicznego punktu widzenia dynamiki uogólnionej Lagrange'a i Hamiltona. Ponieważ ciągle dyskusyjne były ówczesne próby redukcji teorii zjawisk cieplnych do mechaniki podejmowane przez zwolenników mechanicznej teorii ciepła, dlatego po odkryciu potencjałów termodynamicznych zjawisk cieplnych celem programów badawczych wielu uczonych stało się znalezienie równań Lagrange'a i zasady Hamiltona tych potencjałów. W opinii ogółu ówczesnych badaczy, równania Lagrange'a i zasada Hamiltona, nie są tożsame. Doskonalsza bo ogólniejsza jest ta druga, obejmuje bowiem zarówno mechanikę jak i optykę geometryczną. Czy obejmuje wszystkie zjawiska Natury? Pytanie to nie stanowiło żadnego problemu dla zwolenników poglądu mechanistycznego, jednak dla jej przeciwników było poważną kwestią. Nie wszystkie bowiem teorie musiały się redukować do mechaniki. Stąd, jeśli istnieje jednak zasada integrująca mechanikę i optykę geometryczną, istnieje być może jedna ogólna teoria, której wyrazem są one obydwie, A w związku z tym, że zasada zachowania energii i potencjały termodynamiczne ujawniały związki zachodzące między różnymi zjawiskami, przypuszczano, że nowa teoria może obejmować wszystkie zjawiska przyrody (pamiętamy przecież o koncepcji jedynej siły i, modnej ówczesnie, Naturphilosophie). Istniał też pogląd odmienny, zgodnie z którym w Naturze istnieją niesprowadzalne do siebie sfery zjawisk. Posiadają one swe własne, odmienne dynamiki, przez co nie są sprowadzalne ani do mechaniki, ani do wspomnianej wyżej postulowanej uogólnionej teorii zjawisk cieplnych. Wszystkie te stanowiska wiązały się z jasno wyodrębnioną w latach sześćdziesiątych XIX wieku nauką, która ze zrozumiałych względów uzyskała nazwę termodynamiki, gdyż badała, bądź miała



badać dynamikę procesów cieplnych<sup>45</sup>. Po raz kolejny zatem z rozwoju teorii zjawisk cieplnych ożywił się spór ontologiczno-metodologiczny. Wedle Duhema ujawniły się trzy stanowiska metodologiczne<sup>46</sup>:

1) termodynamika jest całkowicie redukowalna do dynamiki. Zwolennikami jej byli np. Clausius (w pewnym okresie), Boltzmann i Helmholtz, którzy próbowali sprowadzić twierdzenie Carnota do zasad mechaniki<sup>47</sup>;

2) termodynamika jest nauką niezależną od dynamiki – próby takie czynili np. Clausius, Kirchhoff i jego uczeń Lippmann;

3) termodynamika jest całkowicie redukowalna do energetyki, która jest teorią ogólniejszą od dynamiki, zawiera ją jako swój szczególny przypadek. Tak twierdził np. Duhem.

Przyjmując wyżej przedstawione stanowiska metodologiczne szereg uczonych podejmuje próby zastosowania równań Lagrange'a i zasady Hamiltona do szeroko rozumianych zjawisk odwracalnych i nieodwracalnych. Czynią tak: Rayleigh (1873)<sup>48</sup>, Kirchhoff (1876)<sup>49</sup>, Helmholtz (1884, 1886, 1892)<sup>50</sup>, J.J. Thomson (1888)<sup>51</sup>, P. Duhem (1892, 1893, 1894)<sup>52</sup>.

W 1873 roku Lord Rayleigh jako pierwszy znajduje równania Lagrange'a dla przypadku dynamiki nieodwracalnej, tj. w sytuacji gdy uwzględnia się opory ruchu, wszakże przy założeniu ich proporcjonalności do prędkości:

$$\frac{d}{dt} \left( -\frac{\delta T}{\delta \dot{\psi}_i} \right) - \frac{\delta F}{\delta \psi_i} + \frac{\delta U}{\delta \psi_i} = \Psi_i, \quad \text{gdzie}$$

T, U – energia kinetyczna i potencjalna układu,

$\psi_i, \dot{\psi}_i$  – współrzędna i prędkość uogólniona,

$\Psi_i$  – siła uogólniona Lagrange'a oraz

F – tzw. funkcja dyssypacji energii układu.

W 1884 roku Helmholtz, (który w 1847 roku sformułował zasadę zachowania energii, a 1882 roku wprowadził pojęcie energii swobodnej) nawiązując do koncepcji analogii mechanicznej i myślenia analogicznego Maxwella (1864) i Boltzmann (1871), w szeregu prac (bo aż sześciu) przedstawia tym razem koncepcje zastosowania równania Lagrange'a do ogółu zjawisk odwracalnych i nieodwracalnych. W czwartym artykule tej serii, dyskutując z błędnymi interpretacjami jego wyników stwierdza:

„Wreszcie, cel mojej pracy sprowadza się do tego, by udowodnić, że istnieje pewna klasa ruchów w pełni zrozumiałych mechanistycznie, w których przekształcenie [pracy] na jej cieplny równoważnik (Arbeitsäquivalent) podlega podobnym organizeniom, jakie wyraża druga zasada teorii ruchu ciepła. Ruch cieplny przedstawiany jest na ogół jako ruch nieznanego gatunku, o którym dotychczas mogliśmy mieć jedynie nieokreślone wyobrażenia, pominiawszy jedyny przypadek, którym zajmuje się teoria kinetyczna gazów. W takim stanie rzeczy, wydaje mi się, że zupełnie racjonalną jest metoda, zgodnie z którą przyjmiemy najogólniejsze fizyczne własności ruchu cieplnego i sprawdzimy, przy jakich najogólniejszych warunkach włas-

ności te możnaby odnaleźć w innych dobrze znanych klasach ruchów. W świetle tej metody, wypowiedziałem analogię pomiędzy własnościami ruchu cieplnego i znalezionymi, zbadanymi własnościami ruchów monocyklicznych. Oczywiście kładłem na to wielokrotnie nacisk, ale mimo to, również od samego początku wyraźnie podkreślałem, że ruch cieplny nie jest w ścisłym sensie monocykliczny. Stosownie do tego, nigdy nie rościłem także pretensji, że podałem „wyjaśnienie” drugiej zasady mechanicznej teorii ciepła”<sup>53</sup>.

Helmholtz, w zgodzie z dynamiką uogólnioną Lagrange’a przyjmuje, że każdą zmianę stanu układu mechanicznego opisują równania Lagrange’a II-ego rodzaju:

$$-\frac{d}{dt} \frac{\delta H}{\delta q_a} + \frac{\delta H}{\delta p_a} = -P_a, \quad \text{gdzie}$$

$H = \Phi - L$  – funkcja Lagrange’a układu

$\Phi$  – energia potencjalna układu,

$L$  – energia kinetyczna układu (zwana przez Helmholtza na mocy tradycji siłą żywą),

$p_a, q_a$  – współrzędna i prędkość uogólniona Lagrange’a,

$P_a$  – siła uogólniona Lagrange’a.

Energia potencjalna  $\Phi$  jest funkcją zmiennych  $q_a$ , natomiast siła żywa  $L$  jest jednorodną funkcją drugiego rzędu względem zmiennych  $q_a$ , której współczynnikami są zmienne  $p_a$ . Stąd

$$2L = - \sum q_a \frac{\delta H}{\delta q_a}$$

Istota koncepcji Helmholtza polega na tym, iż korzystając z tzw. klasy układów mono- i policyklicznych formuluje on matematyczny model zjawisk cieplnych. Helmholtz wprowadza dwojakiego rodzaju zmienne uogólnione Lagrange’a opisujące układ termodynamiczny: zmienne zmieniające się powoli, odpowiadające widocznym i powolnym, makroskopowym ruchom ciał – te oznacza symbolem  $p_a$  oraz zmienne zmieniające się szybko i odpowiadające ruchom molekularnym, odpowiedzialnym za zjawisko ciepła – te oznacza symbolem  $p_b$ . W rozważanym układzie spełniona jest zasada szacowania energii: całkowita energia  $U$  jest sumą części energii potencjalnej  $\Phi$  zależnej tylko od zmiennych  $p_a$  i siły żywej  $L$  zależnej od zmiennych  $q_a$  i  $q_b$ . Helmholtz w oparciu o równania Lagrange’a otrzymuje dla mechanicznego układu policyklicznego (spełnia on warunek  $p_a = 0, q_b = \text{const}$ ) następujące równania opisujące jego zachowanie:

$$P_a = - \frac{\delta H}{\delta p_a},$$

$$dQ_b = q_b ds_b,$$

$$s_b = - \frac{\delta H}{\delta q_b} ,$$

$$H = \Phi - L ,$$

$$2L = - \sum q_a \frac{\delta H}{\delta q_a} .$$

W mechanicznych układach policyklicznych spełniona jest zasada zachowania energii, ale nie ma tu pełnej analogii do praw termodynamiki zjawisk odwracalnych, gdyż wielkość  $dQ_b$  nie jest różniczką zupełną i przez to nie jest analogiem ciepła. By to osiągnąć, Helmholtz przyjmuje dodatkowe ograniczenie narzucone na liczbę zmiennych o szybkiej wariacji. W układzie o jednej tylko takiej zmiennej  $(dQ)/L$  jest różniczką zupełną i istnieje analog temperatury termodynamicznej  $T$ , proporcjonalnej do energii kinetycznej. W tak sformułowanym modelu, w mechanicznych układach monocyklicznych spełnione są dwa prawa analogiczne do praw teorii zjawisk cieplnych: zasady zachowania energii i zasady Carnota-Thomsona-Clausiusa. Ponadto w szczególnym przypadku, gdy różna od zera siła uogólniona  $P_a$  nie wykonuje pracy, równania rządzące zachowaniem układów monocyklicznych, zdaniem Helmholtza, modelować miały zjawiska nieodwracalne (wiary tej jednak nie podzielał ogół uczonych np. Poincaré).

Powyższe idee legły u podstaw następnych prac Helmholtza w roku 1886 i 1892. Pojawia się tu wszakże nowy motyw, gdyż Helmholtz zauważa wielkie znaczenie zasady najmniejszego działania Hamiltona. Sądzi on, iż zakres jej zastosowania daleko przekracza granice dynamiki Newtona przyjmując uniwersalny charakter: „[...] wydaje mi się, że powszechne znaczenie zasady najmniejszego działania jest tak uprawomocnione, że możemy skorzystać z jej wielkiej wartości jako heurystycznej zasady i nici przewodniej w usiłowaniu sformułowania praw nowej klasy zjawisk”<sup>54</sup>.

W wymienionych powyżej dwóch pracach Helmholtz korzystał z zasady Hamiltona wyrażonej w następującej postaci:

$$F = \int dt (H + \sum P_a p_a),$$

$$\delta F = 0,$$

$$\text{dla } t=t_0 \text{ i } t=t_1 \quad \delta p_a = 0.$$

gdzie

$F$  – energia potencjalna układu (w pracach wcześniejszych oznaczana symbolem  $\Phi$ ).

Stąd korzystając z rachunku wariacyjnego Helmholtz otrzymuje w łatwy sposób równania Lagrange’a. Podejście to stosuje do zjawisk ściśle mechanicznych, elektro-

dynamicznych i termodynamicznych. W tym ostatnim przypadku otrzymuje następujące równania:

$$P\dot{a} + - \frac{\delta}{\delta p_a} [F' - L] - \frac{d}{dt} \frac{dL}{\delta q_a},$$

$$\frac{dQ}{dt} = -J \frac{d}{dt} \left( \frac{\delta F'}{\delta \vartheta} \right),$$

$$E = F' - d \frac{\delta F'}{\delta \vartheta} + L, \text{ gdzie}$$

$E$  – energia całkowita układu ( w pracach wcześniejszych oznaczana symbolem  $U$ ),  
 $F'$  – energia swobodna układu, zależna od zmiennych  $p_a$  i temperatury absolutnej  $\vartheta$ ,  
 $L$  – energia kinetyczna układu (zwana jeszcze przez Helmholtza siłą żywą).

W kolejnej, bardzo ważnej pracy z 1892 roku Helmholtz dowodzi w ogólności, że zjawiska elektromagnetyczne, analogicznie do zjawisk mechanicznych i optycznych podlegają zasadzie Hamiltona.

W efekcie prac wielu uczonych, w tym i Helmholtza, zasada Hamiltona nabiera u końca dziewiętnastego wieku niemal ontologicznego znaczenia i zdobywa powszechne uznanie wśród uczonych stając się źródłem całych programów badawczych, będąc ich nicią przewodnią i zasadą heurystyczną, tak jak rozumiał to Helmholtz.

W 1888 roku J. J. Thomson stosuje zasadę Hamiltona i równoważne jej, jego zdaniem, równanie Lagrange'a do szeregu zjawisk, w których, nie zachodzi przemiana różnych form energii na ciepło, z wyjątkiem nieuniknionej, wywołanej przez tarcie. J.J. Thomson jest przekonany o wielkiej wartości mechaniki do opisu ogółu zjawisk, nawet wtedy, gdy nieznan jest mechanizm ich działania. Jego zdaniem, nie poznaje się wtedy owych własności układu lecz raczej określa się związek przyczynowo-skutkowy zachodzący między zachowaniami układu poddanego pewnym wymuszeniom, ale i taka informacja jest ważna. Podejście to stosuje w termodynamice, której podstawą są: zasada zachowania energii i twierdzenie Carnota. J. J. Thomson uważa, że drugiej zasady termodynamiki nie można wyprowadzić z zasad dynamicznych, włącznie z zasadą najmniejszego działania Hamiltona, co nie świadczy wszakże o nieprzydatności tych metod w termodynamice. Wprost przeciwnie, zastosowanie rozwiniętych metod dynamiki: zasady Hamiltona i równoważnych jej równań Lagrange'a na terenie termodynamiki daje znacznie więcej użytecznych informacji o układzie niż skorzystanie jedynie z zasady zachowania energii. Choćby dlatego, że jest ona w nich już zawarta. Gwarancją zaś sensowności uzyskanych przez tę metodę wyników i jednocześnie ograniczeniem jej stosowalności jest drugie prawo termodynamiki. Bowiem, zdaniem J. J. Thomsona, prowadzi ono w niektórych przypadkach do bardziej precyzyjnych rezultatów niż rozważana metoda. Stosując zamiast drugiej zasady termodynamiki zasadę najmniejszego działania, bądź równoważne jej równania Lagrange'a można odnieść wiele cennych korzyści, gdyż

można je stosować w przypadkach, gdy nie ma przekształceń energii na ciepło (z wyjątkiem zjawiska tarcia), a inne metody sprowadzają się do znanej już zasady zachowania energii. Wadą tej metody jest, jego zdaniem, konieczność wyrażenia wszystkich wielkości np. natężenia prądu, temperatury itp. przez pojęcia energii, prędkości i pędów, które jednak nie są zawsze znane. J. J. Thomson stosuje to podejście do szeregu stacjonarnych zjawisk elektrycznych, magnetycznych, równowag fazowych, reakcji chemicznych, dysocjacji, osmozy i dyfuzji. Podejmuje też próbę analizy nieodwracalnego zjawiska lepkości i oporu elektrycznego.

Kolejny ważny krok robi w latach 1892–1894 Duhem. W nawiązaniu do *Zarysu Energetyki Rankine'a* (1855)<sup>55</sup> i w odróżnieniu od wyżej wymienionych uczonych przedstawia on nowe podstawy termodynamiki, zastrzegając się jednak, iż wybór aksjomatów teorii nigdy nie jest do końca jednoznaczny, i wszelkie inne próby są tu możliwe. Wzorem Arystotelesa i Rankine'a, Duhem uważa, że ruch należy pojmować bardzo szeroko, jako synonim wszelkiej zmiany zachodzącej w przyrodzie, i nie można go utożsamiać jedynie z ruchem przestrzennym, co czynią zwolennicy poglądu mechanistycznego. Podobnie też, wzorem Arystotelesa i arystotelików, Duhem przeciwstawiając się autorytetowi Kartezjusza i kartezjańczyków, powraca do koncepcji istnienia niematerialnych jakości. Dlatego, dla opisanie zjawisk zachodzących w przyrodzie polegających na trwaniu jakiejś własności, bądź też na zmianie jej intensywności, Duhem wprowadza odpowiednio grupę parametrów określających naturę systemu i grupę parametrów określających stan układu. Te ostatnie, z kolei, dzieli na te, od których zależy położenie układu w przestrzeni absolutnej (której istnienie przyjmujemy na wiarę, jak sądził) i te, które tej własności nie posiadają – tutaj jak widzimy Duhem nawiązuje do Newtona. Układ jest w spoczynku gdy tworząca go materia (pojmowana przez niego dla wygody jako ciągła) jest nieruchoma. Wtedy też, parametry układu określające jego położenie mają wartość niezależną od czasu. Jednakże pozostałe parametry własności tej nie posiadają i mogą się zmieniać w czasie. Gdy zaś jedne i drugie parametry zachowują swą wartość w czasie układ jest w równowadze. Dla określenia termodynamiki układu Duhem wprowadza energię wewnętrzną będącą funkcją obydwu rodzajów parametrów i energię kinetyczną, która w przeciwieństwie do tej pierwszej, zależy tylko od parametrów określających położenie układu i od ich pochodnych względem czasu czyli prędkości. Przyjmuje także zasadę zachowania energii. Wzorując się na d'Alembercie i Lagrange'u, dokonując nieskończenie małej modyfikacji układu złożonego z dwóch podukładów izolowanych w nieskończenie małym okresie czasu przy zachowaniu stałości energii Duhem otrzymuje w konsekwencji ważkie równania zwane fundamentalnymi, będące, przy odpowiedniej interpretacji, równaniami Lagrange'a dla układu termodynamicznego.

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\delta T}{\delta s_i} \right) - \frac{\delta T}{\delta q_i} + \frac{\delta U}{\delta q_i} - P_i - R_i = 0 ,$$

gdzie

T, U – energie kinetyczna i potencjalna układu,

$q_i, s_i$  – współrzędna i prędkość uogólniona,

$P_i$  – siła uogólniona Lagrange'a wywierana z zewnątrz w kierunku zmiennej  $q_i$ ,

$R_i$  – tzw. współczynnik cieplny Duhema, lub pojemność cieplna układu względem zmiennej  $q_i$ .

W przypadku, gdy współczynniki cieplne są równe zero, czyli gdy ilość ciepła wyemitowana przez układ w dowolnej modyfikacji wirtualnej lub realnej wynosi zero, te ogólne równania termodynamiczne przechodzą w równania ruchu układu bez tarcia. Tym samym Duhem dowodzi, że termodynamika jest teorią ogólniejszą od dynamiki uogólnionej Lagrange'a, bowiem ta ostatnia jest jej szczególnym przypadkiem.

Zauważmy, iż Duhem rozważa tu przejście graniczne korespondujących z sobą teorii. Widać stąd wyraźnie, iż podejście takie było z powodzeniem stosowane przed N. Bohrem czy Einsteinem, podobnie zresztą jak czynili to wcześniej Newton, Fresnel, a nieco później także Planck. Jest ono, jak sądzimy, jedną z istotniejszych zasad epistemologicznych fizyki<sup>56</sup>.

Zwróćmy też uwagę, że podstawowe równanie energetyki Duhema jest rezultatem wykorzystania zasady d'Alemberta do układu określonego przez zmienne termodynamiczne. W tym sensie i termodynamika jest owocem mechaniki, ale pamiętać musimy, iż pojęcie ruchu wykorzystane przez Duhema jest ogólniejsze niż pojęcie ruchu [przestrzennego] Newtona. Z tych powodów Duhem określał swoją teorię terminem nowej mechaniki.

## ZAKOŃCZENIE

W naszym artykule, zarówno w części pierwszej, jak i drugiej, staraliśmy się pokazać klimat poszukiwań ogólnej, ilościowej teorii zjawisk cieplnych poprzedzający sformułowanie Zasady Termokinetycznej Natansona. We wszystkich tych badaniach obserwowaliśmy nieustanną rywalizację konkurujących z sobą niewspółmiernych (w sensie Kuhna i Feyerabenda) programów badawczych w sensie Lakatosa o różnych założeniach epistemologicznych, ontologicznych oraz metodologicznych. Niezależnie jednak od odmiennych stylów badawczych dostrzegliśmy w tych badaniach ogromne znaczenie metod matematycznych wyrosłych z dynamiki newtonowskiej.

Natanson w swych rozważaniach nawiąże do różnych nurtów badawczych. W centrum jego uwagi będą znajdować się problemy opisu zjawisk równowagowych i nierównowagowych. Wielkie znaczenie będzie miała dla niego uogólniona dynamika Lagrange'a i Hamiltona, zarówno termodynamika pojmowana energetystycznie w duchu Duhema, jak i teoria kinetyczno-molekularna rozumiana po maxwelowsku.

Natanson osobiście znał W. Thomsona, J.J. Thomsona, P. Duhema, czy L. Boltzmanna. Jak sam pisał w swej autobiografii, uczył się dużo od Newtona, Lagrange'a, Kelwina, Clausiusa, J.W. Gibbisa, G.G. Stokesa, od lorda Rayleigh, P. Duhema i A.H. Lorentza. Jednakże najbardziej – jak mówił – umiłowanym przez niego mistrzem naukowym był J. Clerck-Maxwell.

Mając zacięcie historyczno-metodologiczne, Natanson będzie doceniać osiągnięcia wybitnych uczonych, będzie w sposób świadomy nawiązywać do nich wszy-

stkich, będzie korzystać z wiedzy już zdobytej, by zdobyć nową. Rzucony w określony moment dziejów nawiąże do tradycji fizyki, stanie na ramionach swoich uczonych poprzedników, mając jednak na uwadze, by przez to nie utracić panowania nad przejętą w tak prosty sposób wiedzą. Opisanie tego procesu uczestniczenia Natansona w tworzeniu teorii zjawisk nierównowagowych będzie przedmiotem naszych kolejnych atrykułów.

### Przypisy

<sup>1</sup> Poniższy artykuł należy do zamierzonej serii prac zatytułowanej *Władysław Natanson wybitny prekursor badań zjawisk nieodwracalnych i znakomity epistemolog fizyki* – zob. „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki” 1993 z. 4 s. 39–40.

<sup>2</sup> M. Kokowski: *Geneza sytuacji problemowej zaistniałej w teorii zjawisk cieplnych przed sformulowaniem Zasady Termokinetycznej Natansona. Cz. I. Sformułowanie dwóch zasad termodynamiki i wynikające stąd konsekwencje dla nauki o zjawiskach cieplnych* – zob. „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki” 1993 z. 4 s. 41–69.

<sup>3</sup> W.J.M. Rankine: *Outlines of the Science of Energetics*. „The Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow” 1855 T. 3 z. 6. przedruk W: W.J.M. Rankine: *Miscellaneous Scientific Papers*. (red. W.J. Miller) London 1881 s. 209–229.

<sup>4</sup> Porównaj w tej kwestii M. Kokowski, dz. cyt. s. 65–68.

<sup>5</sup> R. Clausius: *Ueber die Art der Bewegung, die wir Wärme nennen*. „Poggendorff’s Annalen der Physik und Chemie” C 1857.

<sup>6</sup> J.C. Maxwell: *Illustration of the Dynamical Theory of Gases*. „The Philosophical Magazine” January and July 1860 przedruk W: *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*. (red. W.D. Niven). Cambridge 1890 T. 1 s. 377–409;

J.C. Maxwell: *On the Dynamical Theory of Gases*. „The Philosophical Transactions of the Royal Society” 1860 T. 157. Przedruk W: *The Scientific Papers*. T. 2 s. 26–78;

J.C. Maxwell: *On the Stress in Rarefied Gases arising from Inequalities of Temperature*. „The Philosophical Transactions of the Royal Society” 1879 Cz. 1. Przedruk W: *The Scientific Papers*. T. 2 s. 681–712.

<sup>7</sup> W opracowaniu krótkiej historii rozważanych poniżej zagadnień uwzględnialiśmy m.in. następujące prace: Я. Гельфер: *История и методология термодинамики и статистической физики*. Т. 1 Москва 1969 Высшая Школа ss. 475;

Б.И. Спасский: *История физики*. Т. 2. Москва 1964 Издательство Московского Университета ss. 299;

W. Natanson: *Wstęp do fizyki teoretycznej*. Warszawa 1890 Wydawnictwo Redakcji „Prac Matematyczno-Fizycznych” ss. 1 + 458;

<sup>8</sup> L. Boltzmann: *Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie*. „Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaftlichen in Wien” 1866 T. 53, 195. Przedruk W: *Wissenschaftlichen Abhandlungen von Ludwig Boltzmann*. (Red. von F. Hasenöhr) Leipzig T. 1 1865–1874 s. 9–33.

<sup>9</sup> J.C. Maxwell: *Theory of heat*. London 1871; wyd. 2. London 1872 Longmans ss. 2 + XII + 312.

<sup>10</sup> „The principles of Thermodynamics throw great light on all phenomena of nature, and it is probable that many valuable applications of these principles have yet to be made; but we shall have to point out the limits of this science, and to shew that many problems in nature, especially those in which the Dissipation of Energy comes into play, are not capable of solution by the principles of Thermodynamics alone, but that in order to understand them, we obliged to form some more definite theory of the constitution of bodies.” J.C. Maxwell: *Introductory lecture on Experimental Physics*. W: *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*. (red. W.D. Niven). Cambridge 1890 T. 2 s. 241–255, cyt. s. 252. Tłum. autora artykułu.



<sup>11</sup> R. Clausius: *Über die Zurückführung des zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Prinzipien*. „Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie”. 1871 T. 142 s. 458.

<sup>12</sup> R. Clausius: *Bemerkunden zu der Prioritätsreklamation des Herrn Boltzmann*. „Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie” 1872 T. 144 s. 270.

<sup>13</sup> C. Szily: *Das Hamiltonian'sche Prinzip und der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie*. „Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie” 1872 T. 145 s. 295;

C. Szily: *Das dynamische Prinzip von Hamilton in der Thermodynamik*. „Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie” 1873 T. 149 s. 74;

C. Szily: *Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, abgeleitet aus dem Erste*. „Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie” 1876 Ergänzungsband VII s. 154.

<sup>14</sup> R. Clausius: *Über den Zusammengang, des Zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie mit dem Hamilton'schen Prinzip*. „Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie” 1872 T. 146 s. 585.

<sup>15</sup> „Называя представления теории газов механистическими аналогиями, мы уже ясно этим показываем, как далеки мы от того, чтобы считать, что эти представления я во всех подробностях соответствуют истинным свойствам мельчайших частиц тел”. Tłum. autora artykułu z języka rosyjskiego wg: Я. Гельфер: *Исытория...* s. 351/352;

<sup>16</sup> J.C. Maxwell: *A Treatise on Electricity and Magnetism*. T. 1 Oxford 1873 Claderon Press ss. XXXIX + 425.

<sup>17</sup> Cyt. wg: P. Duhem: *Ewolucja mechaniki*. Warszawa 1904 Wydawnictwo Redakcji „Wiadomości Matematycznych” s. 84.

<sup>18</sup> J. Loschmidt: *Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes, eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf schwerkraft*. „Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien” Math.-naturwiss. classe. 1876 Abt. 2 T. 73 s. 139 oraz 1877 T. 75 s. 67.

<sup>19</sup> H. Poincaré: *Sur le problème des trois corps et les équations de la dynamique*. „Acta Mathematica” 1890 T. 13 s. 1–67.

<sup>20</sup> E. Zermelo: *Über einem Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie*. „Annalen der Physik” 1896 T. 57 s. 486–494;

E. Zermelo: *Über die mechanische Erklärung irreversibel Vorgänge*. „Annalen der Physik” 1896 T. 59 s. 793.

<sup>21</sup> L. Boltzmann: *Über die sogenannte H-Kurve*. „Mathematische Annalen” 1898 T. 50 s. 325–332. Przedruk W: *Wissenschaftliche Abhandlungen von Ludwig Boltzmann*. (red. von. F. Hasenöhr). Leipzig 1909 T. 3 s. 629–637.

<sup>22</sup> A. Einstein: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. „Annalen der Physik” 1905 T. 17 s. 549–560;

A. Einstein: *Zur Theorie der Brownschen Bewegung*. „Annalen der Physik” 1906 T. 19 s. 371–381.

<sup>23</sup> Zobacz: *Pisma Mariana Smoluchowskiego*. (red. W. Natanson, J. Stock tom. 1), Polska Akademia Umiejętności. Kraków T. 1 (1924), s. XV + 612; T. 2 (1927) s. [7] + 656; T. 3 (1928);

M. Smoluchowski: *Wybór pism filozoficznych*. (red. W. Krajewski, tłum. B.J. Gawecki) Warszawa 1956 PWN.

<sup>24</sup> W paragrafie tym podajemy krótką historię poszukiwań kilku potencjałów zjawisk cieplnych z perspektywy prac znanych Natansonowi, i będących w jego posiadaniu. Dlatego też pomijamy różne szczegółowe kwestie, a skupiamy swą uwagę szczególnie na ujęciu tych problemów przez Duhema przedstawionych w licznych pracach poświęconych tej tematyce m.in.:

P. Duhem: *Le Potential thermodynamique et ses applications*. Paris 1886. A. Hermann Librairie Scientifique ss. XI + 247;

P. Duhem: *Introduction à la Méchanique Chimique*. Gand 1893 Librairie Générale de Ad. Hoste ss. VII + 177.

<sup>25</sup> M. Berthelot: *Sur la statique des dissolutions salines*. „Bulletin de la Société Chimique de Paris” 1873 T. 19, s. 160.

<sup>26</sup> „Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend ver la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.” W: P. Duhem: *Introduction...* s. 46. Tum. autora artykułu.

Dalsze informacje o koncepcji Berthelota zob. R. Mierzecki: *Historyczny rozwój pojęć chemicznych*. Wyd. 2 Warszawa 1987 PWN s. 109–210.

<sup>27</sup> W. Hortsman w „Annalen der Chemie und Pharmacie” 1873 T. 170; inf. za P. Duhem: *Le Potentiel thermodynamique et ses applications, Itroduction*, s. IV.

<sup>28</sup> 5.III.1875 na zebraniu Królewskiego Towarzystwa Naukowego; inf. za P. Duhem: Tamże.

<sup>29</sup> Tamże.

<sup>30</sup> F. Massieu: *Sur les Fonctions caractéristiques*. „Comptes rendus de l'Académie des Sciences” T. 69 s. 858 i 1057, 1869; F. Massieu: *Mémoire sur les Fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs*. „Mémoires des Savants étrangers” T. 22 1876.

<sup>31</sup> J.-W. Gibbs: *On the Equilibrium of heterogeneous substances*. „Transactions of the Connecticut Academy” III s. 108–248, Oct. 1875 – May 1876; s. 345–524, May 1877 – July 1878.

<sup>32</sup> H. von Helmholtz: *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge*. „Sitzungsberichte des Academie der Wissenschaften zu Berlin” T. 1 s. 23 1882. Przedruk W: *Wissenschaftliche Abhandlungen von Hermann von Helmholtz*. Leipzig 1882 s. 958–992.

<sup>33</sup> P. Duhem: *Potentiel thermodynamique...* s. 7/8.

<sup>34</sup> Zobacz: M. Kokowski, dz. cyt. s. 60.

<sup>35</sup> E. Mach: *Die Mechanik In Ihrer Entwicklung Historisch-Kritisch Dargestellt*. Leipzig 1883. Wyd. 2. Leipzig 1889 F.A. Brockhaus. s. X + 492; E. Mach: *Die Prinzipien der Wärmelehre. Historisch-Kritisch Entwickelt*. Leipzig 1896 Verlag Von Johann Ambrosius Barth ss. VIII + 472.

<sup>36</sup> W. Ostwald: *Die Überwindung des wissenschaftlichen Materialismus*. Leipzig 1895 Verlag von Veit & Comp.; tłumacz. *La Déroute de l'Atomisme contemporain*. „Revue générale des Sciences” 1895; W. Ostwald: *Vorlesungen über Naturphilosophie*. Leipzig 1902 Verlag Von Veit & Comp. s. XII + 457.

<sup>37</sup> G. Helm: *Die Lehre von der Energie*. Leipzig 1888.

G. Helm: *Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwicklung*. Leipzig 1898 Verlag von Veit & Comp. s. XII + 370.

<sup>38</sup> P. Duhem: *Commentaire aux principes de la Thermodynamique*. „Journal de Mathématiques de Liouville-Jordan” cz. 1 T. 8 1892 s. 269; cz. 2 T. 9 1893 s. 293; cz. 3 T. 10 1894 s. 207;

P. Duhem: *Réflexiones au sujet des théories physiques* „Revue des questions scientifiques” 1892;

P. Duhem: *L'évolution de la mécanique*. „Revue générale des Sciences” cz. 1 30 janvier 1903, s. 63–73; cz. 2 15 fevrier 1903 s. 119–132; cz. 3 28 fevrier 1903 s. 171–190; cz. 4 15 mars 1903 s. 247–258; cz. 5 20 mars 1903, s. 301–314; cz. 6 15 avril 1903, s. 352–365; cz. 7 30? avril? 1903, s. 416–429; przekł. polski P. Duhem: *Ewolucja mechaniki*. Warszawa 1904 Wydawnictwo Redakcji „Wiadomości Matematycznych” s. III + 223.

<sup>39</sup> Cyt. wg. M. Grotowski, M. Sadzewiczowa, W. Werner i S. Ziemięcki: *Dzieje rozwoju fizyki w zarysach*. Wyd. 2 Warszawa 1931 Redakcja „Mathesis Polska” T. 1 s. VIII + 424, cyt. s. 343.

<sup>40</sup> Cyt. za Ф. Гернек: Альберт Эйнштейн. s. 81. zam. W: Я. Гельфер: *История и методология термодинамики и статистической физики*. Т. 1 Высшая школа Москва 1969 s. 391.

<sup>41</sup> P. Duhem: *Ewolucja mechaniki...* s. 119–120.

<sup>42</sup> Cyt. wg. M. Grotowski i in.: *Dzieje...* s. 346.

<sup>43</sup> Jest to własność potencjałów termodynamicznych związana z faktem, iż różniczki potencjałów są różniczkami zupełnymi.

<sup>44</sup> Zobacz M. K o k o w s k i, dz.cyt. s. 61–63.

<sup>45</sup> Zauważmy tu na marginesie, że nazwę „Termodynamika” wprowadził w 1851 roku W. Thomson we wspomnianej już w naszej pracy serii artykułów *O dynamicznej teorii ciepła...* Nazwa ta została początkowo szczególnie przychylnie przyjęta przez większość angielskich uczonych (np. Tait, Maxwell), a z biegiem czasu zdobyła powszechne uznanie i używamy ją do dzisiaj.

<sup>46</sup> Podział ten pochodzi od Duhema, na pracach którego opierał się Natanson i przez to jest dla nas bardzo ważny.

<sup>47</sup> Duhem nie jest tutaj zbyt precyzyjny, gdyż jak już wiemy (por. s. 24–25), Boltzmann około roku 1877 zmienił swe zdanie na temat możliwości redukcji drugiej zasady termodynamiki do praw mechaniki, gdyż uznał, że dowód tej zasady opiera się na rachunku prawdopodobieństwa. Helmholtz zaś co najmniej od 1884 roku wyraźnie podkreślał, iż formułuje jedynie mechaniczny model zjawisk termodynamicznych. W tej ostatniej kwestii zobacz s. 31–32.

<sup>48</sup> J.W.S. R a y l e i g h: *The theory of Sound*. „Proceedings of the London Mathematical Society” June 1873 T. 1 1877 s. 78.

<sup>49</sup> G. K i r c h o f f: *Vorlesungen über Mathematische Physik*. T. 1. *Mechanik*. Leipzig 1876 B.G. Teubner s. X + 466.

<sup>50</sup> H. v o n H e l m h o l t z: *Studien zur Statik monocyclischer Systeme*. „Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin” cz. 1, 6 März 1884 s. 159–177; cz. 2, 27 März 1884 s. 311–318; cz. 3, 10 Juli 1884 s. 755–759;

H. v o n H e l m h o l t z: *Verallgemeinerung der Sätze über die Statik monocyclischer Systeme*. 18 Dec. 1884 s. 1197–1201.

H. v o n H e l m h o l t z: *Principien der Statik monocyclischer Systeme*, „Borchard-Crelle’s Journal für die reine und angewandte Mathematik” 1884 T. 97 s. 111–140, s. 317–336.

H. v o n H e l m h o l t z: *Ueber die physikalische Bedeutung des Principis der kleinsten Wirkung*. *Tamze*, 1886 T. 100 s. 137–166, s. 213–222.

H. v o n H e l m h o l t z: *Das Princip der kleinsten Wirkung in der Elektrodynamik*. „Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin” 12 Mai 1892, ss. 459–475.

<sup>51</sup> J.J. T h o m s o n: *Applications of Dynamics to Physics and Chemistry*. London 1888 Macmillan s. VIII + 312.

<sup>52</sup> P. D u h e m: *Commentaire aux principes de la Thermodynamique*. „Journal de Mathematiques de Liouville-Jordan” cz. 1 T. 8 1892 s. 269; cz. 2 T. 9 1893 s. 293; cz. 3 T. 10 1894 s. 207.

<sup>53</sup> „Das Ziel endlich meines Aufsatzes ist gewesen, nachzuweisen, dass eine Classe von mechanisch vollkommen verständlichen Bewegung besteht, bei der ähnliche Beschränkungen der Umwandlung von Arbeitsäquivalenten vorkommen, wie sie der zweite Hauptsatz für die Wärmebewegung ausspricht. Die Wärmebewegung tritt uns zunächst doch als eine Bewegung unbekannter Art entgegen, über die wir uns bisher meist nur sehr unbestimmte Vorstellungen machen können, abgesehen von dem einem in der kinetischen Gastheorie behandelten Falle. Es erscheint mir als ein vollkommen rationeller Weg, bei solcher Lage der Dinge nachzusehen, unter welchen allgemeinsten Bedingungen die bekannten allgemeinsten physikalischen Eigenthümlichkeiten der Wärmebewegung bei andern wohlbekanntnen Classen von Bewegung vorkommen können. In diesem Sinna habe ich die Analogien, die sich zwischen dem Verhalten der Wärmebewegung und der von mir untersuchten monocyclischen Bewegungen finden, allerdings überall hervorgehoben, aber doch von Anfang an such ausgesprochen, dass die Wärmebewegung nicht im strengsten Sinne monocyclisch sei. Ich habe demzufolge auch nirgends den Anspruch erhoben, «eine Erklärung» des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie gegeben zu haben.”

Cytuję Z: H. v o n H e l m h o l t z: *Studien zur Statik monocyclischer Systeme* W: *Wissenschaftliche Abhandlungen von Hermann von Helmholtz*. Leipzig 1895 T. 3 s. 173–178, cyt. s. 176. Tłum. autora artykułu.

<sup>54</sup> „[...] scheint mir die Allgemeingültigkeit des Princip der kleinsten Wirkung so weit gesichert, dass es als heuristischen Princip und als Leitfaden für das Bestreben, die Gesetze neuer Klassen von Erscheinungen zu formuliren, einen hohen Werth in Anspruch nehmen darf.”

Cyt. z H. von Helmholtz: *Ueber die physikalische Bedeutung des Princip der kleinsten Wirkung*. W: *Wissenschaft Abhandlungen von Hermann von Helmholtz*. Leipzig 1895 T. 3 s. 203–248, cyt. s. 210; tłum autora artykułu.

<sup>55</sup> W.J.M. Rankine: *Outlines of the Science of Energetics*. W: W.J.M. Rankine: *Miscellaneous...* s. 209–228.

<sup>56</sup> Ta ogólna teza została potwierdzona, w zaskakujący dla autora sposób, podczas jego analiz osiągnięć astronomicznych Kopernika. Temat ten był już referowany przez autora na XIX Międzynarodowym Kongresie Historii Nauki w Saragossie (22–29.08.1993): *On Copernicus' Correspondence Thinking. A Preliminary Study* i jest przedmiotem artykułu pt.: *Copernicus' Astronomical Works in the Light of the Hypothetico-Deductive Method of the Correspondence Thinking. An Introduction*, który ukaże się w 1994 r. w „*Theoria et Historia Scientiarum*”.

