

JAN KROO.

Zasady Mechaniki statystycznej.

(Principes de la Mécanique statistique).

WSTĘP.

Zadanie Mechaniki statystycznej. Przegląd treści. Rozważajmy układ mechaniczny, którego stan dynamiczny jest jednoznacznie określony w każdej chwili przez parametry $x_1, x_2, \dots, x_n$. Skoro z biegiem czasu t zmienia się stan dynamiczny, t. z.

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = x_1(t), \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ x_n = x_n(t), \end{array} \right\} \quad (1)$$

funkcja postaci

$$f = f(x_1, \dots, x_n)$$

będzie zmienna w czasie. Załóżmy, że obserwacji podlega tylko przeciętna w czasie:

$$\bar{f} = \frac{\int f dt}{\int dt}.$$

Uwzględniając, że

$$dx_1 = \dot{x}_1 \cdot dt,$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$dx_n = \dot{x}_n \cdot dt,$$

tudzież kładąc

$$ds^2 = dx_1^2 + \dots + dx_n^2,$$

otrzymujemy

$$v^2 = \dot{x}_1^2 + \dots + \dot{x}_n^2,$$

$$ds = v dt,$$

tak iż

$$\bar{f} = \frac{\int f \cdot \frac{1}{v} ds}{\int \frac{1}{v} ds}. \quad (2)$$

Aby obliczyć obie całki liniowe we wzorze (2), musimy znać krzywą, wzdłuż której należy je rozciągnąć, zatem musimy funkcje czasu (1). Droga ta nie prowadzi do celu. W istocie problemat całkowania równań Mechaniki jest dotychczas nierozwiązany: wiadomości nasze o całkach równań różniczkowych ograniczają się, wogóle mówiąc, wyłącznie do znajomości całki energii

$$\varepsilon = \varepsilon(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

Innych całek nie znamy; wiemy tylko, że ich charakter matematyczny jest nadzwyczaj skomplikowany. Wpływa stąd wniosek, że trudności omiemy jedynie przy pomocy specjalnie dobranej hipotezy. Uprzedzając wyniki następnych artykułów, zaznaczamy, że pewne założenie, które wprowadzamy w § 6 (albo też hipoteza ergodyczna), pozwala nam podstawiać zamiast całek liniowych, zachodzących w (2), analogiczne całki powierzchniowe, rozciągnięte na powierzchni energetycznej w przestrzeni n -wymiarowej $x_1, \dots, x_n$:

$$\varepsilon(x_1, \dots, x_n) = \varepsilon^*,$$

gdzie ε^* oznacza wartość energii układu danego. Mamy zatem

$$\bar{f} = \frac{\int_{\varepsilon^*} f \cdot \frac{1}{v} \cdot do}{\int_{\varepsilon^*} \frac{1}{v} \cdot do}, \quad (3)$$

lub też, kładąc

$$\sigma(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{v}, \quad (4)$$

związek

$$\bar{f} = \int_{\varepsilon^*} f \cdot \sigma \cdot do.$$

Wyobraźmy sobie teraz zbiór układów dynamicznych, identycznych z układem danym, tylko pod względem stanu dynamicznego różnych (t. z. pod względem przypadającego im ciągu wartości $x_1, \dots, x_n$), zbiór, w którym z gęstością (4) reprezentowane są wszystkie stany dynamiczne, odpowiadające energii ε^* . Z wyłuszczonego powyżej punktu widzenia wynika, że przeciętne

w zbiorze tym — t. z. zbiorze czasowym — są identyczne z przeciętnymi czasowymi. Rozumiejąc przez zbiór wirtualny dowolny zbiór układów dynamicznych, identycznych i niezależnych od siebie, powiadamy, że zbiór czasowy jest specjalnym, przez gęstość (4) wyznaczonym, przypadkiem zbiorów wirtualnych.

Tę gałąź Mechaniki, która bada w zbiorze wirtualnym dowolne, wyszczególnione grupy układów, jako takie, nazywamy Mechaniką statystyczną¹⁾. Badania statystyczne powstały w dziedzinie nauki, której celem jest wyłómaczenie zjawisk termodynamicznych na gruncie Mechaniki klasycznej. Stosowane zrazu do zbioru cząsteczek gazu, a więc do układu molekularnego, w Mechanice statystycznej znalazły ogólne metody, ważne dla układów struktury dowolnej.

Mechanikę statystyczną można uzasadnić w dwojaki sposób: albo formalnie, albo też na gruncie fizycznie jasnego pojęcia zbioru czasowego. Drogą pierwszą poszedł Gibbs, podając w swem klasycznym dziele aksjomatyzację metod statystycznych w Fizyce. Teoria Gibbsa²⁾, matematycznie nader prosta, napotyka na wielkie logiczne trudności. Druga droga, właściwa teorii P. Hertza³⁾ prowadzi, poprzez wielkie trudności matematyczne, do konsekwentnej budowy logicznej.

W wykładzie niniejszym uwzględnimy obie teorie, teorię Hertza z pewną modyfikacją, nie naruszającą jednak ani metod, ani rezultatów a dotyczącą tylko jej podstaw, mianowicie uzasadnienia t. z. zbioru mikrokanonicznego. Okażemy w rozdziale drugim, że, z pewnego punktu widzenia, uzasadnienia tego można dokonać bez pomocy hipotezy ergodycznej.

W rozdziale trzecim i czwartym omówimy zasady statystyczno-mechanicznej teorii zjawisk stacjonarnych termodynamicznych. Teoria ta określa na podłożu pojęcia zbioru czasowego temperaturę i entropię z punktu widzenia Dynamiki ogólnej. Podamy obie drogi, które mamy do dyspozycji, metodę zbiorów mikrokanonicznych, tudzież metodę zbiorów kanonicznych.

W rozdziale czwartym, zawierającym teorię układów molekularnych, zajmujemy się specjalnymi rozważaniami, których środkiem ciężkości jest funkcja rozdziału. Wiadomo, jak mozolna, pod względem matematycznym i logicznym, jest klasyczna droga analizy spotkań w kinetycznej

¹⁾ W odróżnieniu od Mechaniki klasycznej, która bada układy indywidualne.

²⁾ J. W. Gibbs, *Elementary Principles of Statistical Mechanics*. New York. 1902.

³⁾ P. Hertz: Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik. *Ann. der Phys.* **33**. 1910.

Über die kanonische Gesamtheit. Koninklijke Akad. v. Wet. te Amsterdam, 1911.

Über die statistische Mechanik der Raumesamtheit und die Wahrscheinlichkeit der Komplexion. *Gött. Nachr.* 1913.

teorii gazów. W dziedzinie Mechaniki statystycznej trudności te usuwa pewna zasada waryacyjna.

Na koniec podaliśmy szkic teorii zbiorów wirtualnych niestacjonarnych. Jest to jeden z najciekawszych rozdziałów Mechaniki statystycznej, chociaż stanowi li tylko formalną analogię do zjawisk nieodwracalnych termodynamicznych. Związek między zbiorem niestacjonarnym a układem niestacjonarnym jest jeszcze zgola niewyświetlony.

ROZDZIAŁ I.

Zbiory Mechaniki statystycznej.

§ 1. **Założenia dynamiczne. Pojęcia zasadnicze.**¹⁾ W Mechanice statystycznej zajmujemy się badaniem układów dynamicznych, konserwatywnych, których prawa ruchu zawarte są w równaniach Hamiltona. Oznaczamy przez n liczbę stopni swobody danego układu, przez

$$q_1, \quad q_2, \quad \dots, \quad q_n \quad (5)$$

uogólnione współrzędne, przez

$$p_1, p_2, \dots, p_n \quad (6)$$

uogólnione momenty, a przez

$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) \quad (7)$$

całkowitą energię układu; równania te przybierają wówczas postać następującą:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_i}, \\ \frac{dq_i}{dt} &= +\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i}, \end{aligned} \right\} \quad i = 1, \dots, n. \quad (8)$$

gdzie t oznacza czas.

Wiadomo, że z równań (8) otrzymujemy układ t. z. całek pierwszych w następującej postaci:

¹⁾ Por. także W. Natanson, Zasady teorii promieniowania. § 28—31. Prace mat.-fiz. XXIV, 1913.

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon(q_1, \dots, p_n) &= C, \\ \psi_1(q_1, \dots, p_n) &= C_1, \\ &\vdots \\ \psi_{2n-2}(q_1, \dots, p_n) &= C_{2n-2}, \\ \psi_{2n-1}(q_1, \dots, p_n) - t &= C_{2n-1}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

gdzie $\phi_1, \dots, \phi_{2n-1}$ oznaczają funkcje zmiennych (5) i (6) a $C, C_1, \dots, C_{2n-1}$ stałe dowolne.

Rozważając kilka układów dynamicznych, powiadamy, że są identycznego mechanizmu, jeżeli odnośne energie (7), jako funkcje zmiennych (5) i (6), są pomiędzy sobą identyczne.

Układy identycznego mechanizmu ulegają według (8) identycznym prawom ruchu.

Energia ε zależy w ogólności także od pewnych, t. z. zewnętrznych parametrów $a_1, \dots, a_r$, których zmienność jest zupełnie dowolna; uwzględnienie takich parametrów jest termodynamicznie ważne. W przypadku układów identycznego mechanizmu należy sobie wyobrazić, że parametry a mają oznaczone wartości, równe dla wszystkich układów. Stosownie do tego, co właśnie powiedziano, napiszemy

$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, \dots, p_n, a_1, \dots, a_r). \quad (10)$$

Ciąg wartości (5) i (6) nazywamy fazą ruchu danego układu. Fazę możemy w przestrzeni $2n$ -wymiarowej przedstawić jako punkt o współrzędnych (5) i (6). Ruchowi układu danego odpowiada w przestrzeni faz ruch punktu obrazowego, który określa t. z. krzywą faz.

Z teorii równań różniczkowych wiadomo, że układ całek układu (8) otrzymujemy, obliczając z (9) q i p jako funkcje czasu:

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= q_1(C, C_1, \dots, C_{2n-1} + t), \\ &\vdots \\ p_n &= p_n(C, C_1, \dots, C_{2n-1} + t). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Wprowadźmy wartości początkowe dla $t = 0$

$$\left. \begin{aligned} q_1^0 &= q_1(C, C_1, \dots, C_{2n-1}), \\ &\vdots \\ p_n^0 &= p_n(C, C_1, \dots, C_{2n-1}). \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Obliczając z (12) stałe C , tudzież wstawiając je do (11), otrzymujemy

$$\left. \begin{array}{l} q_1 = q_1(t, q_1^0, \dots, p_n^0), \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ p_n = p_n(t, q_1^0, \dots, p_n^0). \end{array} \right\} \quad (13)$$

Ciąg (13) wyznaczony jest jednoznacznie przez ciąg wartości początkowych $q_1^0, \dots, p_n^0$. Przez każdy punkt w przestrzeni faz przechodzi jedna i tylko jedna krzywa faz.

W przestrzeni faz przedstawia

$$\varepsilon(q_1, \dots, p_n) = \text{const.}$$

przestrzeń $(2n-1)$ -wymiarową; powiemy krótko: powierzchnię energetyczną. Ponieważ z pojęcia całek pierwszych wynika, że krzywe faz leżą w całej rozciągłości na powierzchniach energetycznych, przeto punkt obrazowy, przedstawiający fazę układu izolowanego, t. j. pozostawionego samemu sobie, pozostaje na tej samej powierzchni energetycznej. Pod wpływem działań zewnętrznych przesunąć się może z jednej powierzchni na drugą (układ nieizolowany). Trzeci rodzaj zmian faz otrzymujemy, zmieniając parametry, a więc odkształcając powierzchnie energetyczne (10) i tem samem uprzystępniając dla punktu obrazowego coraz to nowe rozciągłości faz.

§ 2. Zbiory statystyczne i wirtualne. Zbiór statystyczny faz, tudzież zbiór wirtualny układu indywidualnego, stanowią podstawowe pojęcia Mechaniki statystycznej. Przez zbiór statystyczny należy rozumieć, w ogóle mówiąc, dowolną mnogość faz, w których układ indywidualny mógłby się znajdować. Mnogość taką wyznacza tak zwana gęstość faz

$$\rho = \rho(q_1, \dots, p_1, \dots, p_n). \quad (13)$$

oznacza przeto liczbę faz, zawartych w granicach rozciągłości faz (g).

W przestrzeni faz zbiór statystyczny możemy obrazowo przedstawić, jako płyn spoczywający, rozmieszczony z gęstością (13).

Przez zbiór wirtualny rozumiemy zbiorowisko układów (znajdujących się w różnych fazach) mechanizmu identycznego z mechanizmem danego układu. Skoro z biegiem czasu zmienia się faza każdego układu, przeto zmieni się w ogólności liczba układów, zawartych w danej rozciągłości faz. Zatem gęstość zbioru wirtualnego zależy *explicitie* od czasu t :

$$\rho = \rho(q_1, \dots, p_n, t). \quad (14)$$

Mówimy, że zbiór wirtualny znajduje się w równowadze statystycznej, jeżeli warunek

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (15)$$

jest w każdej chwili spełniony. Zbiór wirtualny przedstawiamy obrazowo w przestrzeni faz, jako płyn poruszający się, którego rozkład prędkości, w każdej chwili, określony jest przez układ równań (8).

Różnica między pojęciem zbiorów statystycznych a wirtualnych jest widoczna. Zespoły pierwsze są natury statycznej, zespoły drugie przedstawiają układ poruszających się układów dynamicznych. Jasną jest rzeczą, że zbiory wirtualne danego układu, znajdujące się w równowadze statystycznej, można uważać formalnie za zbiory statystyczne. Jednak zbiory statystyczne nie zawsze mogą być uważane za zbiory wirtualne.

Zespół faz, przez które dany układ mechaniczny przebiega w czasie, t. z. zbiór czasowy, jest specjalnym zbiorem statystycznym. W dalszym ciągu wykładu okażemy, że zbiór taki może być formalnie uważany za zbiór wirtualny, znajdujący się w równowadze statystycznej. Podkreślić należy wreszcie różnicę, zachodzącą między zbiorami wirtualnymi a zbiorami kinetycznej teorii gazów (zbiory cząsteczek). Podczas gdy ostatnie istnieją realnie w przestrzeni i oddziałują wzajemnie (zbiory przestrzenne), drugie są zbiorami układów izolowanych, są tylko pomyślane, przedstawiają pewną konstrukcję matematyczną.

Metody Mechaniki statystycznej odnoszą się do zbiorów, składających się z układów, mechanizmu identycznego z mechanizmem dowolnego układu, stosują się zatem tak do układów molekularnych, jakoteż i ciągłych.

§ 3. **Całki niezmiennie.** Powiedzieliśmy już, że zmienność gęstości zbioru wirtualnego w czasie określona jest układem równań (8). Ażeby wyprowadzić równanie różniczkowe dla tej gęstości, wypada nam zająć się pojęciem całek niezmiennych.

1) Niechaj

$$F = F(q_1, \dots, p_n, t)$$

oznacza funkcję jednoznaczłą fazy i czasu, niechaj dalej ciąg

$$q_1, \dots, p_n \quad (16)$$

oznacza fazę dowolną, natomiast

$$q_1', \dots, p_n' \quad (17)$$

niechaj oznacza fazę, która powstała na mocy ruchu, wyrażonego układem równań (8) po upływie dowolnego czasu t z fazy (16). Zależność wzajemna ciągów (16) i (17) wyraża się zatem według (13) jak następuje:

$$\left. \begin{aligned} q_1' &= q_1'(t, q_1, \dots, p_n), \\ &\dots \\ p_n' &= p_n'(t, q_1, \dots, p_n), \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

przyczem

$$\left. \begin{aligned} q_1'(0, q_1, \dots, p_n) &= q_1, \\ &\dots \\ p_n'(0, q_1, \dots, p_n) &= p_n. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Rozumiejąc przez g' rozciągłość, obejmującą wszystkie fazy (17), które powstały po upływie czasu t z faz (16), objętych rozciągłością g , powiadamy, że całka

$$\int_{(g)} \dots \int F(q_1 \dots p_n, t) dq_1 \dots dp_n \quad (20)$$

jest niezmiennikiem, jeżeli dla każdego g i czasu t zachodzi równość:

$$\int_{(g)} \dots \int F(q_1, \dots, p_n, 0) dq_1 \dots dp_n = \int_{(g')} \dots \int F(q_1', \dots, p_n', t) dq_1' \dots dp_n'. \quad (20')$$

Pisząc, z użyciem wzorów (18)

$$F(q_1', \dots, p_n', t) = F(q_1'(t, q_1, \dots), \dots) = \Phi(q_1, \dots, p_n, t), \quad (21)$$

tudzież wprowadzając jacobian

$$\frac{D(q_1', \dots, p_n')}{D(q_1, \dots, p_n)} = \Delta, \quad (22)$$

otrzymujemy

$$\int_{(g')} \dots \int F(q_1', \dots, p_n', t) dq_1' \dots dp_n' = \int_{(g)} \dots \int \Phi(q_1, \dots, p_n, t) \cdot \Delta dq_1 \dots dp_n.$$

A więc według (20') mamy

$$\int_{(g)} \dots \int F(q_1, \dots, p_n, 0) dq_1 \dots dp_n = \int_{(g)} \dots \int \Phi(q_1, \dots, p_n, t) \Delta dq_1 \dots dp_n.$$

Jeżeli równość ta ma być spełniona dla każdego g i t , wówczas z uwagi na to, że strona lewa jest od t niezależna, będzie

$$\frac{\partial \Phi \cdot \Delta}{\partial t} = 0$$

dla każdego $q_1, \dots, p_n, t$.

Uwzględniając (21), możemy warunek ten przepisać w postaci

$$F \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial t} + \Delta \left(\frac{\partial F}{\partial q_1} \frac{dq_1'}{dt} + \dots + \frac{\partial F}{\partial p_1} \frac{dp_1'}{dt} + \dots + \frac{\partial F}{\partial t} \right) = 0. \quad (23)$$

Rozwińmy (18) na szereg potęgowy czasu. Otrzymamy wówczas z uwzględnieniem układu (19) i równań (8)

$$\begin{aligned} q_1' &= q_1 + \frac{\partial \epsilon}{\partial p_1} t + \dots, \\ &\dots \\ p_n' &= p_n - \frac{\partial \epsilon}{\partial q_n} t + \dots, \end{aligned}$$

A więc wyznacznik (22) przyjmie postać

$$\Delta = 1 + \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial q_1 \partial p_1} + \dots - \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial p_1 \partial q_1} + \dots \right) t + \left(\dots \right) t^2 + \dots$$

Ponieważ współczynnik przy t równa się 0, przeto mamy

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial t} \right)_{t=0} = 0.$$

Z (23) wynika zatem dla czasu $t=0$ i każdego $q_1, \dots, p_n$

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial q_1} \frac{dq_1}{dt} + \dots + \frac{\partial F}{\partial p_1} \frac{dp_1}{dt} + \dots = 0. \quad (24)$$

Początek czasu t w rachunku naszym jest zupełnie dowolnie wybrany. Związek (24) jest więc tożsamością dla $q_1, \dots, p_n, t$, innymi słowy jest równaniem różniczkowym, które spełnia F , jeżeli (20) jest całką niezmienną.

Skoro $F(q_1, \dots, p_n, t) = 1$ jest całką równania (24), przeto

$$\int_{(g)} \dots \int dq_1 \dots dp_n \quad (25)$$

jest całką niezmienną.

2) Rozważajmy układ funkcji

$$\begin{aligned} \epsilon(q_1, \dots, p_n) &= \epsilon, \\ \psi_1(q_1, \dots, p_n) &= \psi_1, \\ &\dots \\ \psi_{2n-1}(q_1, \dots, p_n) &= \psi_{2n-1}, \end{aligned} \quad (26)$$

w którym funkcje wypisane są identyczne z funkcjami układu (9).

Układ (26) wyraża przekształcenie przestrzeni $2n$ -wymiarowej qp na przestrzeń $2n$ -wymiarową $\epsilon\psi$. Każdemu punktowi jednej przestrzeni odpo-

wiada jeden punkt przestrzeni drugiej. Ponieważ z definicji całek pierwszych wynika, że

$$\begin{aligned}\frac{d\varepsilon}{dt} &= 0 \\ \dots \dots \dots \\ \frac{d\psi_{2n-2}}{dt} &= 0 \\ \frac{d\psi_{2n-1}}{dt} &= 1,\end{aligned}\quad (26')$$

przeto punkt obrazowy danego układu dynamicznego (poruszającego się według (8)) w przestrzeni ε, ψ z biegiem czasu zakreśla prostą równoległą do osi ψ_{2n-1} z prędkością 1.

Pytamy o warunek konieczny i dostateczny, aby całka

$$\int \dots \int_{(g)} F(\varepsilon, \psi_1, \dots, \psi_{2n-1}) d\varepsilon \dots d\psi_{2n-1}$$

była niezmienna. Stosując rozważania poprzedzające, znajdujemy według (24), że musi być

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} + \dots + \frac{\partial F}{\partial \psi_{2n-1}} \frac{d\psi_{2n-1}}{dt} = 0,$$

t. z. według (26')

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial \psi_{2n-1}} = 0. \quad (27)$$

Ponieważ $F = 1$ jest całką tego równania, przeto

$$\int \dots \int_{(g)} d\varepsilon \dots d\psi_{2n-1}$$

jest całką niezmienną.

Obliczając z (26) q, p jako funkcje zmiennych ε, ψ , znajdujemy

$$\begin{aligned}q_1(\varepsilon, \dots, \psi_{2n-1}) &= q_1, \\ \dots \dots \dots \\ p_n(\varepsilon, \dots, \psi_{2n-1}) &= p_n\end{aligned}\quad (28)$$

Przejdźmy od zmiennych q, p do zmiennych ε, ψ . Mamy wówczas

$$dq_1 \dots dp_n = \Delta d\varepsilon \dots d\psi_{2n-1}, \quad (28')$$

gdzie

$$\Delta = \frac{D(q_1, \dots, p_n)}{D(\varepsilon, \dots, \psi_{2n-1})} = \Delta(\varepsilon, \dots, \psi_{2n-1}).$$

Całka (25) jest niezmienna. Według (28') jest więc również

$$\int \dots \int \Delta d\varepsilon \dots d\psi_{2n-1}$$

niezmiennikiem, t. z. Δ spełnia równanie (27), a ponieważ nie zawiera czasu t explicite, przeto mamy

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \psi_{2n-1}} = 0.$$

Zatem

$$\Delta = \Delta(\varepsilon, \dots, \psi_{2n-2}) \quad (29)$$

3) Inną całką niezmienną, która wystąpi w dalszych rozważaniach, znajdziemy w sposób następujący.

Wyobraźmy sobie w przestrzeni faz jednoparametrowy układ powierzchni energetycznych

$$\varepsilon(q_1, \dots, p_n) = \text{const.},$$

tudzież układ linii ortogonalnych tegoż układu. Na obszar g dla całki (25) obierzmy zawartość cylindra, którego podstawy o i o' leżą na powierzchniach

$$\begin{aligned}\varepsilon(q_1, \dots, p_n) &= \varepsilon^*, \\ \varepsilon(q_1, \dots, p_n) &= \varepsilon^* + \Delta \varepsilon^*,\end{aligned}$$

przyczem ε^* oznacza dowolną wartość energii, a pobocznicę tworzą ortogonalne. Oznaczając przez do element powierzchniowy na powierzchni energetycznej, a przez $d\nu$ element długości liczony na normalnej, piszemy (25) w postaci

$$\int \dots \int_{(g)} do \cdot d\nu. \quad (30)$$

Dzieląc tę całkę niezmienną przez stałą $\Delta \varepsilon^*$ i przechodząc do granicy $\lim \Delta \varepsilon^* = 0$, otrzymujemy całkę niezmienną

$$\int \dots \int_{(o)} do \left| \frac{d\nu}{d\varepsilon} \right|. \quad (31)$$

Celem obliczenia pochodnej pod tą całką, zważmy, że

$$\frac{d\varepsilon}{d\nu} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1} \frac{\partial q_1}{\partial \nu} + \dots + \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1} \frac{\partial p_1}{\partial \nu} + \dots$$

Obliczmy wstawy kątów, które normalna do powierzchni energetycznej zawiera z osiami $q_1, \dots, p_n$.

Wynoszą one

$$\cos(\nu q_i) = \frac{\partial q_i}{\partial \nu} = C \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_i}, \quad \cos(\nu p_i) = \frac{\partial p_i}{\partial \nu} = C \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i},$$

przyczem stałą C obliczamy z związku

$$1 = \left(\frac{\partial q_1}{\partial v}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial p_1}{\partial v}\right)^2 + \dots = C^2 \left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}\right)^2 + \dots \right\}.$$

Więc

$$\frac{d\varepsilon}{dv} = \sqrt{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}\right)^2 + \dots} = v(q_1, \dots, p_n), \quad (31')$$

gdzie v oznacza prędkość (punktu obrazowego w przestrzeni faz), której składowe dane są przez układ (8). Całkę niezmienną (31) możemy zatem przepisać w postaci

$$\int_{(o)} f d\sigma \cdot \frac{1}{|v|}. \quad (31'')$$

Niechaj teraz f oznacza funkcję jednoznaczną i ciągłą zmiennych q, p i czasu t . Pytamy, w jakich warunkach całka

$$\int_{(o)} \dots \int f d\sigma \quad (32)$$

jest niezmiennikiem. Dzieląc (32) przez (31'') oraz kładąc

$$f \cdot |v| = \varphi, \quad (33)$$

przechodzimy do granicy $\lim(o) = 0$. Mamy wówczas

$$\lim \frac{\int f \cdot d\sigma}{\int \frac{1}{|v|} \cdot d\sigma} = \varphi.$$

Jeżeli zatem całka (32) jest niezmiennikiem, wtedy

$$\frac{D\varphi}{Dt} = \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial q_1} \frac{dq_1}{dt} + \dots + \frac{\partial \varphi}{\partial p_1} \frac{dp_1}{dt} + \dots = 0. \quad (34)$$

Warunek ten jest także dostateczny.

§ 4. Równowaga statystyczna. Weźmy pod uwagę pewną grupę układów zbioru wirtualnego, którego gęstość jest (14) i przypuśćmy, że fazy ich, zawarte w chwili t wewnątrz rozciągłości (g) , w momencie t' objęte są rozciągłością (g') . Dla każdego $g, t, i t'$, mamy wówczas

$$\int_{(o)} \dots \int \rho(q_1 \dots p_n, t) dq_1 \dots dp_n = \int_{(o')} \dots \int \rho(q_1' \dots p_n', t') dq_1' \dots dp_n'.$$

Zatem całka

$$\int_{(g)} \dots \int \rho(q_1 \dots p_n, t) dq_1 \dots dp_n$$

jest niezmiennikiem. Wnosimy stąd, według rozważań poprzedzającego §, że gęstość faz ρ spełnia równania różniczkowe (24). Jeżeli zatem zbiór wirtualny znajduje się w równowadze statystycznej, wówczas gęstość tego zbioru spełnia, według (15) i (8), równanie cząstkowe

$$\frac{\partial \rho}{\partial q_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1} + \dots - \frac{\partial \rho}{\partial p_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1} - \dots = 0. \quad (35)$$

Całka ogólna równania tego jest funkcją dowolną $2n-1$ pierwszych funkcji układu (9):

$$\rho = \rho(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = D(\varepsilon, \psi_1, \dots, \psi_{2n-2}); \quad (35')$$

więc, w szczególności, gęstość faz, będąca funkcją dowolną energii

$$\rho = D(\varepsilon), \quad (35'')$$

znajduje się w równowadze statystycznej.

Znaczenie praktyczne mogą mieć jednak tylko zbiory wirtualne, rozmieszczone z gęstością (35''), gdyż energia jest w ogólności jedyną znaną całką pierwszą równań kanonicznych.

Dotychczas rozważaliśmy zbiory wirtualne układów o n stopniach swobody, rozmieszczone w przestrzeni $2n$ -wymiarowej. Przechodzimy teraz do zbiorów wirtualnych, rozmieszczonych w przestrzeni $2n-1$ -wymiarowej, mianowicie na powierzchni energetycznej danej

$$\varepsilon(q_1, \dots, p_n) = \varepsilon^*.$$

Oznaczając przez $d\sigma$ element powierzchniowy na powierzchni ε^* , a przez

$$\sigma(q_1, \dots, p_n, t) \cdot d\sigma$$

liczbę układów, których fazy leżą wewnątrz rozciągłości $d\sigma$, bierzemy pod uwagę pewną grupę układów, których fazy w chwili dowolnej t leżą wewnątrz rozciągłości o . Przypuśćmy, że rozciągłość o' obejmuje fazy te w chwili t' . Dla każdego o, t i t' mamy wówczas

$$\int_{(o)} \sigma(q_1 \dots p_n, t) d\sigma = \int_{(o')} \sigma(q_1' \dots p_n', t') d\sigma',$$

innymi słowy

$$\int_{(o)} \sigma(q_1, \dots, p_n, t) d\sigma$$

jest całką niezmienną. Z rozważań § 3-go wynika zatem, że $\sigma \cdot |v|$ spełnia równanie różniczkowe (34). Jeżeli ograniczymy się do przypadku równowagi statystycznej, równanie to, według (8), przybierze postać następującą

$$\frac{\partial \sigma \cdot |v|}{\partial q_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1} + \dots - \frac{\partial \sigma \cdot |v|}{\partial p_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1} - \dots = 0. \quad (36)$$

Ponieważ całka ogólna równania tego ma postać (35'), przeto, uwzględniając okoliczność, że energia ε jest dana, mamy

$$\sigma = \frac{D(\psi_1, \dots, \psi_{2n-2})}{|v|}, \quad (36')$$

przyczem D oznacza funkcję dowolną.

Widoczną jest rzeczą, że, z względów już wspomnianych, znaczenie praktyczne ma tylko funkcja

$$\sigma = \frac{\text{const.}}{|v|}.$$

ROZDZIAŁ II.

Zbiór czasowy.

§ 5. Zbiór czasowy a hipoteza ergodyczna. Zbiór czasowy stawia P. Hertz na czele Mechaniki statystycznej. Znaczenie fizyczne pojęcia tego uzasadnione jest tem, że szybkozmienne wielkości fizyczne podlegają obserwowaniu tylko jako przeciętne w czasie.

Założmy, że faza danego układu, którego równania ruchu podane są przez układ kanoniczny (8), pozostaje we wnętrzu pewnej skończonej rozciągłości faz. Dla układów, spełniających to założenie, udowodnił Poincaré¹⁾, że faza, raz przyjęta, w ogólności powraca nieskończenie wiele razy, z dowolnie wielkiem przybliżeniem (quasiperyodyczność). Przypadki, w których quasiperyodyczność nie zachodzi, są możliwe jednak w stosunku do przypadków wprawdzie wspomnianych nadzwyczaj nieliczne. Wiemy pozatem, że, w ogólności, całki równań kanonicznych, według znanego twierdzenia, które również zawdzięczamy Poincarému, z wyjątkiem całki energii, są matematycznie bardzo skomplikowane. Z uwag tych wypływa, że przebieg krzywych faz jest nadzwyczaj skomplikowany. Owóż hipoteza ergodyczna zakłada, że krzywa faz zapełnia całą powierzchnię energetyczną, innemi słowy, że układ dynamiczny przebiega wcześniej czy później przez każdą fazę leżącą na powierzchni energetycznej.

¹⁾ H. Poincaré, Acta mathematica, 13, 1890.

Przypuśćmy, że, w przeciągu czasu bardzo dużego T , wzięliśmy pod uwagę fazę danego układu N razy i że znaleźliśmy ją w n przypadkach wewnątrz elementu do . Kładziemy wówczas

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n}{N} = \sigma(q_1, \dots, p_n) do, \quad (37)$$

oznaczając przez $q_1, \dots, p_n$ współrzędne środka elementu do . Niechaj do' oznacza teraz obszar na powierzchni ε , obejmujący wszystkie fazy, które o pewien czas t przedtem, zanim weszły do tego obszaru, były w do . Ponieważ, według definicji, każda faza była w do tyle razy, ile razy była w do' , przeto

$$\sigma(q_1 \dots p_n) \cdot do = \sigma(q'_1 \dots, p'_n) \cdot do',$$

innemi słowy całka

$$\int \sigma(q_1 \dots p_n) do$$

jest niezmiennikiem. Według definicji jest jednak σ explicite od czasu niezależna, spełnia przeto równanie różniczkowe (36), t. z. według (36') jest

$$\sigma = \frac{D(\psi_1, \dots, \psi_{2n-2})}{|v|}.$$

Wartości $2n-1$ pierwszych całek układu (9) wyznaczają z uwagi na (11) krzywą faz. D jest więc stałą dla każdej krzywej. Według hipotezy ergodycznej powierzchnię energetyczną zapełnia tylko jedna krzywa. Zatem D jest na całej powierzchni stałą:

$$\sigma = \frac{\text{const.}}{|v|}.$$

Z (37) wynika, że

$$1 = \int \sigma do = \text{const.} \int \frac{do}{|v|}.$$

Eliminując C , otrzymujemy

$$\sigma(q_1, \dots, p_n) = \frac{1}{\frac{v(q_1 \dots p_n)}{\int \frac{do}{v(q_1 \dots p_n)}}}. \quad (38)$$

Zbiór, którego gęstość dana jest przez (38), nazywa Gibbs zbiorem mikrokanonicznym. Hipoteza ergodyczna prowadzi więc do wniosku, że zbiór czasowy jest zbiorem mikrokanonicznym.

§ 6. Odmienne założenie. Hipoteza ergodyczna, na której opierają się rozważania paragrafu poprzedzającego, spotyka się z ciężkimi zarzutami

mi¹⁾. Przedewszystkiem zachodzi wątpliwość, czy można ją pogodzić z układem równań kanonicznych. Matematycznemu zrozumieniu i pogłębieniu jej staje na przeszkodzie nasza nieznajomość całek równań kanonicznych, różnych od całki energii.

Z tych uwag wynika, że pożądaną byłoby rzeczą hipotezę ergodyczną zastąpić innem założeniem, fizycznie zrozumiałem a matematycznie łatwem. Chcielibyśmy okazać, że możliwość taka istnieje.

Niechaj układ dynamiczny, którego energia wynosi ϵ^* , przebiega krzywą faz (S). Niechaj dalej

$$f = f(q_1, \dots, p_n)$$

oznacza dowolną funkcję fazy.

I. Zakładamy popierwsze, że, o ile mamy na uwadze stan stacjonarny, obserwacyi podlega przeciętna w czasie

$$\bar{f} = \frac{\int_{(S)} f dt}{\int_{(S)} dt}, \quad (39)$$

przyczem całki rozciągnięte są wzdłuż odnośnej krzywej faz (S).

II. Powtóre zakładamy, że różnorodność faz, przez które przebiega każda poszczególna krzywa S , jest tak bogata, iż stan widoczny jest niezależny od tego, przez którą krzywą układ właśnie przebiega, innemi słowy, że jest niezależny od stałych ($C_1, C_2, \dots, C_{2n-2}$ w układzie (9)), które wyznaczają krzywą faz na powierzchni ϵ^* .

Z założenia II wynika, że

$$\bar{f} = \bar{f}(\epsilon^*). \quad (39')$$

Mnożąc obie strony równości (39) przez

$$\Delta d\epsilon d\phi_1 \dots d\phi_{2n-2},$$

przyczem Δ oznacza funkcję (29), tudzież całkując między powierzchniami energetycznymi $\epsilon^* - \Delta\epsilon^*$ a $\epsilon^* + \Delta\epsilon^*$, otrzymujemy

$$\int_{\epsilon^* - \Delta\epsilon^*}^{\epsilon^* + \Delta\epsilon^*} \bar{f}(\epsilon^*) \Delta d\epsilon \dots d\phi_{2n-2} dt = \int_{\epsilon^* - \Delta\epsilon^*}^{\epsilon^* + \Delta\epsilon^*} \bar{f} \Delta d\epsilon \dots d\phi_{2n-2} dt.$$

Jednak według (26') jest

$$dv = d\phi_{2n-1}$$

a według (28') jest

$$dv = dq_1 \dots dp_n = \Delta d\epsilon \dots d\phi_{2n-1}$$

¹⁾ L. Ornstein, Some remarks on the mechanical foundation of thermodynamics. Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, 1911.

Zatem

$$\int_{\epsilon^* - \Delta\epsilon^*}^{\epsilon^* + \Delta\epsilon^*} \bar{f}(\epsilon^*) dv = \int_{\epsilon^* - \Delta\epsilon^*}^{\epsilon^* + \Delta\epsilon^*} f dv. \quad (39'')$$

Kładąc podobnie jak w (30)

$$dv = do dv,$$

możemy (39'') przepisać w postaci

$$\int_{\epsilon^* - \Delta\epsilon^*}^{\epsilon^* + \Delta\epsilon^*} \bar{f}(\epsilon^*) \frac{dv}{\Delta\epsilon^*} do = \int_{\epsilon^* - \Delta\epsilon^*}^{\epsilon^* + \Delta\epsilon^*} f \frac{dv}{\Delta\epsilon^*} do.$$

Przechodząc do granicy $\lim \Delta\epsilon^* = 0$ i uwzględniając (31'), otrzymujemy

$$\bar{f} = \frac{\int_{\epsilon^*} f \frac{do}{|v|}}{\int_{\epsilon^*} \frac{do}{|v|}}. \quad (40)$$

t. z. według (38) przeciętną w zbiorze mikrokanonicznym:

$$\bar{f} = \int_{\epsilon^*} f \cdot f \cdot do.$$

Z obecnego punktu widzenia znaczenie zbioru mikrokanonicznego należy zmodyfikować: nie jest to już zbiór faz, przez które przebiega układ indywidualny. Jest on jednak równoważny zbiorowi czasowemu o tyle, że wpływają z niego przeciętne wartości identyczne z przeciętnymi czasowymi. Dla teorii statystyczno-mechanicznej podstaw Termodynamiki jest rzeczą obojętną, czy wybieramy punkt widzenia hipotezy ergodycznej, czy też stanowisko, wyłuszczone w niniejszym paragrafie. Istotnie, teoria ta opiera się wyłącznie na związkach między wartościami przeciętnymi.

Wywody powyższe uzupełniamy kilkoma dorywczymi uwagami. Zastrzeżenie, postulujące w naszym założeniu I stan stacjonarny, jest istotne. Dla stanów niestacjonarnych należałoby bowiem wielkość dostrzegalną zdefiniować odmiennie, niż związkiem (39). Przeciętna dostrzegalna wyrażałaby się w tym przypadku przez

$$\bar{f} = \frac{\int_{\Delta t} f dt}{\int_{\Delta t} dt}, \quad (40')$$

przyczem całki rozciągają się wzdłuż przedziału czasu Δt , fizycznie nieskończonościowego, t. z. obejmującego wielką różnorodność faz, jednak dosta-

tecnie małego, iżby wielkości dostrzegalne zmieniały się o ilości fizycznie nieskończenie małe. Ściśle rzecz biorąc, należałoby podobnie określić przeciętną w przypadku stanów stacjonarnych. Skoro jednak z definicji stacjonarności wynika, że $\bar{f}$ dla różnych Δt jest to samo, przeto na jedno wychodzi, czy w przypadku rozważanym piszemy $\bar{f}$ w postaci (39), czy też (40').

Postępując w naszych powyższych wywodach przy przejściu od wzoru (39) do (40) tak, jak gdyby ogólnie obowiązywał związek (39) a nie (40'), zakładamy milcząco, że przebiegi krzywych faz, którym odpowiada stan stacjonarny widoczny, przeważają olbrzymio nad przebiegami niestacjonarnymi, podobnie jak np. quasiperyodyczne krzywe faz przeważają olbrzymio nad niequasiperyodycznymi.

Gęstość (38) możemy wyrazić w innej postaci. W tym celu wprowadzamy objętość rozciągłości faz, zawartej wewnątrz powierzchni energetycznej danej ε , jako funkcję wielkości ε :

$$\int_{\varepsilon} \dots \int dq_1 \dots dp_n = V(\varepsilon). \quad (41)$$

Objętość, zawarta między powierzchniami ε i $\varepsilon + \Delta\varepsilon$, wynosi

$$dV(\varepsilon) = \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+\Delta\varepsilon} \int do dv.$$

Dzieląc równanie to obustronnie przez $\Delta\varepsilon$ i przechodząc do granicy $\lim \Delta\varepsilon = 0$, otrzymujemy według (30)

$$\omega(\varepsilon) = \frac{dV(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \int_{\varepsilon} \frac{do}{|v|}. \quad (42)$$

Z uwagi na (42), piszemy (38) w postaci

$$\sigma = \frac{1}{\omega(\varepsilon^*)} \cdot \frac{1}{|v|}. \quad (42')$$

Zbiór mikrokanoniczny można także interpretować w sposób następujący.

Uważajmy zbiór statystyczny, zapełniający objętość ΔV między powierzchniami energetycznymi

$$\varepsilon_1^* = \varepsilon^* - \Delta\varepsilon^*, \quad \varepsilon_2^* = \varepsilon^* + \Delta\varepsilon^*,$$

z gęstością jednostajną

$$\frac{1}{\Delta V}.$$

Zbiór ten jest w granicy

$$\lim \Delta\varepsilon^* = 0 \quad (43)$$

zbiorem czasowym.

W istocie: liczba faz owego zbioru przestrzennego wewnątrz cylindra (g), którego podstawy do i do' leżą na powierzchniach ε_1^* i ε_2^* , a pobocznicą stoi ortogonalnie do powierzchni energetycznych, wynosi, jeżeli do oznacza element powierzchniowy, a dv element długości, liczony prostopadłe do powierzchni energetycznej,

$$\frac{1}{\Delta V} dv do = \frac{\Delta\varepsilon^*}{\Delta V} \cdot \left| \frac{dv}{\Delta\varepsilon^*} \right| \cdot do.$$

Przechodząc do granicy (43), otrzymujemy według (42) i (31') istotnie gęstość (42').

§ 7. Funkcje $V(\varepsilon)$ i $\omega(\varepsilon)$ dla gazu idealnego. W przypadku gazu idealnego kładziemy energię potencjalną $\varepsilon_p = 0$, a energię kinetyczną

$$\varepsilon_p = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) = \frac{1}{2m} \sum_x p_x^2 = \varepsilon \quad (43)$$

przyczem m oznacza masę cząsteczki, N liczbę cząsteczek, $\dot{x}_i$, $\dot{y}_i$, $\dot{z}_i$ prędkość i -tej cząsteczki, a ε energię całkowitą.

Obliczając całkę (41), zważyć należy, że każda trójka parametrów takich, jak $x_1 = q_1$, $y_1 = q_2$, $z_1 = q_3$, ograniczona jest do wnętrza objętości v gazu. Mamy zatem, jeżeli $n = 3N$ oznacza liczbę stopni swobody gazu,

$$V(\varepsilon) = \int_{\varepsilon} \dots \int dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n = v^{\frac{n}{3}} \int_{\varepsilon} \dots \int dp_1 \dots dp_n. \quad (44)$$

Całka ostatnia oznacza według (43) objętość kuli n -wymiarowej o promieniu $R = \sqrt{2m\varepsilon}$. Objętość ta wynosi, jak wiadomo

$$\frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(1 + \frac{n}{2}\right)} R^n. \quad (45)$$

Lecz skoro n jest liczbą ogromną, możemy, stosując wzór Stirlinga, napisać

$$\Gamma\left(1 + \frac{n}{2}\right) = \sqrt{n\pi} \left(\frac{n}{2e}\right)^{\frac{n}{2}}. \quad (46)$$

Stosownie do (44), (45) i (46), otrzymujemy zatem, kładąc

$$C = \frac{v^{\frac{3}{2}}}{V \pi n} \left(\frac{4 \pi e m}{n} \right)^{\frac{n}{2}},$$

$$V(\epsilon) = C \cdot \epsilon^{\frac{n}{2}}. \quad (47)$$

Z (47) wynika

$$\omega(\epsilon) = \frac{dV}{d\epsilon} = C \cdot \frac{n}{2} \epsilon^{\frac{n}{2}-1}. \quad (48)$$

ROZDZIAŁ III.

Metoda zbiorów mikrokanonicznych.

§ 8. Temperatura. Oznaczmy przez ϵ_p energię kinetyczną układu, którego energia całkowita wynosi ϵ^* . Ponieważ energia potencjalna ϵ_q nie zależy od impulsów p , a ϵ_p jest formą kwadratową zmiennych p , przeto mamy

$$\epsilon_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n p_i \frac{\partial \epsilon}{\partial p_i}. \quad (49)$$

Przeciętna energii kinetycznej w czasie dana jest zatem według (38) i (49), po wprowadzeniu oznaczenia

$$Y_i = \int_{\mathcal{V}} \frac{d\omega}{|\mathcal{V}|} p_i \frac{\partial \epsilon}{\partial p_i}, \quad (50)$$

przez wzór

$$\bar{\epsilon}_p = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\omega(\epsilon^*)} \cdot \sum_{i=1}^n Y_i. \quad (50')$$

Według (29)—(30) mamy jednak

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial p_i} = |v| \cos(\nu p_i).$$

Wynika stąd dla (50)

$$Y_i = \int_{\mathcal{V}} d\omega p_i \cos(\nu p_i).$$

Stosując twierdzenie Gaussa, otrzymujemy

$$Y_i = \int_{\mathcal{V}} \dots \int \operatorname{div} p_i dq_1 \dots dp_n$$

Jednak

$$\operatorname{div} p_i = 1,$$

zatem

$$Y_i = \int_{\mathcal{V}} \dots \int dq_1 \dots dp_n = V(\epsilon^*). \quad (51)$$

Z (50') i (51) wynika

$$\bar{\epsilon}_p = \frac{n}{2} \cdot \frac{V(\epsilon^*)}{\omega(\epsilon^*)}.$$

Każdemu stopniowi swobody przypada tedy

$$\frac{\bar{\epsilon}_p}{n} = \frac{T}{2}, \quad (52)$$

gdzie

$$T = \frac{V(\epsilon^*)}{\omega(\epsilon^*)} = \frac{V(\epsilon^*)}{\dot{V}(\epsilon^*)} = \left(\frac{1}{\frac{d \log V(\epsilon)}{d\epsilon}} \right)_{\epsilon=\epsilon^*}. \quad (53)$$

Wzorem (52) (przypominającym związek, znany z teorii kinetycznej gazów, między temperaturą a średnią wartością energii kinetycznej) określamy, na razie formalnie, temperaturę. W dalszym ciągu wykładu okaże się, że do tego jesteśmy uprawnieni. W istocie udowodnimy następujące trzy twierdzenia dla T .

1) W stanie stacjonarnym temperatury układów cieplnie sprzężonych są sobie równe.

2) Zetknięcie cieplne dwóch ciał o wspólnej temperaturze nie zmienia równowagi cieplnej.

3) Prawdopodobne temperatury dwóch ciał, cieplnie rozłączonych, są równe wspólnej temperaturze, panującej przed rozdzieleniem.

Twierdzenie 1 udowodnimy ogólnie, oba następne w pewnych założeniach.

§ 9. Pojęcie kontaktu cieplnego. Musimy przedewszystkiem mechanicznie pojąć kontakt cieplny.

Przypuśćmy, że sprzęgamy cieplnie dwa układy U_1 i U_2 . Niechaj ϵ_1 i ϵ_2 oznaczają energię układów składowych. Owóż kontakt cieplny wyrażamy mechanicznie, pisząc dla energii układu całkowitego

$$\epsilon = \epsilon_1^{(1)}(q_1 \dots p_n) + \epsilon_2^{(2)}(q_1 \dots p_n). \quad (54)$$

Ze wzoru (54) wypada dla energii kinetycznej układów składowych

$$\varepsilon_{p1} = \sum_{i=1}^{n_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i^{(1)}} p_i^{(1)}, \quad (55)$$

$$\varepsilon_{p2} = \sum_{i=1}^{n_2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i^{(2)}} p_i^{(2)}$$

Z (52) wynika zatem

$$\frac{2}{n_1} \varepsilon_{p1} = \frac{2}{n_2} \varepsilon_{p2} = \frac{2}{n_1 + n_2} \varepsilon_p = T, \quad (56)$$

przyczem

$$T = \frac{V(\varepsilon)}{\omega(\varepsilon)}. \quad (56')$$

Związek (56) wyraża twierdzenie 1 w paragrafie poprzedzającym.

§ 10. Wzory pomocnicze. 1^o). Przypuścimy, że układ dany składa się z dwóch układów U_1 i U_2 . Oznaczając przez skązniki 1, 2, wzgl. 12 należność do układów składowych, wzgl. do układu całkowego, tudzież pisząc krótko q_1, p_1 , oraz q_2, p_2 dla faz układów składowych, mamy według (41)

$$V_{12}(\varepsilon) = \int \dots \int_{<\varepsilon} dq_1 dp_1 dq_2 dp_2, \quad (57)$$

przyczem

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

oznacza energię układu całkowitego

Całkę (57) przekształćmy na całkę liniową.

Ponieważ objętość rozciągłości faz wewnątrz powierzchni energetycznej $\varepsilon_1 = \alpha$ w przestrzeni faz układu U_1 wynosi

$$V_1(\alpha) = \int \dots \int_{<\alpha} dq_1 dp_1,$$

przeto mamy

$$V_1(\alpha) dq_2 dp_2 = dq_2 dp_2 \int_{<\alpha} dq_1 dp_1.$$

Całkując w tym wzorze według q_2, p_2 między powierzchniami energetycznymi $\varepsilon_2 = \varepsilon - \alpha$, $\varepsilon_2 + \Delta \varepsilon_2 = \varepsilon - \alpha - d\alpha$, otrzymujemy według (40')

$$\int_{\varepsilon-\alpha}^{\varepsilon-\alpha-d\alpha} dq_2 dp_2 \int_{<\alpha} dq_1 dp_1 = V_1(\alpha) \int_{\varepsilon-\alpha}^{\varepsilon-\alpha-d\alpha} dq_2 dp_2 = V_1(\alpha) \omega_2(\varepsilon - \alpha) d\alpha.$$

Całkując ostatni wzór względem α od 0 do ε , otrzymujemy całkę szukaną w postaci

$$V_{12}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon V_1(\alpha) \omega_2(\varepsilon - \alpha) d\alpha. \quad (58)$$

Położmy

$$\frac{V_1(\varepsilon_1)}{\omega_1(\varepsilon_1)} = T_1(\varepsilon_1), \quad \frac{V_2(\varepsilon_2)}{\omega_2(\varepsilon_2)} = T_2(\varepsilon_2). \quad (59)$$

Możemy wówczas (58) napisać w postaci

$$V_{12}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon V_1(\alpha) \frac{V_2(\varepsilon - \alpha)}{T_2(\varepsilon - \alpha)} d\alpha.$$

Skażniki 1 i 2 są w tym wzorze równouprawnione. Mamy zatem również

$$V_{12}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon V_2(\alpha) \frac{V_1(\varepsilon - \alpha)}{T_1(\varepsilon - \alpha)} d\alpha. \quad (60)$$

Wprowadźmy teraz do całki (58), zamiast zmiennej α , zmienną $\alpha^* = \varepsilon - \alpha$. Pisząc α zamiast α^* , otrzymujemy według (59):

$$V_{12}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon V_1(\varepsilon - \alpha) \omega_2(\alpha) d\alpha = \int_0^\varepsilon V_1(\varepsilon - \alpha) \frac{V_2(\alpha)}{T_2(\alpha)} d\alpha. \quad (61)$$

Z wzorów (60) i (61) wynika:

$$V_{12}(\varepsilon) = \frac{1}{2} \int_0^\varepsilon V_2(\alpha) V_1(\varepsilon - \alpha) \left\{ \frac{1}{T_1(\varepsilon - \alpha)} + \frac{1}{T_2(\alpha)} \right\} d\alpha. \quad (62)$$

Kładąc

$$V_1(\varepsilon - \alpha) V_2(\alpha) = f(\alpha), \quad (63)$$

$$\frac{T_2(\alpha) + T_1(\varepsilon - \alpha)}{2 T_2(\alpha) T_1(\varepsilon - \alpha)} = \rho(\alpha) \quad (63')$$

przepisujemy (62) w postaci

$$V_{12}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon f(\alpha) \rho(\alpha) d\alpha. \quad (64)$$

2^o). Dobierzmy dla każdego układu stałą dowolną w określeniu energii tak, aby równanie

$$V(0) = 0 \quad (65)$$

było spełnione. Różniczkując wzór (61) względem ε i uwzględniając (65), otrzymujemy

$$\omega_{12}(\varepsilon) = \frac{dV_{12}(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \int_0^\varepsilon \omega_1(\varepsilon - \alpha) \omega_2(\alpha) d\alpha, \quad (66)$$

a więc według (59)

$$\omega_{12}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon V_1(\varepsilon - \alpha) V_2(\alpha) \frac{d\alpha}{T_1(\varepsilon - \alpha) \cdot T_2(\alpha)},$$

lub wreszcie według (63)

$$\omega_{12}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon f(\alpha) \frac{d\alpha}{T_1(\varepsilon - \alpha) \cdot T_2(\alpha)}. \quad (66')$$

3^o). Niechaj $F(\alpha)$ oznacza funkcję jednoznaczną i ciągłą zmiennej α , w przedziale $0 \dots \varepsilon$, zależną pozatem jeszcze od parametrów pewnych p . Przypuśćmy, że funkcja ta ma jedno maximum M w punkcie $0 < \alpha_m < \varepsilon$:

$$F(\alpha_m) = M.$$

Powiadamy wówczas, że maximum M jest strome, jeżeli

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{F(\alpha)}{M}$$

równa, dla $\alpha = \alpha_m$, jednośc, wynosi zero dla $\alpha \neq \alpha_m$.

Oznaczmy przez $\varphi(\alpha)$ funkcję jednoznaczną i ciągłą zmiennej α , przez $F(\alpha)$ funkcję, która w punkcie α_m ma maximum strome. Wówczas

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{\int_0^\varepsilon F(\alpha) \varphi(\alpha) d\alpha}{\int_0^\varepsilon F(\alpha) d\alpha} = \varphi(\alpha_m). \quad (67)$$

4^o). Zważmy, że funkcja (63), według definicji stale dodatnia, równa się, według (65), 0 dla $\alpha = 0$ i $\alpha = \varepsilon$. Przedział $0 \dots \varepsilon$ zawiera więc przynajmniej jedno maximum.

Dla gazów idealnych $f(\alpha)$ ma jedno maximum M strome.

W istocie według (63) i (47) mamy

$$f(\alpha) = C_1 C_2 (\varepsilon - \alpha)^{\frac{n_1}{2}} \alpha^{\frac{n_2}{2}}. \quad (68)$$

Ponieważ

$$\left[\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right]_{\alpha=\alpha_m} = 0, \quad (69)$$

przeto elementarny rachunek daje wzór

$$\frac{n_1}{\varepsilon - \alpha_m} = \frac{n_2}{\alpha_m} \quad (70)$$

z którego obliczamy α_m .

Kładąc $\frac{n_2}{n_1} = \lambda$, widzimy, że

$$\lim \frac{f(\alpha)}{M} = \lim \left[\left(\frac{\varepsilon - \alpha}{\varepsilon - \alpha_m} \right) \left(\frac{\alpha}{\alpha_m} \right)^\lambda \right]^{\frac{n_1}{2}}$$

jest w istocie w przedziale $0 \dots \varepsilon$ dla $\alpha \neq \alpha_m$ równa 0, gdy n_1 i n_2 zdejają do ∞ , a λ pozostaje liczbą stałą skończoną.

Zatem dla gazów idealnych, możemy napisać, według (67), z błędem malejącym, gdy n_1 i n_2 rosną,

$$\frac{\int_0^\varepsilon f(\alpha) \rho(\alpha) d\alpha}{\int_0^\varepsilon f(\alpha) d\alpha} = \rho(\alpha_m).$$

Z uwzględnieniem wzoru tego przepisujemy (64) w postaci

$$V_{12}(\varepsilon) = \rho(\alpha_m) \int_0^\varepsilon f(\alpha) d\alpha. \quad (71)$$

Podobnie znajdujemy według (66'):

$$\omega_{12}(\varepsilon) = \frac{1}{T_1(\varepsilon - \alpha_m) T_2(\alpha_m)} \int_0^\varepsilon f(\alpha) d\alpha. \quad (72)$$

5^o). Wartość na α_m oblicza się w przypadku ogólnym z warunku

$$\left(\frac{df}{d\alpha} \right)_{\alpha=\alpha_m} = 0.$$

Według (63) mamy

$$V_1(\varepsilon - \alpha_m) \omega_2(\alpha_m) = \omega_1(\varepsilon - \alpha_m) V_2(\alpha_m). \quad (73)$$

Zatem α_m spełnia, z uwagi na (59), związek

$$T_1(\varepsilon - \alpha_m) = T_2(\alpha_m). \quad (73')$$

Z (71), (63'), (72) i (73) wynika więc, że

$$T_{12}(\varepsilon) = \frac{V_{12}(\varepsilon)}{\omega_{12}(\varepsilon)} = \frac{1}{2} (T_1(\varepsilon - \alpha_m) + T_2(\alpha_m)) = T_1(\varepsilon - \alpha_m) = T_2(\alpha_m). \quad (74)$$

6^o). Zauważyliśmy już w § 6, że zbiór mikrokanoniczny można interpretować jako przypadek graniczny zbioru przestrzennego, zapełniającego objętość ΔV_{12} między powierzchniami energetycznymi $\varepsilon - \Delta\varepsilon$ i $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ z gęstością jednostajną $\frac{1}{\Delta V_{12}}$.

Zapytajmy o liczbę faz tego zbioru, w których faza układu U_2 leży w przedziale

$$q_2 \dots q_2 + dq_2$$

$$p_2 \dots p_2 + dp_2.$$

Oznaczając przez α energię układu U_2 w fazie $q_2 p_2$, znajdujemy dla niej wyrażenie

$$\frac{1}{\Delta V_{12}} dq_2 dp_2 \int_{\varepsilon - \alpha - \Delta\varepsilon}^{\varepsilon - \alpha + \Delta\varepsilon} d q_1 dp_1,$$

t. z. według (41)

$$\frac{1}{\Delta V_{12}} \cdot dq_2 dp_2 \frac{\Delta V_1(\varepsilon - \alpha)}{\Delta\varepsilon} \Delta\varepsilon,$$

lub, przechodząc do granicy $\Delta\varepsilon = 0$ i uwzględniając (42),

$$\frac{\omega_1(\varepsilon - \alpha)}{\omega_{12}(\varepsilon)} dq_2 dp_2. \quad (75)$$

7^o). Ze wzoru (75) obliczyć możemy liczbę faz zbioru czasowego, w którym energia α układu U_2 leży w przedziale $\alpha \dots \alpha + d\alpha$. Wynosi ona

$$\int_{\alpha}^{\alpha + d\alpha} \int \frac{\omega_1(\varepsilon - \alpha)}{\omega_{12}(\varepsilon)} dq_2 dp_2.$$

Uwzględniając (42), otrzymujemy zatem

$$\frac{\omega_2(\alpha) \omega_1(\varepsilon - \alpha) d\alpha}{\omega_{12}(\varepsilon)}. \quad (76)$$

§ 11. Równowaga temperatur. Twierdzenie 2 paragrafu 8 wynika natychmiast ze wzorów § 10. W istocie, jeżeli temperatury obu ciał, początkowo izolowanych, są sobie równe, t. z. jeżeli energie ich $\varepsilon_1 = \varepsilon - \varepsilon_2$ i ε_2 spełniają równanie

$$T_1(\varepsilon - \varepsilon_2) = T_2(\varepsilon_2) = T, \quad (76)$$

wówczas zakładając, że równanie funkcyjne (73') ma rozwiązanie jednoznaczne, tudzież porównyując ten ze związkiem (76), widzimy, że $\varepsilon_2 = \alpha_m$, że zatem według (74) $T_{12} = T$

Twierdzenie 3 § 7 ma inną naturę.

Żałómy, że rozdział układu U na układy składowe U_1 i U_2 następuje nagle i że układy składowe po rozdziale zachowują energie ε_1 i ε_2 , przypadające na nie właśnie w chwili rozdziału. Wówczas każda para wartości $\varepsilon_1, \varepsilon_2$,

czyniąca zadosyć warunkowi $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon$, jest możliwa. Wartości te zależne są od chwili, w której następuje rozdział; możliwe są zatem różne pary temperatur.

Wnosimy stąd, że mowa może być tylko o prawdopodobieństwie każdego poszczególnego rozdziału.

Przypuśćmy, że rozdział następuje w dowolnej chwili i że każdy moment czasu jest równie możliwy. Przez prawdopodobieństwo danego rozdziału będziemy wówczas rozumieli stosunek liczby momentów czasu, w których zachodzi uważany rozkład, do liczby wszystkich możliwych momentów (innymi słowy stosunek liczby faz zbioru czasowego, sprzyjających badanemu rozdziałowi, do liczby wszystkich faz), a więc przez wartość prawdopodobną danej funkcji przeciętną wartość w zbiorze mikrokanonicznym. Wiemy jednak, że w zbiorze mikrokanonicznym, liczba faz układu całkowitego U , w których energia układu U_2 leży w przedziale $\alpha \dots \alpha + d\alpha$, dana jest przez wzór (76), a zatem prawdopodobna energia ε_2 układu U_2 wynosi, według tego, co właśnie powiedziano

$$\bar{\varepsilon}_2 = \int_0^{\varepsilon} \alpha \frac{\omega_2(\alpha) \omega_1(\varepsilon - \alpha)}{\omega_{12}(\varepsilon)} d\alpha,$$

lub też, z uwagi na (59), (63) i (66'),

$$\bar{\varepsilon}_2 = \frac{\int_0^{\varepsilon} \alpha \frac{f(\alpha)}{T_1(\varepsilon - \alpha) T_2(\alpha)} d\alpha}{\int_0^{\varepsilon} \frac{f(\alpha)}{T_1(\varepsilon - \alpha) T_2(\alpha)} d\alpha}. \quad (77)$$

Przy użyciu wzorów (47), (48) i (59) można łatwo sprawdzić, że dla gazów idealnych funkcja

$$\frac{f(\alpha)}{T_1(\varepsilon - \alpha) T_2(\alpha)}$$

ma dla $\alpha = \alpha_m$ strome maximum. Z (67) wynika zatem, że z błędem malejącym, gdy n_1 i n_2 zdążają do ∞ , a $\frac{n_2}{n_1}$ pozostaje liczbą skończoną (por. § 10, 4^o), napisać możemy (77) w postaci

$$\bar{\varepsilon}_2 = \alpha_m.$$

Prawdopodobna energia układu U_1 wynosi więc

$$\bar{\varepsilon}_1 = \varepsilon - \bar{\varepsilon}_2 = \varepsilon - \alpha_m.$$

Widoczną stąd jest rzeczą, że prawdopodobne energie spełniają związek (73'), innymi słowy, że prawdopodobne temperatury układów składowych po rozdzieleniu są równe temperaturze pierwotnej układu całkowitego.

Zauważmy, że należałoby bliżej zbadać mechanizm kontaktu i rozdziału cieplnego, aby z twierdzenia właśnie wypowiedzianego wyrugować pojęcie prawdopodobieństwa.

W rozważaniach użyliśmy formuł uproszczonych, wyprowadzonych w § 10 z założenia stromego maximum dla $f(x)$. Czy założenie to pozostaje ważne w ogólnym przypadku, nie wiemy, gdyż wiadomości nasze o wewnętrznym mechanizmie ciał merytalnych są nadzwyczaj szczupłe. Z rachunku wynika jednak, że dla dowodu twierdzeń 2) i 3) w § 8 znajomość mechanizmu jest zbędna, że wynikają one już ze znajomości pewnego jakościowego przebiegu pewnych funkcji charakterystycznych.

§ 12. Entropia. Wspomnieliśmy już o zmianach, polegających na przesunięciu punktu obrazowego w przestrzeni faz z jednej powierzchni energetycznej do drugiej. Zmiany tego rodzaju uskuteczniamy działaniem pewnych układów zewnętrznych, które przejściowo łączymy z układem danym. Dobierając je odpowiednio i abstrahując od nich, możemy mówić o przemianach, dokonanych bez zmiany mechanizmu w sposób ciągły.

Wyobraźmy sobie, że wartość energii ε danego układu uległa zmianie przy stałych zewnętrznych parametrach a . Z wzoru (53) wynika wówczas

$$(d\varepsilon)_a = T \cdot d \log V. \quad (79)$$

Przechodząc teraz do badania zmian mechanizmu, zakładamy, że układ dany ma energię ε . Punkt obrazowy przebiega wówczas powierzchnię energetyczną

$$\varphi(q_1, \dots, p_n, a) = \varepsilon. \quad (80)$$

Ograniczamy się przytem do jednego parametru zewnętrznego. Przypuśćmy, że w pewnej chwili, w której faza danego układu jest $q_1^0, \dots, p_n^0$, zmieniamy wpływem działań zewnętrznych nagle parametry wewnętrzne i zewnętrzne o wielkości $\delta q_1^0, \dots, \delta p_n^0, \delta a$, a energię o $\delta \varepsilon$. Mamy podówczas

$$\delta \varepsilon = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q_1^0} \right) \delta q_1^0 + \dots + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p_n^0} \right) \delta p_n^0 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a} \right) \delta a = (\delta \varepsilon)_a + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a} \right) \delta a. \quad (81)$$

Wykonując nieskończenie małą zmianę $d\varepsilon$ energii ε za pośrednictwem N zmian elementarnych $\delta \varepsilon$, otrzymujemy, sumując (81):

$$d\varepsilon = (d\varepsilon)_a + \frac{\sum \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a} \right) \delta a}{\sum \delta a} \cdot da.$$

Założmy, że poszczególne δa są sobie równe. Wówczas kładąc

$$d\varepsilon = \Sigma \delta \varepsilon = N \delta \varepsilon,$$

$$\frac{\overline{\partial \varphi}}{\partial a} = \frac{\Sigma \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a} \right)_0}{N}, \quad (82)$$

mamy według (79):

$$d\varepsilon = T \cdot d \log V + \frac{\overline{\partial \varphi}}{\partial a} \cdot da. \quad (83)$$

W definicji wartości średniej (82) zachodzą fazy q^0, p^0 , położone na rozmaitych powierzchniach energetycznych. Popełniamy jednak nieskończenie mały błąd rzędu drugiego, przyjmując, że fazy owe położone są na powierzchni (80); zakładając dalej, że zachodzą one, w sumie po prawej stronie równości (82), z częstością, z którą reprezentowane są w zbiorze czasowym, napisać możemy według (40):

$$\frac{\overline{\partial \varphi}}{\partial a} = \frac{\int \frac{\partial \varphi}{\partial a} \cdot \frac{d o}{v}}{\int \frac{d o}{v}}.$$

Związek (83) przypomina postać pierwszej zasady termodynamicznej dla przemian odwracalnych. W Mechanice zatem statystycznej entropię określamy jak następuje

$$S(\varepsilon) = \log V(\varepsilon) + \text{const.} \quad (84)$$

§ 13. Przemiany nieodwracalne. Przypuśćmy, że temperatury układów U_1 i U_2 są nierówne, a więc, że energie ich $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ czynią zadość warunkowi

$$T_1(\varepsilon_1) \neq T_2(\varepsilon_2). \quad (85)$$

Sprzęgając oba układy cieplnie, kładziemy według § 9 dla energii układu całkowitego

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2.$$

Zakładamy, że po pewnym czasie nastąpi stan stacjonarny, w którym temperatura układu całkowitego wynosi T . Przeprowadźmy rozkład układu całkowitego na układy składowe. Według rozważań § 11 energie prawdopodobne $\varepsilon_1' = \alpha_m$ i $\varepsilon_2 = \varepsilon - \alpha_m$, przypadające układom składowym, spełniają związek (73')

Funkcja (63) ma jednak według § 10, 4^o maximum w punkcie α_m . Wynika stąd, z uwagi na (73'), (85), (85'), nierówność

$$V_1(\bar{\epsilon}_1) V_2(\bar{\epsilon}_2) > V_1(\epsilon_1) V_2(\epsilon_2),$$

lub też

$$\log V_1(\bar{\epsilon}_1) + \log V_2(\bar{\epsilon}_2) > \log V_1(\epsilon_1) + \log V_2(\epsilon_2).$$

Oznaczając więc przez S łączną entropię układów U_1 i U_2 przed sprzężeniem cieplnym, przez S' prawdopodobną entropię po rozdziale cieplnym, otrzymujemy nierówność

$$S' > S.$$

Bliższa analiza mechanizmu kontaktu cieplnego, tudzież rozdziału, usuwałyby z twierdzenia wypowiedzianego pojęcie prawdopodobieństwa.

ROZDZIAŁ IV.

Metoda zbiorów kanonicznych.

§ 14. Zbiór kanoniczny. Istnieją dwie drogi, które wprowadzić można do Mechaniki statystycznej tak zwane zbiory kanoniczne. Użyjemy przewszystkiem metody bardziej formalnej; w paragrafie następnym zajmiemy się drugą bardziej fizyczną, nawiązującą do pojęcia zbioru czasowego.

Układ dany nazywać będziemy układem rzeczywistym, dla odróżnienia go od innych układów, tylko pomyślnych, które weźmiemy pod uwagę.

Niechaj energia układu realnego wynosi ϵ^* . Owóż zbiór kanoniczny służy do wprowadzenia pewnej funkcji

$$\vartheta = \vartheta(\epsilon^*), \quad (86)$$

w której rozpoznamy później temperaturę. Identyczność tej nowo wprowadzonej temperatury z temperaturą dawną T okażemy poniżej.

Funkcję (86) określamy w sposób następujący. Po pierwsze wprowadzamy zbiór wirtualny (t. j. wielką liczbę N układów, mechanizmu identycznego z mechanizmem układu rzeczywistego), wyznaczony przez gęstość faz

$$P = N \cdot e^{\frac{\psi - \epsilon(q_1, \dots, p_n)}{\vartheta}}, \quad (87)$$

gdzie ψ i ϑ oznaczają dwie stałe. Zbiór taki Gibbs nazywa zbiorem kanonicznym. Ponieważ według definicji

$$N = \int \dots \int P dq_1 \dots dp_n,$$

zatem według (87)

$$1 = \int \dots \int e^{\frac{\psi - \epsilon}{\vartheta}} dq_1 \dots dp_n = A \int \dots \int e^{-\frac{\epsilon}{\vartheta}} dq_1 \dots dp_n, \quad A = e^{\frac{\psi}{\vartheta}} \quad (88)$$

(88) wyraża związek między stałymi ψ i ϑ . Zbiorów kanonicznych jest więc ∞^1 .

Powtórze żądamy, aby wartość energii najczęstszej ϵ_m równała się energii danej układu rzeczywistego:

$$\epsilon_m = \epsilon^*. \quad (89)$$

Warunek ten wybiera jeden określony zbiór z układu jednoparametrowego zbiorów kanonicznych. A zatem, jeżeli dany jest mechanizm układu rzeczywistego, t. z. funkcja

$$\epsilon(q_1, \dots, p_n),$$

wówczas wzory (88) i (89) dają dwa związki funkcyjne między ψ , ϑ , ϵ^* , z których obliczyć możemy funkcję (86).

W powyższym pojmowaniu zbiór kanoniczny, jako taki, jest konstrukcją czysto matematyczną, pozbawioną zgoła interpretacji fizycznej: układy, wchodzące w skład tego zbioru, nie mają żadnego związku z rzeczywistością. Powiemy, że wyraża on tylko pewien sposób matematyczny wprowadzenia pewnej funkcji ważnej fizycznie.

§ 15. Obliczenie funkcji $\vartheta = \vartheta(\epsilon^*)$. Celem obliczenia temperatury, zapytajmy o liczbę układów zbioru kanonicznego, których energia ϵ zawarta jest w przedziale $\epsilon \dots \epsilon + d\epsilon$. Liczba ta — nazwijmy ją $N \cdot g(\epsilon) \cdot d\epsilon$ — wynosi według (87), (41) i (42)

$$\int \dots \int_{\epsilon} N e^{\frac{\psi - \epsilon}{\vartheta}} dq_1 \dots dp_n = N e^{\frac{\psi - \epsilon}{\vartheta}} \frac{dV}{d\epsilon} d\epsilon = N e \omega(\epsilon) d\epsilon.$$

Więc

$$g(\epsilon) = e^{\frac{\psi - \epsilon}{\vartheta}} \omega(\epsilon). \quad (90)$$

Szukając teraz energii najczęstszej ϵ_m , t. j. energii, dla której $g(\epsilon)$ ma być maximum, kładziemy

$$\left\{ \frac{d}{d\epsilon} \left(e^{\frac{\psi - \epsilon}{\vartheta}} \cdot \omega(\epsilon) \right) \right\}_{\epsilon = \epsilon_m} = 0.$$

Z uwagi na (89) mamy zatem

$$\vartheta = \frac{\omega(\epsilon^*)}{\omega(\epsilon^*)}. \quad (91)$$

Pytamy teraz, czy zachodzi tożsamość nowookreślonej temperatury ϑ z temperaturą T , wprowadzoną w § 8.

Ażeby na to pytanie odpowiedzieć, różniczkujemy (53):

$$\frac{dT}{d\epsilon} = \frac{1}{\omega^2} (\omega \dot{T} - T \dot{\omega}).$$

Mamy zatem, ze względu na wzór (42), (91) i (53),

$$\frac{dT}{d\varepsilon} = 1 - \frac{V}{\omega} \cdot \frac{\dot{\omega}}{\omega} = 1 - T \cdot \frac{1}{\Phi},$$

t. z.

$$\Phi = \frac{T}{1 - \frac{dT}{d\varepsilon}}. \quad (92)$$

Rozumiejąc przez ε_p energię kinetyczną i stosując (52), przepisujemy (92) w postaci

$$\omega = \frac{T}{1 - \frac{dT}{d\varepsilon_p} \frac{d\varepsilon_p}{d\varepsilon}} = \frac{T}{1 - \frac{2}{n} \frac{d\varepsilon_p}{d\varepsilon}}.$$

W założeniu, że

$$\frac{d\varepsilon_p}{d\varepsilon}$$

dla każdego n pozostaje poniżej pewnej granicy, otrzymujemy

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Phi = T.$$

Zatem dla ciał stałych i gazowych, dla których n jest liczbą ogromną, praktycznie niema różnicy między obiema definicjami temperatur.

§ 16. Zbiór kanoniczny, jako zbiór czasowy. W poprzedzającym paragrafie wprowadziliśmy zbiór kanoniczny drogą formalną. Rozważmy teraz, czy zbiory te można wyprowadzić z pewnych fizycznie jasnych założeń.

Niechaj dany układ U o n stopniach swobody znajduje się w połączeniu cieplnym z układem U' o n' stopniach swobody. Okażemy, że (dla gazów idealnych) w granicy

$$\lim \frac{n'}{n} = \infty, \quad (93)$$

zbiór faz, przez które w czasie przebiega układ U (względnie, z punktu widzenia wyłuszczonego w § 7, zbiór faz, który daje przeciętne identyczne z przeciętnymi czasowymi), jest zbiorem kanonicznym.

Zauważmy, że dla cząsteczki (układ U) gazu (układ U') z twierdzenia powyższego otrzymujemy zbiór kanoniczny jako czasowy. Jednak w kinetycznej teorii gazów utożsamia się zbiór czasowy ze zbiorem przestrzennym. Zatem w przypadku rozważanym wynika rozkład Maxwellowski dla cząsteczek gazu.

Przechodząc do dowodu powyższego twierdzenia, szukamy wyrażenia dla liczby tych faz układu całkowitego $U+U'$ (w zbiorze czasowym), w których faza układu U leży pomiędzy granicami

$$q_1, \dots, p_n$$

i

$$q_1 + dq_1, \dots, p_n + dp_n.$$

Liczba ta — oznaczmy ją przez $P dq_1 \dots dp_n$ — wynosi według § 10, 6^o):

$$P dq_1 \dots dp_n = \frac{\omega'(\varepsilon - \alpha)}{\Omega(\varepsilon)} dq_1 \dots dp_n, \quad (94)$$

przyczem ε oznacza energię układu całkowitego, α energię układu U , odpowiadającą fazie $q_1, \dots, p_n$, Ω pochodną funkcji

$$V(\varepsilon) = \int_{<\varepsilon} \dots \int dq_1 \dots dp_n dq'_1 \dots dp'_n$$

względem argumentu, wreszcie ω' pochodną funkcji

$$v'(\varepsilon) = \int_{<\varepsilon} \dots \int dq'_1 \dots dp'_n.$$

Natomiast liczba faz układu całkowitego ($U+U'$) (w zbiorze czasowym), w których energia układu U zawarta jest w przedziale $\alpha \dots \alpha + d\alpha$, wynosi według § 10, 7^o)

$$g(\alpha) d\alpha = \int_{\alpha}^{\alpha+d\alpha} P dq_1 \dots dp_n = \frac{\omega'(\varepsilon - \alpha) \omega(\alpha)}{\Omega(\varepsilon)} d\alpha. \quad (95)$$

Założmy teraz, że licznik (95)

$$\omega'(\varepsilon - \alpha) \omega(\alpha) \quad (95')$$

ma jedno strome maximum, powiedzmy w punkcie α_m (por. § 10, 3^o) i 4^o). Założenie to jest zgodne z prawdą w przypadku gazów idealnych.

Ponieważ z założenia maximum w miejscu α_m wynika, że

$$\left[\frac{d}{d\alpha} \left\{ \omega'(\varepsilon - \alpha) \omega(\alpha) \right\} \right]_{\alpha=\alpha_m} = 0,$$

zatem

$$-\dot{\omega}'(\varepsilon - \alpha_m) \omega(\alpha_m) + \omega'(\varepsilon - \alpha_m) \dot{\omega}(\alpha_m) = 0. \quad (96)$$

Ograniczając się do małych $\alpha - \alpha_m$, możemy użyć rozwinięcia

$$\begin{aligned} \omega'(\varepsilon - \alpha) &= \omega'((\varepsilon - \alpha_m) - (\alpha - \alpha_m)) \\ &= \omega'(\varepsilon - \alpha_m) - (\alpha - \alpha_m) \dot{\omega}'(\varepsilon - \alpha_m). \end{aligned}$$

Więc według (94)

$$P = \frac{\omega'(\varepsilon - \alpha_m)}{\Omega(\varepsilon)} \left\{ 1 - (\alpha - \alpha_m) \frac{\dot{\omega}'(\varepsilon - \alpha_m)}{\omega'(\varepsilon - \alpha_m)} \right\},$$

lub też, z uwagi na (96),

$$P = \frac{\omega'(\varepsilon - \alpha_m)}{\Omega(\varepsilon)} \left\{ 1 - (\alpha - \alpha_m) \frac{\dot{\omega}(\alpha_m)}{\omega(\alpha_m)} \right\}. \quad (97)$$

Kładąc zatem stosownie do (89) i (91):

$$\frac{\omega(\alpha_m)}{\dot{\omega}(\alpha_m)} = \vartheta(\alpha_m) \quad (98)$$

i uwzględniając, że (97) ważne jest tylko dla małych $\alpha - \alpha_m$, możemy wzór ten przepisać w postaci

$$P(q_1, \dots, p_n) = A e^{-\frac{\alpha(q_1, \dots, p_n)}{\vartheta}}, \quad (99)$$

przyczem wprowadziliśmy stałą

$$A = \frac{\omega'(\varepsilon - \alpha_m)}{\Omega(\varepsilon)} e^{\frac{\alpha_m}{\vartheta}}. \quad (100)$$

Ważność wzoru (98) musimy oczywiście ograniczyć również do przedziału małych $\alpha - \alpha_m$. Reszta przedziału fizycznie nie jest ważna, gdyż dla α różniących się znacznie od α_m , funkcja (95) jest, według założenia stromego maximum dla (95'), nieznacznie różna od zera, t. z., liczba faz układu całkowitego, w których α znacznie różni się od α_m jest nadzwyczaj mała.

Zbiór (99) jest na razie dwuparametrowy, zależny od ε i ϑ , t. z. quasi-kanoniczny, gdyż postać funkcyjna gęstości (99) przypomina gęstość zbioru kanonicznego. Byłby kanoniczny, gdyby był jednoparametrowy i gdyby stałą A określał związek postaci (88).

§ 17. Ciąg dalszy. W dalszych rozważaniach ograniczamy się do przypadku gazów idealnych. Udowodnimy, że, w granicy (93), parametr ε wypada, że zbiór jest jednoparametrowy. Okaze się przytem, iż A spełnia związek (88). Zbiór rozważany jest więc w granicy kanoniczny.

Stałą A obliczamy według wzoru (100). Z uwagi na (98) i (48) wynika przedewszystkiem, pomijając 2 względem n ,

$$\vartheta = \frac{2}{n} \alpha_m, \quad (101)$$

Oznaczając przez C i C' dwie stałe, mamy, według (48)



$$\left. \begin{aligned} \omega'(\varepsilon) &= C' \cdot \frac{n'}{2} \varepsilon^{\frac{n'}{2}-1}, \\ \omega(\varepsilon) &= C \cdot \frac{n}{2} \varepsilon^{\frac{n}{2}-1}. \end{aligned} \right\} \quad (102)$$

Zatem według § 10, 2^o)

$$\Omega(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \omega(\alpha) \omega'(\varepsilon - \alpha) d\alpha = C C' \frac{n' \cdot n}{4} \int_0^\varepsilon \alpha^{\frac{n}{2}-1} (\varepsilon - \alpha)^{\frac{n'}{2}-1} d\alpha. \quad (103)$$

Stosując wzór Stirlinga, napisać możemy

$$\Gamma = \int_0^\varepsilon \alpha^{\frac{n}{2}-1} (\varepsilon - \alpha)^{\frac{n'}{2}-1} d\alpha = \frac{\Gamma(n\pi)}{\Gamma(1+\mu)} \mu^{\frac{n}{2}} \left(\frac{\varepsilon}{1+\mu} \right)^{\frac{n'+n}{2}}, \quad (104)$$

gdzie

$$\frac{n}{n'} = \mu. \quad (105)$$

Ponieważ zaś z (96), (102) i (105) wynika, że

$$\frac{\varepsilon}{1+\mu} = \frac{\alpha_m}{\mu}, \quad (106)$$

przeto przepisujemy (104) w postaci

$$\Gamma = \frac{\Gamma(n\pi)}{\Gamma(1+\mu)} \cdot \frac{\alpha_m^{\frac{n+\mu}{2}}}{\mu^{\frac{n'}{2}}}. \quad (107)$$

A więc z uwagi na (101), (102), (103) i (107) otrzymujemy według (100):

$$A = \frac{1}{C} \frac{2}{n} \frac{1}{\Gamma(n\pi)} \sqrt[1+\mu]{\left(\frac{e}{\alpha_m}\right)^2} \cdot \left(\frac{\varepsilon - \alpha_m}{\alpha_m} \mu\right)^{\frac{n'}{2}},$$

lub też z uwagi na (106)

$$A = \frac{1}{C} \cdot \frac{2}{n} \cdot \frac{1}{\Gamma(n\pi)} \sqrt[1+\mu]{\left(\frac{e}{\alpha_m}\right)^2}.$$

Przechodząc do granicy (93), mamy według (105)

$$A \cdot C = \frac{2}{n} \frac{1}{\Gamma(n\pi)} \left(\frac{e}{\alpha_m}\right)^{\frac{n}{2}}. \quad (108)$$

Obliczmy z drugiej strony całkę

$$J = \int \dots \int A e^{-\frac{\alpha(q_1, \dots, p_n)}{\vartheta}} dq_1 \dots dp_n \quad (109)$$

rozciągniętą do całej przestrzeni faz:

$$J = \int_0^\infty A e^{-\frac{\alpha}{\vartheta}} \frac{dV(\alpha)}{d\alpha} d\alpha.$$

Z (42) i (102) wynika

$$J = \frac{n}{2} A \cdot C \int_0^\infty e^{-\frac{\alpha}{\vartheta}} \alpha^{\frac{n}{2}-1} d\alpha. \quad (110)$$

Jednak liczba n jest ogromna. Stosując przeto wzór Stirlinga, otrzymujemy

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\alpha}{\vartheta}} \alpha^{\frac{n}{2}-1} d\alpha = \sqrt{n\pi} \left(\frac{n}{2e}\right)^{\frac{n}{2}} \vartheta^{\frac{n}{2}}. \quad (111)$$

Ze wzorów (101) i (108) – (111) wypływa

$$\int \dots \int A e^{-\frac{\alpha}{\vartheta}} dq_1 \dots dp_n = 1 \quad (112).$$

Widzimy więc, że, gdy przechodzimy do granicy (93), z lewej strony równości (100) wypadają funkcje, odnoszące się do układu U' : stałą A wyznacza bowiem związek (112), w którym zachodzą wyłącznie funkcje właściwe układowi U . Wzór (99) łącznie z związkiem (112) określa zbiór kanoniczny.

§ 18. Entropia. Położmy

$$\eta = -\frac{\psi - \varepsilon}{\vartheta}; \quad (113)$$

oznaczając kreską poziomą wartości przeciętne w zbiorze kanonicznym, wprowadzamy z (113) natychmiast

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\eta} \vartheta + \psi. \quad (114)$$

Różniczkując wzór ten, znajdujemy

$$d\bar{\varepsilon} = \vartheta d\bar{\eta} + \bar{\eta} d\vartheta + d\psi. \quad (115)$$

Z drugiej strony, różniczkując związek (88), ważny dla każdego T i ψ , mamy

$$\int \dots \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\vartheta}} \left(\frac{d\psi}{\vartheta} - \frac{\psi - \varepsilon}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} da_1 \dots \right) dq_1 \dots dp_n = 0.$$

Wypływa stąd według (88)

$$\frac{d\psi}{\vartheta} - \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} (\psi - \varepsilon) - \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} da_1 - \dots = 0,$$

lub też, z uwagi na (114),

$$\frac{d\psi}{\vartheta} + \frac{d\vartheta}{\vartheta} \bar{\eta} - \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} da_1 - \dots = 0. \quad (116)$$

Stosując (116), przepisujemy (115) w postaci

$$d\bar{\varepsilon} = \vartheta d\bar{\eta} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} da_1 + \dots + \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_n} da_n.$$

Związek ten przypomina pierwszą zasadę termodynamiczną dla przemian odwracalnych. Zatem entropia S jest

$$S = \bar{\eta} + \text{const.},$$

lub też według (113), gdy pominiemy stałą,

$$S = -\frac{\psi}{\vartheta} + \frac{1}{\vartheta} \frac{\int e^{-\frac{\varepsilon}{\vartheta}} \varepsilon dq_1 \dots dp_n}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{\vartheta}} dq_1 \dots dp_n} = -\frac{\psi - \bar{\varepsilon}}{\vartheta}. \quad (117)$$

Następcą się teraz pytanie, czy nowowprowadzona entropia jest identyczna z entropią (84). Okażemy, że w przypadku gazów idealnych tożsamość ta zachodzi.

Z użyciem wzoru (48) łatwo wynika, że funkcja

$$e^{-\frac{\varepsilon}{\vartheta}} \omega(\varepsilon)$$

ma w przedziale $0 \dots \infty$ jedno strone maximum w punkcie

$$\varepsilon_m = \frac{n}{2} \vartheta.$$

Podobnie funkcja $\omega(\varepsilon)$ ma w przedziale $0 \dots \varepsilon_m$ strone maximum w punkcie ε_m .

Według § 10, 3^o) możemy więc z błędem malejącym, gdy n przy stałej T zdąża do ∞ , napisać

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \omega(\varepsilon) \cdot \varepsilon d\varepsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \omega(\varepsilon) d\varepsilon} = \varepsilon_m. \quad (118)$$

Podobnie mamy

$$\frac{\int_0^{\varepsilon_m} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \omega(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_m} \omega(\varepsilon) d\varepsilon} = e^{-\frac{\varepsilon_m}{\theta}}. \quad (119)$$

Z drugiej strony wynika z (88), (41) i (42):

$$1 = e^{\frac{\psi}{\theta}} \int e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} dq_1 \dots dp_n = e^{\frac{\psi}{\theta}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \omega(\varepsilon) d\varepsilon = e^{\frac{\psi}{\theta}} \left\{ \int_0^{\varepsilon_m} + \int_{\varepsilon_m}^{\infty} \right\}.$$

Dla wielkich n , t. j. dla wielkich ε_m , możemy napisać

$$1 = e^{\frac{\psi}{\theta}} \int_0^{\varepsilon_m} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \omega(\varepsilon) d\varepsilon$$

lub też, według (119), (118) i (42),

$$1 = e^{\frac{\psi}{\theta}} \cdot V(\varepsilon_m) \cdot e^{-\frac{\varepsilon_m}{\theta}},$$

t. j.

$$\frac{\psi}{\theta} - \frac{\varepsilon_m}{\theta} + \log V(\varepsilon_m) = 0.$$

Z uwagi na (89) i (117) mamy więc

$$S = + \log V(\varepsilon^*).$$

Z rozważań tych wynika, że pewien jakościowy przebieg funkcji ω jest wystarczający dla okazania tożsamości obu pojęć entropii.

ROZDZIAŁ V.

Układy molekularne.

§ 19. Funkcja rozdziału. Przypuśćmy, że dany układ składa się z wielkiej liczby n układów składowych identycznego mechanizmu, o ν stopniach swobody (zbiór przestrzenny). Opatrując każdy układ składowy wskaźnikiem, oznaczamy krótko fazy poszczególnych układów przez

$$q^1, p^1; q^2, p^2; \dots; q^n, p^n. \quad (120)$$

Ciąg ten oznacza zatem fazę układu całkowitego. Zakładamy, że energia E układu całkowitego jest sumą energii układów składowych

$$E = \varepsilon_1(q^1, p^1) + \dots + \varepsilon_n(q^n, p^n). \quad (121)$$

Ponieważ założyliśmy, że układy składowe są mechanizmu identycznego, przeto energie

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i(q^i, p^i)$$

mają tę samą postać funkcyjną.

Wyobrażając sobie 2ν -wymiarową przestrzeń faz q, p dla uzmysłowienia fazy każdego układu składowego osobno (przestrzeń cząstkowa) tudzież przestrzeń $2\nu n$ -wymiarową dla uzmysłowienia fazy układu całkowitego (przestrzeń całkowita), w pierwszej umieszczamy n punktów obrazowych, w drugiej jeden punkt obrazowy, przedstawiający fazę (120) układu całkowitego.

Rozdzielmy przestrzeń cząstkową na pewną liczbę elementów objętościowych o objętościach

$$\Delta V_1, \Delta V_2, \dots$$

Jeżeli poszczególne ΔV zawierają względnie

$$n_1, n_2, \dots, \quad (122)$$

punktów obrazowych, innymi słowy, jeżeli jest n_i układów składowych, których fazy zawarte są wewnątrz ΔV_i , wówczas powiemy, że rozdział faz cząstkowych jest $n_1, n_2, \dots$

Oczywiście mamy przytem

$$n_1 + n_2 + \dots = n. \quad (123)$$

Położmy

$$n_i = \varphi_i \Delta v_i. \quad (124)$$

W granicy gęstość faz dana będzie przez funkcję

$$\lim \varphi = f(q, p), \quad (124')$$

a przez

$$\int_{(g)} f(q, p) dq dp$$

dana będzie liczba układów składowych o fazach, zawartych wewnątrz rozciągłości (g) .

Ponieważ zależność między fazą układu całkowitego a funkcją rozdziału jest jednoznaczna, przeto do każdego punktu obrazowego w całkowitej przestrzeni faz należy oznaczona funkcja rozdziału f . Z biegiem czasu zmienia się jednak faza układu całkowitego, zmienia się przeto w ogólności funkcja f . Napiszemy więc

$$f = f(q, p, t).$$

Zapytajmy teraz o wartość przeciętną w czasie pewnej funkcji $F(t)$, której postać jest

$$F(t) = \iint f(q, p, t) \varphi(q, p) dq dp,$$

gdzie $\varphi(q, p)$ oznacza funkcję dowolną fazy cząstkowej.

Biorąc obustronnie przeciętną w czasie, otrzymamy

$$\bar{F}(t) = \iint \bar{f}(q, p, t) \cdot \varphi(q, p) dq dp.$$

Obliczenie tej przeciętnej sprowadza się więc do obliczenia przeciętnej

$$\bar{f}(q, p) = \frac{\int f(q, p, t) dt}{\int dt}$$

w zbiorze czasowym, zatem mikrokanonicznym, wzgl. kanonicznym. Obie drogi prowadzą do tego samego rezultatu.

Ponieważ stosowanie drugiej jest łatwiejsze i bardziej przejrzyste, przeto zajmiemy się przede wszystkim metodą zbiorów kanonicznych.

§ 20. Metoda zbiorów kanonicznych. Wspomnieliśmy już, że danej fazy układu całkowitego odpowiada oznaczona funkcja rozdziału. Odwroć tej zależności jest wieloznaczne: danej funkcji rozdziału odpowiada pewna liczba Φ faz układu całkowitego, którą teraz obliczymy.

Niechaj rozdział układów składowych będzie dany przez ciąg (122). Energia E układu całkowitego wynosi wówczas według (121), jeżeli przez ε^i oznaczamy średnią energię układów składowych, których fazy leżą wewnątrz ΔV_i

$$E = \sum n_i \varepsilon^i. \quad (125)$$

Wyobraźmy sobie, że układy składowe opatrzone są liczbami porządkowymi. Liczba faz w zbiorze kanonicznym, zawarta wewnątrz rozciągłości faz (g) , wynosi

$$\int \dots \int_{(g)} e^{\frac{\psi - E}{\theta}} dq_1 dp_1 \dots dq^n dp^n. \quad (125')$$

Rozważajmy teraz rozkład, w którym pierwszych n_1 układów składowych leży wewnątrz ΔV_1 , następnych n_2 układów wewnątrz ΔV_2 , i t. d. Liczba faz układu całkowitego, w których rozkład taki zachodzi, wynosi według (125)

$$e^{\frac{\psi - E}{\theta}} (\Delta V_1)^{n_1} (\Delta V_2)^{n_2} \dots$$

Jednak na rozdział (122) przypada

$$\frac{n!}{n_1! n_2! \dots} \quad (125'')$$

możliwych rozkładów rozważanego typu. Mamy zatem

$$\Phi = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots} e^{\frac{\psi - E}{\theta}} (\Delta V_1)^{n_1} (\Delta V_2)^{n_2} \dots \quad (125''')$$

Biorąc obustronnie logarytm i stosując asymptotyczny wzór Stirlinga, tudzież uwzględniając (123), otrzymujemy:

$$\log \Phi = n \log n - \sum n_i \log n_i + \sum n_i \log \Delta V_i + \frac{\psi}{\theta} - \frac{E}{\theta}.$$

Z uwagi na (124) możemy wzór ten przepisać w postaci

$$\log \Phi = - \sum \varphi_i \log \varphi_i \Delta v_i - \frac{E}{\theta} + \frac{\psi}{\theta} + n \log n, \quad (126)$$

przyczem według (125)

$$E = \sum \varepsilon^i \varphi_i \Delta v_i. \quad (127)$$

Jakiż rozdział (122) odpowiada największemu Φ ? Pierwsza waryacja wyrażenia (126) przy stałych T, ψ, n , wynosi

$$\delta \log \Phi = - \sum \left(1 + \log \varphi_i + \frac{\varepsilon^i}{\theta} \right) \delta \varphi_i \Delta v_i. \quad (128)$$

Uwzględniając warunek boczny $\delta n = 0$, tudzież wprowadzając czynnik Lagrange'a λ , znajdujemy rozdział $\bar{\varphi}_1, \bar{\varphi}_2, \dots$, odpowiadający największemu Φ , które oznaczmy przez Φ_m , ze związku

$$1 + \lambda + \log \bar{\varphi}_i + \frac{\varepsilon^i}{\theta} = 0. \quad (129)$$

§ 21. Ciąg dalszy. Z (126) wynika, że

$$\frac{\Phi}{\Phi_m} = e^{-\sum (\varphi_i \log \varphi_i - \bar{\varphi}_i \log \bar{\varphi}_i) \Delta v_i - \frac{\sum (\varphi_i - \bar{\varphi}_i) e^i \Delta v_i}{\bar{n}_i}}. \quad (130)$$

Z uwagi na (129) mamy jednak

$$\sum_i \left(\bar{\varphi}_i \log \bar{\varphi}_i + \frac{\bar{\varphi}_i}{\bar{\varphi}_i} \cdot e^i \right) \Delta v_i = - \sum \varphi_i \Delta v_i = -n(1+\lambda) \quad (131)$$

i podobnie

$$\sum_i \left(\varphi_i \log \bar{\varphi}_i + \frac{\varphi_i}{\bar{\varphi}_i} e^i \right) \Delta v_i = -n(1+\lambda). \quad (132)$$

Z uwzględnieniem (131) piszemy przeto (130) w postaci

$$\frac{\Phi}{\Phi_m} = e^{-\sum \left(\varphi_i \log \varphi_i + \frac{\varphi_i}{\bar{\varphi}_i} e^i \right) \Delta v_i - n(1+\lambda)}, \quad (133)$$

Kładziemy teraz

$$\varphi_i = \bar{\varphi}_i + \delta_i. \quad (134)$$

Ze względu na związek

$$\log \varphi_i = \log \bar{\varphi}_i + \log \left(1 + \frac{\delta_i}{\bar{\varphi}_i} \right), \quad (135)$$

tudzież na wzór (132), otrzymujemy, wprowadzając (134) do wzoru (133),

$$\frac{\Phi}{\Phi_m} = e^{-\sum \varphi_i \log \left(1 + \frac{\delta_i}{\bar{\varphi}_i} \right) \Delta v_i},$$

lub, kładąc

$$\bar{\varphi}_i \cdot \Delta v_i = \bar{n}_i,$$

$$\delta_i \cdot \Delta v_i = n_i - \bar{n}_i:$$

$$\frac{\Phi}{\Phi_m} = \Pi \frac{1}{\left(1 + \frac{n_i - \bar{n}_i}{\bar{n}_i} \right)^{n_i}}.$$

Każde $\bar{n}_i$ jest jednak ogromne, przeto możemy napisać

$$\left(1 + \frac{n_i - \bar{n}_i}{\bar{n}_i} \right)^{n_i} = e^{n_i - \bar{n}_i},$$

$$\left(1 + \frac{n_i - \bar{n}_i}{\bar{n}_i} \right)^{n_i} = e^{\frac{n_i - \bar{n}_i}{\bar{n}_i} n_i} = e^{n_i - \bar{n}_i + \frac{(n_i - \bar{n}_i)^2}{\bar{n}_i}}.$$

Stosując wreszcie (135), otrzymujemy:

$$\frac{\Phi}{\Phi_m} = \frac{1}{e^{\sum \frac{(n_i - \bar{n}_i)^2}{\bar{n}_i}}}.$$

Widzimy zatem, że, dla większych odchyżeń od rozkładu najczęstszego, Φ jest niezmiernie małe w stosunku do Φ_m , że zatem ogromnie przeważa rozdział najczęstszy. Utożsamiając więc przeciętną wartość funkcji rozdziału z wartością najczęstszą, popełniamy błąd nieznaczny.

Przechodząc do granicy, znajdujemy, według (129) i (124'),

$$\bar{f}(q, p) = \text{const. } e^{-\frac{\varepsilon(q, p)}{\bar{\theta}}}.$$

Eliminując stałą z warunku (123), otrzymujemy ostatecznie:

$$\bar{f} = n \frac{e^{-\frac{\varepsilon(q, p)}{\bar{\theta}}}}{\iint e^{-\frac{\varepsilon(q, p)}{\bar{\theta}}} d q d p}. \quad (136)$$

§ 22. Uogólnienie. Rozważania paragrafu poprzedzającego, stosujące się do układów, dla których energia całkowita jest sumą energii układów składowych, można uogólnić do układów, w których zachodzą działania wzajemne między układami składowymi¹⁾.

Zakładamy, że energię całkowitą E można przywieść do postaci

$$E = \sum_i \sum_j \varepsilon^{ij} n_i n_j, \quad (137)$$

przyczem

$$\varepsilon^{ij} = \varepsilon^{ji} \quad (137')$$

oznacza wzajemną energię dwóch układów, zawartych w wnętrzu objętości Δv_i i Δv_j . W granicy, $\lim \Delta v = 0$, ciąg wartości ε^{ij} przejdzie na funkcję

$$\varepsilon = \varepsilon(q, p; q', p')$$

a (137) przyjmie postać

$$E = \int \dots \int \varepsilon(q p q' p') f(q p) f(q' p') d q d p d q' d p'.$$

W przypadku rozważanym dla liczby Φ według (137) i (126) mamy

¹⁾ Por. także: J. Kroo. Zur statistischen Elektronentheorie der Dielektrizität und des Magnetismus. Göttinger Inaugural-Dissertation. Leipzig, 1913.

$$\log \Phi = - \sum \varphi_i \log \varphi_i \Delta v_i - \frac{1}{\vartheta} \sum \sum \varepsilon^{ij} \varphi_i \varphi_j \Delta v_i \Delta v_j + n \log n + \frac{\phi}{\vartheta}. \quad (138)$$

Jednak z (137) wynika:

$$\delta E = \sum \sum \varepsilon^{ij} \delta n_i \cdot n_j + \sum \sum \varepsilon^{ij} n_i \cdot \delta n_j,$$

lub też, gdy zastosujemy (137'),

$$\delta E = 2 \sum_i \sum_j \varepsilon^{ij} n_j \delta n_i = \sum_i E_i \cdot \delta n_i; \quad (139)$$

jeżeli

$$E_i = 2 \sum_j \varepsilon^{ij} n_j = 2 \sum_j \varepsilon^{ij} \varphi_j \Delta v_j. \quad (140)$$

Zatem, pytając o Φ_n , kładziemy według (138) — (140)

$$\delta \log \Phi = - \sum_i \left(\log \varphi_i + 1 + \frac{E_i}{\vartheta} \right) \delta \varphi_i \Delta v_i$$

równe zero. Wpływa stąd

$$1 + \log \varphi_i + \frac{E_i}{\vartheta} = 0.$$

W granicy mamy przeto

$$f(q, p) = \frac{e^{-\frac{E(q,p)}{\vartheta}}}{\iint e^{-\frac{E(q,p)}{\vartheta}} dq dp}, \quad (141)$$

przyczem według (140)

$$E(q, p) = \iint \varepsilon(q p q' p') f(q', p') dq' dp'.$$

Wzór (141) jest związkiem funkcyjnym, z którego należy obliczyć funkcję f .

§ 23. **Metoda zbiorów mikrokanonicznych.** Zbiór mikrokanoniczny jest powierzchniowy w przeciwstawieniu do zbioru kanonicznego, przestrzennego. Już z uwagi, że powierzchnia stanowi strukturę matematyczną bardziej skomplikowaną, niż przestrzeń, wynika, iż stosowanie metody zbiorów mikrokanonicznych połączone być musi z większym nakładem rachunkowym.

W paragrafie poprzedzającym widzieliśmy, że w zbiorze kanonicznym każdy dowolny rozkład reprezentowany był liczbę razy wskazaną przez wzór (125'). Na dany rozdział, odpowiadający rozważanemu rozkładowi, przypadają liczba rozkładów, wskazana przez (125). W zbiorze mikrokanonicznym nie zachodzą wszystkie rozkłady, odpowiadające danemu rozdziałowi, lecz tylko te, których punkt obrazowy, w całkowitej przestrzeni faz, leży na powierzchni energetycznej danej układu całkowitego. Ponieważ punkty te leżą w różnych miejscach powierzchni energetycznej, a gęstość zbioru mikrokanonicznego jest niejednostajna, przeto liczba Φ (por. § 20) nie będzie miała prostej po-

staci iloczynu (125'''), którego jednym czynnikiem jest liczba przemian. Bliższa analiza P. Herta¹⁾, której tu nie podamy, okazuje, że w rezultacie wynika funkcja rozdziałowa (136).

ROZDZIAŁ VI.

Zbiory niestacjonarne.

§ 24. **Dążność do równowagi statystycznej.** Fundamentalny problemat teorii zbiorów wirtualnych, niestacjonarnych, problemat dążności do równowagi statystycznej, jest wyświetlony w specjalnym przypadku układów mechanicznych, których całki są wyłącznie peryodyczne w czasie²⁾. Nierozstrzygnięte jednak jest zachowanie się układów ogólnych.

Ograniczamy się zatem do układów, dla których krzywe faz w przestrzeni faz są zamknięte. Ponieważ krzywe faz wyznaczone są przez stałe $2 \cdot n - 1$ pierwszych całek układu (9), a okres T jest w ogólności różny dla różnych krzywych, przeto jest on funkcją postaci następującej

$$T = T(\varepsilon, \psi_1, \dots, \psi_{2n-2}).$$

Przypuścmy teraz, że dany jest zbiór wirtualny, którego gęstość

$$\rho = \rho(q_1, \dots, p_n, t) \quad (142)$$

dla czasu $t=0$ wynosi

$$\rho_0(q_1 \dots p_n) = \rho(q_1, \dots, p_n, 0). \quad (143)$$

Obliczając, z użyciem układu (28), całkę liniową

$$\int \rho_0(q_1, \dots, p_n) d\psi_{2n-1},$$

rozciągniętą wzdłuż dowolnej krzywej faz, określonej przez dowolne stałe dla pierwszych całek $\varepsilon, \psi_1, \dots, \psi_{2n-2}$ i kładąc

¹⁾ Gött. Nachr. 1913.

²⁾ J. Kroo, Über den Fundamentalsatz der statistischen Mechanik. Annalen d. Physik 84. 1911.

F. Hasenöhr, Über ein Theorem der statistischen Mechanik. Ber. d. Akad. d. Wiss. n. Wien. 1911.

P. u. T. Ehrenfest, Encyklop. d. Math. Wiss. 4. Por. także P. Ehrenfest, Wiener Ber. d. Akad. d. Wiss., 1906.

$$\frac{\int \rho_0 d\psi_{2n-1}}{\int d\psi_{2n-1}} = \rho_s, \quad (144)$$

określamy funkcję

$$\rho_s = f(\varepsilon, \psi_1, \dots, \psi_{2n-2}),$$

lub, dokładnie pisząc,

$$\rho_s = f(\varepsilon(q_1, \dots, p_n), \dots) = \rho_s(q_1, \dots, p_n). \quad (145)$$

Gęstość (145) określona jest jednoznacznie przez wartość początkową (143). Według (35') odpowiada jej równowaga statystyczna. Owóż dążność do równowagi statystycznej wyraża następujące twierdzenie, którego dowodem nie zajmujemy się w tym miejscu.

Niechaj (g) oznacza dowolną rozciągłość faz. Wówczas

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int \dots \int_{(g)} \rho(q_1, \dots, p_n, t) dq_1 \dots dp_n = \int \dots \int_{(g)} \rho_s(q_1, \dots, p_n) dq_1 \dots dp_n \quad (146)$$

jeżeli okres T nie jest tożsamościowo stały.

Związek (146) zawodzi dla układów, których okres T jest tożsamościowo stały. W tym przypadku rozkład gęstości (143) wraca co czas T : układy takie nie okazują dążności do równowagi statystycznej. Przypadki te wyłączamy z dalszych rozważań.

§ 25. Funkcje przeciętne. Uważajmy funkcję czasu określoną jak następuje

$$\Psi(t) = \int \dots \int F(\rho) dq_1 \dots dp_n, \quad (147)$$

przyczem F jest funkcją dowolną gęstości (142) a całka rozciąga się wzdłuż całej przestrzeni faz, lub wzdłuż niezmienniej rozciągłości faz. Ponieważ ρ spełnia równanie różniczkowe (24), przeto również $F(\rho)$ jest całką tegoż równania; zatem według § 3 całka (147) jest niezmienna, t. z. dla każdego t mamy

$$\Psi(t) = \text{const.}$$

Określamy teraz funkcję

$$P = P(q_1 \dots p_n, t) \quad (148)$$

w sposób następujący. Umieszczamy w przestrzeni faz $q \cdot p$ sieć elementów objętościowych Δv i kładziemy wewnątrz każdego Δv

$$P(q, p) = \frac{\int \rho(q_1 \dots p_n, t) dv}{\Delta v}, \quad (148')$$

przyczem ρ oznacza dowolną gęstość zbioru wirtualnego. (148) jest więc funkcją nieciągłą miejsca lecz ciągłą czasu.

Funkcje postaci

$$\int \dots \int F(P) dq_1 \dots dp_n$$

są, w przeciwstawieniu do (147), zależne od czasu.

W dalszym ciągu wykładu zajmijmy się funkcją

$$\int \dots \int P \log P dq_1 \dots dp_n,$$

która w granicy dla $\lim \Delta v = 0$, w przypadku zbioru kanonicznego, przedstawia według (117) i (87) entropię.

§ 26. Twierdzenia pomocnicze. 1^o) Niechaj

$$\rho = \rho(q_1, \dots, p_n, t)$$

oznacza dowolną gęstość zbioru wirtualnego,

$$P = P(q_1, \dots, p_n, t)$$

gęstość określoną, jak w paragrafie poprzedzającym, wzorem (148').

Dla każdego czasu t mamy wówczas

$$\int \dots \int \rho \log \rho dq_1 \dots dp_n \geq \int \dots \int P \log P dq_1 \dots dp_n, \quad (149)$$

przyczem obie całki rozciągnięte są wzdłuż całej przestrzeni faz. Położmy

$$P = e^H,$$

$$\rho = e^{\epsilon}, \quad (150)$$

$$\eta - H = \varphi,$$

z definicji P wynika przedewszystkiem dla każdego Δv związek

$$\int_{\Delta v} e^{H+\varphi} dq_1 \dots dp_n = e^H \int_{\Delta v} dq_1 \dots dp_n. \quad (151)$$

Ponieważ H jest stała wewnątrz Δv , przeto mnożąc przez H , otrzymujemy

$$\int_{\Delta v} e^{\varphi+H} H dq_1 \dots dp_n = \int_{\Delta v} e^H H dq_1 \dots dp_n. \quad (152)$$

Sumując (151) i (152) dla wszystkich Δv , otrzymujemy

$$\int \dots \int e^{\varphi+H} H dp_1 \dots dp_n = \int \dots \int e^H H dq_1 \dots dp_n \quad (153)$$

$$\int \dots \int (1 - e^{\varphi}) e^H dq_1 \dots dp_n = 0. \quad (154)$$

Nierówność (149), którą według (150) przepisać możemy w postaci

$$\int \dots \int (H + \varphi) e^{H+\varphi} dq_1 \dots dp_n \leq \int \dots \int H e^H dq_1 \dots dp_n$$

z uwagi na (152) przyjmuje postać

$$\int \dots \int \varphi e^{H+\varphi} dq_1 \dots dp_n \geq 0,$$

lub też, po uwzględnieniu (154),

$$\int \dots \int (\varphi e^\varphi - e^\varphi + 1) e^H dq_1 \dots dp_n \geq 0. \quad (155)$$

Wynika stąd natychmiast prawdziwość nierówności (149), gdyż wyrażenie w nawiasie pod całką (155), równe zero dla $\varphi = 0$, jest dla każdego φ dodatnie.

2^o). Niechaj

$$\rho = \rho(q_1 \dots p_n)$$

oznacza dowolną gęstość a

$$\rho_s = \rho_s(q_1 \dots p_n)$$

gęstość określoną według (144).

Dla każdego czasu t mamy wówczas

$$\int \dots \int \rho \log \rho dq_1 \dots dp_n \geq \int \dots \int \rho_s \log \rho_s dq_1 \dots dp_n. \quad (156)$$

Kładziemy

$$\log \rho_s = R(\varepsilon, \psi_1, \dots, \psi_{2n-2})$$

$$\log \rho = r$$

$$r - R = \chi.$$

Według (144) dla każdej krzywej faz S mamy

$$\int_{(S)} e^{R+\chi} d\psi_{2n-1} = e^R \int_{(S)} d\psi_{2n-1};$$

mnożąc obie strony równości tej przez

$$R(\varepsilon, \psi_1, \dots, \psi_{2n-2}) \cdot \Delta(\varepsilon, \dots, \psi_{2n-2}) d\varepsilon \dots d\psi_{2n-2},$$

gdzie Δ oznacza wyznacznik (29) i całkując względem całej przestrzeni, otrzymujemy z uwagi na (28')

$$\int \dots \int e^{R+\chi} R dq_1 \dots dp_n = \int \dots \int e^R \cdot R dq_1 \dots dp_n.$$

Zatem, analogicznie do (155) wynika

$$\int \dots \int (e^r \cdot r - e^r + 1) e^R dq_1 \dots dp_n > 0. \quad (157)$$

Widoczną stąd jest rzecz, że nierówność (156) jest prawdziwa, gdyż funkcja w nawiasie pod całką (157) jest dla każdego r dodatnia.

§ 27. Analogia do przemian termodynamicznych nieodwracalnych. Niechaj

$$\rho_0 = \rho_0(q_1, \dots, p_n) = [\rho(q_1, \dots, p_n, t)]_{t=0}$$

oznacza dowolną gęstość zbioru wirtualnego w chwili $t=0$, natomiast

$$\rho_s = \rho_s(q_1, \dots, p_n)$$

i

$$P_0 = P_0(q_1, \dots, p_n)$$

funkcje obliczone z gęstości ρ_0 według (144), względnie § 25 gęstość, a P obliczoną według (148) z gęstości ρ_s .

Stosując twierdzenie 1 w § 26 do gęstości ρ_s otrzymujemy:

$$\int \dots \int \rho_s \log \rho_s dq_1 \dots dp_n \geq \int \dots \int P_s \log P_s dq_1 \dots dp_n.$$

Twierdzenie 2 daje dla chwili $t=0$

$$\int \dots \int \rho_0 \log \rho_0 dq_1 \dots dp_n \geq \int \dots \int \rho_s \log \rho_s dq_1 \dots dp_n.$$

Zatem

$$\begin{aligned} \int \dots \int \rho_0 \log \rho_0 dq_1 \dots dp_n &\geq \int \dots \int \rho_s \log \rho_s dq_1 \dots dp_n \\ &\geq \int \dots \int P_s \log P_s dq_1 \dots dp_n. \end{aligned} \quad (158)$$

Ponieważ według definicji

$$\lim_{\Delta v \rightarrow 0} P = \rho$$

przeło obierając dostatecznie małe objętości Δv , możemy całkę

$$\int \dots \int P_0 \log P_0 dq_1 \dots dp_n \quad (159)$$

dowolnie zbliżać do całki

$$\int \dots \int \rho_0 \log \rho_0 dq_1 \dots dp_n.$$

Przypuśćmy, że sieć elementów ΔV jest tak drobna, iż całka (159), mniejsza od całki pierwszej w (158) według twierdzenia 1 w § 26, leży między całką pierwszą a drugą w wzorze (158). Otrzymamy wówczas według (158)

$$\int \dots \int P_0 \log P_0 dq_1 \dots dp_n \geq \int \dots \int P_s \log P_s dq_1 \dots dp_n.$$

Jednak z uwagi na (146)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P = P_s$$

a więc

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int \dots \int P \log P dq_1 \dots dp_n \leq \int \dots \int P_0 \log P_0 dq_1 \dots dp_n.$$

T R E Ś Ć .

	<i>Str.</i>
WSTĘP. Zadanie Mechaniki statystycznej. Przegląd treści	55
ROZDZIAŁ I. Zbiory Mechaniki statystycznej.	
§ 1. Założenia dynamiczne. Pojęcia zasadnicze	58
§ 2. Zbiory statystyczne i wirtualne	60
§ 3. Całki niezmiennicze	61
§ 4. Równowaga statystyczna	66
ROZDZIAŁ II. Zbiór czasowy.	
§ 5. Zbiór czasowy i hipoteza ergodyczna	68
§ 6. Założenie odmienne	69
§ 7. Funkcje $V(\varepsilon)$ i $\omega(\varepsilon)$ dla gazu idealnego	73
ROZDZIAŁ III. Metoda zbiorów mikrokanonicznych.	
§ 8. Temperatura	74
§ 9. Pojęcie kontaktu cieplnego	75
§ 10. Wzory pomocnicze	76
§ 11. Równowaga temperatur	80
§ 12. Entropia	82
§ 13. Przemiany nieodwracalne	83
ROZDZIAŁ IV. Metoda zbiorów kanonicznych.	
§ 14. Zbiór kanoniczny	84
§ 15. Temperatura	85
§ 16. Zbiór kanoniczny jako zbiór czasowy	86
§ 17. Ciąg dalszy	88
§ 18. Entropia	90
ROZDZIAŁ V. Układy molekularne.	
§ 19. Funkcja rozdziału	93
§ 20. Metoda zbiorów kanonicznych	94
§ 21. Ciąg dalszy	96
§ 22. Uogólnienie	97
§ 23. Metoda zbiorów mikrokanonicznych	98
ROZDZIAŁ VI. Zbiory niestacjonarne.	
§ 24. Dążność do równowagi statystycznej	99
§ 25. Funkcje przeciętne	100
§ 26. Twierdzenia pomocnicze	101
§ 27. Analogia do przemian termodynamicznych nieodwracalnych	103

STANISŁAW LORIA.

O refrakcji i dyspersji światła w gazach.

Sur la réfraction et la dispersion de la lumière dans les gaz.

WSTĘP.

Przedmiot, którym zająć się pragnę w niniejszym artykule, posiada tak bogatą literaturę teoretyczną i doświadczalną, że, chcąc zreferować go wyczerpująco zarówno pod względem historycznym jak i bibliograficznym, należałoby poświęcić mu dość pokaźną książkę. Sądję jednak, że pożytek z tak pojętej monografii nie równoważyłby ilości włożonej w nią pracy. Wiele nader pomysłowych i z wielkim talentem wykonanych rozpraw teoretycznych przeszło już dziś do historii; wykształcone w tym okresie metody rachunku służą i obecnie za narzędzia myślowe w warsztacie pracy teoretycznej; doszukiwanie się jednak ich pochodzenia ma raczej znaczenie dla historii i metodologii fizyki, niż dla jej przyszłości. Czytelnicy, interesujący się tą stroną zagadnienia, znajdą wyczerpujące wiadomości w książce H. Kaysera „Handbuch der Spektroskopie“ Bd. IV, p. 245 w artykule A. Pfügera p. t. „Dispersion“.

W monografii niniejszej radbym dokonać szczegółowej rewizji dziejszych wiadomości o refrakcji i dyspersji światła w gazach w tym celu, aby dotychczasowy dorobek wiedzy w tej szczupłej dziedzinie oświetlić z punktu widzenia naczelnego w Optyce współczesnej zagadnienia: budowy materii. Opiszemy więc metody i wyniki pomiarów współczynnika załamania w gazach, rozpatrzmy jego zależność od chemicznego składu, ciśnienia i temperatury gazu, prześledzimy jego dyspersję na całym obszarze znanego nam widma i zapytamy, co nam o budowie materii powiedzieć mogą losy przenikającej ją fali świetlnej?

Wiemy oddawna, że materya działa na światło wyróżniając w taki sposób, iż zmienia jego fazę i prędkość oraz zmniejsza amplitudę drgania w stop-