A jeśli przyjmiemy nadto, że swoboda ruchu nie zależy od kierunku, t. j. że

$$\gamma = \beta = \alpha, \tag{33}$$

będzie dalej, na mocy równań (27) i (28):

$$\Phi = \frac{e^{-(x^2+y^2+z^2)/\alpha^2}\, dx\, dy\, dz}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}}. \tag{34}$$

Jest to wiadome prawo Maxwella rozdziału prędkości. Wymaga ono, prócz zasadniczego (§ 1), dwóch jeszcze warunków: 1) pewności $[\psi(m_1)dm=1]$, że układ punktów materyalnych o równych sobie masach może być modelem pewnego ciała fizycznego: 2) niezależności swobody ruchu od kierunku.

Warunek 1) wyraża hypotezę zupełnie dowolną; nie mamy bowiem zgoła pewności, że istnieje choć jedno takie ciało fizyczne, któregoby modelem mógł być układ punktów materyalnych o równych sobie masach. Warunek 2) wyraża znowu, że ciało jest tylko izotropowem, a nie anizotropowem, jak to ogólnie być powinno. Dla tych powodów prawo Maxwella jest nieścisłe i nieogólne.

Warszawa, w sierpniu 1868 r.

O prawie zachowania energii i wzrostu entropii

PODAŁ

WŁ. GOSIEWSKI.

Clausius wypowiedział zasadę, że energia świata zachowuje wartość stałą, a entropia świata dąży do maximum, wciąż rosnąc.

Przeciwko powyższemu poglądowi możnaby jednak podnieść ten zarzut, że pomieniona zasada ustanowioną została na drodze doświadczalnej, a nie rozumowej, t. j. że była stwierdzoną zaledwie na układach odosobnionych szczególnych, podczas gdy świat cały, choćby nawet jako układ odosobniony, jest przecież względem każdego dostępnego doświadczeniu układem nieskończenie ogólniejszym.

W pracy niniejszej zamierzamy okazać, że zasada, wypowiedziana przez Clausiusa, leży w samej istocie naszego umysłu, jak oraz i zasada przyczynowości.

§ 1.

W badaniu fizyko-matematycznem zjawisk przyrody usiłujemy zwykle sprowadzić każde zadanie przyrodnicze do rozważania pewnego układu niezależnych między sobą parametrów zmiennych, w pełnem zaufaniu, że pomieniony układ wyobraża model odnośnej dziedziny zjawisk. Gdy jednak układ parametrów niezależnych zmiennych ma wyobrażać model całego świata, wówczas pełne zaufanie powinno ustąpić miejsce prawdopodobieństwu, t. j. powinniśmy zastrzedz wyraźnie, że układ taki wyobraża model świata tylko prawdopodobnie.

Oznaczamy przez $x_1, x_2, \ldots, x_n$, krótko mówiąc, przez (x_i), układ n parametrów niezależnych zmiennych, który ma wyobrażać model świata aż po chwilę bieżącą t, z prawdopodobieństwem P. Załóżmy

$$\frac{d \log P}{dt} = \log \varphi,$$

lub, co jest to samo:

$$P + dP = P\,(1 + dt \,.\, \log \varphi),$$

gdzie log oznacza symbol logarytmu naturalnego. Zważywszy przytem, że dt jest nieskończenie małe, mamy

$$1 + dt \,.\, \log \varphi = e^{dt \,.\, \log \varphi} = \varphi^{dt},$$

a tem samem

$$P + dP = P\,\varphi^{dt}.$$

Stąd czytamy, że prawdopodobieństwo $P + dP$, z którem układ parametrów zmiennych (x_i) wyobraża model świata aż po chwilę $t + dt$, składa się z prawdopodobieństwa P, z którem ten układ wyobraża model świata aż po chwilę t, oraz prawdopodobieństwa φ^{dt}, z którem ten układ wyobraża model świata jeszcze przez czas dt. To prawdopodobieństwo φ^{dt} redukuje się dla jednostki czasu do φ; a ponieważ układ wartości (x_i, x'_i), gdzie $x'_i = dx_i / dt$, określa stan naszego modelu również dla jednostki czasu, prawdopodobieństwo φ zależy jedynie i jednowartościowo od (x_i, x'_i).

To wszystko wiedząc, łatwo zauważyć, że prawdopodobieństwo, iż układ parametrów zmiennych (x_i) pozostaje modelem świata od chwili $t = t_0$ aż do chwili $t = t_1 > t_0$, jest prawdopodobieństwem złożonem z prawdopodobieństw φ^{dt}, i równa się

(1) $$P_1 = e^{-s_1},$$

gdzie

(2) $$-s_1 = \int_{t_0}^{t_1} \log \varphi \,.\, dt$$

i gdzie prawdopodobieństwo φ jest funkcyą (x_i, x'_i).

Zadanie nasze polega teraz na przyjęciu, że funkcya $\varphi\,(x_i, x'_i)$ już jest oznaczoną, jakkolwiek zgoła niewiadomą, a jeszcze nieoznaczonemi są funkcye czasu $x_i(t)$ oraz granice całkowania t_0, t_1. Wówczas prawdopodobieństwo P_1,

a tem samem i całka $-s_1$, zależą jedynie od wyboru układu parametrów (x_i), jako funkcyj czasu, i granic całkowania t_0, t_1. Ażeby więc ten układ uczynić modelem świata najprawdopodobniejszym, funkcye $x_i(t)$ oraz granice całkowania t_0, t_1 należy tak dobrać, iżby całka $-s_1$ stała się maximum, bo wtedy i P_1 osiągnie także maximum.

Stosując, w założeniu powyższem, zwykłe reguły rachunku waryacyjnego do całki (2), znajdujemy:

(3) $$-\delta s_1 = \int_{t_0}^{t_1} \left(\log \varphi \,.\, \delta t + \sum_i \frac{\partial \log \varphi}{\partial x'_i} \delta x_i \right) + \int_{t_0}^{t_1} dt \sum_i \left(\frac{\partial \log \varphi}{\partial x_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \log \varphi}{\partial x'_i} \right) \delta x_i.$$

Stąd widoczna, że warunkiem koniecznym max. P_1 (a jak w tym razie i dostatecznym, ponieważ jest mowa o prawdopodobieństwie) jest równanie $-\delta s_1 = 0$, spełniające się przy wszelkich wartościach warjacyj: δt_0, $(\delta x_i)_0$, δt_1, $(\delta x_i)_1$ i δx_i. Z równania tego wypływają zatem: 1° warunki

(4) $$\log \varphi_0 = 0,$$ (5) $$\left(\frac{\partial \log \varphi}{\partial x'_i} \right)_0 = 0, \qquad (i = 1, 2, \ldots n)$$

odpowiadające chwili początkowej t_0; 2° warunki:

(6) $$\log \varphi_1 = 0,$$ (7) $$\left(\frac{\partial \log \varphi}{\partial x'_i} \right)_1 = 0, \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

odpowiadające chwili końcowej t_1; oraz 3° równania

(8) $$\frac{\partial \log \varphi}{\partial x_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \log \varphi}{\partial x'_i} = 0, \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

odpowiadające chwili bieżącej t, zawartej między t_0 i t_1.

§ 2.

Pomnóżmy równania (8) odpowiednio przez dx_i i dodajmy stronami odpowiedniemi; zważywszy przytem, że $dx_i = x'_i dt$, otrzymamy:

(9) $$d \left(\log \varphi - \sum_i \frac{\partial \log \varphi}{\partial x'_i} x'_i \right) = 0.$$

a po uwzględnieniu warunków granicznych (4) i (5) lub (6) i (7), znajdziemy następnie:

$$\log \varphi - \sum_i \frac{\partial \log \varphi}{\partial x'_i} x'_i = 0, \tag{10}$$

jako równanie podstawowe w dalszem badaniu.

§ 3.

Zgodnie z określeniem całki $-s_1$ (2), mamy dla chwili t:

$$s = -\int_{t_0}^{t} \log \varphi \, . \, dt, \tag{11}$$

a zgodnie z wyrażeniem waryacyi $-\delta s_1$ (3) i z powodu równań (8) i warunków (4), (5), oraz warunku $\delta t = 0$, ponieważ chwila t jest oznaczona, mamy odpowiednio:

$$\delta s = -\sum_i \frac{\partial \log \varphi}{\partial x'_i} \delta x_i . \tag{12}$$

Stąd rzecz jasna, że całka s (11) nie zależy zgoła od prędkości (x'_i), ale może zależyć jedynie tylko od (x_i, t), przyczem

$$\frac{\partial s}{\partial x_i} = -\frac{\partial \log \varphi}{\partial x'_i} . \qquad (i=1, 2, \ldots n) \tag{13}$$

Na tej zasadzie i posiłkując się równaniem (10), znajdujemy:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial s}{\partial t} - \log \varphi ; \tag{14}$$

a ponieważ z (11) widoczna, że $ds/dt = -\log \varphi$, zatem $\partial s/\partial t = 0$, co znaczy, że s jest funkcyą samych parametrów (x_i), i jest funkcyą przytem dodatnią oraz z czasem rosnącą albowiem $\log \varphi < 0$.

§ 4.

Posiłkując się powyżej określoną funkcyą s, uwzględnijmy w równaniach (8) podstawienia (13); otrzymamy:

$$\frac{\partial \log \varphi}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial^2 s}{\partial x_i \partial x_j} x'_j = 0 , \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, n) \tag{15}$$

t. j. układ równań, z którego okazuje się, że prędkości (x'_i) są funkcyami parametrów (x_i). Układ (15) wyraża zatem zasadę przyczynowości, sformułowaną przez Laplace'a w tych słowach: stan świata obecny jest jednocześnie i skutkiem stanu przeszłego i przyczyną stanu przyszłego.

Ażeby zasadę Laplace'a uczynić tylko wyraźnie zależną od samego prawdopodobieństwa φ, zauważmy, że na mocy równania (13) mamy:

$$-\frac{\partial^2 s}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{d}{dx_i} \frac{\partial \log \varphi}{\partial x'_j} = \frac{\partial^2 \log \varphi}{\partial x_i \partial x'_j} + \sum_k \frac{\partial^2 \log \varphi}{\partial x'_j \partial x'_k} \frac{\partial x'_k}{\partial x_i} , \tag{16}$$

że zatem, zamiast (15), możemy położyć:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\log \varphi - \sum_j \frac{\partial \log \varphi}{\partial x'_j} x'_j \right) - \sum_j \sum_k \frac{\partial^2 \log \varphi}{\partial x'_j \partial x'_k} x'_j \frac{\partial x'_k}{\partial x_i} = 0. \qquad (i, j, k = 1, 2 \ldots, n) \tag{17}$$

Prędkości (x'_i), jako całki równań różniczkowych częściowych rzędu pierwszego (17), zawierać w sobie będą n funkcyj dowolnych, które jednak, z przyczyny związków (13) i równania (10), dają się wyznaczyć z warunku, że te właśnie całki (x'_i) powinny przywodzić wyrażenie

$$ds = -\sum_i \frac{\partial \log \varphi}{\partial x'_i} dx_i \tag{18}$$

do różniczki zupełnej, a równanie (10) do tożsamości.

Jak widzimy, układ równań (17) łącznie z warunkiem (18) i równaniem (10) pozwala na wyznaczenie bezpośrednio prędkości (x'_i) oraz całki s w funkcyi parametrów (x_i), gdy wiadome jest prawdopodobieństwo $\varphi(x_i, x'_i)$, i wyraża zasadę Laplace'a w całej ogólności.

§ 5.

Poznajmy teraz własności funkcyi s, zależne od warunków granicznych. Zauważmy przedewszystkiem, że ponieważ max. $\log \varphi = 0$, przeto warunki (4) i (5) oraz (6) i (7) wymagają także, aby było w chwili t_0:

$$\left(\frac{\partial \log \varphi}{\partial x_i} \right)_0 = 0, \qquad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{19}$$

oraz w chwili t_1:

(20) $$\left(\frac{\partial \log \varphi}{\partial x_i}\right)_1 = 0, \qquad (i=1,2,\ldots,n).$$

Ale z przyczyny równań (15), warunki (19) i (20) dają odpowiednio:

(21) $$\sum_j \left(\frac{\partial^2 s}{\partial x_i\,\partial x_j}\,x'_j\right)_0 = 0, \text{ przyczem } (x'_j)_0 \neq 0, \qquad (i,j=1,2,\ldots,n)$$

oraz

(22) $$\sum_j \left(\frac{\partial^2 s}{\partial r_i\,\partial x_j}\,x'_j\right)_1 = 0, \text{ przyczem } (x'_j)_1 = 0, \qquad (i,j=1,2,\ldots,n).$$

albowiem z zasady Laplace'a wypływa, że jak tylko prędkości staną się raz jeden wszystkie zerami, to pozostaną zerami na zawsze; prędkości zatem (x'_j) w chwili początkowej t_0 zerami wszystkie być nie mogą, a w chwili końcowej t_1 zerami wszystkie być muszą.

Zakładając więc

(23) $$H_i = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 s}{\partial x_1^2} & \cdots\cdots & \frac{\partial^2 s}{\partial x_1\,\partial x_i} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 s}{\partial x_i\,\partial x_1} & \cdots\cdots & \frac{\partial^2 s}{\partial x_i^2} \end{vmatrix}, \qquad (i=1,2,\ldots,n)$$

i biorąc pod uwagę, prócz (21) i (22), układ równań (15), spostrzegamy łatwo, że każdy hesyan H_i jest, ogólnie mówiąc, różny od zera w przedziale czasu od t_0 do t_1, z wyjątkiem chwili początkowej t_0, w której, z przyczyny warunków (21), hesyan H_n jest zasadniczo równy zeru, oraz chwili końcowej t_1, w której, z przyczyny warunków (22), hesian H_n jest zasadniczo różny od zera.

Na mocy związków (13), warunki (5) i (7) przyjmują odpowiednio także postaci następujące:

(24) $$\left(\frac{\partial s}{\partial x_i}\right)_0 = 0, \qquad (25) \quad \left(\frac{\partial s}{\partial x_i}\right)_1 = 0, \qquad (i=1,2,\ldots,n)$$

którym zadość czynią układy parametrów $(x_i)_0$, $(x_i)_1$, odpowiadające chwilom t_0, t_1, oraz przywodzące funkcyą $s(x_i)$ do wartości

(26) $$s(x_i)_0 = s_0 = 0, \qquad (27) \quad s(x_i)_1 = s_1,$$

a równanie (1) do postaci

(28) $$P_1 = e^{-(s_1 - s_0)},$$

gdzie s_0 i s_1 mają wyrażenia (26) i (27). Waryując P_1 względem parametrów $(x_i)_0$, $(x_i)_1$ i bacząc przytem na równania (24) i (25), znajdujemy:

(29) $$\delta P_1 = 0, \qquad (30) \quad \delta^2 P_1 = P_1(\delta^2 s_0 - \delta^2 s_1).$$

Zauważmy w końcu, że warunki (4) i (6) wyrażają, iż układy parametrów $(x_i)_0$, $(x_i)_1$ wyobrażają stany świata prawdziwe w chwilach t_0, t_1. Ale że zdarzenia, żeby stan świata prawdziwy można było oznaczyć ilościowo, nie mieliśmy dotąd nigdy, ani się też spodziewać w przyszłości nie możemy, chwile t_0 i t_1 są nieskończenie oddalone, jedna w wstecz, a druga na przód, t. j. $t_0 = -\infty$, $t_1 = +\infty$. Przez przedział czasu od chwili t_0 do chwili t_1 należy więc tu rozumieć całą wieczność.

To wszystko mając na uwadze, łatwo spostrzegamy, że prawdopodobieństwo P_1 (28) odnosi się do całej wieczności, podczas gdy prawdopodobieństwo $P_1 + \delta^2 P_1/2$ nie odnosi się do całej wieczności, z tej racyi, że parametry początkowe $(x_i + \delta x_i)_0$ nie sprawdzają warunków (21) i (24), a parametry końcowe $(x_i + \delta x_i)_1$ nie sprawdzają warunków (22) i (25). Owóż rzecz jasna, że układ parametrów zmiennych (x_i) prawdopodobniej wyobraża model świata przez pewien czas tylko, aniżeli przez całą wieczność; zatem $P_1 + \delta^2 P_1/2 > P_1$. Stąd $\delta^2 P_1 > 0$, a na mocy (30) mamy 1): $\delta^2 s_0 > 0$, $\delta^2 s_1 < 0$, lub 2): $\delta^2 s_0 \geqslant 0$, $\delta^2 s_1 < 0$, lub 3): $\delta^2 s_0 > 0$, $\delta^2 s_1 \leqslant 0$. W obec jednak okoliczności, że hesyan $(H_n)_0$ równa się zeru, a hesyan $(H_n)_1$ różni się od zera, spełniać się mogą tylko nierówności 2): $\delta^2 s_0 \geqslant 0$, $\delta^2 s_1 < 0$, gdyż wymagają one warunków

(31) $$(H_i)_0 > 0, \qquad (H_n)_0 = 0, \qquad (i=1,2,\ldots,n-1),$$

(32) $$(H_i)_1 < 0, \qquad (i=1,2,\ldots,n)$$

które jedyne zgadzają się z warunkami $(H_n)_0 = 0$, $(H_n)_1 \neq 0$.

Z nierówności (31) i (32) wnosimy, że każdy hesyan H_i zmieniać może znak w całej wieczności tylko nieparzystą liczbę razy, z wyjątkiem hesyanu H_n, dla którego ta liczba może być także parzystą. Ta zmiana znaków jest zapewne w związku z rytmicznością zjawisk otaczającego nas świata.

Mając zaś na uwadze ogół naszych wyników, t. j. równanie (10) oraz funkcyą $s(x_i)$ w całym jej przebiegu, od samego początku, określonego warunkami (26), (24), (31) i (21) aż do końca, określonego warunkami (27), (25), (32) i (22), otrzymujemy twierdzenie następujące:

Jeśli wogóle istnieje układ parametrów niezależnych zmiennych, który możemy uważać z mniejszem lub większem prawdopodobieństwem za model całego świata, to ze wszystkich tego rodzaju układów najprawdopodobniejszy jest ten, dla którego pewna funkcya (10), parametrów i prędkości ich zmieniania się, pozostaje wciąż równą zeru (stałą), a inna znowu funkcya (11), samych tylko parametrów, zmierza, począwszy od zera w nieskończonej przeszłości do maximum oznaczonego, wciąż rosnąc i nigdy tego maximum nie osiągając, i przyczem układ zmierza do równowagi, której również nie osiąga.

Wtem właśnie twierdzeniu zasada Clausiusa znajduje swe uzasadnienie, niezależnie od wszelkiego doświadczenia.

§ 6.

Na mocy związków (13), mamy oczywiście

$$\log\varphi - \sum_i \frac{\partial \log\varphi}{\partial x'_i} x'_i = \log\varphi + \sum_j \frac{\partial s}{\partial x_j} x'_j; \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, n)$$

a ponieważ prędkości są funkcyami parametrów, przeto także

$$\delta\left(\log\varphi - \sum_i \frac{\partial \log\varphi}{\partial x'_i} x'_i\right) =$$

$$\sum_i \left(\frac{\partial \log\varphi}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial \log\varphi}{\partial x'_j}\frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial s}{\partial x_j}\frac{\partial x'_j}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial^2 s}{\partial x_i \partial x_j} x'_j\right)\delta x_i,$$

lub prościej, w myśl związków (13):

$$(33) \qquad \delta\left(\log\varphi - \sum_i \frac{\partial \log\varphi}{\partial x'_i} x'_i\right) = \sum_i \left(\frac{\partial \log\varphi}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial^2 s}{\partial x_i \partial x_j} x'_j\right)\delta x_i.$$

Łącząc równanie (33) z równaniami (15), okazuje się, że zasada Laplace'a zawiera w sobie sama przez się prawo zachowania energii; a więc, że wymieniając zasadę Laplace'a, zbyteczna jest nadmieniać o prawie zachowania energii. W ten sposób prawa natury redukują się do dwóch, któremi są: prawo przyczynowości i prawo wzrostu entropii. Nie dość zatem powiedzieć, jak twierdzą deterministi, że świat rządzi się tylko prawem przyczynowości, należy oraz dodać, że podlega spółcześnie prawu wzrostu entropii.

Warszawa, we wrześniu 1898 r.

O PRZEWODNICTWIE CIEPLNEM GAZÓW.

WEDŁUG DOTYCHCZASOWYCH TEORYJ I DOŚWIADCZEŃ

PODAŁ

M. SMOLUCHOWSKI.

Zbadanie zjawisk, występujących przy przewodzeniu ciepła przez gazy jakkolwiek nie przedstawiają one szczególnego interesu pod względem praktycznym, ma wszakże wielkie znaczenie dla fizyki teoretycznej, ponieważ dostarcza materyałów bardzo ważnych do dalszego wykończenia teoryi atomistycznej gazów, oraz sprawdzania jej zasad podstawowych.

Szczególniej doniosłości w tej mierze są także zjawiska, zachodzące w warstwach gazu, przylegających do powierzchni ciał stałych; dopiero w ostatnim czasie zwróciły one na siebie uwagę i zostały bliżej zbadane, chociaż po części już ze znacznie dawniejszych spostrzeżeń można poznać ich prawa, jak to pokaże się w § 5-tym.

Streszczenie ogólne poszukiwań dotychczasowych nad przewodnictwem cieplnem gazów może też być przydatnem ze względu na postępy, dokonane w ostatnich czasach w kierunku doświadczalnym. Ze sprawozdania tego okaże się, co w obec zawiłych kwestyj doświadczalnych i teoretycznych można uważać za rezultat pewny, oraz w jakim kierunku dalsze prace prowadzone być muszą.

§ 1.

Obliczenie według teoryi kul sprężystych.

Maxwell [1]) pierwszy wskazał, w jaki sposób wytłomaczyć można przewodzenie ciepła przez gazy i za pomocą rozumowań teoretycznych obliczył wartość przybliżoną spółczynnika przewodnictwa dla powietrza.

[1]) Maxwell. Phil. Mag. IV (20) s. 31 (1860).