STUDYA NAD PRAWEM CLERK-MAXWELL'A.

PRZEZ

WŁ. NATANSONA.

James Clerk-Maxwell odkrył w roku 1859-ym a ogłosił w roku następnym wiekopomne prawo, które nosi jego imię. Niechaj N będzie liczbą cząsteczek gazu, α — najczęściéj trafiającą się prędkością ich biegu. Według prawa Clerk-Maxwell'a część ogólnéj liczby cząsteczek, wynosząca

$$\frac{4\,N}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\, v^2 e^{-v^2/\alpha^2}\, dv\,,$$

porusza się z prędkością, zawartą pomiędzy

$$v \quad \text{a} \quad v+dv.$$

Dla cynetycznéj teoryi gazów prawo to jest podstawową zasadą. Gdy bowiem zachodzące w gazach zjawiska wynikają z ruchu pojedyńczych cząsteczek, a skutki, przez ruch ten sprawiane, przedewszystkiém od prędkości zależeć muszą, tedy niezbędną jest znajomość prawa, według którego wszystkie możliwe prędkości rozdzielone są w każdéj chwili na pojedyńcze cząsteczki gazu. Stąd wynika, iż dokładnie poznać winniśmy, z jakich założeń prawo Maxwell'a wyprowadzić można, jakie jest ścisłe prawa tego znaczenie. Jakoż widzimy od czasu prac Maxwell'a niejedno już usiłowanie rozwiązania tych zadań. W pracy niniejszéj zamierzam przedstawić rozumowania, prowadzące do odmiennego nieco od obecnego sposobu pojmowania prawa Maxwell'a.

I.

Rozumowania te opierają się na metodzie badania, wprowadzonéj przez Maxwell'a [1]) (przy tak zwanym „drugim dowodzie" jego prawa) a rozwiniętéj

[1]) Philosophical Magazine, Vol. 35. 1868.

przez Boltzmann'a [1]) i Lorentz'a [2]). Nie zamierzam wyczerpująco roztrząsać tych badań; wszelako na ich wynikach głównych (bez których rozumowanie moje nie byłoby zrozumiałém) pozwalam sobie w krótkości zatrzymać uwagę czytelnika.

Przypuszczamy, że dwie cząsteczki dopiero przy wyjątkowém zbliżeniu się ku sobie działają wzajemnie. Wogóle mówiąc, biegną one prostolinijnie; przez krótki czas tylko, przez który trwa ich zbliżenie, biegną krzywolinijnie, lub nie biegną wcale. Zbliżenie się dwóch cząsteczek i natychmiastowe znów oddalenie się ich od siebie, nazywamy spotkaniem; nie wchodząc głębiéj w istotę spotkania, nie czynimy też żadnych założeń o wewnętrznéj istocie i własnościach cząsteczki. Zakładamy tylko, iż spotkanie dwóch cząsteczek trwa niezmiernie krótko i nie zmienia sumy ich siły żywéj. Przypuszczamy daléj, że ściany naczynia, w którém gaz jest zawarty, działają na cząsteczkę tak, jak gdyby naczynie było częścią nieskończenie większego, dokładnie takim samym gazem wypełnionego naczynia. Pozostawiamy gaz sam sobie; t. j. nie poddajemy go działaniu żadnych sił zewnętrznych. Nie wywieramy też na żadną cząsteczkę, lub grupę cząsteczek, wpływów odrębnych, nie działających na pozostałe cząsteczki. Niechaj będzie x pewną siłą żywą, $f(x,t)\,dx$ liczbą cząsteczek, których siła żywa leży w chwili t pomiędzy granicami x i $x+dx$. Ponieważ stan gazu jest zmienny, przeto funkcya f musi zawierać czas t. Rozważmy spotkanie dwóch cząsteczek, odbywające się w następujących warunkach: przed spotkaniem miały cząsteczki siły żywe, leżące pomiędzy granicami x i $x+dx$, x' i $x'+dx'$; po spotkaniu mają siły żywe, leżące pomiędzy granicami ξ i $\xi+d\xi$, ξ' i $\xi'+d\xi'$. Stosownie do założenia naszego mamy $x+x'=\xi+\xi'$. Obliczmy, ile odbywa się spotkań, określonych przez wyłuszczone warunki, w ciągu krótkiego czasu τ? Oznaczmy liczbę takich spotkań przez dn. Będzie ona wprost proporcyonalną do liczby cząsteczek, obdarzonych siłą żywą od x do $x+dx$; będzie również proporcyonalną do liczby cząsteczek, obdarzonych siłą żywą od x' do $x'+dx'$; będzie wreszcie wprost proporcyonalną do długości czasu τ. Że jednak nie każde spotkanie, w którém cząsteczki mają na początku siły żywe: x, $x+dx$; x', $x'+dx'$, lecz raczéj część tylko spotkań podobnych, wydaje jako rezultat spotkania siły żywe: ξ, $\xi+d\xi$; ξ', $\xi'+d\xi'$, przeto, oznaczając przez $\psi(x, x', \xi)\,d\xi$ (gdyż ξ' jest funkcyą x, x', ξ) ułamek, wyrażający stosunek téj części do całości, mamy

$$dn = \tau\, f(x,t)\, f(x',t)\, \psi(x,x',\xi)\, dx\, dx'\, d\xi. \tag{1}$$

Jeżelibyśmy teraz chcieli obliczyć, ile spotkań odbywa się w ciągu czasu τ tak, iż jedna z pomiędzy cząsteczek ma na początku siłę żywą: x, $x+dx$, inne zaś warunki spotkania pozostają dowolnemi, wówczas należałoby dodać do

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. 66. 1872.

[2]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. 95. 1887.

siebie liczby wszystkich spotkań, do których wchodzi czynnik $f(x,t)\,dx$ bez względu na pozostałe czynniki, t. j. całkować dn, a mianowicie, jak wynika z równania $x+x'=\xi+\xi'$ względem x' od 0 do ∞, względem ξ od 0 do $x+x'$. Oznaczmy rezultat przez $\int dn$.

$$\int dn = \tau\, dx \int_0^\infty \int_0^{x+x'} f(x,t)\, f(x',t)\, \psi\,(x,x',\xi)\, dx'\, d\xi \tag{2}$$

W każdém spotkaniu, wchodzącém do téj sumy, jedna cząsteczka traci siłę żywą $x, x+dx$, którą miała przed spotkaniem, a pozyskuje na jéj miejsce inną. Stąd wynika, iż liczba $f(x,t)\,dx$ zmniejsza się w ciągu czasu τ o $\int dn$. Oczywistém jest wszakże, iż musi zwiększać się również o pewną liczbę, $\int d\nu$ powiedzmy, mianowicie o liczbę spotkań, *przy końcu* których jedna z cząsteczek ma siłę żywą $x, x+dx$. Liczbę tę nie trudno obliczyć. Poprzednio rozważaliśmy spotkanie:

	1-a cząst.	2-a cząst.
Przed spotk.	$x, x+dx$	$x', x'+dx'$
Po spotk.	$\xi, \xi+d\xi$	$\xi', \xi'+d\xi'$

Obecnie weźmy pod uwagę spotkania:

	1-a cząst.	2-a cząst.
Przed spotk.	$\xi, \xi+d\xi$	$\xi', \xi'+d\xi'$
Po spotk.	$x, x+dx$	$x', x'+dx'$

Rozumując zupełnie tak samo, jak przy wyprowadzaniu wzoru (1), znajdziemy, że liczba spotkań, odbywających się według drugiego szematu, wynosi w czasie τ:

$$d\nu = \tau\, f(\xi,t)\, f(\xi',t)\, \psi\,(\xi,\xi',x)\, d\xi\, d\xi'\, dx \tag{3}$$

Zanim wszelako przystąpimy do całkowania, wprowadźmy zamiast zmiennéj ξ' zmienną x' na mocy równania

$$\xi+\xi' = x+x' \tag{4}$$

Ponieważ przy całkowaniu względem ξ' zarówno ξ jak x należy uważać za stałe, przeto z równania (4) mamy $d\xi'=dx'$. Co się zaś tyczy granic, w których $d\nu$ całkować winniśmy dla otrzymania powyżéj już określonej liczby $\int d\nu$, to kierować się musimy przy oznaczaniu ich równaniem (4). Można pisać (4) pod kształtem

$$\xi' = x - \xi + x'\,, \tag{5}$$

stąd zaś wynika, iż dopóki ξ jest mniejsze (lub co najwyżéj równe) od x, póty x' może mieć wszelkie wartości od 0 do ∞; gdy jednak ξ jest większe od x, wówczas x' musi być większe od $\xi - x$, albowiem ξ' nie może być ujemną. Całkowanie należy przeto rozdzielić na dwie części:

$$\int d\nu = \tau\, dx \left[\int_0^x \int_0^\infty f(\xi,t)\, f(\xi',t)\, \psi\,(\xi,\xi',x)\, d\xi\, dx' + \int_x^\infty \int_{\xi-x}^\infty f(\xi,t)\, f(\xi',t)\, \psi\,(\xi,\xi',x)\, d\xi\, dx'\right] \tag{6}$$

Porządek całkowania można tu odwrócić; przytém wszelako zmieniają się granice w drugiéj całce. Dla znalezienia nowych granic można, jak okazał Boltzmann, posłużyć się geometryczną symbolizacyą granic. Jakkolwiek dowodzenie to Boltzmann'a jest nadzwyczaj dowcipném, sądzę jednak, że nierównie prościéj rozumować tu można. Skoro w drugiéj całce x' zmienia się od $\xi - x$ do ∞, gdy ξ zmienia się od x do ∞, przeto istotnemi granicami możliwych zmian x' jest $x-x=0$, oraz ∞. Jeżeli zaś pozwolimy zmiennéj x' zmieniać się w tych granicach 0 i ∞, to dolną granicą dla ξ będzie, jak poprzednio, x, górną zaś będzie $x+x'$, albowiem dla danéj wartości x', ξ' nie może mieć mniejszéj wartości od zera. Wzór więc (6) otrzyma przez odwrócenie porządku całkowania postać następującą:

$$\int d\nu = \tau\, dx \left[\int_0^\infty \int_0^x f(\xi,t)\, f(\xi',t)\, \psi\,(\xi,\xi',x)\, dx'\, d\xi + \int_0^\infty \int_x^{x+x'} f(\xi,t)\, f(\xi',t)\, \psi\,(\xi,\xi',x)\, dx'\, d\xi\right] \tag{7}$$

Pod literą ξ' należy oczywiście wszędzie tu rozumieć $x+x'-\xi$. Na skutek tedy zmiany, uskutecznionéj w porządku całkowania, rozdzielone części łączą się napowrót:

$$\int d\nu = \tau\, dx \int_0^\infty \int_0^{x+x'} f(\xi,t)\, f(\xi',t)\, \psi\,(\xi,\xi',x)\, dx'\, d\xi \tag{8}$$

Obliczyliśmy teraz przyrost liczby $f(x,t)\,dx$ w czasie τ. Po upływie czasu τ liczba ta przechodzi zatém na:

$$f\,(x,t+\tau)\; dx = f(x,t)\, dx + \int d\nu - \int dn \tag{9}$$

Prowadząc teraz τ do zera, otrzymamy oczywiście w granicy

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \Big[f(\xi,t)\, f(\xi',t)\, \psi\,(\xi,\xi',x) - f(x,t)\, f(x',t)\, \psi\,(x,x',\xi)\Big]\, dx'\, d\xi \tag{10}$$

Z określenia funkcyi ψ wynika następująca jéj własność:

$$\sqrt{x\,x'}\; \psi\,(x,x',\xi) = \sqrt{\xi\,\xi'}\; \psi\,(\xi,\xi',x) \tag{11}$$

Dowód tego równania, podany pierwotnie przez Maxwell'a, rozwinięty przez Boltzmann'a i Watson'a, następnie przez Maxwell'a wielce uogólniony został. Różnemi metodami, któremi je otrzymano, zajmować się tu nie będę.

Wprowadzając (11) do (10), znajdujemy równanie

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \left[\frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(\xi',t)}{\sqrt{\xi'}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} \right] \sqrt{x'x}\,\psi(x,x',\xi)\, dx'\, d\xi\,, \qquad (12)$$

na które powołamy się w dalszym ciągu. Maxwell rozumował tutaj (w zasadzie) jak następuje. Przypuśćmy, że

$$f(x,t) = C\sqrt{x}\,e^{-Bx}\,, f(\xi,t) = C\sqrt{\xi}\,e^{-B\xi} \quad \text{i t. d.} \qquad (13)$$

gdzie C i B są stałemi; wówczas wyraz, stojący w nawiasie pod całką (12), sprowadza się do

$$C^2\left[e^{-B(\xi+\xi')} - e^{-B(x+x')}\right],$$

czyli, według równania (4), do zera. Przy takiém tedy prawie rozdziału prędkość $\partial f(x,t)/\partial x$ jest zerem, stan gazu jest trwałym. Gaz nie wyjdzie przeto nigdy ze stanu, określonego przez prawo (13), jeżeli go kiedykolwiek osiągnie. Prawo zaś (13), jak widać bezpośrednio, jest właśnie podaném na wstępie prawem Maxwella. Oto treść drugiego dowodu Maxwell'a, w formie nadanéj mu przez Boltzmann'a, a nieco tu uproszczonéj. Okazuje się z niego, iż prawo Maxwell'a odpowiada *trwałemu* stanowi gazu, że przeto jest *możliwém* prawem rozdziału prędkości. Jakkolwiek z góry należy uznać za nieprawdopodobne, aby istniało *kilka* sposobów rozdziału prędkości, odpowiadających stanom trwałym gazu, wszelako dowodzenie powyższe nie może stanowić bądź co bądź podstawy do twierdzenia: iż *każdy gaz, bez względu na warunki początkowe, dąży do zajęcia stanu, przepisanego przez prawo* Maxwell'a. Nie odpowiada ono też na zapytania: *z jaką prędkością gaz do osiągnięcia stanu tego dąży?*; oraz: *po upływie jak długiego czasu stan ten osiągnie?*

Boltzmann odpowiedział na pierwsze z tych zadań w sposób następujący.

II.

Uważajmy funkcyą czasu E, określoną w sposób następujący:

$$E = \int_0^\infty f(x,t) \log\left[\frac{f(x,t)}{\sqrt{x}}\right] dx\,; \qquad (14)$$

Boltzmann okazuje, iż wielkość E zostaje w blizkim związku z *entropią* gazu. Pochodnéj dE/dt można nadać kształt następujący:

$$\frac{dE}{dt} = \tfrac{1}{4}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^{x+x'} \log\left(\frac{ss'}{\sigma\sigma'}\right)[\sigma\sigma' - ss']\, r\, dx\, dx'\, d\xi \qquad (15)$$

gdzie dla skrócenia założono:

$$\frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} = s\,;\ \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} = s',\ \frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} = \sigma,\ \frac{f(\xi',t)}{\sqrt{\xi'}} = \sigma', \quad \sqrt{xx'}\,\psi(x,x',\xi) = r.$$

Jeżeli teraz założymy, że $ss' > \sigma\sigma'$, to $\log[ss'/\sigma\sigma']$ będzie dodatnią, $(\sigma\sigma' - ss')$ —ujemną wielkością; jeżeli założymy, że $ss' < \sigma\sigma'$, to $\log[ss'/\sigma\sigma']$ będzie ujemną, $(\sigma\sigma' - ss')$ — dodatnią wielkością. W każdym przeto razie dE/dt będzie ujemną, gdyż r jest z istoty swojéj dodatnią. Stąd wynika, iż E póty maleć musi z biegiem czasu, póki $\sigma\sigma'$ nie stanie się równą ss'. Gdy to nastąpi, stan gazu będzie trwałym. Podstawiając zamiast s, s', σ, σ' ich wartości, przekonamy się łatwo, iż równaniu funkcyonalnemu

$$ss' = \sigma\sigma' \qquad (16)$$

czynią zadość tylko funkcye Maxwell'a: $f(x,t) = C\sqrt{x}\,e^{-Bx}$, i t. d.

Rezultat dotychczasowy jeszcze nie odpowiada wyłożonym powyżéj wymaganiom: nie mamy bowiem dotychczas dowodu, iż funkcya E, dla pewnego rzeczywistego przypadku utworzona, w istocie do granicy jakiéjkolwiek (i kiedykolwiek) dojdzie. Boltzmann uzupełnił wszelako swoje rozumowanie w sposób następujący.

Zamiast zadania, którém dotychczas zajmowaliśmy się, podstawmy zadanie fikcyjne; okaże się późniéj, dla czego tak postępujemy. Załóżmy, że siły żywe cząsteczek nie mogą przybierać pomiędzy 0 a ∞ dowolnych wartości; że mogą raczéj równać się tylko jednéj z pomiędzy następujących wielkości:

$$\varepsilon,\ 2\varepsilon,\ 3\varepsilon,\ 4\varepsilon,\ \ldots,\ (p-1)\varepsilon,\ p\varepsilon \qquad (17)$$

Załóżmy przytém, iż całkowita ilość siły żywéj pośród cząsteczek gazu wynosi L, oraz że

$$L = \lambda\,\varepsilon \qquad (18)$$

Niechaj gaz składa się z w_1 cząsteczek, dla których siła żywa wynosi ε, z w_2 cząsteczek, dla których wynosi ona 2ε, z w_3 cząsteczek, dla których wynosi ona 3ε, i t. d., i t. d., wreszcie z w_p cząsteczek, dla których siła żywa wynosi $p\varepsilon$. Na skutek spotkań, odbywanych pomiędzy sobą, cząsteczki przechodzą z jednéj kategoryi do innych. O mechanizmie spotkań nie zakładamy nic więcéj, jak tylko to, że spotkania nie są w stanie nadać cząsteczkom sił żywych innych, jak znajdujące się w szeregu (17); oraz, że ogólna suma sił żywych zostaje zachowaną. Jeżeli więc siły żywe dwóch spotykających się cząsteczek wynosiły przed spotkaniem $m\varepsilon$, $n\varepsilon$ (gdzie m i n zawarte są w szeregu liczb całkowitych od 1 do p), to siły żywe cząsteczek po spotkaniu muszą wynosić $\mu\varepsilon$, $\nu\varepsilon$ (gdzie μ i ν również w tym szeregu są zawarte), przyczém warunek

$$m + n = \mu + \nu \qquad (19)$$

jest spełnionym. Lecz zmiany, odbywające się wewnątrz gazu, ulegać muszą jeszcze innym warunkom. Liczba ogólna cząsteczek wszystkich kategoryj musi pozostawać stałą, więc równą stałéj N powiedzmy; nadto ilość ogólna siły żywéj cząsteczek musi pozostawać stałą i równą, jak powiedzieliśmy, L. Warunkom tym odpowiadają wzory następujące:

$$\sum_{i=1}^{i=p} w_i = N \tag{20}$$

$$\sum_{i=1}^{i=p} i w_i = N\lambda \tag{21}$$

Każde spotkanie, odbyte według powyższego szematu:

	1-a cząst.	2-a cząst.
przed spotkaniem	$m\,\varepsilon$	$n\,\varepsilon$
po spotkaniu	$\mu\,\varepsilon$	$\nu\,\varepsilon$

zmniejsza liczby w_m i w_n każdą o jedność, oraz zwiększa liczby w_μ i w_ν również każdą o jedność. Niechaj odbywa się (w ciągu czasu Δt) $N^{m,n}_{\mu,\nu}$ spotkań według tego szematu; zmianę, której ulega liczba w_i cząsteczek, obdarzonych siłą żywą $i\varepsilon$, otrzymamy, tworząc sumę wszystkich możliwych liczb N, w których litera i stoi u dołu, i odejmując od niéj sumę wszystkich możliwych liczb N, w których litera i stoi u góry. Zatém: [1])

$$
\begin{aligned}
(22)\quad \Delta w_i = & - N^{i,1}_{i,1} - N^{i,1}_{i-1,2} - \ldots - N^{i,1}_{2,i-1} - N^{i,1}_{1,i} \\
& + N^{i,1}_{i,1} + N^{i-1,2}_{i,1} + \ldots + N^{2,i-1}_{i,1} + N^{1,i}_{i,1} \\
& - N^{i,2}_{i+1,1} - N^{i,2}_{i,2} - \ldots - N^{i,2}_{2,i} - N^{i,2}_{1,i+1} \\
& + N^{i+1,1}_{i,2} + N^{i,2}_{i,2} + \ldots + N^{2,i}_{i,2} + N^{1,i+1}_{i,2} \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& - N^{i,l}_{i+l-1,1} - N^{i,l}_{i+l-2,2} - \ldots - N^{i,l}_{2,i+l-2} - N^{i,l}_{1,i+l-1} \quad {}^{2)} \\
& + N^{i+l-1,1}_{i,l} - N^{i+l-2,2}_{i,l} + \ldots + N^{2,i+l-2}_{i,l} + N^{1,i+l-1}_{i,l} \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& - N^{i,p-i+1}_{p,1} - N^{i,p-i+1}_{p-1,2} - \ldots - N^{i,p-i+1}_{2,p-1} - N^{i,p-i+1}_{1,p} \\
& + N^{p,1}_{i,p-i+1} + N^{p-1,2}_{i,p-i+1} + \ldots + N^{2,p-1}_{i,p-i+1} + N^{1,p}_{i,p-i+1} \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& - N^{i,p}_{p,i} - N^{i,p}_{p-1,i+1} - \ldots - N^{i,p}_{i+1,p-1} - N^{i,p}_{i,p} \\
& + N^{p,i}_{i,p} + N^{p-1,i+1}_{i,p} + \ldots + N^{i+1,p-1}_{i,p} + N^{i,p}_{i,p}.
\end{aligned}
$$

[1]) Dla zupełności piszę tu umyślnie niektóre wyrazy, które są równe zeru, lub wspólnie z innemi wyrazami dają zero. Tylko tą drogą dochodzi się do wzorów sumowych, których Boltzmann nie podał.

[2]) Ten sposób tworzenia się wyrazów stosuje się póty, póki $i+l-1$ nie stanie się równém p. Od téj chwili stosuje się inny sposób; albowiem cząsteczki, jak założyliśmy, nie mogą mieć sił żywych, większych od $p\varepsilon$.

Rozumując zupełnie tak samo, jak rozumowaliśmy w części pierwszéj dla otrzymania wzorów (1) i (3), znajdziemy

$$N^{m,n}_{\mu,\nu} = \Delta t \, \frac{w_m w_n}{\sqrt{mn}} B^{m,n}_{\mu,\nu} \,. \tag{23}$$

Przez $B^{m,n}_{\mu,\nu} / \sqrt{mn}$ oznaczyłem tu wielkość analogiczną do poprzedniéj funkcyi $\psi(x, x', \xi)$. Będzie to więc funkcya wielkości ε, oraz liczb m, n, μ, ν, *nie* zawierająca czasu, i zależna od natury wewnętrznéj spotkania. Ponieważ nadto funkcya $\psi(x, x', \xi)$ posiadała własność, wyrażoną przez równanie (11), przeto obecna funkcya musi czynić zadość równaniu

$$B^{m,n}_{\mu,\nu} = B^{\mu,\nu}_{m,n} \,; \tag{24}$$

albowiem $\psi(\xi, \xi', x)$ odpowiada funkcyi $B^{\mu,\nu}_{m,n}$, jeżeli $\psi(x, x', \xi)$ odpowiada funkcyi $B^{m,n}_{\mu,\nu}$.

Wprowadzając równania (23) i (24) do równania (22), otrzymamy ogólny typ równania, określającego mechanizm zmian, którym ulegają liczby w. Równanie to napiszemy odrazu w formie sumowéj, przyczém pamiętać należy, iż cząsteczki nie mogą przybierać innych sił żywych, jak p sił, wymienionych w szeregu (17). Mamy tedy

$$
\begin{aligned}
\frac{\Delta w_i}{\Delta t} = & \sum_{l=1}^{l=p-i+1} \sum_{k=1}^{k=i+l-1} B^{i,l}_{i+l-k,k} \left[\frac{w_{i+l-k} w_k}{\sqrt{(i+l-k)k}} - \frac{w_i w_l}{\sqrt{i\,l}} \right] \\
& + \sum_{l=p-i+2}^{l=p} \sum_{k=0}^{k=2p-i-l} B^{i,l}_{p-k,\,k+l+i-p} \left[\frac{w_{p-k} w_{k+l+i-p}}{\sqrt{(p-k)(k+l+i-p)}} - \frac{w_i w_l}{\sqrt{i\,l}} \right]
\end{aligned} \tag{25}
$$

Drugą z kolei sumę można wyrazić jeszcze w sposób następujący:

$$\sum_{j=2}^{j=i} \sum_{k=0}^{k=p-j} B^{i,p-i+j}_{p-k,\,k+j} \left[\frac{w_{p-k} w_{k+j}}{\sqrt{(p-k)(k+j)}} - \frac{w_i w_{p-i+j}}{\sqrt{i(p-i+j)}} \right].$$

Załóżmy wreszcie, że Δt dąży do zera, oraz oznaczmy $\sqrt{i}\, u_i = w_i$; równania (25) prowadzą do następującego układu p równań różniczkowych, określających, wespół z równaniami (20) i (21), zależność wielkości u_i od czasu:

$$
\begin{aligned}
\sqrt{i}\, \frac{du_i}{dt} = & \sum_{l=1}^{l=p-i+1} \sum_{k=1}^{k=i+l-1} B^{i,l}_{i+l-k,k} \left[u_{i+l-k} u_k - u_i u_l \right] + \\
& + \sum_{l=p-i+2}^{l=p} \sum_{k=0}^{k=2p-i-l} B^{i,l}_{p-k,\,i-p+l+k} \left[u_{p-k} u_{i-p+l+k} - u_i u_l \right].
\end{aligned} \tag{26}
$$

Dla szczegółowego rozpatrzenia tego układu równań różniczkowych roztrząśnijmy z początku wypadki szczególne. Załóżmy np., jako pierwszy przypadek taki, że $p=3$. Wówczas układ (26) redukuje się do trzech równań

$$\frac{du_1}{dt}=B_{22}^{13}(u_2^2-u_1 u_3) \tag{27 a}$$

$$\sqrt{2}\,\frac{du_2}{dt}=2B_{22}^{13}(u_1 u_3-u_2^2) \tag{27 b}$$

$$\sqrt{3}\,\frac{du_3}{dt}=B_{22}^{13}(u_2^2-u_1 u_3) \tag{27 c}$$

Twórzmy teraz funkcyą E, analogiczną do całki (14), którą rozważaliśmy w zadaniu istotném. Będzie wogóle

$$E=\sum_{i=1}^{i=p} i\,u_i \log u_i\,; \tag{28}$$

w przypadku zaś $p=3$, obecnie rozważanym,

$$E=u_1\log u_1+\sqrt{2}u_2\log u_2+\sqrt{3}u_3\log u_3\,. \tag{29}$$

Różniczkując, znajdziemy bez trudności

$$\frac{dE}{dt}=\log u_1\frac{du_1}{dt}+\sqrt{2}\log u_2\frac{du_2}{dt}+\sqrt{3}\log u_3\frac{du_3}{dt} \tag{30}$$

a stąd na mocy równań (27):

$$\frac{dE}{dt}=B_{22}^{13}(u_2^2-u_1 u_3)\log\left[\frac{u_1 u_3}{u_2^2}\right] \tag{31}$$

Stąd znów widzimy, zupełnie tak samo, jak uprzednio wnioskowaliśmy z wzoru (15), iż dE/dt jest zawsze ujemną wielkością, albo zerem. To ostatnie może mieć miejsce tylko wówczas, gdy $u_2^2=u_1 u_3$. A zatém E ciągle maleje z biegiem czasu, lub jest stałe. Że jednak wyraz $u\log u$ nie może być mniejszym od $-1/e$, o ile u pozostaje dodatnią, przeto E nie może zejść pod wartość $-(1+\sqrt{2}+\sqrt{3})/e$, a zatém nieskończenie zmniejszać się nie może. Nadejdzie więc (jeżeli odrazu go nie było) dla gazu stan taki, w którym

$$u_2^2=u_1 u_3 \tag{32}$$

i stan ten będzie trwałym. Rozumując teraz dokładnie tak samo dla wypadku $p=4$, przekonamy się, że wielkość

$$E=u_1\log u_1+\sqrt{2}\,u_2\log u_2+\sqrt{3}\,u_3\log u_3+\sqrt{4}\,u_4\log u_4 \tag{33}$$

zmniejsza się z biegiem czasu, lub jest stałą; to ostatnie przy zachodzeniu równości

$$u_2^2=u_1 u_3\,;\quad u_3^2=u_2 u_4\,;\quad u_2 u_3=u_1 u_4\,. \tag{34}$$

Przekonamy się również, że E nie może zejść poniżej wartości

$$-(1+\sqrt{2}+\sqrt{3}+\sqrt{4})/e\,,$$

że więc dla gazu nadejdzie (jeżeli odrazu go nie było) stan taki, w którym równania (34) spełnione będą i który będzie trwałym. Zauważywszy, że równania (32) i (34) napisać można jeszcze jako:

$$\left.\begin{aligned} u_2&=\left(\frac{u_2}{u_1}\right)u_1\\ u_3&=\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^2u_1\\ u_4&=\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^3u_1\,, \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

uogólniamy dotychczasowe rozumowania cząstkowe do wypadku ogólnego. Oczywiście, że i wówczas dE/dt będzie zawsze ujemną, lub zerem; to ostatnie przy zachodzeniu równości:

$$u_2=\left(\frac{u_2}{u_1}\right)u_1\,;\ u_3=\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^2u_1\,;\ u_4=\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^3u_1\,;\ \ldots\ u_p=\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^{p-1}u_1\,. \tag{36}$$

Wielkość E, określona przez równanie (28), nie będzie mogła zejść poniżej wartości

$$-\frac{1}{e}\sum_{i=1}^{i=p}\sqrt{i}\,. \tag{37}$$

przeto dla gazu fikcyjnego, odpowiadającego poczynionym założeniom, stan taki nadejdzie (jeżeli go odrazu nie było), w którym równania (36) będą spełnione; i stan ten będzie trwałym.

Od zadania fikcyjnego możemy teraz przejść do zadania rzeczywistego, jeżeli założymy, że ε dąży do zera, p zaś wzrasta nieograniczenie. Dla wyrażenia tego założenia piszemy dx zamiast ε, natomiast x zamiast $i\varepsilon$; nadto oznaczmy

$$\frac{u_2}{u_1}=e^{-B\varepsilon}\qquad u_1=C\varepsilon\sqrt{\varepsilon}\,.$$

Wówczas równanie $u_i=\left(\frac{u_2}{u_1}\right)^{i-1}u_1$, które jest ogólnym typem równań (36), przejdzie w granicy w równanie następujące:

$$\sqrt{\varepsilon}\,w_i=\mathrm{gr}\left[C\varepsilon\sqrt{\varepsilon}\,\sqrt{i\varepsilon}\,e^{-B\varepsilon(i-1)}\right]_{\varepsilon=dx}\quad\text{lub}$$

$$w_i=C\sqrt{x}\,e^{-Bx}\,dx\,,$$

które zawiera w sobie prawo Maxwell'a.

Tym sposobem usunęliśmy wątpliwość poprzednią, czy E dojdzie do jakiéjkolwiek granicy. Dowiedliśmy, że granicę określoną osiągnąć musi i że stan gazu, który wówczas nastąpi, będzie 1) trwałym 2) będzie stanem, przepisanym przez prawo Maxwell'a.

Dowód ten pozostawia jeszcze niejedną stronę przedmiotu ciemną. Przedewszystkiém zarzucić tu można, że granica, któréj E przekroczyć nie może, mianowicie wartość (37), staje się dla wypadku istotnego nieskończenie wielką; tém bardziéj, że rząd nieskończoności p musi być wyższym od rzędu nieskończoności $1/\varepsilon$, gdy ε do zera, a p do nieskończoności dążą. Dla usunięcia tego zarzutu Boltzmann rozważał inną wielkość E_1, w wiadomy sposób od E zależną, która nie może stawać się ujemną nieskończonością. Wszelako znów ta wielkość E_1 może stawać się dodatnią nieskończonością. A przytém rachunki powyższe okrążają przedmiot, a nie prowadzą do celu drogą przejrzystą i zrozumiałą. Jakkolwiek zaś ciekawą jest — i zapewne okaże się ważną dla dalszych badań — uwaga Boltzmann'a, iż funkcya E różni się tylko stałym współczynnikiem i o stałą dodatkową (co zależy od umowy) — od *entropii gazu*, to jednak daleki ten związek prawa Clerk-Maxwell'a z drugą zasadą mechanicznéj teoryi ciepła nie może zastąpić bezpośredniego dowodu, wyświetlającego dążenie gazów do stanu Maxwell'a z molekularnego punktu widzenia. [Nadto wątpliwą wydaje mi się w zasadzie metoda, która wprowadza zasady indukcyjne do mechaniki cząsteczkowéj; zasady indukcyjne winnyby, jak sądzę, być *tłomaczone przez* teorye, dotyczące cząsteczkowego mechanizmu zjawisk, a nie naodwrót.] Dowód powyższy nie odpowiada wreszcie na zapytania, które postawiliśmy powyżéj: z jaką prędkością gazy dążą do osiągnięcia stanu Maxwell'a; lub téż: po jakim czasie osiągnie go dany gaz, wychodzący z danego stanu początkowego?

Niechaj mi wolno będzie przedstawić co do wszystkich tych zagadnień rozumowanie następujące.

III.

Powróćmy do zagadnienia fikcyjnego, które okazało się tak dogodném przygotowaniem do istotnego. Równania (25), lub tylko formą od nich różne równania (26), są *równaniami różniczkowemi* zjawiska dążenia gazu do granicy, którém się zajmujemy; nasuwa się więc łatwo myśl zużytkowania tych równań nie tylko do znalezienia warunków ostatecznego, granicznego stanu, którym zjawisko to się zakończy, lecz nadto do zbadania *mechanizmu* (t. j. praw) samego zjawiska. Rozpocznijmy od $p=3$. Układ p równań przybiera wówczas, jak już wiadomo, kształt 3-ch równań

$$\left.\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= B\,(u_2^2 - u_1 u_3) \\ \sqrt{2}\,\frac{du_2}{dt} &= 2B\,(u_1 u_3 - u_2^2) \\ \sqrt{3}\,\frac{du_3}{dt} &= B\,(u_2^2 - u_1 u_3), \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

w których dla uproszczenia zamiast B_{22}^{13} piszę B. Równania warunkujące (20) i (21) mają kształt

$$u_1 + \sqrt{2}\,u_2 + \sqrt{3}\,u_3 = N \tag{40}$$

$$u_1 + 2\sqrt{2}\,u_2 + 3\sqrt{3}\,u_3 = N\lambda\,. \tag{41}$$

Przedewszystkiém rzucają się w oczy zależności

$$du_1 = -\sqrt{\tfrac{1}{2}}\,du_2 = \sqrt{3}\,du_3\,, \tag{42}$$

płynące z równań (39); okazują one, iż pomimo zmienności wartości, jakie mają u_1, u_2, u_3 zosobna, sumy:

$$u_1 + \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,u_2\,; \qquad u_1 - \sqrt{3}\,u_3\,; \qquad u_2 + \sqrt{6}\,u_3$$

mają wartości stałe. Oznaczmy więc przez U_1, U_2, U_3 wartości, jakie przybiorą wielkości u_1, u_2, u_3 w owym stanie granicznym, który Boltzmann określa okolicznością, iż funkcya E osiągnie swą najmniejszość (a zarazem i granicę), gdy stan ten nastąpi. Przyjmijmy tu określenie inne, aby być niezależnymi od funkcyi E: stan graniczny nastąpi wtedy, gdy u_1, u_2, u_3 przestaną zawierać w sobie czas. Mamy zatém

$$u_1 + \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,u_2 = U_1 + \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,U_2\,;\; u_1 - \sqrt{3}\,u_3 = U_1 - \sqrt{3}\,U_3;\; u_2 + \sqrt{6}\,u_3 = U_2 + \sqrt{6}\,U_3. \tag{43}$$

Ze względu na te równania nadaje się wyrazowi $(u_2^2 - u_1 u_3)$ kształt $a + b u_3 + c u_3^2$, kładąc

$$\left.\begin{aligned} a &= U_2^2 + 6\,U_3^2 + 2\sqrt{6}\,U_2 U_3 \\ b &= -\left[U_1 + 2\sqrt{6}\,U_2 + (12 - \sqrt{3})U_3\right] \\ c &= 6 - \sqrt{3} \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Można inaczéj jeszcze obliczyć współczynniki a, b, c przy pomocy równań (40) i (41); otrzymuje się

$$\left.\begin{aligned} a &= N^2\,\frac{(\lambda-1)^2}{2} \\ b &= N[2(\sqrt{3}-1) - \lambda(2\sqrt{3}-1)] \\ c &= 6 - \sqrt{3}\,. \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Współczynniki te zależą przeto od N i od λ, t. j. są dla danego gazu stałemi (względem czasu), określonemi przez ciśnienie i temperaturę gazu. Trzecie z pomiędzy równań (39) przybiera przeto kształt

$$\frac{du_3}{a + bu_3 + cu_3^2} = \frac{B}{\sqrt{3}}\,dt, \tag{46}$$

pod którym nadaje się do bezpośredniego całkowania. Sprawdziwszy, że $b^2 - 4ac$ jest zawsze dodatnią wielkością, otrzymujemy

$$\frac{2cu_3 + b + \sqrt{k}}{2cu_3 + b - \sqrt{k}} = Ae^{-t/T}. \tag{47}$$

W równaniu tém przyjęto następujące oznaczenia:

$$\left.\begin{aligned} b^2 - 4ac &= k \\ \frac{1}{B}\sqrt{\frac{3}{k}} &= T \\ \frac{2cu_3^0 + b + \sqrt{k}}{2cu_3^0 + b - \sqrt{k}} &= A, \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

gdzie u_3^0 jest wartością u_3 w stanie początkowym, gdy $t = 0$. Z pomiędzy tych trzech stałych, tylko ostatnia A jest zależną od stanu początkowego. Równanie (47) przybiera jeszcze inne dogodniejsze kształty, jeśli zeń wartość u_3 określimy. Można mianowicie pisać

$$u_3 = -\frac{b}{2c} - \frac{\sqrt{k}}{2c}\,\frac{1 + Ae^{-t/T}}{1 - Ae^{-t/T}} \tag{49}$$

lub jeszcze

$$u_3 = -\frac{b + \sqrt{k}}{2c} - \frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{Ae^{-t/T}}{1 - Ae^{-t/T}}. \tag{50}$$

Ostatnio otrzymane wzory określają (podzieloną przez $\sqrt{3}$) liczbę cząsteczek, które obdarzone są siłą żywą 3ε; wszelako nie tylko dla ostatecznego stanu równowagi cieplnéj, którego dotyczą rozumowania Maxwell'a i Boltzmann'a, lecz *dla każdéj chwili t*, dla *każdego stadyum* zjawiska, rozpoczynającego się od stanu początkowego i doprowadzającego do stanu końcowego. Lecz, co ważniejsza, spostrzegamy, iż stan ów końcowy, który, jako stan trwały, nastąpi wówczas, gdy wielkości u przestaną zależeć od czasu t, może zostać osiągniętym dopiero po upływie *czasu nieskończenie długiego*; albowiem u_3 przestanie zawierać czas, gdy t stanie się nieskończenie wielkiém. Załóżmy, że $t = \infty$, wówczas drugi wyraz z prawéj strony równania (50) stanie się zerem i otrzymamy

$$U_3 = -\frac{b + \sqrt{k}}{2c}. \tag{51}$$

A zatém równanie (50) można wyrazić w sposób następujący:

$$u_3 = U_3 - \frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{Ae^{-t/T}}{1 - Ae^{-t/T}} \tag{52}$$

t. j. u_3 dąży do osiągnięcia swéj granicznéj wartości U_3 według prawa (52), lecz ściśle osiągnie ją dopiero po czasie nieskończonym. Że wielkość U_3 jest w istocie tą wartością, jaką powinna mieć wielkość u_3 według prawa Clerk-Maxwell'a, przekonać się można w sposób następujący. Wyraz

$$-\frac{b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c}$$

jest pierwiastkiem równania

$$a + bU_3 + cU_3^2 = 0;$$

to zaś ostatnie równanie przy pomocy równań (44) przybiera kształt

$$U_1 U_3 = U_2^2, \tag{53}$$

co, jak nam już wiadomo, jest właśnie prawem Maxwell'a w roztrząsanym specyalnym wypadku. Drugi pierwiastek nie posiada znaczenia fizycznego.

Posiłkując się wzorami (43), możemy otrzymać z równania (52) równania analogiczne, określające prawa zmienności wielkości u_1 i u_2:

$$u_1 = U_1 - \sqrt{3}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{Ae^{-t/T}}{1 - Ae^{-t/T}} \tag{54}$$

$$u_2 = U_2 + \sqrt{6}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{Ae^{-t/T}}{1 - Ae^{-t/T}}. \tag{55}$$

Równania (52), (54), (55) czynią, rzecz prosta, zadość warunkom (40) i (41), albowiem wszystko, co zawiera czas, wypada z sum

$$u_1 + \sqrt{2}\,u_2 + \sqrt{3}\,u_3 \qquad \text{oraz} \qquad u_1 + 2\sqrt{2}\,u_2 + 3\sqrt{3}\,u_3$$

samo przez się. Powracając wreszcie do wielkości w_1, w_2, w_3, które nas właściwie interesują, otrzymamy:

$$w_1 = W_1 - \sqrt{3}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{Ae^{-t/T}}{1 - Ae^{-t/T}} \tag{56 a}$$

$$w_2 = W_2 + 2\sqrt{3}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{Ae^{-t/T}}{1 - Ae^{-t/T}} \tag{56 b}$$

$$w_3 = W_3 - \sqrt{3}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{Ae^{-t/T}}{1 - Ae^{-t/T}} \tag{56 c}$$

W równaniach tych w_1, w_2, w_3 oznaczają zmienne z czasem, zaś W_1, W_2, W_3 ostateczne (Maxwell'owskie) wartości dla liczby cząsteczek, które mają siłę żywą $\varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon$; k, c, T, A są stałemi, z których k i T zależą od warunków zjawiska (temperatury, ciśnienia), przy których gaz dąży do osiągnięcia stanu równowagi, c jest znaną liczbą, A zaś zależy, prócz od warunków zjawiska, jeszcze od stanu początkowego, w którym gaz znajdował się w chwili $t = 0$.

Widzieliśmy powyżéj, że stan Maxwell'a zostaje osiągniętym przez gaz fikcyjny wówczas, gdy wyraz $u_2^2 - u_1 u_3$, który dla krótkości oznaczę przez

f, staje się zerem. Stąd rodzi się pytanie, jak wogóle funkcya f zależy od czasu, w okresie zmienności wielkości u? Ponieważ, według równania (39)

$$f = \frac{\sqrt{3}}{B}\frac{du_3}{dt}, \tag{57}$$

przeto znajduje się z łatwością, różniczkując u_3 według wzoru (50) i uwzględniając drugie równanie (48):

$$f = \frac{k}{c}\frac{Ae^{-t/T}}{(1-Ae^{-t/T})^2} \tag{58}$$

lub jeszcze, jeżeli przez f_0 oznaczymy wartość, jaką ma wyraz $u_2^2 - u_1 u_3$ w chwili $t = o$,

$$f = f_0 \frac{e^{-t/T}}{(1-Ae^{-t/T})^2}. \tag{59}$$

Funkcya f dąży zatem do zera według prawa (59). Oczywiście, iż staje się ona zerem dopiero po upływie nieskończenie długiego czasu.

Zastanówmy się nad wielkością T, która występuje w naszych wzorach. Co do wymiaru swego wielkość ta jest pewnym okresem czasu. W istocie widać z określającego ją wzoru, drugiego z pomiędzy równań (48), że wymiar jéj jest odwrotnością wymiaru wielkości B, która, jak wiadomo z teoryi gazów, i jak zresztą widać bezpośrednio z równania (23), jest wielkością $[T^{-1}]$. Myśl ocenienia przybliżonego jéj wielkości bezwzględnéj nasunęło mi obliczenie wielkości zupełnie analogicznéj przez Tait'a, o czém będzie mowa gdzieindziéj.[1]) Wielkość bowiem czasu T musi być tego samego rzędu wielkością, jak

$$\frac{1}{BN},$$

B zaś wielkością tego samego rzędu, jak $\pi R^2 \alpha$, gdzie R jest promieniem tak zwanéj sfery działania cząsteczkowéj, lub odległością charakteryzującą spotkanie, α — najprawdopodobniejszą prędkością cząsteczek, objętość zaś gazu przyjęto za jedność. Wprowadzając dla przybliżonego utworzenia sobie pojęcia o rzędzie wielkości T znane w teoryi cynetycznéj liczby dla R i N dla 1-go centymetra sześciennego powietrza np. przy 0^0C. i 760 mm. rtęci ciśnienia, otrzymamy:

$$T = 10^{-9} \text{ sekundy}.$$

Stąd wynika, iż po upływie czasu T, licząc od chwili $t = o$, jako od początku, wyraz $Ae^{-t/T}$ zostaje zmniejszonyn w stosunku $e : 1$. Wogóle mówiąc, jeżeli wartość tego wyrazu w chwili $t = o$ weźmiemy za jedność, to w chwili $t = T$, wartość jego wynosi 0,368: w chwili $t = 2T$ wynosi 0,135; w chwili $t = 3T$ wynosi 0,063; w chwili $t = 4T$ wynosi 0,018, w chwili $t = 5T$ wynosi 0,007, w chwili $t = 10T$ wynosi 0,00005 i t. d. Tym sposobem gazy dążą do stanu

[1]) Zobacz poniżéj pracę „o zadaniu Tait'a."

Maxwell'a z wielką szybkością, gdy stan, w którym się znajdują, różni się znacznie od stanu Maxwell'a; tak iż po upływie nadzwyczajnie krótkiego czasu różnica, która istniała na początku zjawiska, zostaje wielce zmniejszoną. Natomiast szybkość ta zmniejszoną jest bardzo znacznie, gdy stan gazu nie różni się wybitnie od stanu Maxwell'a.

Rozpatrując rachunki, które przeprowadziliśmy, spostrzegamy, że można było obrać nieco inną drogę: zamiast całkowania względem u_3 można było całkować względem u_2 lub u_1. Wystawmy sobie, żeśmy to uskutecznili; otrzymalibyśmy oczywiście też same wyniki, tylko z innemi stałemi a, b, c, k, T, A. Oznaczmy wyraz

$$\frac{\sqrt{k}}{c}\frac{Ae^{-t/T}}{1-Ae^{-t/T}}$$

przez θ_i w założeniu, że wchodzące doń stałe a, b, c, A, T, k otrzymano przy całkowaniu względem u_i (a zatem w formułach dotychczasowych pisalibyśmy θ_3); wówczas rezultaty wszystkich trzech całkowań wypadłyby, jak następuje:

$$\left.\begin{array}{lll} w_1 = W_1 - \theta_1 & w_1 = W_1 - \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\theta_2 & w_1 = W_1 - \sqrt{3}\,\theta_3 \\ w_2 = W_2 + 2\theta_1 & w_2 = W_2 + \sqrt{2}\,\theta_2 & w_2 = W_2 + 2\sqrt{3}\,\theta_3 \\ w_3 = W_3 - \theta_1 & w_3 = W_3 - \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\theta_2 & w_3 = W_3 - \sqrt{3}\,\theta_3 \end{array}\right\} \tag{60}$$

Dodając wreszcie każde trzy równania, stojące w jednym wierszu poziomym, do siebie i oznaczając przez 3ϑ sumę

$$\theta_1 + \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\theta_2 + \sqrt{3}\,\theta_3$$

otrzymalibyśmy

$$\left.\begin{array}{l} w_1 = W_1 - \vartheta \\ w_2 = W_2 + 2\vartheta \\ w_3 = W_3 - \vartheta, \end{array}\right\} \tag{61}$$

gdzie ϑ jest funkcyą czasu, zdążającą asymptotycznie do zera w miarę jak czas wzrasta nieskończenie.

IV.

Chcąc roztrząsnąć równie szczegółowo wypadki bardziéj zawiłe, natrafia się na wielkie trudności analityczne. Załóżmy np., że $p = 4$. Równania (26) przybiorą kształt

$$\left.\begin{aligned}
\frac{du_1}{dt} &= B_1\,(u_2^2 - u_1 u_3) + B_2\,(u_2 u_3 - u_1 u_4)\\
\sqrt{2}\,\frac{du_2}{dt} &= 2B_1\,(u_1 u_3 - u_2^2) + B_2\,(u_1 u_4 - u_2 u_3) + B_3\,(u_3^2 - u_2 u_4)\\
\sqrt{3}\,\frac{du_3}{dt} &= B_1\,(u_2^2 - u_1 u_3) + B_2\,(u_1 u_4 - u_2 u_3) + 2B_3\,(u_2 u_4 - u_3^2)\\
\sqrt{4}\,\frac{du_4}{dt} &= B_2\,(u_2 u_3 - u_1 u_4) + B_3\,(u_3^2 - u_2 u_4).
\end{aligned}\right\}\quad(62)$$

Przy pomocy rozumowań zupełnie takich samych, jak te, które pozwoliły otrzymać równanie (46), znaleźlibyśmy np.:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{du_3}{dt} &= a\,u_3^2 + b\,u_4^2 + c\,u_3\,u_4 + e\,u_3 + f'u_4\\
\frac{du_4}{dt} &= a'u_3^2 + b'u_4^2 + c'u_3\,u_4 + e'u_3 + f''u_4\,;
\end{aligned}\right\}\quad(63)$$

lecz całkowanie tego układu równań różniczkowych napotyka na trudności. Żeby zaś módz przejść od zadania fikcyjnego do zadania rzeczywistego, t. j. założyć, że p rośnie do nieskończoności, należałoby otrzymać ogólne rozwiązanie $(p-2)^{ch}$ równań różniczkowych kwadratowych pierwszego rzędu. Wszelako dowód głównego twierdzenia, które znaleźliśmy, daje się przeprowadzić, przynajmniéj jakościowo, bez wykonania wspomnianych całkowań. Twierdzenie to, jak przypominam, orzeka, iż funkcya $f\,(x,\,t)$, która wyraża liczbę cząsteczek, obdarzonych siłą żywą pomiędzy x a $x+dx$ zawartą, w chwili t, w której nie masz jeszcze równowagi cieplnéj, *zawiera w sobie czas t asymptotycznie.* Przypomnijmy sobie wzór (12), otrzymany w części I:

$$\frac{\partial f\,(x,t)}{\partial t} = \int_0^{\infty}\int_0^{x+x'} \left[\frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}}\,\frac{f(\xi',t)}{\sqrt{\xi'}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}}\,\frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}}\right]\sqrt{x'x}\;\psi\,(x,x',\xi)\;dx'\,d\xi\,. \qquad (12)$$

Im bardziéj stan gazu zbliża się do stanu Maxwell'a, tém bliższą do zera jest różnica, stojąca w nawiasie pod całką; (różnica ta odpowiada obecnéj funkcyi $f = u_2^2 - u_1\,u_3$). Lecz z równania (12) wynika, że wówczas i $\partial f(x,t)/\partial t$ coraz bardziéj maleje: t. j. prędkość, z jaką stan Maxwell'a jest osiągany, maleje w miarę tego, im stan Maxwell'a jest bliższym. Oczywiście, iż może on zostać ściśle osiągniętym dopiero po upływie czasu nieskończonego.

Już Maxwell uczynił uwagę, że prawo, które odkrył, stosuje się do gazów rzeczywistych tylko w sposób przybliżony; przy wyprowadzaniu prawa Maxwell'a zakładamy bowiem, że liczba N cząsteczek gazu jest nieskończoną. Tak np. w dowodzeniach powyższych nie mielibyśmy prawa przypuszczania, że wszystkie możliwe wartości siły żywéj pomiędzy zerem a nieskończonością są reprezentowane w gazie, gdybyśmy liczby N nie uważali za nieskończenie wielką. Ponieważ zresztą według wzoru Maxwell'a

$$\frac{4\,N}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\,v^2\,e^{-v^2/\alpha^2}\,dv$$

winno być liczbą całkowitą, przeto oczywista, że wzór ten, jak wiele innych podobnych w rachunku prawdopodobieństwa, jest ścisłym, gdy N jest nieskończenie wielką. [1]) Boltzmann podniósł daléj, że prawo Maxwell'a z innego jeszcze względu jest przybliżoném: dla otrzymania go zakładaliśmy, że czas spotkania jest nieskończenie krótkim w porównaniu z czasem, upływającym pomiędzy dwoma kolejnemi spotkaniami. Założenie to może odpowiadać rzeczywistemu stanowi rzeczy tylko w przybliżeniu. Spotkanie cząsteczek trwać musi przez czas krótki, lecz skończony; zatém w każdéj chwili pewna część ogólnéj liczby cząsteczek musi być zajętą odbywającemi się właśnie spotkaniami. Dla téj części cząsteczek prędkości biegu nie ulegają już prawu Maxwell'a, zależą raczéj od sił, działających podczas spotkania. W pracy o cynetycznéj teoryi gazów niedoskonałych [2]) starałem się skreślić obraz podobnego gazu; okazało się tam, pomiędzy innemi, że, gdy prędkości ruchu pojedyńczych cząsteczek, zajętych w danéj chwili spotkaniami, już nie ulegają prawu Maxwell'a, ulegają mu natomiast prędkości ruchu postępowego, który odbywają *środki ciężkości* systematów dwucząsteczkowych; pod systematem dwucząsteczkowym rozumiemy tu całość dwóch spotykających się cząsteczek. Istnienie jednakowoż podobnych systematów dwucząsteczkowych prowadzi za sobą zdarzanie się spotkań *trzech* cząsteczek ze sobą (których wcale nie uwzględniliśmy w dowodzeniach naszych), skąd znowuż wyniknie istnienie systematów trójcząsteczkowych i t. d. Odrzucenie zastrzeżenia o nieskończenie krótkiém trwaniu spotkania prowadzi więc do uważania stosunków zawilszych, niż te, które w teoryi gazów badano; rozwiązanie szeregu zadań w tym kierunku jest rzeczą przyszłości.

Tymczasem zaś musimy uważać prawo Maxwell'a za prawo idealne, do którego zbliżają się zachowaniem swojém gazy istotne, gdy *liczba cząsteczek rośnie bez granicy, a czas ich spotkania maleje, dążąc do zera.*

Sądzę, że rozumowania, które przytoczyłem, prowadzą do trzeciego jeszcze zastrzeżenia. Wystawmy sobie gaz idealny, który czyni zadość warunkom Maxwell'a i Boltzmann'a. Zakłóćmy stan jego w jakikolwiek sposób i pozostawmy go samemu sobie. Gaz *dąży* wówczas do osiągnięcia stanu, przepisanego przez prawo Maxwell'a, lecz w miarę tego, im bliżéj do stanu Maxwell'a, maleje prędkość, z jaką doń się zbliża. Innemi słowy: *gazy dążą asymptotycznie do stanu* Maxwell'a. Jakkolwiek tedy po upływie bardzo krótkiego czasu (zobacz powyżéj ocenę wielkości T) stan gazu będzie się różnił

---

[1]) Zaznaczam, że prawo Maxwell'a stosuje się również do prędkości *pojedyńczej* cząsteczki: określa ono stosunek przeciągu czasu, podczas którego prędkość leży pomiędzy v a $v+dv$, do długiego okresu czasu, podczas którego prędkość cząsteczki uważamy.

[2]) Kosmos, 1888, str. 58 i 150.

tylko *mało* od stanu Maxwell'a, przecież ściśle w stan Maxwell'a przejdzie dopiero po czasie nieskończenie długim, t. j. nie przejdzie nigdy.

V.

Zwrócę tu jeszcze krótko uwagę na pewną stronę zagadnienia, która może znaleźć zastosowanie. Według otrzymanych poprzednio rezultatów należy przypuszczać, że liczba cząsteczek, które w chwili t, gdy nie masz jeszcze równowagi cieplnéj w gazie, obdarzone są prędkością, zawartą pomiędzy v a $v+dv$, wynosi

$$\frac{4N}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\left(v^2 e^{-v^2/\alpha^2}+\psi(v)\frac{A e^{-t/T}}{1-Ae^{-t/T}}\right)dv, \tag{64}$$

gdzie $\psi(v)$, A i T są nieznanemi funkcyami v, nie zawierającemi czasu t. Od stanu początkowego zależy wielkość i znak współczynnika A. Jeżeli prawo (64) jest spełnione, to prawo stałości liczby cząsteczek i prawo zachowania energii wymagają, by równania

$$\int_0^\infty \psi(v)\frac{e^{-t/T}}{1-Ae^{-t/T}}\,dv=0 \quad \text{i} \quad \int_0^\infty v^2\psi(v)\frac{e^{-t/T}}{1-Ae^{-t/T}}\,dv=0 \tag{65}$$

były zawsze spełnione. Wyraz

$$\int_0^\infty v\psi(v)\frac{e^{-t/T}}{1-Ae^{-t/T}}\,dv \tag{66}$$

będzie miał natomiast wartość różną od zera, prawdopodobnie zależną od czasu w sposób asymptotyczny.

Analityczne te stosunki odpowiadają, jak sądzę, dobrze znanym faktom. W gazie, pozostawionym samemu sobie, zachodzą wszelkie zjawiska na dwa zasadniczo odmienne sposoby. Pewne zjawiska odbywają się tak, iż stan końcowy pojawia się nagle, gaz zaś nie przechodzi żadnych stanów przejściowych. Inne znów zjawiska przebiegają asymptotycznie, dążąc coraz powolniéj do osiągnięcia stanu końcowego. Jeżeli np. zmienimy ciśnienie, pod którém gaz się znajdował i od pewnéj chwili pozostawimy go samemu sobie, to (o ile, rzecz prosta, tarcie, późniejsze zmiany temperatury i t. p. są wyłączone) zapanuje natychmiast to przeciętne ciśnienie, jakie gaz wykaże po dowolnie długim okresie czasu. Tymczasem zjawiska dyfuzyi, zjawiska adsorbcyi, zjawiska przewodnictwa cieplnego, zjawiska dyssocyacyi i niektóre inne podobne przebiegają w sposób asymptotyczny, dążąc nieraz niezmiernie powolnie do osiągnięcia stanu końcowego. Można wszelako dowieść, że zjawiska pierwszéj kategoryi zależą od zmian, zachodzących co do *kwadratów* prędkości cząsteczkowych; podczas gdy zjawiska drugiéj zależą od zmian, zachodzących co do *pierwszych* głównie, niekiedy co do *trzecich* potęg tychże prędkości. Tak np. zmiany ciśnienia wyrażają się przez kwadraty prędkości; natomiast liczba spotkań cząsteczkowych w jednostce czasu wynosi $\pi\sqrt{2}N^2R^2\Omega$ (gdzie Ω jest ściśle przeciętną arytmetyczną prędkości cząsteczek), liczba cząsteczek, spadających w jednostce czasu na jednostkę pola jest $\frac{1}{4}N\Omega$, współczynniki dyfuzyi są zawsze wymiaru Ω, współczynniki przewodnictwa cieplnego wymiaru Ω^3, i t. d. Otóż wytłomaczenie tego wszystkiego mamy zawarte we wzorach (65) i (66). Zjawiska, zależne od kwadratu prędkości, nie zależą tém samém, według (65), od czasu; natomiast zjawiska, które określają pierwsze (lub trzecie) potęgi, będą, według (66), miały przebieg asymptotyczny. Tak np. Ω równa się w stanie równowagi cieplnéj $2\alpha/\sqrt{\pi}$, gdzie α jest, jak dotąd, modułem stanu Maxwell'a; lecz ogólnie Ω różni się od $2\alpha/\sqrt{\pi}$ o całkę (66), pomnożoną przez $4/\alpha^3\sqrt{\pi}$, zbliża się więc do $2\alpha/\sqrt{\pi}$ z biegiem czasu; tymczasem przeciętna wartość kwadratu prędkości nie może się nigdy różnić od $\frac{3}{2}\alpha^2$.

Warszawa, w kwietniu 1888 r.