Historijsko-kritički prikaz postajanja drugoga glavnoga stavka termodinamike.

Napisao
Josip Lončar,
profesor kr. II realne gimn.

Literatura.

Između niže navedenih izvora upotrebljavani su neki obilnije, a neki (oni u zadnjoj grupi) tek prigodice. Kod češće citiranih djela navedena je u uglatoj zagradi kratka oznaka, pod kojom se djelo u tekstu uvijek spominje.

S. Carnot: Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. (Paris, 1824). Ponovno izdano od knjižare Gauthier-Villars 1878. s ovim važnim dodacima: Notice biographique sur S. Carnot, par H. Carnot. — Extrait de Notes inédites de Sadi Carnot (ove su bilješke istom tada prvi put publicirane). — Samo djelo (bez dodataka) prevedeno je i u Ostw. Klassiker No. 37. Citati u tekstu odnose se na francusko izdanje. Oznaka: [Carnot].

E. Clapeyron: Über die bewegende Kraft der Wärme. Pogg. Ann. 59, (1843), 446. (Njemački prijevod rasprave štampane u Journ. de l'Éc. polyt., 14. (1834), 170. [Clapeyron].

Mnogobrojne rasprave lorda Kelvina od 1841. dalje sabrane su iz starih danas već teško pristupačnih časopisa i nepromijenjene štampane u 6 svezaka njegovih sabranih djela pod naslovom:

Sir William Thomson: Mathematical and physical papers. London 1882 i dalje. [Thomson, Math. and ph. p.].

James Thomson: Theoretical considerations on the effect of pressure in lowering the freezing point of water. (1849.) [Thomson, Math. and ph. p., I, p. 156—164.]

W. J. Macquorn Rankine: Über die mechanische Theorie der Wärme (Pogg. Ann. 81., (1850), 172.

U jednu su zbirku sabrane i rasprave Clausiusa od 1850. do 1867. pod naslovom:

R. Clausius: Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. Braunschweig. Bd I 1864., Bd. II 1867. [Clausius, Abh.]

R. Clausius: Die Mechanische Wärmetheorie. Bd. I – III. (1876 – 1891). Braunschweig. – To je novo djelo nastalo iz predavanja. [Clausius, Wärmeth.]

H. L. Callendar: The caloric theory of heat and Carnot's principle. „Nature", 86., (1911), p. 97. [Callendar I.]

H. L. Callendar: Opening addres by prof. H. L. Callendar, president of the section A (Mathematics and physics) of the British Association. „Nature", 90., (1912), p. 19. [Callendar II.]

E. Mach: Die Principien der Wärmelehre. Leipzig, 1896. [Mach]

Silvanus P. Thompson: The life of William Thomson. In two volumes. London 1910. [S. P. Thompson].

Kirstine Meyer: Die Entwickelung des Temperaturbegriffs im Laufe der Zeiten sowie dessen Zusammenhang mit den wechselnden Vorstellungen über die Natur der Wärme. Braunschweig, 1913. (Samlung „Wissenschaft", 48) [Kirst. Meyer.]

*

Lavoisier i Laplace: Zwei Abhandlungen über die Wärme (1780. i 1784). Ostw. Klass. Nr. 40.

Gay-Lussac: Premier Essai pour déterminer les variations de température qu' éprouvent les gaz en changeant de densité, et considérations sur leur capacité pour le calorique. (Lu à l'institut 1806). Ponovno štampano u Mach, Principien, 461–472.

H. Helmholtz: Über die Erhaltung der Kraft (1847) Ostw. Klass. No. 1.

J. C. Maxwell: Theorie der Wärme (Njem prijevod djela: Theory of heat). Breslau 1877.

H. Poincaré: Thermodynamique (Cours de Physique générale, tome III) Paris, 1892.

Wilhelm Ostwald, grosse Männer, Bd I. Leipzig 1909.

G. H. Bryan: Allgemeine Grundlegung der Thermodynamik. Encyclopädie der mathem. Wiss., Bd V.1, Heft 1. (1903)

Max Planck: Die Einheit des physik. Weltbildes (Phys. Ztschr. 10. (1909), 62–75) i ostala polemika Planck–Mach u istom listu.

Max Planck, Vorlesungen über Thermodynamik. Leipzig 1917.

Članci „Heat" (vol. XIII.) i „Thermodynamics" (vol. XXVI) u Encyclopaedia Britannica.

Uvod.

Svrha je ove studije podvrgnuti analizi neke osnovne pojave iz historije drugoga glavnoga stavka termodinamike. Mi, koje danas već mnogo decenija dijeli od onoga vremena, kad su se temelji termodinamike postavljali i izgrađivali, možda i ne pomišljamo na to, koliko je duševnoga rada najvećih umova utrošeno na taj posao. Danas, kad je već sve izvršeno, nama se mnoga borba čini suvišnom, gdjekoji nam se korak ukazuje stranputicom, a u mnogim naoko krivim idejama razabiremo istinitu jezgru. Zato danas možemo da mirnije ispoređujemo zasluge onih, koji su kod stvaranja drugoga stavka sudjelovali. Danas već nije teško vidjeti, da se prije kod prosuđivanja zasluga i nehotice dosta griješilo. Tako su na pr. zasluge Carnota i Kelvina premalo isticane sa strane mnogih, pa i prvorazrednih kontinentalnih pisaca.

No kud i kamo važnija je korist ovake historičke analize, što nam ona pred duševne naše oči dovodi jedan odsjek iz razvoja prirodnih nauka, što nam ona pokazuje istraživača na djelu podvrgnuta baš tako ljudskim pogrješkama, kaošto su i ostali smrtnici. Što su oni velikani proživjeli u velikom, to mi u svoj duši još jednom proživljujemo u malom. Ne samo da u tomu leži neki estetski užitak, nego tako nam i mnoge pojedinosti u sadašnjem stanju nauke postaju više razumljive. Upravo u tomu leži razlog, da se u novije vrijeme i u strogoj nauci i u obuci historiji prirodnih nauka posvećuje sve veća pozornost. S toga gledišta polazi i ova radnja.

Ovdje će biti govora o drugom stavku i o njegovim najopćenitijim konsekvencijama samo s gledišta „klasične" termodinamike, kako su je izgradili njezini prvi osnivači, a ne će biti prema tomu predmetom ove rasprave značenje drugoga stavka u svezi s atomističkim hipotezama. Isto tako ne će se govoriti o specijalnim primjenama stavka na različita područja fizike. Radi lakše orijentacije evo pregleda pojedinih poglavlja:

I. Nazori o toplini prije Carnota. Tvarna teorija prevladava.

II. Analiza Carnotova osnovnog djela. Carnotov princip. Primjena Carnotove teorije na plinove. Jedno zanimljivo rješenje problema pokretne snage. Carnotova funkcija.

III. Carnotova rukopisna ostavština, koja je dugo ležala nepoznata. Carnot i mehanička teorija topline. Zakon ekvivalencije. Važni eksperimentalni projekti. Mehan. ekvivalent.

IV. Clapeyronova radnja. Clapeyron pristaje bez rezerva uz tvarnu teoriju. Grafički prikaz. Infinitezimalni proces.

V. Prvi odsjek Thomsonova rada na polju termodinamike. Jouleovi pokusi. William Thomson u dilemi. Rasprava o Carnotovoj teoriji. Prva definicija apsolutne temperature. James Thomson proriče sniženje ledišta tlakom.

VI. Rankine. — Clausiusova prva radnja unosi konačno svijetla u problem.

VII. Thomson je i sa svoje strane našao pravo rješenje. On ide dalje nego Clausius izvodeći prvi najvažnije formule II stavka. Nova apsol. skala. Cooling-effect.

VIII. Clausiusova druga radnja i kasniji njegov rad. Ekvivalentne vrijednosti pretvorbi. Entropija. Konačna primjedba o Clausiusu i Thomsonu.

IX. Carnotovo rješenje ne protivi se mehaničkoj teoriji, nego je nadopunjuje, ako ga tumačimo sa shodnoga stajališta (Callendar). Carnotov „calorique" i kasniji pojam entropije.

I.

Želimo li slijediti postajanje drugoga glavnoga stavka termodinamike, dosta je segnuti manje od jednoga vijeka u prošlost. Povijest onoga, što je kasnije nazvano drugim glavnim stavkom, a s njom ujedno i povijest termodinamike uopće, počinje se naime god. 1824. klasičnom radnjom Sadi Carnota: „Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance". Kad velimo ‚počinje', onda to ovdje smijemo tvrditi s većim pravom nego u mnogim sličnim slučajevima, jer za razliku od mnogih drugih velikih ideja u nauci, kojima se klice čestoput dadu slijediti kroz vijekove u davninu, prije nego li sazriju, ideje Carnotove nemaju preteča. Ako itko, to Carnot ima pravo, kad na jednom mjestu svoje radnje veli, da je predmet o kojem govori posve nov.[1]

Ali ako i jesu problemi, koje sebi Carnot postavlja i način, kojim ih on rješava posve novi i originalni, njegova je radnja ipak dijete svojega vremena u toliko, što nije nastala bez utjecaja ideja, koje su u ono doba vladale u nauci o toplini. Kako su te ideje veoma znatno utjecale na shvaćanje i prosuđivanje Carnotovih najvažnijih rezultata u kasnijim decenijima, bit će potrebno, ako želimo razumjeti osnovne misli, na kojima je Carnot svoje zaključke gradio, osvrnuti se najprije posve ukratko na nazore o toplini u početku 19. vijeka.

Nazora o naravi topline nije manjkalo još od najstarijih vremena. Da ne zalazimo u stare grčke filozofske sustave, od kojih je naročito Aristo-

1) „La matière traitée ici étant tout à fait nouvelle ...." Carnot, p. 15.

telova nauka o elementima znatno utjecala u kasnijim vijekovima na shvaćanje topline, spomenut ćemo da se počevši od 17. vijeka, kojim za nauku o toplini počinje neki preporod, javlja i bori za prevlast više samostalnih teorija o naravi topline. Usprkos velikih razlika, koje između tih teorija vladaju, dva se osnovna nazora u raznim varijacijama u tim teorijama takme.

Jedan od tih nazora, koji odgovara današnjem mišljenju, izlazi na to, da bit topline treba tražiti u gibanju čestica tijela. Tako Bacon na početku 17. vijeka svojom induktivnom metodom dolazi do zaključka, da je prava narav topline „gibanje i ništa više"[2] (the very essence of heat is motion and nothing else). I Descartesov nazor o toplini, također iz 17. vijeka, izlazi, usprkos donekle tvarnih elemenata u njemu, na koncu konca na to, da je toplina jedna vrst gibanja malenih čestica tijela.[3] Pa i Boyle se pod konac[4] sve više priklanja mehaničkom shvaćanju.

Javlja se dodule u to vrijeme i teorija Gassendijeva, po kojoj je toplina supstancijalne prirode. Po njemu je toplina sastavljena od finih čestica, neke vrsti atoma, onako od prilike, kako mi to danas za elektricitetu u teoriji elektrona uzimljemo. Ti se atomi giblju velikom brzinom i izvode učinke topline. Gassendi uzimlje, da postoje i posebni atomi hladnoće, koji bi za razliku od atoma topline, koji su kuglastoga oblika, imali oblik tetraedra.[5]

2) Kirst. Meyer, p. 38. i 87. — 4) L. c., p. 52. i 53. — 3) L. c., p. 46. i 48. — 5) L. c., p. 42.

Napredak u termetriji (Fahrenheit, Réaumur, Celsius) i nastajanje pojma temperature u današnjem smislu riječi razvija se ruku o ruku s daljnjim evolucijoniranjem mišljenja o toplini. Tako se u 18. vijeku, koji u početku još stoji pod utjecajem prijašnjih nazora o toplini, javljaju i nove teorije. One vode sve više na tvarnu teoriju topline, koja će doskora općenito prevladati. Po Boerhaaven je toplina materijalna, čestice topline „manje su nego ista, što nam je poznato." 6) I Musschenbroek zastupa tvarnu teoriju, samo dok on poriče eksistenciju posebnih čestica hladnoće (hladnoća je samo manjak topline, une privation du feu 7)), ipak uzimlje da postoje posebne čestice, koje proizvode smrzavanje vode i uopće čvršćivanje tjelesa. Bilo je još i drugih, koji su na tomu polju radili.

Ko najveći napredak mora nauka o toplini u ono vrijeme zahvaliti engleskom liječniku, fizičaru i kemičaru Blacku. Uz njega je vrijedno spomenuti i prijatelja mu Jamesa Watta, koji je više poznat po svojim zaslugama za izum parostroja, pa Crawforda, Irvine-a, Gadolina i druge. Black je uveo pojam tališne topline i topline isparivanja, dakle uopće pojam vezane topline. Iz njegovih predavanja o toplini, što ih je držao u drugoj polovici 18. vijeka na univerzitetu u Glasgowu, a izdao ih je jedan njegov učenik poslije smrti njegove, razabiremo duboki istraživalački talenat Blackov. 8) U tim predavanjima spominje Black i mehaničku teoriju topline, ali joj prigovara i priklanja se

6) Kirst. Meyer, p. 95. — 7) L. c., p. 97. — 8) Osobitom simpatijom prikazan je Blak u Mach, p. 156–181.

tvarnoj teoriji. Dok Black ne postavlja nikakovih naročitih hipoteza o latentnoj toplini, nego u toj toplini, koja se potroši na pr. kod taljenja leda i u potpunom se iznosu natrag dobiva kod smrzavanja vode, vidi očitu potvrdu tvarne teorije, dotle se s druge strane kuša tumačiti takve pojave uzimajući, da je razlog tališnoj toplini (a sličan bi bio razlog i toplini isparivanja) u tomu, što se na pr. kod prelaza leda u vodu mijenja specifična toplina tvari. Budući da voda ima veći kapacitet za toplinu nego led, to ona kod 0° C mora sadržavati u sebi više topline, nego led kod iste temperature, a tu diferenciju u množini topline moramo dovesti ledu, ako želimo, da ga rastalimo. Tako tumači potrošak topline kod taljenja Irvine. Ovakove promjene u kapacitetu služe i Crawfordu i drugima za slična tumačenja ovih, a i drugih toplinskih pojava. Njima se na pr. tumači i pojavljivanje topline kod trenja, kod nagloga stiskavanja zraka, makar da za ovakova tumačenja nema eksperimentalne podloge. Ona ukrako odgovaraju shvaćanju topline onoga vremena.

Samoj naravi ovih razmatranja, gdje se neprestano operira s pojmom množine topline, nekako je blizu pomisao o toplini kao o nečemu supstancijalnom. Pa ako još pomislimo, da se nekako početkom druge polovice 18. vijeka i u nauci o elektricitetu javljaju teorije električkih fluida, najprije Franklinova unitarna, a onda Symmerova dualistična, i da je shvaćanju elektriciteta kao nečega tvarnoga znatno pridonijelo i otkriće

Coulombova zakona, po kojemu vlada analogija između električkih sila i zakona gravitacije, onda je lako razumjeti zašto se predodžba o toplini kao nekoj izvanredno finoj tvari bez težine, predodžba o kaloričkom fluidumu, koji samo prelazi s jednoga tijela na drugo, ali mu množina ostaje konstantna, sve više širila na račun mehaničkoga shvaćanja. I doista, koncem 18. vijeka ta predodžba prevladava, postaje općenitim mišljenjem, glede kojega se tek ovdje-ondje javljaju prigovori.

Konačno su to mišljenje učvrstili i radovi jednoga od osnivača moderne kemije Lavoisiera. Ne može se reći, da Lavoisier nikada ne uzimlje obzira na mehaničko shvaćanje topline. On je tijekom vremena mijenjao svoje nazore, tako da u nekim njegovim radovima ima veoma mnogo elemenata za jednu mehaničku teoriju topline, dok je u drugima izrazito uz tvarnu teoriju. U jednoj radnji, što ju je napisao zajedno s Laplaceom g. 1780. spominju se oba nazora o toplini, mehanički dapače s mnogo zanimanja, i ne pristaje se odlučno ni uz jedan od njih. Evo citata iz te radnje prema njemačkom izdanju u Ostwalds Klassiker: „Fizičari nisu istoga mišljenja o naravi topline. Mnogi od njih smatraju je nekom tekućinom, koja je proširena po cijeloj prirodi i prodire više ili manje u tjelesa ..... Drugi fizičari misle da toplina nije ništa drugo, nego posljedica neznatnih gibanja molekula materije ..... Mi se ne ćemo odlučiti ni za jednu, ni za drugu od ovih hipoteza .... Možda obje imaju istodobno pravo ....“ 9). Usprkos

9) Lavoisier u. Laplace: Zwei Abhandlungen. Ostw. Klass., 40, p. 5. i 6.

ovoga spreza iz daljnjega se razlaganja ni iz čega ne razabire, da toplina ne bi bila neki „imponderabli fluidum. U jednoj kasnijoj raspravi Lavoisi„erovoj o flogistonu več se jače opaža materijalno shvaćanje topline, a u „Traité élémentaire de Chimie" spominje Lavoisier direktno neki agens, koji on zove „calorique", kao uzrok svim toplinskim pojavi„ma. „.... Nous avons, en conséquence désigné la cause de la chaleur, le fluide eminemment élastique qui la produit, par le nom de calorique.... rigoreuse„ment parlant, nous ne sommes pas même obligés de supposer que le calorique soit une matière réelle..." 10). Calorique doduše ne mora biti nužno neka fina tvar (fluidum), ali sve govori za to, da jest tako, pa se u daljnjim izvodima uzimlje doista, da jest tako. Što više, Lavoisier taj calorique navodi medju ostalim elementima. 11)

Kad tako pogledamo stanje nauke o toplini koncem 18. vijeka i početkom 19. vijeka, onda ćemo morati priznati, da mehaničkoga shvaćanja topline nije nikada potpuno nestalo na račun tvarnoga. Skoro svaki važniji pisac navodi i jedno i drugo i čestoput se bavi s njihovim dobrim i zlim stranama, pa zato ćemo i naići listajući po literaturi katkada jednoga te istoga pisca na jednomu mjestu navedenoga medju predstavnicima mehaničkoga shvaćanja, a na drugom mjestu medju predstavnicima tvarne teorije. U čemu leži onda uzrok onoj silnoj prevlasti tvarne teorije u ono doba? Mach drži, da je razlog tomu taj, što je tvarna teorija

---

10) Lavoisier, Traité élém. de Chimie. Citat je uzet iz S. P. Thompson, vol. I, p. 254.

11) Kirst. Meyer, p. 88.

u ono vrijeme bila mnogo bolje izgrađena, što je bila aktivna, što je bila kadra pobliže tumačiti činjenice, dok je mehaničko shvaćanje imalo više općeniti, spekulativni karakter i ovako nedovoljno specificirano nije moglo još služiti kao podloga jednoj potpuno izgrađenoj kvantitativnoj teoriji. Sličnu misao izriče i Callendar.[12] Znamenita otkrića i teoretski uspjesi glavnih predstavnika tvarne teorije podigla su povjerenje i u samu teoriju, pa se zato na mehaničko shvaćanje i na činjenice, koje su govorile protiv tvarne teorije nije mnogo ni obaziralo.

A bilo je tih činjenica više. Jedna takova činjenica, koje je tumačenje tvarnoj teoriji uvijek išlo slabo od ruke, jest razvijanje topline trenjem. Već smo rekli, da se to kušalo tumačiti promjenom specifične topline i sličnim doskočicama. Zasluga je Rumforda (1798) s jedne strane, a Davy-a (1799) s druge strane, da su upozorili na pokuse, iz kojih se mogla vidjeti nedostatnost ne samo tumačenja tih pojava tvarnom teorijom, nego i samih temelja, na kojima počiva tvarna teorija. Rumfordovi i Davy-evi pokusi općenito su danas poznati: Rumford je bušeći topovsku cijev mogao dobiti vanredno velike množine topline, a pri tomu je ustanovio, da brončana pilotina, koja kod bušenja otpada, nema manju specif. toplinu nego masivni komadi kovine, kako bi prema tadanjem tumačenju razvijanja topline trenjem moralo biti. Rumford upozoruva, da je množina topline, što ju trenjem možemo proizvesti, očito neograničena i zaključuje, da toplina ne može biti tvarna, nego

---

[12]) Isp. Mach, p. 215. i Callendar II, p. 21.

da joj je uzrok gibanje. Slično je i Davy trenjem dvaju komadića leda ohlađenih ispod ledišta postigao taljenje leda. Toplina potrebna za taljenje morala je nastati trenjem. Kad bismo pristali uz tvarnu teoriju i uz nepromjenljivost množine topline, onda bi se taj pojav mogao samo tako razumjeti, da uzmemo, da voda ima manju spec. toplinu nego led, a uistinu je baš obrnuto. I pokus Gay-Lussaca [13]), koji je puštao plin iz napunjenoga balona, da se proširi u evakuirani balon istih dimenzija i pritomu konstatirao, da se temperatura u prvomu balonu baš za toliko snizila, za koliko se u drugomu balonu digla, sigurno nije baš govorio u prilog tadanjemu shvaćanju, da se specifična toplina plina rastezanjem uvećava, jer prema rezultatima pokusa na koncu konca temperatura plina u cjelosti ostala je ista kao i prije, dok bi se po shvaćanju tvarne teorije plin kao cjelina rastezanjem morao ohladiti. Taj je pokus saopćen pariškoj akademiji 1806., a otkad ga je ponovno izveo Joule, postao je glasovit, te ćemo i mi o njemu još govoriti.

No na te se činjenice nije pravo uzimalo obzira ili bolje govoreći nije se pravo znalo, što da se počme s tim prigovorima, pa se tako u ono vrijeme, kad je Carnot pisao svoju radnju, eksistencija i neuništivost caloriquea općenito prihvaćala kao nešto razumljivoga samo po sebi.

---

13) Gay-Lussac: Premier essai pour déterminer ..... itd. (Pobliže v. u „Literaturi".)

II.

Povod je Carnotovoj raspravi dao problem posve praktične naravi. U ono se vrijeme već dosta raširila uporaba parostroja, naročito u naprednoj Engleskoj, pa je korist kaloričkih strojeva i njihov dalekosežni utjecaj na sve grane industrije postajao sve očitiji. Parostroj je onda već bio u bitnosti izumljen i dosta dotjeran (Watt, od kojega potječu najbitnija usavršenja parostroja, umro je još 1819.), ali popravci i usavršenja, što su ih pojedini izumitelji na parostroju izvodili, nisu bili posljedica teoretske analize samoga problema, nego su se malo po malo praksom nadavali. Drugih kaloričkih strojeva osim parostroja nije onda još ni bilo. Carnot doduše u jednoj bilješki u zadnjemu dijelu svoje radnje [1]) spominje jedan pokušaj, da se mehanička radnja proizvede s pomoću topline i drugim načinom, ali ti su pokušaji ostali bez praktične važnosti i, kako znamo, istom u novije vrijeme ozbiljno konkuriraju parnomu stroju druge vrsti kaloričkih strojeva, primerce t. zv. plinski motori (motori na eksploziju) i parne turbine.

Kraj takovih prilika bilo je mnogo neriješenih pitanja o proizvođenju mehaničke radnje ili, kako se Carnot izražava, pokretne snage s pomoću topline: Je li način, kojim se toplinom okorišćujemo služeći se parostrojem, baš najbolji? Ne bi li se dali načiniti bolji strojevi za istu svrhu ili upotrebljavati kod toga koji zgodniji agens, n. pr. pare lako hlapivoga alkohola ili možda sam uzduh mjesto vodenih

---

1) Carnot, p. 61/62, pod crtom.

para? Za li je uopće pokretna snaga, koju je moguće dobiti od izvjesne množine topline ograničena? Na sva ta pitanja nije bilo odgovora, jer još nitko nije problem kaloričkih strojeva teoretski s općenitoga gledišta rješavao. Tomu je nedostatku htio doskočiti Carnot svojom radnjom. Ali njegova teoretska razmatranja odvedoše ga i dalje na fundamentalne probleme, koji su ga učinili besmrtnim.

Jedna je stvar prema Carnotu od bitne važnosti kod proizvođenja radnje toplinom, a to je diferencija temperature. Prema tomu nije dovoljno kod kaloričkih strojeva imati samo topli rezervoar; s njim samim po sebi ne bismo dobili pokretne snage, nego treba imati i hladni rezervoar, rezervoar niže temperature, da toplina može prelaziti s vrućega tijela na hladno. Preduvjet je dakle za nastajanje pokretne snage, kako Carnot izričito veli, ne možda potrošak topline, nego baš prelaz topline toplinskoga fluiduma, kalorikuma (calorique) [2] s toplijega tijela na hladnije i s tim skopčano ponovno uspostavljanje „ravnotežja" u temperaturi, koje se bilo kojim načinom (kod parostroja na pr. kemičkim procesom izgaranja ugljena ispod parnoga kotla) poremetilo. Mi evo ovdje odmah na početku vidimo, da se Carnotovo shvaćanje razlikuje od današnjega, jer on prema gornjemu, kako to i odgovara teoriji kalorikuma, uzimlje, da množina kalorikuma kod cijeloga procesa ostaje stalna, dok se prema

---

[2] Carnot upotrebljava za toplinu riječi calorique i chaleur; evo što veli o tomu u bilješki na str. 8.: Nous jugeons inutile d'expliquer ici ce que c'est que quantité de calorique ou quantité de chaleur (car nous employons indifféremment les deux expressions)....

mehaničkoj teoriji topline mehanička radnja stvara upravo kao ekvivalent na račun jednoga dijela topline, kojega kod procesa nestane. Trag ovoga Carnotovog shvaćanja može se pratiti kroz cijelo djelo i još će biti govora o njegovom utjecaju na vrijednost Carnotovih rezultata. Kasnije će međutim biti zgodnijih prilika, da se vratimo na pitanje, da li Carnot u ovoj svojoj osnovnoj radnji potpuno bez kolebanja prihvaća teoriju kalorikuma i kakve je misli gojio pod konac života.

Nastaje sad ovo važno pitanje: Da li je najveća množina mehaničke radnje, što ju je moguće dobiti, kad izvjesna množina kalorikuma $\underline{Q}$ prijeđe s izvjesne temperature $\underline{t}$ na neku nižu temperaturu $\underline{t_1}$, ovisna još o čemu osim o $\underline{Q}$, $\underline{t}$ i $\underline{t_1}$? Drugim riječima: Je li na pr. ona još ovisna o tvari, koja kod toga prenosa topline s više na nižu temperaturu posreduje, ili je teoretski svejedno radi li se na pr. mjesto s vodenim parama s atmosferskim zrakom. Da na to pitanje odgovori, Carnot zaključuje ovako:

Kašto smo vidjeli svagdje, gdje vlada diferencija temperature, možemo dobiti pokretnu snagu (to je lako uvidjeti; treba samo pomisliti, da se s promjenom temperature mijenja i volumen tjelesa); no vrijedi i obrnuto: imamo li na raspolaganje pokretnu snagu, moći ćemo uvijek proizvesti diferenciju temperature i tim poremetiti ravnotežje u porazdjeljenju kalorikuma. Primjeri su za to: sraz, trenje, naglo stiskavanje plinova itd. Služimo li se vodenom parom na običan način, kaošto to činimo kod parostroja, temperature se izjednačuju, a dobiva se radnja, a da postupimo s parom obrnuto izazvali bismo na račun radnje diferenciju temperature, dakle poremećenje ravnoteža kalorikuma. Da to uvidimo, treba samo pozorno promatrati, kako se stvara pokretna snaga djelovanjem topline na vodene pare.

Pomislimo dva neograničena rezervoara topline A i B konstantnih temperatura $\underline{t}$ i $\underline{t_1}$ i neka je $t > t_1$. Želimo li dobiti pokretnu snagu, možemo postupati ovako: uzmimo izvjesnu množinu tekućine temperature t i u svezi s A pretvorimo je u paru; toplinu potrebnu za isparivanje daje nam rezervoar A. Paru, odmah kako nastaje, uvodimo u valjak, kojemu se volum može mijenjati pomicanjem jednoga čepa. Kad se para stvorila, prekinimo svezu s A, a paru samu pustimo neka dalje pomiče čep rastezući se u parnomu valjku. Kako sada od rezervoara A više ne pridolazi toplina — mi bismo danas rekli: pojav je adiabatičan — pare će se tim rastezanjem ohladivati. Nastavimo to rastezanje sve dotle, dok se pare ne ohlade na temperaturu t_1. Sad uspostavimo svezu s rezervoarom B i komprimirajmo paru u valjku kod stalne temperature t_1. Para će se kondenzirati, a toplina, koja se kod toga razvija, prelazit će u rezervoar B.

Što se dakle dogodilo? U prvom dijelu procesa, veli Carnot, oduzeta je tijelu A izvjesna množina kalorikuma, potrebna za stvaranje pare, a u zadnjem dijelu procesa predana je ta množina tijelu B. Istodobno smo ovim procesom dobili izvjesnu množinu pokretne sna„ge.[3]).

Ovu operaciju mogli smo izvesti i obrnutim redom: mogli smo stvoriti paru kod temperature rezervoara B, komprimirati je, dok ne dobije temperaturu rezervoara A i kondenzirati je kod te temperature. U tomu slučaju radnja, što bismo je morali izvršiti kod stiskavanja, bila bi veća od one, što bismo je dobili kod rastezanja. Mi bismo, veli Carnot, imali dakle neki potro„šak pokretne snage, ali pri tomu bi i neka izvjesna množina kalorikuma uzeta rezervoaru B prešla u rezervoar A s višom temperaturom.

Prema tomu je stvaranje pokretne snage vezano uz prenos topline s više na nižu temperaturu, i obrnuto: za prenos topline s niže na višu temperaturu potreban je potrošak pokretne snage. Ako su množine topline, koje se prenose kod direktnoga i onoga obrnutoga procesa, jednake, onda su jednake međusobno i mno„žine pokretne snage, što je kod direktnoga procesa dobivamo, a kod obrnutoga gubimo. Ako „padom" topline Q od t na t_1 nastane po„kretna snaga W, onda je za prenos topline Q od t_1 na t potrebna ista pokretna snaga W. Mi bismo dakle mogli izvesti najprije di„rektni proces s nekom množinom topline, a onda s istom množinom topline obrnuti pro„ces. Koliko bi se topline kod direktnoga procesa oduzelo rezervoaru s višom tempe„raturom, toliko bi mu se kod obrnutoga

---

3) Budući da je naime tlak para kod niže temperature manji, nego kod više temperature, radnja je dobivena za vrijeme rastezanja veća od radnje potrošene za komprimiranje; diferencija između dobivene i potrošene radnje predstavlja nam dobitak na radnji, dobitak na pokretnoj snazi.

vratilo natrag; koliko bi radnje u direktnom procesu dobili, toliko bi je u indirektnom potrošili. Kad bismo dakle makar koliko puta ponovili svaku kombinaciju od direktnoga i indirektnoga procesa, na koncu bi ipak sve bilo kao i u početku: niti bi konačno bilo kakvoga prenosa topline, niti kakvoga dobitka ili gubitka na radnji.

Na temelju ovoga Carnot sada postavlja tvrdnju, da se opisanim procesom izvedenim u direktnom smislu dobiva najveća količina W pokretne snage, koju je uopće moguće dobiti, da je dakle nemoguće naći proces, koji bi bio ekonomičniji od ovoga. Da svoju tvrdnju dokaže, Carnot se služi jednim osobitim načinom dokazivanja, koji je postao klasičan:

Kad bi se naime kojim drugim procesom uz istu množinu topline Q i istu diferenciju temperatura mogla dobiti veća količina pokretne snage X, dakle kad bi bilo X > W, onda bi mi kalorikum, koji je svojim padom na nižu temperaturu proizveo pokretnu snagu X, mogli onim Carnotovim indirektnim procesom prenijeti natrag u rezervoar više temperature i za to bi bila potrebna samo pokretna snaga W. Ali tim bi se potpuno restituiralo stanje, kako je bilo na početku i jedini bi rezultat naših operacija bio, da bi nam ostao neki suvišak pokretne snage X—W. No sad bismo mogli ponoviti po volji mnogo puta ovu kombinaciju od dva procesa: onoga tobože ekonomičnijega i Carnotovoga indirektnoga, pa bismo svaki puta dobili suvišak pokretne snage, a da se inače ne bi ništa promijenilo. Mi bi dakle mogli stvoriti po volji velike množine pokretne snage, a da pri tomu ne bi ostalo nikakoih drugih promjena. Ovakova bi se dakle kombinacija odlikovala tim, da bi stvarala radnju iz ničega, ona bi bila perpetuum mobile. Nemogućnost ovakovoga stroja čini se Carnotu dovoljno zajamčenom, da onu tvrdnju, koja je do njega dovela, naime tvrdnju X > W može proglasiti isključenom.

Kad se dakle onim od Carnota opisanim procesom izvedenim u direktnom smislu postizava maksimum pokretne snage, nastaje pitanje, kojim okolnostima treba da zahvalimo tu osobitu ekonomičnost ovoga procesa. Kao odgovor na ovo pitanje podsjetimo ponovno na to, da gdjegod postoji razlika temperatura, možemo proizvesti pokretnu snagu. Pustimo li dakle, da se nejednake temperature izjednače kakvimgod načinom, kod kojega se ta pokretna snaga ne stvara, onda to znači gubitak na pokretnoj snazi. Lako je uvidjeti, da je svako izjednačenje temperature, koje nije uvjetovano promjenama voluma, gubitak na pokretnoj snazi. Direktni prelaz topline između dva tijela različite temperature jest gubitak pokretne snage, pa ga zato treba izbjegavati, koliko je to u praksi uopće moguće. Istina bog, da uopće dođe do prelaza temperature s jednoga tijela na drugo, treba da postoji diferencija temperature, ali ona može biti po volji malena, teoretski upravo neizmjerno malena. Sagledamo li onaj proces, kako ga je Carnot idealizirao, vidjet ćemo, da su tamo uvjeti maksimuma ispunjeni: Nigdje se ne dotiču tjelesa s konačnom razlikom u temperaturi, a promjeni temperature bilo je uzrokom rastezanje pare, dakle promjena voluma.

Nego ima jedna nepriliku kod toga procesa. Na kraju procesa voda se nalazi kod temperature rezervoara B, pa ako bi željeli ponoviti s tom istom količinom vode istu operaciju, morali bi vodu najprije ugrijati do temperature rezervoara A. To bismo ugrijavanje od temperature t_1 na temperaturu t doduše mogli izvesti tako, da vodu naprosto stavimo u kontakt s rezervoarom A, ali ovaj kontakt između tjelesa različitih temperatura značio bi gubitak pokretne snage. Proces je ukratko, kako bismo danas rekli, obratljiv, ali nije kružan; doduše mi bismo ga mogli nadopuniti na kružni, ali onda mu zadnji dio (ugrijavanje vode na temperaturu rezervoara A) ne bi bio obratljiv. Neprilici bi se dalo izbjeći, kad bi uzeli da se temperature obih rezervoara razlikuju za neizmjerno maleni iznos. Onda bi naime množinu topline potrebnu za one ugrijavanje vode mogli zanemariti pred onom množinom, koja se potroši na stvaranje pare, jer ta je konačna. Razlaganja izvedena za neizmjerno malene diferencije temperature mogla bi se onda posvećiti na konačne diferencije.

No Carnot se ne zadržaje kod toga, nego da izvede svoju teoriju izmišlja jedan novi idealni proces, koji je i obratljiv i kružan. To je onaj glasoviti proces, koji pod Carnotovim imenom dolazi danas svagdje u literaturi.

Ali već prema dosadanjemu upozorava Carnot na analogiju između pada vode s višega niveauа na niži i „pada" topline (kalorikuma) s više temperature na nižu. U jednim i drugim „padom" moguće je proizvesti „pokretnu snagu", a množina je te snage ograničena; maksimalni iznos te pokretne snage, koji je uopće moguće dobiti, neovisan je o upotrebljenomu stroju, a ovisan je jedino o množini vode (kalorikuma) i o diferenciji niveauâ (diferenciji temperaturâ). Tek nije unapred moguće reći, da li je pokretna snaga kalorikuma upravo tako razmjerna s razlikom temperatura, kaošto je pokretna snaga vode razmjerna s razlikom visina vode.

Klasični Carnotov kružni proces, koji se sada opisuje, sačinjava još i danas bitni elemenat kod izvođenja drugoga glavnoga teorema, pa se nalazi i u knjigama, koje se ne obaziraju na historičke momente. Zato će biti dovoljno ukratko na njega podsjetiti. Pomislimo kojigod plin, na pr. atmosferski zrak, i dva neograničena rezervoara topline A i B stalnih temperatura t i t_1, i neka je opet $t > t_1$. Plin se nalazi u jednoj posudi, kojoj se volum može mijenjati ponicanjem jednoga čepa. Proces se sastoji od 4 dijela. U <u>prvom</u> dijelu plin se rasteže izotermički kod temperature t. Temperatura ostaje stalna usprkos rastezanja, jer se podržaje na stalnoj visini toplinom iz rezervoara A. U <u>drugom</u> dijelu rastezanje se nastavlja, ali plin nema više sveze s rezervoarom A, pojav je adiabatičan, pa se plin ohlađuje. To se rastezanje nastavlja, dok temperatura plina ne padne na t_1. Sad dolazi <u>treći</u> dio procesa: izotermičko stiskavanje kod temperature

rature t_1; toplinu razvijenu stiskavanjem primi rezervoar B. Konačno se u četvrtom dijelu plin adiabatički stiskava, sve dok se ne vrati u početno stanje, a taj će se povratak u početno stanje moći uvijek postići, ako pazimo, da sa izotermičkim stiskavanjem u trećemu dijelu prestanemo u pravi čas.[4]

Ovaj proces ima sve dobre strane onoga prvoga procesa s vodenim parama: promjene temperature izazvane su promjenama obujma, nikada se ne dotiču tjelesa s konačnim razlikama u temperaturi, proces se isto tako lako može izvesti i obrnutim redom. K tomu još ovaj proces ima tu prednost prednost pred onim prvim procesom, da je sada stanje uzduha na koncu procesa identično sa stanjem uzduha na početku: izveden je, kako danas velimo, „kružni proces". Evo zašto Carnot insistira na tomu, da to bude baš kružni proces: prigodom različitih promjena tijelo može apsorbirati i od sebe dati različite množine kalorikuma, koje nije uvijek lako kvantitativno navesti. No dođe li ono na koncu procesa natrag u početno stanje, onda se, kako to odgovara staroj teoriji kalorikuma, mora uzeti, da ono sadržaje isto toliko kalorikuma u sebi kao i na početku. Suma svih po tijelu apsorbiranih množina kalorikuma mora biti jednaka sumi svih množina kalorikuma, što ih je tijelo predalo okolici svojoj. U slučaju dakle kružnoga procesa postoji sigurnost, da tijelo, koje je izvelo takav proces, na koncu konca nije niti od okolice što kalorikuma apsorbiralo, niti je

4) Carnotova stilizacija opisa kružnoga procesa je nešto drukčija, ali u bitnosti izlazi na isto.

od sebe što kalorikuma okolici predale. Tu dakle vidimo Carnota potpuno pod utjecajem stare teorije kalorikuma. Budući da prema tomu množina kalorikuma, koja je u prvomu dijelu procesa po tijelu apsorbirana na račun rezervoara A, mora biti jednaka množini kalorikuma, koju tijelo u trećemu dijelu procesa preda rezervoaru B, to je konačni rezultat procesa prema ovomu načinu rezoniranja prelaz neke izvjesne množine kalorikuma iz rezervoara A više temperature u rezervoar B niže temperature. To se sad s većom pouzdanošću može tvrditi baš zato, jer je proces kružan. Kod toga prelaza topline dobiven je još i suvišak na pokretnoj snazi, jer se rastezanje uzduha vršilo kod više temperature, nego stiskavanje. Danas mi u mehaničkoj teoriji topline uopće ne običajemo govoriti, kaošto je to bio običaj u teoriji kalorikuma, o ukupnoj množini topline sadržane u nekomu tijelu, bar ne u ovomu smislu. A da je toplina apsorbirana u kružnom procesu jednaka toplini, što je tijelo tijelo preda okolici, to naprosto nije istina prema današnjem shvaćanju, ako se procesom na pr. uz to izvrši neka radnja, kaošto se to baš događa kod Carnotova kružnoga procesa. Prema današnjem shvaćanju tek se jedan dio topline oduzete rezervoaru A prenese u rezervoar B, a ostatak se potroši na stvaranje mehaničke radnje. Bit će poslije govora o tomu, kako na pr. Callendar ovo Carnotovo shvaćanje, prema kojemu se ništa kalorikuma kod procesa ne potroši, nastoji pomiriti s današnjim shvaćanjem, ističući da se uz izvjesne modifikacije stvar može tako shvatiti, kao da se radi o istomu problemu gledanom s dva različita stajališta. Zasada zabilježimo samo to, da baš na ovom mjestu, gdje se Carnot odlučuje za teoriju neuništivoga kalorikuma i na njoj gradi svoju teoriju, vidimo, da je on već pišući svoju osnovnu radnju sumnjao o temeljnim pončcima tadanje teorije topline. Spominjući naime u bilješki na str. 20., da tijelo koje je izvelo kružni proces sadržaje na koncu istu množinu topline kao i na početku, jer koliko topline apsorbira toliko i od sebe dade, on veli doslovce: „Ce fait n'a jamais été révoqué en doute; il a été d'abord admis sans réflexion et vérifié ensuite dans beaucoup des cas par les expériences du calorimètre. Le nier, ce serait renverser toute la théorie de la chaleur à laquelle il sert de base. Au reste, pour le dire en passant, les principaux fondements sur lesquels repose la théorie de la chaleur auraient besoin de l'examen le plus attentif. Plusieurs faits d'expérience paraissent à peu près inexplicables dans l'état actuel de cette théorie."

Vratimo se sada Carnotovom obratljivom kružnom procesu. Svojstva su toga procesa takova, da ga mi možemo po volji mnogo puta s istom množinom plina izvesti bilo u direktnom, bilo u obrnutom (indirektnom) smislu. Kad bismo dakle imali stroj, kojim se može izvoditi Carnotov proces, taj bi stroj mogao periodski funkcionirati s istom množinom zraka neograničeno vrijeme. Kadgod izvedemo direktni proces, prenese se prema Carnotu izvjesna množina kalorikuma s više na nižu temperaturu i stvori se izvjesna množina pokretne snage. Izvedemo li proces obrnuto, potroši se isto toliko pokretne snage, koliko se prije dobilo, ali se zato onolika množina kalorikuma, kolika je kod direktnoga izvođenja procesa „pala" od više temperature na nižu, sada „podigne" od niže temperature na višu. Kombinacija od jednoga direktnoga i jednoga indirektnoga procesa ne ostavlja ni u kojemu pogledu kakvoga rezultata: niti ima kakvoga dobitka na radnji, niti je konačno išta kalorikuma preneseno.

Iz toga se sada može posve analognim načinom kao i prije izvesti, da ne može biti procesa, koji bi bio ekonomičniji od Carnotovoga. Kad bi naime koji drugi proces dao veću množinu pokretne snage prenosom iste množine kalorikuma između istih temperatura, onda bi mi mogli kombinirati taj proces s indirektnim Carnotovim, pa bi jedini rezultat ove kombinacije bio neki suvišak pokretne snage; mi bismo imali perpetuum mobile, što je apsurdno. Opet treba upozoriti, da se ta osobita ekonomičnost procesa ima zahvaliti onim dobrim svojstvima, koja on ima zajednička s prijašnjim procesom: promjene su temperature izazvane promjenama voluma i izbjegnuto je kontaktu između tjelesa s (konačnim) diferencijama u temperaturi. Sjetimo li se sada, da se analogni ovakov proces može izvesti s kojim god plinom, pače i sa svim drugim tvarima, kojima se promjenom voluma mijenja temperatura, dakle sa svim tjelesima, koja dolaze u obzir kod razvijanja pokretne snage toplinom, onda ćemo odmah razabrati, da je maksimalna množina pokretne snage, koju je uopće moguće dobiti (dakako od iste množine kalorikuma), neovisna o materijalu, s kojim se izvodi proces. Tako C. dolazi do ovoga općenitoga i konačnoga zaključka:

„La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en oeuvre pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait, en dernier résultat, le transport du calorique." (Carnot, p. 20.)

Poslije ovega prvoga dijela računa Carnot sada primjenjuje svoje ideje na istraživanje svojstava plinova.

Uzmimo, da se temperature rezervoara A i B kod Carnotova kružnoga procesa razlikuju tek za infinitezimalnu veličinu dt. Onda su i pomaci čepa za vrijeme adiabatičnoga rastezanja i stiskavanja u drugom i četvrtom dijelu procesa također infinitezimalni i iščezavaju prema onim izotermičkim pomacima, pa zato na veličinu pokretne snage ne će utjecati, ako ih sasvim ispustimo. Sad su naše operacije opisane na str. 21/22. reducirane na ove:

1.) Izotermičko rastezanje plina u doticaju s rezervoarom A.

2.) Prekinimo doticaj s A i spojimo plin s B.[5] Izotermičko stiskavanje plina u doticaju s B, dok ne dođemo na početni volumen.

3.) Sad se opet uspostavi sveza s A i operacija 1.) se ponavlja. Onda se opet izvodi operacija 2) i tako naizmjence. – Budući da se rastezanje događa kod više temperature nego stiskavanje, dobit ćemo svakim procesom neki suvišak na pokretnoj snazi.

Uzmimo sada dva različita plina, na pr. uzduh i vodik i neka se ti plinovi nalaze kod iste temperature i istoga tlaka, pa izvedimo s njima jednake ovakve procese, dakle počnimo kod oba plina s istim obujmom i rastežimo ih izotermički za isti iznos i.t.d. Onda je lako uvidjeti, da bi nam oba ova plina dala jednaki dobitak na pokretnoj snazi. To postaje samo po sebi razumljivo, ako uzmemo da su promjene volumena, temperature i tlaka kod svih plinova vezane posve istim zakonima: Mariotte-ovim (Boyle-ovim) i Gay-Lussacovim (Carnot dakle ovdje uzimlje nešto, što doista

---

5) Plin dakle predavši rezervoaru B infinitezimalnu količinu topline, na koju se nije vrijedno obazirati, poprimi temperaturu toga rezervoara.

i vrijedi približno i što mi danas pripisujemo idealnim plinovima, uzimlje naime da vrijedi zakon $pv = RT$.) Ali po Carnotovom osnovnom stavku za jednake množine pokretne snage potreban je prelaz istih množina kalorikuma od A u B. Naša dva različita plina morala su dakle kod izvođenja procesa iste množine plina rastežući se apsorbirati i stiskavajući se od sebe dati. Ovim riječima, mi vidimo, da vrijedi ovaj poučak:

„Kad neki plin pređe ne promijenivši temperaturu od nekoga određenoga volumena i tlaka na neki drugi također određeni volumen i tlak, množina kalorikuma, što ga plin apsorbira ili od sebe dade, jest uvijek ista, kakov god bio plin, s kojim izvodimo pokus!" 6)

Sad Carnot izračunava za uzduh vrijednost koeficijenta specifične topline uz stalan tlak i specifične topline uz stalan volumen ovim interesantnim načinom: Uzmimo neku količinu plina, n. pr. jednu litru uzduha kod normalnoga tlaka. Temperatura neka je 0° C. Prema Poissonu može se približno uzeti, da zrak od 0° C moramo za $\frac{1}{116}$ njegovoga obujma V adiabatički stisnuti (danas bismo uzeli broj $\frac{1}{11}$), ako želimo, da se on ugrije baš za jedan stupanj C. Prema tadanjem načinu mišljenja i izražavanja možemo reći, da se tim stiskavanjem „ukupna množina topline" sadržane u uzduhu nije ništa povećala, jer je pojav bio adiabatičan. Da mi taj zrak nismo stisnuli za $\frac{1}{116}$ volumena, t. j. za $\frac{1}{116}V$, nego da smo ga mjesto toga ugrijali uz konstantan tlak za jedan stupanj C, on bi se prema Gay-Lussacovu zakonu bio rastegnuo za $\frac{1}{267}$ svoga obujma V (danas se uzimlje $\frac{1}{273}$).

6) Carnot, p. 22.

Za to ugrijavanje morali bi mu dovesti izvjesnu množinu kalorikuma c_p. Između onoga adiabatički stisnutoga zraka s volumenom $V - \frac{V}{116}$ i ovoga kod konstantnoga tlaka ugrijanoga s volumenom $V + \frac{V}{267}$ nema razlike u temperaturi. Oni se razlikuju u volumu i u tomu, što onaj uz konstantni tlak ugrijani sadržaje u sebi više, i to za c_p više topline. Kad bismo mi sada i onomu adiabatički stisnutomu izotermički povećali volumen od vrijednosti $V - \frac{V}{116}$ na $V + \frac{V}{267}$, onda ne bi bilo uopće nikakve razlike između njega i onoga direktno uz konstantni tlak ugrijanoga zraka, a prema tomu bi oni po staroj teoriji kalorikuma morali „sadržavati u sebi" i jednake količine kalorikuma. No to je samo tako moguće, ako uzduh prigodom izotermičkoga rastezanja od $V - \frac{V}{116}$ na $V + \frac{V}{267}$ apsorbira baš množinu topline c_p.

Usporedimo sada isto tako onaj adiabatički za $\frac{1}{116}V$ stisnuti i uslijed toga za 1 stupanj ugrijani zrak s istim tim zrakom, ali sada pomislimo, da smo ga (mjesto stiskavanjem) ugrijali direktno uz stalan volum za 1 stupanj C i za to potrošili toplinu c_v. I sad ne bi između adiabatički stisnutoga i direktno ugrijanoga zraka bilo razlike u temperaturi. Bilo bi razlike u obujmu i u tomu, da bi onaj direktno ugrijani imao u sebi za c_v kalorikuma više. Kad bismo sada opet onomu adiabatički stisnutomu i uslijed toga ugrijanomu izotermičkim rastezanjem obujam $V - \frac{V}{116}$ povećali na V, onda ne bi bilo uopće nikakve razlike između njega i onoga direktno ugrijanoga, dakle bi oni morali sadržavati jednake množine kalorikuma, a to je samo tako moguće, ako je kod izotermičkog

rastezanja od volumena $V - \frac{V}{116}$ na volumen V apsorbi„
rana množina kalorikuma c_v. Sve promjene obuj„
ma, koje smo promatrali, malene su prema V, pa zato
smijemo i množine kalorikuma, apsorbirane uslijed
tih promjena smatrati razmjernima sa samim pro„
mjenama; drugim riječima:

$$c_p : c_v = \left(\frac{1}{116} + \frac{1}{267}\right) : \frac{1}{116}, \text{ ili:}$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{267+116}{116 \cdot 267} : \frac{1}{116} = 1{,}43$$

(S današnjim brojevima dobili bismo bolji broj 1,41).
Kad prema tome između specifičnih toplinā uzduha
uz stalan tlak i stalan obujam postoji ovaj odno„
šaj, onda je lako iz jedne specifične topline izra„
čunati drugu. Postavimo li na pr. specif. toplinu
zraka uz stalan tlak $c_p = 1$, onda je $c_v = 0{,}700$,
a diferencija $c_p - c_v = 0{,}300$. Ta nam diferencija
očito predočuje onu toplinu što bude „apsorbirana"
(danas bismo rekli: „potrošena") kod onoga rasteza„
nja za $\frac{1}{267} V$, koje prema Gay-Lussacovom zakonu
nastupa, kad se uzduh ugrije za 1 stupanj uz
stalan tlak, jer samo volumenom se zrak ugri„
jan uz konstantan tlak razlikuje od zraka ugri„
janoga uz konstantan obujam, a temperature su
im iste. No prema istom Gay-Lussacovom zakonu
svi se plinovi jednako rastežu, pa prema stavku,
koji smo već prije dokazali, moraju tim jednakim
prirastima obujma odgovarati i jednake množine
apsorbirane topline. Prema tomu možemo izreći
ovaj stavak:

„Razlika između specifične topline uz stalni
tlak i specif. topline uz stalni obujam je ista za
sve plinove." Ovdje se uzimlje da su svi plinovi pod
izvjesnim određenim tlakom, u. pr. atmosferskim
tlakom. Nadalje se već iz samoga dokazivanja
razabire da se specifične topline odnose ne na jednake mno„

čine plinova po težini, nego na jednake obujme različitih plinova. Idanas se često tako čini u nauci, naime onda kad uzimljemo t. zv. „molekularne topline" 7), t. j. specifične topline svedene na jedan gram-molekul, jer 1 mol kojegagod plina kraj istih prilika ima (ako idealiziramo) isti obujam. Poopćenje gore izvedenoga stavka, prema kojemu spomenuta diferencija specifičnih toplina ostaje kod iste koli-čine plina stalna, makar mi mijenjali njegovu gustoću, doći će kasnije.

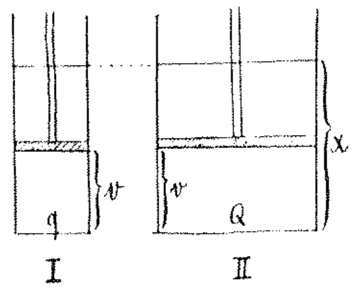
Primjenjujući svoj stavak Carnot sada dosta izraču-nava iz specif. topline različitih plinova kod kon-stantnoga tlaka, mjerenih po Delaroche-u i Bérardu, specif. topline tih plinova uz konstantan obujam, a onda, uvijek u istom slijedu misli, izvodi i za plinove druge nego li uzduh, za koliko će se oni ugrijati, ako ih adiabatički stisnemo za $\frac{1}{116}$ obujma.

Nakon toga izvodi se ovaj vrlo važni poučak: Kad izvjesna količina istoga plina pređe kod stalne temperature jedamput od volumena v_1 na volumen v_2, a drugi put od volumena v_1' na volumen v_2', onda se kod toga potroši ili stvore (Carnot dakako veli: apsorbiraju ili izluče) jednake množine topline, ako volumi v_1 i v_2 stoje u istomu omjeru kao v_1' i v_2'. - Ili, što izlazi na isto: Kad neki plin izotermički mijenja obujam, tada množine apsorbirane ili izlučene topline čine aritmetičku progresiju, ako promjene obujma čine geometrijsku progresiju. (Ovaj je zakon Dulong potvrdio pet go-dina kasnije eksperimentalnim putem.)

Carnot dokazuje svoju tvrdnju ovim elegan-tnim načinom: Recimo, da istu količinu plina i kod iste temperature zatvorimo jedamput u valjkovit

7) Isp. na pr. Planck, Thermodynamik, p. 33.

prostor odozgo zatvoren pomičnim čepom i neka je visina toga prostora v, a osnovka q (sl. 1. I).



Slika 1.

Drugi put ga zatvorimo u valjkovit prostor jednake visine, ali širega prereza Q (sl. 1. II). Da fiksiramo ideje, neka je na pr. Q = 10 q. Budući da je plin u onoj većoj posudi 10 puta rjeđi mora on po Boyle-Mariotteovom zakonu izvoditi 10 puta manji tlak na jedinicu površine. Usprkos toga ukupni su tlakovi, kojima plin tlači na čep u I i u II međusobno jednaki, jer ako je u II tlak (na jedinicu površine) 10 puta manji, zato je i površina čepa 10 puta veća, nego u I. — Recimo, da sada s I i s II izvedemo onaj „degenerirani" Carnotov proces kako smo ga opisali na str. 26., naime onaj proces, kod kojega smo radi infinitezimalne razlike u temperaturi rezervoara A i B smjeli ispustiti drugu i četvrtu fazu njegovu, pa je preostalo samo izotermičko rastezanje (na pr. do visine x na sl. 1.) i stiskavanje na početni volumen. Onda će, opet po Boyle-Mariotteovom zakonu, koji vrijedi za izotermičke promjene, ukupni tlaci na čepove u I i II u istim visinama uvijek ostati isti, pa će kraj jednakih pomaka čepa također i dobivene i potrošene radnje biti jednake, a prema tome će biti jednaki i ukupni suvišci na radnji u oba slučaja. Ali mi već znamo, da je po osnovnom Carnotovom stavku to samo onda moguće, ako su u oba slučaja i iste množine kalorikuma prešle od A do B; drugim riječima: topline apsorbirane kod razrjeđivanja, resp. razvijene kod zgušćivanja iste su u obu slučaja I i II. To to baš i tvrdi stavak koji je trebalo dokazati.

Komprimiramo li dakle izotermički 1 l zraka na 1/2 l razvit će se neka toplina α; komprimiramo li dalje od 1/2 l na 1/4 l razvit će se ista toplina α, slično ako predemo od 1/4 l na 1/8 itd. Koje dakle čudo, ako se kod adiabatičke kompresije, gdje toplina ne može izići iz plina, plin stiskavanjem jako ugrije. Zato se sada ovaj stavak primjenjuje na teoriju pneumatičkoga užigača. No pri tomu Carnot primjećuje, da izračunano povišenje temperature u pneumatičkom užigaču mora biti još veće, ako komprimirani zrak ima manju specifičnu toplinu, nego li zrak obične gustoće. A čini se, veli Carnot, da se prema mjerenjima Delaroche-a i Bérarda doista smije zaključiti, da se specif. toplina plina umanjuje, kad mu gustoća raste.

To pitanje prirodno navodi Carnota na proučavanje promjena specifične topline plinova. Pomislimo opet na onaj „degenerirani" proces, koji smo opisali na str. 26. i kod kojega manjkaju dvije faze: adiabatičko stiskavanje i rastezanje, a mjesto njih se promjene temperature izvode naprosto kontaktom s rezervoarima A i B. Recimo, da taj proces izvedemo ponovno, ali ne kao na str. 26. uz neizmjerno malene razlike u temperaturi, nego uz konačne razlike temperatura rezervoara A i B. Neka je ta razlika baš 1 stupanj C. Proces onda ima ove faze:

1.) Izotermičko rastezanje plina na izvjesni iznosu svezi s rezervoarom A. Pri tomu plin primi od rezervoara A množinu topline a.

2.) Prestanimo s rastezanjem i tako razrijeđeni plin stavimo u kontakt s rezervoarom B. Plin se ohladi za 1 stupanj predavši rezervoaru B toplinu b'. Recimo, da operiramo baš s jedinicom težine plina; onda toplina b' nije ništa drugo, nego specifična toplina našega razrijeđenoga plina kod stalnoga obujma.

3.) Izotermičko stiskavanje plina u svezi s B do početnoga obujma. Plin pri tomu preda B-u toplinu a'.

4.) Kontakt stisnutoga plina s A. Pri tomu se plin ugrije za 1 stupanj na račun topline b, što je primi od A. Ta toplina b nije ništa drugo, nego specifična toplina stisnutoga plina uz stalan obujam. Sad je plin opet u početnom stanju i proces može početi iznova.

Sve u svemu za vrijeme procesa rezervoar A izgubi ukupno toplinu $a + b$, a rezervoar B primi svega zajedno toplinu $a' + b'$. Budući da je izveden kružni proces, plin na početku „sadržaje u sebi" isto toliko topline, koliko i na svršetku, pa prema Carnotovoj ideologiji moramo uzeti, da je:

$$a + b = a' + b',$$

$$\text{ili}\quad a - a' = b' - b.$$

Svaka pojedina od veličina a i a' ovisna je, kako smo to već prije imali, jedino o omjeru između početnoga i konačnoga obujma, a nije ovisna o gustoći plina. Isto mora onda vrijediti i za diferenciju $a - a'$, a prema tomu i za diferenciju $b' - b$ specifičnih toplina razrijeđenoga i stisnutoga plina, koja je jednaka diferenciji $a - a'$. Riječima se ovo svojstvo diferencije $b' - b$ može izreći ovako: promjene specifične topline kojegagod plina nastale uslijed promjene obujma ovise jedino o omjeru između početnoga i konačnoga volumena; ta promjena drugim riječima ne ovisi o apsolutnoj veličini početnoga i konačnoga obujma, nego jedino o njihovom omjeru. Ili također: kad obujam plina raste u geometrijskoj progresiji, onda specifična toplina raste u aritmetičkoj progresiji.

Ovdje se misle specifične topline uz stalan obujam, a lako je vidjeti sada, da isto pravilo vrijedi i za specifične topline uz stalan tlak. Zašto je naime ova druga specifična toplina veća od prve? Samo zati, jer se kod grijanja plina uz stalni tlak potroši jedan dio topline na povećavanje obujma i baš za tu množinu kalorikuma razlikuju se obje specifične topline. No po poznatom zakonu (Gay-Lussacovom[8]) prirast volumena nekoga plina, kad ga uz stalan tlak ugrijemo za 1 stupanj jest jedan posve određeni dio početnoga volumena i to uvijek isti dio, makar kakav bio tlak plina. Kad je tomu tako, onda je prema poučku, koji je izveden na str. 30/31. i koji govori o toplini potrebnoj za povećanje obujma, također i toplina potrebna za taj prirast obujma uvijek ista za istu množinu plina. No kako je baš ta toplina uzrokom razlici između spec. topl. uz stalan tlak i spec. topl. uz stalan obujam, mi imamo ovaj poučak, koji je prije Carnota bio posve nov, a potvrdio ga je eksperimentalno kasnije Dulong:

„Razlika između specifične topline uz stalan tlak i specifične topline uz stalan obujam za istu je količinu plina neovisna o gustoći plina." Ako se dakle specifične topline i mijenjaju s gustoćom, njihova je diferencija ipak stalna.

Budući da je diferencija obih specif. toplina stalna, a za jednu smo od njih vidjeli da se mijenja po aritmetičkoj progresiji, kad volum raste po geometrijskoj progresiji, mi moramo doći

8) U franc. tekstu – očito zabunom – veli se: Mariotte-ovom. (Carnot, 31)

do zaključka, da se i druga mijenja po istom zakonu. Vidimo prema tome, kako smo to već gore navijestili, da se i specif. toplina uz stalan tlak mijenja po istomu zakonu po kojemu i specifična toplina uz stalan obujam.

Prema zakonima, po kojima se mijenjaju specifične topline, dovoljno je poznavati njihove vrijednosti u dva različita slučaja, da ih izračunamo za svaku gustoću. Mi tu govorimo o promjenama specifične topline s gustoćom, a gore smo jednom čak rekli kod stilizacije pravila povodeći se za Carnotom: „..... spec. toplina raste po aritm. progresiji". Što nam daje pravo, da ustvrdimo, da specifična toplina raste? Carnot to zaključuje prema pokusima Delaroche-a i Bérarda, koji su u ono vrijeme, dok još nije bilo Regnaultovih preciznih mjerenja, bili oni, koji su najpreciznije bili proučili specifične topline plinova. Prema tim pokusima izlazilo je, da se specifična toplina ponešto umanjuje, kad plin stiskavamo, dakle da raste zajedno s obujmom. Da takove promjene postoje, to je odgovaralo i teoriji kalorička fluiduma; zato plin baš i mora kod stiskavanja izlučiti nešto topline. Carnotovo pravilo daje nam onda samo sredstvo u ruke, da iz opaženih promjena izračunamo promjene i u ostalim slučajevima. Carnot zato doista iz podataka o pokusima Delaroche-a i Bérarda primjenom svojega zakona izračunava spec. topline uzduha kod različitih tlakova i navodi ih u jednoj tabeli. Po toj bi tabeli kod ogromnih gustoća specifična toplina zraka pala na nulu, pače bi postala čak i negativna, a to i Carnot malo s nepovjerenjem konstatira i upozorava tom prilikom na vjerojatnu netočnost Delaroche-Bérardovih mjerenja.

Zanimljivo je sad, a vidjet ćemo kasnije, da je to i važno, da su Delaroche i Bérard imali krivo, jer je kasnije točnijim mjerenjima Regnaulta (1852) konstatirano, da se specif. topline plinova mogu u glavnom smatrati konstantnima, da se dakle ne mijenjaju s gustoćom plina. Zato su i one 2–3 stranice računa 9), što sada dolaze i koje se baziraju na promjenama specifične topline s gustoćom, a svrha im je, da se izračuna povišica temperature kod adiabatičkoga stiskavanja, dovele do krivih rezultata, u koje nije potrebno zalaziti.

Ipak je Carnota jedan njegov vlastiti rezultat u svezi s istraživanjima Gay-Lussaca i Weltera navodio na pravi put. On je naime našao, kako smo to već imali na str. 34., da je diferencija specif. toplinâ nekoga plina cp – cv neovisna o gustoći plina. Gay-Lussac i Welter našli su opet eksperimentalno, da se ne diferencija, nego kvocijent tih specif. toplina veoma malo mijenja s tlakom, drugim riječima, da je taj kvocijent približno konstantan. Carnot to spominje u jednoj bilješki i uviđa, da se konstantnost ovoga koeficijenta dade spojiti s njegovim vlastitim rezultatom samo tako, ako uzmemo, da su obje specifične topline neovisne o tlaku. On to ne veli izričito tako, nego u malo ublaženoj formi ovako po prilici: Budući da se spec. topline vrlo malo mijenjaju s tlakom, mora se i kvocijent spec. toplina vrlo polako mijenjati s tlakom, ako je njihova diferencija stalna; zato je i razumljivo, da su Gay-Lussac i Welter u svojim poku-

9) Carnot, p. 34–36.

sima naišlo samo na neznatne promjene ovoga koeficjenta. Carnot dakle ne upotrebljava riječ konstantan, nego kaže, da su promjene veoma neznatne, a čini tako zato, jer bi inače došao u protivštinu s tvrdnjom Delaroche-a i Berarda, u koja nije imao dovoljno razloga sumnjati. Pa i u bilješki na str. 37. govori se o tomu, da bi promjene spec. toplina tlakom išle „suivant une progression peu rapide". (Mimogred budi spomenuto omjer spec. toplina, što su ga G.-Lussac i Welter našli približno*) je jednak onomu, što ga je Carnot računski našao [isp. str. 29.].)

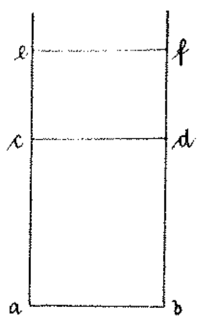
Što je Carnot došao do krivih ideja o specif. toplinama plinova, to još ne bi bilo ni od kakove osobite važnosti. Važno to postaje istom po tomu, što ga je to smelo u jednoj važnoj točki, koja radi o odnošaju između pokretne snage i topline, na koji se odnošaj sada Carnot poslije duže digresije ponovno vraća.

Već je pokazano, da maksimum pokretne snage, koju je moguće dobiti kaloričkim strojem (dakako preračunane na jedinicu množine topline) ovisi jedino o diferenciji temperatura rezervoarâ A i B. No već je onda, kada smo upozorili na analogiju između „pada vode" i „pada topline" rečeno, da nije unapred sigurno, da je ta pokretna snaga baš razmjerna s diferencijom temperatura i prema tomu baš strogo ista za jednake diferencije temperatura; drugim riječima: ne može se bez pobližega razmatranja reći hoćemo li dobiti istu pokretnu snagu „padom" kalorikuma sa 100° C na 90° C i sa 10° C na 0° C. Da na to pitanje odgovori, Carnot izvodi

*) Razlika je ipak 5%.

s uzduhom onaj — kako smo ga mi nazvali — „degenerirani" proces između infinitezimalnih razlika u temperaturi, koji je opisan na str. 26. ove radnje. On taj proces izvodi posve jednako jedamput između temperatura 100° i (100 – dt)°, a drugi put između 1° i (1 – dt)°. Sad se dade vidjeti, da se obim procesima dobiva ista množina pokretne snage, jer ta je pokretna snaga jednaka <u>suvišku</u> dobivene mehaničke radnje nad potrošenom, a taj je suvišak u oba promatrana slučaja isti.

Pitanje je sada, da li je za ovaj isti iznos pokretnih snaga uz iste intervale temperature dt potrebna i jednaka množina kalorikuma, jer kad bi to bilo, onda bi ona razmjernost pokretne snage s diferencijom temperature vrijedila, a analogija između nivoa vode mjerenoga u metrima i temperature mjerene u stupnjevima bila bi potpuna. No Carnot pokazuje, da to nije tako.



Slika 2.

Kako znamo, onaj degenerirani proces Carnotov sastoji se od dva dijela. Zrak se najprije izotermički rasteže od obujma abcd (sl. 2) na obujam abef kod temperature rezervoara A, a onda se izotermički steže natrag na volumen abcd kod temperature rezervoara B, koja je za dt niža od one u A. Kad bismo mi sada htjeli zrak od 1° i volumena abcd prevesti u zrak od 100° i volumena abef, mi bismo to mogli učiniti na ova dva načina:

1.) Mogli bismo najprije potrošivši toplinu <u>a</u> kod stalnoga volumena zrak ugrijati na 100°, a onda mu izotermičkim rastezanjem obujam povešati na abef potrošivši kod toga toplinu b.

2.) No mi bismo mogli također najprije potrošivši toplinu b' izotermički kod 1° volumen zraka povećati na abef, a onda ovako rastegnuti plin ugrijati kod stalnoga obujma na 100° potrošivši za to toplinu a'.

Kako je zrak u oba slučaja preveden od istoga početnoga u isto konačno stanje, to prema teoriji kalorikuma množine kalorikuma potrošene u 1) i u 2.) moraju biti iste: $a + b = a' + b'$, ili:

$$a' - a = b - b'$$

No kako je prema pokusima Delaroche-a i Bérarda specif. toplina veća, kad je plin rjeđi, mora očito biti $a' > a$, a prema tomu mora biti i $b > b'$. Kod 100° potrebno je dakle za istu množinu pokretne snage više kalorikuma, nego kod 1°. Jednake množine topline proizvele bi dakle kod 100° manje pokretne snage, negoli kod 0° C. Protegnemo li ovaj zakon na ostale temperature, možemo dakle reći: „Padom kalorikuma stvara se više pokretne snage kod nižih stupnjeva temperature, nego kod viših!" Ne zaboravimo, da ovakov rezultat izlazi samo za to, jer se specifična toplina mora mijenjati prema Delaroche-u i Bérardu s gustoćom. No promjene su specif. topline, kako Carnot ponovno ističe malene, tako malene, „que les différences remarquées pourraient, à la rigueur, être attribuées à des erreurs d'observation, ou à quelques circonstances, dont on aurait négligé de tenir compte". 10) Prema Carnotovom izričitom upozorenju na str. 40., kad bismo smjeli spec. topline smatrati stalnima usprkos promjena gustoće, onda kraj istih diferencija temperature i

---
10) Carnot, p. 40.

istih množina kalorikuma ne bi bilo nikakve razlike u pokretnoj snazi, radili mi kod visokih ili kod niskih temperatura. Kad jednakim diferencijama temperature odgovara uvijek ista pokretna snaga, onda je množina pokretne snage razmjerna s diferencijom temperatura. No Carnot se ne zadržaje kod toga, nego kao daje ipak mjeren, da pokretna snaga opada s temperaturom. Valjda je tomu bio razlog i taj, što su ga na to upućivala i numerička data o pokretnoj snazi dobivena za različite temperature iz podataka o uzduhu, alkoholu i vodenim parama (o njima ćemo doskora govoriti.) Ali razlog ovim diferencijama bitno je druge naravi, naime taj, što se kalorikum ispravno shvaćen ne bi smio mjeriti kalorimetričkom jedinicom kalorijom, kako ćemo to kasnije vidjeti, i puki je slučaj, da je to navodilo Carnota na isto, na što i mjerenja Delarochea i Bérarda.

Ako je dakle pokretna snaga topline promjenljiva s temperaturom, onda bi bilo zanimljivo znati, po kojemu zakonu ona opada, kad temperatura raste. Na to pitanje nije Carnotu moguće točno odgovoriti[11], pa zato on sada u tekstu napušta teoriju i prelazi na to, da praktično primjeni svoju teoriju iskušavši je na različitim supstancijama i kod različitih temperatura. Ali u bilješki pod crtom on ipak kuša da nađe relaciju između pokretne snage i temperature uz pretpostavku, da se specifična toplina ne mijenja s temperaturom (što je kasnije kao u glavnom ispravno potvrdio Regnault, a mi to

---

11) jer je pitanje osim uz promjene specif. topline s gustoćom vezano i uz promjene te topline s temperaturom, a nije sigurno, da bi se spec. toplina smjela smatrati neovisnom o temperaturi.

danas zahtijevamo od idealnih plinova), ali pri tomu još uvijek zaveden od Delaroche-a i Bérarda ostaje kod toga, da se specifična toplina mijenja s gustoćom. Carnot doista i uspijeva naći traženu relaciju, a na koncu te bilješke, koja je interesantna i zato, što većinu gore izvedenih rezultata ponavlja u analitičkom obliku[12]), pita se on, što bi dala ta relacija uz pretpostavku, da je spec. toplina usprkos promjena gustoće približno konstantna i dolazi do rezultata, da bi onda pokretna snaga bila proporcionalna s diferencijom temperature. Što je dakle prije riječima rečeno, sad se ponavlja u analitičkom obliku. Velika je šteta, da se Carnot dao smesti, te se kod toga svojega rezultata, koji je na dva mjesta tako svijesno izrekao, nije pobliže zadržao. Jer taj rezultat sadržaje u sebi potpuno i ispravno rješenje osnovnoga problema o relaciji između pokretne snage i topline kod reverzibilnih procesa sa stajališta teorije kalorikuma, pa i danas je to rješenje od vrijednosti, ako samo Carnotov kalorikum ispravno shvatimo i ako ga mjerimo na onaj način, na koji nas ta relacija direktno upućuje. Zasluga je Callendara, da je to otkrio i rezultat proširio na ireverzibilne pojave. O toj će stvari radi preglednosti biti moguće govoriti istom u zadnjem dijelu radnje, a sad ćemo samo rezultat Carnotov izraziti u matematičkom obliku, da ga kasnije možemo bez ponavljanja upotrebiti.

Budući da je pokretna snaga direktno pro-

12) Carnot uopće u tekstu izbjegava matematičke izvode, s kojima se on sam, kako iz bilješke vidimo, vješto služi. Razlog je tomu očito taj, što je htio da svoje djelo učini razumljivim i matematički neobrazovanim čitateljima. On je čak svoj rukopis najprije bratu čitao, da se uvjeri, može li ga i nestručnjak razumjeti (Isp. Notice biographique, Carnot, p. 76.)

porcijonalna s množinom kalorikuma, što prelazi s više temperature na nižu, i također s diferencijom tih temperatura, bez obzira na kojemu je mjestu skale ta diferencija, bit će ona množina radnje, što nastane od jedinice kalorikuma uz diferenciju temperature od 1 stupnja posve neovisna o temperaturi, kod koje proces izvodimo i o tvari, s kojom radimo, bit će dakle jedna apsolutna konstanta A. Tu se suponira, da temperaturu ~~t~~ mjerimo u stupnjevima današnje skale idealnih plinova, jer je Carnot kod svojih izvoda suponirao, da za plinove vrijede zakoni, koje mi danas po definiciji tražimo od idealnih plinova. Celzijeva skala, na koju je Carnot mislio doista približno ima takove stupnjeve (za temperature, s kojima imamo posla u običnim prilikama). Uvedemo li apsolutnu temperaturu $T = 273 + t$, možemo prema gornjemu reći: Kad bi mjesto jedne imali Q jedinica kalorikuma i kad bi proces izvodili između temperatura T i T_1, onda bismo dobili $W = A \cdot Q \cdot (T - T_1)$ pokretne snage. Veličina A nazvana je kasnije „Carnotovom funkcijom" 13); ona nam daje množinu

---

13) Pod imenom „Carnotova funkcija" dolaze u literaturi dvije različite veličine. Engleski pisci (na pr. Thomson, Callendar itd.) razumijevaju pod tim gore spomenutu veličinu A, a to je i ispravno, jer je Carnot tu veličinu doista i određivao za različite temperature iz podataka o uzduhu te vodenim i alkoholnim parama, kako ćemo odmah vidjeti. Međutim Clapeyron je u svojim razmatranjima uveo neku veličinu C, koja je jednaka recipročnoj vrijednosti veličine A, pa njemački pisci, na pr. Clausius, zovu Carnotovom funkcijom tu veličinu C. (Isp. na pr. Clausius, Abh., I, p. 52.). — Kod Macha imamo malu nedosljednost: on se povodi za piscem, o kojemu referira, pa tako pod Carnot'sche Funktion razumijeva jedamput jedno, a drugi put drugo (Isp. Pr. der Wärmelehre,

pokretne snage preračunane na jedinicu množine to,, pline i jedinicu pada temperature. Kako bi prema gornjem Carnotova funkcija A bila neka apsolutna konstanta, dok kasnije, pa naročito u današnjoj mehaničkoj teoriji topline ta funkcija izlazi ovisna o temperaturi (razlog ćemo kasnije čuti), dugo se nije nitko sjetio, da se ovim rješenjem Carnotovim pozabavi.

Na veliku većinu Carnotovih izvoda o plinovi,, ma nije se uopće uzimalo obzira, jer je, i apstra,, hirajući od togo, da je jedan dio tih izvoda mo,, rao biti kriv, jer je rađen pod dojmom krivih rezultata Delaroche-a i Bérarda, vladalo uvjerenje, da su i ostali izvodi posve bez vrijednosti i inte,, resa, jer su se rodili u krilu teorije o neuništi,, vosti topline. Zato se dugo nije nitko sjetio, da revidira ovaj dio Carnotovih rezultata i da ih kuša stavivši se na Carnotovo stajalište ispravno interpretirati. Kroz decenije su pod dojmom me,, haničke teorije i najbolji pisci ovo rješenje Carnotovo naprosto pregledali, pa čak i savremena historičko-kritička djela preko tih izvoda na,, prosto prelaze. Da navedemo samo jedan primjer. Mach u svojim „Principien der Wärmelehre" prikazu,, jući Carnotovo djelo dolazi na str. 223. i na Carnotove izvode, o kojima smo mi ovdje na str. 32—43 govorili, pa preko svega toga prelazi s ovim riječima: „Einige Erörterungen Carnot's über die Gase beruhen auf falschen damaligen Vor,, stellungen über die Eigenschaften derselben. Diese können wir umso mehr übergehen, als sie bei Carnot keine wesentliche Rolle spielen."

Dakako još treba da zbilja dokažemo, kako se Carno,,

p. 229, 281 itd. sa p. 254, 287 itd. [veličina μ, koju je uveo Thomson, u stvari je — bez obzira na jedinice — isto što i A].) - Mi ćemo se držati engleske nomenklature:

tovo rješenje prema Callendaru može ispravno interpretirati. O tomu na koncu.

Vratimo se sada Carnotovom djelu. Kako smo već rekli, teoretski dio djela već je završen i sada dolazi numeričko izračunavanje pokretne snage s pomoću podataka o različitim supstancijama i kod različitih temperatura. Ponajprije Carnot hoće da odredi pokretnu snagu topline kod 0° C. U tu svrhu služi se on atmosferskim zrakom i izvodi s njim svoj kružni proces, ali u onomu degeneriranomu obliku, opisanom na str. 26., na koji dolazimo, kad radimo s infinitezimalnim razli„kama temperature. Uzmimo baš 1 kg zraka kod normalnoga tlaka od 1 atmosfere i izvedimo s njim spomenuti proces između temperatura 0,001° C i 0° C. Zrak na početku ima obujam $V = 0,77\ m^3$. Izo„termičko rastezanje u prvomu dijelu procesa neka iznosi baš $\left(\frac{1}{116} + \frac{1}{267}\right)V$. Po Gay-Lussacovom zakonu povišenja temperature od 1 stupnja kod stalnoga obujma odgovara prirast tlaka plina za $\frac{1}{267}$ (danas bismo rekli $\frac{1}{273}$) njegove vrijednosti. Budući da mi radimo s temperaturama, koje se razlikuju samo za $\frac{1}{1000}$ stupnja, a promjene volumena za vrijeme procesa nisu velike prema V, mi smijemo s velikom pribli„žnošću uzeti, da će se tlakovi uzduha koji odgovaraju analognim pozicijama čepa za vrijeme izotermičkoga rastezanja s jedne strane i izo„termičkoga stiskavanja s druge strane razliko„vati uvijek za $\frac{1}{267000}$ atmosfere. Makar da se dakle tlakovi tijekom pomicanja čepa mi„jenjaju, njihove diferencije su u analognim polo„žajima iste. Suvišak radnje baš i nastaje radi te diferencije tlakova. Ako tu diferenciju pomnožimo s promjenom obujma, onda će nam produkt očito predo„čivati dobitak na pokretnoj snazi za vrijeme procesa. Promjena obujma iznosi $0{,}77 \cdot \left(\frac{1}{116} + \frac{1}{267}\right)$ m³, a diferen„cija tlakova, ako je umjesto atmosferama izrazimo visinom vode, jednaka je $\frac{1}{267000} \cdot 10{,}4$ m stupca vode. Prema tomu je procesom dobiveno

$$\frac{1}{267000} \cdot 10{,}4 \cdot 0{,}77 \cdot \left(\frac{1}{116} + \frac{1}{267}\right) = 0{,}000000372$$

jedinica radnje (pokretne snage). Ovdje je jedinica za radnju, kako se odmah razabire, radnja, što je potrebna da se 1 m³ vode (1 tona vode) digne za 1 m u vis; mi bismo je možda mogli nazvati „metar-tonom". Da vidimo sada, koliko je topline oduzeto rezervoaru A. Tu dolazi u glavnom u obzir samo toplina potrošena kod izotermičkoga rastezanja u prvomu dijelu procesa. Istinabog, nakon stiska„vanja kod 0° još se dijelo moralo ugrijati na račun rezervoara A do 0,001° C, jer inače proces ne bi bio kružan, ali ta toplina nije spomena vrijedna prema onoj prvoj. A što se tiče prve, za nju već iz razma„tranja na str. 28. znamo da je ona baš jednaka specif. toplini plina kod stalnoga tlaka. Prema mjerenjima Delarochea i Bérarda specif. toplina uz„duha (računana na 1 kg) iznosi 0,267 kilogram„kalorija (danas bi prema Regnaultu uzeli 0,2375). Prema tomu 0,267 kalorija uz pad temperature od $\frac{1}{1000}$ stupnja daje 0,000000372 metartone pokretne snage, a 1 kalorija uz 1 stupanj diferencije temperature dalo bi onda 1,395 metartone. U jedinicama, koje su danas uobičajene mogli bismo također reći: kod 0° C moguće je padom 1 kalorije za 1 stupanj temperature dobiti 1,395 kg*m radnje. Tolika je dakle kod 0° C vrije„dnost one veličine A (Carnotove funkcije).

Kao drugi primjer uzimlje Carnot vodu kod 100°, i izvodi s njom kružni proces između temperatura 100° i 99°. Najprije se 1 kg vode kod 100° pretvori u paru. Zasićene pare, onako, kako nastaju, šire se u valjku i pomiču čep vršeći radnju. Povećanje obujma iznosi 1700 litara ili 1,7 m³. Toplina, što se potroši na to isparivanje i koju daje rezervoar A, iznosi 550 kalorija. Tlak je ovajputa za cijeloga toga dijela procesa stalan i jednak atmosferskomu tlaku, jer radimo sa zasićenim parama kod 100° C. Sad se pare dovedu u svezu s rezervoarom B i tim se ohlade za 1 stupanj, a uz to im i tlak padne za 0,36 m stupca vode. Kod toga nižega tlaka mi pare izotermičkim stiskavanjem potpuno kondenziramo. Rezervoar B primi u sebe toplinu kondenzacije. Onda dolazi doticaj s A i proces se može iznova početi. Zanemarimo li toplinu, kojom A ugrije vodu od 99° na 100° pri koncu procesa, da bi se proces mogao ponoviti, jer ta je neznatna prema toplini isparivanja, mi vidimo, da je rezervoar A izgubio ukupno 550 kalorija topline. Suvišak radnje jest kao i prije jednak produktu od promjene obujma (1,7 m³) i diferencije tlakova (0,36 m stupca vode), t. j. 0,36 · 1,7 = 0,611 metartona. Kad je toliki dobitak na pokretnoj snagi od 550 kalorija, onda bi 1000 kalorija dalo 1,112 metartona pokretne snage. Možemo također reći: „Jedna bi kalorija uz pad temperature od 1 stupnja kod 100° dala 1,112 kg×m radnje. Vrijednost je dakle Carnotove funkcije kod 100° C: 1,112. Posve slično razmatranje s alkoholom između 78,7° C (vrelište kod normalnoga tlaka) i 77,7° daje nam kao vrijednost funkcije A na tomu mjestu termometričke skale 1,230 (t. j. pokretna snaga preračunana na 1 kaloriju i 1 stupanj pada temperature iznosi kod 78° C   1,230 kg/m).

Kako iz ovih podataka vidimo, pokretna sna„ga biva sve manja, čim se više uzdižemo u termo„metričkoj skali. Iz podataka Carnotovih ne može se razabrati zakon, po kojemu se to umanjivanje do„gađa, jer su njegovi računi izvedeni iz netočnih brojeva, koji su mu stajali na raspolaganje i sami netočni. Da je on imao točnije podatke možda bi bio vidio po kojemu se zakonu mijenja Carnoto„va funkcija (naime da je ova obrnuto razmjerna s apsolutnom temperaturom). Kako bilo da bilo, ovo je još više moralo utjecati na njega, da dalje ne zalazi u ono svoje rješenje spomenuto na str. 42: $W = AQ(T-T_1)$, po kojemu bi veličina A bila posve konstantna bez obzira na temperaturu. Da li bi on bio mogao doći na misao, kako treba kalorikum shva„titi, da ovo rješenje ipak bude dobro, to ćemo kasnije razmatrati. Za tu evoluciju morao bi se on ponešto emancipirati od osnovnih tadanjih nazora o toplini. A da je on, koji je teoriju topline toliko unapredio doista imao predispoziciju za to, da je o osnovnim tvrdnjama tadanje nauke o to„plini ozbiljno sumnjao, to smo već spomenuli, a imamo zato i ponovno jasan dokaz baš na ovomu mjestu njegove radnje. Njegove vlastite riječi to nam najbolje svjedoče:

„La loi fondamentale que nous avions en vue de confirmer nous semblerait exiger cependant, pour être mise hors de doute, des vérifications nou„velles; elle est assise sur la théorie de la cha„leur, telle qu'on la conçoit aujourd'hui, et, il faut l'avouer, cette base ne nous paraît pas d'une soli„dité inébranlable. Des expériences nouvelles pour„raient seules décider la question; ...." (Carnot, p. 50.)

zadnje stranice Carnotove radnje raspravljaju o praktičkim primjenama njegovih teoretskih izvoda na kaloričke strojeve. Dolazi se do zaključka, da će praktički ipak biti najbolje služiti se plinovima i parama za dobivanje pokretne snage, a zatim se kritiziraju tadanji parostroji i popravci izvedeni na njima u zadnje vrijeme, te se konačno pokazuje, kako se i najboljim tadanjim parostrojima iskorišćuje tek neznatni dio raspoložive pokretne snage. U tim duhovitim razlaganjima nema primjedaba, koje bi bile interesantne s teoretskoga gledišta.

III.

Vidjeli smo gore, da je Carnot već u svojoj 1824. izdanoj radnji sumnjao o staroj teoriji topline. Očekivati bi bilo, da će genij, kakov je bio Carnot, u kasnijim godinama svoga života još i dalje unaprediti nauku, za koju je toliko učinio. No „Razmatranja o pokretnoj snazi vatre" ostala su jedino dovršeno i publicirano djelo Carnotovo. Carnot je već 1832, dakle 8 godina poslije publikacije toga djela mlad umro od kolere, a kako je njegov rad i u tomu kratkomu vremenu bio prekidan poradi tadanjih nesređenih političkih prilika, od kojih je cijela njegova obitelj kroz decenije patila, dugo je vremena iza njegove smrti, pa i onda kad su njegove ideje već naišle na zasluženo razumijevanje i priznavanje vladalo uvjerenje, da je „Razmatranjima" njegov stvaralački rad završen. Istom g. 1878. saznalo se iz njegovih rukopisnih bilježaka, koje su nađene u njegovoj posmrtnoj ostavštini, a stavio ih je na raspolaganje pariškoj akademiji nauka brat mu Hl. Carnot, da tomu nije tako. Iz tih se bilježaka što više razabire, da je Carnot, osnivač drugoga glavnoga stavka termodinamike, bio na najboljem putu, da se potpuno emancipira od stare teorije kalorikuma i da otkrije princip ekvivalencije radnje i topline, a prema tomu i prvi glavni stavak termodinamike. On je ne samo već došao do vrlo jasnih nazora o naravi topline, koji potpuno odgovaraju današnjem mišljenju, nego je i numerički odredio mehanički ekvivalent topline i to čak nešto točnije, nego Mayer mnogo godina kasnije. Eksperimenti, koje je on imao u projektu doveli bi ga, da je poživio, do točnijega broja za mehanički ekvivalent i da su te bilješke kojom srećom prije publicirane, ne bi morali Mayer, Joule, Colding i drugi kasnije iznova počimati.

Evo nekoliko citata iz tih bilježaka, koji jasnije govore, nego svi komentari:

Carnot najprije na jednomu mjestu izriče slutnju, da se kod stvaranja i potroška radnje toplinom događaju ne samo „des changements remarquables dans la distribution de la chaleur", nego i „peut-être dans sa quantité".[1] Navode se činjenice, koje govore za to (Sraz tjelesa). Bilješka je ostala nedovršena.

Na drugom mjestu[2] veli se jasnije: „Lorsqu'une hypothèse ne suffit plus à l'explication des phénomènes, elle doit être abandonnée. C'est le cas où se trouve l'hypothèse par laquelle on considère le calorique comme une matière, comme un fluide subtil. Les faits d'expérience, qui tendent à la détruire sont les suivants: (Sad se nabraja pet činjenica, koje govore protiv tadanje teorije topline.)

Evo kakovu predodžbu sebi Carnot stvara o toplini: „Qu'il nous soit permis de faire ici une hypothèse sur

1) Carnot, p. 89. — 2) Carnot, p. 90.

la nature de la chaleur.....La chaleur rayonnante est donc un mouvement de vibration .... Un mouvement (celui de la chaleur rayonnante) pourrait-il produire un corps (le calorique)? Non, sans doute, il ne peut produire qu'un mouvement. La chaleur est donc le résultat d'un mouvement. Alors il est tout simple qu'elle puisse se produire par la consommation de puissance motrice et qu'elle puisse produire cette puissance.....

......mais il serait difficile de dire pourquoi, dans le développement de puissance motrice par la chaleur, un corps froid est nécessaire, pourquoi, en consommant la chaleur d'un corps échauffé, on ne peut pas produire de mouvement." 3)

Kako se iz ovih zadnjih riječi razabire, Carnot je svijestan toga, da se stroj, koji bi se protivio njegovomu osnovnomu principu, koji bi radio samo s jednim rezervoarom topline, ipak ne bi protivio nužno zakonu energije, da se dakle kod njegovoga principa radi o bitno novoj tvrdnji. Drugim riječima: Carnot već jasno diferencira između onoga, što je kasnije nazvano perpetuum mobile I. vrsti i onoga, što je kasnije nazvano perp. m. II. vrsti; prvi je osnov prvoga glavnoga stavka, a na drugomu se osniva II. glavni stavak. Na toj razlici na pr. Planck mnogo insistira, pa on na pr. u jednoj polemici 4) predbacuje Machu, da je u tomu pogledu u svojim „Principien der Wärmelehre" načinio konfuziju.

I na str. 93. veli se, da kad toplina prelazi u mehaničku energiju, „la quantité de chaleur ne doit plus rester constante".

Princip ekvivalencije radnje i topline zabavlja Carnota i u ovoj notici: „Lorsqu'on fait naître de la

3) Carnot, p. 92.- 4) Isp. u „Literaturi": Polemika Planck-Mach.

puissance motrice, par le passage de la chaleur du corps A au corps B, la quantité de cette chaleur qui arrive à B (si elle n'est pas la meme que celle qui a été prise à A, si une partie a réellement été consommée pour produire la puissance motrice), cette quantité est-elle la même quel que soit le corps employé à réaliser la puissance motrice?

Y aurait-il le moyen de consommer plus de chaleur à la production de la puissance motrice et d'en faire arriver moins au corps B? Pourrait on même la consommer toute entière sans en faire arriver au corps B? Si cela était possible, on pourrait créer de la puissance motrice sans consommation de combustible et par simple destruction de la chaleur des corps." 5)

Iz ovih riječi može se izvesti ovo: ako hoćemo da Carnotov stavak dovedemo u sklad s mehaničkom teorijom topline, onda moramo suponirati nemogućnost perp. mob. II vrsti. Nije li tu očita tendencija dovesti Carnotov princip sa stavcima meh. teorije u svezu? Nije li analogno kasnije postupao Clausius, samo što se nije pozivao na perp. m. II vrsti, nego na jednu ekvivalentnu tvrdnju?

Konačno dolazi zadnja bilješka 6) ove vrsti, koja direktno izriče princip ekvivalencije i neuništivost energije, koji su u prijašnjim bilješkama više u obliku pitanja nabačeni: „La chaleur n'est autre chose que la puissance motrice, ou plutôt que le mouvement qui a changé de forme. C'est un mouvement dans les particules des corps. Partout où il y a destruction de puissance motrice, il y a, en même temps, production de chaleur <u>en quantité précisement proportionnelle</u> à la quantité de puissance motrice détruite. Réciproquement, partout où il y a

5) Carnot, p. 93. i 94. — 6) Carnot. p. 94. i 95.

destruction de chaleur, il y a production de puissance motrice. On peut donc poser en thèse générale que la puissance motrice est en quantité invariable dans la nature, qu'elle n'est jamais, à proprement parler, ni produite, ni détruite. À la verité, elle change de forme, c'està dire qu'elle produit tantôt un genre de mouvement, tantôt un autre; mais elle n'est jamais anéantie".

Čak i mehanički ekvivalent odredio je Carnot: „D'apres quelques idées que je me suis formées sur la théorie de la chaleur, la production d'une unité de puissance motrice nécessite la destruction de 2,70 unités de chaleur." (Carnot, p. 95.)

Sjetimo se, da smo već imali, da je Carnotu jedinica pokretne snage 1 metartona; ako je 1 metartona ekvivalentna s 2,7 kalorija, onda jednoj kaloriji odgovara 370 kg*m. Broj je dosta netočan i vrlo blizu broju 365, što ga je Meyer nekoliko decenija poslije dobio, i koji je još netočniji. Vrlo je vjerojatno, da je Carnot do toga broja došao analognim rezoniranjem kao kasnije Meyer. (Isp. o tome str. 92.)

Sad dolaze vrlo interesantni projekti za eksperimente o relaciji između pokretne snage i topline, koji bi Carnota doveli do točnijega broja za mehanički ekvivalent, da je poživio. Kad gledamo te eksperimentalne projekte, moramo se doista diviti Carnotovoj dalekovidnosti. Da navedemo samo jedan primjer: ne znači li na pr. ovaj projekt u bitnosti upravo ono, što su decenije kasnije izveli najprije Joule, a poslije i drugi: „Agiter fortement de l'eau dans un barillet ou dans un corps de pompe à double effet et dont le piston serait percé d'une petite ouverture. Expérience du même genre sur l'agitation de mercure, de l'alcool, de l'air et d'autres gaz. Mesurer la puissance motrice consommée et la chaleur produite!

Spominje se i Gay-Lussacov eksperiment[9]. Ostatak bilježaka odnosi se na pokuse o tlaku para i na ostale eksperimente s parama i plinovima.

IV.

Čini se, da je Carnot htio pričekati s publikacijom svojih bilježaka dok provede svoje projektirane pokuse. No kako ga je zatekla smrt, zakopane su zajedno s njim, još prije nego li su publicirane, i krasne njegove ideje i ležale nepoznate pô vijeka. Ne smijemo dakle nikada zaboraviti, da su oni veliki umovi, koji dolaze u ta pô vijeka poslije Carnota: Kelvin, Joule, Meyer, Clausius i drugi morali iznova proživjeti evoluciju, jer ne poznavajući nego prvo i jedino publicirano djelo Carnotovo, nijesu mogli znati, kako je daleko Carnot već bio došao. No ne samo da se sve do 1878. nije za Carnotove bilješke uopće znalo, nego je i ono publicirano osnovno djelo Carnotovo iz 1824. doživjelo doista nezasluženu sudbinu, da je ostalo gotovo neopaženo među suvremenicima. Istina eksperimenti Dulonga potvrdili su nekoliko godina kasnije neke Carnotove poučke s plinovima, ali Carnotova je radnja zato ipak ostala gotovo neopažena.

Tek je puki slučaj, da ju je oteo zaboravi 10 godina kasnije Clapeyron jednom svojom radnjom u Journ. de l'éc. polytechnique (1834.).[8] Ta je okolnost važna također i za to, što je preko ove radnje doskora za Carnotove idеje saznao između ostalih i engleski fizičar William Thomson (Lord Kelvin),

---

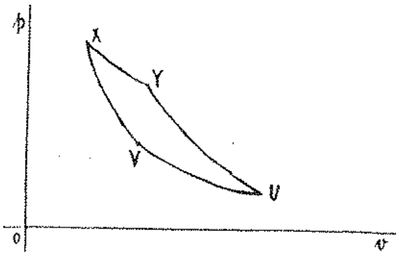
7) Carnot, p. 95. i 96. — 8) Meni je bio na raspolaganju njemački prijevod te radnje u Pogg. Ann. 59, 1843.

9) Carnot p. 91. — Usp. modifikaciju toga pokusa prema Kelvinu sa p. 96, Carnot!

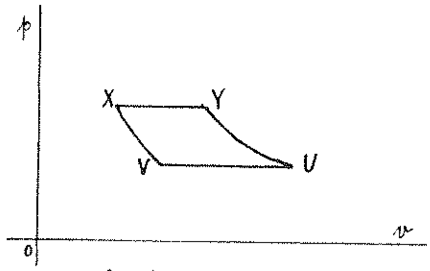
koji se odmah silno zainteresirao za Carnotov problem.

Na početku svoje radnje, koja nosi naslov „O pokretnoj snazi topline" Clapeyron govori o važnosti istraživanja para i plinova i upozorava na Carnotovu radnju i njezine rezultate. Misao, na kojoj se Carnotova razlaganja osnivaju, naime misao o nemogućnosti „perpetuum mobile"a čini se Clapeyronu „fruchtbar und einwurfsfrei", a rezultati, do kojih je novi način istraživanja doveo, djelomice su već potvrđeni eksperimentalnim istraživanjima Dulonga, pa je zato vrijedno pozabaviti se ponovno Carnotovom teorijom. Već smo rekli, da je Carnot kod svojih izvoda izbjegavao matematičku analizu. Prema Clapeyronu to čini razmatranja nepreglednim, pa će zato on nastojati problem općenito analitički proučavati

Najprije se rekapituliraju Carnotove osnovne misli, kod čega se Clapeyron točno drži Carnota, a onda se opisuje Carnotov obratljivi kružni proces. Tu je Clapeyron uveo jednu novost, koja je znatno pridonijela preglednosti procesa, pa je zato kasnije općenito prihvaćena. On naime proces grafički prikazuje u ravnini pv. Budući da se takovi prikazi danas nalaze u svim udžbenicima termodinamike, ne ćemo to nadugo opisivati: radimo li s plinovima slika je procesa krivocrtan četverokut omeđen



Sl. 3.



Sl. 4.

s komadima dvaju adiabata i dvaju izoterma kao na slici 3. Radimo li sa zasićenim parama, izoterme su paralelne s apscisnom osi, pa dobivamo nešto drukčiju sliku. (isp. sl. 4.)

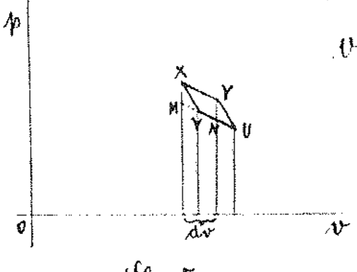
Iz cijele radnje vidi se, da Clapeyron, ne poznavajući neizdane Carnotove bilješke i stojeći jedino pod utjecajem njegovih „Razmatranja", polazi potpuno sa stanovišta stare teorije o neuništivosti topline. Samo dok ti Carnot i u prvoj svojoj radnji čini nekako sa susteзanjem, Clapeyron se bez ikakove rezerve odlučuje za staru teoriju. To se vidi i iz definicije procesa, koja je za to na jednomu mjestu pogriješna. Opisujući naime izotermičko stiskavanje UV u trećemu dijelu procesa, Clapeyron veli: Uzmimo, da smo sa stiskavanjem išli tako daleko, da je toplina, što ju je plin razvio, a tijelo B apsorbiralo, točno jednaka onoj, koja je za vrijeme prvoga dijela operacije plinu predana od izvora topline A.9) Clapeyron je uvjeren, da će onda adiabata iz V sigurno prolaziti točkom X, da će dakle proces biti kružan, ali to kako danas znamo nije istina. Proces se, kako mi danas kažemo, mora nastaviti iz točke V sve dok ne dođemo do sjecišta V izoterme, što prolazi točkom U s adiabatom, što prolazi točkom X. Onda će proces biti doista kružan, kako Clapeyron hoće, ali toplina razvijena na dijelu procesa UV manja je od one potrošene na dijelu XY; mjesto jednoga dijela topline baš i dobivamo radnju.

Sad Clapeyron iz svojstava procesa upirući se na nemogućnost perpetuum mobile i uopće držeći se posve Carnota izvodi poznate nam konsekvencije, a onda prelazi na analitičko rješavanje problema pokretne snage.

Da dođe do cilja, Clapeyron uvodi opet jednu novost: On pomišlja infinitezimalni Carnotov kružni

9) Pogg. Ann., 59., p. 452.

proces, ali infinitezimalan ne samo po tomu, što se temperature rezervoara A i B razlikuju za neiz„mjerno malenu veličinu dt, kako je to već Carnot radio, nego i po tomu, što su i promjene obujma infinitezimalne. Tako ovoj izotermičkoj promjeni XY u prvomu dijelu procesa odgo„vara prirast obujma dv (Sl. 5.) Onda račun postaje jedno„stavniji, jer sada onu površinu XYVV, koju nam očito predočuje dobi„tak na pokretnoj snazi (mehaničkoj radnji) kod jednoga procesa, smijemo smatrati (infinitezimalnim) pravocrtnim paralelogramom.



Sl. 5.

Taj je paralelogram plošno jednak paralelogramu XYMN (oba paralelo„grama imaju istu osnovku XY i jednake visine), a ovaj opet ima ploštinu = osnovka XM × visina dv. Veličinu XM lako je izračunati: to je promjena tla„ka dp kraj konstantnoga obujma. Uzmemo li, da za plin vrijedi jednadžba $pv = R(273 + t)$ [dakle današnja jednadžba $pv = RT$; Clapeyron mjesto 273 piše netočni tadanji broj 267], bit će za $v =$ konst.: $dp = \frac{R\,dt}{v}$, a prema tomu je do„bitak na pokretnoj snazi $dW = \frac{R\,dt\,dv}{v}$.

Da pogledamo sada koliko je topline oduzeto kod toga rezervoaru A. Označimo li, prema Clapeyronu, „apsolutnu množinu topline" sadržane u plinu s Q, a prirast te topline, t. j. toplinu primljenu za vrijeme izotermičkoga rastezanja XY od rezervoara A s dQ, onda je Q funkcija nezavisnih varijabla p i v, pa je prema tomu (Ostavljamo Clapeyronov na„čin označivanja):

$$dQ = \frac{dQ}{dv}\,dv + \frac{dQ}{dp}\,dp$$

Eto opet utjecaja stare teorije kalorikuma, kojoj Clapeyron ostaje samo dosljedan, kad Q uzimlje kao

funkciju od p i v, a dQ kao totalni diferencijal.
No budući da je na putu XY temperatura ostala stalna, bit će poradi $pv = RT$ također:

$$v dp + p dv = 0,$$

dakle $dp = -\frac{p\, dv}{v}$, i prema tome

$$dQ = \left(\frac{dQ}{dv} - \frac{p}{v} \cdot \frac{dQ}{dp}\right) dv.$$

Dobitak pokretne snage kod temperature t i uz interval temperatura dt iznosi dakle, ako ga preračunamo na jedinicu množine topline,

$$\frac{dW}{dQ} = \frac{R\, dt}{v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp}},$$

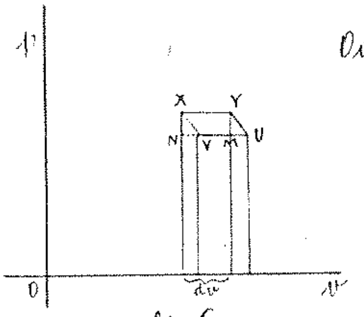
a ako ga još preračunamo i na jedinicu intervala temperatura, on je jednak:

$$\frac{R}{v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp}} \qquad (1)$$

Tolika je dakle vrijednost one veličine (Carnotove funkcije), koju smo govoreći o Carnotu označili s A (a Carnot ju bilježi također i s $F'(t)$) i kojoj je već Carnot odredio vrijednost u tri slučaja. Znademo, da je veličina (1) neovisna o tvari, kojom se kod procesa služimo, ali ništa ne veli, da ona nije ovisna o temperaturi. Općenito dakle moramo supponirati, da je ona funkcija temperature. Zato je Clapeyron nakon nekih analitičkih primjedaba i postavlja jednakom izrazu $\frac{1}{C}$, gdje je C funkcija jedino temperature t.
Budući da je $A = \frac{1}{C}$, dobit ćemo, ako (1) pomnožimo s dt:

$$\frac{R\, dt}{v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp}} = \frac{dt}{C}$$

Sada Clapeyron, krećući se u glavnom u Carnotovim idejama, dolazi na slične poučke o plinovima kao i ovaj, a onda u drugome dijelu radnje primjenjuje na zasićene pare isti onakov infinitezimalni proces, kakov je u 1. dijelu izveo s plinovima.



Sl. 6.

Ovaj je puta slika procesa još jednostavnija, jer su izo„ terme paralelne s apscisnom osi. Paralelogram XYUV jednak je pravokutniku XYMN, koji ima ploštinu $\overline{XY} \times \overline{MN}$. (Sl. 6.). $\overline{XY}$ je prirast obujma dv, koji se može izračunati ovako: neka je ϱ gustoća tekućine, a δ gustoća para. Ako je $\underline{v}$ volumen para, a v' volumen tekućine, onda imamo, ako napi„ šemo, da je težina tekućine ostala ista i poslije njezine pretvorbe u pare, ovu relaciju: $v'\varrho = v\delta$. Prema tomu je $v' = \frac{v\delta}{\varrho}$. Prirast volumena dv iznosi onda:

$$dv = v - v' = v\left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right)$$

$\overline{MN}$ je opet jednako promjeni tlaka zasićenih para, koja odgovara promjeni temperature dt, zato ga Clapeyron bilježi s $\frac{dp}{dt}dt$. Prema tomu je dobi„ tak na pokretnoj snazi jednak

$$dW = \left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right) \cdot v \cdot \frac{dp}{dt} \cdot dt.$$

A koliko je topline potrošeno iz rezervoara A? Toliko, koliko treba, da se stvori volumen $\underline{v}$ para. Označimo li s $\underline{k}$ latentnu toplinu potrebnu za stvaranje jedinice volumena para, onda je tražena toplina $dQ = k \cdot v$. Preračunamo li, kao i gore, dobitak na pokretnoj snazi ne samo na jedini„ cu množine topline, nego i na jedinicu pada temperature, dobit ćemo kao pokretnu snagu kod temperature t izraz $\frac{\left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right)\frac{dp}{dt}}{k}$, koji mora biti jednak izrazu $\frac{1}{C}$, jer je ekonomičnost Car„ notova procesa neovisna o upotrebljenoj tvari.

Budući da je obično δ maleno prema ϱ, možemo $\frac{\delta}{\varrho}$ prema 1 zanemariti, pa tako imamo relaciju

$$k = C \cdot \frac{dp}{dt},$$

koja u sebi sadržaje vrlo interesantan zakon o toplini isparivanja.

Poslije para i plinova uzimlje se najopćenitiji slučaj: promatraju se kakve god tvari, pa se dolazi do ovoga općenitoga zaključka: ako različitim tvarima uzetim kod iste temperature povisimo tlak za neki izvjesni maleni iznos, onda će se razvijene množine topline odnositi kao koeficijenti rastezanja tih tvari.

Konačno Clapeyron još numerički izračunava recipročnu vrijednost 1/C po njemu uvedene funkcije C, dakle veličinu, koju je i Carnot izračunavao. S pomoću atmosferskoga zraka dobiva on za 1/C kod 0° vrijednost 1,41 (Carnot je dobio 1,395), a primjenjujući malo prije spomenuti zakon o latentnoj toplini isparivanja u obliku $1/C = \frac{dp}{dt}/k$ izračunava on s pomoću podataka o etiru, alkoholu, vodi i terpentinskom ulju vrijednosti 1/C za temperature 35,5°; 78,8°; 100° i 156,8° i opaža isto, što i Carnot, da vrijednost izraza $\frac{1}{C}$ polako pada, kad temperatura raste. Također i vrijednosti 1/C, koje Clapeyron dobiva uz pretpostavku, da iste utezne količine para ~~...~~ jedne te iste tekućine kod svake temperature „sadržavaju iste množine topline" vode na isti zakon. Ove se vrijednosti doduše ponešto razlikuju od onih, što ih je Clapeyron dobio prvim načinom, ali sklad Clapeyrona zadovoljava. „Čini nam se", dodaje on, „da ovaj pažnje vrijedni sklad u numeričkim operacijama s tako velikim brojem različitih podataka uzetih iz najrazličnijih pojava mnogo pridonosi potvrdi teorije" 10).

Još se govori o važnosti funkcije C i konačno o tadanjim parostrojima.

Kako vidimo, Clapeyron je matematički osobito

---

10) Pogg. Ann., 59., p. 581.

vješto zahvatio u Carnotov problem, tako da mu je uspjelo naći i takvih stvari, kojih u Carnotovu djelu nema ili bar nijesu eksplicite u formuli izražene. Uz onu glasovitu grafičku predodžbu njegovu to mu se mora ubrojiti u zaslugu. Ali okvira osnovnih ideja u Carnotovim „Razmatra, njima" Clapeyron ipak u bitnosti ne prelazi, pa zato njegova rasprava s teoretskog, spoznajnog stajališta ne znači bog zna kakov napredak.

V.

Poslije Clapeyronove radnje opet je proteklo 10 godina, a da nemamo zabilježenoga nikoga, tko bi se s Carnotovim idejama bio pobliže po„zabavio. Clapeyron je doduše, kako se čini, pobudio interes za nove ideje; to se vidi već iz toga, što je njegova radnja prevedena 1839. na engleski u Taylor's Scientific memoirs 1), a 1843. je Poggendorff štampa u njemačkom prije„vodu u svojim Ann. der Physik u. Chemie 2), ali sve do 1844. ne ističe nitko nikakov novi mome„nat bilo u prilog nove teorije, bilo protiv nje. Istom te godine obazire se u jednoj radnji odbijenoj po engleskoj Royal Society na Carnotove izvode engleski fizičar James P. Joule, ali ne da ih podupre, nego da im se odlučno usprotivi.

Joule-u nije bila namjera, da se bavi Carnoto„vom teorijom, nego su njega zanimali problemi, koji su domala srušili staru teoriju kalorikuma i na temelju mehaničke teorije topline doveli do zakona ekvivalencije radnje i topline i preko njega do principa energije, dakle do 1. glavnoga stavka termodinamike. One naime ideje o pretvaranju topline u radnju i obrnuto, za koje

1) Isp. S. P. Thompson, vol. I, p. 259. – 2) Pogg. Ann., sv. 59.

smo već vidjeli, da ih je u potpunoj jasnoći progledao genij Carnotov ostale su, kako znamo, dugo vremena poslije njegove smrti nepoznate, pa ih je trebalo nanovo naći. A čini se, da su te ideje baš u 5. deceniju prošloga vijeka dozrele, da budu konačno nađene, da su u to vrijeme ležale „u zraku“, bar u u toliko, što se one rađaju malo ne istodobno u nekoliko svijetlih umova u različitim zemljama. 1839. javlja se primjerice u Francuskoj s donekle neodređenim idejama u tom pravcu Séguin, a zatim mnogo jasnije izriču i razvijaju ideje o ekvivalenciji radnje i topline Mayer u Njemačkoj počevši od 1842., Joule u Engleskoj počevši od 1843. i Colding u Skandinaviji 1843. Kako su sve ove ideje pristali i zajedno ih sa spomenutima dalje izgradivali i drugi — spomenimo naročito Helmholtza — to spada u povijest otkrića I. glavnoga teorema, koja je vrlo poučna s više razloga. Karakteristična je na primjer razlika, kojom su pojedini istraživači — uzmimo samo Meyera i Joule-a — išli istom cilju. Ali kako ova stvar ne spada na našu temu, ne ćemo se s njom baviti, osim koliko će nama trebati. Tako je za nas nužno da konstatiramo, da su već 1842. i 1843. nove ideje bile koncipirane od Mayera i Joulea.

No krivo bi bilo misliti, da su one zato odmah općenito prihvaćene. Kad smo gore rekli, da su nove ideje ležale u zraku, htjeli smo istaknuti, da su se pioniri nove nauke javili spontano i istodobno u različitim krajevima svijeta. Ali ogromna većina ostalih fizičara ne samo da nije imala povjerenja u nove ideje, nego nije pokazivala čak ni interesa za njih. Kao po nekom zakonu tromosti većina se fizičara, pa i najveći kapaciteti među njima, teško dala skrenuti, da napusti dotadanji svoj način mišljenja, pa su morale proći godine, dok je nova nauka uopće pobudila pozornost.

Mayerovu prvu radnju „Über die quantitative und qualitative Bestimmung der Kräfte" odbija Poggendorff 3); on ne samo ne će da ju štampa u An. d. Phys. u. Ch., nego ne smatra nužnim, da Mayeru odgovori na njegove urgencije, da mu se povrati rukopis. Istom u popravljenom i dotjeranijem obliku publicira Liebig Mayerove misli u svojim Annalen der Chemie und Pharmazie 1842. pod naslovom: „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur". Ako se Poggendorff tako ponio, to je donekle i razumljivo, jer je osnovnu misao Mayerovu i njezinu ispravnost bilo teško razabrati radi ponešto metafizičkoga karaktera Mayerovih razlaganja u prvobitnomu obliku i radi obilja pogrješaka nastalih iz Mayerova tadanjega posve nedostatnoga znanja fizike. Svakako ovakov prigovor ne može vrijediti za oprezne i bistro umne zaključke mladoga Engleza Joulea, koji su za razliku od Mayerovih bili potkrijepljeni obilnim eksperimentalnim potvrdama. Pa ipak je i on doživio sličnu sudbinu, da je kao i Mayer naišao na početku na potpuno nerazumijevanje suvremenika za svoje ideje.

Joule je proučavao toplinu, što se stvara u žici, kada njom prolazi električna struja, a zatim je opreznim eksperimentiranjem i zaključivanjem došao do spoznaje, da nam magnetoindukcija daje sredstvo, da mehaničku radnju pretvorimo u toplinu s pomoću struja, koje se u žici induciraju. Uz to je odmah odredio i mehanički ekvivalent topline

3) Isp. Ostwald, Grosse Männer, I, p. 70.

iako najprije dosta netočno. Njegova radnja o tom predmetu čitana je 1843. na sastanku kemičke sekcije British Association u Corku, a izvodi Jouleovi, da u magnetoindukciji imamo „an agent capable, by simple mechanical means, of destroying or generating heat" 4), da „wherever mechanical force is expended an exact equivalent of heat is always obtained" 5), i njegov zaključak, da je tim dokazana „the convertibility of heat and mechanical power into one another, according to the above numerical relations" 6) primljeni su „s općenitom šutnjom", da upravo, kako S. P. Thompson veli, „with entire incredulity" (l. c., p. 261).

Još prije nego li je ova radnja štampana, dobiva Joule kud i kamo bolju vrijednost za mehanički ekvivalent puštajući, da se voda giblje s trenjem i pri tom ugrijava. 7)

1844. izrađuje Joule drugu radnju o istoj stvari i dolazi novim metodama do mehaničkoga ekvivalenta. Ali ta radnja, predana Royal Society, bila je odbijena. To je ona radnja 8) u kojoj, kako smo već gore spomenuli, Joule zabacuje Carnotovu teoriju, jer da para izvodeći u parostroju radnju troši kod toga toplinu, pa zato ne može predati kod kondenzacije hladnomu izvoru isto toliko topline, koliko je dobila od toploga izvora, kako to postulira Carnot. Joule dakle videći, da je jedna od premisa, koja je kod izvođenja Carnotove teorije služila, kriva, bio je onda uvjeren, da treba i cijelu Carnotovu teoriju zabaciti, a nije vidio, da se osnovna misao Carnotova ipak ne protivi njegovim rezultatima, nego da jedno nadopunjuje drugo.

4) 5) i 6) S. P. Thompson, I, 260 (i 261) i Mach, 259. — 7) S. P. Thompson, I, 261 — 8) S. P. Thompson, I, 261/2.

Ne dajući se smesti, što mu je radnja odbijena, 1845. Joule se opet javlja sa svojim idejama pred kemičkom sekcijom British Association na sastanku u Cambridgeu. Tu se opisuje stariji oblik njegovoga aparata za određivanje mehaničkoga ekvivalenta topline, u kojemu se lopatnjacima izvodi trenje i ugrijavanje vode i upozorava, da voda na dnu visokih vodopada mora biti nešto toplija, jer se na račun jednoga dijela kinetičke energije mora stvarati toplina. Makar da je i ovaj puta Jouleovo razlaganje prošlo bez diskusije, to Joulea nije smelo u njegovom radu, tako da je 1847. na Oxfordskom sastanku British Association mogao izvijestiti o novomu obliku svojega aparata s lopatnjacima, u kojemu su utezi padajući izvodili trenje u vodi s pomoću lopatica i tim stvarali toplinu. Ovaj puta je čak predsjednik sastanka zamolio Joulea, neka radi kratkoće vremena ne čita svoje radnje 9), nego neka samo u nekoliko riječi opiše svoje pokuse, i rezultati Jouleovi bili bi ostali opet neopaženi, da se nije za njih zainteresirao mladi fizičar William Thomson, na kojega ćemo sada svratiti svu pažnju. Tako je došlo do međusobne diskusije i do osobnoga poznanstva i prijateljstva između Joule-a i Thomsona, koje će ih doskora zbližiti i u naučnom pogledu.

Teško da bi ikoji drugi rezultat mogao više začuditi Thomsona, nego li Jouleov. Thomson je bio dobro upućen u staru teoriju topline i znao je i za sjajne rezultate Carnotove, jer je boraveći 1845. nekoliko mjeseci radi usavršenja studija u Parizu saznao za njih

9) S. P. Thompson, I, 264. —

iz Clapeyronove radnje. U Parizu je naime Thomsona uveo Biot u Regnaultov laboratorij. Regnault je bio profesor na Collège de France i baš je onda bio počeo svoja glasovita istraživanja o napetosti vodene pare i o drugim podacima potrebnima za račune o parostrojima. Radeći tako na području nauke o toplini Thomson je bio upućen na čitanje Clapeyronove radnje, koja je na njega odmah proizvela izvanredan dojam. Čitanje te radnje potaknulo je Thomsona, da potraži i samu originalnu Carnotovu raspravu, ali ta je bila već posve zaboravljena. Karakteristično je i interesantno pričanje Thomsonovo, kako je uzalud tražio po Parizu Carnotovo djelo. Niti u biblioteci Collège de France", niti među bouquinistima na Seini nije se znalo za Sadi Carnota; poznati su bili jedino spisi brata mu političara i oca generala.[10] Tako je on istom 1848. mogao doći do jednoga primjerka rijetkoga djela.

1846. Thomson je okupiran kandidaturom za univerzitetsku stolicu u Glasgowu i ne stvara ništa u nauci o toplini, ali postavši s 22 god. profesor na univerzi doskora počinje stvarati, te ga već g. 1847. vidimo, gdje se ponovno zanima za Carnotovu teoriju. Još dva mjeseca prije sastanka s Jouleom, u aprilu 1847., Thomson u Glasgow Philosophical Society[11] razvija teoriju Stirlingeva kaloričkoga stroja sa vrućim zrakom na podlozi Carnotova principa. U toj se radnji tretira i zaključak, po kojemu bi se prema Carnotovoj teoriji voda od 0°C mogla pretvoriti u led od 0°C bez ikakovoga potroška radnje, o kojemu će još biti govora.

Ieto, dok je Thomson tako sav pod utjecajem

---

10) S. P. Thompson, I, 133. — 11) l. c., p. 266.

Carnotove teorije, dolazi iznenada Joule, pa obara jedan od najvažnijih postulata, na koje se Carnot poziva. Koje onda čudo, da je Thomson došao u veliku duševnu borbu, koja će ga nekoliko godina silno apsorbirati. Thomson je sam kasnije pripovijedao, kako se silno borio s Jouleovim idejama. Ako i nerado, Thomson bi još i dopustio, da je Joule dokazao, da se radnjom može stvarati toplina, ali da se i obrnuto događa, to se čini Thomsonu sigurno nedokazanim.

Svakako njegov duh još nije sazrio za ovaj preokret: 1848. on čita u Cambridge Philosophical Society raspravu „On an absolute thermometric scale founded on Carnot's theory of the motive power of heat and calculated from Regnaults observations" 12), u kojoj još posve stoji na stanovištu stare teorije topline. U toj radnji postavljena je osnovna misao, od koje je kasnije, iako u znatno promijenjenoj formi, nastala današnja apsolutna termometrička skala kao temelj cijele termometrije. Tadanja misao Thomsonova bila je ova:

Termometrijske skale, kako su uobičajene u fizici imaju nešto samovoljnoga, jer su ovisne uvijek o izboru termometrijske supstancije. Zato moramo očekivati, da će se podaci termometara s različitim supstancijama međusobno razlikovati. Najmanje su, čini se, ovisni o promjenljivim prilikama podaci termomometara sa zrakom, kojih je skala tako građena, da jednakim prirastima obujma kod stalnoga tlaka odgovaraju jednaki prirasti temperature. Ako upotrebljavamo zrak jedamput kod nižega, a drugi put kod višega tlaka, pa čak i ako zamijenimo zrak s kojim drugim plinom,

12) Thomson, Math. and ph. p., I, p. 100.

koji je daleko od kondenzacije, dobit ćemo podatke, koji će se jako međusobno slagati, kako je to Regnault našao. To doduše diže praktičnu vrijednost termometara sa zrakom i opravdava njihovu upotrebu u nauci, ali skala takvoga termometra ipak nije „apsolutna", jer je ovisna o izboru jedne određene termometričke tvari i tako da u toj skali imamo zapravo samo „samovoljni niz numeriranih točaka dovoljno blizih za potrebe praktične termometrije".[13]

Moglo bi se pitati, da li uopće postoji kakov princip na temelju kojega bi bilo moguće definirati jednu „apsolutnu" termometričku skalu. Thomsonu se čini, da nam Carnotova teorija, za koju da on znade samo preko Clapeyronove radnje, daje u ruke takovo sredstvo. Po toj teoriji toplina silazeći s više temperature na nižu može izvoditi radnju, koje je maksimalni iznos ovisan osim o množini topline još jedino o intervalu temperature, dakle neovisan o upotrebljenoj supstanciji. Carnot, a po njemu i Clapeyron, čak su i računski na temelju eksperimentalnih podataka o plinovima i zasićenim parama odredili maksimalni iznos radnje, što ju je moguće dobiti, kad jedinica množine topline padne za 1 stupanj temperature. Dobiveni rezultati pokazuju jasno, da se ta veličina, koju bismo mogli nazvati „vrijednošću jednoga stupnja" (the value of a degree), <u>umanjuje</u>, kad temperatura raste. Ne bi li bilo zgodno, pita Thomson, definirati termometričku skalu tako, da bi svi stupnjevi skale imali istu vrijednost („that all degrees have the same value"[14]), t.j. <u>da jednakim intervalima temperature zovemo one, kojima</u>

---

13) Thomson, Math. and ph. p. I., p. 102. — 14) l.c., p. 104.

kraj istih množina topline odgovaraju iste množine pokretne snage. Takva bi skala doista bila apsolutna, jer bi bila neovisna od svojstava kojegod tvari. Dakako da bi trebalo naći što točnije odnošaj između podataka nove skale i podataka plinskoga termometra. No to bi se, kako se već iz Carnotova djela razabire, moglo lako učiniti, kad bismo dosta točno poznavali neke eksperimentalne podatke o parama, koje baš Regnault sada istražuje. Predbježno je moguće ovaj račun izvesti samo približno, jer je poznat samo jedan dio Regnaultovih mjerenja, pa se rezultati računa i navode u jednoj tabeli.

Da Thomson ovdje još potpuno živi u starome mentalitetu usprkos poznanstva s Jouleom, to se jasno vidi iz ove radnje. Thomson to uostalom izričito i spominje. Prema dašnjem stanju nauke, veli on, „the conversion of heat (or caloric) into mechanical effect is probably impossible, certainly undiscovered" 15) Izvor pokretne snage kod kaloričkoga stroja treba tražiti „ne u kakvoj apsorpciji ili pretvorbi, nego naprosto u prelazu topline s više na nižu temperaturu". 16). U bilješki pod crtom on dodu~~še~~ priznaje, da je glede pretvorbe topline u radnju Joule drugoga mišljenja, nego li je do tada vladalo, ali iz njegovih pokusa s trenjem vode i s magnetoindukciji čini se Thomsonu, da bi eventualno mogli zaključiti, da se toplina može stvoriti s pomoću radnje; za obrnutu tvrdnju drži Thomson, da je Joule nikako nije dokazao: „No experiment however is adduced in which the converse operation is exhibited" 17).

Mora da je Carnotova teorija vanredan utisak na

15) Thomson, Math. and. ph. p. I, 102. — 16) l. c. p. 103. — 17) l. c. p. 103.

na Thomsona učinila, kad on eto sve kuša, što bi je moglo po njegovom mišljenju spasiti. Ali Thomson odmah sam priznaje svoju zabunu: „but it must be confessed that as yet much is involved in mystery with reference to these fundamental questions of natural philosophy" 18)

Na istu duševnu borbu, ali sada već u oštri-joj formi, nailazimo i u idućoj Thomsonovoj raspravi iz nauke o toplini čitanoj početkom 1849: „An account of Carnot's theory of the motive power of heat; with numerical results deduced from Regnault's experiments on steam" 19). Ali ni u njoj se on još nije emancipirao od aksioma o neuništivosti topline i ne zna, kako da sebi drukčije pomogne, osim da radi, kao da je on istinit.

Svrha je te radnje — ovako po prilici veli Thomson — da se odgovori na ova dva pitanja:

1.) Na koji se način u bitnosti stvara mehanička radnja u kaloričkom stroju.

2.) Kako se može odrediti odnošaj između topline kao uzroka i mehaničke radnje kao učinka.

Na prvo će pitanje odgovoriti držeći se Carnotova razlaganja, a da odgovori na drugo pitanje, poslužit će se Thomson Regnaultovim mjerenjima o vodenim parama. U prvom dijelu radnje Thomson upozorava, da kružni proces, kakov proučava Carnot, ima prednost, da tijelo na koncu procesa nije ukupno ništa topline ni apsorbiralo ni od sebe dalo. Na to nas, veli on, navodi cijela teorija topline, a i Carnot to uzimlje kao aksiom. Thomson sada citira samoga Carnota, kojega je međutim konačno ipak dobio u ruke, i to onaj pasus njegovoga djela, u kojemu on

---

18) Thomson, Math. and ph. p. I, p. 103. — 19) l. c. I, p. 113.

izriče sumnju o temeljima tadanje teorije topline (Isp. citat na str. 24. ove radnje). Poslije Carnotova vremena, primjećuje Thomson, potreba revidirati teoriju pokazuje se sve nužnijom. Specijalno one tvrdnje, da je toplina neka supstancija stalne količine, da se ona ne da pretvarati u što drugo i da ne može nastati nikakvim fizikalnim utjecajem, morale bi se dobro ispitati, prije nego budu prihvaćene, kako se to dosada gotovo uvijek činilo bez pobližega ispitivanja. Vanredno važni pokusi Jouleovi da dokazuju, da se toplina može stvarati na pr. trenjem, a to da se protivi općenitom mišljenju. Ali nema dosada dokaza, ponavlja Thomson, da bi se i obrnuto događalo: da bi se toplina mogla uništiti, pa tako se temeljni aksiom, koji Carnot postavlja na početku svojih izvoda „može još uvijek smatrati kao najvjerojatnija baza za istraživanje pokretne snage topline". Uz ovu rezervu Thomson upozorava, da će raditi, kao da je spomenuti aksiom ispravan: „I shall refer to Carnot's fundamental principle, in all that follows, as if its truth were thoroughly established"[20]

Prema Carnotovu principu bitno je kod nastajanja pokretne snage, da toplina pređe s više temperature na nižu, a kod toga nema potroška topline. Budući da se padom topline s više na nižu temperaturu dobiva radnja, prelaz topline na pr. vođenjem bez dobitka na radnji znači gubitak pokretne snage. Sad Thomsona muči pitanje, što se zbilo u takvomu slučaju s mehaničkom radnjom, kad nam je tako izgubljena. Govoreći u bilješki o tomu on dodaje ove značajne riječi[21]: „Nothing can be lost in

20) Thomson, Math. and. ph. p. I 117 — 21) l. c., p. 118/119.

the operations of nature — no energy can be destroyed. What effect then is produced in place of the mechanical effect which is lost? A perfect theory of heat imperatively demands answer to this question; yet no answer can be given in the present state of science".

Slično se eto nije moglo još do nedavno odgovoriti ni na pitanje, što bude od mehaničke radnje, što se potroši na trenje u tekućini, ali u tomu slučaju daje nam sada odgovor Jouleovo otkriće: „stvara se toplina". Obodreni ovim primjerom da se možemo nadati, da će i ono prvo vanredno zamršeno pitanje za nedugo vrijeme biti razjašnjeno. Čini se, veli se dalje, da bi se poteškoći dalo izbjeći, kad bi napustili, kako to Joule zahtijeva, Carnotov princip. Ali kad bismo tako učinili, naišli bismo na mnoge poteškoće, pa bi trebalo cijelu teoriju topline izgraditi na novomu temelju. Zato da će trebati eksperimentalnih istraživanja, koja će ili potvrditi Carnotov aksiom ili razjasniti onu poteškoću ili će nas dovesti na posve novu bazu u nauci o toplini. -- Ostatak radnje, u kojoj Thomson provodi ono, što je u uvodu obećao, nema izjave, koja bi za nas bila od većega interesa.

U dodatku (Appendix)[22], koji je čitan 4 mjeseca kasnije Thomson je u istomu stadiju sumnje kao i prije. Carnotov ga način zaključivanja neodoljivo privlači: „Nothing in the whole range of Natural Philosophy is more remarkable then the establishement of general laws by such a process of reasoning"[23]. Ali kako se o temeljnomu aksiomu, na kojemu se osniva cijela teorija, može sumnjati, tim je

---

22) Thomson, Math. and. ph. p. I, p. 143. — 23) l. c., I, 143.

od veće važnosti, da se vrijednost teorije ispita, kušajući njezine konsekvencije eksperimentalno ili verificirati ili oboriti. Baš radi nepouzdanosti osnovnoga aksioma ta je verifikacija imperativna nužda, a ne samo „stvar puke radoznalosti" (a matter of mere curiosity).

Doista pametnijega savjeta nije mogao Thomson dati, kad još nije preživio dovoljnu evoluciju, da teoretski zahvati u poteškoću. Zato on sada izračunava pomno „Carnotov koeficijent" (Carnotovu funkciju) za različite temperature i primjenjuje teoriju na plinove, na parne strojeve itd.

Thomson bezuvjetno nije nikada izgubio povjerenje u vrijednost same Carnotove teorije. Ta eno od Carnota pa sve do njega numerički se podaci dovoljno slažu, a nije li već Carnot našao neke zakone o plinovima, koji su kasnije sjajno potvrđeni? Još je jedna stvar doskora pridošla, koja je morala Thomsonovo povjerenje u Carnotovu teoriju još više učvrstiti. Ovaj puta se radilo o proricanju jednoga posve novoga i neslućenoga pojava, pojava sniženja ledišta vode uslijed tlaka, koje je sniženje čak i kvantitativno točno izračunano, prije nego li je eksperimentalno verificirano. Najveću zaslugu za teoriju ovoga pojava ima brat Williama Thomsona James, a William je pojav kasnije eksperimentalno istražio.[24]

Pred neko vrijeme došao je, veli James, njegov brat William zaključujući sličnim načinom kao Carnot do čudnoga rezultata, da se voda ohlađena do ledišta može pretvoriti u led posve mehaničkim procesom, a da se pri tome ne potroši konačno ništa na mehaničkoj radnji.

24) Radnja Jamesova dodana je Williamovim djelima, te se nalazi u Thomson, Math. and ph. p., I, p. 156-164. Čitana je 1849.

Evo kako se do toga rezultata dolazi: Pomislimo, da se u jednomu valjku zatvorenomu odozgor pomičnim čepom nalazi zrak od 0°C. Čep i stijene valjka nepropuštaju uopće toplinu; jedino dno valjka neka bude savršeni vodič topline i neka k tomu ima kapacitet za toplinu tako neznatan, da ga možemo zanemariti. Stavimo dno našega valjka u doticaj s jednim beskonačnim rezervoarom vode, na pr. s jednim jezerom, koje tako-đer kao i onaj zrak u valjku ima temperaturu od 0°C. Ako sad komprimiramo zrak u valjku tako da čep polako tiskamo dolje, taj će pojav biti praktički izotermičan, jer će se toplina razvijena kompresijom porazdijeliti po onomu beskonačnomu jezeru. Prekinimo sada svezu valjka s jezerom i stavimo dno valjka u doticaj s nekom ograničenom količinom vode, takođe kod 0°C, pa izvedimo s čepom obrnuti proces: rastezanje zraka sve do početnoga volumena. Rastezanjem bi se zrak ohladio, da nije u svezi s onom vodom. Ali ovako će pojav ostati izotermičan, jer će zrak rastezući se oduzimati vodi postepeno toplinu, a ovo se ne će tim ohladivati, nego će se radi gubitka topline određeni dio te vode smrznuti. Što je konačni rezultat ovoga procesa? Da je izvjesna količina topline oduzeta nekoj konačnoj količini vode od 0° C (i za to se jedan dio te vode smrznuo), a ista količina topline porazdijelila se po onomu beskonačnomu jezeru temperature 0° C. Mehaničke radnje niti je što dobiveno, niti izgubljeno, jer se zrak rastezao kod iste temperature 0°C, kod koje se i stezao. Uostalom na to nas direktno upućuje Carnotova teorija, jer po toj teoriji je mehanička radnja uvjetovana padom topline s više na nižu temperaturu i obrnuto: ako reverzibilni kružni proces izvodimo obrnutim redom, onda će se potrošiti radnja, ali će se stvoriti diferencija temperature. Pošto je ovdje rezervoar kojemu je topline oduzeta imao temperaturu od 0° baš kao i rezervoar, koji je primio toplinu, mi ovdje nemamo pada temperature, pa zato ne može biti ni dobitka, ni gubitka na radnji.

Prema tomu je opisanim procesom postignuto, da se neka odredena množina vode od 0°C bez ikakoga potroška radnje pretvorila u led od 0°C. Nazvali smo gore taj rezultat čudnim, a i Jamesu se učinio čudnim. Voda se naime kod smrzavanja rastegne gotovo za 1/10 obujma. Kod toga rastezanja ona bi mogla svladavati otpor i prema tomu vršiti radnju, a ta bi radnja bila dobivena iz ničega; mi bismo imali neprosušivi izvor mehaničke energije, perpetuum mobile, a to se čini apsurdnim. James je razmišljao o toj stvari i došao do uvjerenja, da se ovako apsurdnom zaključku može izbjeći, ako samo uzmemo, da se ledište vode snizi, kad tlak, pod kojim se voda nalazi, naraste. On to opširno dokazuje, a dokaz izlazi na to, da ako se voda svladavajući veći otpor smrzava kod niže temperature, onda će se i zrak za vrijeme rastezanja u drugome dijelu procesa, što smo ga gore opisali, nalaziti kod niže temperature nego li 0°C, pa će i radnja dobivena kod toga rastezanja zraka biti manja od radnje potrošene za stiskavanje zraka u 1. dijelu procesa, jer se stiskavanje izvodilo kod 0°C. U tomu dakle slučaju operacije sa zrakom svršavaju s nekim gubitkom na radnji, a baš se taj gubitak nadoknadi onda kao radnju, koju voda smrzavajući se vrši.[25]

Kad smo jednom pristali uz to, da spomenuto sniženje ledišta mora nastupiti, onda ga s pomoću Carnotove teorije možemo lako i kvantitativno izračunati. U tu svrhu izvodi James s ledom i vodom sličan onakov Carnotov kružni proces, kakov smo već u misli izvodili s vodom i zasićenim parama. Napunimo valjak s pomičnim čepom s tolikom količinom leda, da bi on u rastaljenom stanju zauzimao prostor od više nego jedne kubične stope.

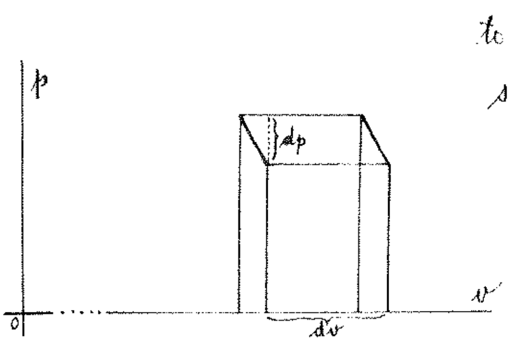
1.) operacija: led izotermički stiskavamo i tako ga talimo, dok se ne rastali 1 kubična stopa vode.

2.) operacija: Adiabatičko stiskavanje, dok tlak ne poraste za x ~~stopa~~ funti na kvadratnu stopu. Za vrijeme ove operacije, budući da u valjku ima vode i leda, temperatura će se nešto sniziti na iznos $-t^\circ$ C, koji odgovara talištu vode kod ovoga povećanoga tlaka.

3.) izotermičko rastezanje kod $-t^\circ$ C. Tlak čepa popušta, led se ponovno stvara. Prestanimo s 3.) tako[26], da se

4.) adiabatičkim rastezanjem dođe do početnoga stanja.

Ako stvar grafički predočimo, dobit ćemo prikaz kao na sl. 7. Kao što smo to već imali kod slične slike s vodom i njezinim parama u ovoj je grafičkoj predodžbi dobitak na radnji za vrijeme jednoga procesa predočen šrafiranom plohom:



Radnja = ploština paralelograma = osnovka x visina = $dv \times dp$.

Da se stvori jedna kubična stopa vode, potrebno je

---

25) Isp. Thomson, Math. and. ph. p. I, p. 159 i bilješku dolje. — 26) James to drukčije stilizira, jer stoji na stanovištu stare teorije topline.

1,087 kubičnih stopa leda. Prema tomu je $dv = 0,087$ kubičnih stopa. Tlak je na početku bio obični atmosferski tlak, a onda se povećao još za x funti na kvadratnu stopu. Prema tomu je prirast tlaka $dp = x$ funti na kvadratnu stopu. Dobitak na radnji iznosi dakle $dv \times dp = 0,087 \cdot x$ „funt-stopâ". Sjetimo se sada vrijednosti Carnotove funkcije, koju su i Carnot i Clapeyron izračunali za različite temperature, a William Thomson je njezinu vrijednost, ali u engleskim jedinicama, osobito pomno izračunao i u svojoj je radnji iz 1849. kao veličinu μ za različite temperature naveo. Prema tim računima padom jedne engleske jedinice topline[27] za jedan stupanj Celzija nastaje 4,97 funt-stopa radnje. Kod našeg pokusa potrošilo se za taljenje 4925 jedinica topline (jer se kod taljenja leda radilo s cijelom jednom kubičnom stopom), a interval temperature iznosio je t^0. Zato je morala nastati radnja $4,97 \cdot 4925 \cdot t$, a za tu smo radnju malo prije dobili vrijednost $0,087 \cdot x$. Dakle je:

$$4,97 \cdot 4925 \cdot t = 0,087 \cdot x\,,$$

ili:
$$\underline{t = 0,00000355\,x}\,.$$

Pomislimo na pr., da povišenje tlaka x iznosi baš jednu atmosferu ili 2120 funti na kvadratnu stopu; pripadno sniženje ledišta bit će onda:

$$t = 0,00000355 \cdot 2120 = 0,0075.$$

Voda dakle pod tlakom od 2 atmosfere ima ledište istom kod $-0,0075^0$ C.

James nije imao prikladnih aparata, da svoj račun eksperimentalno verificira. Ovu je verifikaciju proveo i god. 1850. je publicirao[28] brat mu

---

27) t. j. one množine topline, što je potrebna da se jednoj funti vode povisi temperatura za 1 stupanj Celzija.
28) The effect of pressure in lowering the freezing point of water experimentally demonstrated. Thomson, vol. I, p. 165.

William. Razlika između opažanja i teorije bila je razmjerno neznatna.

Ovako sjajan rezultat: otkriće jednoga posve novoga pojava, još i danas jedno od najglasovitijih u fizici, bez sumnje je moglo ići samo u prilog povjerenju Williamovom u Carnotovu teoriju, baš onda, kad su tome povjerenju Thomsonovom rezultati Jouleovi počeli potkapati temelje. Tim se s većim interesom morao pitati Thomson, kako da se izvuče iz dileme. Ali nije samo Thomsona zanimao veliki taj problem. Ideje Joulea u Engleskoj, Mayera, Helmholtza i ostalih u Njemačkoj pobudile su već dovoljnu pozornost i među ostalim fizičarima onoga doba. Joule je, kako smo već bili spomenuli, još pred nekoliko godina upozorio na nesklad između njegove teorije i Carnotovih razlaganja, a da nije vidio, da se glavni rezultati Carnotovi dadu dovesti u sklad i s novim mislima o naravi topline. Da je on i dalje o tom problemu mnogo razmišljao, dokazuje nam jedno važno pismo, koje je on još u decembru 1848. pisao W. Thomsonu, ali ga ovaj nije odmah publicirao, nego ga spominje istom 1851. u svojoj velikoj radnji „On the dynamical theory of heat", dakle u vrijeme, kad su već publicirane prve radnje Clausiusa i Rankine-a.[29]. U tom pismu Joule saopćuje Thomsonu misao, da bi vrijednost „Carnotove funkcije" $F'(t) = A = \frac{1}{C}$, koju Thomson u svojim radovima računanu u engleskim jedinicama, ali ne s Fahrenheitovom nego s Celzijevom skalom, označuje s μ, bila obrnuto razmjerna s apsolutnom temperaturom plinskoga termometra (that the true value of μ might be „inversely as the tempe-

29) Thomson, Math. and. ph. p. I, 199/200.

ratures from zero"). 30) Kako Thomson upozorava, prema Joulesovim idejama onda za μ izlazi ova formula: $$\mu = J.\frac{E}{E+t},$$ na kakvu je kasnije neovisno došao i Clausius[31] i također i Rankine[32]. U toj formuli znači J mehanički ekvivalent topline, kako ga je Joule odredio brojnim pokusima (dakle u engleskim jedinicama okruglo 772 funt stope kao ekvivalent za toplinu potrebnu da se jednoj funti vode povisi temperatura za 1 stupanj Fahrenheita; kod Thomsona, koji radi s Celzijevom skalom treba uzeti $\frac{5}{9}$ puta veći broj: $J = 1390$). $E = 0{,}00366 = \frac{1}{273}$ jest koeficijent rastezanja za plinove uzet prema Celzijevoj skali. U današnjem oznakom apsolutne temperature $T = 273 + t$ ova formula glasi $\mu = \frac{J}{T}$. Kad bismo s pomoću gornjih podataka izračunali veličinu μ za različite temperature, vidjeli bismo, da se te vrijednosti dosta razlikuju od analognih vrijednosti za μ, što ih je iz podataka o vodenim parama izračunao Thomson u svojoj radnji iz god. 1849. I je svoj prilici je to Thomsona moralo malo smetati. Međutim nije poznato, kako je Thomson reagirao na ovu misao g. 1849. Ali ako to i jest bio dosta neki korak naprijed, da se Jouleovi rezultati dovedu u neku svezu s Carnotovima, ipak tim onaj osnovni problem: naći, gdje je uzrok nesklada obih shvaćanja nije ni izdaleka još bio riješen.

VI.

Dok je pravo rješenje sazrijevalo i kako ćemo kasnije vidjeti konačno samostalno i sazrelo u Williama Thomsona, pošli su gotovo istodobno i neovisno jedan o drugomu pravim putem i dva druga velika muža onoga vremena: Rankine i Clausius

---

30) Thomson, Math. and ph. p., I, 199. — 31) Clausius, Pogg. Ann., 79., 1850. — 31) Thomson, Math. and ph. p. I, 200, bilješka.

Svojim prvim publikacijama oni su Thomsona u nekim stvarima za više mjeseci pretekli. Prvi je bio Rankine, koji je stavivši se na stajalište mehaničke teorije počeo obrađivati velikom matematičkom vještinom razne probleme iz teorije topline 1). Njegova je radnja „On the mechanical action of heat" predana koncem 1849, a čitana je u „Edinburgh Royal Society" u februaru 1850, no publikacija se njezina otegla, tako da je štampana istom nešto iza prve Clausiusove radnje. U toj radnji, koja ima 4 dijela, polazi se sa stanovišta, da je toplina jedna vrst vrtložnoga gibanja molekula i proučavaju se u glavnom problemi, koji spadaju u prvi stavak termodinamike. U jednoj kasnijoj radnji, koja je izašla skoro godinu dana kasnije, 1851, a označena je kao 5. dio gornje radnje, prelazi Rankine i na drugi stavak, u koji je međutim već Clausiusova prva radnja unijela svjetla i dovela ga u sklad s prvim stavkom. Kako Clausius pripovijeda, Rankine je sumnjao o ispravnosti zaključivanja u Clausiusovoj radnji, ali je na ponuku Thomsona predmet dalje istraživao i tako došao do uvjerenja, da kod izvođenja drugoga stavka mogu već poslužiti i neke relacije u prvoj njegovoj radnji. Međutim to dokazivanje Clausiusa ne zadovoljava 2).

Bez obzira na vrijednost Rankineovih razmatranja, iz ovoga, što smo gore rekli, vidi se, da je Clausiusova prva radnja ipak bila prva, u kojoj je odnošaj između prvoga i drugoga stavka bio s ispravne strane shvaćen. Rankine međutim ovim i

---

1) Do Rankineovih originalnih radnja nisam na žalost nikako mogao doći, nego sam se o sadržaju njihovom morao informirati indirektno iz primjedaba na različitim mjestima: Pogg. Ann., 81. [Autoreferat od Rankine-a], Clausius, Abh. I. 363; Clausius, Wärmeth. I. 357, 369; Mach, 300; S. P. Thompson, 277/8; Callendar I. i II.; Bryan, Encyklopaedie.

kasnijim svojim radovima ipak zadržaje svoje mjesto među osnivačima termodinamike. Ako on i nema ni iz daleka one važnosti, koju ima na pr. Thomson, on je ipak zaslužan za mnoge prilajene termodinamike, za terminologiju (od njega potječu izrazi „adiabatičan" i „potencijalna energija"), a i s općega teoretskoga gledišta. Također na pr. na više mjesta čita, da je on proučavao u svojim radovima neku „termodinamičku funkciju"[3]), koja da je kvocijent topline i temperature i da ta funkcija nije ništa drugo, nego kasnija entropija Clausiusova.

Pređimo sada na Clausiusa. Već u svojoj prvoj radnji „Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen" (Pogg. An. 79., p. 368. i 500. (1850.)), čitanoj u berlinskoj akademiji u februaru 1851., Clausius zauzimlje bitno novo stajalište u problemu, da se nove ideje o naravi topline, koje su poslije Mayera i Joulea zastrujale naukom, dovedu u sklad s Carnotovim idejama. Prije njega nitko nije jasno uvidio, da između bitnoga dijela Carnotovih izvoda i rezultata Jouleovih eksperimenata nema nepremostive zapreke. Prema Jouleu radnja se dobiva trošenjem topline, prema Carnotu radnja nastaje padom topline s više na nižu temperaturu. Svi, koji su o tomu problemu razmišljali, kao da nisu ni pomišljali na to, da se tu ne radi o dilemi: ili pristati uz prvo ili uz drugo mišljenje, nego da ima još i treći put, po kojemu je i jedno i drugo istina:

---

z. der math. Wiss., V₁. Heft 1., p. 52 i 91.; Thomson, Math. and ph. p. I p. 170 i 200.; članak „Heat" u Encyclopädia Britannica i drugdje

2) Clausius, Abh. I 304; Clausius, Wärmetheorie, I 357.

3) Isp. Callendar, Bryan,

da stvaranje u kaloričkom stroju nastaje doduše na račun topline, ali da je preduvjet, da do takove pretvorbe topline u radnju uopće dođe taj, da imamo diferenciju temperatura i prema tomu i prelaz topline s više na nižu temperaturu. Što kod toga prelazu jednoga dijela topline nestane, jer se pretvori u radnju, ne mijenja u bitnosti ništa na stvari. Carnotove ideje i Jouleovi pokusi ne samo da se dakle ne kose, nego se međusobno upravo upotpunjavaju. Na tu je misao došao Clausius i on je bio prvi, koji ju je publicirao, pa zato Clausiusu pripada pravo prioriteta u ovoj bitnoj točki u historiji razvoja drugoga stavka.

U uvodu svoje radnje veli Clausius, da je proučavanje parostroja i odnosa između radnje i topline dovelo do vrlo lijepih rezultata i na ostalim područjima nauke o toplini. Kod toga da su najvažniji rezultati Carnotovi, kojima je Clapeyron veoma vješto dao analitički oblik. Kao što Thomson tako i Clausius nije mogao doći do originalnoga Carnotovoga djela, nego znade za Carnotove rezultate jedino preko Clapeyrona i Thomsona. Po Carnotu za stvaranje topline bitan je potreban prenos topline s više na nižu temperaturu, a da se pri tomu množina same topline ne mijenja. Clausius sumnja u tomu, da bi ova posljednja tvrdnja o konstantnosti množine topline ikada bila eksperimentalno dokazana; naprotiv je vrlo vjerojatno baš obrnuto: da se stvaranjem radnje troši toplina. Da množina topline nije nepromjenljiva, na to nas upućuju pomni pokusi Jouleovi, a razumljiva nam pretvorba topline u radnju postaje i po tomu, što u novije vrijeme sve više činjenica govori za to, da toplina nije tvarna, nego da se sastoji u gibanju najmanjih čestica. Po zakonima mehanike razumljivo je onda, da se gibanje može pretvoriti u radnju i da između nastale radnje i gubitka kinetičke energije mora vladati proporcionalnost. Sve nas to vodi na pretpostavku, da kod stvaranja radnje imamo ne samo prelaz, nego i potrošak topline.

U jednoj raspravi od Holtzmanna iz 1845. u početku se čini, kao da će ovaj krenuti pravim putem, ali Holtzmann doskora postupa u stvari baš kao Clapeyron. Mnogo jasnije shvatio je problem i istaknuo poteškoće Thomson, ali on sam veli, da ne zna, kako bi riješio poteškoći, osim da potpuno nanovo izgradi teoriju topline. Clausius sa svoje strane primjećuje na to, da se ne bi smjeli bojati poteškoća i da bi bilo dobro sprijateljiti se s mehaničkim shvaćanjem topline i njegovim konsekvencijama, jer ćemo tako dobiti u ruke sredstvo, da novo shvaćanje ili oborimo ili potkrijepimo. Poteškoće nisu tako velike, kako Thomson misli, jer da novo shvaćanje mijenja samo način predočivanja, a nije u protuslovlju ni s jednom dokazanom činjenicom. Kod toga nije zapravo ni nužno, da Carnotovu teoriju samu po sebi zabacimo, jer se novome shvaćanju ne protivi sam osnovni princip Carnotov, nego samo onaj dodatak, da se kod radnje ne potroši ništa topline: „... es kann bei der Erzeugung von Arbeit sehr wohl beides gleichzeitig stattfinden, dass eine gewisse Wärmemenge verbraucht und eine andere von einem warmen zu einem kalten Körper übergeführt wird, und beide Wärmemengen können zu der erzeugten Arbeit in bestimmter Beziehung stehen. Es wird dieses im Nachstehenden noch deutlicher werden und es wird sich dabei zeigen, dass die aus beiden Annahmen gefolgerten Schlüsse nicht nur nebeneinander bestehen können, sondern sich sogar gegenseitig bestätigen" 4).

Cijela Clausiusova radnja nije nego izvedenje ove velike misli. U prvomu dijelu izvode se konsekvencije zakona ekvivalencije između radnje i topline. Po tomu stavku ne može se kao dosada govoriti o „ukupnoj množini topline sadržanoj u nekomu tijelu", jer ta množina ne ovisi samo o momentanom stanju tijela, nego i tomu, kojim je načinom tijelo došlo u takovo stanje. Prema tomu, da li je tijelo kod prelaza iz jednoga stanja u drugo vršilo veću ili manju radnju (ili je trošilo radnju) bit će i množina apsorbirane (ili razvijene) topline veća ili manja. Specijalno ako tijelo izvodi <u>kružni</u> proces ne mora biti algebarska suma apsorbiranih i izlučenih toplina jednaka nuli, kako je to stara teorija uzimala. I latentnu toplinu treba drukčije shvaćati, nego dosada. Latentna toplina nije skrivena, nego je upravo <u>potrošena</u> na vršenje radnje. No i radnja može biti dvojaka: jedan dio se potroši na svladavanje vanjskoga otpora („vanjska radnja"), a drugi na to, da se svladaju molekularne sile („nutarnja radnja") Vanjska radnja ovisi o vanjskim prilikama, pa je prema tomu onaj dio topline, koji se potroši na nju, različit i ovisan o načinu, kojim je tijelo prešlo iz početnoga u konačno stanje. Analogno i toplina razvijena nekim procesom može biti dvojakoga izvora.

Sad se Clausius obraća matematičkom proučavanju problema i proučava najprije (idealne) plinove, a onda zasićene pare. Kod plinova vrijedi jednadžba

4) Pogg. Ann., 79, p. 38 ; Clausius Abh. I, 20.

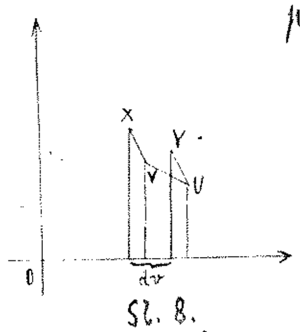
$pv = R(a+t)$, gdje je $\underline{a}$ recipročna vrijednost koeficijenta rastezanja, t.j. $a \doteq 273$, a R je konstanta. Pošto je kod promjene stanja samo vanjska radnja ovisna o putu, a nutarnja nije, to kod kružnoga procesa nutarnja radnja na koncu konca ne dolazi uopće u račun i zato je osobito sretna misao bilo, da je Carnot promatrao baš kružni proces. Sad se opisuje Carnotov kružni proces i Clapeyronova grafička predodžba i promatra onaj infinitezimalni Carnotov kružni proces, s kojim smo već kod Clapeyrona imali posla. Za radnju, koja se kod toga procesa dobiva, ima Clausius baš kao i Clapeyron (str. 56.) izraz:

$$\frac{R\,dt\,dv}{v} \qquad (1)$$

Za toplinu potrošenu za vrijeme procesa dobiva se dosta dugim izvodima 5) izraz

$$\left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right] dv\,dt \qquad (2)$$

Potrošena naime toplina bit će jednaka diferenciji između topline potrošene na putu XY (sl. 8.) i topline razvijene na putu UV, koje sada više nisu jednake međusobno, kao što je to bilo po staroj teoriji. Na puteve YU i VX ne treba se obazirati, jer to su adiabatični procesi.



Sl. 8.

Po zakonu ekvivalencije koecijent između radnje nastale kod nekoga kružnoga procesa i topline potrošene na tu radnju jest neka konstanta A (mi danas vrijednost A zovemo katkad „kaloričkim ekvivalentom radnje"; recipročna vrijednost od A jest „mehanički ekvivalent topline"). Ako dakle podijelimo (2) s (1), morat će po zakonu ekvivalencije ovaj koecijent biti jednak A. Ako to napišemo u obliku jednadžbe, skratimo i uredimo, dobit ćemo kao ana-

5) Ostavljamo Clausiusov način pisanja, u kojemu su tobožnji parcijalni difer. koecijenti markirani okruglom zagradom. (Upor. Abh. I, p. 29). Uostalom, da Q nije nikakva funkcija, to se vidi malo dalje.

litički izraz prvoga stavka, od kojega Clausius polazi:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right) = \frac{AR}{v} \quad (3)$$

Ova je jednadžba ekvivalentna s potpunom diferencijalnom jednadžbom 1. reda:

$$dQ = dU + AR\frac{a+t}{v}\,dv, \quad (4).$$

gdje je U funkcija od v i t (povoljna).[6] O tomu se možemo uvjeriti, ako (4) diferenciramo.

Jednadžbe (3) i (4) veoma su poučne. Iz (3) vidimo, da Q nije funkcija od v i t, jer onda bi po poznatom teoremu lijeva strana jednadžbe (3) morala biti jednaka nuli. Kad bi naime Q bila neka određena funkcija od v i t, onda bi minuend i suptrahend na lijevoj strani jedn. (3), koje bismo prema današnjemu načinu označivanja mogli onda pisati u obliku $\frac{\partial^2 Q}{\partial v \partial t}$ i $\frac{\partial^2 Q}{\partial t \partial v}$, morali biti međusobno jednaki, jer red derivovanja ne utječe na rezultat. Zato dQ u (4) nije potpuni diferencijal: toplinu dQ, koju tijelo primi možemo rastaviti na dva dijela: na jedan dio dU koji je neovisan o putu; to je „slobodna" tijelu privedena toplina i toplina potrebna za vršenje „nutarnje radnje", ako takove ima; i na drugi dio, koji je ovisan o putu, kojim tijelo prelazi iz jednoga stanja u drugo: taj se dio topline potroši na vršenje vanjske radnje. Zato je taj dio $AR\frac{a+t}{v}dv$ i moguće prikazati također u obliku $Apdv$, koji dobivamo, ako iz jednadžbe $pv = R(a+t)$ supstituiramo $p = \frac{R(a+t)}{v}$.

Sad se analogni račun izvodi za kružni proces (isp. Clapeyrona, str. 58.) sa zasićenim (vodenim i ostalim) parama. Izvršenu radnju izračunava Clausius na sličan način kao i Clapeyron, a zatim izračunavši potrošenu toplinu stavlja koeficijent potrošene

6) Pobliže o tom u bilješki dodanoj od Clausiusa u Abh. I, 32 i u Zusatz B, dodanom od Clausiusa u Abh. I, 85.

topline i dobivene radnje kao i kod plinova $= A$, i kao prije tako i sada dolazi do jedne osnovne relacije. Tu odmah dolazi i do jednoga svojstva pare, na koje je i Rankine u svojoj raspravi došao.

Vraćajući se na plinove Clausius sada uvodi jednu novu pretpostavku: iz vladanja plinova dade se zaključiti, da kod njih nema kohezije, kao kod tekućina i krutih tjelesa, pa ako se na pr. kod izotermičkoga rastezanja plina troši toplina, onda taj potrošak ne može ići na račun savladavanja unutarnjih sila u plinu, na račun „unutarnje radnje", nego se sva ta toplina potroši jedino na vršenje vanjske radnje. Drugim riječima: (idealni) plin apsorbira kod izotermičkoga rastezanja samo toliko topline, koliko se potroši na vanjsku radnju, što je plin kod toga rastezanja vrši, ili u formuli, budući da nam $p\,dv$ ili $R\frac{a+t}{v}\,dv$ predočuje vanjsku radnju, koja odgovara prirastu voluma dv: $[t = \text{konst.}]$

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv = AR\frac{a+t}{v}\, dv \quad (5)$$

Ali ako je tomu tako, onda mora biti $\left(\frac{dU}{dt}\right) = c$, kako se to razabira iz formule (4) za $t = \text{konst.}$ No to dalje znači da funkcija $\underline{U}$ ne sadržaje varijable $\underline{v}$ i jednadžba (4) sada glasi:

$$dQ = c\,dt + AR\frac{a+t}{v}\, dv, \quad (6).$$

gdje $\underline{c}$ može biti funkcija jedino temperature t. $\underline{c}$ nije ništa drugo, nego specifična toplina plina kod stalnoga obujma, pa bismo je mogli naznačiti i sa c_v; to se odmah vidi, ako u jedn. (6) stavimo $v = \text{konst.}$, dakle $dQ = c$. Vjerojatno je, da je ta veličina $c = c_v$ uopće konstantna.

Primjene su jednadžbe (6) brojne. Treba samo prema vrsti proučavanoga problema jednadžbi (6) dodati još koji posebni uvjet, pa se dobivaju različiti poučci o plinovima, koji su djelomice već od Carnota, resp. Clapeyrona nađeni.

Izračunajmo na pr. specifične topline plina kod stalnoga obujma c_v i kod stalnoga tlaka c_p. U prvomu je slučaju v = konst, $dv = 0$, tako da jednadžba (6) daje $\frac{dQ}{dt} = c = c_v$. Da nađemo c_p treba staviti p = konst, dakle $dv = \frac{R\,dt}{p}$ ili: $\frac{dv}{v} = \frac{dt}{a+t}$, a to nam u svezi sa (6) daje:

$$\frac{dQ}{dt} = c_p = c_v + AR$$

Prema tomu je diferencija $c_p - c_v$ konstantna i jednaka AR. Tu se misli, da od svakoga plina promatramo jedinicu težine. Kako je tada R obrnuto razmjerno sa specifičnom težinom plina, lako je što više vidjeti, da je diferencija specifičnih toplina $c_p - c_v$ računana ne, kao što smo dosada činili, na jedinicu težine, nego obzirom na jednake volume različitih plinova, konstantna ne samo za svaki pojedini plin, nego upravo jednaka za sve plinove.

Uzmemo li, da je c_v konstantno, o čemu smo već gore govorili, da je vjerojatno, onda mora i koeficijent $\frac{c_p}{c_v} = \kappa$ biti konstantan.

Postavi li se u jednadžbi (6) $dQ = 0$, onda se dolazi do Poissonove jednadžbe $pv^{\kappa} = p_0 v_0^{\kappa}$ = konst., koja vrijedi za adiabatičko rastezanje plinova.

Kod izotermičkih je pojava t = konst, $dt = 0$, a to bi nam dalo već od Carnota nađeni zakon, da kod izotermičkoga rastezanja nekoga plina apsorbirane množine topline rastu u aritmetičkoj progresiji, kad obujmi rastu u geometrijskoj progresiji. Tako izlaze ovim elegantnim načinom i drugi stavci.

Završivši s ovim primjenama Clausius sada prelazi na konsekvencije, koje u svezi s prvim njegovim stavkom slijede iz Carnotova osnovnog principa, prema kojemu je osim potroška topline, kako te prvi stavak traži, potreban za stvaranje mehaničke radnje u kaloričkom stroju još i istodobni prelaz topline s više na nižu temperaturu. Da se Carnotov osnovni princip u ovomu obliku može pridržati i pokraj zakona ekvivalencije, to je jasno Clausiusu, samo treba ispitati, da li je on i dovoljno vjerojatan.

Budući da toplina može prelaziti i bez vršenja radnje s više na nižu temperaturu, to kad se promatra odnošaj između radnje i topline treba uvijek pomišljati na onaj idealni slučaj, gdje se dobiva maksimum radnje padom topline iz rezervoara A u rezervoar B. Takav će se maksimum postići obratljivim procesom. Obrnemo li proces, trošit će se radnja, ali će toplina ići s niže na višu temperaturu. Onda se dokazuje, da je Carnotov obratljivi kružni proces doista najekonomičniji. Način dokazivanja je varijacija poznate Carnotove ideje (str. 18/19). Kad bi postojao koji proces, koji je još ekonomičniji od Carnotovoga, onda bismo kombinacijom toga procesa i inverznoga Carnotovoga mogli postići, da se izvjesna množina topline prenese s hladnoga tijela na vruće, a da pri tomu konačno ne dođe do nikakovih drugih promjena. Clausiusu se to čini apsurdnim: „... das widerspricht dem sonstigen Verhalten der Wärme indem sie überall das Bestreben zeigt vorkommende Temperaturdifferenzen auszugleichen und also aus den wärmeren Körpern in die kälteren überzugehen"[1]. Prema tomu je po mišljenju Clausiusovom bitni dio Carnotovoga principa „teoretski" opravdan i Clausius ga stavlja na čelo svojih daljnjih izvoda kao drugi temeljni stavak („als zweiten Grundsatz"). Kako vidimo, Clausius se ne poziva kao Carnot na nemogućnost

[1] Clausius, Abh. I, 50.

perpetuum mobile, nego na to, da toplina nikada ne prelazi s niže na višu temperaturu, a da pri tomu ne ostane i drugih promjena. Ali ova njegova tvrdnja ne slijedi a priori, niti se dade „teoretski" izvesti iz prvoga stavka, nego ona tek po tomu dobiva svoju vrijednost, što joj se konsekvencije slažu s iskustvom. Clausius svojom promjenom nije Carnotovu teoriju niti bolje, niti gore „teoretski" obrazložio, nego da je nadovezujući na Carnotovu misao stavio na čelo svojih razmatranja misao nemogućnosti perpetuum mobile (II vrsti). Drugi je stavak samostalna tvrdnja neovisna o prvom stavku.

Označujući prema Clapeyronu vrijednost onoga, što mi zovemo Carnotovom funkcijom7), sa $\frac{1}{C}$, Clausius ponavlja, da je maksimalni iznos radnje, koju je moguće dobiti, kad jedinica množine topline pređe s tijela A temperature t na tijelo B temperature $t-dt$, dana izrazom $dW = \frac{1}{C}dt$, gdje je C samo funkcija temperature t. Primijenimo ovo na idealne plinove i na onaj infinitezimalni kružni proces na str. 84.. Mi smo već imali, da je od ukupne množine topline $\left(\frac{dQ}{dv}\right)dv$ dio $\left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right]dv\,dt$ trasformiran u radnju. Preostatak je

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)dv - \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right]dv\,dt$$

ostao nepotrošen, dakle je prenesen s više temperature na nižu, t.j. iz tijela A u tijelo B. Ako neizmjerno malene veličine drugoga reda zanemarimo prema neizmjerno malenim veličinama prvoga reda, onda je taj dio jednak naprosto $\left(\frac{dQ}{dv}\right)dv$. Dobitak na radnji kod našega infinitezimalnoga procesa iznosi, kako znamo (str. 84.): $R\frac{dv}{v}dt$, a ako tu radnju preračunamo na jedinicu množine topline dobit ćemo relaciju

$$\frac{R\frac{dv\,dt}{v}}{\left(\frac{dQ}{dv}\right)dv} = \frac{1}{C}\,dt,$$

7) O tomu nazivu isp. str. 42. ove radnje.

iz koje slijedi: $\left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{R \cdot C}{v}$ (7)

Relacija (7) analitički nam izražava Carnotov princip u slučaju idealnih plinova. Analogno možemo i za zasićene pare izvesti jednu relaciju, koja nam analitički izražava Carnotov princip, i koja se osim u oznakama ne razlikuje od Clapeyronove. Lako je uostalom vidjeti, zašto je Clapeyron stojeći na stajalištu stare teorije kod izračunavanja veličine C dobio u bitnosti iste rezultate kao Clausius, koji polazi od novih ideja. To je zato, jer je Clapeyron proučavao infinitezimalni proces, a kako smo gore vidjeli kod takvoga se procesa onaj dio topline, koji se pretvara u radnju, može zanemariti kao neizmjerno malena veličina višega reda prema onomu dijelu, što prelazi nepotrošen s više temperature na nižu. Onda dakako mora i teorija po kojoj uopće nema takvoga potroška dati dobar rezultat.

Relaciju (7) za plinove i sličnu relaciju za pare možemo sada kao konsekvencije drugoga temeljnoga stavka isporediti s analognim jednadžbama za plinove i pare, koje nam je dao 1. temeljni stavak. Tako na pr. možemo uz pomoć jednadžbe (7) nešto pobliže odrediti funkciju U u jednadžbi (4), a da se pri tomu ne moramo pozivati na onu nuzgrednu pretpostavku, da kod plina nema „unutarnje radnje". Ali ako uzmemo u pomoć i tu nuzgrednu pretpostavku i upotrebimo jednadžbu (5), koju smo s pomoću te pretpostavke izveli, onda nam jednadžba (7) daje sredstvo, da rezultate prvoga i drugoga stavka međusobno isporedimo. Lijeve strane jednadžbi (5) [kad je skratimo s dv] i (7) jesu na ime međusobno jednake, pa moraju biti jednake i desne strane:

$$A \cdot R \frac{a+t}{v} = \frac{R \cdot C}{v}$$

što iz ove relacije slijedi:

$$C = A(a+t) \qquad (8)$$

Clausiusu se čini, da je ovaj izraz za C doista ispravan, jer prema tomu bi izrazu veličina C morala rasti s temperaturom, a to baš iskustvo potvrđuje. Zanimljivo je naime da su Clapeyron i Thomson izračunavajući veličinu C za različite temperature, prvi radeći s različitim tekućinama kod njihovih vrelišta, a drugi proučavajući samo vodene pare, ali kod različitih temperatura, doista opazili porast funkcije C s temperaturom i to baš u onomu omjeru, kako bi iz formule (8) [koja je izvedena iz svojstava plinova!] slijedilo. (Carnotovih računa Clausius ne spominje, jer nije čitao njegove radnje.) Takovo podudaranje ne može biti slučajno, veli Clausius, nego ga moramo smatrati potvrdom obih temeljnih stavaka i one uzgredne pretpostavke o plinovima.

Ako izraz $C = (a+t)A$ stavimo u relaciju, koja nam izriče Carnotov stavak za zasićene pare dobivamo interesantnu relaciju za pare, kojom se možemo poslužiti, da pronađemo svojstva para. Sad dolazi opet opširnije istraživanje para i isporedivanje dobivenih rezultata s opažanjima. Na koncu radnje pokušava Clausius da odredi veličinu A ili bolje $\frac{1}{A}$ (današnji mehanički ekvivalent topline). Kod toga može se upotrebiti ponajprije jednadžba $c_p = c_v + AR$. Taj je put u bitnosti onaj isti, kojim su krenuli Mayer i Holtzmann. Upotrebivši veoma netočni broj Delaroche-a i Bérarda za spec. toplinu zraka $c_p = 0,267$ (mjesto današnjega 0,2375), a za koeficijent $c_p/c_v = \kappa = 1,421$ prema Dulongu (danas: 1,41) izlazi Clausiusu $\frac{1}{A} = 370$, po prilici isto kao i Mayeru. Mi znamo da je po prilici isti broj dobio i

Carnot, koji se također kako znamo mnogo služio rezultatima Delarochea i Bérarda, a to nas upućuje na to, da je Carnotov način morao u bitnosti biti identičan s Mayerovim i ovim ovdje. No u svoj broj 370 Clausius radi netočnosti podataka nema mnogo povjerenja. Ali veličina A dolazi i u analitičkom izrazu drugoga stavka za pare. Taj račun daje Clausius $\frac{1}{A} = 437$, resp. $= 421$, a ako napokon uzmemo $C = A(a+t)$, pa upotrebimo za C brojeve, koje su dobili Clapeyron i Thomson dobivamo same brojeve, koji leže između 416 i 432. Na tri različita načina izlaze za mehanički ekvivalent dakle skoro isti brojevi, pa ako još uzmemo u obzir, da se ti teoretski dobiveni brojevi slažu i s brojevima Jouleovim, koji za mehanički ekvivalent dobiva raznovrsnim eksperimentima 460, 438 i napokon 425, onda se, zaključuje Clausius, ovaj napadni sklad usprkos nepouzdanosti podataka ne može drukčije razumjeti, nego ako pristanemo uz Carnotov stavak u onomu obliku, koji on poprima obzirom na prvi stavak.

Kako vidimo, najveća je zasluga ove prve Clausiusove radnje, da je već jednom uklonjena ona nejasnost i smetenost, koju nalazimo kod tadanjih autora; da je razbijena iluzija, da između prvoga i drugoga stavka postoji takova kontradikcija, da ili jedan ili drugi moraju pasti. Istina, Clausius se kod toga služi nekim poznatim idejama — tako na pr. ona uzgredna pretpostavka, da plin raztežući se ne vrši „nutarnje" radnje slijedi već iz glasovitoga i već jedamput spomenutoga pokusa Gay-Lussacovoga, koji je kasnije izveo i Joule; prema tomu pokusu plin, kad se ekspandira u vakuum (dakle kad ne vrši vanjske radnje) uopće se ne ohlađuje; nadalje

Clausius ne znajući za Jouleovu analognu ideju izraženu u Jouleovom pismu Thomsonu uzimlje kao i ovaj, da je $\frac{1}{C}$ obrnuto razmjerno s apsolutnom temperaturom $a+t$ (ili bolje on to izvodi iz uzgredne pretpostavke) — ali to Clausiusu nimalo ne potamnjuje slavu, jer zasluga je Clausiusova u tomu, da je naoko disparatne ideje zbližio i doveo u jedan sistem kao posljedicu nekih osnovnih tvrdnja. Kad se sjetimo, kako se dugo jedan fizičar kova Thomsonova s tim poteškoćama borio, dok ih nije svladao, onda se doista moramo pokloniti pred Clausiusovim djelom. O zaslugama Clausiusa još ćemo govoriti u isporedbi s Thomsonom.

VII.

Tim, što je Clausius učinio, učinjen je odlučan korak, ali još je mnogo toga ostalo, što je bilo potrebno, da se izgrade temelji drugoga glavnoga teorema termodinamike. U tu stvar zahvatio je sada Thomson. Odmah ćemo vidjeti, da je Thomson samostalno riješio problem, kojim se tako dugo bavio, samo ga je Clausius preteknao publikacijom svoje radnje. Ali zato je Thomson u svojoj radnji pošao drugim putem i došao dalje od Clausiusa. Prvo odlučno priznanje Jouleovih ideja nalazimo u jednomu pismu Thomsonovom Jouleu. To je pismo pisano u oktobru 1850, a Joule ga je dao odmah publicirati [8]) (Rankine je u svojoj već spomenutoj radnji došao do jednoga zaključka o svojstvima pare (do analognoga zaključka došao je i Clausius), a Thomsonu se čini, da se ove svojstva može dovesti u sklad s opaženom činjenicom, da u paru visoke napetosti, kad izlazi iz parnoga kotla možemo bez pogibli staviti ruku (jer pri tomu nema kondenzacije pare, pa se ne razvija ni toplina kondenzacije),

---

8) „On a remarkable property of steam....". Phil. Mag. 1850. (Štampano ponovno u Thomson, Math. and ph. p. I 170-173.)

samo tako, da uzmemo, da se trenjem stvara toplina, kako to Joule tvrdi. Za nas nije važna sama ta stvar, niti kasnija polemika Clausiusova u toj stvari [2]), nego je važno samo to, da Thomsona vidimo konačno uvjerena o ispravnosti Jouleovih ideja.

Tako je sve bilo pripravno, da Thomson nađe svoje rješenje i on ga je doskora publicirao u svojoj velikoj radnji: „On the dynamical theory of heat ....." (Mart 1851). [3]) U uvodu te radnje Thomson se poziva na Davya i njegovo mehaničko shvaćanje topline, onda na poznatu Mayerovu radnju u Wöhler-Liebigovim „Analima" [4]), zatim na brojna istraživanja Jouleova i konačno upozorava, da su znatno pridonijeli „dinamičkoj teoriji topline" Rankine i Clausius. (Već u pismu Thomsonovom Jouleu spomenuta je ~~Jouleova~~ Clausiusova radnja, samo ju Thomson onda još nije dospio pobliže pročitati.) Svrha je Thomsonove radnje trostruka (pa se za to i sama radnja raspada na tri dijela):

I Pokazati, kako treba modificirati Carnotov način razlaganja, da se dođe do sklada s mehaničkom teorijom topline.

II Pokazati, što znače u mehaničkoj teoriji topline Thomsonovi računi u njegovim prijašnjim radnjama i kako ih treba zapravo upotrebljavati.

III Izvesti neka općenita svojstva različitih tvari na temelju Carnotova načina rezoniranja, ali u skladu s mehaničkom teorijom topline.

U prvom dijelu upozorava Thomson, da se cijela teorija pokretne snage topline osniva na dva stavka:

a) na zakonu ekvivalencije (Joule) i

b) na stavku, da je reverzibilni kalorički stroj

---

2) Pogg. Ann. 82, (1851)
3) Thomson, Math. and. ph. p., vol. I, p. 174 i dalje
4) Isp. str. 62. ove radnje.

najekonomičniji obzirom na stvaranje radnje, da dakle takvim strojem dobivamo maksimalni iznos radnje, koji je uopće moguće dobiti od odredene množine topline i izmedu odredenih granica temperature. Taj stavak pripisuje Thomson „Carnotu i Clausiusu". Stavak je izrekao Carnot, ali Thomson spominje uz Carnota i Clausiusa očito pod dojmom velikoga djela Clausiusovog i hoteći istaći, da je Clausius Carnotov stavak pomirio sa zakonom ekvivalencije. Thomson sada izvodi svoj dokaz stavka i bazira taj dokaz na svoj osnovnoj tvrdnji:

„It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects" 5)

Kad ova tvrdnja ne bi bila istinita, morali bismo dopustiti, da je moguć stroj koji bi proizvodio mehaničku radnju u neograničenoj množini oduzimajući toplinu moru i uopće cijelom materijalnomu svijetu i tako ga ohladujući. Osnovna ideja Thomsonovoga dokaza, što sada slijedi, potječe baš kao i kod Clausiusa od Carnota: kad bi postojao koji ekonomičniji stroj, nego li je onaj reverzibilni, onda bismo kombinacijom ovoga stroja i onoga reverzibilnoga (pustivši ovaj potonji raditi naopako) mogli postići, da se stvara mehanička radnja, a da se pri tomu jedino oduzimlje toplina nekomu tijelu, koje je hladnije od okolice. No to bi se protivilo onoj osnovnoj tvrdnji i zato je nemoguć stroj, koji bi bio ekonomičniji od reverzibilnoga. Kako vidimo Carnotov, Clausiusov i Thomsonov način slični su: prvi apelira na nemogućnost perp. mobile, stojeći uz to još na staroj teoriji, da se ništa topline ne troši na stvaranje radnje; drugi i

5) Thomson, Math. and. ph. p. I., 179.

treći stoje na stanovištu mehaničke teorije i apeliraju jedan (Clausius) na nemogućnost toga da toplina pređe s niže na višu temperaturu bez drugih promjena, a drugi (Thomson) na gore citiranu temeljnu tvrdnju. Thomson sam primjećuje, da su njegov i Clausiusov aksiom ekvivalentni i da je način dokazivanja Carnotov.

Ali još prije, nego što je znao za Clausiusov dokaz, Thomson je bio tako uvjeren o istinitosti Carnotove tvrdnje, makar da se Carnotov način dokazivanja protivi mehaničkoj teoriji, da je već pred godinu dana Carnotov rezultat upotrebio u svezi s Jouleovim i tako je nastao II dio ove radnje. Kasnije je sam našao gore spomenuti dokaz Carnotove tvrdnje. Thomson to konstatira uz čednu primjedbu, da on tim ne želi zahtijevati prioritet, jer pravo prve publikacije korektnoga dokaza pripada Clausiusu, koji je dao dokaz u drugomu dijelu svoje radnje. Kako iz ovih riječi vidimo, Thomson je radio samostalno i neovisno o Clausiusu.

A sad da vidimo, kako on primjenjuje ona dva temeljna stavka, što ih je stavio na čelo svoje rasprave. S pravom zove S. P. Thompson[6] Thomsonove izvode u ovoj radnji „an example of exquisite codification of isolated points, and a masterly exposition, freed from unnecessary hypotheses, of the new developments of the theory!"

Dok je Clausius proučavao samo plinove i zasićene pare, Thomson radi posve općenito ovim elegantnim načinom: Pomislimo volum v neke tvari pod svagdje istim tlakom p i kod temperature t. Neka se ona rastegne za iznos dv i neka pri tomu poraste temperatura za dt. Pri tomu je izvedena radnja pdv, a množina topline, koju smo morali dovesti tijelu, da mu uz ekspanziju temperatura poraste za dt,

6) S. P. Thompson, I, 280.

možemo označiti s $M dv + N dt$. Ako (u slavu Joulea) označimo s J mehanički ekvivalent topline, onda toplina, što smo je doveli našemu tijelu u mehaničkoj mjeri vrijedi $J(M dv + N dt)$, tako da je tijelo prema vani izvelo ukupni učinak:

$$p dv - J(M dv + N dt) = (p - JM) dv - JN dt$$

Ukupni učinak, koji bi odgovarao konačnom prirastu obujma praćenom konačnom promjenom temperature dobili bismo integracijom ovoga izraza. Recimo sada, da se tijelo konačno vrati na isti obujam i istu temperaturu, od koje je pošlo, da izvede kružni proces. Onda totalni učinak prema vani mora biti jednak nuli, dakle

$$\int \{(p - JM) dv - JN dt\} = 0$$

Ali po zakonima za integraciju totalnih diferencijala ovakov integral uzduž zatvorene krivulje može biti jednak nuli samo onda, ako je izraz pod znakom integrala totalni diferencijal. Drugim riječima: između veličina $p - JM$ i $-JN$ postoji relacija (ostavljamo Thomsonovu oznaku d mjesto ∂):

$$\frac{d(p - JM)}{dt} \quad \frac{d(-JN)}{dv}$$

Taj se rezultat može pisati i u obliku:

$$\frac{dp}{dt} = J\left(\frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv}\right), \qquad (1)$$

koji možemo smatrati analitičkim izrazom prvoga stavka za kojugod tvar. Istu formulu dobio je Clausius u specijalnom slučaju idealnih plinova. Formula (3) na str. 85. i ova naša formula među sobno su naime identične, jer veličine M i N ni su ništa druge nego ono što Clausius označuje sa $\left(\frac{dQ}{dv}\right)$ i $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$; ako dakle pišemo $\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{dM}{dt}$ i $\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right) = \frac{dN}{dv}$, ako zatim A zamijenimo s njegovom vrijednošću $\frac{1}{J}$ i ako se sjetimo da kod plina imamo $pv = R(a+t)$, dakle $\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v}$, onda doista ona formula (3) prelazi u našu formulu (1).

Isto tako elegantno izvodi Thomson i analitički izraz za drugi stavak: u tu svrhu promatra on onaj infinitezimalni Carnotov kružni proces, koji je Clapeyron uveo (str. 55/56). Kako smo već kod Clapeyrona imali, dobitak na radnji kod toga procesa jednak je $\frac{R\,dv\,dt}{v}$ ili poradi $\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v}$ također $\frac{dp}{dt}\,dt\,dv$. Ovaj posljednji izraz vrijedi općenito, a ne samo za plinove. Množina topline prenesena s rezervoara više temperature u rezervoar niže temperature iznosi $M\,dv$, jer se izmjena topline između rezervoara i tijela obavlja izotermičkim procesom, t. j. uz uvjet $dt = 0$; a već smo kod Clausiusa vidjeli, da se smije uzeti, da cijela toplina $M\,dv$ pređe u rezervoar niže temperature, jer je onaj dio topline, koji se pretvori u radnju ovdje neizmjerno malena veličina višega reda. Prema tomu mora biti, ako s μ označimo Carnotovu funkciju:

$$\frac{\frac{dp}{dt}\,dt\,dv}{M\,dv} = \mu\,dt \quad \text{, ili:}$$

$$\frac{dp}{dt} = \mu M \qquad (2)$$

Formula (2) može se smatrati analitičkim izrazom drugoga stavka za ma koju tvar. Ona nam izriče vrlo zanimljivi teorem, da koeficijent $\frac{dp}{dt}/M$ mora biti isti za sve tvari kod iste temperature.

Budući da je, kako smo rekli, dio topline koji se kod infinitezimalnoga procesa pretvori u radnju tako malen, da ga je dozvoljeno ~~smatrati konstantnim~~ zanemariti, to su Carnotovi računi, kao i računi svih onih, koji su povodeći se kasnije za Carnotom radili držeći se stare teorije o neuništivosti topline, u koliko se odnose na procese s infinitezimalnim razlikama u temperaturi, ispravni. Tako su specijalno ispravni i oni računi Williamova brata Jamesa o sniženju ledišta tlakom, zatim dobar dio računa samoga

Williama, pa približne i sam Williamov račun funkcije u, u koliko se diferencija od jednoga stupnja smije smatrati dosta malenom. Prema tomu je Carnotov izraz za najveći iznos radnje, koju je moguće dobiti uz neizmjerno maleni pad temperature ispravan, makar da se prema tomu izrazu u tomu slučaju pretvori u mehaničku radnju tek infinitezimalni dio cijele upotrebljene topline; ostatak ostaje, veli Thomson, neupotrebiv ako i ne uništen: „the remainder being irrevocably lost to man, and therefore „wasted", although not annihilated" 7). Ovom važnom primjedbom Thomson je načinio važan korak naprijed prema Clausiusu. U ovoj rečenici nalazi se klica kasnije njegove misli o disipaciji energije, koja sačinjava bitnu i karakterističnu stranu drugoga glavnoga teorema. Za razliku od Thomsona Clausius u svojoj prvoj radnji još nije svijestan konsekvencija činjenice, da se mehanička radnja može potpuno pretvoriti u toplinu, dok se od totalne množine topline uz kraj zadane diferencije temperatura i u najidealnijem slučaju dade tek jedan određeni dio pretvoriti u mehaničku radnju; pa ni taj se dio ne pretvori potpuno u mehaničku radnju, ako proces nije reverzibilan. Evo Thomson je već ovdje proglednuo stvar i doskora će (1852) ovu misao pobliže izvesti u posebnoj radnji.

<u>Drugi dio.</u> Dok kod infinitezimalnih razlika temperature stari rezultati ostaju dobri i dalje, posve je druga stvar ako se radi o procesu između temperatura, koje se razlikuju za konačan iznos. Thomson je već prije stojeći na stanovištu stare teorije topline na temelju Regnaultovih eksperimentalnih podataka izračunao vrijednosti Carnotove funkcije F(t) A, ali ju je obzirom na engleske mjere,

7) Thomson, Math. and. ph. p., I., 189.

koje su upotrebljava, označio s μ. Vrijednosti μ za sve stupnjeve od 0° do 230° C dodane su njegovoj radnji iz 1849. u obliku tabele. Upotreba te tabele po staroj je teoriji vrlo jednostavna. Recimo, da se radi o tomu da se izračuna maksimalna množina radnje, koju je moguće dobiti padom jedinice množine topline između temperatura 100° i 50° C. Onda mi možemo pomisliti, da smo pustili jedinicu množine topline pasti najprije od 100° na 99°, zatim od 99° na 98°, ... itd, konačno od 51 na 50. U prvomu slučaju dobili bismo onda, kako nas ta tabela uči množine radnje (u engleskim jedinicama) 3,827, u drugom 3,845, ..., konačno bi zadnjim padom topline od 51° na 50° dobili 4,331 jedinice radnje [8]). Ukupnu množinu radnje između 100° i 50° dobili bismo sada, kad bi sve ove radnje naprosto zbrojili. Jasno je, da bi se interpoliralo, kad ne bi imali posla s cijelim stupnjevima. U sestrogo uzevši kao funkcija temperature neprekidno mijenja s temperaturom, pa bi zapravo gornju sumaciju od stupnja do stupnja trebalo zamijeniti integracijom, rastavivši proces na same infinitezimalne procese, tako da bi radnja od jedinice množine topline između temperatura t i t_1 bila predočena integralom

$$W = \int_{t_1}^{t} \mu\, dt \qquad (3)$$

Thomson je polazeći od te ideje dodao gore spomenutoj tabeli još i jednu drugu, u kojoj je zbrajajući gore opisanim načinom vrijednosti veličine μ izračunao mehaničku radnju, koju je moguće dobiti, kad jedinica topline padne s kojegod temperature između 0° i 230° C na temperaturu od 0° C. No ovaj račun, kao ni formula (3), u novoj se teoriji ne mogu zadržati.

---

8) Thomson, Math. and phy. p., I 139. Tabela I.

Ako se naime radi o procesu između temperatura t i t_1, koje se razlikuju za konačni iznos, onda ga možemo rastaviti u beskonačno mnogo infinitezimalnih procesa s razlikom temperature dt. Kod svakoga takovoga procesa pretvori se infinitezimalna množina topline u radnju, tako da se idući proces počinje uvijek s nešto manje topline nego prijašnji, pa ako smo proces počeli s jedinicom množine topline konačno u najhladniji rezervoar temperature t_1 ne dođe jedinica, nego tek jedan dio jedinice množine topline. Kako se kod definicije veličine μ supponira, da se radi uvijek s jedinicom topline, dakako da sada onaj Thomsonov stari račun ne može biti dobar i da će faktični iznos radnje uistinu biti manji, nego li bi po onom starom Thomsonovom računu slijedio. Druga dakle tabela Thomsonova nije ispravna i umjesto nje Thomson se sada služi ovim načinom računanja:

Recimo da toplina prelazi između temperatura, koje se razlikuju tek za infinitezimalni iznos dt. Onda će se, kako znamo, tek infinitezimalni dio topline dq transformirati u radnju, a ostatak q će prijeći u hladniji rezervoar. Po definiciji veličine μ mora onda nastati radnja $q \cdot \mu \cdot dt$, a ta radnja po zakonu ekvivalencije mora biti jednaka $J \cdot dq$. Prema tomu je, ako uredimo:

$$\frac{dq}{q} = \frac{1}{J} \mu dt$$

Prelazeći od infinitezimalnoga na konačni proces između temperatura t i t_1 moramo integrirati, pa dobivamo

$$\ln \frac{Q}{Q_1} = \frac{1}{J} \int_{t_1}^{t} \mu dt ,$$

ako je Q toplina, što ju je od sebe dao topliji izvor, a Q_1 toplina, što ju je primio hladniji izvor.

Dalje je, ako s e označimo bazu prirodnih logaritama:

$$Q_1 = Q \cdot e^{-\frac{1}{J}\int_{t_1}^{t} \mu dt}$$

Nestalo je dakle topline $Q - Q_1$, a ta se toplina pojavila kao radnja W. To nam daje relaciju

$$W = J(Q - Q_1),$$

ili:

$$W = JQ\left(1 - e^{-\frac{1}{J}\int_{t_1}^{t} \mu dt}\right) \qquad (4)$$

Budući da su nam vrijednosti u poznate iz Thomsonove tabele ili ih možemo po formuli (2) i inače izračunati, a J je također poznato, moguće je W uvijek izračunati. Tako je problem potpuno riješen i ujedno se vidi, kako se stariji Thomsonovi računi imaju upotrebljavati. Tu je Thomson opet došao dalje nego Clausius, jer Clausius nigdje ne izračunava množinu pokretne snage između konačnih razlika temperature. – Po staroj teoriji izlazi, da bi za tu istu pokretnu snagu preoelika vrijednost $W = Q\int_{t_1}^{t} \mu dt$. Kad bi razvili potenciju u zagradi formule (4) u Taylorov red, vidjeli bismo, što već otprije znamo, da obje radnje: i ona po staroj formuli i ona po novoj formuli postaju identične za infinitezimalne procese. Kako vidimo dio topline, što se može pretvoriti u radnju tim je veći, što je veća diferencija temperatura, pa je toplina u kaloričkom stroju tim bolje upotrebljena čim više diferiraju temperature obih rezervoara.

Sad se još dalje raspravlja o računskim podacima i o njihovoj primjeni. Na koncu upozorava Thomson na konsekvencije supozicije, da je $\mu = J\frac{\frac{1}{273}}{1+\frac{1}{273}t} = J\frac{1}{273+t}$, gdje smo s $\frac{1}{273}$ označili koeficijent rastezanja za plinove, koji Thomson označuje s E. (Ovu je relaciju sugerirao – potaknut izvjesnim nazorima – Thomsonu Joule u svojemu pismu iz 184 ; (isp. o tomu str. 77/78), a dobio ju je i Clausius.) Ako je ova supozicija ispravna, onda se integral $\int_{t_1}^{t}\mu dt$ može lako izračunati. Mi naime dobivamo

$$\int_{t_1}^{t} \mu\, dt = \int_{t_1}^{t} \frac{J}{273+t}\, dt = J \cdot \ln \frac{273+t}{273+t_1},$$

i poradi toga je po formuli (4):

$$W = J \cdot Q \left(1 - e^{-\ln \frac{273+t}{273+t_1}}\right) = J \cdot Q \left(1 - \frac{273+t_1}{273+t}\right)$$

$$W = JQ \frac{(273+t) - (273+t_1)}{273+t}$$

Ako uvedemo današnju oznaku apsolutne temperature $T = 273 + t$, i ako toplinu Q mjerimo ne na kalorije nego, kako je to običaj u modernim termodinamičkim djelima, odmah u mehaničkoj mjeri, tako da je $J = 1$, onda ova formula odmah prelazi u glasovitu i jednostavnu formulu:

$$\frac{W}{Q} = \frac{T - T_1}{T} \qquad (5)$$

Lako je izračunati i dio topline Q_1, koji se nije transformirao u radnju: $Q_1 = Q - W$, ili kad s pomoću (5) uvedemo:

$$\frac{Q_1}{Q} = \frac{T_1}{T} \qquad (6).$$

I ovu formulu, baš kao i onu predašnju, ima Thomson i ako s drugim oznakama. Tim je problem relacije između topline i radnje potpuno riješen; Thomson je opet preteknuo Clausiusa. Temperatura T mjerena je u skali „idealnih" plinova, ali ta se podudara s modernom termodinamskom skalom, koju će i opet Thomson varirajući svoju prvobitnu ideju apsolutne skale (str. 66.) doskora definirati (o tomu na str. 112).

<u>Treći dio</u> radnje sadržaje primjene teorije na proučavanje svojstava različitih supstancija. Thomson dakle izvodi opće jednadžbe za oba stavka, pa ih onda primjenjuje na specijalne slučajeve, dok Clausius promatra dva specijalna slučaja: zasićene pare i plinove.

S trećim dijelom završava Thomsonova radnja. Ali već u aprilu 1851. publicira Thomson jednu daljnju radnju, koja je radi tijesne sveze s prijašnjom u Thomsonovim: „Math. and ph. papers" označena kao 4. dio te radnje. Glavni je zadatak te radnje[9], da se ispita, u koliko je ispravna hipoteza, da kod rastezanja i stiskavanja plina nema, kako Clausius veli, „nutarnje" radnje, da se dakle prigje, riec kod izotermičkoga rastezanja plina potroši samo toliko topline, koliko je potrebno za svladavanje vanjskoga otpora kod rastezanja, dakle za vršenje „vanjske" radnje. Ta pretpostavka, „assumed by Clausius without any reason from experiment"[10] vodi, kako znamo, na ovaj izraz za μ:

$$\mu = J \cdot \frac{E}{1+Et},$$

gdje je $E \doteq \frac{1}{273}$ koeficijent rastezanja. (isp. str. 91.). A Joule je još 1848. došao polazeći od analogne pretpostavke na sličnu misao, samo što je Joule imao za tu pretpostavku bar približnu potvrdu u svojim vlastitim eksperimentima. Pretpostavka postalom nije nova, jer ona služi kao baza i kod poznatoga Mayerovoga izračunavanja mehaničkoga ekvivalenta topline (1842). Thomson je zato i zove „Mayer's hypothesis". Mi ćemo se ovdje na ovu stvar ukratko osvrnuti, jer ovaj Thomsonov vanredni oprez prema uvodjenju novih hipoteza — oprez koji je Thomsona u društvu s Jouleom doveo do eksperimentalnoga otkrića glasovitoga „cooling-effect"-a — najbolje nam pokazuje zasluge i vrijednost Thomsona kao fizičara, a u drugu ruku ova je stvar važna i za razumijevanje Thomsonovog postupka kod nove definicije apsolutne temperature, koja će doskora (1854) zamijeniti onu iz 1848.

Jouleova gore spomenuta eksperimentalna istraživanja, publicirana 1845, o ispravnosti „Mayerove hipoteze izvadjana su samo kod običnih temperatura (50 – 60° F), a osnivaju se na dvije metode.

9) L. c., I, p. 210–222. — 10) L. c. I, 213.

Po prvoj se metodi kuša naprosto odrediti množina topline, što se razvije kod stiskavanja nekoga plina na račun izvjesne množine radnje potrošene za stiskavanje i ta toplina isporeduje se s kaloričkim ekvivalentom potrošene radnje, kako on slijedi iz poznatih Jouleovih pokusa o ekvivalenciji izmedju radnje i topline.

Druga se metoda čini Thomsonu vrijednom osobite pažnje. Ta se metoda sastoji u onomu klasičnom pokusu, da se plin iz jednoga rezervoara, u kojemu se nalazi komprimiran pusti kroz uski otvor u drugi jednako veliki rezervoar, u kojemu je prije načinjen vakuum. Ne obaziremo li se na pojedinosti, možemo sada reći, da plin rasteżući se u vakuum sve u svemu ne mora vršiti vanjske radnje, pa zato na koncu konca ne smije biti, ako Mayerova hipoteza vrijedi, nikakvoga gubitka ni dobitka na toplini. Ako se oba rezervoara nalaze u jednomu kalorimetru, kako je to doista i bilo u prvoj seriji Jouleovih pokusa, voda kalorimetra na koncu pokusa ne smije biti ni toplija ni hladnija, kad je izmiješamo, nego li na početku. U drugoj seriji pokusa Joule je svaki rezervoar stavio u posebni kalorimetar i dobio ovaj rezultat: koliko se prvi rezervoar ohladio, toliko se drugi ugrijao. Lako je uvidjeti da se takov učinak mora i očekivati, ako je Mayerova hipoteza ispravna. (Već smo spomenuli, da je ovakov pokus izveden, te 1806 čitan, a 1807. štampan već od Gay-Lussaca, samo ga on nije znao tumačiti kao mi danas.[11]).) Lako je vidjeti, da Jouleovi pokusi ne mogu biti precizni. Pita se sada, da li postoji koji točniji način, kojim bi se dala kontrolirati Mayerova hipoteza. Najjednostavnije bi bilo kontrolirati je, kad bi čovjek točno

---

11) Isp. o Gay-Lussacovoj radnji str. 12., 13).

poznavao vrijednosti funkcije μ za različite temperature. Tada bi se mogli jednostavnom supstitucijom uvjeriti, da li je formula $\mu = \frac{J}{273+t}$ doista točno verificirana ili nije. No to je neizvedivo, jer vri- jednosti μ, koje je Thomson svojedobno izračunao od 0° do 230°, nisu radi nepouzdanosti jednoga dijela eksperimentalnih podataka dovoljno točno poznate za ovu svrhu. Thomson sada veli, da su ga Jouleovi pokusi doveli na ideju, kako bi se mogla veoma točno ispitati ispravnost Mayerove hipoteze. Evo kako to Thomson zamišlja: Pomislimo, da smo je- dan i drugi rezervoar u Jouleovom pokusu zamijenili dugim spiralnim cijevima, pa da tiskamo plin iz prve cijevi, u kojoj se on nalazi pod tlakom p, kroz uski otvor u drugu cijev, u kojoj vlada niži tlak p'. Thomson sad izračunava, kolika će se množina topline razviti u ovomu aparatu uz pretpostavku, da kroz prvu cijev pro- đe volum u plina (u drugoj se cijevi ta ista količina proširi na volum u', jer je tlak $p'<p$; ako dakle suponiramo Boyleov zakon mora biti $pu = p'u'$.) Rezultat je, da se svega zajedno mora razviti toplina:

$$H = \left[\frac{1}{J} - \frac{E}{\mu(1+Et)}\right] \cdot pu \cdot \ln \frac{u'}{u} \qquad (7)$$

U toj formuli[14] zadržane su obične oznake. Ako je Mayerova hipoteza istinita, onda obzirom na vrijednost μ u tomu slučaju (str. 104.) mora biti izraz u uglatoj zagradi nadesno u jednadžbi (7) jednak nuli, dakle $H = 0$. Makar da će dakle u neposrednoj blizini onoga otvora, kroz koji plin tiskamo, biti razlika u temperaturi, ipak već dosta blizu uskoga otvora, gdje se plin već giblje jednolike, po Mayerovoj hipotezi ne bi smjelo biti s jedne i s druge strane otvora razlike u

14) Ona slijedi iz jedn. (5) i (6) u Thomson, Math. and ph. p. I 219; isporedi također str. 232.

temperaturi. Ako dakle takovih razlika ne bude, Mayerova je hipoteza ispravna, ako ih otkrijemo, ona je neispravna.

Na isti problem vraća se Thomson u petomu dijelu svoje radnje dodanom u decembru 1851. i dobiva istu formulu.[15]

Kad bismo μ izračunali kao nepoznanicu iz jednadžbe (7), onda bismo ga dobili izraženoga samim veličinama, koje možemo točno mjeriti, ako pustimo, da pokus traje dugo vremena. Bila dakle Mayerova hipoteza ispravna ili ne, rezultat svakoga Thomsonovoga pokusa s kojimgod plinom donijet će nam na temelju formule (7) jednu vrijednost veličine μ. (U formuli (7) supponira se, da se plin pokorava „plinskim zakonima" Boyle-Mariotteovu i Gay-Lussacovu; ne može se i općenitije postupati). Tako nam ova metoda može služiti i za mjerenje veličine μ kod različitih temperatura.

Ovim je radom Thomson položio temelje velikom i važnom eksperimentalnom istraživanju, koje je on u zajednici s Jouleom proveo u idućim godinama. Istraživanja su publicirana u nizu rasprava „On the thermal effects of fluids in motion"[16] (uvod: 1852; I. dio: 1853; II. dio: u junu 1854; ostala dva kasnije). Već prvi pokusi dokazali su, da Mayerova hipoteza ne može biti ispravna nego samo približno, jer je opaženo sniženje temperature („cooling effect") plina nakon prolaza kroz uski otvor. Istina, u praksi su se same od sebe Thomsonovom aparatu, kako je prvobitno zamišljen, nadavale mnoge modifikacije. Thomson je u društvu s izvrsnim eksperimentatorom Jouleom doskora onaj uski otvor, kroz koji je plin puštan, zamijenio komadom kože, a kasnije je cijev naprosto začepio pamukom. Koža ili pamuk dosta

---

15) L. c., p. 232, formula (19). — 16) Thomson, Math. and ph. p. I., 333.

su porozni, da kroz svoje pore mogu propuštati dovoljno jaku struju plina, a imaju uz to prednost, da kroz njih struji plin mnogo mirnije. Zato je nestalo mnogih izvora pogrešaka kod mjerenja. Mjesto kroz one duge spirale plin sad može mirno i polako strujati kroz cijev od šimširova drveta (boxwood), itd. Ako je teorija i praksa eksperimenta sve više napredovala — a predaleko bi nas odvelo i ne spada na našu temu, da se njom pobliže bavimo — onda je to bilo samo izgrađivanje osnovne misli Thomsonove, koje je sigurno napredovalo u vještim rukama Thomsona i Joulea. O teoretskoj vrijednosti ovih istraživanja govorit ćemo malo kasnije. Poznato je, da se cooling effect u većoj ili manjoj mjeri opaža kod svih plinova (kod vodika obične temperature imamo neznatan „heating-effect"), tako da drugim riječima ni za jedan poznati plin ne vrijedi točno Mayerova hipoteza; pa baš je taj efekt u novije vrijeme upotrebljen korisno kod likvefakcije zraka i ostalih plinova.

Prije nego predjemo na apsolutnu temperaturu, koju je Thomson pod dojmom ovih rezultata 1854. definirao, vratimo se još na 1852. U toj je godini izašla mala ali interesantna Thomsonova radnja: „On an universal tendency in nature to the dissipation of mechanical energy" 17). U njoj je pobliže razvijena misao, koja se u Thomsonu začela već 1851 (isp. str. 99).

Već je 1851. Thomson uvidio, da se po Carnotovom principu i kod najidealnijega procesa između određenih granica temperature može tek jedan određeni dio topline pretvoriti u radnju. Prema tome sam I stavak ne dostaje za karakterizaciju pojava, kako ih opažamo u prirodi. Carnotov princip osvjetljuje prirodne pojave s jednoga novoga

17) Thomson, Math. and. ph. p. I, p. 511-514.

gledišta. Thomson u ovoj novoj radnji upozorava na konsekvencije te činjenice. Ako se od neke množine topline kraj zadanih granica temperature samo određeni jedan dio, koji je Thomson već u radnji iz 1851. točno odredio, može pretvoriti u mehaničku energiju, onda je ostatak te topline prešao u takovo stanje, da je nepretvoriv u mehaničku radnju za čovjeka. Ako se pretvorba topline u radnju događa reverzibilnim procesom, onda je još moguće s pomoću iste takovoga procesa u obrnutom smjeru potrošivši onolike radnje, koliko je prije dobiveno, stvari dovesti potpuno u prijašnje stanje. No ako se radi o ireverzibilnom procesu, onda se ne može ni misliti više na povratak u prijašnje stanje, a da pri tomu ne ostane nikakovih drugih promjena. Svaki takov ireverzibilni proces, bilo to vođenje topline, bilo trenje, bila to apsorpcija [18a] i.t.d., znači gubitak mehaničke energije, znači rasipanje, disipaciju te energije bez ikakove mogućnosti, da se stvar kasnije popravi. Ne radi se tu o *uništenju* energije: „As it is most certain that creative Power alone can either call into existence or annihilate mechanical energy, the „*waste*" referred to cannot be *annihilation*, but must be some transformation of energy". 18)

Sad se promatraju dva specijalna slučaja i konačno se izvode ovi općeniti zaključci:

„1.) There is at present in the material world a universal tendency to the dissipation of energy".

„2.) Any *restoration* of mechanical energy, without more than an equivalent of dissipation, is impossible...."

„3.) Within a finite period of time past, the earth must have been, and within a finite period of time

---

18) L. c., p. 511. 18a) sc. zraka topline ili svjetlosti

te come the earth must again be unfit for habitation of man as at present constituted, ..." osim, dodaje Thomson, ako se ne dogodi nešto, što se protivi sadanjim prirodnim zakonima.

Preostaje nam da prikažemo još jedno Thomsonovo veliko djelo u ovomu razmaku 1851–1854, što je pretekao od prve (iz 1850.) do druge s općega termodinamičkoga stajališta važne Clausiusove radnje (izašle u decembru 1854.) 19). Mislimo na Thomsonovu novu definiciju apsolutne skale.

Opis nove definicije nalazi se u uvodu VI. dijela poznate nam radnje „On the dynamical theory of heat". Taj je opsežni dio publiciran u maju 1854. On doduše radi o termoelektričnim pojavima, ali se u uvodu rekapituliraju općenite zasade termodinamike, pa se tako dolazi i na apsolutnu temperaturu. Također i u drugomu dijelu na str. 107 spomenute Joule-Kelvinove radnje: „On the thermal effects of fluids in motion" (§§. 4. i 5.), koji je izašao u junu 1854. izložen je princip nove termodinamičke skale, koja je danas općenito prihvaćena u nauci kao teoretski najsavršenija. Osnovna misao nove skale je ova:

Već u radnji iz godine 1848. upozorava Thomson na to, da je jedina termometrička skala, koja se ne osniva na svojstvima neke specijalne supstancije ona, na koju nas navodi Carnotova teorija. Po toj teoriji vrijednost funkcije μ mora biti ista kod iste temperature, služili se mi kod određivanja funkcije μ kojom mu drago tvari. Zato nam vrijednosti funkcije μ, ako ih točno poznamo, mogu služiti

19) Clausius se i u godinama 1851–1853. javljao: imamo od njega dvije kratke radnje [o svojstvima pare (djelomično polemika s Thomsonom)]; uz to je on baš kao i Thomson u isto vrijeme radio na proučavanju električkih pojava, što je važno s gledišta primjena termodinamike, ali ne spada na našu glavnu temu.

kao podloga za definiciju jedne „apsolutne" skale temperature. 1848. se Thomsonu činilo najjednostavnije, jim definirati temperaturu tako, da vrijednost funkcije μ bude ista za sve temperature. Međutim kasnije je postajalo sve jasnije, da funkcija μ opa, da, kad temperatura t mjerena živinim termometrom ili plinskim termometrom Regnaultovim raste, i to da približno vrijedi zakon, na koji je već Joule 1848. došao, da je funkcija μ obrnuto razmjerna s $a+t$, ako je $a \doteq 273$ recipročna vrijednost koefi, cijenta rastezanja E za plinove, tako da bi bilo $\mu = \frac{J}{a+t}$. Iz toga dakako ne slijedi, da mi ne bi smjeli pristati uz onu proobitnu definiciju apso, lutne temperature iz 1848., jer mi smo kod definicije slobodni; ali već ovo posve različito vladanje ve, ličine μ prema apsolutnoj i prema plinskoj skali pokazuje nam, da se podaci ovih dviju skala mo, raju bitno razlikovati. Dok se skale živinih i različitih plinskih termometara, kakogod između njih vladale male diferencije, bar u glavnom u slažu, u apsolutnoj bi skali za iste temperature izlazili skroz drugi brojevi, nego u plinskoj. Mi smo već vidjeli, da je supozicija $\mu = \frac{J}{a+t}$ dovela Thomsona do vanredno važnih, a k tomu i jedno, stavnih relacija (5) i (6) [str. 103.], gdje smo radi kratkoće pisali $a+t = T$ i $a+t_1 = T_1$ (Thomson veličine T i T_1 zgodno naziva „the temperature(s) by the air thermometer from its zero of expansion"[20]) U relacijama (5) i (6) Q i Q_1 znače množine topline primlje, ne, resp. okolici predane od tijela, koje je vršilo reverzibilni proces. Nažalost je u plinskoj ter, mometričkoj skali ovaj jednostavni oblik tako važnih relacija kao što su (5) i (6) tek približan. Jer zapravo govoreći ni temperature različitih

---

20) Math. and. ph. p. I 233.

plinskih, a da i ne govorimo o živinim termometrima, ne podudaraju se nikada potpuno međusobno; pa kad prema tomu same veličine T i T_1 u formulama (5) i (6) nisu uopće točno određene, kako se može onda uopće govoriti o točnosti formula u kojima takove veličine dolaze. Pa i ako definiramo plinsku termometričku skalu upotrebivši jedan posve određeni plin kod posve određenih prilika tlaka itd., onda će doduše temperature T i T_1 biti točno definirani brojevi, ali formule (5) i (6) opet ne će točno vrijediti. A ne će vrijediti zato, jer su formule (5) i (6) osnovane na relaciji $\mu = \frac{J}{a+t}$, koja kao konsekvencija Mayerove hipoteze ni za jedan plin točno ne vrijedi. O tomu je Thomson nakon onih glasovitih istraživanja o prolazu plina kroz začepljene cijevi i otkrića cooling-effecta, koje smo gore opisali, bio 1854. na čisto.

Iz ove neprilike ima samo jedan izlaz: ako želimo, da nam vrijede formule (5) i (6), onda moramo definirati temperaturnu skalu tako, da one točno vrijede. Formula (6): $\frac{Q}{Q_1} = \frac{T}{T_1}$ direktno nam daje tu definiciju: ako želimo, da ova formula vrijedi onda brojevi T i T_1, koji izrazuju temperaturu vrućega i hladnoga rezervoara moraju biti takovi, da se toplina Q primljena od vrućega rezervoara i toplina Q_1 predana hladnomu rezervoaru odnose kao T naprama T_1:

$$Q : Q_1 = T : T_1 \qquad (8)$$

Ako dakle prihvatimo tu definiciju apsolutne temperature, pa ovako definiranu temperaturu nazovemo „apsolutnom" temperaturom (a skala je doista apsolutna, jer ekonomija Carnotova procesa ne ovisi o tvari, s kojom izvodimo proces), onda nova skala temperature ima ponajprije tu prednost, da nam najvažnije rezultate drugoga teorema izriče u jednostavnoj formi ("the use of which in expressing the general laws of the dynamical theory of heat ..... lends to a very concise mode of stating the principles ..." 21).)

Daljnja je prednost nove skale, da se ona za razliku od prijašnje apsolutne skale dade posve priljubiti uz običnu plinsku skalu. O veličini stupnjeva nove skale nije naime još bilo govora. Mi bismo mogli kojugod temperaturu, na pr. temperaturu, kod koje se led tali, označiti u novoj skali kojimgod brojem, pa bi tim nova skala bila potpuno fiksirana. No mjesto toga možemo i drukčije postupati, naime tako, da razmak između dvije određene temperature, n. pr. između ledišta i vrelišta vode kod normalnoga tlaka označimo po definiciji s određenim brojem stupnjeva; i tim je apsolutna skala potpuno fiksirana. Ako na pr. taj razmak označimo sa 100 i apsolutne temperature ledišta i vrelišta vode obilježimo s T_l i T_v, tako da je po definiciji $T_v - T_l = 100$, onda su s pomoću te relacije i s pomoću relacije (8) napisane za taj slučaj [2 jednadžbe s 2 nepoznanice!] već određene apsolutne temperature ledišta i vrelišta vode. Da, kako da se kod toga suponira, da smo točno odredili ekonomiju Carnotova procesa izvedenoga između vrelišta i ledišta vode, ali to je eksperimentalni problem, koji izlazi na poznavanje veličine u. Teorija cooling-effecta daje nam, kako smo već rekli, relativno točan način, da vrijednosti te veličine odredimo. Rezultat je $T_l = 273,1$; $T_v = 373,1$. (Thomson je 1854 imao još brojeve 273,7 i 373,7, ali teoretski to ne mijenja ništa na stvari). Sada je lako odrediti i svaku drugu temperaturu T u

21) L. c., I., 234.

noj skali. Treba samo u misli izvesti Carnotov proces između te temperature i na pr. temperature $T_0 = 273,1$. Onda nam relacija $\frac{T}{273,1} = \frac{Q}{Q_1}$ daje mogućnost da odredimo T.

Nova definicija apsol. temperature potpuno je ekvivalentna s definicijom po kojoj bi temperatura T bila određena jednadžbom $\mu = \frac{J}{T}$. (9)

To se direktno vidi, ako pomislimo Carnotov kružni proces izveden između temperatura $T + dT$ i T. Onda će od ukupne množine topline Q prijeći u hladniji rezervoar toplina Q_1, a (infinitezimalna) množina topline $Q - Q_1$ pretvorit će se u (infinitezimalnu) radnju W. Po definiciji funkcije μ mora onda biti:

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{J(Q - Q_1)}{Q_1} = \mu \, dT \quad (10)$$

ali po definiciji apsolutne temperature imamo:

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{T + dT}{T},$$

dakle: $\frac{Q - Q_1}{Q_1} = \frac{(T + dT) - T}{T} = \frac{dT}{T}$. Ako to supstituiramo u (10) i skratimo s dT dobivamo $\frac{J}{T} = \mu$, a to je baš relacija (9). (Uzmemo li još, kao što se u današnjim djelima čini, da je toplina računana ne u kalorijama, nego u mehaničkoj mjeri, onda je $J = 1$, pa naša definicija apsolutne temperature izlazi na ovo: $\mu = \frac{1}{T}$).

Vidimo se onda, ako t znači temperaturu živinog ili plinskog termometra u Celzijevoj skali, da onda relacija $\mu = \frac{J}{a + t}$ ne vrijedi doduše nikada točno, ali da vrijedi kod ne odviše ekstremnih temperatura uvijek približno, ako i ne u jednako približnoj mjeri za sve plinove. To je eksperimentalni fakat. Ako mi usporedimo ovu približnu relaciju s onom po definiciji točnom $\mu = \frac{J}{T}$, onda vidimo da mora vrijediti približno jednadžba:

$$T = a + t.$$

Drugim riječima: Temperature $a + t$ mjerene običnom skalom rastu približno jednako kao i apsolutne temperature.

Ako dakle od temperatura mjerenih običnim termometrima hoćemo prijeći na Kelvinovu savršenu skalu, onda će tim temperaturama trebati dodati ili oduzeti u običnim prilikama tek malenu korekciju. Nova se dakle skala doista po mogućnosti priljubila starima u praksi uobičajenima skalama plinskih termometara. Tako na pr. između ledišta i vrelišta (273,1 i 373,1 aps.) razlika između apsolutne i koje god od onih drugih skala ne prekoračuje ni 1/10 stupnja. Thomson donosi[22] i jednu tabelu u kojoj se apsolutna skala usporeduje s plinskom od 0° do 300°C. (Zakako da će razlike biti veće kod ekstremnih, na pr. vanredno niskih temperatura).

Obično se navodi, da je Thomson svoju novu definiciju apsolutne skale publicirao 1854. No misao je apsolutne (nove) skale kod Thomsona već jasno izražena 1852. u već prije spomenutoj radnji o „disipaciji energije". Već tamo je Thomson svijestan koristi, koju bismo imali od nove skale. On tamo veli: „If the system of thermometry adopted be such that $\mu = J/(t+x)$, that is if we agree to call $J/(\mu-\alpha)$ <u>temperature</u> of a body..."[23] [α je naš $a \doteq 273$], i u bilješki pod crtom upozorava na svezu ovoga s Mayerovom hipotezom. Thomson govori o tomu u jednoj bilješki iz 1879[24] i aludirajući na spomenutu radnju iz 1852. kaže: „Here the true foundation of the absolute thermodynamic scale now universally adopted was, I believe, for the first time given", ali, dodaje kasnije, istom nakon pokusa o cooling-effectu, koji su pokazali, da se po njemu predložena termodinamička skala „slaže upravo toliko sa skalom plinskoga termometra, koliko se međusobno podudaraju različiti plinski termometri",

22) L. c. I, p. 395. — 23) L. c. I. p. 513. — 24) Thomson, Math. and. ph. p., V., p. 5.

ostao je on definitivno kod te skale.

Već samo ovo djelo Thomsonovo, gdje je u ovako delikatnom i fundamentalnom problemu našao ovako svijetlo rješenje, bilo bi dovoljno, da mu osigura jedno od prvih mjesta među osnivačima termodinamike. Ali u istom uvodu u VI. dio radnje (maj 1854) Thomson je izveo i jednu jednadžbu, do koje je kasnije došao i Clausius, jednadžbu koju Thomson sam zove „a corollary from the second general law of the dynamical theory...., equivalent to the law itself in generality" 25).

Ako relaciju $\frac{Q}{Q_1} = \frac{T}{T_1}$ pišemo u obliku $\frac{Q}{T} - \frac{Q_1}{T_1} = 0$, i ako se dogovorimo da toplinu primljenu od tijela označimo pozitivnim predznakom, a toplinu, što je tijelo preda okolici obilježimo negativnim predznakom, dakle ako pišemo mjesto Q_1: $-Q_1$, onda možemo ovu relaciju pisati ovako:

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

Ovu jednadžbu posveopćuje Thomson na kojigod reverzibilni kružni proces. Pomislimo takov proces, kod kojega tijelo primi ili od sebe dade kod određenih temperatura $T, T_1, T_2, \dots, T_n$. Primljene ili okolici predane topline kod spomenutih temperatura neka budu $Q, Q_1, Q_2, \dots, Q_n$. Onda mi možemo promatrati kombinaciju od ovoga procesa i niza reverzibilnih kružnih procesa Carnotovih, od kojih prvi radi između temperatura T i T_1, drugi između temperatura T_1 i T_2, treći između temperatura T_2 i T_3 i t. d. Promatranjem ovakove kombinacije može se relativno dosta jednostavno doći do zaključka, da između toplina $Q, Q_1 \dots Q_n$ i temperatura $T, T_1, \dots T_n$ mora vladati u promatranom slučaju relacija:

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q_1}{T_1} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} = 0,$$

25) L. c., vol. I, p. 236.

koju bismo mogli pisati i krače u obliku $\Sigma \frac{Q}{T} = 0$. (Ne treba ni isticati, da bi mjesto znaka Σ morali staviti znak $\int$, kad bi se izmjene topline događale kod temperature, koja se neprekidno mijenja).

Kašto nam ova jednadžba izriče drugi stavak, tako nam, ako s W označimo ukupnu radnju, jednadžba $W + J\Sigma Q = 0$ matematički izriče prvi stavak za naš općeniti reverzibilni kružni proces.

Ovim citacijama završit ćemo prikaz najvažnijih rezultata Thomsonova golemoga rada, koji-koliko je ovdje prikazan — sav pada u vrijeme prije druge s općenitiga gledišta važne Clausiusove radnje, koja je izašla istom pod konac 1854.

VIII.

Preostaje nam se da se još pozabavimo s Clausiusovim kasnijim radom. Rekli smo, da je poslije prve njegove radnje iz 1850. znamenita radnja iz 1854. (izašla je u decembru); ta njegova radnja nosi naslov: „Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie" 1).

Clausius tom radnjom želi svojim razmatranjima o Carnotovom stavku iz 1850. dati takav oblik, „da se prava narav stavka i njegova sveza s prvim stavkom jasnije izrazi". Ponajprije će rekapitulirati, jer je to nužno radi pregleda, najglavnije o prvom stavku. Čini to i zato, jer mu se način razlaganja, koji u svoj radnji donosi, čini „istodobno općenitiji i kraći". Sad dolazi prvi stavak i to pod imenom „Satz von der Äquivalenz der Arbeit" s poznatim nam već razlaganjima u doista nešto jednostavnijoj formi, a onda se prelazi na drugi stavak, koji Clausius ovdje zove: „Satz von der

1) Pogg. Ann., 91., 481., također Clausius, Abh. I 127.

Äquivalenz der Verwandlungen". Carnotov stavak u popravljenomu obliku, kako ga je izrekao Clausius 1850. kaže, da kadgod se toplina pretvara u radnju, mora istodobno i neka određena množina topline prijeći s toplijega tijela na hladnije. Dokaz se ovoga stavka osniva na temeljnoj tvrdnji, koja je u bitnosti Clausiusu služila kao temelj kod razlaganja već 1850.: „Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Änderung eintritt".[2] (ili također kraće: „Ein Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper kann nie ohne Compensation („von selbst") stattfinden"[3].)

Oslanjajući se na ovu tvrdnju izriče Clausius sada drugi stavak na jedan drugi način, koji se temelji na ovoj misli: Kad se Carnotov proces izvede u direktnom smislu, onda nestane jednoga dijela Q' topline oduzete vrućem rezervoaru temperature t i mjesto njega nastane radnja. Ostatak topline Q_1 pojavi se u hladnomu rezervoaru temperature t_1. Cijelu stvar možemo shvatiti tako, da uzmemo, da su se s toplinom $Q = Q' + Q_1$ uzetom vrućem rezervoaru dogodile dvije „pretvorbe" (Verwandlungen): Prvi dio te topline Q' uzet rezervoaru kod temperature t pretvorio se u radnju; drugi dio Q_1 uzet kod temperature t povraćen je kod temperature t_1, tako da možemo reći, da se toplina Q_1 više temperature t „pretvorila" u toplinu Q_1 niže temperature t_1. Ova prva pretvorba (pretvorba topline u radnju) nije moguća bez ove druge (bez pretvorbe topline više temperature u toplinu niže temperature) jako se ona prva dogodi, odmah se

2) Clausius, Abh. I, 134.

3) Clausius, Abh. I, 134/5; bilj. 1) dodana 186[illegible].

dogodi i ova druga kao „kompenzacija".

Analogno je i s obrnutim Carnotovim procesom: kod njega se toplina Q_1 temperature t_1 pretvori u istu množinu topline Q_1 ali kod više temperature $\underline{t}$, a istodobno se na račun odredene množine radnje pojavi u vrućem rezervoaru temperature $\underline{t}$ toplina Q', tako da vrući rezervoar primi svega zajedno toplinu $Q = Q' + Q_1$. Kašto se kod direktnoga Carnotova procesa toplina nije mogla pretvoriti u radnju bez istodobnoga prelaza topline s više na nižu temperaturu, tako i ovdje kod obrnutoga Carnotovoga procesa toplina ne može prijeći s niže temperature na višu, a da se istodobno radnja ne pretvori u toplinu.

No obrnuto ne vrijedi. Lako je zamisliti proces, gdje toplina može prijeći s više na nižu temperaturu, a da kod toga ne nastane radnja; a radnja se također može pretvoriti u toplinu, a da pri tome ne mora toplina prelaziti s niže na višu temperaturu. Mi dakle vidimo, da su „pretvorbe", što ih u prirodi opažamo, <u>dvovrsne</u>, da se dijele u dvije grupe: pretvorbe jedne grupe mogu se dogoditi same za sebe (to su: prelaz topline s više na nižu temperaturu i pretvorba radnje u toplinu), dok su pretvorbe druge grupe (pretvorba topline u radnju i prelaz topline s niže temperature na višu) samo onda moguće, ako ih prati istodobno i pretvorba iz prve grupe. Nazovimo pretvorbe prve grupe pozitivnima, a pretvorbe druge grupe negativnima. Onda mi vidimo, da se kod obratljivoga kružnoga procesa Carnotova uvijek istodobno događaju jedna pozitivna i jedna negativna pretvorba.

Jedna pozitivna pretvorba dade se u neku ruku zamijeniti drugom pozitivnom pretvorbom; one u neku ruku jednako vrijede, one su ekvivalentne. Slično se i negativna pretvorba može zamijeniti negativnom.

Evo primjera za ono prvo: Recimo, da se s kojega god razloga dogodila pozitivna pretvorba, na pr. da je kod temperature t nastala iz radnje toplina Q'. Onda se ova pretvorba dade nadomjestiti prelazom topline s više na nižu temperaturu. Mi naime uvijek možemo izvodeći Carnotov kružni proces toplinu Q' natrag pretvoriti u radnju, ali će nam zato množina topline Q_1 prijeći s više temperature t na nižu t_1. Mi dakle vidimo, da se pretvorba topline u radnju može uvijek zamijeniti prelazom topline s više na nižu temperaturu kao nekim ekvivalentom.

Radi se samo o tomu, da se ta ekvivalencija i matematički nekako izrazi, da se pretvorbe tako predoče matematmatičkim veličinama, da ekvivalentne pretvorbe budu i numerički jednake.

Ekvivalentna vrijednost (Äquivalenzwert) pretvorbe svakako može biti ovisna samo o temperaturi i o množini topline i očito je razmjerna s ovom potenjom. Ako vrijednost prelaza jedinice topline s temperature t na temperaturu t_1 označimo s $F(t, t_1)$, onda po onomu, što smo rekli o pozitivnim i negativnim pretvorbama, mora biti očito:

$$F(t, t_1) = -F(t_1, t),$$

jer prelaz jedinice topline s više temperature na nižu i obrnuti prelaz jesu iste promjene samo protivnoga predznaka. Analogno neka je vrijednost pretvorbe, kojom se od radnje stvori jedinica množine topline kod temperature $\underline{t}$ jednaka $f(t)$ (pozitivna pretvorba). Onda će vrijednost obrnute promjene jedinice topline u radnju biti očito jednaka: $-f(t)$.

Promotrimo sada pozornije Carnotov kružni proces: Vrući rezervoar izgubio je toplinu $Q = Q' + Q_1$, a hladni je primio toplinu Q_1. Mi možemo ovaj proces shvatiti dvostruko; možemo uzeti

a) da je toplina Q_1 prešla s više na nižu temperaturu, dakle da je nastala (pozitivna) pretvorba $Q_1 \cdot F(t, t_1)$, a istodobno da se toplina Q' uzeta kod temperature t vrućem rezervoaru pretvorila u radnju, dakle da je nastala (negativna) pretvorba $-Q' \cdot f(t)$. Budući da su obje promjene ekvivalentne mora vrijediti relacija

$$Q_1 \cdot F(t, t_1) - Q' \cdot f(t) = 0 \qquad (1)$$

Ali mi Carnotov proces smijemo shvatiti i tako, da uzmemo

b) da se toplina $Q = Q' + Q_1$ uzeta vrućemu rezervoaru kod temperature t pretvorila u radnju, a da se toplina Q_1 u hladnomu rezervoaru stvorila natrag od radnje. Prva je promjena negativna i jednaka $-(Q' + Q_1) \cdot f(t)$; druga je pozitivna i jednaka $Q_1 \cdot f(t_1)$. Tako imamo relaciju

$$-(Q' + Q_1) f(t) + Q_1 f(t_1) = 0. \qquad (2)$$

Ako iz jednadžbi (1) i (2) eliminiramo $Q' \cdot f(t)$ i skratimo s Q_1 dobit ćemo važnu relaciju

$$F(t, t_1) = f(t_1) - f(t) \qquad (3)$$

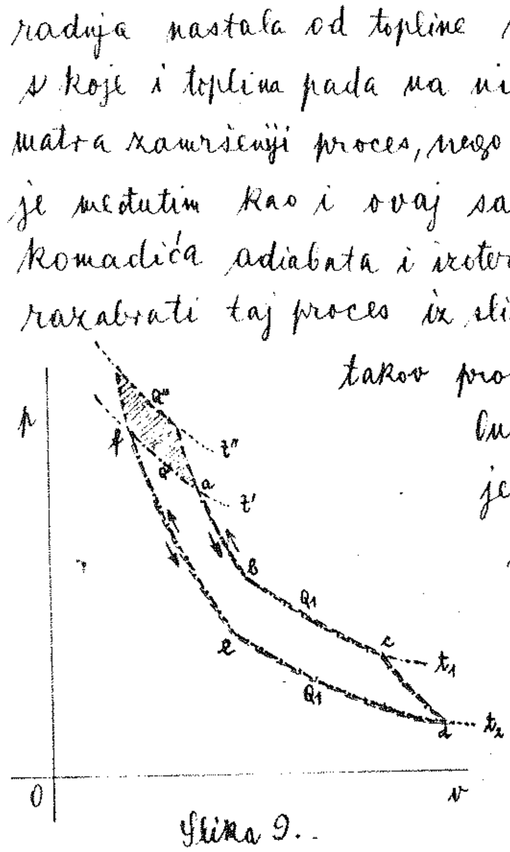
Ovoj je relacijom funkcija F potpuno svedena na funkciju f ili drugim riječima: prelaz topline s jedne temperature na drugu doveden je u svezu s pretvorbom između topline i radnje. Po toj relaciji prelaz je topline s temperature t na temperaturu t_1 ekvivalentan s pretvorbom iste množine topline u radnju kod temperature t i ponovnom pretvorbom te radnje u toplinu kod temperature t_1.

Clausius sada uvodi novu kraticu: on označuje s T recipročnu vrijednost funkcije $f(t)$, tako da je $f(t) = \frac{1}{T}$.
Tim dobivamo: $$-\frac{Q}{T} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \qquad (4)$$
Isto takovu je relaciju već Thomson dobio (str 116).
No ne zaboravimo, da je ta relacija ista s Thomsono-

vom rasada samo preoblika, jer T i T_1 ovdje su još neke neodređene temperaturne funkcije. Ako računamo topline, što ih rezervoar od tijela primi pozitivno, a one što ih tijelo od rezervoara primi negativno (u kasnijim će radnjama Clausius uvesti baš protivan dogovor), onda se relacija (4) može pisati u obliku

$$\frac{Q}{T}+\frac{Q_1}{T_1}=0 \quad (5)$$

Clausiusovi izvodi su mnogo duži, nego gornji: Htijući stvar izvesti tako, da ne mora uzeti, da je radnja nastala od topline kod iste temperature, s koje i toplina pada na nižu temperaturu, on promatra zamršeniji proces, nego li je Carnotov, koji je međutim kao i ovaj sastavljen od samih komadića adiabata i izoterma. Najbolje će se razabrati taj proces iz slike: 9, gdje je jedan



Slika 9.

takov proces crno crtkan. Oni strmi komadi krivulja jesu adiabate, one manje strme jesu izoterme. Proces je, kako se vidi, tako odabran, da toplina Q_1, što prelazi s više temperature na nižu bude potrošena na izotermi bc kod temperature t_1, a izlučena na izotermi de kod temperature t_2. Pretvorba topline Q' u radnju izvodi se kod temperature t'. Zapravo se promatra kombinacija od dva takova procesa, od kojih je drugi izveden u protivnom smjeru nego prvi, a razlikuje se od prvoga još i tim, što se ovdje toplina Q'' stvara od radnje kod temperature t'' (na slici je taj drugi proces crveno crtkan). Kombinacija od dva ovakova kružna procesa jest dakako

također nekakov kružni proces. No taj je proces među,
tim, kako nas slika uči, očito ekvivalentan onom
crvene šrafiranom procesu, koji izlazi na Carnotov.
Zato je prema Machu[4]) ova cijela komplikacija u
bitnosti nepotrebna i osnovna se misao, koju Clau,
sius hoće da kaže, može u bitnosti razabrati već
iz razmatranja Carnotova procesa.

U jednadžbi (5) nalazi se na lijevoj strani alge,
barska suma toplina, što su ih rezervoari primili ili
od sebe dali, podijeljenih s pripadnim funkcijama
temperature T i T_1. Analogan izraz kao u (5) mo,
žemo načiniti za kojigod kružni proces, na pr.
za proces, kod kojega rezervoari s temperaturama
t, t_1, t_2.... primaju topline Q, Q_1, Q_2,.... od tijela,
koje izvodi proces. U tomu slučaju suma (5) ima
oblik:

$$N = \frac{Q}{T} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots = \sum \frac{Q}{T},$$

koji će naravski na granici, ako se izmjene to,
pline događaju uz neprekidno mijenjanje temperature
prijeći u integral: $\int \frac{dQ}{T}$.

Ako je sada promatrani kružni proces još i
obratljiv, a inače kakov god, onda je, veli Clausius,
izraz $N = 0$. U tomu naime slučaju moraju se vri,
jednosti svih pretvorbi za vrijeme procesa baš me,
đusobno poništavati, tako da im je algebarska
suma jednaka nuli. Dokaz je indirektan: Kad to
ne bi bilo, onda bismo došli u sukob s osnovnom
Clausiusovom tvrdnjom, da toplina bez kompenza,
cija ne može prelaziti s niže temperature na višu.
Kad naime ne bi bilo $N=0$, onda bismo sumu
svih pretvorbi za vrijeme procesa mogli rastaviti
na dva dijela $N = N' + N''$. U prvi dio N' neka
dođu one pretvorbe, koje imaju zajedno baš alge,
barsku sumu jednaku nuli, tako da je $N' = 0$,

4) Mach, Principien, p. 292.

u u drugi dio preostale, t.j. one, kojih vrijednosti nemaju s čim, da se poništavaju. U tome dakle drugome dijelu preostale bi samo negativne ili samo pozitivne pretvorbe. No ni jedno, ni drugo nije moguće. Mi smo naime već vidjeli, da se na pr. pozitivna pretvorba jedne vrste (recimo prelaz radnje u toplinu) dade uvijek s pomoću jednog stanovitog Carnotova procesa zamijeniti s ekvivalentnom pozitivnom pretvorbom druge vrsti (u našem slučaju s prelazom topline s više na nižu temperaturu). Slično se negativna pretvorba jedne vrsti može zamijeniti negativnom pretvorbom druge vrsti. Pretvorbe iz prvoga dijela N' dale bi se dakle s pomoću jednostavnih procesa svesti sve na istu vrst, ali pošto im je algebarska suma jednaka nuli, one bi se konačno ukinule, tako da ne bi ostale nikakovih promjena. Preostaju dakle samo pretvorbe drugoga dijela N''. One su sve istoga predznaka, no taj predznak prije svega ne može biti negativan. Jer kad bi to bile samo negativne pretvorbe, t.j. samo pretvorbe topline u radnju i prelazi topline s niže na višu temperaturu, one bi se dale pretvoriti sve u jednu vrst negativnih pretvorbi: u prelaz topline s niže na višu temperaturu. No to bi bio jedini rezultat ovoga procesa, a taj se protivi osnovnoj tvrdnji Clausiusovoj.

No isto tako nije moguće ni to, da drugi dio N'' sačinjavaju samo pozitivne pretvorbe, jer u tom slučaju trebalo bi samo okrenuti cijeli proces (a to možemo, jer je proces **obratljiv**), pa bi sada ostatak N'' sačinjavale negativne pretvorbe, a mi smo malo prije vidjeli, da je to nemoguće. Kad dakle pretvorbe N'' ne mogu biti niti pozitivne niti negativne, onda ih uopće ne može biti. Drugim riječima: $N'' = 0$. Prema tomu je jednadžba

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \quad \text{ili} \quad \int \frac{dQ}{T} = 0 \qquad (6)$$

ispunjena za obratljive kružne procese, pa je možemo smatrati analitičkim izražajem drugoga teorema.

A kako je kod obratljivih procesa? Kod njih ne vrijedi znak jednakosti u jednadžbi (6). Kao što smo za obratljive procese dokazali, da N'' ne može biti negativno, tako bismo to i ovdje dokazali. No da dokažemo kod obratljivoga procesa da N'' ne može biti pozitivno, morali smo u misli obrnuti proces. To se kod <u>neobratljivoga</u> procesa ne može učiniti i tako nam ostaje mogućnost $N'' > 0$, dakle i $N = \int \frac{dQ}{T} > 0$. A da taj integral općenito mora biti pozitivan, postaje nam razumljivo, kad pomislimo, da se pozitivne pretvorbe mogu događati i da se doista događaju bez kompenzacija, tako da su obratljivi procesi, kod kojih su pretvorbe kompenzirane, tek granični slučajevi za koje mjesto znaka $>$ vrijedi znak $=$. Prema tomu općenito vrijedi da algebarska <u>suma</u> svih pretvorbi za vrijeme kojegagod kružnoga procesa ne može biti negativna ili matematički:

$$\int \frac{dQ}{T} \geqq 0$$

Preostaje još, da se nešto pobliže rekne o temperaturnoj funkciji T. Ova se funkcija može odrediti „obwohl nicht ganz ohne Hypothese doch durch eine im hohen Grade warscheinliche Hypothese".[5] Kad se uz istu supoziciju kao 1850. (Thomsonova: „Mayer's hypothesis") izvodi, da je funkcija T razmjerna s $a + t$ ($a \doteq 273$). Prema tomu je dozvoljeno uzeti baš: $T = a + t$. T je dakle **temperatura** Celzijeve skale mjerena od $-273°$ **kao ništice, ili,** kako je Clausius zove, „apsolutna temperatura". Dakako

5) Clausius, Abh., I, p. 152.

da se ova temperatura podudara s Kelvinovom apsolutnom temperaturom tek u toliko, u koliko se „Mayerova hipoteza" smije smatrati ispravnom, a ona nije strogo ispravan ni za koji realni plin. T je apsolutna temperatura „idealnoga" plina i mi vidimo, da strogo uzevši ova razlaganja dobivaju svoju potpunu vrijednost istom nakon Thomsonove definicije apsolutne temperature. Ne zaboravimo uostalom, da je jednadžba $\sum \frac{Q}{T}=0$ izvedena već prije Clausiusa od Thomsona (on naime ovdje promatra samo obratljive procese).

U jednoj svojoj radnji iz 1865. („Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie"[6]) vraća se Clausius na stavak $\int\frac{dQ}{T}\geqq 0$, koji smo gore izveli za kojigod kružni proces i uvodi tom prilikom pojam entropije. Uzmemo li, kako Clausius sada čini, onu toplinu kao pozitivnu, koju tijelo primi od rezervoara, a ne kao u radnji iz 1854. onu, koju rezervoar primi od tijela, onda sve veličine Q dobivaju protivne predznake, tako da je $N=-\int\frac{dQ}{T}\geqq 0$, ili:

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

gdje znak jednakosti vrijedi, ako je kružni proces obratljiv.

Promatrajmo zasad samo obratljive procese. Jednadžba $\int\frac{dQ}{T}=0$, koja u tom slučaju vrijedi, kaže nam, da je ovaj integral uzet uzduž cijeloga procesa (kružnoga) jednak nuli. Mi znamo iz matematike, da u tom slučaju integral $\int\frac{dQ}{T}$ uzet ne uzduž kružnoga procesa, nego uzduž procesa, kojim se tijelo iz nekoga određenoga stanja dovodi u neko drugo određeno stanje, mora biti neovisan o putu, kojim je tijelo došlo iz početnoga u konačno stanje. Ali poznato je i dalje

6) Clausius, Abh. II, 1–44.

iz matematike, da je to samo onda moguće, ako je iz,, raz pod znakom $\int$ totalni diferencijal. Postoji dakle jedna veličina S, koja je potpuno definirana momentanim stanjem tijela i prema tomu neovisna o načinu, kojim je tijelo došlo u to stanje, te takva, da je $\frac{dQ}{T}$ njezin totalni diferencijal. Označimo vrijednost te veličine za jedno odredjeno početno stanje tijela sa S_0; onda je za kojegod drugo stanje 7):

$$S = S_0 + \int \frac{dQ}{T} \qquad (7)$$

gdje se integral odnosi na kojigod reverzibilni proces, kojim tijelo iz početnoga stanja prelazi u konačno. Ova nam jednadžba može služiti, da veli,, činu S odredimo za kojegod stanje tijela. Veličina S ima istu važnost za drugi stavak, koju veliči,, na U (koju Clausius sada provodi se za Thomsonom nazivlje: „energija") ima za prvi stavak. Zato joj Clausius i daje analogno gradjeno ime kao veličini U i zove je „entropija" (Verwandlungsinhalt).

Sad se spominje, kako se može entropija tijela u specijalnim slučajevima odrediti. Izraz za element entropije osobito je na pr. jednostavan u slučaju idealnoga plina, jer je tu $dQ = c\,dt + A\,p\,dv$, 9) da,, kle:
$$dS = \frac{dQ}{T} = c\frac{dT}{T} - AR\frac{dv}{v},$$

i prema tomu:
$$S = S_0 + c \log\frac{T}{T_0} + AR\log\frac{v}{v_0}$$

Recimo, da smo gore opisanim načinom veličinu S odredili za različita stanja tijela. Onda je lako vidjeti, što će biti, ako proces nije, kao što smo do,, sada uzimali, obratljiv. Kad tijelo neobratlji,, vim procesom dodje iz nekoga početnoga u neko konačno stanje, onda se dogadjaju nekompenzi,, rane pretvorbe, do kojih ćemo doći ovako: Mi smo gore sumu pretvorbi kod kružnoga procesa ozna,, čili s $N = -\int\frac{dQ}{T}$. Ako naše tijelo iz početnoga

7) Clausius, abh., II 32. — 9) v. str. 86. ove radnje.

stanja pređe u konačno stanje kojimgod neobratljivim procesom, onda možemo pomisliti, da smo tijelo doveli natrag u početno stanje nekim obratljivim procesom. Konačno je onda izveden kružni proces, od kojega je prvi dio (I) neobratljiv, a II. dio (II) obratljiv. Zato i integral $N = -\int\frac{dQ}{T}$, koji se odnosi na taj proces možemo rastaviti na dva dijela, od kojih se drugi odnosi na obratljivi dio procesa:

$$N = -\int_{(I)}\frac{dQ}{T} - \int_{(II)}\frac{dQ}{T}$$

Sjetimo se sada, da smo kod jednadžbe (7) za entropiju suponirali da tijelo prelazi iz početnoga stanja u konačno, a ovdje se $\int_{(II)}$ odnosi na obrnuti prelaz iz konačnoga u početno stanje. Budući da obrnuće smjera kod procesa mijenja predznak integrala morat ćemo u našemu slučaju pisati

$$\int_{(II)}\frac{dQ}{T} = S_0 - S$$

i prema tomu:

$$N = S - S_0 - \int_{(I)}\frac{dQ}{T}$$

Po tomu će biti lako odrediti N. Njegova vrijednost mijenja se zajedno s vrijednošću integrala $\int_{(I)}\frac{dQ}{T}$, koja je sada ovisna o načinu, kojim tijelo prelazi iz početnega u konačno stanje.

Pod konac radnje Clausius upozorava na činjenicu, da se neki prirodni pojavi događaju bez kompenzacija, sami od sebe („von selbst") i na njezine konsekvencije. Već je Thomson upozorio na važnost ove činjenice za cijeli svemir, a Clausius se i sam tiga pitanja taknuo na početku jedne svoje prijašnje radnje 9).

Ako su događaji u prirodi takve naravi, da suma pretvorbi u jednom smislu, koji je Clausius 1854. nazvao pozitivnim, nadmašuje sumu pretvorbi u protivnom smislu, onda se cijeli svemir, veli Clausius, približava

9) „Über die Concentration von Wärme- und Lichtstrahlen....", (1863), Clausius, Abh. I 322-361; isp. osobito p. 323.

nekomu konačnom stanju. Dakako sad je zanimivo pitanje, kako bi se ova činjenica mogla zgodno, a ipak određeno, izraziti. Matematička veličina, kojom se ovo stanje može karakterizirati, jest entropija. Predlježno će Clausius saopćiti samo rezultate, do kojih je u ovom nizu misli došao. Pomislimo, da smo entropiju (i energiju) definirali za cijeli svemir; onda se prvi i drugi stavak termodinamike u tom slučaju mogu izreći ovako:[10]

„1) Die Energie der Welt ist constant.

2) Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu."

Poznato je da se ovaj Clausiusov izričaj u ovoj formi mnogo kritizirao i to s pravom[11]. Ali međutim Planck, jedan od najkritičnijih savremenih fizičara, upozorava[12], da se uz malo dobre volje ono ispravno u ovoj Clausiusovoj tvrdnji, što je Cl. zapravo htio reći, može lako razabrati. U tom bi se zapravo slučaju rečenica (2) morala ovako izreći: Čim veći dio svemira pomislimo, s tim većim pravom smijemo reći, da mu entropija raste.

Tim bi u glavnom bio iscrpljen onaj dio Clausiusova rada, koji je od principijelne važnosti za nastajanje drugoga glavnoga teorema termodinamike. Kao i Thomson, tako se doduše i Clausius od 1850. pa sve do svoje smrti (1888.) javljao i drugim radnjama iz termodinamike, ali taj se rad sastoji ili iz specijalnih primjena (spomenimo na pr. njegovu veliku radnju o teoriji parostroja) ili se osniva na molekularnim razmatranjima i ne spada u „čistu" termodinamiku ili konačno ide među primjene termodinamike na ostala područja fizike, za koje su — spomenimo samo primjene na elektricitetu — i Thomson i Clausius uz ostale mnogo zaslužni.

10) Clausius, Abh. II., 44. — 11) Isp. na pr. Bryan, Encyclop. der math. Wiss., V. 1., Heft 1., p. 99.; Planck, Thermodynamik (1917), p. 104. — 12) Planck, l. c., p. 105.

Rezultatima, koje smo dosada promatrali, dovršena je izgradnja temelja drugoga stavka, koju smo u ovoj studiji htjeli prikazati. Tim je ujedno dovršen i onaj stadij u razvoju termodinamike, u kojemu su stvarani preduvjeti silnomu procvatu te discipline u novije vrijeme i njezinoj općenitoj važnosti na cijelomu golemomu području fizikalne nauke.

Ako se osvrnemo još jednom na cijelu tu evoluciju termodinamike, što je trajala malo ne pô vijeka, onda se u razvoju drugoga stavka kraj svih velikih zasluga ostalih fizičara jasno ističu tri imena od osobite važnosti: Carnot, Kelvin, Clausius. Teško bi bilo isporedivati ih: svaki ima svoje osobine.

Carnotovo djelo ostaje još i danas „an epoch-making gift to science", kako ga je jednom Thomson nazvao. Jer ne samo da je bitni dio Carnotova principa već u tom djelu sadržan, nego je i postavljanje problema i način dokazivanja kod Carnota tako genijalan, da ga se kasnije i u mehaničkoj teoriji moglo bez bitne promjene upotrebiti. Što duže proučavamo Carnota, tim nam se jače ukazuje bogatstvo i plodnost njegovih ideja, jednako u osnovnom mu djelu kao i u posthumnim bilješkama.

Za Clausiusa i Kelvina može se reći, da su radili paralelno. Svaki od njih ima svoje zasluge kao pionir termodinamike u vrijeme, kad je većina fizičara jedva mogla slijediti doseg njihovih misli. Rad je obojice golem i ne smije se podcjenjivati. Clausiusu pripada prioritet, da je pokazao kako se Carnotova teorija može pridržati i u mehaničkoj teoriji i pripada mu zasluga, da je u kasnijim radovima neke osnovne činjenice, koje je Thomson međutim već bio većinom izrekao, na svoj način shvatio i karakterizirao i da je s tim u svezi uveo pojam entropije, koji se kasnije pokazao vrlo plodnim.

ali Thomsonove su zasluge bar isto tako velike, a možda još i veće. Njemu pripada slava, da je samostalno našao svoje rješenje u skladu s mehaničkom teorijom, ekvivalentno Clausiusovom, da se odmah nakon toga, kako smo vidjeli, znao mnogo dublje uživjeti u bitnost drugoga stavka, da je probleme mnogo općenitije shvatio i znao izvesti fundamentalne relacije, koje sačinjavaju bitni dio drugoga glavnoga stavka, te da je upozorio na dalekosežne njihove konsekvencije, a sve to u razmaku između 1851–1854, dakle u vrijeme između prve i druge Clausiusove radnje, t. j. kad Clausius još veliki dio svojega rada nije izveo. K tomu se Thomsonova razlaganja odlikuju nekom elegantnom bistrinom u svezi s preciznošću u izražavanju, a konačno kapravo uzevši istom Thomsonovom spretnom definicijom apsolutne termodinamičke skale postignuto je, da za osnovne formule termodinamike strogo vrijedi onaj jednostavni oblik, u kojemu ih danas uzimljemo, i da postaje suvišno kod stilizacije tih zakona uvoditi „temperaturne funkcije" Clausiusove i hipoteze koje — makar koliko one bile istini — vrijede ipak samo približno.

Ako to ističemo, ne želimo tim poricati Clausiusu njegov dio zasluga. Ako je Clausius možda i radio s manje elegancije i otvorenosti, nego Kelvin — „man weiss oft nicht ob Clausius mehr bemüht ist etwas mitzuteilen oder etwas zu verschweigen", veli Mach[13]) — to je lična njegova crta. Istina, donekle taj način, a donekle i sama narav predmeta imali su za posljedicu, da je Clausius bio češćeput krivo shvaćen (navedimo kao drastičan primjer Decherovu[14]) polemiku s Clausiusom; profesor Decher, „ein Mathematiker von Fach", kako veli Clausius, zove (1858!) izvode Clausiusove u njegovoj prvoj radnji iz 1850.:

---

13) Mach, 311. — 14) Isp. Clausius, Abh. I, p. VIII.; Clausius, Wärmetheorie, I, 302–304.

„Misshandlung der Analysis, Pfuscherei und Unsinn"), tako da se ponovnom izdanju Clausiusovih radnja morale dodati cijeli niz primjedaba, dodataka i raz, jašnjenja; sve to ipak ne mijenja ništa na činjenici, da je Clausius samostalno stvarao baš kao i Kelvin.

Glede vrijednosti rada pojedinih pisaca vodile su se duge polemike, koje su međutim bile više od ličnoga interesa. Mnogo se u tomu pogledu griješilo, osobito u starijim djelima, gdje se rad Kelvinov, a većinom i Carno, tov podcjenjuje. Bit će tomu djelomično razlog, što je Clausius relativno rano izdao svoje sabrane rasprave (1864/67) i tim učinio pristupačnijim svoj rad, dok su sabrana djela Thomsonova počela izlaziti mnogo kasnije (I svezak 1882, V. svezak, u kojemu baš s polemičkoga gledišta ima dosta interesantnoga, istom 1911.) K tomu se Kelvin zaokupljen golemim stvaralačkim radom i na ostalim područjima fizike nije mnogo zanimao za pitanja prioriteta, dok je Clausius u tomu pogledu bio dosta polemične na, ravi. Kao jedan od mnogih primjera, kako su i najbolji inače pisci u tomu pogledu griješili, vrijedno je spomenuti uostalom vrlo dobru termodina, miku od Poincarèa, koji baš nije Nijemac: tu se skoro sve zasluge pripisuju Clausiusu, govori se ponajčešće naprosto o Clausiusovom principu, a pogotovo se čini krivo Kelvinu, kad se od cijeloga golemoga njegovoga rada ništa ne navodi pod njegovim imenom, osim što ga se spominje kod dvije specijalne primjene (cooling-effect i elektr. pojavi). A ipak veliki matematičar i fizičar veli u uvodu 15): „J'ai n'ai trouvé rien de mieux que de suivre dans mon exposition la marche historique".

Uz Carnot-Clausiusov stavak još se i danas jako često susreće, makar da se danas već zasluge

---

15) H. Poincaré, Thermodynamique, p. XIV.

mnogo pravednije prosuditeju. Držimo da će se svatko, tko pobliže pronči originalne rasprave, koje se od„nose na razvoj drugoga glavnoga teorema, složiti s mišljenjem, da je Kelvin najmanje toliko učinio, koliko i Clausius. Kad bi se drugi stavak na„zivao po imenima njegovih glavnih osnivača, onda bi trebalo spomenuti sva tri imena. Naziv Carnot-Clausiusov teorem bar je isto toliko (a možda i više) nepravda prema Kelvinu, koliko bi bila nepravda prema Clausiusu govoriti naprosto o Carnot-Kelvinovu teoremu.

IX.

Vidjeli smo, kako se u historiji drugoga stavka opažaju dva odsjeka. U prvom vlada teorija kalo„rikuma i glavni predstavnici nauke o toplini dugo oklijevaju, da prihvate misao po kojoj bi teorija kalorikuma bila kriva, s nepravom misleći, da bi to značilo pad cijele Carnotove teorije. U drugom odsjeku opažaju se obrnute prilike: zakon ekviva„lencije i shvaćanje topline kao jedne forme energije ističe se kao jedina ispravna polazna točka kod svih izvoda, dok se sve dedukcije na temelju kalorične teorije smatraju velikom zabludom.

Događa se i inače, da se kod radikalnih promjena u mišljenju zastupnici novih misli tako nađu pod dojmom preokreta, da zabacujući staro shvaćanje previde i one vrijedne i ispravne elemente, kojih u propalim teorija često put ima. Takova je sudbina zadesila i Carnotovo rješenje problema stvaranja pokretne snage toplinom osnovano na teoriji kalorikuma. Istom je nedavno uspjelo Callendaru 1) uživjeti se toliko u Carnotovo shvaćanje, da je mogao pokazati, da je Carnotovo rješenje pro„

1) The Nature, 1911. i 1912. vidi Call. I i II. u „Literaturi".

blema pokretne snage, na koje smo upozorili na str. 42., ne samo ispravna sa stajališta Carnotova, nego još i danas od vrijednosti i interesa, ako ga dobro shvatimo.

Mi ćemo to nadovezujući na Callendarovu misao ovdje nešto slobodnije pokazati. Prema Carnotovu shvaćanju kalorikum može proizvoditi mehaničku radnju padajući s više temperature na nižu upravo tako, kao što voda može vršiti mehaničku radnju padajući s višega nivoa na niži. Pri tome se ne troši ni kalorikum ni voda, oni su samo nosioci mehaničke energije. Pa kao što treba dobro razlikovati između množine vode i množine mehaničke energije (pokretne snage), koju voda može svojim padom proizvesti, tako treba dobro razlikovati između množine kalorikuma i množine mehaničke energije, što je padom kalorikuma možemo dobiti. Pokretna snaga vode ovisna je osim o množini vode još i o diferenciji nivoa, za koju voda može da padne, baš kao što je pokretna snaga kalorikuma ovisna osim o množini kalorikuma još i o diferenciji temperatura. Ono Carnotovo rješenje:

$$W = AH(T - T_1) \quad ^{2)} \qquad (1)$$

veli nam, kako smo već na str. 41/2. upozorili, da ta analogija[3]) ide tako daleko, da je pokretna snaga kalorikuma upravo razmjerna s diferencijom temperatura, baš tako, kao što je pokretna snaga vode razmjerna s diferencijom nivoa; što su metri kod pada vode, to su stupnjevi temperature kod kalorikuma.

2) Tu je A ona radnja, što nastane padom jedinice množine kalorikuma za jedan stupanj temperature (Carnotova funkcija). Množinu kalorikuma označili smo sa H mjesto s Q iz razloga, koji će se kasnije vidjeti.

4) Analogija dakako uvijek ostaje samo analogija i vrijedi samo do izvjesnih granica. Tako kod usporedbe kalorikuma s vodom imamo tu diferenciju, da voda kao i svaka masa ima svojstvo ustrajnosti. Usp. Planck, Thermodynamik, p. 85. i Planck, Acht Vorlesungen über theor. Physik, p. 11.

Pa kaošto bismo množinu vode mogli odrediti ne samo vaganjem, nego bismo je mogli procijeniti i po pokretnoj snazi, što je ona proizvede padajući za 1 metar (jer očito što veća količina vode padne za 1 metar, tim će više nastati i pokretne snage), tako nas Carnotovo rješenje direktno navodi na to, da množinu kalorikuma mjerimo pokretnom snagom, što nastaje padom kalorikuma za 1 stupanj.

Ako pristanemo uz takovo shvaćanje kalorikuma onda iz jednadžbe (1) slijede fundamentalne relacije o odnošaju između pokretne snage i topline u ispravnom obliku. Recimo da na pr. želimo izračunati ekonomičnost Carnotova procesa između apsolutnih temperatura T i T_1. Ako radimo s množinom kalorikuma H, dobit ćemo procesom pokretnu snagu $AH(T-T_1)$, dok je pokretna snaga, koju bi uopće najviše mogli dobiti od tega kalorikuma, očito jednaka izrazu AHT, koji dobivamo, ako stavimo za T_1 najnižu moguću temperaturu $T_1 = 0$. Prema tome je ekonomičnost, t. j. omjer između pokretne snage, koju zaista dobivamo, i one uopće najveće, koju bi mogli dobiti, jednaka $\frac{AH(T-T_1)}{AHT}$, t. j. ona je jednaka $\frac{T-T_1}{T}$. Kako vidimo, dobili smo poznatu relaciju, kojom se i danas služimo.

Mi znamo (v. str. 39/40), da su Carnota u primjeni njegovoga rješenja morale smesti dvije stvari:

a) eksperimentalni podaci Delarochea i Bérarda o specifičnim toplinama plinova, jer ti su bili krivi.

b) činjenica, što po njegovim računima, u kojima se toplina mjerila na kalorije, veličina A (Carnotova funkcija) nije bila konstantna, kako je morala biti, nego je opadala, kad je temperatura rasla, a mi znamo danas, da je to i istina, jer je Carnotova funkcija obrnuto razmjerna s apsolutnom temperaturom i jednaka izrazu $\frac{J}{T}$. Nastaje pitanje, kako da se rastumači ovo nepodudaranje Carnotova rješenja s eksperimentalnim činjenicama?

Razlog je jednostavan: kalorimetrijska jedinica kalorija, koju Carnot upotrebljava kao jedinicu za množinu topline (kalorikuma), uopće nije mjera za množinu kalorikuma, nego za kaloričku energiju. Mi to danas bolje vidimo, jer smo naučni u toplini gledati formu energije. Baš zato, što je kalorija mjera za kaloričku energiju, postoji proporcionalnost između topline i mehaničke energije. Baš zato jedna (gram)kalorija može biti ekvivalentna s J = 4,2 joulea (J = 4,2 joulea je mehanički ekvivalent jedne kalorije u jouleima); mi čak toplinu mjesto kalorijama upravo i mjerimo katkad naprosto u 4,2 puta manjim jedinicama: jouleima (onda je J = 1). Pa budući da smo danas pod riječju „toplina" navikli pomišljati kaloričku energiju, mi ćemo ovdje ostati kod toga i kad budemo govorili o „toplini" i o njezinoj jedinici kaloriji ili jouleu mi ćemo pomišljati na energiju topline, dok ćemo za množinu topline, kako nam se nadaje Carnotovom teorijom upotrebljavati riječ kalorikum i uvesti i posebnu jedinicu za nju: mi ćemo u slavu Carnota nazvati imenom 1 carnot onu množinu kalorikuma, koja padom od 1 stupnja proizvede baš 1 joule radnje. Tim u jednadžbi (1) postaje veličina A = 1.

Energijska vrijednost 1 carnota ovisna je dakako i o temperaturi, kod koje se nalazi taj carnot, baš kao što energija 1 kg vode ovisi o visini, na kojoj se ta voda nalazi. Drugim riječima: 1 carnot vrijedi toliko puta više kalorija, koliko puta je viša apsolutna temperatura, kod koje se nalazi.

H carnota kod T^0 može padom na apsolutnu ništicu proizvesti HT joulea ili $\frac{HT}{J}$ kalorija energije. Ako toplinu mjerenu u energijskoj mjeri označimo s Q, onda vidimo, da vrijedi relacija

$$Q = HT, \text{ resp. } Q = \frac{HT}{J},$$

već prema tomu, da li toplinsku energiju mjerimo u jouleima ili u kalorijama.

Iz ovoga slijedi obrnuto da energiji od Q joulea (resp. Q kalorija) topline kod T^0 odgovara množina kalorikuma od $H = \frac{Q}{T}$ (resp. $H = \frac{JQ}{T}$) carnota. Drugim riječima: 1 kaloriji kod n puta više temperature odgovara n puta manje kalorikuma.

Sad nam mora biti jasno, zašto je Carnot, držeći pogrješno, da je kalorimetrijska jedinica kalorija jedinica za množinu kalorikuma, morao dobivati za pokretnu snagu 1 kalorije sve manje brojeve, što se više uspinjao u temperaturnoj skali, i zašto nam vrijednost Carnotove funkcije u slučaju, da toplinu mjerimo kalorijama, ne izlazi konstantna, kako bi po Carnotovom rješenju morala biti, nego obrnuto razmjerna s apsolutnom temperaturom, kako je već Joule mislio: Carnot je naprosto uzimajući uvijek jednu kaloriju kod različitih temperatura i nesvjesno izvodio svoje procese sa sve manje carnota kalorikuma, što se više uspinjao u temperaturnoj skali.

Kad mi danas velimo: padom 1 kalorije od T na $T-dT$ dobiva se pokretna snaga $\mu\, dT = \frac{J}{T}\, dT$, drugim riječima kad postavljamo za Carnotovu funkciju izraz $\mu = \frac{J}{T}$, onda mi možda nismo ni svijesni, da je to zapravo Carnotovo rješenje (1) u kojem su samo kalorije reducirane na carnote: po formuli $H = \frac{JQ}{T}$ jednoj kaloriji ($Q = 1$) odgovara naime $\frac{J}{T}$ carnota, pa ako u jednadžbi (1) stavimo $T - T_1 = dT$, i ako se sjetimo, da je izborom Carnota kao jedinice za množinu kalorikuma postalo $A = 1$, onda nam doista (1) daje današnje rješenje: $\frac{J}{T} dT$. Tako eto vidimo, da je današnje rješenje u stvari identično s Carnotovim, a u današnjoj vrijednosti Carnotove funkcije možemo zapravo gledati faktor redukcije, kojim treba toplinu mjerenu u kalorijama pomnožiti, da je dobijemo mjerenu u ispravnoj mjeri: carnotima, kako to formula zahtijeva.

Analogno se u svim formulama, gdje se toplina Q mjerena u kalorijama promatra kod temperature T smije mjesto Q kalorija staviti vrijednost $H = \frac{JQ}{T}$ carnota (resp. $H = \frac{Q}{T}$ carnota, ako toplinu mjerimo u jouleima). Tako nam na pr. poznata formula $\frac{Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1}$ prelazi u $H = H_1$, analogno formula $\frac{Q}{T} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \ldots\ldots = \sum \frac{Q}{T} = 0$, resp. $\int \frac{dQ}{T} = 0$ prelaze u $H + H_1 + H_2 + \ldots\ldots = \sum H = 0$, resp. $\int dH = 0$. Prva nam formula kaže, da se kod Carnotova kružnoga procesa hladnomu rezervoaru preda baš toliko kalorikuma, koliko je vrućemu oduzeto, što je u skladu s Carnotovim shvaćanjem, da se kod stvaranja pokretne snage kalorikum ne troši, a iz druge se formule može pročitati analogna tvrdnja, da kod svih obratljivih procesa množina kalorikuma ostaje konstantna.

Kako vidimo zamjenjujući kalorije s carnotima i obrnuto dobivamo od današnjega shvaćanja Carnotovo i od Carnotovoga današnje. Kad mi danas govorimo, da se toplina troši za stvaranje radnje, onda je to istina, jer mi danas u toplini gledamo oblik energije, ali isto je tako ispravno i dozvoljeno reći prema Carnotu, da se u Carnotovu procesu neka veličina: kalorikum ne troši, nego da je dobivena radnja naprosto jednaka pokretnoj snazi, što ju je taj kalorikum padom s više temperature na nižu izgubio. Ovo je drugo shvaćanje isto tako u skladu sa zakonom o održanju energije kao i ono prvo, ono je upravo konstatacija toga zakona, jer veli, da pokretna snaga nestala padom kalorikuma nije propala kod reverzibilnoga procesa, nego se od nje stvorila radnja; uz to ono ima još tu prednost, da nam možda jače i slikovitije ističe karakterističnu crtu osnovnih pojava, koji su predmetom proučavanja drugoga glavnoga teorema.

Nastaje sada pitanje, što se događa s kalorikumom kod ireverzibilnih procesa, što bude na pr. s energijom kalorikuma, kad on padne od vrelišta na ledište vode naprosto vođenjem, dakle bez stvaranja pokretne snage. Ima to je pitanje danas lako odgovoriti. Kad Q kalorija padne od vrelišta vode (373°) bez radnje na ledište vode (273°), onda kako znamo, ovih Q kalorija ostane Q kalorija. Po formuli $H = \frac{JQ}{T}$ kod vrelišta ovoj množini kalorija odgovara $\frac{JQ}{373}$ carnota, a kod ledišta $\frac{JQ}{273}$ carnota.[5] Prema tomu je množina kalorikuma ireverzibilnim procesom od 373° na 273° porasla u omjeru 273 : 373. Množina kalorikuma ostaje dakle stalna samo kod reverzibilnih pojava; kod ireverzibilnih pojava ona raste i to, kako se

[5] Callendar postupa nešto drukčije, nego mi ovdje i pokazuje, kako se moglo direktnim eksperimentom nakon poznatoga otkrića Jamesa Thomsona o sniženju ledišta tlakom konstatirati, da množina kalorikuma kad ireverzibilno direktno padne s vrelišta na ledište poraste u omjeru 273 : 373.

odmah vidi, raste u takovomu omjeru, da se ni kod ireverzibilnoga procesa ništa ne izgubi na pokretnoj snazi: mjesto da se stvori pokretna snaga, stvori se izvjesna količina kalorika, na i pokretna snaga novo stvorenoga kalorika, na baš je jednaka onoj pokretnoj snazi, koju bi bili dobili onim padom kalorikuma, da je proces bio reverzibilan. Zakon o održanju energije vrijedi prema tomu i ovdje.

Analogno se kod trenja mjesto potrošene pokretne snage rada kalorikum. Samo trenje se može izvesti izotermički: u tomu slučaju u istom omjeru, u kojemu se stvore carnoti, u tomu se stvore i kalorije, jer kod iste temperature broj je kalorija razmjeran s brojem carnota. S gledišta kalorikuma svi su dakle ireverzibilni pojavi karakterizirani istim svojstvom: da kod njih raste množina kalorikuma. Gledamo li u toplini energiju, onda kod jednoga od dvaju promatranih ireverzibilnih procesa, kod vođenja topline, ostaje množina topline stalna, dok se kod drugoga, kod trenja, stvara toplina. Mi vidimo, da se ovim energijskim shvaćanjem manje razabire nego Carnotovim tako uska sveza i bitna srodnost pojava, kao što je ireverzibilnost; dà podjela je pojava u reverzibilne i ireverzibilne možda najvažnija u cijeloj Termodinamici! Eto nam opet prednosti Carnotova shvaćanja!

Mogao bi tkogod reći, da je prema današnjemu stanju nauke karakter topline kao vrsti gibanja tako utvrđen, da nema svrhe stvarati neku fikciju, kao što je kalorikum, pa makar i u svrhu, da se rehabilitira jedno genijalno shvaćenje. Ali tomu nije tako. Prije svega bismo upozorili, da se Callendar zalaže za to, da bismo mogli u kalorikumu gledati nešto realnoga, ne, ke „dublete", neutralna korpuskula. Mi ga na tomu putu ne ćemo slijediti uz ostalo i zato, jer su njegova razmatranja zasnovana na korpuskularnoj teoriji Röntgenovih zraka, a ta sigurno nakon sjajnih otkrića Laueа, Braggâ i ostalih nije danas aktualna. No tu se radi o drugoj stvari: vidjeli smo, da Carnotovo shvaćanje s izvjesnoga gledišta bolje karakterizira izvjesne činjenice, pa zato ono ima pravo, da bar uz mehaničko shvaćanje nađe dostojno mjesto, jer nam pokazuje, kako se stvar može gledati i na drugi način.

Makar da je Carnotiva teorija napuštena, to je shvaćanje baš radi svoje nutarnje vrijednosti moralo prije ili poslije prodrijeti u makar kojemu obliku. I doista, Carnotiv kalorikum $H = \frac{Q}{T}$ (resp. $H = \frac{JQ}{T}$), već se Rankineu u računima nadavao, jer on proučava neku termodinamičku funkciju, gdje toplina Q dolazi podijeljena s apsol. temperaturom T; već je Kelvin proučavao, kako vidjesmo izraze oblika $\sum \frac{Q}{T}$, već je Clausius došao na izraze $\frac{Q}{T}$ nazvavši ih „ekvivalentnim vrijednostima pretvorbi". Istom kad je važnost ovih izraza počela postajati sve jasnija, uvec je Clausius posebno ime za njih, nazvavši element toga izraza $\frac{dQ}{T}$ elementom entropije dS. Zakon, da kod reverzibilnih pojavâ entropija ostaje stalna, a kod ireverzibilnih da raste, zapravo nije ništa drugo, nego analogni zakon, koji smo gore našli, za kalorikum. A ipak se dugo nije nitko od fizičara sjetio, da je Clausiusova entropija zapravo

Carnotov kalorikum. Mjesto da u entropiji gleda„ mo neku matematičku fikciju, mjesto da je defi„ niramo u diferencijalnom obliku, mi bismo mogli samo dobiti, kad bismo se naučili u entropiji naprosto gledati mnogo konkretniji Carnotov kalorikum.

Ali oni, koji su stvarali termodinamiku, mo„ rali su se tako uživjeti u to, da stvari gle„ daju svojim očima, da nijesu dospjeli otkriti plodonosne misli u napuštenom shvaćanju. Leži u naravi ljudskoga duha i same stvari, da je tomu tako i zato historija nauke ne bi„ lježi samo jedan ovakov slučaj. A baš s toga gledišta historija je drugoga stavka osobito poučna.

U Zagrebu, dne 10. travnja 1920.