

ditioni'. Jeu positioni', když přísluší k línii
ne jeou pivořdi, ne jeou negationi', jeou - li' probability,
tak' využitíjí sončasné látkaň na straně lere' ronice.⁴⁾ (SFU)

Z reakci' fundamentalních možností determinaci:
reakce jiné, reakce i'mi', a zde pravci' ronice ~~na~~⁵⁾ (1)
vana Dubreuil. Při dvojství vektoru proti látce
~~o~~ (a dvojstvím vektoru sámých)
budou zase možny reakce, při nichž se neincastují
v idně látce systemu S, takže na levé straně ronice (1)
zase nekom. státi sami nuly ($m_1=0, m_2=0, \dots, m_n=0$).

Pokládaje me myri' veličiny m'_1, m'_2, \dots, m'_n ,
že nejsou me; ~~ne~~ nejdeme-li negacion hojnou positioni',
znač' najpř látkaň pivořdi; taktak' negacion bude
znač' produkt.

Utrojime tableau rectangle (n línies, n' kolonnes)

F. Wahl. Etude critique. Bulletin du Congrès International de Philosophie.
Paris 1900. T III. pag 581.

$$(II) \left| \begin{array}{cccc} b_1^1 b_1^2 \dots b_1^n & \dots & b_n^1 b_n^2 \dots b_n^n \\ b_1^1 b_1^2 \dots b_1^n & \dots & b_n^1 b_n^2 \dots b_n^n \\ \dots & \dots & \dots \\ b_1^1 b_1^2 \dots b_1^n & \dots & b_n^1 b_n^2 \dots b_n^n \end{array} \right|$$

tedy se možnost dominovali, že, Když determinant
je ne n látce determinanta principal, determinanta
je nul. Ale v tomto případě by Když je' realice
vyzadovala n+1 látkaň pivořdi plus využitíjí. Zhlodi.

Takové pravidlo rovněž vžebu mít potrebu'
avšť, i přes objevum pravidla byly stále, mnohé
další věci' je' neschlo! V našem tableau se tedy
isté využitýjí determinantu ronice nule; pak ale nekom.

4

~~Cíky, existují všechny, všechny jsou funkce reálných proměnných, k tomu~~
~~jsou hranice determinantní a funkcionální funkce~~
ti všechny $b_1 \dots b_n$ až $b_n \dots b_1$ ^{v rovnici (I)} ~~je to nejdřív řešení~~. Nejdřív
je to nejdřív' a mít taky, když odkryjeme, že systém ~~funkcí~~ ^{je}, tedy systém
~~a když~~ ^{a když} všechny čísla jsou záležitostí, které jsou
v užití přirodě ~~záležitostí~~ (II).
Když jsem řekl,
že my využíváme v systémech ~~S a S'~~ možnost počítat
representanty jistých fází A, B, C... ~~Faz~~ Faz
které jsou sloučením proměnných, aby nemusely mít sloučený cele
bohatství, mohou být homogenní, a když takto dělíte minimálně sloučený
max ~~max~~ nejjednodušší formu, určitou se vede ná
jiná faza, nazívá B, a za jiných okolností nebude mít
zjednodušit, aby se tyto dané formy fází A a B spojily ve
faz jedinou. Avšak zákon, zde hrající jsem domlu
vhlídce nezmění, aktuálně na nich zahrnuje celá chemie,
která má využívání strukturálních a procesních, ale
strukturní procesů provádět jen s fázemi.

18

Chemický který ještě nebyl nazván prototy, a tedy
také nemohl znát složení ostatních latuí, přece dokonce
pozoroval, že ~~one~~ které fáze nemívají název jako ~~jak~~ ^{nikdy} ~~ale~~ ^{kompletně} akční soubor
méně jiné latuity patrnou, za jistých okolností může tedy
být jako ~~jak~~ ^{což} ~~že~~ méně mohou složení) mít vlastní
latu invariantu, akční se méně fáze současně. Takové
fáze vykazují zvláštní pojmovost: Podle této je za čisté
míří fáze ortotu, neboť prokázaly reakce jednotlivé, tj.
záblesk a mimořádně početně latu sivovlných plus zploštěn.
^(invariantní)
Vznikla chemie až tich latu výborem takových
krajních variant fáze; ale časem vznikla též chemie fáze
prominentního složení (Gibbs, Roseboom), která však
dovoluje nepravidelná k homogenní základni, ale může ~~že~~ se mít
méně složení fáze A, B, ..., a které závisí pouze na výborech:
nevíme, jestli by bylo možno dedukovat základni, ~~pro~~ ^{pro} fáze A, B, C, D, E, ...
Máme tedy již ~~je~~ ^{je} ~~možné~~ ^{možné} ~~možnosti~~ ^{možnosti}, mít
se mít méně i jiné složení mít všechny, které jsou shora
nazvání. Ale povídalo se mi to cestou jinom, když jsem uvalil vše

poslední práci z roku 1918; na některé tato práce ještě
publikována dosud jen v jazyce českoslovanském⁶),
neboť pronášky po válce nedovolily mi dosud publikovat
ji v jazyce světovém.

Pochloubám se pravdou za krátkou dobu – Pochloubám se za krátkou dobu – Pochloubám se za krátkou dobu –
dne fáze kvantitativní, en general je neustávají, ale vznikají z
nich dle určitých pravidel nové fázy.

Dospívám k nové teorii chemie, která ještě
podstatně analytizuje proti myšlené teorii syntetické;

Současným chemikem, které přináší ukládkami fázi
 A, B, C, \dots zcela nezávislé a zcela nahlížitelné složení!

Theorie moje ukládají, jak postupně docházíme k latinském číslování
částí až úplné číselny takže z nich na konci můžeme
vybrati prvky. Přitom na každém pravdě podle všech, že jinak
ještě ještě je omězena prvněním složení každé
fáze jednotlivé!

F. Wald, Chemie fázi.

Ceská Akademie, Praha 1918:

Vztah prof. Walda k matematice

Prof. Wald k tomu podotýká: „Ačkoliv jsem studoval matematiku již na vysoké škole, ovšem jak to bylo tehdy pro chemiky v učebním plánu dosud omezené, cítil jsem již tehdy – ovšem jen temně – rozporu mezi oběma způsoby myšlení, a vše co se v matematice nesnášelo dobře s tehdejší chemií proniklo jen zcela povrchně do mého ducha“.

Prof. Wald dále říká, že postrádal v tehdejší chemii kontinuum pro matematiku nezbytné a pokračuje: „Proto stal jsem se brzo chemikem fyzikálním a spolu samoukem matematickým, hledajícím usilovně neznámé partie matematiky, nezbytné pro matematické pochopení chemických jevů. Že jsem musil přitom užít též pomůck termodynamických, je nasnadě, nepotřebuje tedy zvláštního odůvodnění. Zdá se mi na sklonku vědecké mé činnosti, že výběr matematických partií mnou postupně studovaných nebyl zcela šťastný, snad jsou mnohé partie matematiky, jichž dokonalejší znalost byla by mému dílu prospěšná. K nim počítám teorii transformačních grup matematika L i c“.

Prof. Wald dále sděluje: „V chemii jde však i o diskontinuity a ty mne vedely k tomu, abych se uchýlil k představám geometrickým, v nichž je přípustná představa útváru ohrazených třeba i polydimenzionálních“.

Wald ve svých pracích užíval v rozsáhlé míře matematiky. V prvním období vycházel z prací polského teoretického fyzika, profesora Jagielloňské univerzity v Krakově Władysława Natansona (1864–1937) /1,2/, který definoval čtyři termodynamické potenciály. Jejich matematický aparát – parciální diferenciální lineární rovnice – se záhy ukázal jako obtížný a proto v dalším období se Wald zaměřil na aplikaci lineární algebry. Pro třetí fázi je charakteristické využití polydimenzionální geometrie.

Uvedli jsme tři oblasti matematiky aplikované v procesu vytváření Waldovy obecné chemické teorie. Nyní se nimi seznámíme poněkud bližě.

1. Aplikace diferenciálního počtu, zejména úplného diferenciálu a diferenciálních rovnic, v souvislosti s dalším rozpracováním základů chemické termodynamiky.

Po důkladném prostudování Natansonových prací, zejména článku „Über thermodynamische Potentiale“ /Zeitschrift für physikalische Chemie, XVIII, str. 733 a „Sprawozdanie“ – Rozprawy Akademii Umiejętności, Kraków, 24, str. 137/ Wald uverejnil v roce 1894 a 1895 v Chemických listech rozsáhlé studie „Genesis zákonů stehiometrických“ /3/ a „Nástin teorie obecné“ /4/. V prvé aplikoval Natansonovy potenciály: F, Φ, Ω, U a z nich matematickou cestou odvodil zákon o měrném teple a tzv. objemový zákon substituční.

Uvedme nyní příslušná teoretická výchoziska. Jde o aplikaci zejména diferenciálních rovnic. Přitom Wald předpokládal 1. platnost Lavoisierovského zákona zachování hmoty a energie a 2. zákona entropie. Vychází z Gibbsem vybudovaných základů termodynamiky. Hledá obecné zákony změn, např. látkových. K tomu Wald podotýká: „Máme-li pochopit vznik lučebních zákonů, musíme objasnit hledat pomocí termodynamiky. O chemických jevech víme, že pokud se skutečně dějí, vždy vyhovují termodynamice.“ /3/ Základem mu je studium rovnovážných stavů. Studuje okolnosti, které rovnovážný stav podmiňují. Pokud jde

o složení chemické sloučeniny, opírá se o Bertholetův názor, i když ne vždy v souladu s ním předpokládá nezbytnost konstantního složení dané sloučeniny.

Na základě předchozích úvah přistupuje k jejich matematické formalizaci: „Označme si písmenem \underline{a} váhu součásti v jednom kilogramu sloučeniny, dále označme písmenem Π některý ze čtyř známých potenciálů: F , Φ , Ω , U (Natanson).“ K tomu Wald podotýká: „Čtenáři termodynamiky méně znalý, obtěžuj se předem prostudovat krásnou práci Natansonova v Zeitschrift für physikalische Chemie, nebo lépe v polském originále v „Rozprawach matematycznych“, vydaných v roce 1892 v Krakově. /2/, (příloha č. 13)

Natansonovy potenciály Wald zobecňuje do jednoho a ten označuje Π . Dále platí obecná podmínka pro dosažení rovnovážného stavu

$$\frac{\partial \Pi}{\partial a} = 0 \quad (1)$$

jak to vyplývá z Natansonovy teorie.

Wald dále předpokládá, že v chemii lze chemickou sloučeninu svým způsobem pokládat /analogizovat/ za směs. Sloučenina svým složením vzdoruje ve styku s jinou součástí změnám podmínek rovnováhy, aniž by přitom změnila své složení.

Dále, jestliže p představuje nějaký parametr rovnovážného stavu (teplotu, tlak, objem, koncentraci, atd.), pak musí platit:

$$\frac{\partial^2 \Pi}{\partial a \partial p} = 0 \quad (2)$$

jako podmínka rovnovážného stavu. Zajisté platí také analogických kombinací, kolik je parametrem, cili kolik je různých vlastností, které uvažujeme, tj. které aplikoval chemik při preparaci příslušné sloučeniny, aniž se mu podařilo změnit její složení.

Natanson obohatil Gibbsovu termodynamickou teorii o čtyři jím definované potenciály. V této souvislosti je zajímavé, že Wald přejímá od Natansona nejenom matematický aparát, ale i některé slovní formulace, např. shodně s ním hovoří o „virtuálních změnách“.

Uvedeme dále příslušné definice.

Definice potenciálu F :

$$F = U - \sum_{\epsilon} t^{(\epsilon)} S^{(\epsilon)} \quad (3) \quad (\text{S je entropie})$$

Natanson tuto funkci nazývá izotermicko-adynamický potenciál.

Definice potenciálu Φ : (2. potenciál)

$$\Phi = U - \sum_{\epsilon} t^{(\epsilon)} S^{(\epsilon)} + \sum_{i=1}^n P_i \cdot q_i \quad (4)$$

Tento vztah se od předchozího liší druhým členem, cili o tzv. termodynamický motor.

Odtud platí:

$$\delta \Phi < 0 \quad (5)$$

jestliže jde o nevratnou změnu a naopak

$$\text{jde-li o vratnou změnu: } \delta \Phi = 0 \quad (6)$$

Termodynamická rovnováha pak nastoupí tehdy, bude-li funkce nabývat ze všech možných hodnot, hodnotu minimální. Funkci nazývá druhým izotermicko-izodynamickým potenciálem.

$$\text{Definice potenciálu } \Omega: = U + \sum_{i=1}^n P_i \cdot q_i \quad (7)$$

Na základě analýzy tohoto pojmu Natanson dochází k poznatku, že pro nevratnou změnu musí platit $\delta U < 0$ (8)

$$\text{pro vratnou změnu} \quad \delta U = 0 \quad (9)$$

odtud pak platí:

$$\begin{array}{ll} \text{pro nevratnou změnu} & \delta \Omega < 0 \quad (10) \\ \text{pro vratnou změnu} & \delta \Omega = 0 \quad (11) \end{array}$$

Dále uvádí, že pro všechny vratné jevy při libovolném parametru platí:

$$\frac{\partial U}{\partial p} - \sum_{\epsilon} t^{(\epsilon)} \frac{\partial S^{(\epsilon)}}{\partial p_i} + \sum_{i=1}^n P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_i} = 0 \quad (12)$$

a současně i výraz

$$\frac{\partial U}{\partial p_i} - \sum_{\epsilon} t^{(\epsilon)} \frac{\partial S^{(\epsilon)}}{\partial p_i} + \sum_{i=1}^n P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_i} = 0 \quad (13)$$

Potenciál Ω nazývá izentropově-izodynamickým a potenciál U izentropově-adynamickým a poznámenává, že jeho interpretace je identická se známou termodynamickou zásadou, prosazovanou Bertholetem. Bertholetův princip je zvláštním případem, jehož realizace v praxi je velmi obtížná.

Uvedli jsme nástin Natansonovy teorie termodynamických potenciálů. Při zevrubnějším studiu jejich definic zjištujeme, že mezi funkcemi F, Φ, Ω, U existuje určitá symetrie, a to jak v jejich vlastnostech, tak i v obecných tvrzeních. Jde tu o objev termodynamického dualismu, který už postfeli Gibbs a Maxwell, a zvláště pak Eting, aniž by to pregnantně vyjádřili. Natanson k tomu pojmenováná, že žádný z termodynamických potenciálů nemůže být bezprostředním zobecněním obyčejného dynamického potenciálu, neboť ten se týká obecného pohybu. Jinak řečeno, rovněž statistické rovnováhy patří do kategorie vratných změn.

Čtyři potenciály F, Φ, Ω, U lze zobecnit a vyjádřit následující rovnicí:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial p_j \partial p_k} - \frac{\partial^2}{\partial p_k \partial p_j} \right) (F, \Phi, U, \Omega) = 0 \quad (14)$$

Přitom p_j a p_k jsou jakékoli dvě od sebe se vzájemně lišící změny v řadě p_1, p_2, \dots, p_n a jsou funkcemi F, Φ, Ω, U .

Z rovnice (14) vyplývají všechny vztahy, které objevuje termodynamika mezi různými součástmi tělesa.

Wald do své první varianty obecné chemické teorie převzal definice čtyř Natansonových potenciálů a rovněž tak i závěry, které vyplývají z nám uvedených úvah.

V roce 1895 se Wald v Chemických listech /4/ znovu vrací k myšlence geneze stehiometrických zákonů a uvádí další způsob matematické interpretace, tentokrát pomocí soustavy algebraických lineárních rovnic a teorie matic a determinantů. K tomu Wald pojmenováná: „V této další fázi se dále vracím ke Gibbsovi. Domněnka, že pravidlo fází je vlastně empirickým základem teorie fází nebyla zcela správná. Naopak, zásada lučebnického výběru látek v prvním pojednání vyložená, přivedla mne k poznání, že rovnice, Gibbsem navržené, jsou navzájem neodvislé, stojí však ve vzájemné závislosti, jakmile se jedná ne jíž o látky libovolně smíšené, ale o lučebné preparáty.“ /4/

Počínaje druhou vývojovou fází je pro Walda základním pojmem chemická fáze. Fází se snaží nahradit i pojem chemická látka, resp. chemická sloučenina. Protože chemická sloučenina v reakci vystupuje v určité soustavě, lze ji v souladu s Waldem, simulovat určitou soustavou fází. Tuto situaci popisuje Wald ve studii uveřejněné v Chemických listech z 1. listopadu 1895, nazvanou Genesis zákonů stehiometrických II. /4/ Studii uvádí slovy: „Počátkem minulého roku uveřejnil jsem v těchto listech nové názory své o původu zákonů stehiometrických. Dalším sledováním předmětu vešel jsem v přesvědčení, že názory moje tam vyslovené ovšem v podstatě své jsou správné, že však jejich matematické zpracování se mi valně nepodařilo. /4/ Nepřestal jsem svůj problém sledovat a po malém nezdaru a poblouznění došel jsem k výsledkům, jež se mi zdají uspokojivé.“ /4/

Wald dospívá k přesvědčení, že vzájemné vztahy mezi jednotlivými komponentami určitého celku, který přichází v úvahu například u chemických reakcí, lze simulovat chemickými směsmi nebo určitými fázemi, a to za využití algebraických lineárních rovnic. Přitom vychází opět z Gibbse: „V Gibbsově teorii látek rovnovážně se stýkajících, odvozené z tzv. pravidla o fázích ve formě:

$$(\text{malé } p) \quad \overline{p} \quad \overline{p} = N + 2 - r, \quad \text{kde}$$

N značí počet součástí neodvisle proměnných, r počet fází a p počet neodvislých parametrů soustavy, např. teploty, tlaku, apod. Wald dále uvádí: „Pokud využijeme algebrického přístupu, dospejeme k lučebným zákonům cestou od soustavy fází s rovniciemi neodvislými a vysetříme, jakých by bylo třeba podmínek, aby obecně proměnlivá fáze vykazovala stálé složení.“

Jestliže má každá z látek představovat určitou fazu, pak ji můžeme považovat za určitou soustavu směsi. Jednotlivé směsi označíme čísly 1, 2, 3, 4, n. To znamená, že směsi v podstatě simulují jednotlivé látky v chemické reakci.

Součásti jednotlivých směsí označíme písmeny a, b, c, s. Tato čísla charakterizují příslušnou složku nebo její součást. Z hlediska klasické chemie těmito čísla mohou být atomové, resp. molekulové hmotnosti příslušných komponent.

K tomu Wald pojmenováná: „V daném systému, tzn. ve směsi, budeme hovorit o počtu jednotek jednotlivých součástí obsažených v systému. Budeme-li uvažovat chemickou reakci, obsahující konkrétní látky, tj. reaktanty a produkty, potom každý reaktant představuje jakoby jednu směs. V každé směsi, ať už se jedná o směs nebo sloučeninu, či prvek, je komponenta jenom jedna a ta vystupuje v určitém množství (počtu). Např. jedná-li se o O_2 , jde o dvakrát atom kyslíku.“ /4/ Uvědomme si, že Wald neuvažuje synteticky, ale analyticky. Zcela obecně lze v dané směsi nebo sloučenině předpokládat x_1 komponenty a₁, x₂ komponenty a₂, x₃ komponenty a₃, x_n komponenty a_n.

Lze pak psát:

$$x_1 a_1 + x_2 a_2 + \dots + x_n a_n = A \quad (15)$$

a podobně:

$$x_1 b_1 + x_2 b_2 + \dots + x_n b_n = B$$

a obecně:

$$s_1 x_1 + s_2 x_2 + \dots + s_n x_n = S$$

Celý systém je pak vyjádřen následující soustavou lineárních rovnic:

$$\begin{aligned} a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \dots + a_n x_n &= A \\ b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + \dots + b_n x_n &= B \\ \dots & \\ s_1 x_1 + s_2 x_2 + s_3 x_3 + \dots + s_n x_n &= S \end{aligned} \quad (16)$$

První rovnice se rovná A, druhá např. B, třetí např. C atd., poslední se rovná S.

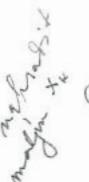
V soustavě rovnic, kde x₁ až x_n představují neznámé hodnoty určující počet složek v dané směsi, respektive počet složek v jednotlivé látce, např. ve sloučenině. Uvnitř systému dochází ke změnám. Tzn., že ve směsích mohou probíhat změny tak, že tyto směsi budou vzájemně splývat, a tím se bude měnit příslušná koncentrace složek soustavy. Přitom platí základní Lavoisierovo pravidlo, z kterého Wald vychází jako z axiomu, a to, že součet hmotností látek před změnou se rovná součtu hmotností látek po příslušné změně.

Jedná-li se o reakci, pak součet hmotností před reakcí se rovná součtu hmotností po jejím skončení. V průběhu změn došlo k úbytku původních složek a naopak k nárůstu produktů, takže součet je nakonec rovný nule. Jinými slovy, ze soustavy rovnic, (16) se stane soustava lineárních homogenních rovnic:

$$\begin{aligned} x_1a_1 + x_2a_2 + x_3a_3 + \dots + x_na_n &= 0 \\ x_1b_1 + x_2b_2 + x_3b_3 + \dots + x_nb_n &= 0 \\ \dots & \\ x_1s_1 + x_2s_2 + x_3s_3 + \dots + x_ns_n &= 0 \end{aligned} \quad (17)$$

Waldovi šlo v podstatě o nalezení obecného matematického modelu chemické reakce, který by nebyl založen na a priori přijaté atomistické teorii. Jde mu o vyjádření chemické teorie pomocí matematiky bez použití jakékoliv hypotézy.

Řešení soustavy lineárních rovnic je možné pomocí determinantů. Lze tedy pro obecné x_k psát:

$$X_k = \frac{\Delta x_k}{\Delta_{\text{soustavy}}} \quad (18)$$


Čitatel je determinant pro x s indexem k , tedy x_k . Ten se však v souladu s teorií determinantů rovná 0.

Poznámka:

Z obecné teorie determinantů je známo, že dostaneme determinant příslušného x , v našem případě s indexem k (tedy x_k) tak, že příslušný tzn. v tomto případě k -tý sloupec determinantu nahradíme prostým členem. Poněvadž prostý člen je nula, znamená to, že tento k -tý sloupec nahradíme nulami. Jestliže ale v determinantu je celý řádek anebo sloupec nulový, pak je hodnota celého determinantu nulová. Tedy při řešení soustavy lineárních homogenních rovnic je čitatel toho zlomku: $\Delta x_k = 0$

Platí:

$$x = \frac{0}{\begin{vmatrix} a_1, & a_2, & \dots, & a_n \\ b_1, & b_2, & \dots, & b_n \\ \dots, & \dots, & \dots, & \dots \\ s_1, & s_2, & \dots, & s_n \end{vmatrix}} \quad (19)$$

Kdyby nešlo o lineární homogenní rovnice, tak by jmenovatel zlomku mohl být rozdílný od nuly. Čili podmínkou řešitelnosti lineárních rovnic by bylo, že determinant soustavy musí být rozdílný od nuly.

Potom by platilo:

$$\Delta_{\text{soustavy}} \neq 0 \quad (20)$$

x_k = zlomek, v čitateli nula a ve jmenovateli determinant soustavy.

Ten je-li rozdílný od nuly, pak řešení soustavy je tedy nulové.

Tzn. že pro jakékoliv x , např. $x_1 = x_2 = x_3 = \dots = x_n = 0$.

Potom má soustava řešení nulové.

Z hlediska interpretace na soustavu směsi, respektive např. na chemickou sloučeninu, takovéto řešení nevyhovuje. Řešení přichází v úvahu jenom tehdy, jestliže bude také jmenovatel roven nule. Pak jde o zlomek $\frac{0}{0}$ a to je tzv. neurčitý výraz.

Pro neurčitý výraz lze předpokládat, že může, ale nemusí existovat nějaké řešení. Jinými slovy – a to je součástí algebraického vyjádření konkrétní situace – aby soustava rovnic měla řešení, musí být splněna podmínka, že jmenovatel zlomku, což je determinant soustavy, je nulový.

Tedy:

$$\begin{vmatrix} a_1, & a_2, & \dots, & a_n \\ b_1, & b_2, & \dots, & b_n \\ \dots, & \dots, & \dots, & \dots \\ s_1, & s_2, & \dots, & s_n \end{vmatrix} = 0 \quad (21)$$

To je podmínka řešitelnosti dané soustavy.

Prof. Wald takto pojatý algebraický systém ilustroval na konkrétních příkladech. Protože však nebyl zcela spokojen s příslušnou interpretací, předpokládal, že se dalším sledováním těchto vztahů bude ještě zabývat. Je ale přesvědčen, že již má některé důkazy pro to, že touto cestou lze koncipovat i teorii valencí. Uzavírá myšlenkou, že strukturální teorie bude vodítkem ve spletitých vztazích determinantů. Stěžuje si: „Stručný přehled ovšem

nedovoluje seznati všechny podrobnosti mých dedukcí. Postačí však širším kruhům, aby si o tématu vytvořili správný obraz.“ /4/

V další vývojové fázi prof. Wald aplikoval polydimenzionální geometrii. Ta se pak stává jeho hlavním nástrojem při vytváření obecné chemické teorie. Tou se zde nehodláme zabývat, neboť její aplikace je patrná ze základního Waldova díla Chemie fasi, které se stalo druhou částí Waldovské trilogie. /6/

Theoretické studie profesora Walda učinily rychle známým i v cizině. Vyvolaly jeho čilý písemný i osobní styk s řadou tehdejších význačných badatelů, zvláště s W. Ostwaldem, Paulem Duhemem a s četnými jinými. Tyto styky vedly k mezinárodnímu uznání významu Waldových bádání, ale též k četným polemikám, jako se Svantem Arrheniem, Brunim, de Vriesem a dalšími. Vycházejí ze své teorie akci a reakcí došel Wald k novému odvození Gibbsova fázového zákona cestou matematickou. Wald odkryl jeho původní nepřesnosti a v prohloubené formě je učinil základním postulátem chemického dění, jak jej pojal ve svém hlavním díle „Chemie fasi“ z r. 1917, tiskem vydané ČAV v r. 1918. Waldem přehledněný německý překlad Klímův a F. Walda jun. nebyl tehdy vydán tiskem. Nyní je součástí 2. dílu Waldovské trilogie. /6/ Výklad tohoto díla i poslední Waldovy práce byly vydány v anglickém a částečně francouzském časopise Heyrovského – Votočkové Collection v r. 1931.

Poznámky

1/ Natanson, S.: Über thermodynamische Potentiale, Zeitschrift für physikalische Chemie, XVI, 1893, str. 733

2/ Natanson, S.: O potencjalach termodynamicznych, Rozprawy Akademii Umiejętności w Krakowie, 24, 1892, str. 137

3a, 3b/ Wald, F.: Genesis zákonů stechiometrických I, Chemické listy, XVIII, 1894, str. 34-36, 54-55, 70-72

Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze, Zeitschrift für physikalische Chemie, XVIII, 18, 1894, str. 337

4a, 4b/ Wald, F.: Genesis zákonů stechiometrických II, Chemické listy, XIX, 1895, str. 253-255

Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze II, Zeitschrift für physikalische Chemie, XIX, str. 607

5/ Wald, F.: Korespondence, Karolinum, Praha, 2002

6/ Wald, F.: Chemie fasi, Karolinum, Praha, 2004

Oryginal pracy o chemii
potencjalnej prof. Jagodzinski
znanego W. Natansona,
prawdziwej daty i celu tej pracy
współczesne o matematice
i obecnej
chemicznej teorii

O potencjalach termodynamicznych

przez

Władysława Natansona.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. w d. 3 kwietnia 1892 r.;
ref. członek Witkowski.

1. Będziemy uważać w pracy niniejszej dowolny układ materjalny A , który ulega oddziaływaniu termodynamicznemu innych ciał materjalnych c' , c'' , ... stanowiących jego otoczenie. Nie czynią żadnych zastrzeżeń co do temperatury układu A , lub co do temperatury jego rozmaitych części, założymy, przeciwnie, co do ciał c' , c'' , ..., iż temperatura w każdym z nich jest jednostajna; oznaczmy przez t' , t'' , ... temperatury bezwzględne tych ciał. Przypuszcymy dalej, że stan układu A i ciał c' , c'' , ... zależy od wartości zmiennych niezależnych p_1 , p_2 , ... p_n (ogólnie p_j) czyli parametrów; lecz nie rozstrzygamy, czy temperatury t' , t'' , ... należą do liczby zmiennych niezależnych p_j , czy też zostały obrane za funkcje tych zmiennych.

Przypuszcymy, że w nieskończonym małej (odwracalnej lub nieodwracalnej) przemianie termodynamicznej układ wykonywa na zewnątrz pracy elementarną

$$\delta W = \sum_{i=1}^{i=n} P_i \delta q_i, \quad (1)$$

gdzie przez q_i oznaczono wielkości, których zmienność jest połączona z wykonywaniem pracy, a P_i , określone mogą samego założenia, są spółczynnikami dynamicznymi układu, lub „siłami“ termodynamicznymi

Rozprawy mat.-przyr. T. XXIV.

18

w znanie uogólnionemu. Spółczynniki P_i oraz zmienne q_i są w ogóle funkcjami parametrów p_j . Jakkolwiek zatem moglibyśmy zawsze wyrazić pracę elementarną w kształcie

$$(2) \quad \delta W = \sum_{i=1}^{i=n} Q_i \delta p_i, \quad \text{gdzie } Q_i = \sum_{j=1}^{j=m} P_i \frac{\partial q_j}{\partial p_j},$$

odróżnienie przecież zmiennych q_i od zmiennych niezależnych p_i będzie nam użyteczne.

W nieskończonym malej przemianie, przy której układ wykonywa na zewnątrz pracę δW , pobiera on z zewnątrz pewną ilość ciepła, którą oznaczamy przez

$$(3) \quad \delta Q = \sum_{i=1}^{i=n} R_i \delta q_i,$$

mierząc ją jednostkami pracy. Założeniem tem określamy spółczynniki cieplne układu R_1, R_2, \dots, R_n . Pojęcie spółczynnika cieplnego jest uogólnieniem pojęć „ciepła właściwego” oraz „ciepła utajonego”.

2. Przypuśćmy, że układ A podczas pewnej nieskończonym malej przemiany pobiera ciepło tylko z jednego źródła, n. p. z ciała c , o temperaturze t . Nazwiemy taką przemianę — nieskończonym malem monotermiczną przemianą. Podobnie nazwiemy zjawisko skończone zjawiskiem monotermicznym, jeśli w całkowitym jego przebiegu układ, ulegający zjawisku, pobiera ciepło z jednego tylko źródła, o temperaturze zawsze jednakowej. Pojęcie skończonego zjawiska monotermicznego jest oczywiście pewnym uogólnieniem pojęcia zwykłego zjawiska izotermicznego.

W powyższych założeniach i oznaczeniach wyrażamy zasadę, którą odkrył Carnot a uogólnił Clausius, w sposób następujący. Każde możliwe zjawisko kołowe, składające się z nieskończonym malem zjawisk monotermicznych, czyni zadość warunkowi:

$$(4) \quad \int \frac{\delta Q}{t} < 0, \quad \text{gdy jest nieodwracalne, lub}$$

$$(5) \quad \int \frac{\delta Q}{t} = 0, \quad \text{gdy jest odwracalne.}$$

Calkowanie w obu wzorach rozcina się do całego obiegu kołowego. Ztąd wynika, iż każde możliwe zjawisko niekołowe, składające się z nieskończonym malem zjawisk monotermicznych, czyni zadość następującym warunkom:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{t} - (S_B - S_A) \leq 0, \quad \text{gdy jest nieodwracalne; lub} \quad (6)$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{t} - (S_B - S_A) = 0, \quad \text{gdy jest odwracalne,} \quad (7)$$

jeśli prowadzi ono układ od określonego stanu (A) do określonego stanu (B), jeśli S_A i S_B oznaczają wartości entropii układu w stanach (A) i (B) i jeśli nareszcie istnieje jedna przynajmniej droga odwracalna, na której można układ ze stanu (B) odprowadzić powrotnie do stanu (A).

Ztąd dalej wynika, dla zjawisk skończonych monotermicznych, następująca postać szczególna zasady Carnota - Clausiusa. Każde możliwe zjawisko kołowe monotermiczne czyni zadość warunkowi

$$\int \delta Q < 0, \quad \text{gdy jest nieodwracalne; lub} \quad (8)$$

$$\int \delta Q = 0, \quad \text{gdy jest odwracalne;} \quad (9)$$

każde zaś możliwe zjawisko monotermiczne, prowadzące układ od stanu (A) do stanu (B), czyni zadość warunkowi (w razie istnienia drogi powrotnej odwracalnej)

$$\int_A^B \delta Q - t(S_B - S_A) < 0, \quad \text{gdy jest nieodwracalne; lub} \quad (10)$$

$$\int_A^B \delta Q - t(S_B - S_A) = 0, \quad \text{gdy jest odwracalne.} \quad (11)$$

Twierdzenia te stosowano zazwyczaj wyłącznie do zjawisk izotermicznych.

Nareszcie, dla przemian nieskończonym malem monotermicznych otrzymujemy, jako warunek możliwości przemiany:

$$\delta Q - t \delta S < 0, \quad \text{gdy jest nieodwracalna; lub} \quad (12)$$

$$\delta Q - t \delta S = 0, \quad \text{gdy jest odwracalna.} \quad (13)$$

Przytem przemiana przeciwna odwracalna winna być możliwa.

Jeśli dwie nieskończonym male przemiany monotermiczne, jedna odwracalna, druga zaś nieodwracalna, zaczynają się od stanów układu dokładnie jednakowych i kończą się na stanach podobnie jednakowych, wówczas przyrosty entropii δS , które w nich nastąpią, są jednakowe; możemy przeto wówczas powiedzieć, łącząc równanie (13) z nierównością (12): w przemianie monotermicznej nieodwracalnej układ pochłania

mniej ciepła (lub tyleż), niż w przemianie odwracalnej, prowadzącej od tegoż stanu początkowego do tegoż końcowego, jeśli w ogóle w przemianach tych ciepło przez układ jest pochłaniane. Jeśli, przeciwnie, w przemianach tych ciepło przez układ jest wydzielane, wówczas w przemianie monotermicznej nieodwracalnej układ wydziela więcej ciepła (lub tyleż), niż w przemianie odwracalnej, która jej odpowiada.

Oznaczmy przez U energię wewnętrzną układu. Mamy zawsze

$$(14) \quad \delta Q = \delta U + \sum_{i=1}^n P_i \delta q_i$$

bez względu na to, czy przemiana jest odwracalna, czy nieodwracalna (jeśli tylko nie jest połączona z wytwarzaniem lub zużywaniem energii kinetycznej molarnej). Mamy zatem, zamiast warunków (12) i (13), następujące

$$(15) \quad \delta U - t \delta S + \sum_{i=1}^n P_i \delta q_i < 0, \text{ dla przemiany nieodwracalnej;}$$

$$(16) \quad \delta U - t \delta S + \sum_{i=1}^n P_i \delta q_i = 0, \text{ dla przemiany odwracalnej.}$$

W dwóch nieskończonymi małymi monotermicznymi przemianach, zaczynającymi się od stanów układu jednakowych i kończącymi się na stanach jednakowych, przyrosty energii δU są podobnież jednakowe, jak przyrosty entropii; przypuszczając zatem, że, z pomiędzy owoch dwu przemian, jedna jest nieodwracalna, druga zaś odwracalna, i łącząc równanie (16) z nierównością (15), możemy powiedzieć: w przemianie monotermicznej nieodwracalnej układ wykonywa mniej pracy (lub tyleż), niż w odpowiadającej jej przemianie odwracalnej, jeśli w ogóle w przemianach tych praca przez układ jest wykonywana. Jeśli, przeciwnie, w przemianach tych praca wykonywana jest na układzie, wówczas w przemianie monotermicznej nieodwracalnej układ zużywa więcej pracy (lub tyleż), niż w przemianie odwracalnej, która jej odpowiada.

3. Przypuszcmy teraz, że w pewnej nieskończonymi małej przemianie warunek monotermiczności nie jest zachowany: przemiana odbywa się politermicznie, t.j. układ pobiera spółeczenie ciepła od kilku źródeł c' , c'' , ... o różnych temperaturach t' , t'' , ... Dzielimy wówczas układ na części takie, aby każda z pomiędzy nich ulegała przemianie monotermicznej; jeśli to jest możliwe, sprawdzamy zadanie do poprzedniego przypadku. Niechaj jedna z tych części pobiera od źródła $c^{(\varepsilon)}$,

$$\begin{aligned} \delta U - t \delta S - \sum_{i=1}^n P_i \delta q_i \\ \delta U = t \delta S \\ t \delta S = \delta U + \sum_{i=1}^n P_i \delta q_i \\ \delta Q = t \delta S \\ \delta Q - t \delta S = 0 \\ \delta Q - t \delta S = v \end{aligned}$$

$C^{(\varepsilon)}$

o temperaturze $t^{(\varepsilon)}$; ilość ciepła $\delta Q^{(\varepsilon)}$ w nieskończonymi małej przemianie; niechaj entropia jej wynosi $S^{(\varepsilon)}$; będziemy mieli, dla tej części,

$$\delta Q^{(\varepsilon)} - t^{(\varepsilon)} \delta S^{(\varepsilon)} < 0, \text{ dla przemiany nieodwracalnej; lub} \quad (17)$$

$$\delta Q^{(\varepsilon)} - t^{(\varepsilon)} \delta S^{(\varepsilon)} = 0, \text{ dla przemiany odwracalnej.} \quad (18)$$

Ztąd otrzymamy dla całego układu

$$\delta Q - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \delta S^{(\varepsilon)} < 0, \text{ dla przemiany nieodwracalnej, lub} \quad (19)$$

$$\delta Q - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \delta S^{(\varepsilon)} = 0, \text{ dla przemiany odwracalnej.} \quad (20)$$

Przy wyliczaniu [z równania (20)] największej ilości pracy, jaką uzyskać można w określonej przemianie (a mianowicie na drodze odwracalnej), możemy wprowadzić temperaturę t_* , określoną jak następuje:

$$\sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \delta S^{(\varepsilon)} = t_* \sum_{\varepsilon} \delta S^{(\varepsilon)} \quad (21)$$

i przypuszczać, że układ uważały nie pobiera nigdy ciepła od ciał c' , c'' , ..., $c^{(\varepsilon)}$ bezpośrednio, ani też nie oddaje im go nigdy bezpośrednio, lecz raczej, iż pobiera (lub oddaje) ciepło z jednego (lub do jednego) tylko ciała c_* , o temperaturze t_* ; ciało zaś c_* odbiera lub oddaje ciepło ciałom $c^{(\varepsilon)}$ za pomocą maszyn termodynamicznych odwracalnych. Ta droga poszła najpierw Sir W. Thomson a za nim p. Tait w zadaniu o „ruchliwości termodynamicznej”, następnie zaś p. Gouy w analogicznym lecz ogólniejszym zadaniu o „energii pozytycznej”.

4. Zamiast nierówności (19) i równania (20) możemy napisać, podobnie jak poprzednio,

$$\delta U - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \delta S^{(\varepsilon)} + \sum_{i=1}^n P_i \delta q_i < 0, \text{ dla przemiany nieodwracalnej; lub} \quad (22)$$

$$\delta U - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \delta S^{(\varepsilon)} + \sum_{i=1}^n P_i \delta q_i = 0, \text{ dla przemiany odwracalnej;} \quad (23)$$

U oznacza tu, jak w przypadku poprzednim, energię wewnętrzną całego układu. Gdy jednak zmiennymi niezależnymi są, jak założyliśmy, parametry p_i , przeto mamy ogólnie

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial p_i} \delta p_i - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \sum_{i=1}^n \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_i} \delta p_i + \sum_{i=1}^n P_i \sum_{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial p_i} \delta p_i < 0 \quad (24)$$

dla przemiany nieodwracalnej; dla przemiany odwracalnej taż sama suma winna równać się零. Oznaczmy dla związków sumy te przez δH .

Możemy nadać, o czem łatwo jest się przekonać, cztery kształty sumic δII . Kształty te są następujące:

$$(25) \quad \delta\text{II} = \sum_{j=1}^m \left\{ \frac{\partial(U - \sum_i t^{(z)} S^{(z)})}{\partial p_j} + \sum_{\epsilon} S^{(\epsilon)} \frac{\partial t^{(\epsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^n P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j.$$

$$(26) \quad \delta\text{II} = \sum_{j=1}^m \left\{ \frac{\partial(U - \sum_i t^{(z)} S^{(z)} + \sum_i P_i q_i)}{\partial p_j} + \sum_{\epsilon} S^{(\epsilon)} \frac{\partial t^{(\epsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^n q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j.$$

$$(27) \quad \delta\text{II} = \sum_{j=1}^m \left\{ \frac{\partial U}{\partial p_j} - \sum_{\epsilon} t^{(\epsilon)} \frac{\partial S^{(\epsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^n P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j.$$

$$(28) \quad \delta\text{II} = \sum_{j=1}^m \left\{ \frac{\partial(U + \sum_i P_i q_i)}{\partial p_j} - \sum_{\epsilon} t^{(\epsilon)} \frac{\partial S^{(\epsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^n q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j.$$

Dla uproszczenia opuściliśmy znaki przy sumach w pierwszych wyrażach powyższych nawiasów; powtarzamy przeto, że: sumowanie względem (z) dotyczy wszystkich części, z których układ się składa; sumowanie względem i dotyczy wszystkich zmiennych, których zmienność połączona jest z wykonywaniem pracy; sumowanie względem j dotyczy wszystkich zmiennych, uznawanych za niezależne.

W takich zatem czterech kształtach przedstawić można zasadnicze prawo termodynamiki:

$$(29) \quad \delta\text{II} < 0 \text{ dla przemiany nieodwracalnej};$$

$$(30) \quad \delta\text{II} = 0 \text{ dla przemiany odwracalnej}.$$

5. Zmiany nieskończoności małe parametrów δp_j uważyliśmy dotychczas za zupełnie dowolne. Poddajmy je teraz warunkowi, aby było zawsze

$$(31) \quad \begin{cases} \sum_{j=1}^m \left\{ \sum_{\epsilon} S^{(\epsilon)} \frac{\partial t^{(\epsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^n P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j = 0; \text{ czyli} \\ \sum_{\epsilon} S^{(\epsilon)} \sum_{j=1}^m \frac{\partial t^{(\epsilon)}}{\partial p_j} \delta p_j + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \delta p_j = 0; \end{cases}$$

dla takich zmian δp_j napiszemy warunki (29) i (30) w następującej postaci szczególnej:

$$(32) \quad \delta(U - \sum_{\epsilon} t^{(\epsilon)} S^{(\epsilon)}) < 0 \text{ dla przemiany nieodwracalnej};$$

$$(33) \quad \delta(U - \sum_{\epsilon} t^{(\epsilon)} S^{(\epsilon)}) = 0 \text{ dla przemiany odwracalnej}.$$

Każda zatem przemiana, czyniąca zastosyć związkowi (31), powinna, aby móc, łączyć się ze zmniejszaniem się (lub stałością) funkcji termodynamicznej $U - \sum_{\epsilon} t^{(\epsilon)} S^{(\epsilon)}$. Przypuszcmy zatem, że funkcja ta przybrała, dla pewnego stanu układu i otoczenia, wartość najmniejszą ze wszystkich, jakie mieć może przy zachowaniu warunku (31); w tym stanie wówczas (w założeniu, że warunek nie może być zerwany) żadne zjawisko nie będzie możliwe, prócz tych, które nie zmieniają wartości wymienionej funkcji. Jeśli nadto przypuścimy, że zjawiska odwracalne są granicą zjawisk nieodwracalnych (w tem znaczeniu, iż w warunku możliwości zjawiska nieodwracalnego, jak (32) n. p., i we wszystkich nierównościach poprzednich znak \leq należy zastąpić przez $<$), otrzymamy twierdzenie, że równowaga termodynamiczna musi zachodzić (w razie, gdy warunek (31) nie może być zerwany) wówczas, gdy funkcja termodynamiczna $U - \sum_{\epsilon} t^{(\epsilon)} S^{(\epsilon)}$ jest najmniejszością (najmniejszością względną, związaną nałożonym warunkiem).

Najprostszym przypadkiem, w którym warunek (31) jest spełniony, jest ten, w którym zmiany δp_j czynią zastosyć warunkom:

$$\sum_{j=1}^m \frac{\partial t^{(\epsilon)}}{\partial p_j} \delta p_j = 0 \quad \text{t. j. } \delta t^{(\epsilon)} = 0 \quad \text{dla wszelkiego } (\epsilon); \text{ oraz} \quad (34)$$

$$\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \delta p_j = 0 \quad \text{t. j. } \sum_{i=1}^n P_i \delta q_i = 0. \quad (35)$$

Wówczas zatem parametry p_j zmieniają się tak, że nie zmienia się żadna z temperatur $t^{(\epsilon)}$, iż praca nie jest wykonywana. Ten ostatni warunek jest n. p. spełniony, gdy nie zmienia się, skutkiem zmian w parametralach p_j , żadna z pomiędzy zmiennych q_i , dla której odpowiedni spójczynnik dynamiczny P_i jest różny od zera. Dzięki odróżnieniu zmiennych p_j od zmiennych q_i widzimy, że, pomimo spełniania warunków (34) i (35), parametry mogą w ogólnym przypadku ulegać niezliczonym rozmaitościom zmian wirtualnych; gdybyśmy, nakładając warunek, nie skreślali zmian wirtualnych w wartościach parametrów, lecz zmian te uniemożliwili, odebraliśmy dowodów wszelką siłę przekonywającą. Niejasność w tym względzie cechuje, zdaniem naszym, rozumowania wielu autorów, którzy przedmiot niniejszy badali.

Na mocy przytoczonych twierdzeń, nadalibyśmy funkcji powyżej, którą oznaczamy przez

$$F = U - \sum_{\epsilon} t^{(\epsilon)} S^{(\epsilon)} \quad (36)$$

nazwę potencjału (termodynamicznego) izotermicznego adiunktowego. Massieu badał tę funkcję w najprostszych przypadkach; następnie Gibbs, Maxwell, Helmholtz, Duhamel zajmowali się nią w przypadku, gdy liczba temperatur $t^{(z)}$ sprawdza się do jednej.

Dla wszelkich zjawisk odwracalnych mamy zawsze, jak wynika z równania (30):

$$(37) \quad \frac{\partial F}{\partial p_j} + \sum_{\varepsilon} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^m P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} = 0,$$

gdzie $j = 1, 2, \dots, m$; inaczej bowiem, przy zupełnie dowolnych δp_j , równanie (30) nie może być zawsze spełnione.

6. Zmiany nieskończoność małe parametrów δp_j poddajmy warunkowi, aby było zawsze

$$(38) \quad \sum_{i=1}^m \left\{ \sum_{\varepsilon} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_i} + \sum_{i=1}^m q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_i} \right\} \delta p_i = 0.$$

Oznaczony przez Φ drugą funkcję termodynamiczną:

$$(39) \quad \Phi = U - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} + \sum_{i=1}^m P_i q_i,$$

różniąącą się od funkcji F o wyraz $\sum_{i=1}^m P_i q_i$, czyli o „silnik termodynamiczny”. Z nierówności (29) i równań (30) i (26) wnosimy, że dla zmian δp_j , które czynią zadowalające warunki (38), mamy

$$(40) \quad \delta\Phi < 0 \quad \text{dla przemiany nieodwracalnej};$$

$$(41) \quad \delta\Phi = 0 \quad \text{dla przemiany odwracalnej.}$$

Na mocy tych wzorów dowodzimy zupełnie podobnie, jak powyżej dowodziliśmy dla funkcji F , iż w razie, gdy warunek (38) stale jest spełniony, równowaga termodynamiczna musi zachodzić, gdy funkcja Φ osiągnęła wartość najmniejszą ze wszystkich, jakie mieć może przy zachowaniu rzeczonego warunku. Ponieważ zaś warunek ten jest spełniony najprościej, gdy

$$(42) \quad \sum_{j=1}^m \frac{\partial t^{(z)}}{\partial p_j} \delta p_j = 0 \quad \text{t. j. } \delta t^{(z)} = 0 \text{ dla wszelkiego } (z); \text{ oraz}$$

$$(43) \quad \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^m q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \delta p_j = 0 \quad \text{t. j. } \sum_{i=1}^m q_i \delta P_i = 0,$$

t. j. gdy parametry p_i zmieniają się tak, iż żadna z pomiędzy temperatur $t^{(z)}$ nie zmienia się, i gdy¹⁾ (naprzyległy) żadna z pomiędzy siły P_i nie zmienia się również, przeto funkcji Φ nadalibyśmy nazwę potencjału (termodynamicznego) izotermicznego-izodynamicznego. Potencjał ten w najprostszych przypadkach rozważany już był przez Massieu, Gibbsa, Duhamela, Plancka i innych. Dla wszelkich zjawisk odwracalnych mamy zawsze, dla dowolnej p_i ,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_j} + \sum_{\varepsilon} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^m q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} = 0. \quad (44)$$

Idąc podobnie dalej, zbadamy własności funkcji U oraz funkcji

$$\Omega = U + \sum_{i=1}^m P_i q_i. \quad (45)$$

Dla zmian δp_j , czyniących zadowalające warunki

$$\sum_{i=1}^m \left\{ - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_i} + \sum_{i=1}^m P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_i} \right\} \delta p_i = 0, \quad (46)$$

nierówność (29) i równanie (30) sprawdzają się do kształtu

$$\delta U < 0 \quad \text{dla przemiany nieodwracalnej}; \quad (47)$$

$$\delta U = 0 \quad \text{dla przemiany odwracalnej}. \quad (48)$$

Dla zmian zaś δp_j , czyniących zadowalające warunki

$$\sum_{i=1}^m \left\{ - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_i} - \sum_{i=1}^m q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_i} \right\} \delta p_i = 0 \quad (49)$$

nierówność (29) i równanie (30) sprawdzają się do kształtu

$$\delta \Omega < 0 \quad \text{dla przemiany nieodwracalnej}; \quad (50)$$

$$\delta \Omega = 0 \quad \text{dla przemiany odwracalnej}. \quad (51)$$

Ztąd wynikają twierdzenia: w razie, gdy warunek (46) stale jest spełniony, równowaga termodynamiczna musi zachodzić, gdy funkcja U osiągnęła wartość najmniejszą ze wszystkich, jakie mieć może przy za-

¹⁾ We „Wstępie do Fizyki teoretycznej” (Warszawa, 1890, §§. 76, 79, 83) nazwane szczegółowo przypadki wyrazów $\sum_{\varepsilon} S^{(\varepsilon)} \delta t^{(\varepsilon)}$ oraz $\sum_{i=1}^m q_i \delta P_i$ — cieplarem przeistaczaniem oraz pracą przeistaczającą. Zachowując te nazwy, można oczywiście wyrazić warunki powyższo, dotyczące funkcji F i Φ , w kształcie nieco ogólniejszym.

chowaniu rzeczonego warunku. Ponieważ zaś warunek (46) spełniony jest najprościej, gdy parametry p_i zmieniają się tak, że żadna z pomiędzy entropij $S^{(e)}$ nie zmienia się, i praca nie jest wykonywana, można przeto nazwać funkcję U — potencjałem (termodynamicznym) i entropowo-adynamicznym¹⁾. W razie zaś, gdy warunek (49) stale jest spełniony, równowaga termodynamiczna musi zachodzić, gdy funkcja Ω osiągnęła wartość najmniejszą ze wszystkich, jakie mieć może przy zachowaniu rzeczonego warunku. Ponieważ wreszcie warunek (49) spełniony jest najprościej, gdy parametry p_i zmieniają się tak, iż żadna z pomiędzy entropij $S^{(e)}$ i żadna z pomiędzy sił P_i nie zmienia się, zatem funkcję Ω nazwać można — potencjałem (termodynamicznym) i entropowo-izodynamicznym. Dla wszelkich zjawisk odwracalnych many zawsze, przy dowolnej p_i ,

$$(52) \quad \frac{\partial U}{\partial p_i} - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_i} + \sum_{i=1}^n P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_i} = 0.$$

$$(53) \quad \frac{\partial \Omega}{\partial p_i} - \sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_i} - \sum_{i=1}^n q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_i} = 0.$$

Symetria, która panuje w określeniach naszych funkcji F , Φ , U i Ω , w ich własnościach i ogólnych naszych twierdzeniach, jest nowym objawem dualizmu termodynamicznego, zauważonego przez Gibbsa i Maxwella, a zwłaszcza przez Oettingera zbadanego i zastosowanego, w najprostszych zresztą przypadkach.

Należy tu zauważać (wbrew zdaniom lub oczekiwaniom, wypowiadzanym przez kilku autorów) iż żaden potencjał termodynamiczny nie może być bezpośrednim uogólnieniem zwykłego potencjału dynamicznego. Albowiem zjawisko ruchu i zjawisko spoczynku (równowagi statycznej) mieszcza się zarówno w kategorii zjawisk odwracalnych; jedno zatem od drugiego różnić się nie może najmniejszością żadnego potencjału termodynamicznego.

Oznaczając symbolicznie przez (F, Φ, U, Ω) którykolwiek z pomiędzy czterech funkcji F, Φ, U oraz Ω , możemy powiedzieć, iż t. zw. termodynamika zjawisk odwracalnych zawiera się w równaniu

¹⁾ Zauważmy, iż twierdzenie to o potencjałach entropowo-adynamicznych jest identyczne ze znanej termochemicznej zasadą, głoszoną przez Berthelota pod nazwą «principe du travail maximum». Zasada Berthelota stosuje się zatem do szczególnego przypadku, którego urzeczywistnienie praktyczne jest trudne.

$$\left(\frac{\partial^*}{\partial p_j \partial p_k} - \frac{\partial^*}{\partial p_k \partial p_j} \right) (F, \Phi, U, \Omega) = 0, \quad (54)$$

gdzie p_j i p_k są którykolwiek dwiema (różnymi pomiędzy sobą) zmieniami w szeregu p_1, p_2, \dots, p_n , pochodne zaś częściowe funkcji F, Φ, U oraz Ω są dane przez równania (37), (44), (52) i (53). Z równania (54) wynikają wszystkie związki, które termodynamika wykrywa pomiędzy różnymi społecznikami każdego ciała, t. j. ilościowe prawa zależności, zachodzących pomiędzy różnymi właściwościami.

7. Ażeby objąć uwagę ostatnią, a zarazem rozpoznać niektóre własności funkcji wprowadzonych, uważajmy odtąd, ograniczając się do zjawisk odwracalnych, szczególny przypadek, w którym temperatury $t^{(\varepsilon)}$ sprawdzają się do jednej t , entropie $S^{(\varepsilon)}$ do jednej S , w którym dalej zmienne q_i są identyczne ze zmieniami p_i . Mamy zatem, zamiast równań (37) i (52), następujące:

$$\frac{\partial F}{\partial q_i} + S \frac{\partial t}{\partial q_i} + P_i = 0; \quad (55)$$

$$\frac{\partial U}{\partial q_i} - t \frac{\partial S}{\partial q_i} + P_i = 0; \quad (56)$$

$$\text{gdzie } F = U - tS. \quad (57)$$

Będziemy uważać nadto drugi przypadek szczególny, w którym temperatura i entropia sprawdzają się (jak poprzednio) do jednej temperatury i jednej entropii, zmienne zaś q_i można uważać za funkcje społeczników P_i , zatem te społeczniki obrażają zmienne niezależne p_i . Many wówczas

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_i} + S \frac{\partial t}{\partial P_i} - q_i = 0; \quad (58)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial P_i} - t \frac{\partial S}{\partial P_i} - q_i = 0; \quad (59)$$

$$\text{gdzie } \Phi = \Omega - tS, \quad (60)$$

$$\text{zaś } \Omega = U + \sum_{i=1}^n P_i q_i. \quad (61)$$

Stosując twierdzenie (54) bądź do funkcji F , bądź też do funkcji U , a pochodne ich biorąc z równań (55) i (56), otrzymamy łatwo

$$\frac{\partial P_i}{\partial q_i} = \frac{\partial P_i}{\partial q_i} = \frac{\partial t}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial S}{\partial q_i} - \frac{\partial t}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial S}{\partial q_i}, \quad (62)$$

gdzie q_i i q_j są którekolwiek dwiema różnymi zmiennymi w szeregu q_1, q_2, \dots, q_n . Wprowadźmy n. p. spółczynniki cieplne układu R_i (§. 4) za pomocą równań

$$(63) \quad R_i = t \frac{\partial S}{\partial q_i}$$

a otrzymamy

$$(64) \quad \frac{\partial t}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial S}{\partial q_i} - \frac{\partial t}{\partial q_j} \cdot \frac{\partial S}{\partial q_j} = \frac{\partial R_i}{\partial q_i} - \frac{\partial R_i}{\partial q_j};$$

zatem, w obec równań (62), jest

$$(65) \quad \frac{\partial P_i}{\partial q_i} - \frac{\partial P_j}{\partial q_j} = \frac{\partial R_i}{\partial q_i} - \frac{\partial R_j}{\partial q_j},$$

nogólnie dobrze znanego w termodynamice związku. W podobny sposób można ogólnie inne związki analogiczne termodynamiki zwykłej. Stosując n. p. twierdzenie (54) do funkcji Φ , lub do funkcji Ω , a pochodne ich biorąc z równań (58) i (59), otrzymamy

$$(66) \quad \frac{\partial t}{\partial P_i} \cdot \frac{\partial S}{\partial P_i} - \frac{\partial t}{\partial P_j} \cdot \frac{\partial S}{\partial P_j} = \frac{\partial q_i}{\partial P_i} - \frac{\partial q_j}{\partial P_j},$$

związek analogiczny do poprzednich (62) i (64).

Za pomocą zmiany zmiennych wreszcie możemy przejść bezpośrednio od pierwszego naszego do drugiego szczególnego przypadku. Istotnie, uważając F za funkcję nowych zmiennych P_i , otrzymamy

$$(67) \quad \begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial P_i} &= \sum_{j=1}^n \frac{\partial F}{\partial q_j} \cdot \frac{\partial q_j}{\partial P_i} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial (P_i q_i)}{\partial P_i} \\ &= - \sum_{i=1}^n \left\{ P_i + S \frac{\partial t}{\partial q_i} \right\} \frac{\partial q_i}{\partial P_i} + q_i + \sum_{i=1}^n P_i \frac{\partial q_i}{\partial P_i} \\ &= q_i - S \frac{\partial t}{\partial P_i}, \text{ jak w równaniu (58);} \end{aligned}$$

równanie (59) otrzymalibyśmy zupełnie podobnie.

Przypuszcmy dalej, że pragniemy zmianę zmiennych uskutecznić tylko częściowo; t. j. że n. p. uznajemy wielkości

$$q_1, q_2, \dots, q_k, \quad P_1, \dots, P_n$$

za funkcje zmiennych niezależnych

$$P_1, P_2, \dots, P_k, \quad q_1, \dots, q_n.$$

Niechaj oznacza j którykolwiek z pomiędzy wskaźników $1, 2, \dots, k$; a m — którykolwiek z pomiędzy wskaźników l, \dots, n . Miejsce dawnej funkcji Φ zastąpi funkcja

$$(68) \quad \Phi^{(k)} = F + \sum_{i=1}^k P_i q_i.$$

Funkcja $\Phi^{(k)}$, otrzymana z określenia (68) mogą założenia $k = 0$, jest funkcją F ; funkcja $\Phi^{(n)}$, otrzymana mogą założenia $k = n$, jest dawniej naszą całkowitą funkcją Φ ; możemy zatem powiedzieć, że szereg funkcji częściowych $\Phi^{(k)}$, jakie otrzymamy, nadając literze k wartości pośrednie $1, 2, \dots, (n - l)$, stanowi przejście od funkcji F do funkcji Φ .

Uskuteczniając zmianę zmiennych częściową, otrzymamy

$$(69) \quad \frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial P_i} = q_i - S \frac{\partial t}{\partial P_i} \quad (\text{gdzie } j = 1, 2, \dots, k);$$

równanie to jest wprawdzie pozornie identyczne z dawniejszym (58), pochodne wszelako mają obecnie oczywiście inne już znaczenie. Dalej otrzymamy:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial q_m} &= \frac{\partial F}{\partial q_m} + \sum_{i=1}^k q_i \frac{\partial P_i}{\partial q_m} - \sum_{i=1}^{k-l} \frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial P_i} \frac{\partial P_i}{\partial q_m} \\ &= -P_m - S \left(\frac{\partial t}{\partial q_m} \right)_{q_i} + S \sum_{i=1}^{k-l} \frac{\partial t}{\partial P_i} \cdot \frac{\partial P_i}{\partial q_m} \\ &= -P_m - S \left(\frac{\partial t}{\partial q_m} \right)_{q_i} \quad (\text{gdzie } m = l, \dots, n). \end{aligned} \quad (70)$$

Dla jasności oznaczmy tu przez $\left(\frac{\partial t}{\partial P_i} \right)_{q_i}$ oraz przez $\left(\frac{\partial t}{\partial P_i} \right)_{q_r}$ pochodną, wziętą przy dawniejzym układzie zmiennych niezależnych, oraz przy obecnym.

Zupełnie podobne uwagi będą dotyczyć częściowej funkcji $\Omega^{(k)}$

$$(71) \quad \Omega^{(k)} = U + \sum_{i=1}^k P_i q_i$$

dla której otrzymamy

$$(72) \quad \frac{\partial \Omega^{(k)}}{\partial P_j} = q_j + t \frac{\partial S}{\partial P_j} \quad (\text{gdzie } j = 1, 2, \dots, k)$$

$$(73) \quad \frac{\partial \Omega^{(k)}}{\partial q_m} = -P_m + t \frac{\partial S}{\partial q_m} \quad (\text{gdzie } m = l, \dots, n).$$

Stosując twierdzenie (54) do funkcji $\Phi^{(t)}$ i $\Omega^{(t)}$, otrzymamy związek

$$(74) \quad \frac{\partial t}{\partial P_i} + \frac{\partial S}{\partial q_m} = \frac{\partial t}{\partial q_m} + \frac{\partial S}{\partial P_j} = \frac{\partial P_m}{\partial P_j} + \frac{\partial q_j}{\partial q_m},$$

analogiczny do poprzednich (62), (64) i (66).

Jako dalszy, jeszcze szczególniejszy przypadek obierzmy ten, którym zajmowali się już Sir W. Thomson i inni w teorii termodynamicznej ciał sprężystych, a Helmholtz i Duhamel w założeniu zmiennych dowolnych: gdy mianowicie zmienne q_1, \dots, q_k sprowadzą się do jednej temperatury, zmienne zaś q_1, q_2, \dots, q_k są dowolne. Za zmienne niezależne obierzmy więc teraz

badź q_1, q_2, \dots, q_k, t ; bądź też P_1, P_2, \dots, P_k, t .

W wyrażeniu pracy elementarnej

$$(75) \quad dW = \sum_{i=1}^k P_i dq_i + P_t dt$$

wraz P_i będzie równy zeru dla wielu zagadnień fizycznych; dla większej wszakże ogólności możemy pozostawić go w rachunku. Z równań naszych otrzymamy w obecnym przypadku

$$(76) \quad \frac{\partial F}{\partial q_i} = -P_i;$$

$$(77) \quad \frac{\partial F}{\partial t} = -(P_t + S);$$

następnie

$$(78) \quad \frac{\partial P_i}{\partial t} = \frac{\partial(P_t + S)}{\partial q_i};$$

wreszcie

$$(79) \quad \frac{\partial R_i}{\partial t} = \frac{\partial(P_t + S)}{\partial q_i}.$$

W drugim układzie zmiennych otrzymamy (opuszczając wskaźnik przy Φ)

$$(80) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial P_i} = q_i;$$

$$(81) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial t} = -(P_t + S); \text{ zatem}$$

$$(82) \quad -\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial(P_t + S)}{\partial P_i}.$$

W drugim przypadku szczególnym, w którym można obrać za zmienne niezależne

badź q_1, q_2, \dots, q_k, S ; bądź też: P_1, P_2, \dots, P_k, S , otrzymamy: przy pierwszym układzie zmiennych

$$\frac{\partial U}{\partial q_i} = -P_i; \quad \frac{\partial U}{\partial S} = -(P_t - t); \quad \frac{\partial P_i}{\partial S} = \frac{\partial(P_t - t)}{\partial q_i}; \quad (83)$$

przy drugim zaś układzie

$$\frac{\partial \Omega}{\partial P_i} = q_i; \quad \frac{\partial \Omega}{\partial S} = -(P_t - t); \quad -\frac{\partial q_i}{\partial S} = \frac{\partial(P_t - t)}{\partial P_i}. \quad (84)$$

Łatwo też uogólnić można (i rozciągnąć do funkcji U i Ω , gdy entropia jest jedną ze zmiennych niezależnych) znane twierdzenia o roli funkcji F i Φ , jako charakterystycznych, udowodnione przez Massieuego. Nareszcie, jeśli wszystkie zmienne q_i sprowadzą się do jednej zmiennej v , wszystkie spółczynniki P_i do jednego p , dW zaś przybiera kształt $p dv$; jeśli nadto $P_i = 0$, — wówczas równania (78), (82), (83) i (84) [mianowicie trzecie z pomiędzy (83) i (84)] spowodują się do

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v &= \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_t; & -\left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p &= \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_t; \\ \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_v &= -\left(\frac{\partial t}{\partial v} \right)_p; & \left(\frac{\partial v}{\partial S} \right)_p &= \left(\frac{\partial t}{\partial p} \right)_v. \end{aligned} \right\} \quad (85)$$

W pospolitych zatem „związkach termodynamicznych” Maxwella tkwią w zarodku, jeśli wolno się tak wyrazić, cztery roztrząsane powyżej potencjały termodynamiczne.



Přeloha č. 18

WALD

(1)

WALD

PR 7-204 C

(B)

WALD

WALDEN

griffes," in *Ergebnisse eines mathematischen Kolloquiums*, 4 (1933), 23–24; *Sequential Analysis* (New York–London, 1947); and "Optimum Character of the Sequential Probability Ratio Test," in *Annals of Mathematical Statistics*, 19 (1948), 326–339, written with J. Wolfowitz.

II. SECONDARY LITERATURE. On Wald and his work, see J. Wolfowitz, "Abraham Wald, 1902–1950," in *Annals of Mathematical Statistics*, 23 (1952), 1–13; Karl Menger, "The Formative Years of Abraham Wald and His Work in Geometry," *ibid.*, 14–20; G. Tintner, "Abraham Wald's Contributions to Econometrics," *ibid.*, 21–28; and "The Publications of Abraham Wald," *ibid.*, 29–33, which lists 103 works (1931–1952).

See also J. Wolfowitz, "Remarks on the Theory of Testing Hypotheses," in *New York Statistician*, 18, no. 7 (Mar. 1967), 1–3.

J. WOLFOWITZ

WALD, FRANTIŠEK (b. Brandýsek, near Slaný, Czechoslovakia, 9 January 1861; d. Vítkovice [now part of Ostrava], Czechoslovakia, 19 October 1930). *chemistry*.

Wald's father came from Chemnitz (now Karl-Marx-Stadt, D.D.R.) and became foreman in the workshops of the Austrian State Railways at Slaný. His mother was a native German from the Karlovy Vary (Karlsbad) district. Although of German origin, Wald adopted Czech nationality. He attended a Czech municipal school at Kladno, a center of the iron industry, to which his parents moved after the Austro-Prussian War (1866). The thorough grounding in elementary mathematics that he received prepared him well for his essentially nonclassical secondary education at a Czech school in Prague. When he obtained a grant from the Austrian State Railways, Wald was obliged to leave the Czech school and attend its German counterpart. After finishing school he studied chemistry at the German technical university in Prague until 1882 without formally taking a degree, because it was not required for appointment as a technician in industry.

Wald joined the laboratory of Pražská železářská společnost, a leading ironworks at Kladno, and in 1886 he was appointed chief chemist. Although a gifted analytical chemist—he devised ingenious gasometric and other methods of making mining and metallurgical practice more scientific—he gradually came to devote himself to an examination of the theoretical basis of chemistry. Several efforts to procure Wald an appointment to a professorship by, among others, Ostwald and Mach,

were unsuccessful. Finally the chair of theoretical and physical chemistry and metallurgy at the Czech Technical University in Prague was offered to him (1908), and he held it until his retirement twenty years later. During his tenure Wald was twice elected dean of the Faculty of Chemical Technology and was rector of the university (1920–1921).

Dissatisfied with the atomic-molecular interpretation of chemical phenomena, Wald initially turned his attention to the first two laws of thermodynamics. Summarizing his views in *Die Energie und ihre Entwertung* (Leipzig, 1888), he argued that it was an error to elaborate the second law of thermodynamics on the assumption that processes encountered in nature were reversible when actually they were not. For Wald the second law of thermodynamics was based on experience (*Erfahrungsgesetz*) and could be deduced logically, without the aid of mathematics. As for the first law, he believed in the quantitative principle of the conservation of energy but questioned the qualitative equivalence between work and heat. The amount of heat into which a certain amount of work was transformed was not really equivalent to the original amount of work, since it did not possess the same quality or effectiveness (*Wirkungsfähigkeit*). Energy did not disappear, but degenerated; and Wald accepted the inference that heat that could not be usefully transformed into work or other forms of energy was accumulating in the universe. He supposed, however, that the state of uniform temperature or "heat death" to which the universe was tending would be reached only in infinite time.

Wald disapproved of the accepted theoretical basis of chemistry, on the ground that it was too hypothetical. He believed that natural compounds had rather a varying composition. Apparently never conceding the general validity of atomic considerations for chemical theory, Wald attempted to work out a system in which the atom was replaced by the more tangible "phase" as the fundamental concept. He treated the subject extensively in his second book, *Chemie fází* (Prague, 1918). Wald's efforts to establish a general chemical theory on the basis of the phase concept clearly had some relation to his familiarity with problems of phase equilibrium in metallurgical practice. The Russian chemist N. S. Kurnakov, who was thinking along similar lines, valued Wald's work very highly. Wald was deeply impressed by the predictive and controlling faculty of scientific chemistry, which made the chemist as powerful as nature.

Unlike many contemporary scientists, Wald thought that philosophy could not be kept out of science and criticized theoretical chemistry because of its philosophical shallowness. As a convinced idealist he rejected the mechanist interpretation of natural phenomena but, interestingly, admitted both free will and necessity. He recognized the existence of both and did not feel compelled to choose either one or the other. In an article on the theory of chemical operations, written only a year before his death, he proclaimed that this choice, imposed upon man, was unnecessary because each—natural law and human will—had its domain of influence, with conscious practical activity as the mediator. Although it was an insoluble puzzle to many, Wald had no difficulty in reconciling the two seemingly exclusive conceptions and in perceiving the link between them.

BIBLIOGRAPHY

I. ORIGINAL WORKS. A list of Wald's publications, compiled by A. Šimek, in *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 3 (1931), 3–8, does not include Wald's notices and popular articles on scientific and technical topics: "The Foundations of a Theory of Chemical Operations" appeared in Czech in *Přírodněvědecký sborník*, 6 (1929); an English trans. appeared in *Collection* (see above), 32–48, and a condensed version in G. Druce, *Two Czech Chemists*, 57–61 (see below).

II. SECONDARY LITERATURE. Originally planned as a *Festschrift* in honor of Wald's seventieth birthday, *Collection* (see above) contains articles by J. Babrovský on Wald's life (in English), A. Kríž on Wald's theory of phases and of chemical stoichiometry (in English), and by Q. Quadrat on Wald's contribution to analytical chemistry (in French). These articles served as the main source of information for G. Druce, *Two Czech Chemists: Bohuslav Brauner (1855–1935) František Wald (1861–1930)* (London, 1944). M. Teich discusses Wald's place in the history of chemical thought and practice in Bohemia in *Dějiny exaktních věd v českých zemích*, L. Nový ed. (Prague, 1961), 334–335, 347–351 (in Czech, with Russian and English summaries). See also M. Teich, "Der Energetismus bei Wilhelm Ostwald und František Wald," in *Naturwissenschaft, Tradition, Fortschritt-Beihefte zur Zeitschrift für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin*, supp. (1963), 147–153. Although neglected it is not quite correct that Wald's work has been almost completely ignored, as Joachim Thiele maintains in "Franz Walds Kritik der theoretischen Chemie (nach Arbeiten aus den Jahren 1902–1906 und unveröffentlichten Briefen)," in *Annals of Science*, 30 (1973), 417–433.

M. TEICH

WALDEN, PAUL (also known as PAVEL IVANOVICH VALDEN) (b. Rosenbeck parish, Wenden district [now Latvian S.S.R.], Russia, 26 July 1863; d. Gammertingen, Germany, 22 January 1957). *chemistry*.

The son of Latvian farmers, Walden was orphaned as a child and was obliged to earn his living as a private tutor. In 1882 he entered the chemistry department of the Riga Polytechnical School, where he began his scientific work under F. W. Ostwald. His first scientific work led to the discovery of the Ostwald-Walden empirical rule, which makes it possible to determine the basicity of multiaionic acids and bases according to molar (gram molecular) electroconductivity (1887). After Ostwald moved to Leipzig, Walden became Carl A. Bischoff's assistant and turned his interest to organic stereochemistry. However, he did not abandon his initial work in electrochemistry; his first doctoral dissertation (1891) was devoted to the determination of the affinities of organic acids by conductometric methods. After graduating in 1889, Walden remained at the Polytechnicum as an assistant (since 1888), becoming professor in 1894. His work with Bischoff, his visit to Adolf von Baeyer, and his frequent visits to Ostwald's laboratory in Leipzig enabled him to combine the viewpoints of organic and physical chemistry, and Walden set as his lifework the synthesis of these two disciplines. He became one of the founders of physical organic chemistry.

Walden's stereochemical research led him to the discovery of "Walden's inversion" (1896), so named by Emil Fischer, in which one optical isomer is converted into its optic antipode by the action of specific reagents so that a change in absolute configuration occurs. Because it did not coincide with existing representations of substitution reactions, the Walden inversion elicited an extended discussion. The mechanism of Walden inversion was clarified in 1934–1937 by E. D. Hughes and C. K. Ingold. They demonstrated that inversion is always involved in nucleophilic substitution reactions involving two steps (S_N2 -mechanism).

Walden also conducted detailed studies of autoracemization, sought to relate the degree of specific rotatory power to the chemical structure of an organic molecule, and attempted to substantiate the presence of optically active compounds in crude oil (an argument for biogenesis of petroleum, first mentioned by Walden). These data formed the basis for his second doctoral dissertation, on optical isomerism. After defending it in St. Petersburg in 1899

РГИОНА № 5

Бальд

РГИОНА № 5
Бальд в ВСЕ
БАЛЬД — ВАЛЬДЕМАР
енгельхейз)

581

ВАЛЬД, Франтишек (германизированное — Франц) (1861—1930) — чешский физико-химик и химик-металлург. Окончил Высшую техническую школу в Праге. С 1882 работал химиком, а с 1886 по 1908 — главным химиком железнодорожных заводов в Кладно (Чехия). С 1908 по 1928 — профессор Высшей технической школы в Праге, был деканом химико-технологического факультета этой школы, а затем её ректором.

В. был чешским патриотом; его работы способствовали развитию производственных сил Чехии. Многие свои работы В. печатал в чешских изданиях, активно участвовал в создании чешской энциклопедии, в которой писал статьи о железных дорогах, химической технологии, металлургии и др. В. внес в практическую химию, связанную с металлургией рудных делом, серьезный вклад, сохранивший значение до наших дней. В 1882, независимо от немецкого химика Рейнгардта, В. ввел вместо обобщенного способа определения железа с помощью бихромата — перманганатный способ, примененный позже. Спустя несколько лет, В. ввел новый способ анализа стальей на присутствие марганца, основанный на окислении марганца до его двукиси. В. занимался также химич. анализом промышленных газов. В области физ. химии В. исследовал общие вопросы химич. термодинамики её основных понятий. В. опубликовал работы: «К теории химического равновесия» (1887), «Энергия и её обесценение» (1889), «Что такое химический индивид?» (1899), «Критический очерк основных понятий химии» (1902), «Новый вид гиббсовского правила фаз» (1904) и др.

Понятие химический индивид В. употребили в смысле определённое соединение. Особенно важное значение имело развитие В. понятия «фазы» (см.). Характеризуя в 1914 взгляд В. на фазу, Н. С. Курнаков (см.) писал: «Понятие фазы является более общим, чем современный химический индивид... она обнимает также и громадный класс однородных тел переменного состава или растворов... По мнению чешского химика Вальда, высказанному в 1897 г., химические индивиды представляют фазу, сохраняющую примерно... постоянный состав при изменениях равновесия системы... Это определило открывает нам новый путь для познания природы химического соединения» (И. УРАКАНОВ И. С. КУРНАКОВ, в книге в физико-химических анализах, 4 изд., 1940, стр. 11). Между физико-химическими возвращениями и учением Н. С. Курнакова о физико-химическом анализе имеется глубокая связь.

Однако приложение термодинамич. подхода к химии В. понимал слишком односторонне, противополагая его атомной теории. В. пытался доказать, что законы постоянных и кратных отношений якобы можно вывести непосредственно из эмпирич. данных химич. анализа с помощью понятия фазы, не прибегая к атомной теории. Хотя сам В. и не доходил до полного её отрицания, однако его попытка обосновать химию на термодинамической, а не на атомистич. основе была подхвачена врагами материализма и атомистики в период начавшегося на рубеже 19—20 веков кризиса физики. Солидарность с антиатомистической тенденцией В. выражалась в 1901 энергетик В. Оствалль, сделавший из идей В. инициативистич. выводы.



Соч. В. Wald F., O druhé vete mechanické teorie teply. Chemický listy, 1888, v. 12, č. 1, str. 169, 1889, v. 13, č. str. 141. Година зákonu zákonů chemických, tam же, 1894, v. 18, str. 2, 34, 54, 70, 1885, v. 19, str. 253; Chemie a matematika, там же, 1909, v. 3, str. 281; Základy teorie chemických operací. «Sborník příspěvků o chemii a chemickém řemesle», časopis České akademie věd a umění, 1928, č. 6. Foundations of a theory of chemical operations, «Collection of chechoslovak chemical communications», Prague, 1931, v. 2, № 1—2. Num.: Collections des travaux chimiques de Tchécoslovaquie, 1931, v. 2, № 1—2 (номер включает посвящение работы В. J. D. G. G. Two great chemists: Bobuslav Frantisek Wald, L., 1944.

ВАЛЬДАОСТА — название горной долины верхнего течения р. Дора-Бальтеа (бассейн р. По) в Северной Италии (область Пьемонт). Протягивается с запада на восток с З. на В., между Пеннинскими Альпами на С. и Грайским Альпами на Ю. Крутые склоны долины покрыты лугами, используемыми под пастбища. В. д'А. один из районов туризма в Альпах. Во долине В. д'А. проходит железная дорога от г. Пре-Сен-Дье на Турин и шоссейная дорога к перевалу Малый Сан-Бернар. На р. Дора-Бальтеа находятся несколько мощных гидроэлектростанций. В долине В. д'А. — крупный город Аоста (см.).

ВАЛЬДГАУЕР, Оскар Фердинандович (1883—1935) — советский историк античного искусства. Профессор Ленинградского университета и Академии художеств; с 1903 работал в Эрмитаже, где в 1918 возглавлял отдел древностей, позже — отдел античного искусства. Свои работы, посвященные актуальным вопросам истории античного искусства (проблема реализма, портрет и др.), В. связывал с изучением и публикацией памятников, хранившихся в музеях СССР (Пифагор Регийский, 1915; каталоги античных скульптур Эрмитажа в 3 томах и др.). В своих исследованиях В. уделял особое внимание анализу форм художественных произведений; в некоторых работах он недооценял роль идейного содержания произведений искусства и рассматривал их в отрыве от условий социально-исторического развития.

Соч. В.: Этюды по истории античного портрета, ч. 1, «Египетянин Росс», ч. 2, история искусства, 1921, т. 1, вып. 1; т. 2, М.-Л., 1938 (там же, статьи Передвижника и сыновей Б. В.).

ВАЛЬДЕ, Алекс (р. 1869) — немецкий языковед, представитель сравнительно-исторического метода в языкоизучании. Первично работал в области германского языкознания, а потом преимущественно в области латинского и кельтских языков. Особую известность приобрёл его «Латинские этимологические словари» (1906).

Соч. В. Wald A., Die germanischen Ausläufer, Halle, 1900; Lateinisches ethnologisches Wörterbuch, Lfg. 1—12, 3 Aufl., Heidelberg, 1930—39; Über Sprachliche Beziehungen zwischen Kelten und Italikern, Innsbruck, 1917.

ВАЛЬДЕК-РУССО, Рено (1846—1904) — французский реакционный государственный деятель. Третий республиканский министр. В 1879 был избран депутатом парламента, в 1894 — сенатором. Неоднократно занимал министерские посты. Будучи в 1899—1902 премьер-министром, В.-Р. ввел в правительство палача Парикской Коммуны ген. Галифе и социал-империалиста Мильерана. Правительство В.-Р. стремилось предотвратить дальнейшее обострение классовой борьбы в связи с делом Дрейфуса (см. Дрейфусад) и препятствовало разоблачению реакционной военной хаки, виновной в осуждении Дрейфуса.

ВАЛЬДЕМАР — имя четырёх датских королей. Из них: 1) Вальдемар I (1131—82) — король 1157—82. Вёл в союзе с Генрихом Львом (см.) захватническую войну против славянского племени венеслов, завоевав о-в Рюген (Рюген) и превратив его в князевский вассал (1168). Усилил в Дании центральную власть. 2) Вальдемар II (1170—

РГИОНА № 5

Ч 6

высокий авторитет
доктора НАЛОДОВИ
АКАДЕМИК КИЕВСКОЙ

Введение в физико-химический анализ

академика Н. С. Курнакова

второе, дополненное издание.

издание Химико-Техническое Учебное Учебник
В. С. Н. С. Курнаков Ленинград 1928.

глава 11.

О указаниями на значение раздела для рассмотриваемого вопроса
участа обзора Райнера Вальду и Вильгельму Оствалду.⁵

По мнению чешского химика Вальда, высказанному в 1897 году,
математический индивид предстает разрозненным примером (математический
состав при изучении равновесия систем).

Это определение открывает нам новый путь для познания
структур химического единения. Естественно-научное, чисто классификационное
понятие о фазе возвращается здраво с математическим понятием об определенном единении

f. Wald. Zeitschr. phys. Chem. 24, 648 (1897); 28, 13 (1898).-

f. Wald. Sur les principaux concepts fondamentaux de la chemic. Bibliothèque
du Congrès international de philosophie (1901) III, p. 553—555.

W. Ostwald. Elemente u. Verbindungen. Faraday-Vorlesung. Leipzig, 1904, S. 25.—

W. Ostwald. Prinzipien d. Chemic. Leipzig 1907, S. 259—378.

DEN NA KONCI ŘÍJNA ROKU 1853
NA STAROMĚSTSKÉM GYMNASIU
AKADEMICKÉM V PRAZE

Vítězslav Hálek

Bylo to pošmurné ráno, když jsme se toho dne ubírali co žáci sedmé školy do nynějšího šestého sálu filosofického, jenž leží na prvním dvoře klementinském. Pošmurné to bylo ráno. V kamnech praskal oheň, mládež skotačila po škamnech a kolem škamen, někteří se sestavili kolem kamen a rokovali o tom, mnoho-li kdo umí z řečtiny, je-li připraven z dějepisu, umí-li literaturu atd. Ti, kdo uměli, zapírali, říkajíce, že neumějí ničeho, ti, kdo neuměli nic, těšili se, že dnes profesor nebude zkoušet, jiným pak to bylo jedno, ať se zkouší nebo ne, bavili se dle srdce svého, a bylo dobré.

Blížilo se již čtvrt na devátou, profesor dnes nějak dlouho nepřicházel. Někteří žáci zalézali do škamen a přečítali si, co by mohli za chvíliku potřebovat, jiní zůstali u kamen a rokovali v mladém parlamentu o věcech, které by se snad ani panu Bachovi nelíbily.

Čtvrt na devátou uhodila a pan profesor Z., vůbec

milovaný a vážený, vkročil do školy. České rokování utichlo, parlament se ubíral od kamen do stolic a zasedal na svá místa a profesor Z. měl míti nyní sólo. Zakroutil si kníry vpravo a vlevo, naroval si brejle, čelo se mu nějak zasmušilo a on počal přednášeti česky. To ovšem není nic zvláštního, že přednášel česky. My septimané jsme byli vychováni duchem českým, již od roku 1849 až do dnešního dne slyšeli jsme největší část svých přednášek česky, náboženství, literaturu, řečtinu, latinu, dějepis, přírodopis — a pročež se počala dnešní hodina česky.

Přednáška platila anglickému dějepisu, a pakli se nemýlím, bylo to o Eduardu I. anglickém, o bojích Skotů pod hrdinným Williamem Walacem, jenž padl co bojovník, co štít, co hlasatel svobody skotské proti Eduardu I. Poslouchali jsme zatajeným dechem o hrdinstvích Wallaceových, slova svobody národní nám zněla ještě zvukem čaravným, ovšem elegickým, any tenkrát již byly staženy mraky nad svobodou naší. Péra naše jezdila po papíru jako operutěna; ani slovo nám nesmělo ujít, zapsáno musilo být vše.

Přednáška netrvala ani čtvrt hodiny, někdo zaklepal na dvěře a do školy vešel náš ředitel tehdejší, slavný Klicpera. Hlavu měl skloněnou, na opravdivém čele trůnila vážnost neobyčejná, můžeme ji tenkrát nazvat mrakem nedobré věštícím. V ruce držel Klicpera papír jakýs, osudný to papír. Mlčky se postavil na katedru, rozložil papír, přehlídl rychle okem ještě celou školu, v jeho oku se zableskla slza. Hlasem pevným, ale násilně pevným, v němž se časem zachvělo bolestné slovo, jakoby na srozuměnou těm, kdo roz-

mět umějí, četl šedý Klicpera v německé řeči přípis od ministerstva. Krátký jeho obsah byl ten, „aby se vyjma náboženství v celém vyšším gymnasiu učilo německy“. Klicpera, když přečetl, neřekl ani slova — vždyť by byl pro vnitřní pohnutí ani mluvit nemohl! Neřekl ani slova, složil osudnou listinu a tím samým krokem odešel, jako byl přišel.

My jsme zůstali všickni, jako by do školy byl hrom udeřil. Nemohli jsme se ještě ani zpamatovat, nevěděli jsme, zda jest pravda, co jsme slyšeli, zda není. Skrz celou školu šuměl najednou podzimní vítr. V kamnech praskal oheň, ale nás mrazilo v kosti a v tuk. Všecky naše bujně mladé květy klesaly jedním šmahem.

Nastalo strašlivé ticho.

V uších nám to hučelo jako přehrozná bouře. Každý z nás se mněl na vysokém moři, do něhož vzteklá vichřice bije, hrozíc rozdrtit velebnou loď.

Loď ta byla naše vlast.

Bylo to nejstrašnější ticho, jakého jsem kdy ve svém živobytí zakusil.

Žádný z nás si netroufal ani, aby jeden na druhého se podíval, profesor Z. netroufal si přednášet.

Bylo to přestrašné ticho a trvalo dlouho. Ba netroufali jsme si ani usednout, když jsme byli Klicperovi z úcty povstali; *tak* jsme ještě stáli všichni. Byli jsme dětmi, které doufaly, že se ještě vezme nazpět, co na nás padlo jako zřícená obloha nebeská, čímž se otevřela propast mnoholetá, děsivá, hrozná.

Profesor Z. seděl zamračený, smutný, tuze smutný. Díval se pod sebe a netroufal si pozvednout oči.

Konečně vstal, přešel dvakrát nahoru povýšené místo vedle katedry a pokynul, abysme si sedli.

My jsme si nesedli.

Profesor Z. několikrát se pokusil, aby mluvil, slovo mu selhalo. Konečně začal přednášet o Wallaceovi a přednášel — německy.

Ted' jsme teprv slyšeli a viděli, že jest pravdou, čím nám hrozila osudná listina.

My jsme si nesedli.

Slzy nám vyhrkly z očí, my jsme plakali jako děti, jimž umřela nejdražší matka.

Profesor Z. ustal na chvílku v přednášce, vidě všeobecné pohnutí. My jsme štkali hlasitě. Neboť dekretem byl hlas naší předrahé matky vyloučen z té síně školní; nikdy více jsme nesměli slyšet mateřský hlahol její, nikdy více nám nesměla říci „synové“, nikdy více jsme neměli říci „matko“!

Matka ta byla naše vlast.

Pohnutí ustalo, strašlivé ticho panovalo dále a profesor Z. přednášel německy dále.

Usedli jsme, poslouchali jsme, do jednoho jsme zahodili pera svá a nikdy více nepisali přednášku po profesoru.

Takto se nám vštípila láska ku vědě.

Odbila devátá, profesor Z. odešel ze školy, v kamnech šlehal oheň, ale ze škamen se nehnul nikdo. Strašlivé ticho panovalo dále.

Přišel profesor S., přednášel řečtinu německy a oznamoval nám zároveň, že se s námi loučí. Byl přesazen na jiné gymnázium.

Poselství Jobovy nastaly.

Po desáté hodině přišel profesor Č., přednášel německy a oznamoval nám, že se s námi loučí. Byl z učitelství propuštěn. Zároveň jsme se dozvěděli, že slavný Klicpera přestal být ředitelem.

Odbila jedenáctá. Nikdo nepromluvil ani slova, vzali jsme svoje věci a odešli ze školy. Všickni smutní, jako bysme kráčeli z pohřebu matky. Matka ta byla naše vlast.

To se stalo na konci října roku 1853 v sedmé škole na staroměstském gymnasiu Akademickém v Praze.

Bylo to pošmurné ráno, velmi pošmurné.

/1861/

Vzpomínky na dědouška Waldouška

pro milovaného Emila dědeček Sládeček 1933

Dědouškův učitel.

Viš, můj drahý Emile, s jakou pietou vzpomínal nezapomenutelný Tvůj tatíček na svého učitele Josefa Hálka? Přečasto říkal, že to, čemu se naučil u Hálka zejména v počtech, stačilo mu ve studiích na celé nižší reálce – že užíval též jeho metod, když jako domácí učitel chtěl docílit úspěchu u nechápavého žáka. Krásný to projev z úst tak významných. Myslím, že stařeček – učitel neměl vděčnějšího žáka nad Tvého tatíčka....

Nedávno dostala se mi do rukou Památní kniha Hálkem psaná a v ní kus jeho biografie. Kdyby byl Tvůj tatíček mezi námi, opsal bych mu ji celou a jistě bych se tím zavděčil. Jinak usoudilo nebe. Odesel a víc se nevrátí. Z úcty k němu a z lásky k Tobě vypisují některé momenty, které Ti povídám, že ten jeho výborný učitel byl ryzí, šlechetná povaha, která mohla a snad i měla vliv na velebený a skvostný charakter Tvého tatíčka.

Roku 1855 vyšel zákon, kterým dáno obecním představeným právo vybírat školné, z něhož měly obce vydržovati učitele. Dříve vybírali si učitelé sobotáles týdně. V Kladně rozhodli o platech učitelů představený Antonín Kocman s vikářem Kašparem Ličkou. Ustanovili, že se bude platit učiteli 210 zl. stříbra, takže bude miti s připočtením 90 zl. za služby varhanické 300 zl. ročně. Podučitelům vyměřili na rok 130 zl., peníz zajisté nízký. To učinili, aniž by se učitelů dotazovali. Hálek spatřoval v tom chytráctví Kocmanovo. Počítal prý, dav si předložiti soupisy dítek, že obci tak zbude nejméně 600 zl. na opravu obecních cest. Taktak naladěn šel Hálek k první výplatě. O tom piše svým způsobem, korektně celkem, až na nešťastné přechodníky.

Když uplynulo první čtvrtletí po tomto ustanovení, vzkázal důstojný pan vikář, že si máme přijít k němu pro své čtvrtletní služné. Přijdouce s vrchním učitelem Breischlem do fary, stál tam pan měšťanosta proti p. vikáři a vedle p. kooperátor Jos. Mottl. Tu počne p. vikář k nám držeti řeč, jak se o nás pečlivě starají, že nám vyměřili tak skvělé služné, které ještě v celém vikariátě neexistuje; pozdvívna se stolu papír, jímž čtvrtletní naše služné přikryto bylo, vybízí nás, abychom si peníze vzali a přepočetli. Vyměřená částka obnášela 32 ½ zl. stříbra.

Na to se ujal slova první podučitel pan Josef Hálek a pravil: „Důstojný pane vikáři, děkujeme Vašnosti za snahu a otcovskou péči o nás, ale na 130 zl.

stříbra není nám nikterak možno na Kladně se vyživiti, ošatiti a prádlo si zjednat; neb havířský klub, tak nazvaný běháč, vydělá měsíčně až 25 zl. stř. a přičinlivý horník bere měsíčního platu 40 zl. stř. Nyní, vyměřivše nám služné, jsme na tom hůř než dříve. Pan vrchní učitel nás živil, dával prádlo a 30 zl. ročně na ruku; teď požaduje od nás, majíce služné, 130 zl. stř. pouze za stravu, z čeho si pořídime oděv a prádlo? Lépe jest nám zůstat při starém ujednání, pročež prosíme p. vrchního učitele, by si naše služné vybíral sám a vydržoval nás, jako až doposud“. Tato slova nelíbila se p. měšťanostovi, dupnul si po francovsku, pravil: „Nemluvěj tak krobiánsky.“

Důstojný p. vikář, velmi útlocitný pán, jenž nás miloval co své děti, chtěje nás opravdu povznést, hořce nesl naši nespokojenosť a pravil: „Pročpak jste se, pánové, nezminili dříve, že na 130 zl. nemůžete být živí? Peníze zde zbývají, mohli jsme Vám udělati po 150 i po 200 zlatých.“ Na to jsem odpověděl: „Důstojný pane, vždyť se nás nikdo na to netázal. Co se udělalo, stalo se bez nás; p. purkmistr chce z našich podučitelských mozolů spravovat obecní cesty, a aby mu více zbylo, přičinil se, by služné podučitelů co nejskravněji vypadlo.“

Přímluvou p. vikáře uvolil se pan učitel, že nám ročně za 100 zlatých stravu dělal bude, prádlo ale že si musíme na jiném místě zaopatřiti. Zaplativše p. učiteli 25 zl. za stravu, odnesli jsme z $\frac{1}{4}$ letního služného $7\frac{1}{2}$ zl. domů.

Hálkovo vystoupení neminulo se účinkem. Vikář poslal do Prahy návrh zlepšeny a ministerstvo vyučování rozhodlo, že dva starší podučitelé mají míti ročně po 150 zl., ostatní po 130 zl. a zbývající peníze že se mají uložiti, jakožto školní fond. Ale mladší podučitelé nechtěli za 150 zl. vyučovati, hrozíce, že hned z Kladna odejdou. A tak se stalo, že všichni podučitelé měli služné stejně.

Za takových bídňích poměrů podučiteloval Hálek na Kladně do r. 1868, kdy se stal správcem chlapecké školy. To již k němu chodil čiperný žáček Wald.

Léta mijela. Hálkovi vlas i vous zbělel, žáci dorostli v muže. Po letech uspořádal chemik Wald s některými druhy milému učiteli přátelský večírek. Na něm řečnil, vysoce oceňuje zásluhy Hálkovy. Po chvíli přišel kmet k němu, stiskl mu pravici a pravil: „Hezky, moc pěkně jste to povídali, vy lotře!“ Slyšel jsem dobře a zároveň poznal, že má Hálek tatínka ve velké lásce. Tak tituloval jen své nejmilejší.

Trampoty dobrého srdce.

Významný rysem povahy dědouška Waldouška bylo, překvapovati společnost při vhodné příležitosti neočekávanou příjemností. Pěkně o tom vypravuje nás štábni kapitán:

Když jsme byli na letním bytě v Blansku, stalo se zvykem, že všichni po obědě spali. Já jsem seděl na dvorku a slunil jsem se. Pojednou vyšel pan profesor celý rozčilený na dvorek a již ve dveřích bezradně rozkládal rukama. Táhal jsem se, čeho si přeje. A tu on začal: „Ta sakramentská Káča pořád nemá pro mne čas. Myje nádobí a já jsem chtěl, aby přinesla zmrzlinu, abych mohl ty spáče překvapit. Pane kapitáne, poradte, jak bych to udělal!“

Dal jsem se do smíchu a povídám: „Pane profesore, to je snadná věc – já Vám pro zmrzlinu dojdou sám.“ „Člověče, to byste mi vytrh trn z nohy“ – on na to, „jděte ven a já vám podám oknem polévkovou misu a tašku. Tady máte peníze, kupte také asi za 20 Kč oplatek, ale pozor! – ať nikoho nevzbudíme.“ Na mou námitku, že za 20 Kč oplatek je příliš mnoho, odvětil, abych to tedy zařídil, jak sám uznám za dobré, jen abych už tu byl, než se všichni probudí. Vyšel jsem pak před dům a pan profesor se spikleneckým výrazem v tváři mi podal oknem misu, od horké vody ještě teplou, jak ji právě Žofa, či děl dán profesorova Káča, umyla.

Horko bylo toho dne veliké, chladící opatření žádné a tak se stalo, že jsem přinesl spoustu sladké polévky, v kterou se mi zmrzlina cestou proměnila. Proto ale přec měl pan profesor velikou radost, když předložil svým drahým po vyspání obsah mísy, který označil lákavým titulem „zmrzlina“.

Boženčin svátek.

V Blansku měla snad Boženka svátek nejslavnější. Všichni jsme jí připravovali nějaký dárek a všichni jsme se tvářili velice spiklenecky. Jen dědoušek Wald chodil se svěšenou hlavou. Bylo viděti, že mu něco chybí.

Konečně den před svátkem – vypravuje Jozá – přišel ke mně a povídá: „Pane kapitáne, prosím vás, jak to udělat. Zítra má Boženka svátek a já nevím, co jí dát vázaného. Copak vy všichni jí dáte?“ Vyprávěl jsem mu, co kdo chystá: shaw, květiny, dory, likéry atd. „A co já bych jí měl dát,“ táže se dědeček, „prosim vás, pomezte mi přemýšlet, já jsem na vymýšlení překvapení strašně nešikovný.“

Přišlo mi na mysl, že by mohl dědeček Boženku překvapit – opět zmrzlinou. Řekl jsem mu svůj nápad a dědeček se ještě tázal, myslím-li, že by to opravdu šlo. Odůvodnil jsem to tím, že Boženka je velice oblíbena a že se již ráno sejde hojně drobných i velkých gratulantů a tu že by zmrzlina mohla být velice vítána. Nadšeně se myšlenky uchopil a chtěl hned věnovat k tomu účelu „alespoň“ 100 Kč. Ujistil jsem ho, že polovina plně postačí a šel jsem vyjednat k cukráři tu věc. Ten mi na druhý den ráno všecko připravil a zmrzlinu mi dal do nádoby, obložené chladící směsí. Tak jsem ji šťastně přinesl domů.

Dědeček mne již vyhlížel z okna a celý rozechvělý prohlásil, že jdu právě včas, protože první gratulantí jsou již zde. Potom si spokojeně pokuvoval své „cigarillo“ a pln pýchy přihlížel k tomu, jak se děti zmrzlinou cpaly. Zde nutno zdůraznit, že zmrzlina si vyžádala velikých obětí z dědouškovy kapsy o prázdninách. Nejen v Blansku, též v Nedvědici konaly se za ní i ve všední dny celé výpravy pod dědouškovým komandem. Došel-li ho nějaký vedlejší příjem říkal: „To domů nepovezu, to zde pěkně projíme ve zmrzlině.“

V Nedvědici byl dědoušek s námi po dvě léta. Když třetího roku nepřijel, pan cukrář hned ho pohřešil. Při prvním setkání se ptal: „Což ten pán s tím šedivým vousem tu není?“ A když zvěděl, že ne, zamyslil se a pak vzdychl lítostivě: „To je opravdu škoda!“ – Byl o mnoho korunek chudší.

Malí matematici.

Dědouškovi ještě v Plzni doplnil se počet vnuček na sedm. Milenku vozili v kočárku, když Maruška, as tříletá mezi těmi většími klopýtala, držíc se jich křečovitě za ruce neb za sukňě. Dědeček s nezmenšenou láskou na dívence dohlížel. Z nich jednou ta, ondy jiná chyběla, takže počet hlídaných málokdy překročil číslo čtyři, což bývalo starouškovi venkoncem milé.

Jednoho dne Pepča trochu churavěla a tak se vydal dědoušek na pouť se čtyřmi zbývajícími. U jednoho krámu zastavuje se malá dvojice – větší se k ní vraci, jako by byla zavolána. Děti břebentí, strkají hlavy dohromady, gestikulují, prstíky ukazují. Co je tak rozčililo, myslí si docházejte k nim dědeček. Eva ho neponechává v pochybnostech. Křičí již z dálky: „Kouej, to jsou krásné dudlíky!“ Chvalozpěvy prší na obdivuhodné výrobky cukrářského umění se všech stran.

Dědoušek sice nic znamenitého nevidí, ale jedno ví, že je děti chtějí míti. Vytahuje pětikorunu a dává ji Evě: „Jdi s Maruškou kupit čtyři dudlíky!“ Šly vážně, hrdy na to, že jdou samostatně kupovat. V krámu se zdržely děti

hezky dlouho, ale pak vyšly se zklamanými obličeji a s pětikorunou v ruce. Dědeček dívá se nechápavě na stříbrnou minci a tu si Majdička pospíšila s vysvětlením: „My jsme chtěly čtyři dudlíky za 5 korun a vona ta paní nám řekla, že sou čtyři dudlíky za čtyři koruny; tak co máme dělat?“

Dědeček aspoň na oko rozhoren obrací se k Evě: „Copak nevíš, žákyně první třídy, když něco koupíš za čtyři koruny a dás pětikorunu, že dostaneš korunu nazpět? Jdete, kupte čtyři dudlíky a korunu mi přeneste!“ Obě děti utíkaly znova do krámu a tentokrát vyřídily věc k úplné spokojenosti dědouškově. On pak vyprávěl rodičům se smíchem, jakým těžkým problémem si děti lámaly hlavu.

Žádný muž a tolik děvčat.

Nejde o veselou jednoaktovku uvedeného jména, nýbrž o skutečnost, že některá rodina je víc než požehnána příslušnicemi slabšího pohlaví. Jsou-li to dcery, otci často k zamýšlení hlava klesá, jsou-li vnučky, dědečkovi na tom nesejde – starosti mu záda neshrbí, mezi mladou štěbetavou čeládkou omladné a u dospělých očekává ho ráj.

Tak na to hledival dědoušek Wald, jemuž se rodily, ač měl čtyři syny a jednu dceru, zpočátku vnučky. Jsa vtělená dobrota a laskavost, přijímal ten dar z rukou osudu vlídně; nikdo jej neslyšel, že by si byl kdy stýkal, ale každý, kdo ho pozorněji sledoval, přesvědčil se, že má ty své křepeličky velmi, velmi rád.

Když se narodila Věruška, nemohli se někteří bouřliváci zdržeti uštěpačných poznámek. A tu se dědoušek ukázal vysoce nad ně postaveným. Odpovídal s největším klidem: „No, sedm jich snesu.“ Tak zavřel rázem ústa všem. ---

Počítal, nepočítal, když to řekl, kdo to ví. Ale později se zdálo, že byl naplněn duchem prorockým. Stalo se, jak byl řekl. Aby nenastala mýlka, vnučky číslovalo. Číslo první měla Pepča, druhé Věrku, třetí dostala Lilka, čtvrté Eva, páté Hanka, šesté Maruš, sedmé Milenka. A teď stal se div. Jakoby štěstěna byla obrátila k němu druhou tvář, narodil se ve stověžaté matičce Praze toužebně očekávaný princ, jemuž dánou dědouškovo jméno. Jako odměna za jeho trpělivost a blahovůli násleoval Milan a řadu ukončila Aduška. Ta zůstala dědouškovým mazánkem a oblažovala jej svou dětskou naivností a přítlulností v posledních chvílích života.

Jiskřičky.

Dědoušek Wald měl tužku tak kratičkou, že ji sotva bylo lze v ruce držet. Na obou stranách oříznutá byla pravé unikum. Ve své dobrotě i toho špačka půjčoval, ale vždy s napomenutím: „Pozor! Navrátit, abych o poslední tužku nepřišel.“

Madlenka zpívala konec Hašlerovky s obměnou: „Ať se každý chrání těch Petřínských strání, sice pozná, jak je klamné m u ž s k é milování.“ Dědeček seděl nedaleko a poslouchal. Pak se zvedl a tázal se: „Poslouchejte, Madréno, to padá také na mne?“ Navlékl důležitou tvář a konce knírů zpracovával do výše.

Náš bývalý legionář Joza rád pomáhal každému i když byl v civilu. Jednou chtěl dědečkovi pomoci přes stružku. On, seznav, že na to stačí sám, se rozkřiknul: „Jděte mi k čertu s tou svou sakramentskou sanitou!“

O prázdninách nás bývalo mnoho u stolu. Aby měl oběd rychlejší průběh, podávali všichni po polévce talíře babičce Sládečkové, která kladla na ně porce. Když se dědečkovi zdálo být příliš mnoho, říkal se sarkasmem a jakoby vyhrožoval: „Bábrle, že budu řvát o pomoc!“

Otec Sládeček míval zpravidla lulku v nepořádku. Když mu jednou vyhrávala celý pochod z Lohengrina, poprosil svou paní manželku, aby mu půjčila vlásničku. – Půjčila, ale ne dosti ochotně, doloživši: „Pak ji hned můžeš zahodit!“. Dědoušek byl při tom a milou babičku zahanbil. Koupil těch vlásniček kolik tuctů a daroval je s poznámkou: „Tu máte, otče, čestný dar, abyste věděli, že vás mám radši než bábrle.“

Dotazován, proč kouří jen „cigarillos“, dědoušek odpověděl: „Lepších doutníků bylo by škoda. Ostatně to máte tak. Zkouším posluchače a oni nic neumějí, mívám takový vztek, že bych snad některého zabil. Mámlí cigarillo, kousám do něj a zlost mne přejde.“

Dědoušek v lékařské praxi.

Dědoušek Waldoušek v nezkrotné touze po nových vědomostech studoval vše, na co přišel. Jen tak lze vysvětliti jeho pohotovost nejen v jeho zamilované chemii, ale též v jiných disciplínách.

Neobyčejnou znalost projevoval zejména v lékařství, snad proto, že povzdáleč sledoval studium deerušky Pepinky. Všichni víme, jak bedlivě pátral po nových vymoženostech v medicíně – víme, že znal dokonale domácí léky, že z kloktadel doporučoval nejvíce kysličník vodičitý, že uměl dokonale hotoviti obvazy a léčiti rány jak jodovou tinkturou, tak pomocí náplastí, ba že se též pokoušel o masáž i zákroky chirurgické aspoň operacemi kuřích ok, puchýřů a ztvrdlých mozolů.

Tím vším prospěl mnohým osobám v příbuzenstvu zcela beznáročně. Jednou pomohl také mně. O tom stůjž zde několik vět z mé autopsie. Napadl snížek, do něho se sesypala omrzlice, která učinila sklonitou cestičku k domu, v němž v Kladně bydlíme, klouzačkou. Na té nohy mi ujely a já jsem „kec!“ Nač – o tom netřeba vykládat po lopatě. Tolik jen podotýkám, že má pravá ruka, příspěchavší samocenně ohrozenému údu na pomoc, zle to odpykala. Sněssi nejprudší náraz, zůstala tak bolestivou, že jsem ji mohl jen ztěží a to ještě jen maličko nadzvednouti.

To se stalo těsně před vánocemi, kdy jsme se strojili jeti k dětem do Plzně. Co dělat? Měli jsme zůstat doma a zkazit svátky dětem i sobě? Ozbrojil jsem se trpělivostí Jobovou, ale dojel jsem do Plzně jako ubohý Lazar. A, panečku, dobré jsem učinil. Tam na mne čekal milosrdný Samaritán v osobě dědouška Waldouška.

Vyslechl mou povídáčku, sem tam hmátl jakoby na zkušenou a povídá: „Otče, to se musí masírovat!“ A také hned přikročil k práci. Tlačil na bolestivá místa jemně a kdykoli jsem zasykl, chlácholil: „No, bez bolesti to nepůjde.“

Prvního dne měli jsme toho oba dost. Dědoušek byl od námahy zpocen, já zruinirován. Poděkoval jsem mu srdečně, myslí, že se podruhé se mnou mořit nebude. Ale on se ukázal jako všude jinde i zde důsledným. Přicházel k nám několik dní za sebou. Abych ho odvedl od míst bolestivých, sykal jsem, kdykoli mne napadlo. Než, brzy to vypozoroval a pak učinil opatření, hodné jeho geniálnosti. – Místa, kde bylo nutno přitlačiti, označil si inkoustovou tužkou na mé kůži a pak již nedbal ani mých vzdechů, ani lamentací. A div divoucí! V několika dnech jsem byl zdráv jako ryba.

Kdykoli na to vzpomínám, děkuji mu zplna srdce za prokázané přátelství a ochotu. Oceňuji jeho zkušenosť a vytrvalost, ale nejvíce obdivuji jeho ostrovtip, kterým dovedl čeliti mému nemužnému klamání. A tu mi přichází vždy na mysl jedna a tatáž myslénka. Myslím si, kdyby skuteční lékaři dovedli pacientům tak rychle a bezpečně pomoci, jak to učinil u mne náš slovutný profesor chemie, kolik lidí by jim za to blahořečilo.

Seznam vědeckých pojednání

profesora Františka Walda

1. R. 1881. Studie über Energie producirende chemische Processe. /LXXXIII.B.der Sitzb. Der K.Akademie der Wissenschaften-Wien/
2. 1887. Zur Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände. /Z.f.phys.Chemie 1. svazk, str. 299/
3. 1887. Über den zweiten Haupsatz der mechanischen Wärmetheorie I. /Z.f.phys.Chemie, 1. svazek, str. 408/
4. 1888. O druhé větě mechanické teorie tepla I. /Listy chemické roč. 1888/
5. 1888. Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie II. /Z.f.phys.Chemie, 2. svazek, str. 323/
6. 1888. O grafickém výpočtu chemických rozborů /Listy chem. roč. 1888/
7. 1889 O druhé větě mechanické teorie tepla II. Listy chemické, roč. 1889
8. 1889 Příspěvek k teorii krystalisace
9. 1889. Zur Theorie der Krystallisation /Z.f. phys. Chemie, 3. svazek, str. 572/
10. 1890. Die Energie und ihre Entwertung. /Leipzig, Verlag v.W. Engelmann/. Referát o této publikaci z Z.f.phys. Chemie, svazek 5, str. 96
11. 1891. Sušení látek hygroskopických. Listy chemické, roč. 1891
12. 1891. Adhesion beim Gefrierpunkte. /Z.f. phys.Ch., 7. sv., str. 514/
13. 1891 Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie u. Physik /Bemerkung/.-Z.f.phys. Chemie, 8.sv., str.272/
14. 1892 O směru samočinných lučebních reakcí. Rozpravy české Akademie, II. Tr., roč. I., čís. 43 /Totéž otiskáno r. 1893 v Listech chemických, roč. 1893/
15. 1892 Redukce rudy nučické /Listy chemické, roč. 1892/
16. 1894. Genesis zákon stechiometrických. /Listy chem., roč. 1894/
17. 1895. Genesis zákonů stechiometrických II. /Listy chem., roč. 1895/
18. 1895 Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze I. /Z.f.phys.Chemie, svazek 18., str. 337/
19. 1895 Gibbsovo pravidlo. /Listy chem., roč. 1895/
20. 1896 Genesis der Stoechiometrischen Grundgesetze II. /Z.f.phys. Chemie, svazek 19, str. 607/
21. 1897 Lučební proporce. /Listy chemické, roč. 1897/
22. 1897 Die chemischen Proportionen I. /Z.f.phys.Chemie, sv. 22, str. 253/
23. 1897 Die chemischen Proportionen II. /Z.f.phys.Chemie, sv. 23, str. 78/

24. 1897 Chemistry and its Laws. /Journal of phys.Chemistry, roč. 1897/ Referát v Z.f.phys.Chemie svazek 24, str.131, nadepsaný Die Chemie und ihre Gesetze
25. 1897 Phasenregel und physikalische Eingenschaften chemischer Verbindungen. /Z.f. phys. Chemie, sv. 24, str. 315/
26. 1897 Notiz über eine sehr merkwürdige Erscheinung. /Z.f.phys.Chemie, sv.24, str. 509/
27. 1897 Elementare chemische Betrachtungen. /Z.f.phys. Chemie, sv. 24, str. 633/
28. 1898 Elementární úvahy lučebné. /Listy chemické, roč. 1898/
29. 1898 Verbindungen und Substitution. /Z.f. phys.Chemie, sv. 5, str. 525/
30. 1898 Rechnerische Grundlagen der Valenztheorie. /Z.f.phys.Chemie, sv. 26, str. 77/
31. 1899 Was ist ein chemischer Individuum? /Z.f.phys. Chemie, sv. 28, str. 13/

K tomu lze citovati ocenění této práce F.Waldovy od Jean Timmermanse, z r. 1928.

Les Critériums de la Loi des Phases.

„Les notions d'élément, de composé et de solution, dont nous venons de résumer de développement historique et la différenciation progressive, ont reçu une définition précise grâce à la loi des phases de W.Gibbs. Les bases de cette loi sont ordre thermodynamique; les résultats auxquelles elle conduit en acquièrent une portée d'autant plus grande, par leur sûreté et l'étendue de leur champ d'application.
C'est Wald /citát/, un chimiste de Kladno /Bohême/, dont les efforts persévéraints on fait triompher cette manière de voir; celle-ci a définitivement acquis droit de cité dans les sciences exactes, depuis l'exposé magistral d'Ostwald dans la „Faraday Lecture“ de 1904“. /citát/.

32. 1900 Jak vzniká pojem lučební součásti /Listy chemické, roč. 1900/
33. 1900 Theorem o rozmanitosti fází dokonale analytických
34. 1900 Kritische Studie über die wichtigsten chemischen Grundbegriffe I. Annalen der Naturphilosophie
35. 1900 Kritische Studie über die wichtigsten chemischen Grundbegriffe II. Annalen der Naturphilosophie
36. 1901 O kruzích reakčních /Listy chemické, roč. 1901/
37. 1901 Idealism a materialism v přírodě /Naše doba, VIII. 721/
38. 1902 Úvahy o teorii chemických operací /Listy chem., roč. 1902/

39. 1902 Odpověď autorova na poznámky J.Mašína a E.Votočka ke článku: „Úvahy o teorii chemických operací. /Listy chem., roč. 1902/
40. 1902 Über einen alten Denkfehler in der Chemie. Annalen der Naturphilosophie
41. 1902 Über die Mannigfaltigkeit chemischer Erscheinungen. Annalen der Naturphilosophie
42. 1903 Etude critique sur les principaux concepts fondamenteaux de la Chimie. V „Bibliothèque du congrès international de philosophie. III. Logique et histoire des sciences.“ Referát v Z.f. phys. Chemie, svazek 43., str. 757 roku 1903
43. 1903 Neue Ableitung der Gibbsschen Phasenregel. Annalen der Naturphilosophie
44. 1905 Bausteine zu exiner neuen chemischen Theorie. Annalen der Naturphilosophie
45. 1908 Matematische Beschreibung chemischer Vorgänge. Zeitung der österreichischen Ingeniere und Architekten
46. 1908 Neue Betrachtungsweise chemischer Vorgänge. Chemische Zeitung
47. 1908 Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich? – Chemische Zeitung
48. 1908 Ableitung stöchiometrischer Gesetze. /Z.f.phys. Chemie, sv. 63, str. 307/
49. 1909 Experiment a theorie v chemii. Věstník král. Společnosti nauk. Také Listy chemické
50. 1909 Chemie a matematika. Listy chemické, roč. 1909
51. 1914 Zapomenutý problém chemické theorie. Přednoseno na V. sjezdu českých přírodozpytců a lékařů
52. 1916 Nová soustava chemických vědomostí. Listy chemické r. 1916
53. 1918. Chemie fasí. Vydáno Českou akademii

REFERENCE (REFERENCES)

Následující autoři analyzovali Waldovy teorie:

(The following authors have analysed the theories of F. Wald):

1. A.Bodländer: Wald, Die chemischen Proportionen, *Chemisches Zentralblatt*, 1897, p. 739
2. J.Mašín, E.Votoček: Poznámky ke článku Úvahy o teorii chemických operací (Comments on the Article: Considerations on the Theory of Chemical Operations), *Listy chem.* 26, (1902) 29-31
3. O.Kuhn: Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich, *Chem.-Zeit.* 31, (1907) 688-690
4. O. de Vries: Die Waldschen Betrachtungen über die stöchiometrischen Gesetze und die Atomhypothese, *Chem.-Zeit.* 33, (1909) 147
5. J.Šebor: Poznámky k teorii stechiometrických poměrů sloučovacích prof. Walda (Comments on the Theory of the Stoichiometric Proportions of Combining of Prof. Wald) *Chem. Listy* 3, (1909) 55-60
6. A. Batěk: Pokus o výklad teorií chemických ze stanoviska čistého rozumu I, II, III, IV (The Essay of the Interpretation of chemical Theories from the Standpoint of Pure Reason) *Chem. Listy* 5, (1911) 2-6, 89-94, 283-286, 409-412
7. A. Kříž: František Wald (k šedesátým narozeninám) (Frant.Wald, to the 60th Birthay), *Chem. Listy* 15, (1921) 1
8. O. Quadrat: František Wald †, *Chem. Listy* 24, (1930) 389-391
9. J. Baborovský: Franz Wald †, *Chem.-Zeit.* 54 (1930) 1905-1906
10. Gerald Druce: Two Czech Chemists, Bohuslav Brauner (1855-1935), František Wald (1861-1930), London 1944 (about Wald p. 44-49)
11. F.Čúta: František Wald jako analytik (F.Wald as Analyst), *Chem. Listy* 70, (1976) 950-963
12. F.Čúta: Waldova soustava chemických vědomostí (Wald's System of Chemical Knowledge), *Chem. Listy* 70, (1976) 1146-65
13. Joachim Thiele: F.Walds Kritik der theoretischen Chemie, *Ann. Sci.* 30, (1973) 417-434
14. F.Wald jr.: Profesor Wald, *Sbor. 100 let Českého vysokého učení technického* (The Czech Institute of Technology 100 years old), Praha 1972, p. 237-252
15. J. Pinkava: Waldovo nové pojetí chemie zveřejněné v Ostwaldových Annalen der Naturphilosophie (Wald's New

Conception of Chemistry Publisched in the Ostwald's Annalen der Naturphilosophie), *Sborník VŠCHT Praha A* 19, p. 79-92, 1978

16. Willy Pabst, Eva Gregorová: František Wald and early twentieth century Mixture Theories, *Chemické listy*, 94, 1029 (2000)

Seznam použité literatury

1. Wald, F.: Korespondence, Karolinum Praha, 2002
2. Wald, F.: Chemie fasi, Karolinum, Praha, 2004
3. Hálková, J.: Vzpomínka na učitele Hálka, Kladno, 1934
4. Wald, F.: Život a dílo profesora Walda, Sborník 100 let Českého vysokého učení technického, Praha, 1971, str. 237-252
5. Baborovský, J.: Profesor František Wald, Příroda, XXIII, II. sv. 5(11)
6. Professor Francis Wald, The New York Times, 21.10.1930
7. A.N.: Profesor František Wald, Národní Listy Praha, 231/10/1930
8. Quadrat, O.: Prof. František Wald mrtev, Praha 23/X/1930
9. Navrátil, M.: Za profesorem Františkem Waldem, Národní politika, (24) 1930
10. Baborovský, J.: Profesor František Wald: Časopis pro pěstování matematiky a fyziky, roč. 1., str. 145-251, Praha 1930
11. Kříž, A.: Waldova chemie fází, in: Baborovský, J.: Teoretická a fyzikální chemie, IV. kapitola, Praha 1924
12. Vlček, A.K.: O pravidle čtyřstěnovém, Chemický obzor, č. 1, roč. X. str. 1-3, 1935
13. Kříž, A.: Vzpomínáme na profesora Walda, Chemický obzor, roč. XVI. č. 1, s. 1-7, Praha 1941
14. Druce, G.: Two Czech Chemist, Bohuslav Brauner and František Wald, Reacherche Institut, London, The New Publicity Co, London, 1944, str. 45-49
15. Baborovský, J.: Přednáška o prof. Waldovi u příležitosti 70. narozenin J.Baborovského, Brno, 1945
16. Hořejší, S.: „Chemie fází prof. Františka Walda, Sborník VŠB v Ostravě, 1949, č. 3, str. 130-137
17. Čúta, F.: František Wald – analytik, Chemické listy, roč. 70., (1976) str. 950-960
18. Čúta, F.: Waldova nová soustava chemických vědomostí, Chemické listy, roč. 70, (1976), str. 1146-1165
19. Pinkava: O vzájemném vztahu W. Ostwalda a F. Walda, in: Sborník VŠCHT Praha, 1987, str. 22-31
20. Vedlich, J.: Místo profesora Walda v dějinách české a slovenské fyzikální chemie, Univerzita Mateja Béla, Banská Bystrica, 2002
21. Schütz, M.: Historie výuky chemie – osobnosti a události, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002, str. 93-96
22. Čížková, M.: Život a dílo profesora Walda, DP, Univerzita Hradec Králové, 2002
23. Veselý, J.: Za profesorem Waldem (Několik vzpomínek na velkého vědce), Feuilleton, Praha, 1968
24. Dubreuil, L.M.: Calcul du nombre des constituants indépendants d'un système de corps, Bull. de la soc. Chimique de France, t. XXVII-XXVIII, 1920 p. 809
25. Le Chatelier, M.H.: Note de M.Louis Dubreuil, Determination du nombre des constitutuans indépendants d'un système de corps, Academie des sciences, Paris, c.r. 1920, 2^e semestre (T. 171, No 16), p. 720-724
26. Wald, F.: Poznámky k Dubreuilově studii o počtu nezávisle proměnných: Rukopis, Praha, 1921
27. Green, B.: Elegantní vesmír, Mladá fronta, Praha, 2001
28. Prigogin, I.: Řád z chaosu, Mladá fronta, 2001
29. Kun, T.S.: Struktura vědeckých revolucí, OICUMENÉ, Praha, 1996

Seznam příloh

č. 1 Hellberg, J.: Proslov u příležitosti odhalení busty prof. Walda v Praze dne 19.6.2002

č. 2 Wald, F. jun.: Život a dílo prof. Walda

č. 3 Baborovský, J.: Nekrolog: Profesor František Wald, Časopis pro pěstování matematiky a fyziky, roč. LX, Praha 1930

č. 4 Kříž, A.: Prof. F. Wald jako badatel

č. 5 Kříž, A.: Waldova teorie fází a chemické stoechiometrie, in: Baborovský J.: Teoretická a fyzikální chemie, IV. kap., Praha 1926, str. 479-497

č. 6 Druce Gerald: Two Czech chemists Bohuslav Brauner, František Wald

č. 7 Dopis prof. tokijské univerzity Yoshiyuki Kikuchi adresovaný archivu akademie věd (Paris)

č. 8 Pabst, W.: Stat' a panel věnovaný prof. Waldovi (UNI Stuttgart), předneseno na 52. sjezdu chemických společností, Č. Budějovice, 2000

č. 9 Dubreuil, L.M.: Mémoirs de la Société Chimique de France – Calcul du nombre des constituants indépendants d'un système de corps, 4^e série No 21 Bull. de la Soc. Chim., 1920

č. 10 Dubreuil, L.M.: Détermination du nombre des constituant présentée par M.H. Le Chatelier, Academie des Sciences, Paris 1920

č. 11 Wald, F.: Poznámky k práci L. Dubreuela. Praha 1921

č. 12 Hellberg, J.: Prof. Wald o svém vztahu k matematice

č. 13 Natanson, S.: O potencjałach termodynamicznych, Kraków, 1892

č. 14 Teich, M.: Heslo Wald v americké encyklopedii „Dictionary of Scientific Biography“, USA, XIV. T., str. 123-124. 1976

č. 15 Heslo Вальд ve Velké sovětské encyklopedii, str. 581

č. 16 Kurmakov, N.S.: Vvedenie v fizikochemičeskij analiz Akademika N.S.Kurnakova, 2. izd., NTIZD, Leningrad 1928

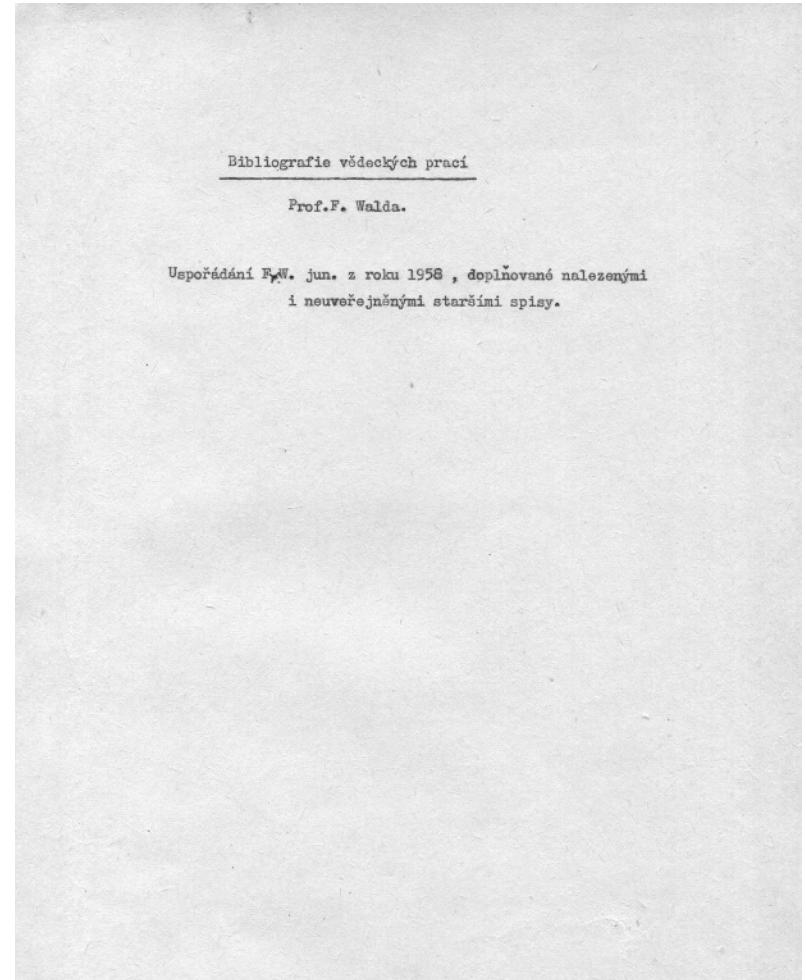
č. 17 Hálek, V.: Den na konci října roku 1853 na staroměstském gymnasiu akademickém v Praze, Praha 1861

č. 18 Sládeček, E.: Rodinné vzpomínky na dědouška Waldouška. Rukopis z rodinného archivu, Praha 1933

č. 19 Seznam vědeckých pojednání prof. F. Walda

č. 20 Reference

DODATEK



Bibliografie vědeckých prací :

František Wald.

Seznam prací základních, tištěných i v rukopisech.
Uspořádání z roku 1958.

		archiv nr./číslo	dátum	Druh	Pozn.
1881.					
Studie über Energie produzierende chemische Prozesse. <i>Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien</i> , II. Abt., 83, 504–24.	1	9/17	1		17
1883					
Versuch den Cokes-Verbrauch pro 100 K Roheisen zu berechnen aus einer Gichtgasanalyse, Müllers nebst Kalkzuschlag u bek. Zusammens. des Roheisens nebstikovana. 1884.	3 303	9/29	2		
Beiträge zur Theorie der Gase (nepubl.)		9/27	3		
1885					
Dissociation u Elektromotorische Kraft (nepubl.)	304	9/38	4		
Die lebendige Kraft im Stromkreise (nepubl.)	500	9/42	5		
Graphische Darstellung der im Amalienschacht angestellten Klimatika Wetteruntersuchungen (nep.)		9/33, 35	6		
Die lebendige Kraft im Stromkreise (nepubl.)	304	9/39			
Studie über den Hochofen (nepubl.)	584	9/44	9. 8. 56.		
1886.					
1887.					
Zur Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände. <i>Z. physikal. Chem.</i> , I, 299–300.	2	9/50	8		
Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. I. <i>Z. physikal. Chem.</i> , I, 408–15.	3	9/54	9		
1888					
Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. II. <i>Z. physikal. Chem.</i> , 2, 523–30.	4	9/54	10		
O druhé větě mechanické teorie tepla. I. <i>Chem. Listy</i> 12, 169–79.	41	9/58	11		
O grafickém výpočtu chemických rozborů. <i>Chem. Listy</i> 12, 201–3.	42	9/60	12		

	Gör OZN	Arch Sv/br	Dok čís	Dok Dokn Boen.
1889.				
O druhé větě mechanické teorie tepla. II. <i>Chem. Listy</i> 13,	43	9/66	13	
Ein Beitrag zur Theorie der Krystallisation. <i>Z. physikal. Chem.</i> 3, 572–87.	6	9/84	14	
Die Energie und ihre Entwertung. Verlag Wilh. Engelmann, Leipzig, Pd. 105. (Ref. v. Dr. V. Šimola)	7	76 91a	15a 15b	
Příspěvek k teorii krystalizace. <i>Chem. Listy</i> 13, 233–40, 265–72. <i>Věstník král. české společnosti nauk</i> , 271–287.	14b	7/93	16	Kladno 3. IV. 89
1890.				
Bessemerův pochod, Ottův Slovník n.s.v. III. str. 840.	73	10/7	17	
Bessemerování olova v p.p.p. chem. str. 336–337.	183		18	
	259			
1891.				
Hypothese o dissociaci elektrolytů. <i>Chem. Listy</i> 15, 10–17.	45	10/1	19	
Pokroky v železářství. <i>Chem. Listy</i> 15, 128–31.	46	10/3	20	
O energii tepelné a mechanické při licebných pochodech. <i>Chem. Listy</i> 15, 228–30.	47 15	10/5	21	
Sušení látek hygroskopických. <i>Chem. Listy</i> 15, 240–41.	48	10/9	22	
Notiz über die Adhäsion beim Gefrierpunkt. <i>Z. physikal. Chem.</i> 7, 514–17.	5	10/12	23	
Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie und Physik. (Bemerkungen zum gleichnamigen Aufsatz des H. Wilh. Meyerhofer.)	8	10/14	18. VI. 1891. vlastivo.	
<i>Z. physikal. Chem.</i> 8, 272–77.	24			
O smeru samocitných licebných reakcí. <i>Rozpr. České Akademie</i> S.II. tř. 1, 873–79. <i>Chem. Listy</i> 17, 113–20.	9 53	10/22	25	Kladno 28.XI.1891.
O energii tepelné a mechanické při licebných pochodech. Ref. 10/5				
Výroba železa na Kladně. Stručný popis železáren Kladenských. XIV. Výz. zpráva č.m.š. a ob.škol za šk. rok 1890/91.	24		27	
Čestenství m.š. na Kladně na zemské jub. výstavě v Praze 1891. XIV v.zpr. č.m.u o.škol na Kladně.			28	
1892.				
Z nauky o energii. Živa 1892 str. 267–273.	257	10/31	29	
Vylučování sýry ze surového železa. <i>Chem. Listy</i> 16, 91–93.	51	10/25	30	
Redukce železné rudy nůžkou. <i>Chem. Listy</i> 16, 149–51.	49	10/27	31	
O aluminiu. I. <i>Chem. Listy</i> 16, 331–36, 365–70.	76	10/29	32	
Výnos Thomas-Gilchristových patentů na odfosforování železa. pro chem.pr. 1892, str. 400–401.	300		33	

	číslo článku	číslo v časopisu	číslo článku v časopisu	číslo článku v časopisu	číslo článku v časopisu	číslo článku v časopisu
1892.						
Zavedení původní jodometrické Mn-methody F. Walda	61	Chem. Listy 17, 17—23.	78	10/29	35	
Konstruktivní novinky ve stavbě vysokých pecí Čes. prům. chemický 1903, str. 27—28.	131		261		36	
Zákon Avogadrov (nepubl. viz Dopis sekr. Rf.) (ref. manu)	306		10/38	37		
Davydov Galanov, Ottův Slovník naučný, pism. D.	10/36		38			
1893.						
O aluminiu. II. Chem. Listy 17, 17—23.	77	10/29	35			
Metoda k zákonu stoichiometrických. I. Chem. Listy 18, 2—4, 34—36, 54—55, 70—72.	52	10/40	39		(37)	
1894.						
Jednotnost látky a zákony stoichiometrické (nep.) Metode zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen, besonders weichstem Flusseisen (nepubl. V. S. V. 1901).	308	11/7	40			
Genesis zákonu stoichiometrických. II. Následná teorie obecná. Chem. Listy 19, 233—55.	53	11/1	42		(39)	
Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze. I. Z. physikal. Chem. 18, 337—75.	10	11/3	43			
1895.						
Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze II. Z. physikal. Chem. 19, 607—24.	11	11/11	44		Vlad. 24.10.06	
Gibbsovo pravidlo. Chem. Listy 20, 96—99, 115—18.	54	11/13	45			
Chemistry and its Laws. J. Physical. Chem. 1, 21—33.	12	11/15	46			
1897.						
Lučebné proporce. I. Chem. Listy 21, 83—86, 101—04, 127—30.	55	11/17	47			
Lučebné proporce. II. Chem. Listy 21, 166—68, 193—95, 233—35.	56	11/19	48			
Die chemischen Proportionen. I. Z. physikal. Chem. 22, 253—67.	13	11/21	49			
Die chemischen Proportionen. II. Z. physikal. Chem. 23, 78—89.	14	11/23	50			
Phasenregel und physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen. Z. physikal. Chem. 24, 315—24.	15	11/25	51			
Notiz über eine sehr merkwürdige Erscheinung. Z. physikal. Chem. 24, 509—12.	16	11/27	52			
Elementare chemische Betrachtungen. Z. physikal. Chem. 24, 633—50.	17	11/29	53			
1898.						
Elementární úvahy lučebné. Chem. Listy 22, 161—65.	57	11/31	54			
Verbindung und Substitution. Z. physikal. Chem. 25, 525—35.	18	11/33	55			
Die technischen Grundlagen der Valenztheorie. Z. physikal. Chem. 26, 77—95.	19	11/35	56		Vlad. 15.10.06	

	číslo článku	číslo v časopisu	číslo článku v časopisu	číslo článku v časopisu	číslo článku v časopisu	číslo článku v časopisu
1899.						
Was ist ein chemisches Individuum. Z. physikal. Chem. 28, 13—16.	20	11/37	VL 2. XII. 98	Vlad. 57	Z. XII. 98	
Výroba železa smršťovací. Techn. prirodes						VL 1899
1900.						
Jak vzniká pojem lučebně součásti. Chem. Listy 24, 220—24, 241—44.	58	11/39	58			
Étude critique sur les principaux concepts fondamentaux de la chimie. Bibliothèque du Congrès internat. de Philosophie. Paris. III. Logique et Histoire des Sciences, 545—93.	21	12/21	59			
1901.						
O kružích reakčních. Chem. Listy 25, 7—11.	59	12/30	60			
Theoréma o rozmanitosti fází dokonale analytičních. Chem. Listy 25, 89—93, 113—17.	60	12/36	61			
Idealismus a materialismus v přírodní vědě. Naše doba 8, 721—28, 801—09.	22	12/38	62			
1902.						
Úvahy o teorii chemických operací. Chem. Listy 26, 1—4, 25—29, 31—34.	61	12/36	63			
Kritische Studie über die wichtigsten chemischen Grundbegriffe. Ann. d. Naturphilosophie 1, 15—19, 182—216, Schriften 10, 13—15.	23	13/1	64			
Über einen alten Denkfehler in der Chemie. Ann. d. Naturphilosophie 1, 470—72. Vladimíra 15.10.06	25	12/34	65		Vlad. 15.10.06	
1903.						
Über die Mannigfaltigkeit chemischer Erscheinungen. Ann. d. Naturphilosophie 2, 108—32.	26		66			
Neuer Apparat zur Sauerstoffbestimmung im Eisen und anderen Metallen mittels Wasserstoff. Chem.-Ztg. 27, 1, 588, Stahl und Eisen 23, 847.	82			67		
Odpověď Braunerovi (Hic Rhodus) č. 1. 6.	84	13/27	68			
1904.						
Neue Ableitung der Gibsschen Phasenregel. Ann. d. Naturphilosophie 3, 283—93.	27	13/99	69			