PRZYPISEK DO ROZPRAWY M. SMOLUCHOWSKIEGO P. T. »O FLUKTUACJACH TERMODYNAMICZNYCH I RUCHACH BROWNA«

(tom niniejszy, str. 268)

przez

WŁADYSŁAWA NATANSONA.

W przypisku, umieszczonym na str. 275 powyższej rozprawy (w oryginalnem wydaniu na str. 193-ej tomu XXV-go *Prac Matematyczno-Fizycznych*) Smoluchowski wspomina o uwadze, którą zakomunikowałem mu w jesieni r. 1913-go. Pragnę powtórzyć tu krótko treść wspomnianej notatki.

Weźmy na uwagę pewną liczbę s przedziałów przestrzennych; załóżmy, że ich objętości są jednakowe. W przedziałach mają zawierać się jakiekolwiekbądź, ściśle ze sobą identyczne cząsteczki. Wyobraźmy sobie, że opatrzyliśmy przedziały liczbami porządkowemi. Każdy sposób rozmieszczenia cząsteczek w przedziałach, w którym wszystkie lub chociażby niektóre przedziały zyskują odmienną, temu sposobowi właściwą liczbę cząsteczek, nazywamy odrębnym *rozkładem* cząsteczek w układzie przedziałów. Jeżeli np. N_1 cząsteczek znajduje się w przedziale pierwszym, N_2 w drugim i t. d., w ostatnim s-ym jeżeli mieści się N_s cząsteczek, powiadamy wówczas, że w układzie przedziałów panuje rozkład cząsteczek następujący:

$$(1) \qquad \begin{pmatrix} \mathrm{I} & \mathrm{II} & \ldots\ldots\ldots\ldots & s \\ N_1 & N_2 & \ldots\ldots\ldots\ldots & N_s \end{pmatrix}.$$

Ogólna liczba N cząsteczek jest oznaczona; mamy przeto

$$(2) \qquad \sum_{i=1}^{s} N_i = N$$

i ten związek jest warunkiem jedynym, któremu *a priori* poddane są liczby N_i, charakteryzujące rozkłady cząsteczek.

Jak o tem łatwo przekonać się można, prawdopodobieństwo Q rozkładu (1) wynosi

$$(3) \qquad Q = \frac{N!}{s^N \prod_{i=1}^{s} (N_i!)}$$

gdzie Π jest symbolem iloczynu. Uważamy liczby N_i za zmienne; liczby natomiast N oraz s uważamy za wielkości zadane, zatem niezmienne. Włączając *zawsze* wyrazy niezmienne do stałej nieoznaczonej, tworzymy

$$(4) \qquad \log \mathrm{nat}\, Q = \mathrm{Const.} - \sum_{i=1}^{s} \log \mathrm{nat}\, (N_i!)$$

Jeśli przypuścimy, że liczby N_i są znaczne w stosunku do jedności, możemy posłużyć się przybliżonym wzorem Stirlinga; mamy wówczas

$$(5) \qquad \log \mathrm{nat}\, Q = \mathrm{Const.} - \sum_{i=1}^{s} (N_i \log \mathrm{nat}\, N_i - N_i)$$

lub, odwołując się do równania (2):

$$(6) \qquad \log \mathrm{nat}\, Q = \mathrm{Const.} - \sum_{i=1}^{s} N_i \log \mathrm{nat}\, N_i.$$

Przypuszczamy, jak wyżej, że liczby N_i ograniczone są tylko przez warunek (2), w którym N jest zadana; poszukujemy związków, które muszą być spełnione, jeżeli Q ma przybrać wartość największą. Rozumiejąc przez A czynnik nieoznaczony, niezależny od liczb N_i, znajdujemy

$$(7) \qquad \log \mathrm{nat}\, N_i + 1 + A = 0;$$

najprawdopodobniejszym rozkładem cząsteczek jest zatem rozkład *jednostajny*. O słuszności tego wniosku przekonywamy się również i bezpośrednio, bez pomocy wzoru Stirlinga.

Załóżmy, że w rozkładzie najprawdopodobniejszym

$$(8) \qquad N_1 = N_2 = \ldots\ldots = N_s = \nu;$$

mamy wówczas, podług równania (2):

$$(9) \qquad s\nu = N.$$

Rozumiejąc odtąd przez ν liczbę daną przez określenie

$$\nu = \frac{1}{s}\sum_{i=1}^{s} N_i, \tag{10}$$

powiadamy, że ν, w każdym rozkładzie, jest średnią arytmetyczną wartością wszystkich liczb N_i.

Powracamy do rozkładu dowolnego (*nie*najprawdopodobniejszego), w którym liczby N_i pomiędzy sobą są *różne*. Przypuśćmy jednak, że liczby N_i w uważanym rozkładzie są *mało różne* od siebie, że zatem rozkład jest mało różny od najprawdopodobniejszego. Za przykładem Smoluchowskiego wprowadźmy do rozumowania pojęcie *odstępstwa* n_i czyli *odchylenia* liczby N_i od średniej wartości ν:

$$n_i = N_i - \nu. \tag{11}$$

Będziemy zakładali, że ułamki n_i/ν są małe w stosunku do jedności. Mamy oczywiście, podług (10) i (11):

$$\sum_{i=1}^{s} n_i = 0; \tag{12}$$

z formuły (6) otrzymujemy więc przybliżenie:

$$\log \text{nat}\, Q = \text{Const.} - \tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{s} \frac{n_i^2}{\nu}. \tag{13}$$

Wyraz zależny tylko od ν, a zatem niezmienny, włączyliśmy do stałej nieoznaczonej; opuściliśmy wyrazy (co do n_i/ν) rzędu wyższego.

Gdy wszystkie n_i są równe zeru, rozkład jest najprawdopodobniejszy; prawdopodobieństwo Q przybiera wówczas wartość największą $Q_{\max}$. Jako wartość stałej w równaniu (13) znajdujemy zatem

$$\log \text{nat}\, Q_{\max}. \tag{14}$$

Z równania (13) wynika zatem ogólnie

$$Q = Q_{\max} \,.\, \exp\left(-\tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{s} \frac{n_i^2}{\nu}\right) \tag{15}$$

gdzie przez $\exp(z)$, dla zwięzłości, rozumiemy wykładniczą funkcję e^z zmiennej z dowolnej. Równanie (15) streszcza w sobie ważne twierdzenie, którego (mniej lub bardziej ogólne) wypowiedzenie znajdujemy obecnie niejednokrotnie w pracach, poświęconych *chwiejności* zjawisk fizycznych.

Powracając do zasadniczego wzoru (3), możemy obliczyć wartość największości $Q_{\max}$. Otrzymujemy mianowicie

$$Q_{\max} = \frac{N!}{s^N \,.\, (\nu!)^s}. \tag{16}$$

Skoro wszystkie liczby N_i są znaczne w stosunku do jedności, liczba ν również, wobec jedności, musi być duża; posługując się formułą Stirlinga, wyprowadzamy zatem z (16):

$$Q^2_{\max} = \frac{s}{(2\pi\nu)^{s-1}} = \frac{s^s}{(2\pi N)^{s-1}}. \tag{17}$$

Porównajmy nasze wyniki z analizą Smoluchowskiego (Boltzmann-Festschrift, 1904, pp. 626—627; tom I *Pism*, str. 421—422; Prace Mat.-Fizyczne, **25**, str. 193, 1914; rozprawa powyższa, str. 275). Z objętości V, w której przypuszcza N cząsteczek, Smoluchowski wydziela w myśli *jeden* przedział przestrzenny, objętości v; w tym przedziale ma zawierać się n cząsteczek. Dla porównania zatem załóżmy, że

$$v : V = 1 : s \tag{18}$$

i poczytujmy przedział v Smoluchowskiego za nasz pierwszy przedział, pozostałą zaś resztę $V - v$ przedziałów za łączny ogół przedziałów naszych: drugiego, trzeciego i t. d. aż do s-go. Smoluchowskiego n równa się wówczas naszej N_1; symbole N i ν, w pracy Smoluchowskiego i w naszym rachunku, są użyte w tem samem znaczeniu.

Wyobraźmy sobie, że w pierwszym przedziale zachowywamy liczbę N_1 cząsteczek niezmienną, w pozostałych natomiast przedziałach dokonywamy wszelkich możliwych przemieszczeń. Prawdopodobieństwo P wydarzenia, które na tem polega, że w pierwszym przedziale znajduje się N_1 cząsteczek, pozostała zaś reszta $N - N_1$ cząsteczek jest rozrzucona dowolnie w obrębie pozostałych przedziałów, wynosi

$$P = \sum_{2\ldots s} Q \tag{19}$$

gdzie symbol, użyty po prawej stronie, ma przypominać, że w sumie powinny być uwzględnione wszelkie możliwe przemieszczenia cząsteczek w łącznym zakresie drugiego, trzeciego i t. d. (aż do s-go)

przedziału. Ponieważ mamy widocznie, posługując się znakiem analogicznym,

$$\sum_{1\ldots s} Q = 1 \tag{20}$$

przeto z formuły (3) otrzymujemy

$$\sum_{1\ldots s} \frac{1}{N_1!\ N_2! \ldots N_s!} = \frac{s^N}{N!}. \tag{21}$$

Podobnie zatem możemy założyć

$$\sum_{2\ldots s} \frac{1}{N_2!\ N_3! \ldots N_s!} = \frac{(s-1)^{N-N_1}}{(N-N_1)!}. \tag{22}$$

Powracając do równania (19), wyprowadzamy, przy pomocy wzorów (3) i (22):

$$P = \frac{N!(s-1)^{N-N_1}}{s^N N_1!(N-N_1)!} \tag{23}$$

co zgadza się dokładnie z równaniem Smoluchowskiego (1) str. 275 wyżej; innemi słowy, z pierwszą częścią równania (1), str. 422 tomu I-go. Ażeby otrzymać drugą część tegoż równania (1), str. 422 tomu I-go (którą, na str. 276 wyżej, Smoluchowski przytacza w innej, równoważnej, postaci (2)) musimy przypuścić, że zarówno

$$\frac{\nu}{N}\left(\text{czyli } \frac{v}{V}\right) \text{ jako też i } \frac{N_1}{N}$$

są ułamkami drobnemi w stosunku do jedności; założenia te są niezależne od siebie, wartość bowiem ν nie jest bezpośrednio związana z wartością liczby N_1. Czyniąc te założenia, zostajemy łatwo doprowadzeni do związku

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi N_1}} \left(\frac{\nu}{N_1}\right)^{N_1} \exp(N_1 - \nu). \tag{24}$$

Weźmy jeszcze raz na uwagę twierdzenie (20) i wprowadźmy do niego wartość prawdopodobieństwa Q znalezioną w powyższem równaniu (15); dochodzimy natychmiast do wniosku, że

$$\sum_{1\ldots s} \exp\left(-\tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{s} \frac{n_i^2}{\nu}\right) = \frac{1}{Q_{\max}} \tag{25}$$

lub jeszcze, podług wzoru (17), do wniosku, że

$$\sum_{1\ldots s} \exp\left(-\tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{s} \frac{n_i^2}{\nu}\right) = \sqrt{\frac{(2\pi\nu)^{s-1}}{s}}. \tag{26}$$

Możemy przeto napisać:

$$\sum_{2\ldots s} \exp\left(-\tfrac{1}{2}\sum_{i=2}^{s} \frac{n_i^2}{\nu}\right) = \sqrt{\frac{(2\pi\nu)^{s-2}}{s-1}}. \tag{27}$$

Posługując się teraz twierdzeniami (19) i (15), znajdujemy:

$$\begin{aligned} P &= Q_{\max} \sum_{2\ldots s} \exp\left(-\tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{s} \frac{n_i^2}{\nu}\right) \\ &= Q_{\max} \exp\left(-\tfrac{1}{2}\frac{n_1^2}{\nu}\right) \sum_{2\ldots s} \exp\left(-\tfrac{1}{2}\sum_{i=2}^{s} \frac{n_i^2}{\nu}\right). \end{aligned} \tag{28}$$

Wstawiając otrzymane wyżej wyniki (17) i (27), wyprowadzamy z (28) co następuje:

$$P = \sqrt{\frac{s}{2\pi\nu(s-1)}} \exp\left(-\tfrac{1}{2}\frac{n_1^2}{\nu}\right). \tag{29}$$

Liczbę s uznaliśmy już poprzednio za bardzo znaczną w stosunku do jedności; powtarzamy zatem wynik rachunku w postaci następującej:

$$P = \sqrt{\frac{1}{2\pi\nu}} \exp\left(-\tfrac{1}{2}\frac{n_1^2}{\nu}\right). \tag{30}$$

Pisząc jeszcze, za przykładem Smoluchowskiego (str. 422 tomu I-go, str. 278 tomu II-go):

$$N_1 = \nu(1+\delta) \tag{31}$$

mamy również

$$P = \sqrt{\frac{1}{2\pi\nu}} \exp\left(-\tfrac{1}{2}\nu\delta^2\right). \tag{32}$$

Smoluchowski nie podaje tej formuły, lecz posługiwał się nią bezwątpienia; otrzymał ją jednak z naszego równania (24), rozwijając log nat P, przyczem zakładał, że δ jest bardzo mała wobec jedności, że jednocześnie $\nu\delta$ jest bardzo duża wobec jedności; wzór (32) wynika wówczas istotnie, przybliżenie, z twierdzenia powyższego (24).

Z równania (32) wyprowadzamy natychmiast twierdzenie Smoluchowskiego, podane na str. 279 wyżej, pod (7); czyli innemi słowy twierdzenie (2) str. 422 tomu I-go.

Liczba δ jest zmienna właściwie w granicach.

$$(33) \qquad -1 \quad \text{oraz} \quad s-1;$$

wobec naszych założeń i budowy wyrazu, stojącego po prawej stronie równania (32), granice te nie różnią się istotnie od granic $-\infty$ oraz $+\infty$.

XXV. GÜLTIGKEITSGRENZEN DES ZWEITEN HAUPTSATZES DER WARMETHEORIE.

Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, gehalten in Göttingen auf Einladung der Kommission der Wolfskehlstiftung; Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1914. pp. 89—121.

I.

§ 1. Wer den Kampf zwischen der thermodynamisch-energetischen und der atomistisch-kinetischen Weltanschauung in den letzten vier Jahrzehnten mitgemacht hat, wird es begreiflich finden, wenn ich die Behandlung des obigen Themas mit einem kurzen historischen Rückblick einleite. Heute wird es uns nicht mehr leicht, uns in die Stimmung zurückzudenken, welche gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts herrschte. Da waren ja die wissenschaftlichen Führer Deutschlands und Frankreichs — mit wenigen Ausnahmen — davon überzeugt, daß die atomistisch kinetische Theorie ihre Rolle ausgespielt hatte [1]. Im Vertrauen auf die großen Errungenschaften der Thermodynamik hatte man das von Carnot intuitiv erkannte Prinzip, welches wir seit Clausius als den zweiten Hauptsatz bezeichnen, zum Range eines absolut, exakt und ausnahmslos gültigen Dogmas erhoben. Da aber die Molekularkinetik bei Interpretation desselben auf gewisse Schwierigkeiten stößt, namentlich was

[1]) Vgl. z. B. die Vorrede zu Boltzmanns Gastheorie. II. T. (1898); das Referat über dieses Werk in Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. 12, 371, 1898. Ferner: W. Ostwald, Grundriß d. allg. Chemie. 2. Aufl (1899). pp. 11, 95; Überwindung d. naturwiss. Materialismus, Leipzig 1895; E. Mach, Prinzipien d. Wärmelehre (1896) pp. 364, 429; G. Lippmann, Rapports du I Congr. d. Physique, Paris 1900, I. p. 546. P. Duhem gibt dieser Anschauung an vielen Stellen seiner Werke Ausdruck, vgl.: L'évolution de la Mécanique, Rev. Gén. d. Sciences 14 (1903); Die Wandlungen d. Mechanik u. d. mechanischen Naturerklärung, Leipzig 1911; Ziel und Struktur d. physik. Theorien, Leipzig 1908.