

## O PRACACH TERMODYNAMICZNYCH WŁADYSŁAWA NATANSONA \*

Pamiętam jak dziś ten dzień czwarty sprzed 35 laty, gdy umówiony na południową godzinę zgłosiłem się do Profesora Natansona w jego mieszkaniu przy ówczesnej ul. Studenckiej pod numerem 3. Szedłem prosić go o wskazówki, jak prowadzić swe studia uzupełniające z fizyki teoretycznej. Byłem bowiem studentem chemii, który uległ czarowi jego wykładu. Opowiedziałem mu, że ukończyłem właśnie studium książki Plancka *Vorlesungen Über Thermodynamik*. Profesor zachnął się. „Nie, proszę pana, to nie jest dobre ujęcie. Jest mgliste, nieprecyzyjne. Napisałem o tym do Plancka obszerny osobisty list. „Niech pan zapozna się z dziełami klasyków na początek” — ciągnął dalej. „Oto” — wyjmował z biblioteki książki i kładł je przede mną — „*Clausiusa Über mechanische Wärmetheorie*, oto *Duhema Traité d'énergétique ou de thermodynamique générale*, oto wreszcie *Gibbsa Collected Works*”. I aby jakoś ośmielić mnie wobec podsuwanego zadania, dorzucił: „To jest królewska droga od chemii do fizyki. Ja sam nią szedłem”.

Obraz nie byłby pełny, byłby co gorsza fałszywy, gdybym natychmiast nie dodał: był to rok 1930, a w dwa lata później Profesor Natanson poprosił mnie do siebie ponownie i wręczył swoje, świeżo wydane, *Pierwsze zasady mechaniki undulacyjnej*.

\*

Istotnie pierwsze prace Profesora Natansona dotyczą, *par excellence*, zagadnień fizykochemicznych. Wspólnie z bratem Edwardem publikuje w latach 1885—1886 rozprawy dotyczące dysocjacji tlenków azotu i równowagi termodynamicznej tej reakcji. A jeszcze przed tym, w roku 1879 i w roku 1882, artykuły pod tytułami: *Śłońce i węgiel* oraz *Wartość chemiczna i jej zmienność*.

Prace nad dysocjacją  $\text{NO}_2$ , nad reakcją chemiczną i jej równowagą w układzie gazowym, poprowadziły Natansona ku zagadnieniom kinetycznej i statycznej teorii gazów. W latach 1887—1890 pojawiają się prace: *Über die kinetische Theorie unvollkommener Gase*, *Studia nad prawem Maxwella*, *O zadaniu Taita*, *Über die Geschwindigkeit, mit welcher Gase den Maxwellschem Zustand erreichen*, *Über die kinetische Theorie der Joule'schen Erscheinung*, *Sur l'explication d'une expérience de Joule après la théorie cinétique des gaz*, *Über die Wärmeerscheinungen bei der Ausdehnung der Gase*, *Über die kinetische Theorie der Dissociationserscheinungen in Gasen*.

W pracach tych przejawia się już coraz wyraźniej problem, który w całej myśli naukowej Natansona jest motywem wiodącym, niepokojącym, twórczym. Coraz wyraźniej wysuwa się w nich zagadnienie nieodwracalnych procesów w przyrodzie, ich mechanizmu i praw. Nie darmo punktem wyjścia badań naukowych Natansona była reakcja chemiczna, proces nieodwracalny w swej naturze.

Zagadnienia kinetycznej teorii gazów prowadzą Natansona do problemów gazów rzeczywistych. W nawiązaniu do prac Van der Waalsa, w roku 1889 pisze: *Sur la correspondance des équations caractéristiques*, *Sur les températures, les pressions, et les volumes spécifiques*, w roku 1891 *O jedności linii ortobarycznych*, w roku 1892

\* Przemówienie wygłoszone w Auli U. J. w dniu 22 X 1965 r. na Akademii poświęconej uczczeniu 100-ej rocznicy urodzin W. Natansona, otwierającej XIX Zjazd Polskiego Towarzystwa Fizycznego w Krakowie.

*Über das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung und die Anwendung desselben in der Theorie der Lösungen, L'interprétation dynamique de l'isotherme.*

Równoległe z tymi procesami podejmuje Natanson badania ściśle termodynamiczne, przy czym są one również konsekwencją uprzednich rozważań kinetycznych. Na moment ten warto zwrócić uwagę, pamiętając daty tych prac. Oto w roku 1888 pojawia się w „Kosmosie” odczyt Natansona pt. *Uwagi nad II prawem mechanicznej teorii ciepła*, w roku 1891 artykuł *O rozpraszaniu energii*, w roku 1892 publikuje Natanson prace *Über thermodynamische Potentiale* oraz *Studien zur Theorie der Lösungen*, w roku 1894 *Thermodynamische Deutung der Maxwellischen Gesetzes*.

Coraz wyraźniej centralnym punktem zainteresowań, palącym ogniskiem twórczego niepokoju staje się dla Natansona zjawisko nieodwracalności. Natanson widzi, wyraźnie, ostro spostrzega, że termodynamika nie jest nią w gruncie rzeczy. Na kilka dziesiątków lat wyprzedzając rozwój nauki, widzi w niej tylko termostatykę. Stawia sobie ogromnie trudne, do dziś właściwie w pełni nie rozwiązane, zadanie stworzenia termokinetyki.

Ku temu celowi zdąża Natanson dwiema drogami. Jedna z nich, posługująca się metodami statystyki, opiera się na badaniu funkcji dysypacji energii. W roku 1893 publikuje Natanson pracę: *Sur l'interprétation cinétique de la fonction de dissipation*, w roku 1894 *Sur l'énergie cinétique du mouvement de la chaleur et la fonction de dissipation correspondante*, w roku 1897 *Sur la théorie cinétique de mouvement tourbillonnaire*, w roku 1901 *Sur les lois de la viscosité, Sur les lois de la diffusion*, w roku 1902 *Sur la propagation d'une petit mouvement, Sur la conductibilité calorifique d'un gaz en mouvement, Sur la fonction dissipative d'un fluide visqueux*, w roku 1903 *Sur l'application des équations de Langrange dans la théorie de la viscosité, Sur l'approximation de certaines équations dans la théorie de la viscosité, Remarques sur la théorie de la relaxation*.

Druga droga, po której szedł Natanson ku termokinetyce, była natury odmiennej, prowadziła szlakami wielkich uogólnień, wzorowała się na wielkich zasadach wariacyjnych. Natanson przeprowadzał porównanie statyki i współczesnej mu termodynamiki, jak nazywał termodynamikę ówczesną. Zwracał uwagę, że ta ostatnia daje jedynie prawa dla układów w stanie termodynamicznej równowagi. Uprzednie prace nad potencjałami termodynamicznymi pozwoliły Mu uchwycić paralelizm formalny między prawami równowagi w statyce a prawem równowagi w termostatyce. Ten paralelizm legł u podstaw postulowanej przezeń zasady termokinetycznej, mającej tak opisywać proces termodynamiczny, jak wariacyjna zasada Hamiltona opisuje prawa ruchu w dynamice. Natanson uogólnia zatem dynamikę na termodynamikę. W jego zasadzie wariacyjnej funkcja Langrange'a uzupełniona jest energią wewnętrzną, przyrost zaś tej ostatniej wyrażony jest pracą i ciepłem procesu. Rozbijając to ostatnie na ciepło skompensowane i nieskompensowane, wprowadza tym samym Natanson przyrost entropii oraz to, co nazwalibyśmy dziś źródłem entropii.

Ta kluczowa praca Natansona opublikowana została przezeń, jak to miał w zwyczaju, w kilku językach, *On the Laws of Irreversible Phenomena* (w Phil. Mag.) *O prawach zjawisk nieodwracalnych* (w PAU), *Sur les lois des phénomènes irréversibles* (w Biuletynach PAU), *Über die Gesetze nicht umkehrbarer Vorgänge* (ZS. f. Phys. Chem.).

W pracy swej pokazuje Natanson, jak z proponowanej przezeń zasady wynikają w poszczególnych warunkach termokinetyczne równania Langrange'a, znalezione przez Duhema, a w przypadku szczególnym przez Rayleigha, zasada zachowania energii, energia swobodna, dynamika i termodynamika odwracalna, opis zjawisk elektromagnetycznych nieodwracalnych, dynamika nieodwracalna, równania Rayle-

igha, hydrodynamika nieodwracalna, prawa dyfuzji Maxwella i Stefana, prawa przewodzenia ciepła, rozpraszanie energii elektromagnetycznej.

W części drugiej swej pracy wyraża Natanson ciepło nieskompensowane, a ściślej wielkość, którą dziś zwiemy źródłem entropii, poprzez funkcję dysypacji i przy jej pomocy przeprowadza analizę przypadków hydrodynamiki nieodwracalnej, dyfuzji, dynamiki nieodwracalnej przewodnictwa cieplnego, czasów relaksacji.

Uzupełnieniem zasadniczej pracy Natansona w zakresie termodynamiki procesów nieodwracalnych jest ogłoszona w roku 1897 praca *Sur les propriétés thermo-chimiques des potentiels thermodynamiques*.

\*

Referując prace termodynamiczne Profesora Natansona zacytowałem tylko część jego dorobku, wybierając te z nich, które najlepiej charakteryzują drogi, po których szedł oraz problemy, którym poświęcił swój żmudny, uporczywy trud.

Dorobek naukowy Natansona w zakresie termodynamiki jest bardzo bogaty. Z licznych prac, cennych i w swej epoce bardzo pożytecznych, dwie weszły do skarbcza nauki w skali ogólnościowej, wliczając go do grona termodynamicznych na skalę światową.

Pierwsza z nich to praca *Sur les potentiels thermodynamiques* z roku 1891. Rezultaty w niej uzyskane i metodę zastosowaną wprowadził Duhem jako osobny paragraf w swym dziele *Traité d'énergétique ou de thermodynamique générale*, pisząc wyraźnie: „La théorie exposée au présent paragraphe est due à M. L. Natanson”.

Druga z nich to praca szerzej już omówiona, z 1896 r. *O prawach zjawisk nieodwracalnych*. Dzięki niej Natanson stał się prekursorem współczesnej termodynamiki procesów nieodwracalnych, cytowanym na czołowych miejscach przez głównych jej współczesnych przedstawicieli Prigogine'a i de Groota w ich fundamentalnych monografiach.

\*

Obie zasadnicze prace Natansona dotyczące procesów nieodwracalnych pojawiły się w latach 1896 i 1897. Upłynęło jeszcze przeszło 30 lat zanim rozwinęła się żywo współczesna termodynamika procesów nieodwracalnych. Jakiż jest stosunek między nią a koncepcjami Natansona?

Współczesna fenomenologiczna termodynamika procesów nieodwracalnych postuluje liniową zależność przepływów termodynamicznych od termodynamicznych bodźców. Szczególnymi przykładami tych związków są np. równania Fouriera, Ohma, Ficka. Rzeczą istotną jest przy tym założenie, że dany przepływ termodynamiczny jest liniową funkcją wszystkich bodźców termodynamicznych, działających w układzie o tym samym co przepływ charakterze tensorowym. Fundamentalnym założeniem współczesnej termodynamiki procesów nieodwracalnych jest zasada Onsagera, postulująca równość współczynników fenomenologicznych w efektach krzyżowych, innymi słowy postulująca symetryczność macierzy tych współczynników. Źródło entropii jest przy tym dane sumą iloczynów bodźców i koniugowanych przepływów, jest zatem kwadratową funkcją bodźców termodynamicznych. Założenia te prowadzą do zasady minimum źródła entropii w stanach stacjonarnych, w których przy zadanych niezmiennych bodźcach ustala się stacjonarny proces nieodwracalny.

Trzeba wyraźnie powiedzieć, że tej liniowej termodynamiki w swej pracy Natanson nie antycypował. Ale, rzecz szczególna, w esejach Jego znajdziemy wszystkie jej elementy, prócz jednego. Znajdziemy pojęcie bodźca i przepływu, lokalnego źródła entropii, spotkamy uwagi o liniowym związku przepływu i bodźca skoniugowanego, jako o pierwszym przybliżeniu. Nie zauważa natomiast Natanson kluczo-

wego dla współczesnej termodynamiki procesów nieodwracalnych zjawiska efektów krzyżowych. Nie może zatem sformułować wyjściowych równań fenomenologicznych i zasady symetrii współczynników fenomenologicznych. Ale nie tylko On nie zauważył tego klucza. Nie zauważył go przez lat 30 nikt przed Onsagerem. Thomson formułując swe prawa zjawisk termoelektrycznych nie zauważył go również, mimo że bezpośrednio miał wówczas do czynienia z typowymi efektami krzyżowymi.

Z drugiej strony zasada termokinetyczna Natansona ma o wiele ogólniejszy charakter niż liniowa, szczególnie współczesna termodynamika procesów nieodwracalnych. Okazuje się, że zawarte są w niej *implicite* takie np. związki, jak zasada Biota, zastosowana z powodzeniem do badań zjawisk lepko-plastycznych. Faktem jest również, że liniowe związki są przybliżeniem tylko, wystarczającym w procesach transportowych, ale zawodzącym już z reguły w reakcji chemicznej. Funkcje dysypacyjne Natansona są pomyślane ogólniej, szerzej.

Wydaje mi się osobiście, że zasada Natansona wyprzedziła rozwój nauki tak znacznie, że jeszcze dziś właściwe jej znaczenie musi być niedocenione. Być może, że podobnie jak to było z zasadami wariacyjnymi Fermata i Maupertuis głębszy jej sens objawi się kiedyś niespodziewanie, tak jak to się stało z tamtymi w hipotezie de Broglie'a.

\*

Działalność naukowa Profesora Natansona, a szczególnie lata, które decydują o przynależności do danej epoki, przypadają na koniec ubiegłego i początek obecnego stulecia. Była to epoka sukcesów termodynamiki Duhema i Gibbsa, osiągnięć Maxwella, okres panowania mechaniki i wielkich ogólnych zasad wariacyjnych. Ale równocześnie był to czas rewolucji teorii kinetycznej i atomistycznej, okres sporów z Ostwaldem, rewolucji, w której tak zasadniczy udział wziął później Smoluchowski. W kilka lat po opublikowaniu pracy Natansona o jego zasadzie termokinetycznej, pojawia się praca Plancka o termodynamicznie zrównoważonym promieniowaniu ciała doskonale czarnego.

Była to więc w fizyce epoka klasycyzmu, w której coraz wyraźniej przejawiał się rewolucyjny romantyzm, do którego należeć miało jutro.

Wydaje mi się, że dla zrozumienia naukowej sylwetki Natansona, podkreślenie tej właśnie cechy epoki, w której Mu przyszło tworzyć, szczególnie jest potrzebne. Klasyczna, niekiedy pedantyczna forma, w którą ujmował swe idee w ścisłych swych pracach, zmagająca się w Nim z romantyczną intuicją, której dawał ujście w naukowych esejach.

Wydaje mi się, że Jego praca o procesach nieodwracalnych, postulująca zasadę termokinetyczną, którą należy po prostu nazwać zasadą Natansona, praca, która była Mu chyba najbliższą i najdroższą, była wynikiem zgodnego rezonansu obu nurtujących w Nim prądów.

\*

W moim referacie o pracach termodynamicznych Profesora Natansona, wygłaszanym dziś z racji uczczenia setnej rocznicy Jego urodzin, pragnąłbym jakoś przybliżyć Go państwu, lecz słowa moje są nieudolne. Niechże więc na zakończenie przemówi On sam słowami jednego ze swych niezrównanych esejów:

„W miarę rozszerzania się granic jej użyteczności, myśli leżące na dnie termodynamiki, wznoszą się coraz wyżej ponad szczegóły rzeczywistości, ale istotę jej obejmują coraz ściślej w potężne zarysy. Im dalej posuwa się ta praca (której imiona J. Willarda Gibbsa oraz P. Duhema będą zawsze z czią wspomniane), tym dostrzegamy wyraźniej, że uogólniona termodynamika układa się w kształty podobne do owych form klasycznych, które zwyczajna mechaniczna Statyka przybrała od przeszło stu lat.

Wiadomo, że każde zagadnienie Statyki jest z góry rozwiązane przez ogólną

zasadę tej nauki, tzw. zasadę pracy wirtualnej. Jeden wzór, jeden wiersz pisma wypowiada zawartość Statyki; ale nie powinniśmy temu się dziwić: ów wiersz wypowiada istotną treść odkryć pokoleń, od Archimedesesa aż do Lagrange'a. W termodynamicznej teorii równowag umiemy dzisiaj podobnie zageścić treść całej nauki w jedną formułę prostą; formuła ta zaś jest całkiem podobna do podstawowej formuły Statyki. Dla dogodności i uproszczenia wprowadzamy często do rozumowań Statyki pewne ilościowe pojęcie, pewną funkcję stanu układu, tzw. *potencjał*; celem wysłowienia zasady Statyki posługujemy się często tą funkcją. W Termodynamice równowag tworzymy również *potencjał*, mianowicie termodynamiczny potencjał i mamy od niego podobne usługi, jak w Statyce. Owóż termodynamiczny potencjał jest prostym uogólnieniem statycznego i otrzymuje się z niego przez uwzględnienie cieplnej strony równowag. Jest to okoliczność godna szczególnej uwagi; mamy tutaj coś więcej niż analogię formalną; mamy łączność dwóch nauk, mamy objęcie całej treści jednej nauki przez inną.

Dotąd dotarliśmy w teorii równowag; lecz taka teoria jest tylko odłamem potrzebnej nam w Fizyce nieodzownej termodynamiki. Równowaga jest krańcem zjawiska; poznawszy ją, objęliśmy wzrokiem tylko powierzchnię rzeczywistości. Znajdujemy się wówczas w położeniu żeglarza, który opłynął wyspę, lecz na nią nie wysiadł i nie zbadał jej wnętrza. Ale w nauce nie możemy ustawać. Powinniśmy poszukiwać praw, które przewodniczą odbywaniu się termodynamicznych procesów; chociażbyśmy ich nie znaleźli, trud nasz komuś posłuży, kto, przyszedłszy po nas, oświeci się naszym błędzeniem".