

którymi zawarte są składowe prędkości dla każdej kategorii. Lecz jedynie w Maxwellowskim ujęciu znajduje nasze zadanie owo nad podziw proste i piękne rozwiązanie, które się nazywa *prawem Maxwella*.

Trzymajmy się z początku powyższego obrazu; możemy wówczas uważać gaz dany za mieszaninę, która składa się z gazów odrębnych. Musimy w takim razie porównać spotkania cząsteczek (czy ich inne wzajemne działania, przez które zmieniają składowe prędkości), jak gdyby do reakcji chemicznych, które zachodzą pomiędzy zmieszaniem gazami. Przypuśćmy, że owe reakcje doprowadziły mieszaninę do stanu *równowagi*; warunek tej równowagi powinien wynikać z zasad termodynamiki, jak to Gibbs, jak wiadomo, okazał. Zobaczmy, że ów warunek będzie właśnie *prawem Maxwella*.

2. Oznaczmy przez Φ potencjał izotermiczno-izodynamiczny mieszaniny gazowej, czyli, jak go Duhem nazywa, potencjał termodynamiczny *zupełny*. (Por. *Rozprawy Wydz. Mat. Przyr. Akademii Umiejętności*, tom XXIV, str. 311 i d.). Weźmy za zmienne

$$T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_z,$$

gdzie T oznacza temperaturę ogólną, P — ciśnienie ogólne mieszaniny. Wielkości n_i nie są niezależne od siebie; zmiany ich muszą spełniać warunki, odpowiadające możliwym spotkaniom. Gdy jednak T ani P do tych warunków nie wchodzą, otrzymamy, jak zwykle, dla stanu równowagi

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial P} = V, \quad (1)$$

gdzie S oznacza entropię, V — objętość mieszaniny ogólnej; nareszcie

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \delta n_i = 0, \quad (2)$$

gdzie zmiany δn_i mają czynić zadosyć pewnym warunkom. Ażeby znaleźć te warunki, wystawmy sobie pewne spotkanie. Przypuśćmy, że spotyka się cząsteczka z (h)—kategorii z cząsteczką, należącą do (k)—kategorii, i że dzięki temu powstaje cząsteczka (r)—kategorii i inna (s)—kategorii. Lub ogólniej przypuśćmy, że pewna liczba h —cząsteczek, spotykając się z taką samą liczbą k —cząsteczek, przemienia się na r —cząsteczki oraz spotkane cząsteczki na s —cząsteczki zamienia. Wówczas

UWAGA TERMODYNAMICZNA O PRAWIE MAXWELLA.

PRZEZ

WŁ. NATANSONA.

1. Wystawmy sobie gaz, złożony z N osobnych cząsteczek; przypuśćmy, że z pomiędzy nich wszystkich n_1 cząsteczek ma składowe prędkości, zawarte pomiędzy pewnymi, dość ciasnymi granicami. Te cząsteczki zaliczamy do „kategorii pierwszej“. Podobnie wyróżniamy w gazie kategorię drugą cząsteczek, złożoną z n_2 cząsteczek, trzecią, złożoną z n_3 cząsteczek i t. d. Przypuśćmy, że podzieliłiśmy gaz tym sposobem na z kategorii. Mamy

$$n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_z = \sum_i n_i = N.$$

Maxwell, jak wiadomo, ażeby znaleźć prawo rozdziału prędkości, nieco inaczej stawia zadanie. Nie ulega wątpliwości, że sposób powyższy musi odpowiadać lepiej rzeczywistym stosunkom, jakie zachodzą w skończonej masie gazowej, aniżeli sposób Maxwella, który stosowałby się dokładnie jedynie do granicznego przypadku nieskończenie wielkiej liczby cząsteczek. Możemy też przejść do sposobu Maxwella, pozwalając liczbie z rosnąć nieskończenie i zbliżając nieskończenie ku sobie granice, pomiędzy

$$\delta n_h - \delta n_k = 0; \quad \delta n_h + \delta n_r = 0; \quad \delta n_k + \delta n_s = 0 \quad (3)$$

i niema już dalszych, niezależnych warunków. Przytem wszystkie pozostałe δn_i mogą być równe zeru. Nareszcie mamy powtórzyć toż samo we wszystkich przypuszczeniach, jakie są tylko możliwe co do wartości h, k, r i s . A zatem:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_h} \delta n_h + \frac{\partial \Phi}{\partial n_k} \delta n_k + \frac{\partial \Phi}{\partial n_r} \delta n_r + \frac{\partial \Phi}{\partial n_s} \delta n_s = 0. \quad (4)$$

Mamy wyłączyć $\delta n_h, \delta n_k, \delta n_r$ i δn_s z równań (3) i (4). Niechaj będą λ, μ, ν trzema nieoznaczonymi czynnikami; wówczas

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial n_h} + \lambda + \mu &= 0; & \frac{\partial \Phi}{\partial n_r} + \mu &= 0; \\ \frac{\partial \Phi}{\partial n_k} - \lambda + \nu &= 0; & \frac{\partial \Phi}{\partial n_s} + \nu &= 0, \end{aligned}$$

zatem

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_h} + \frac{\partial \Phi}{\partial n_k} = \frac{\partial \Phi}{\partial n_r} + \frac{\partial \Phi}{\partial n_s}. \quad (5)$$

Obliczmy teraz $\partial \Phi / \partial n_i$. Niechaj będzie m_j masą gazu (j), μ_j — masą cząsteczki tego gazu, tak, iż

$$m_j = \mu_j n_j;$$

wreszcie, niechaj oznacza φ_j potencjał izotermiczno-izodynamiczny gazu (j), obliczony dla jednostki masy. Mamy

$$\Phi = \sum_j \mu_j n_j \varphi_j, \quad (6)$$

a zatem

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} = \mu_i \varphi_i + \sum_j \mu_j n_j \frac{\partial \varphi_j}{\partial n_i}. \quad (7)$$

Jest dalej

$$\varphi_j = \zeta_j - \frac{RT}{\mu_j} \log \left(\frac{N}{n_j} \right), \quad (8)$$

gdzie ζ_j zależy tylko od T i od P , a nie zależy od n_i , R zaś jest stałą ogólną. Otrzymamy:

$$\text{gdy } j \text{ jest identyczna z } i: \quad \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_i} = - \frac{RT}{\mu_i N} \left(1 - \frac{N}{n_i} \right);$$

$$\text{gdy } j \text{ jest różna od } i: \quad \frac{\partial \varphi_j}{\partial n_i} = - \frac{RT}{\mu_j N}.$$

Stąd zatem wyniknie:

$$\sum_j \mu_j n_j \frac{\partial \varphi_j}{\partial n_i} = - \frac{RT}{N} \left\{ n_i \left(1 - \frac{N}{n_i} \right) + (N - n_i) \right\} = 0;$$

tak, iż otrzymamy z równania (7)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} = \mu_i \varphi_i, \quad (9)$$

i równanie (5) przybierze postać

$$\mu_h \varphi_h + \mu_k \varphi_k = \mu_r \varphi_r + \mu_s \varphi_s. \quad (10)$$

Uwzględniając (8), otrzymamy stąd

$$\begin{aligned} \mu_h \zeta_h + \mu_k \zeta_k + RT \log n_h + RT \log n_k \\ = \mu_r \zeta_r + \mu_s \zeta_s + RT \log n_r + RT \log n_s, \end{aligned} \quad (11)$$

lub jeszcze

$$n_h n_k = n_r n_s e^{(\mu_r \zeta_r + \mu_s \zeta_s - \mu_h \zeta_h - \mu_k \zeta_k) / RT}. \quad (12)$$

Ponieważ r —cząsteczka różni się od h —cząsteczki tylko składowemi prędkości, a podobnie s —cząsteczka od k —cząsteczki, przeto

$$\begin{aligned} \mu_h &= \mu_r; & \mu_k &= \mu_s; \\ \zeta_h &= \zeta_r; & \zeta_k &= \zeta_s \end{aligned}$$

i z (12) otrzymujemy równanie

$$n_h n_k = n_r n_s,$$

(dla wszelkich kombinacji możliwych co do h, k, r i s), równanie, które stanowi, że tak powiemy, postać pierwotną prawa Maxwella. Wiadomo, w jaki sposób można przejść od tej postaci do zwykłej; odsyłamy czytelnika

w tym względzie do prac Maxwella (*Philosophical Transactions*, 1866), Watsona (*A Treatise on the Kinetic Theory of Gases*; Oxford, 1876, 1893), Lorentza (*Wien. Sitz. Berichte*, 1887) a zwłaszcza Boltzmann'a (tamże, 1872—1887, w wielu miejscach).

Nie uważamy bynajmniej powyższego przedstawienia rzeczy za dowód prawa Maxwella; pragnęliśmy tylko wykazać stopień pokrewieństwa, które je łączy z prawem Gibbs'a, z prawem równowagi chemicznej w mieszaninach gazowych.

Kraków, w lutym 1894 r.

O „PRAWIE NAJWYŻSZEM“ HOENE-WROŃSKIEGO W MATEMATYCE. ¹⁾

PRZEZ

S. DICKSTEINA.

ARTYKUŁ DRUGI.

1. Zastosowanie „prawa najwyższego“ do określania natury funkcji opiera Wronski na następujących rozważaniach.

Określić naturę funkcji F , danej za pomocą równania zwykłego lub różniczkowego, lub za pomocą układu takich równań, jest to znaleźć takie wyrażenie F_ω , które zdolne jest przybierać kolejne, według pewnego prawa wytworzyć się dające postaci lub stopnie $F_1, F_2, F_3 \dots F_\omega \dots$, takie, że różnice $F - F_\omega$ ($\omega = 1, 2, \dots$) są blizkimi zera i to tem bardziej, im liczba ω jest większa. Dla $\omega = \infty$ powinno być ściśle $F = F_\omega$, t. j. $F - F_\omega = 0$. Oznaczenie funkcji F_ω oraz różnicy odpowiedniej $F - F_\omega$ stanowi przedmiot metody, nazwanej przez Wronskiego „metodą najwyższą“ (méthode suprême).

Pomysł Wronskiego należy uważać za uogólnienie metody kolejnych przybliżeń, znanych w rozmaitych gałęziach analizy, a mianowicie: metody wyciągania pierwiastków, obliczania pierwiastków równań, teorii przybliżeń ułamków ciągłych i t. d. Lecz gdy metody te mają na celu głównie

¹⁾ Patrz „Prace mat.-fiz.“, t. II, str. 145—168.