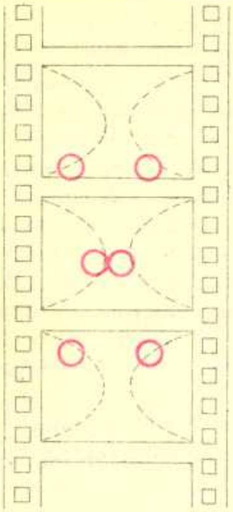
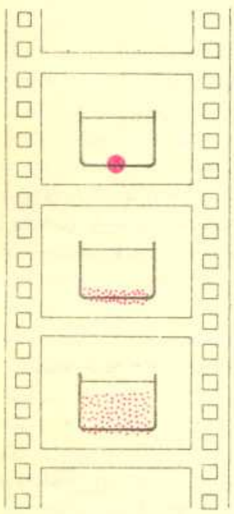
O dwóch klasycznych paradoksach fizyki statystycznej

Dr Bogdan CICHOCKI



Zderzenie kul. Niezależnie od kierunku puszczenia filmu obraz będzie zgodny z prawami mechaniki.



Kropla atramentu w szklance wody. Tylko jeden kierunek filmu daje obraz zgodny z prawami termodynamiki. Nie obserwujemy w przyrodzie zjawiska skupiania się atramentu z jednorodnego roztworu w kroplę.

Stan układu *N* cząsteczek w pełni charakteryzuje 6*N* liczb, 3*N* składowych położeń i 3*N* składowych pędów poszczególnych cząsteczek. Stanom takim możemy przyporządkować punkty w 6*N*-wymiarowej przestrzeni zwanej przestrzenią fazową. Obrazem ewolucji w czasie stanu układu jest ruch punktu w tej przestrzeni. Niech układ znajduje się w chwili początkowej w stanie odpowiadającym pewnemu punktowi przestrzeni fazowej. Jeżeli wybierzemy dowolnie małe jego otoczenie, to zgodnie z twierdzeniem Poincarégo stan układu powróci po pewnym czasie (zwanym czasem Poincarégo) do tego otoczenia. Dowód twierdzenia znajduje Czytelnik w artykule Antoniego Kuszlla w *Delcie* 12/1981.

Podstawowym zagadnieniem fizyki statystycznej jest wyprowadzenie praw opisujących zachowanie się ciał makroskopowych z praw mechaniki rządzących ruchem atomów i cząsteczek, z których, jak wiemy, ciała te się składają. Próbując rozwiązać to zagadnienie napotykamy sprzeczność związaną z problemem asymetrii czasu. Istota tej sprzeczności została zawarta w dwóch paradoksach: odwracalności (I. Loschmidt 1876 r.) i powracalności E. Zermelo 1896 r.). Przedstawimy pokrótce oba paradoksy i ich rozwiązanie zaproponowane przez jednego z twórców fizyki statystycznej, Ludwika Boltzmanna.

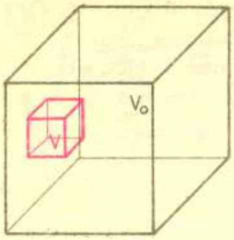
Paradoks odwracalności sprowadza się do następującej obserwacji. W równaniach Newtona, które opisują ruch układów mechanicznych, występują tylko pochodne względem czasu drugiego rzędu. Zamiana czasu t na $-t$ nie prowadzi zatem do zmiany postaci tych równań. Mówimy w związku z tym, że prawa mechaniki są odwracalne w czasie. Jeśli sfilmujemy ruch dowolnego układu mechanicznego, a następnie puścimy film w przeciwnym kierunku, to oglądane zjawisko będzie podlegać tym samym prawom, co ruch pierwotnie sfilmowany. Żadne doświadczenie mechaniczne nie może rozstrzygnąć, w jakim kierunku płynie czas.

Sytuacja zmienia się drastycznie przy analizie praw termodynamiki. Zgodnie z tymi prawami, w szczególności z drugą zasadą termodynamiki, każdy izolowany układ makroskopowy osiąga po pewnym czasie, niezależnie od stanu początkowego, stan tzw. równowagi termodynamicznej, a następnie stale w nim trwa. Przykładowo, jeżeli zetkniemy dwa kawałki metalu o różnych temperaturach, to prędzej czy później temperatury się wyrównają i sytuacja ta nie będzie się zmieniać, o ile nie będziemy ingerować z zewnątrz. Sfilmujmy teraz ten proces. Puszczając film w przeciwnym kierunku zobaczymy zjawisko spontanicznego powstawania różnicy temperatur pomiędzy kawałkami metalu, które początkowo miały tę samą temperaturę. Zjawisko takie nie występuje w przyrodzie. Stwierdzamy, że prawa termodynamiki są nieodwracalne w czasie. Porównanie przedstawionych obserwacji prowadzi do wniosku, iż mechanika i termodynamika wydają się być sprzeczne ze sobą.

Podobny wniosek wynika z paradoksu powracalności Zermelo. Paradoks ten opiera się na pięknym twierdzeniu Poincarégo, które orzeka, że każdy izolowany układ mechaniczny niechybnie powraca dowolnie blisko swojego stanu początkowego. Innymi słowy, ruch układów fizycznych ma charakter quasi-periodyczny. Nie jest to do pogodzenia z prawami termodynamiki, zgodnie z którymi układ po osiągnięciu stanu równowagi stale w nim później przebywa i nie powraca do sytuacji wyjściowej.

Czy rzeczywiście nie do pogodzenia? Jeżeli by tak było, to straciłyby sens rozważania w ramach fizyki statystycznej. Okazuje się jednak, co starał się wykazać L. Boltzmann, że sprzeczność zawarta w obu paradoksach jest tylko pozorna. Rozumowanie Boltzmanna było mniej więcej następujące.

Przede wszystkim zauważmy, że wymienione w paradoksach jako przeciwstawne opisy układów fizycznych odpowiadają różnym poziomom obserwacji. W ramach mechaniki opis jest bardzo szczegółowy; mówiąc o stanie mamy na myśli położenia i prędkości (ściślej — pędy) poszczególnych cząsteczek. Tak rozumiany stan nazywać będziemy skrótowo *mikrostanem*. Z drugiej strony na poziomie termodynamiki operujemy wielkościami makroskopowymi takimi jak gęstość, gęstość energii wewnętrznej, ciśnienie itp., a stan, zwany *makrostanem*, utożsamiamy z zespołem odpowiednio dobranych wielkości makroskopowych. Opis ten jest dużo mniej dokładny od poprzedniego, co uzasadnia użycie w stosunku do niego określenia „gruboziarnisty". Rzeczywiście, każdemu mikrostanowi odpowiada pewien makrostan, ale nie odwrotnie. Określony makrostan jest realizowany zazwyczaj przez ogromną liczbę mikrostanów. Przy czym liczba ta, zwana w fizyce wagą statystyczną, jest bardzo różna dla różnych makrostanów. Fakt ten odgrywa istotną rolę w zrozumieniu paradoksów. Zilustrujemy to na prostym przykładzie.



Rozpatrzmy gaz składający się z N_0 cząsteczek wzajemnie nieoddziałujących (tzn. gaz doskonały) zamkniętych w naczyniu o objętości V_0. Dla układów makroskopowych N_0 jest ogromne, rzędu liczby Avogadro, czyli rzędu 10^{23}. Wyobraźmy sobie, że mierzymy gęstość tego gazu w pewnej części naczynia. Pomiar taki sprowadza się do wyznaczenia liczby N cząsteczek znajdujących się w niewielkiej makroskopowo objętości V, gęstość jest stosunkiem N do V. W celu uproszczenia rozważań możemy przyjąć, że makroskopowy stan gazu określa podanie wartości gęstości w różnych częściach naczynia. W rzeczywistości w pełni charakteryzuje taki stan zespół kilku wielkości o podobnym charakterze jak gęstość. Uogólnienie przedstawionego rozumowania nie nastręcza w związku z tym większych trudności i prowadzi do identycznych wniosków końcowych. Stwierdzenie, że określonemu makrostanowi odpowiada wiele mikrostanów jest w opisanej sytuacji oczywiste. Mierząc gęstość interesujemy się tylko tym, ile jest cząsteczek w objętości V, a nie które to są cząsteczki i jakie mają prędkości.

Wyznaczymy teraz liczbę $w(N)$ mikrostanów gazu, dla których w objętości V znajduje się N cząsteczek. Zanim to zrobimy musimy uściślić pojęcie ilości mikrostanów. Otóż położenie cząsteczki jest zmienną ciągłą i nie możemy możliwych położeń ponumerować liczbami całkowitymi. Wydaje się jednak naturalnym przyjęcie, że w równych objętościach przestrzeni znajdują się równe „ilości'' położeń jednej cząsteczki. To nam całkowicie wystarczy dla dalszych obliczeń. Przy takiej bowiem umowie wyznaczenie $w(N)$ można sprowadzić do znanego z rachunku prawdopodobieństwa schematu Bernoulliego. Stosunek $w(N)$ do ilości wszystkich mikrostanów gazu jest po prostu równy prawdopodobieństwu znalezienia N cząsteczek w objętości V przy założeniu, że w całym naczyniu zawartych jest N_0 cząsteczek.

Przykład omawiany w tekście ilustruje, w jaki sposób rachunek prawdopodobieństwa pojawia się w rozważaniach fizyki statystycznej. Nie ma to nic wspólnego z czymś tak subiektywnym jak nasza niewiedza, ale jest związane po prostu z liczeniem mikrostanów. Prawdopodobieństwo jest przecież w sensie matematycznym miarą.

Prawdopodobieństwo, że dana cząsteczka gazu znajduje się w V (sukces) wynosi przy tych założeniach V/V_0, a że znajduje się poza V (porażka) wynosi $1-V/V_0$. Prawdopodobieństwo znalezienia N cząsteczek w V jest równe prawdopodobieństwu wystąpienia N suksesów w schemacie Bernoulliego o N_0 próbach, czyli

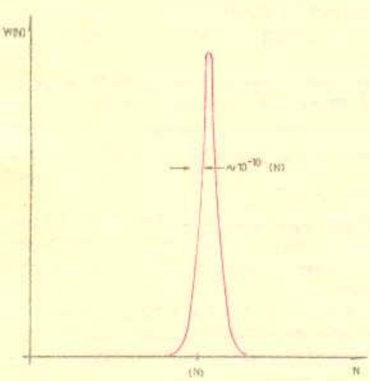
$$\binom{N_0}{N}\left(\frac{V}{V_0}\right)^N\left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0-N}. \tag{1}$$

Zgodnie z tym, co powiedzieliśmy poprzednio, $w(N)$ różni się od powyższego wyrażenia tylko o pewien stały czynnik. Jak w związku z tym wygląda wykres zależności w od N? Wartość średnia $\langle N\rangle$ i wariancja $\langle(\Delta N)^2\rangle$ dane są dla rozkładu (1) przez

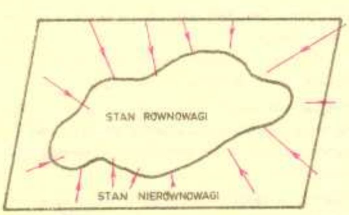
$$\langle N\rangle = N_0\frac{V}{V_0}, \quad \langle(\Delta N)^2\rangle = \langle N\rangle\left(1-\frac{V}{V_0}\right). \tag{2}$$

Wartość $\langle N\rangle$ określa nam punkt, wokół którego skupione jest $w(N)$, zaś $\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}$ — jak wielkie jest rozmycie $w(N)$ wokół $\langle N\rangle$. Przypomnijmy teraz, że V jest małe, ale tylko z makroskopowego punktu widzenia. Możemy przyjąć przykładowo $V \simeq 10^{-3}\,V_0$. W związku z tym $\langle N\rangle$ jest podobnie jak N_0 liczbą rzędu 10^{20} i

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{\langle N\rangle} \simeq \frac{1}{\sqrt{\langle N\rangle}} \approx 10^{-10}, \tag{3}$$



Oznacza to, że rozmycie $w(N)$ wokół $\langle N\rangle$ jest niezwykle małe. To mieliśmy na myśli mówiąc o bardzo nierównomiernym rozkładzie wag statystycznych pomiędzy różnymi makrostanami układu. Jaki wniosek możemy wyciągnąć z tego faktu? Otóż, rozpatrywany przykład przekonuje nas, iż większość mikrostanów realizuje praktycznie jeden makrostan. W przykładzie tym jest to sytuacja, w której ilość cząsteczek w V jest równa (ze względnym błędem $\sim 10^{-10}$) wartości $\langle N\rangle = N_0\,(V/V_0)$, co odpowiada równomiernemu wypełnieniu naczynia przez gaz. Właśnie ten wyróżniony makrostan jest makroskopowym stanem równowagi. Po tej obserwacji jesteśmy już blisko rozwikłania paradoksów.

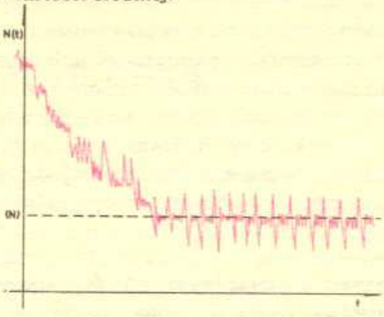


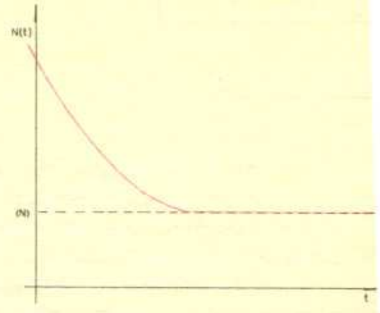
Podział przestrzeni fazowej sugerowany przez Ludwika Boltzmanna.

Rozpatrzmy teraz, jak proponuje Boltzmann, układ fizyczny znajdujący się w chwili początkowej w stanie nierównowagi, czyli w stanie o małej wadze statystycznej. Jest on oczywiście w jakimś stanie mikroskopowym. Z biegiem czasu jego mikrostan, na skutek ruchu cząsteczek i ich zderzeń, będzie się zmieniał. Układ będzie przechodził przez continuum mikrostanów. Podkreślmy jednak jeszcze raz, że ogromna większość mikrostanów (prawie wszystkie) realizuje na poziomie makroskopowym stan równowagi. Zatem prędzej czy później układ trafi do zbioru tych mikrostanów i będzie w nim przebywał prawie przez cały czas. Jeżeli wykreślimy zmiany w czasie pewnej wielkości makroskopowej, np. $\langle N\rangle$ w rozpatrywanym przykładzie, to wykres będzie nieregularną, zygzakowatą krzywą zbiegającą w okolice wartości średniej tej wielkości i tam pozostającą. Będą oczywiście występowały odchylenia od wartości średniej nazywane w fizyce statystycznej fluktuacjami, ale będą one bardzo małe. Zgodnie z naszymi poprzednimi obliczeniami odchylenia $N(t)$ od $\langle N\rangle$ będą rzędu $10^{-10}\,\langle N\rangle$.

M. Falconet, nimfa, marmur, 1757.

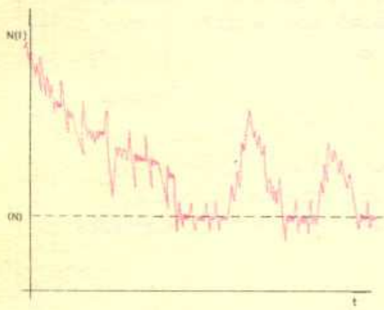
Pomiar chwilowej wartości wielkości makroskopowej z dokładnością np. rzędu 10^{-3} jest pomiarem dość dokładnym. Podkreślmy również, że przyrząd pomiarowy dokonuje zawsze uśrednienia po pewnym, krótkim, ale niezerowym odcinku czasu. W takim razie wykres, jaki otrzymamy mierząc zmiany wielkości makroskopowej, będzie miał postać gładkiej krzywej zbiegającej do wartości średniej.





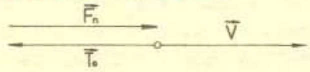
Zaobserwujemy typowy, nieodwracalny proces dążenia układu do równowagi termodynamicznej. Wykreślając te rysunki przyjęliśmy milcząco, że stan układu fizycznego po dojściu w okolice stanu równowagi stale tam pozostaje. Tymczasem mikrostany, które realizują stan równowagi, stanowią wprawdzie przeważającą większość, ale są również inne. W związku z tym co jakiś czas układ będzie mógł przejść do jednego z nich, co zaobserwujemy jako ogromną, makroskopową fluktuację wyprowadzającą układ ze stanu równowagi.

Kluczową sprawą staje się teraz odpowiedź na pytanie: jaki jest średni czas, oddzielający takie fluktuacje?. Otóż można wykazać, że czas ten jest rzędu $10^{10^{20}}$ sekund, godzin, lat itp. Przy tak dużej liczbie nie jest istotne, którą z tych powszechnie używanych jednostek wybierzemy. Rzeczywiście jest to liczba ogromna, przekraczająca granice wyobraźni. Przypomnijmy tylko, że wiek Wszechświata oceniany jest na 10^{10} lat. Zauważmy teraz, że wykres wielkości makroskopowej wykonany w tak dużej skali czasu jest symetryczny ze względu na odbicie t na $-t$, jak również dopuszcza powrót układu w okolice stanu początkowego, czyli jest zgodny z uwagami Loschmidta i Zermelo.

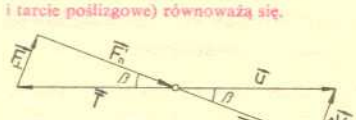


Jednak w rzeczywistości możemy śledzić zachowanie się układów fizycznych w odcinkach czasu rzędu godzin, lat, a wtedy na poziomie makroskopowym zjawiska jawią się nam jako nieodwracalne. Nie ma zatem żadnej sprzeczności. Wszystko zależy jedynie od sposobu i czasowej skali obserwacji. Paradoksy zostały rozwikłane. Nasuwa się pytanie: czy wyjaśnienia Boltzmanna można zweryfikować doświadczalnie? Weryfikacja taka wymagałaby przeprowadzenia obserwacji układu w odcinkach czasu wielokrotnie dłuższych niż czas Poincarégo, a przecież dla układów makroskopowych jest on rzędu $10^{10^{20}}$ lat. Jedyną zatem możliwość eksperymentalnego potwierdzenia słuszności przedstawionego obrazu daje obserwacja niewielkiego układu, dla którego czas Poincarégo jest rzędu minut czy godzin. O eksperymentach takich napiszemy w jednym z następnych numerów *Delty*.

Rozwiązanie zadania F 120.



Ciało ślizga się ze stałą prędkością v, gdy działające na nie siły („siła napędowa" i tarcie poślizgowe) równoważą się.



Załóżmy, że pod działaniem siły $F_\perp$ prostopadłej do v następuje boczny poślizg ze stałą prędkością Δv. Prędkość ciała wynosi teraz $u = v + \Delta v$, a siła tarcia poślizgowego ma zwrot przeciwny niż u

$$T = -fMg\frac{u}{u}.$$

Wypadkowa sił działających na ciało wynosi nadal zero, musi zatem następować zmiana „siły napędowej". Wartość siły tarcia nie ulega przy tym zmianie $T = T_0$, gdyż współczynnik tarcia poślizgowego nie zależy od prędkości. Z rysunku wynika, że

$$F = T\sin\beta.$$

Gdy $\Delta v \ll v$, wtedy kąt β jest mały i $\sin\beta \simeq \operatorname{tg}\beta = \frac{\Delta v}{v}$.

Ostatecznie otrzymujemy:

$$F = fMg\frac{\Delta v}{v}.$$

Z zależności tej wynika, iż tarcie dla kierunku prostopadłego do ruchu ma charakter podobny do oporu ośrodka — jest przy niewielkich prędkościach proporcjonalne do prędkości. Poza tym przy dużych prędkościach poślizgu wystarczy bardzo mała siła, aby nastąpiła zmiana kierunku ruchu.

Powyższy efekt tłumaczy wiele zjawisk obserwowanych w życiu codziennym i technice, np. spadanie pasów transmisyjnych podczas gwałtownych zmian obciążeń napędzanych urządzeń, wpadanie samochodów w poślizg boczny przy gwałtownym hamowaniu oraz codzienną czynność — krojenie chleba. Wyszukanie i wyjaśnienie innych pozostawiamy Czytelnikowi.

Gianbologna, wenus, brąz, 1583, Florencja.