

Temat

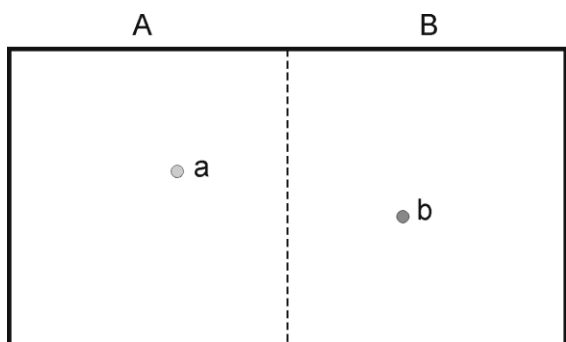
XIX

Fizyka Statystyczna

1. Entropia w ujęciu statystycznym ♦

Przed przystąpieniem do tego wykładu warto mieć opanowany materiał zamieszczony w dodatku (DF I), dotyczącym podstaw rachunku prawdopodobieństwa.

O entropii mówiliśmy w kontekście silników cieplnych (§TXVIII 5). Teraz przedstawię statystyczne podejście do entropii. Zacznę od prostych rozważań. Powiedzmy, że mamy pudełko podzielone na dwie części A i B. W pudełku są dwie cząsteczki gazu, które poruszają się swobodnie (rys.1.1). Jakie jest prawdopodobieństwo następujących zdarzeń: a) Część A pudełka jest pusta, b) część A pudełka zawiera jedną cząsteczkę, c) część A pudełka zawiera dwie cząsteczki?



Rysunek 1.1. Dzielimy w myśli pudełko na dwie równe części A i B. Wpuszczamy do pudełka dwie cząstki a i b i próbujemy obliczyć stan pudełka czyli rozkład cząstek pomiędzy częścią A i B pudełka. Ponieważ układ jest symetryczny możemy przyjąć, że każdy układ cząstek jest jednakowo prawdopodobny.

Musimy wyznaczyć przestrzeń zdarzeń elementarnych dla tego zagadnienia. Oznaczając przez a i b cząsteczki możemy wskazać następujące zdarzenia elementarne: $A\{\}B\{a,b\}$ (czytaj A nie ma nic B ma cząstkę a i b). Analogicznie mamy dalsze możliwości: $A\{a\}B\{b\}$; $A\{b\}B\{a\}$; $A\{a,b\}B\{\}$. Wszystkich możliwości jest cztery. Rozważmy teraz przypadek a) Część A pudełka jest pusta, czemu odpowiada jedno zdarzenie elementarne. Zatem jego prawdopodobieństwo wynosi $\frac{1}{4}$. Przypadek b) po obu stronach jest po jednej cząsteczce, czemu odpowiadają dwa zdarzenia elementarne. Zatem prawdopodobieństwo takiego zdarzenia wynosi $\frac{1}{2}$. Przypadek c) w części A są obie cząstki, czemu odpowiada jedno zdarzenie elementarne. Skąd mamy prawdopodobieństwo $\frac{1}{4}$. Wynika z tego, że stan w którym cząstki są bardziej równomiernie rozłożone jest bardziej prawdopodobny od stanu, w którym cząstki są zlokalizowane po jednej stronie pudełka. Zakładamy przy tym, że wszystkie rozkłady są jednakowo prawdopodobne. Ponieważ wszystkie cząstki są takie same, a pudełko nie ma wyróżnionych obszarów (takim obszarem mógłby być obszar, z którego cząstkom, z jakichś powodów, trudniej się wydostać) jest to bardzo rozsądne założenie. Zakładamy przy tym, że cząstki są rozróżnialne. Oznacza to, że jesteśmy w stanie odróżnić stan $A\{a\}B\{b\}$ od stanu $A\{b\}B\{a\}$. To również

wyduje się rozsądne, ale rozsądek nie zawsze jest dobrym arbitrem. Cząstki kwantowe, takie jak elektrony, protony czy fotony okażą się z zasady nierozróżnialne co zmieni statystykę układu. Póki co jesteśmy jednak w obszarze fizyki, którego jedną z cech charakterystycznych jest rozróżnialność cząstek.

Weźmy teraz pod uwagę cztery cząstki. Obliczymy prawdopodobieństwa zdarzeń, że po stronie A są 0,1,2,3,4 cząstki; oznaczmy te cząstki (są rozróżnialne) przez a,b,c,d . Jak to policzyć? Na początku najlepiej wykorzystać własną cierpliwość - zaczynamy: $A\{\}B\{a,b,c,d\}$ – zatem stan części A jest pusta jest realizowany tylko przez jedno zdarzenie elementarne. Stan z lewej strony jedna cząstka jest reprezentowany przez cztery zdarzenia elementarne: $A\{a\}B\{b,c,d\}$, $A\{b\}B\{a,c,d\}$, $A\{c\}B\{a,b,d\}$, $A\{d\}B\{a,b,c\}$. Stan w części A są dwie cząstki jest reprezentowany przez sześć zdarzeń elementarnych $A\{a,b\}B\{c,d\}$, $A\{a,c\}B\{b,d\}$, $A\{a,d\}B\{b,c\}$, $A\{b,c\}B\{a,d\}$, $A\{b,d\}B\{a,c\}$, $A\{c,d\}B\{a,b\}$. Stan w części A są trzy cząstki jest reprezentowany przez cztery zdarzenia elementarne $A\{a,b,c\}B\{d\}$, $A\{a,b,d\}B\{c\}$, $A\{a,c,d\}B\{b\}$, $A\{b,c,d\}B\{a\}$. Stan w części A są cztery cząstki jest reprezentowany przez jedno zdarzenie elementarne $A\{a,b,c,d\}B\{\}$. Wszystkich zdarzeń elementarnych jest 16 to jest 2^4 . Zatem prawdopodobieństwo tego, że: W części A nie ma cząstek wynosi $1/16$, w części A jest jedna cząstka wynosi $4/16=1/4$, w części A są dwie cząstki wynosi $6/16=3/8$, w części A są trzy cząstki wynosi $4/16=1/4$, w części A są wszystkie cząstki wynosi $1/16$. Ponownie łatwo sprawdzić, że suma wszystkich prawdopodobieństw wynosi 1. Ponownie najbardziej prawdopodobny jest stan równomiernego rozłożenia cząstek, gdyż reprezentowany jest przez największą liczbę zdarzeń elementarnych.

Gdybyśmy mieli n cząstek rozmieścić w dwóch przegródkach to możemy to zrobić na 2^n sposobów. Można pokazać również, że gdy w pudełku mamy m przegródek i n cząstek to sposobów jest m^n (DF 1.5). Dla ćwiczenia powiedzmy, że w $m=2$ przegródkach rozkładamy $n=10$ cząstek. Przestrzeń zdarzeń elementarnych zawiera $2^{10}=1024$ zdarzenia. Jak policzyć ilość zdarzeń elementarnych odpowiadających stanowi k cząstek w części A pudełka? Jest to zagadnienie, które można sformułować tak: Na ile sposobów można ze zbioru n różnych kulek wybrać zbiór k różnych kulek? Liczba ta nazywa się kombinacją k -elementową zbioru n -elementowego i jest równa (DF 1.7).

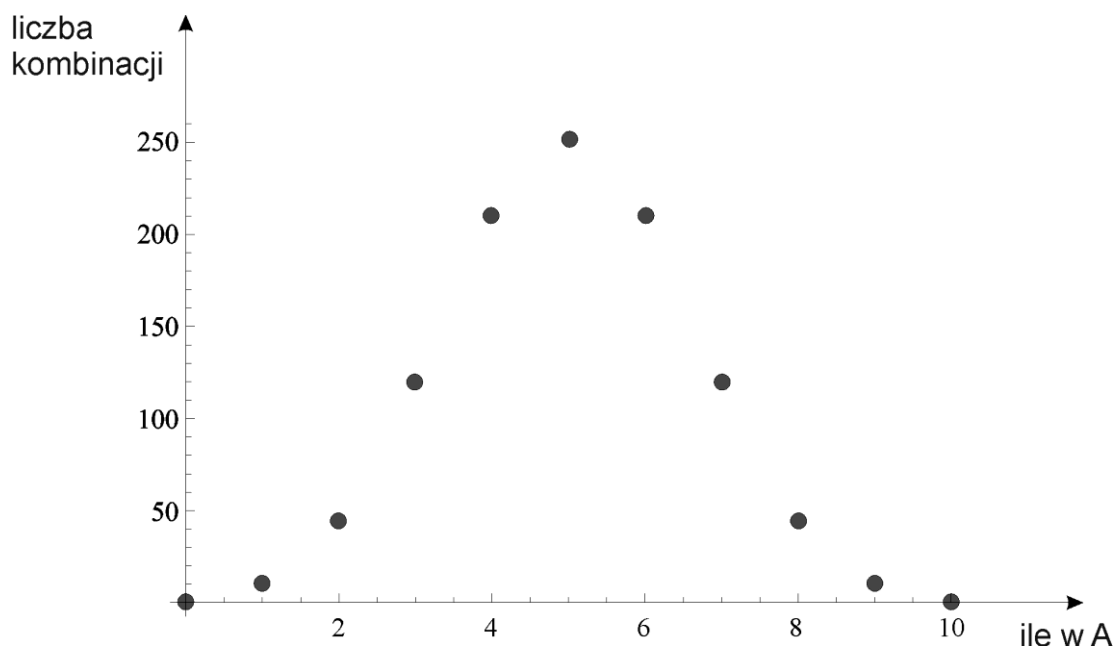
$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad 1.1$$

Mając wzór (1.1) możemy policzyć poszczególne wartości i przedstawić je w postaci tabeli (tab. 1.1) lub wykresu (rys. 1.2). Ponownie najbardziej prawdopodobny jest rozkład równomierny. Widać również, że wraz ze wzrostem liczby cząstek bardzo szybko rośnie dysproporcja w liczbie stanów odpowiadających stanom skrajnie asymetrycznym (jedna strona pudełka ma

wszystkie cząstki) a stanem skrajnie symetrycznym (obie strony pudełka mają tyle samo cząstek).

ile w A	ile kombinacji	P	ile w A	ile kombinacji	P
0	1	0.0010	6	210	0.2051
1	10	0.0098	7	120	0.1172
2	45	0.0439	8	45	0.0439
3	120	0.1172	8	10	0.0098
4	210	0.2051	10	1	0.0010
5	252	0.2461			

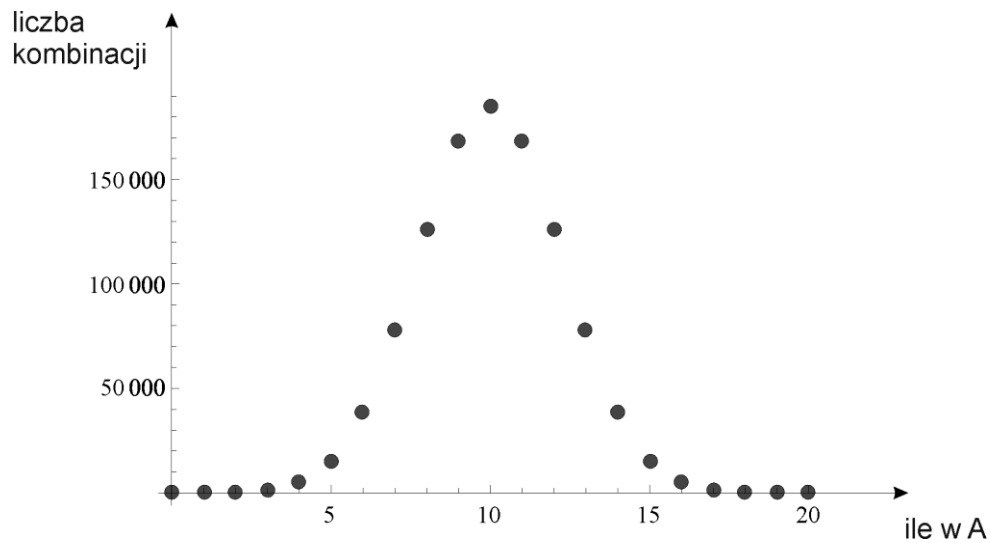
Tabela 1.1. przedstawia liczbę możliwych rozkładów $n=10$ cząstek dla stanu określonego liczbą cząstek w części A oraz odpowiadające każdemu stanowi prawdopodobieństwo P .



Rysunek 1.2. Wyniki z tabeli (1.2) przedstawione w postaci wykresu

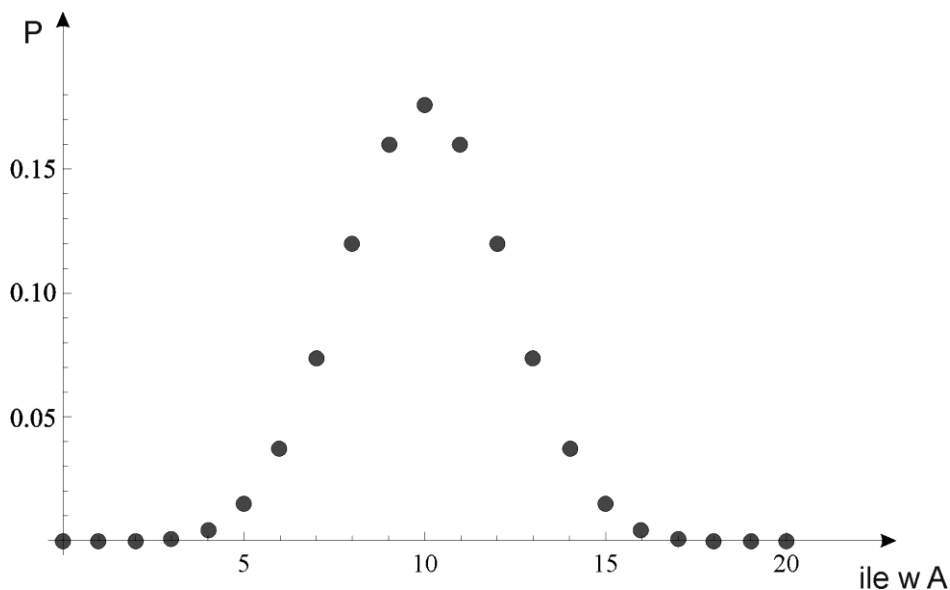
Dla $n=20$ cząstek i $m=2$ przegródek mamy $2^{20}=1048576$ zdarzeń elementarnych. Rozkład prawdopodobieństw dla kolejnych liczb cząstek po stronie A przedstawiam na wykresie (rys. 1.3). Prawdopodobieństwo, że z lewej strony będzie zero lub wszystkie cząstki jest równe $P=9.54 \cdot 10^{-7}$, natomiast prawdopodobieństwo, że wystąpi symetryczny rozdział kulek jest równe $P=0.176$. Różnica między stanem o największym uporządkowaniu (wszystkie

cząstki w jednej części) a najmniej (równomierny rozkład cząstek) jest już bardzo znacząca.



Rysunek 1.3. Tym razem kulek jest $n=20$, a przegródki są ciągle dwie

Kolejny wykres (rys. 1.4) przedstawia rozkład prawdopodobieństwa dla poszczególnych stanów.



Rysunek 1.4. Rozkład prawdopodobieństwa wystąpienia kolejnych stanów dla $n=20$ cząstek i $m=2$ przegródek

Wniosek z tych rozważań jest taki. Z ilością cząstek bardzo szybko rośnie liczba zdarzeń elementarnych. Jednocześnie ilość zdarzeń elementarnych odpowiadających stanowi: wszystkie cząstki są w części A, lub w części B nie ma żadnej cząstki - jest zawsze taka sama i wynosi 1. Wynika z tego, że prawdopodobieństwo takiego stanu gwałtownie maleje z liczbą cząstek. Zawsze najbardziej prawdopodobny jest stan najbardziej symetrycznego rozkładu

cząstek, gdyż odpowiada mu najwięcej zdarzeń elementarnych. Przy okazji gdy liczby stają się duże, to wykresy takie jak te wyżej okazują się lepszym sposobem na prezentację rozkładów prawdopodobieństwa niż tabele takie jak (tab. 1.1)

Dla $n=1000$ cząstek i dwóch przegródek liczba wszystkich zdarzeń elementarnych wynosi

1071508607186267320948425049060001810561404811705533607443750388370
3510511249361224931983788156958581275946729175531468251871452856923
1404359845775746985748039345677748242309854210746050623711418779541
8215304647498358194126739876755916554394607706291457119647768654216
7660429831652624386837205668069376

Prawdopodobieństwo wystąpienia stanu: wszystkie cząstki w części A lub stanu wszystkie cząstki w części B równe jest równe jeden przez tą liczbę czyli w przybliżeniu $P_1=9.3 \cdot 10^{-302}$. Liczba układów cząstek (zdarzeń elementarnych) dla symetrycznego rozkładu $A\{500\}B\{500\}$ to

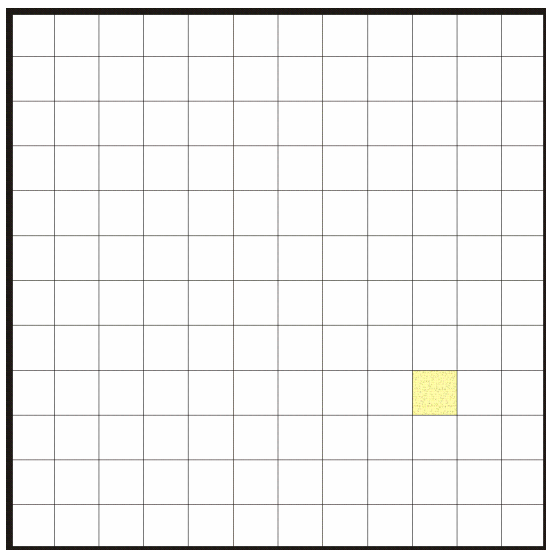
2702882409454365695156146936259752754961520084465482870073928751066
2542870552219389861248392450237016536260608502154610480220975005067
9917549894219699518475423665484263751733356162464079737887344364574
1611194976045710449857562878805146009942194267523669158566031368626
02484428109296905863799821216320

Prawdopodobieństwo wystąpienia tego stanu wynosi $P_2=0.025$ i jest tylko;) $2.7 \cdot 10^{299}$ razy większe od prawdopodobieństwa wystąpienia stanu najmniej symetrycznego.

Podane liczby, dla tysiąca cząstek, mogą szokować ale tak naprawdę są ciągle bardzo małe. Na przykład $2 \mu\text{g}$ wodoru H_2 (jedna milionowa mola wodoru H_2) zawiera jedną milionową część liczby Avogarda cząsteczek, czyli $6 \cdot 10^{17}$ cząsteczek. Ta liczba ma nawet swoją nazwę 600 biliardów cząsteczek. Tu się dopiero zaczyna zabawa. Gdybyśmy te $2 \mu\text{g}$ wodoru H_2 zamknęli w pudełku o rozmiarach 10cm/10cm/10cm (jedne litr) to ciśnienie wodoru w takim pudełku byłoby znacznie niższe od ciśnienia normalnego. Policzmy to ciśnienie traktując wodór jako gaz doskonały i przyjmując, temperaturę normalną to jest 20°C . Skorzystam z równania stanu gazu doskonałego (TXVIII 2.3). Masa cząsteczkowa wodoru H_2 to 2g/mol, zatem $2 \mu\text{g}$ to $n=1 \mu\text{mol}$. Objętość wodoru $V=0.001\text{m}^3$ temperatura 293K. Wstawiając te wartości do równania stanu gazu doskonałego otrzymujemy $p \approx 2.5\text{Pa}$, to jest 40 000 razy mniej niż ciśnienie atmosferyczne. Pomimo, że wodoru jest tak mało, że w technice taki stan nazywa się już stanem wysokiej próżni, to liczba możliwych rozmieszczeń jego cząsteczek w dwóch częściach pudełka jest zatrważająco niewyobrażalna. Jednak liczba zdarzeń elementarnych odpowiadających stanowi: $A\{\text{wszystkie cząstki}\}; B\{\text{zero cząstek}\}$ jest dokładnie równa jeden. Jakie jest prawdopodobieństwo, że taki stan zostanie zrealizowany. Przy tym

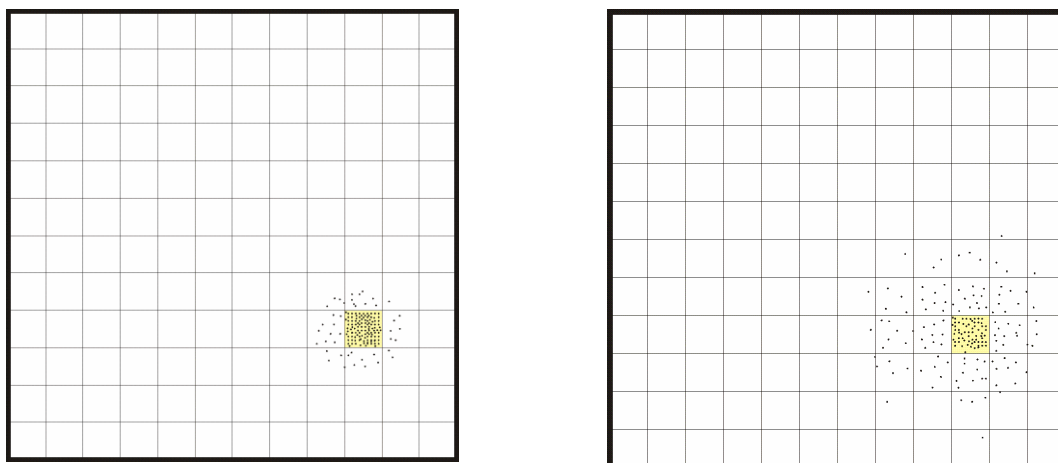
prawdopodobieństwie, prawdopodobieństwa trafienia szóstki w Lotto dziesięć razy pod rząd wygląda jak zdarzenie niemal pewne.

Przypatrzmy się następującemu przykładowi. Mamy pomieszczenie, w którym jest pudełko. W pomieszczeniu panuje próżnia a w pudełku zamknięte są cząstki gazu. Powiedzmy, że gazu jest jeden mol czyli liczba cząstek jest równa liczbie Avogadro $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ cząstek. Teraz otwieramy pudełko. Co się będzie działo? Popatrzmy na sprawę od strony rachunku prawdopodobieństwa dzieląc pomieszczenie na małe sześciennne klatki o takich samych rozmiarach. Niech w całym pomieszczeniu będzie m takich klatek (rys. 1.5). Gdyby klatki miały różne rozmiary, to dla każdej klatki prawdopodobieństwo, że jakaś swobodnie poruszająca się po pomieszczeniu cząstka znajdzie się w obszarze klatki byłoby inne, co utrudniłoby nam życie. Liczba układów cząstek odpowiadających stanowi *wybrana klatka{wszystkie cząstki}, a pozostała część pomieszczenia{nic}* wynosi jeden. Liczba sposobów na które w m pudełkach możemy rozmieścić N_A cząstek to m^{N_A} – czyli po prostu strasznie, wielce niewiarygodnie koszmarna liczba. Prawdopodobieństwo wylosowania takiego układu to $1/m^{N_A}$. Czy jest w ogóle o czym mówić?



Rysunek 1.5. W pudełku znajduje się jeden mol cząstek. Pudełko jest w pomieszczeniu podzielonym na m klatek o rozmiarach pudełka.

Z rozważań prowadzonych powyżej wiemy, że najbardziej prawdopodobny jest stan w którym cząstki rozmieszczone są symetrycznie w całym pomieszczeniu. Ale zanim to nastąpi cząstki muszą najpierw zawitać do klatek sąsiadujących z pudełkiem (rys. 1.6). Przy takiej ilości cząstek prawdopodobieństwo wystąpienia stanu, w chwilę po otwarciu pudełka, drobna część cząstek zawędrowała do sąsiedniego pudełka jest miliardy miliardów miliardów razy większa od wystąpienia stanu wszystkie cząstki pozostały w pudełku. Wobec tego musimy przyjąć, że część cząstek wywędrowała z pudełka do sąsiednich klatek. Nazwijmy osiągnięty stan stanem 1.



Rysunek 1.6. Po otwarciu ścian pudełka gaz nie rozprzestrzeni się od razu po całym pomieszczeniu. Z upływem czasu jego cząsteczki będą się rozprzestrzeniać do kolejnych klatek, a potem nastąpi wyrównanie liczby cząstek w każdej klatce, tak że w każdej klatce, w danej chwili czasu będzie prawie tyle samo cząstek.

W następnej chwili czasu obraz będzie pewnie wyglądał tak jak na rysunku z prawej powyżej (stan ten nazwiemy stanem 2) Znowu prawdopodobieństwo że cząstki ruszą dalej będzie jeszcze więcej miliardów miliardów razy większe niż, że pozostaną w obszarze określonym przez stan 1, nie mówiąc o cofnięciu się do stanu wyjściowego (wszystkie cząstki w jednym pudełku) przechodząc przy tym poprzez wszystkie stany pośrednie. Możemy więc przyjąć, że po pewnym czasie wszystkie cząstki mniej więcej równomiernie rozłożą się w całym pomieszczeniu i w każdej klatce będzie ich mniej więcej tyle samo. Dlaczego mniej więcej a nie dokładnie tyle samo? Wiemy, że najbardziej prawdopodobny stan jest stanem, w którym wszystkie cząstki są rozłożone równomiernie w całym pomieszczeniu. Ale istnieje wiele stanów z minimalnie nierównomiernym rozkładem cząstek, których prawdopodobieństwo choć mniejsze jest raczej niewiele mniejsze od stanu idealnie symetrycznego. Więc możemy oczekiwać, że te inne możliwości będą również realizowane. Takie drobne odchylenia od stanu symetrii będziemy nazywali fluktuacjami. Wobec ogromnej liczby cząstek z jaką mamy do czynienia w pomieszczeniach wypełnionych gazem względna wartość tych fluktuacji będzie mikroskopijna.

Pomyślmy teraz o sytuacji kiedy wszystkie cząstki są rozmieszczone równomiernie w całym pomieszczeniu. Czy doczekamy się chwili kiedy wszystkie znajdą się w wybranej jednej klatce? Sprawa jest beznadziejna. Cząstki nie mogą nagle znaleźć się w wybranej klatce. Aby to zrobić muszą zacząć się wokół niej skupiać. Im bardziej będą skupione tym mniej będzie prawdopodobne, że skupią się jeszcze bardziej. Jeżeli proces takiego skupiania podzielimy na wiele chwil, to prawdopodobieństwo jego wystąpienia będzie iloczynem prawdopodobieństw poszczególnych kroków. Dodam, że każdy z tych kroków jest dramatycznie mało prawdopodobny. Iloczyn prawdopodobieństw tą małość

spotęguje. Na przykład prawdopodobieństwo wystąpienia dwóch niezależnych zdarzeń jedno po drugim, każde o prawdopodobieństwie 1/1000 wynosi

$$\frac{1}{1000} \cdot \frac{1}{1000} = \frac{1}{1000000} \quad 1.2$$

Kiedy zażądamy trzech takich zdarzeń następujących jedno po drugim otrzymamy prawdopodobieństwo 1/1000000000. W przypadku cząstek mnożymy przez siebie dużo, dużo mniejsze prawdopodobieństwa. Nie ma więc co oczekiwać, że cząstki same z siebie zejdą się w jednej klatce. Z całą pewnością jednak, cząstki upakowane w klatce, po jego otwarciu rozejdą się po całym pomieszczeniu.

Wróćmy do pojęcia entropii. Jak wiemy z wcześniejszych przykładów proces rozprężania się gazu z objętości V do objętości $2V$ związany jest ze wzrostem entropii tego gazu. Dlatego też proces ten zachodzi samoczynnie w przeciwieństwie do procesu odwrotnego. Z punktu widzenia podejścia statystycznego rozchodzenie się gazu w większej objętości oznacza przejście do stanu reprezentowanego przez niewyobrażalnie większą liczbę zdarzeń elementarnych, zatem znacznie, znacznie bardziej prawdopodobnego. Gdybyśmy teraz powiązali pojęcie entropii z liczbą zdarzeń elementarnych Ω reprezentujących dany stan, to przechodzenie do stanów bardziej prawdopodobnych wiązałoby się ze zwiększaniem entropii układu. Mielibyśmy drugą zasadę termodynamiki w ujęciu statystycznym. Można takie powiązanie entropii z liczbą stanów zdefiniować na różne sposoby. Zdecydowanie najszerzej przyjęta jest następująca definicja.

$$S = k \ln(\Omega) \quad 1.3$$

Gdzie k jest stałą Boltzmanna

$$k = 1.38065 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \quad 1.4$$

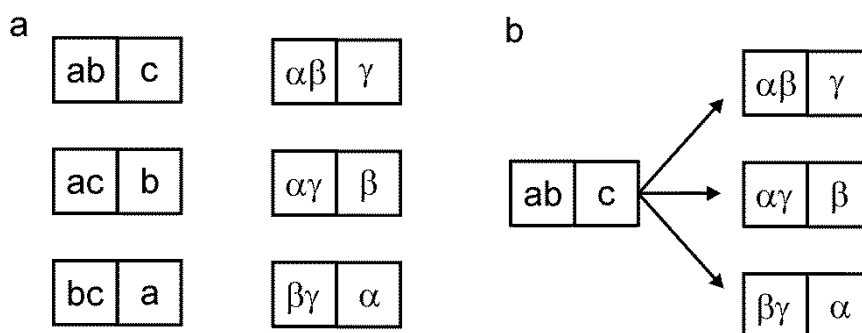
Dlaczego we wzorze użyty został logarytm? Logarytm pozwala nam zmniejszyć wielkość Ω , zachowując przy tym ważną własność entropii. Na przykład $\ln(1000000000) = 20.72$. Weźmy pod uwagę dwa zbiorniki gazu o tym samym ciśnieniu i temperaturze i o entropii danej wzorem

$$S_1 = k \ln(\Omega_1); S_2 = k \ln(\Omega_2) \quad 1.5$$

Gdzie Ω_1 i Ω_2 to liczba stanów elementarnych w jednej i drugim pudełku. Policzmy sumaryczną liczbę stanów w obu pudełkach. Liczba stanów elementarnych będzie równa

$$\Omega_{12} = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad 1.6$$

Zobaczmy, że tak jest na przykładzie. Mamy pudełko z trzema cząstkami podzielone na dwie części A i B. Liczba stanów odpowiadających rozłożeniu $A\{2\}B\{1\}$ wynosi 3. W drugim pudełku mamy taki sam stan i taką samą liczbę stanów elementarnych. Ile jest stanów elementarnych gdy liczymy entropię łącznie? Każdemu wybranemu stanowi w pierwszym pudełku, odpowiadają trzy stany w drugim pudełku (rys. 1.7).



Rysunek 1.7. a) w dwóch pudełkach mamy porozmieszczane trzy cząstki oznaczone jako a, b, c w jednym pudełku i α, β, γ w drugim pudełku. W obu pudełkach mamy stan $\{2\}\{1\}$, któremu odpowiadają trzy stany elementarne; Jeżeli analizujemy tą sytuację sumarycznie, to każdemu stanowi w pierwszym pudełku odpowiadają trzy stany drugiego pudełka.

Razem zatem mamy trzy po trzy, czyli dziewięć możliwości. Łatwo to rozumowanie uogólnić na inne liczby. Z drugiej strony chcemy, żeby suma entropii dwóch niezależnych układów była sumą entropii każdego z tych układów. Zobaczmy czy tak nam wychodzi.

$$S_{12} = k \ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = k \ln(\Omega_1) + k \ln(\Omega_2) = S_1 + S_2 \quad 1.7$$

Czyli widać, że logarytm użyty w definicji entropii nie psuje jej podstawowej własności: to znaczy, że sumaryczna entropia dla dwóch niezależnych układów jest równa sumie entropii.

Fakt 1.1.

Sumaryczna entropia dla dwóch niezależnych układów jest równa sumie entropii.

Tak zdefiniowaną entropię możemy zastosować do wszelkich zjawisk fizycznych, dla których da się obliczyć liczbę zdarzeń elementarnych odpowiadających różnym stanom fizycznym. Możemy więc w ten sposób uogólnić drugą zasadę termodynamiki na każdy proces fizyczny dający się opisać metodami statystycznymi.

Z drugiej zasady w ujęciu statystycznym wynikają wszystkie te wnioski, które wyciągaliśmy do tej pory. Między innymi również fakt, że ciało zimniejsze nie może podgrzać ciała cieplejszego. Możemy je zastosować również w bliskich naszemu codziennemu doświadczeniu sytuacjach.

Powiedzmy, że opuszczamy na dwa tygodnie wakacji nasz dom. Przed wyjazdem dom został wypucowany na błysk. Kiedy wrócimy po miesiącu dom wcale nie będzie w tak idealnym stanie. Sam z siebie bez niczyjej ingerencji zabałagani się. Ot choćby zabrudzą się okna, a na meblach osiadzie warstwa kurzu. Jest to odzwierciedleniem faktu, że układ pozostawiony sam sobie będzie zwiększał swoją entropię. Jeżeli pomyślimy o cząsteczkach kurzu wędrujących po mieszkaniu, to znacznie bardziej jest prawdopodobne, że rozprzestrzenia się po całym pomieszczeniu niż to, że wszystkie grzecznie będą wędrować do kosza. Bałagan ma tendencję do robienia się sam z siebie dlatego, że to co my jako ludzie nazywamy porządkiem reprezentowane jest przez znacznie mniejszą liczbę zdarzeń elementarnych niż to co nazywamy bałaganem. Pomyśl sobie o takim eksperymencie. Wypełniasz objętość mieszkania gęstą siecią małych sześciątów. Niech każdy z tych sześciątów ma swój numer. Następnie szykujesz maszynę losującą z kulami zawierającymi te numery i dla każdej rzeczy (książki, ubrania, garnki, ołówki, szczoteczki do zębów, dla każdego guzika, gwoźdźcia, etc.) losujesz numer. Następnie umieszczasz tą rzecz w punkcie wskazanym przez wylosowany numer. Jeżeli każda z kul losowana jest takim samym prawdopodobieństwem to spodziewamy się, że rzeczy dość równomiernie zostaną porozmieszczane w pokoju. W ten sposób pokoju posprzątać się nie da. Dlatego czyniąc porządek nie możesz zdać się na proces losowy. Musisz się osobiście napracować. W ten sposób osiągasz stan porządku, stan o małej entropii. Ale aby zachowana była druga zasada termodynamiki zmniejszając entropię w mieszkaniu musisz zwiększyć ją, w praktyce z nawiązką, gdzie indziej. Gdzie? Teraz spróbujemy dotrzeć do źródła tej brakującej entropii.

Weźmy pod uwagę nasz układ słoneczny. Słońce jest gazową kulą o średnicy rzędu miliona kilometrów otoczoną ogromną pustką (rys. 1.8).

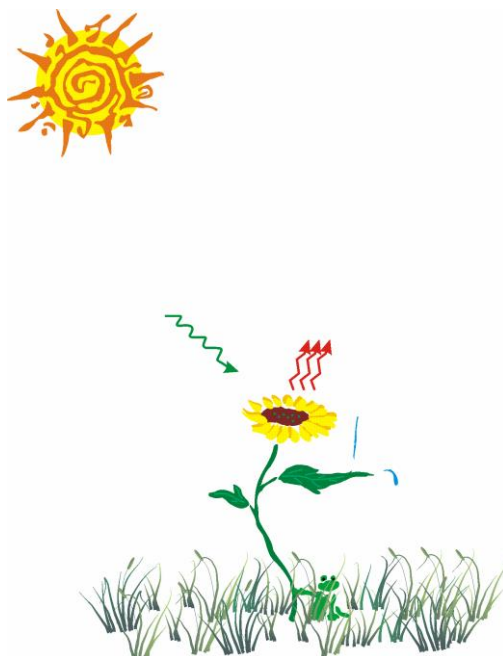
•

•

Rysunek 1.8. Słońce to mała kulka gazu w bezmiarze pustej przestrzeni, której towarzyszy kilka drobinek materii zwanych planetami. Drobną czarną kropką to pierwsza planeta – Merkury. Merkury jest tak mały, że w tej skali kropka powinna być niewidoczna (jej średnica byłaby mniejsza od jednej setnej milimetra). Najbliższa gwiazda byłaby około 40 kilometrów od żółtej kropki reprezentującej Słońce.

Co robi Słońce? Słońce rozprasza swoją materię i energię w tą przeraźliwą pustkę. W ciągu sekundy Słońce „chudnie” o około cztery miliony ton. Możemy przyjąć, że zachowuje się jak małe (w skali kosmicznej małe) dziurawe pudełko z gazem umieszczone w ogromnym pomieszczeniu. Jak wiemy w wyniku rozprzestrzeniania się gazu entropia w tym ogromnym pomieszczeniu rośnie. Część tego promieniowania trafia na Ziemię.

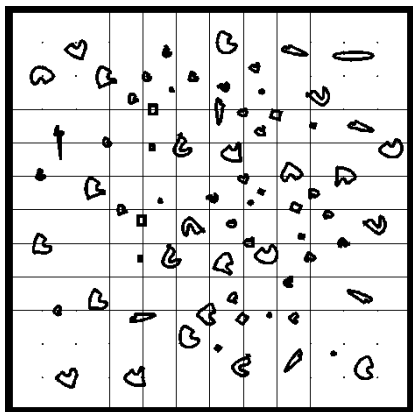
Przyjrzyjmy się teraz procesowi fotosyntezy. Dzięki szczególnemu barwnikowi zwanemu chlorofilem rośliny wychwytyją fotony z zakresu widzialnego ze słonecznego promieniowania. Energia niesiona przez te fotony zużyta jest na procesy życiowe rośliny. Ale energia ta nie może być przez roślinę magazynowana. Magazynując energię roślina uległaby w końcu spaleniowi. Słowem średnio rzecz biorąc w ciągu doby tyle energii ile roślina wchłonęła tyle też musi wydzielić. Jak roślina wydziela energię? W postaci promieniowania cieplnego czyli również w postaci fotonów, tyle że z zakresu podczerwonego. Ale każdy foton promieniowania podczerwonego ma energię mniejszą od fotonu promieniowania widzialnego. Możemy przyjąć, że zwykle na jeden foton promieniowania widzialnego przypadają trzy fotony promieniowania podczerwonego. (rys. 1.9).



Rysunek 1.9. Z całej gammy promieni słonecznych zielone rośliny z upodobaniem „łykają” fotony (fotony to porcje energii świetlnej) z zakresu światła widzialnego. Roślina nie może jednak gromadzić energii niesionej przez pochłonięte światło, gdyż skumulowana energia spaliłaby ją. Musi zatem średnio rzecz biorąc wydzielić tyle energii ile jej pochłonie. Wydzielanie następuje głównie w postaci energii cieplnej to jest wysyłania w przestrzeń większej ilości fotonów z zakresu podczerwonego. Dlaczego fotonów podczerwonych ma być więcej? Dlatego, że niesiona przez nie porcja energii jest mniejsza. Możemy przyjąć, że na każdy foton pochłonięty przypadają trzy wyemitowane.

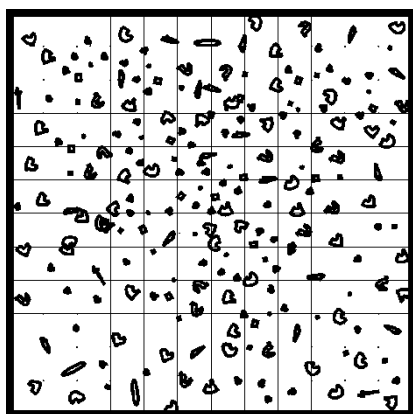
Gdzie tu jest miejsce na entropię? Wyobraź sobie, że masz pokój, którego podłogę dzielimy na kratki. W tym pokoju ktoś rozsypał tysiąc papierków. Jeżeli procesy zachodzące w pokoju nie wyróżniają żadnego miejsca na podłodze (takim

wyróżniającym procesem może być osoba machająca miotłą), to wiemy już, że najbardziej prawdopodobne jest symetryczne rozłożenie papierków (rys. 1.10). Inaczej mówiąc rozłożenie, przy którym w każdym kwadracie jest tyle samo papierków realizowane jest przez największą konfigurację papierków (zdarzeń elementarnych).



Rysunek 1.10. W pewnym pomieszczeniu w tajemniczych okolicznościach na podłodze pojawiło się tysiąc papierków (rozmyślonych losowo).

Do pokoju wpada swawolny Dyzio i każdy papierek drze na trzy części. Jaki jest efekt działania Dyzia? Otóż, zwiększyła się liczba papierków zatem konfiguracji mniej więcej równomiernego ich rozłożenia odpowiada znacznie więcej możliwych zdarzeń elementarnych.



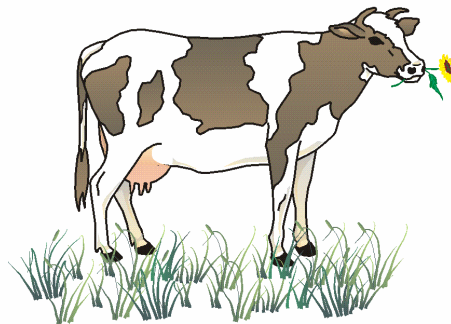
Rysunek 1.11. Ten sam pokój po wizycie swawolnego Dyzia

To znaczy, że Ω we wzorze (1.3) znacznie wzrosła. Zatem i entropia układu również wzrosła.

Nasz kwiatek zrobił to samo co swawolny Dyzio – „podał” każdy foton na trzy inne i w efekcie wzrosła entropia promieniowania elektromagnetycznego. Ale rosnącej entropii promieniowania towarzyszy malejąca entropia kwiatka. Wszak kwiatek pracowicie porządkuje atomy w molekuly, molekuly w komórki a komórki w tkanki. Jednak zgodnie z drugą zasadą termodynamiki suma działań kwiatka zwiększa entropię układu kwiatek-promieniowanie. To znaczy, że

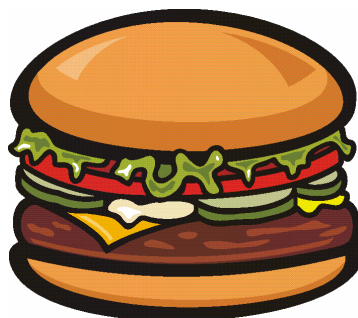
entropia promieniowania wzrosła bardziej niż zmalała entropia kwiatka. A za wszystko zapłaciło rozpraszające się w kosmiczną pustkę Słońce.

Możemy dalej ciągnąć opowieść o kwiatku, niestety jest to tragedia. Na łąkę przyszła krówka, która łyknęła kwiatek i go strawiła. Działania krówki znaczenie podniosły entropię kwiatka, dzięki czemu krówka mogła zmniejszyć swoją entropię (rys. 1.12).



Rysunek 1.12. Krowa zwiększa swoją entropię kosztem entropii zjadanych roślin

Potem do sklepu przyszedł człowiek i kupił nieco wołowiny (rys. 2.13), i tak dalej i tak dalej...



Rysunek 1.13. Wszystko przez tą entropię

Zupełnie ja w znanym wierszu imć: Mikołaja Biernackiego-Rodocia pod tytułem:

Idylla maleńka taka

Idylla maleńka taka:

Wróbel połyka robaką,

Wróbla kąt dusi niecnota,

Pies chętnie rozdziera kąta,

Psa wilk z lubością pożera,

Wilka zadławia pantera.

Panterę lew rwie na ćwierci,

Lwa - człowiek; a sam, po śmierci

Staje się łupem robaką.

Idylla maleńka taka.

I choć cały łańcuch pokarmowy jest, jak z tego widać, kołowy, to każde okrążenie tego łańcucha musi zwiększyć entropię całego układu. Cenę za to płaci rozsypujące się Słońce.

1.1. Negentropia

Jak widać z tych przykładów energii nam nie brakuje – brakuje nam czynnika zmniejszającego entropię. Ponieważ wygodnie nam się rozumuje w kategorii ubywającego paliwa a nie zwiększającej się kupy spalin wprowadzono pojęcie negentropii. Definiujemy ją tak

$$N = S_{\max} - S \quad 1.1.1$$

Gdzie $S_{\max}$ jest maksymalną możliwą wartością entropii w układzie a S jej aktualną wartością. Jak widać z tej definicji gdy entropia rośnie negentropia maleje, czyli zachowuje się jak zużywane paliwo. Możemy zatem powiedzieć, że Słońce ma dużo negentropii (czyli małą entropię w porównaniu z maksymalnie możliwą) a my czerpiemy z jego zasobów.

Druga zasada termodynamiki mówi tyle, że negentropia układu izolowanego zwykle maleje, a w szczególnych warunkach pozostaje stała (nigdy nie rośnie). Konsekwentnie nie powinniśmy mówić o kryzysie energetycznym (energia jest zachowana) a o kryzysie negentropijnym.

Na takie układy jak samochód, istoty żywe możemy popatrzeć jak na układy przez które przepływa energia. Przepływa bo energia nie może być ani magazynowana (grozi to przegrzaniem) ani nie może zniknąć. Jednak przepływ energii jest niezbędny, gdyż nikt nie wymyślił sposób na uzupełnienie negentropii bez takiego przepływu, lub z wykorzystaniem przepływu energii w cyklu zamkniętym. Bez zastrzyku negentropii z zewnątrz nasze ciała popadłyby w chaos.

Wiele mówiłem tutaj o symetrii. Jak widać z powyższych rozważań stany uprzywilejowane przez drugą zasadę termodynamiki to stany realizowanie przez możliwie maksymalnie symetryczne konfiguracje elementów układu. Jeżeli mamy w pomieszczeniu gaz, którego cząstki rozmieszczone są symetrycznie (jednorodnie) to entropia gazu w tym pomieszczeniu jest równa maksymalnej możliwej a negentropia jest równa zeru. Słowem taki gaz jest całkowicie pozbawiony negentropijnego paliwa. Z punktu widzenia naszych potrzeb jest więc bezużyteczny. Chyba, że wzbogacimy układ łącząc nasze pomieszczenie z innym pomieszczeniem, w którym nie ma gazu lub gaz jest chłodniejszy. Entropia takich dwóch pomieszczeń jest mniejsza od maksymalnej możliwej, zatem układ takich dwóch pomieszczeń zawiera negentropijne paliwo, które możemy wykorzystać do wykonania pracy. Niestety, jak już mówiłem stany, które określamy jako porządek, są stanami dalekimi od symetrii. Efekt jest taki, że utrzymanie porządku wymaga ciągłego uzupełniania negentropii, która w zadziwiający sposób sama z siebie potrafi wypływać z posprzątanego układu. Cóż, jeżeli w pomieszczeniu gdzie buszował swawolny Dyzio jest kosz, to trzeba wziąć miotłę i zapędzić wszystkie śmieci do tegoż kosza. Negentropia układu papierków wyraźnie wzrośnie. Ale negentropia sprząającego zmaleje, za co zapłaci krówka lub ewentualnie ziemniaczek. A za wszystko w końcowym rachunku płaci Słońce, które jest naszym wielkim kosmicznym zbiornikiem negentropii.

1.1.1 Jeszcze większy Wszechświat

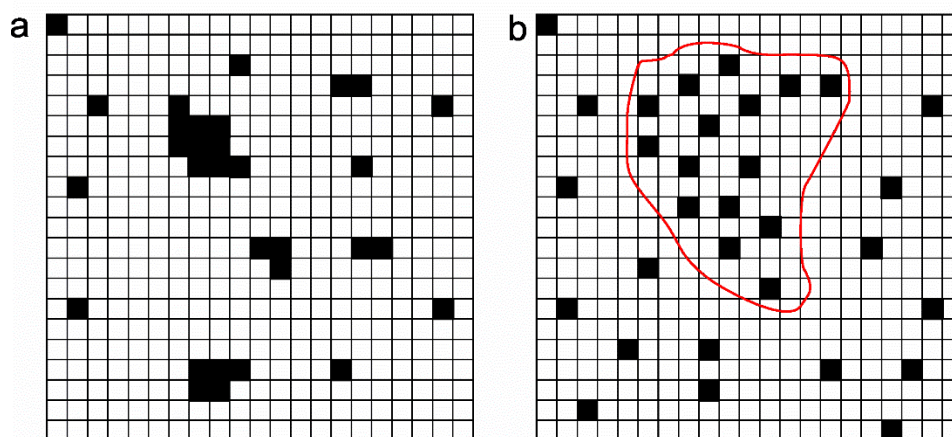
Wszechświat, który wylania się z naszych badań kosmosu jest niewyobrażalnie wielki. Tak olbrzymia struktura jak nasza Galaktyka jest w nim niewielkim punktem, jakich obserwujemy miliardy. Wszystko to jest imponujące, ale kryje sobie Wszechświat, który jest niewyobrażalnie większy od tego bezpośrednio badanego. Jest to wszechświat liczby kombinacji jakie mogą utworzyć elementarne składniki naszego świata. W każdej kropli wody liczba różnych możliwych konfiguracji cząstek przekracza liczbę cząstek w obserwowanym Wszechświecie. Każda taka kropla zawiera gigantyczny wszechświat możliwości. Większość tych kombinacji występujących w naszym środowisku jest nudna (z naszego punktu widzenia różne kombinacje odpowiadają jakościowo tym samym stanom układu), ale pozostała bardzo niewielka część jest ciekawa (na przykład tworzy wysoko uporządkowane organizmy żywe) i ciągle w swej liczbie niewyobrażalnie ogromna. Nasze życie toczy się w maleńkim obszarze tego wszechświata możliwych konfiguracji.

1.2. Blaski i cienie intuicyjnych „definicji”

Mówiąc o entropii posługiwałem się intuicjami w rodzaju im większa symetria w układzie tym większa jego entropia lub im większy bałagan tym większa entropia. Trzeba jednak pamiętać, że nie są to ścisłe określenia pozwalające na ocenę, który z dwóch układów ma większą entropię. Gdy o tym zapomnimy, to

łatwo o błędną ocenę. Pomyśl o schładzanym pojemniku z wodą. Gdy schładzamy wodę średnia energia cząsteczek wody spada. Cząsteczki mogą zajmować mniej stanów energetycznych, mniej możliwości oznacza, że entropia schładzanej wody też spada. Ale w momencie osiągnięcia temperatury krzepnięcia na powierzchni wody pojawi się fragmenty lodu, które w końcu utworzą warstwę pokrywającą zbiornik. Teraz symetria w układzie jest ewidentnie złamana – woda została rozdzielona na część ciekłą i zamrożoną. Czy zatem entropia układu wzrosła? Otóż nie, entropia układu dalej maleje mimo, że jego symetria wygląda na złamaną.

Aby zrozumieć co się stało przyjrzyj się dwóm rysunkom (1.3.1 a i b). Rysunki te przedstawiają dwie konfiguracje dwuwymiarowego gazu. Powiedzmy, że pokazane stany zostały wygenerowane z użyciem pewnych reguł rządzących ruchem kwadracików. Puściliśmy w ruch komputer i po wielu tysiącach cykli uzyskaliśmy takie obrazki. Nie ma teraz znaczenia jakiemu fizycznemu układowi może odpowiadać modelowany przez nas układ, chcę po prostu zilustrować pewien fakt. Pytanie brzmi, w którym przypadku entropia układu jest większa?



Rysunek 1.3.1. Dwa stany układu kwadracików powstałe na skutek działania pewnych reguł rządzących dynamiką kwadracików

Spora część osób uznaje, że rysunek (a) przedstawia stan o mniejszej entropii. W części (b) cząstki są równomierniej rozrzucone i nie tworzą zlepeków, jak to ma miejsce w części (a). Słowem stan (b) wygląda na bardziej symetryczny. Czy jest to odpowiedź dobra? Nie wiadomo. Podobnie jak nie możemy powiedzieć, który model domu z rysunku (TI 1.1) jest najlepszy. Aby odpowiedzieć na to pytanie musimy wiedzieć jaki cel stawiamy sobie przy tworzeniu modelu domu. W przypadku oceny entropii stanów pokazanych na rysunkach (1.3.1) musimy zapytać jakie są dostępne stany w układzie. W części (a) reguły rządzące układem kwadratów nie zawierają żadnych dodatkowych warunków ograniczających ich wzajemne położenie oprócz jednego – kwadraty nie mogą zajmować tej samej

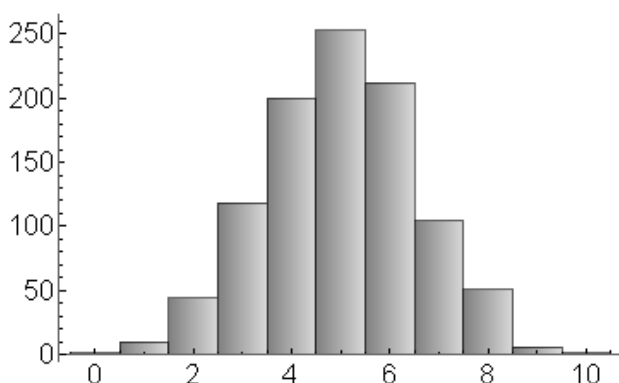
komórki. W części (b) na układ nałożono dodatkowy warunek. Między kwadratami musi być przynajmniej jedna komórka wolna. To dodatkowe prawo „fizyki” powoduje, że uzyskanie stanu z rysunku (b) jest dla takiego układu fizycznie zabronione. W efekcie liczba dostępnych konfiguracji w przypadku układu z prawej strony jest dużo mniejsza niż w przypadku układu z lewej strony. Może się równie dobrze okazać, że stan po układzie po prawej stronie odpowiada mniejszej entropii niż stan układu po lewej stronie. Ale dopóki nie będziemy w stanie obliczyć liczby możliwych konfiguracji w układzie dopóty nie możemy podać odpowiedzi na pytanie o wartość entropii.

Możemy się teraz domyśleć, że w zamarzającej wodzie cząsteczki tracą na swobodzie wyboru stanów. Rzeczywiście w stanie zamrożonym ich możliwości ruchu są zdecydowanie mniejsze niż w stanie ciekłym. Mniejsza dostępność stanów powoduje, że pomimo iż układ zdaje się mniej symetryczny, jego entropia przy zamarzaniu rośnie, gdyż kurczy się liczba dostępnych dla cząsteczek wody stanów. Generalnie tam, gdzie zachodzą przemiany fazowe ocena entropii na podstawie kryteriów symetrii jest zawodna, przynajmniej tam gdzie mamy do czynienia z mieszaniną różnych faz (na przykład woda – lód) jest to ryzykowne.

Pomysł z modelem cząsteczek, które nie mogą zajmować sąsiednich kwadratów może się wydać wydumany. Ale przypomnę, że nie chodzi nam o ocenę jego realności tylko o zilustrowanie pewnych niebezpieczeństw związanych z intuicyjną oceną entropii układu. Ponadto jak się okaże natura potrafi zafundować nam zaskakujące zakazy. Przypomnę tu zakaz Pauliego. Dwa elektrony nie mogą być w tym samym stanie. Dlatego w atomie litu trzeci elektron nie zajmie pozycji na orbicie o najniższej energii, tylko tą o jeden stopień, w bilansie energii wyżej. Obliczanie entropii w układach elektronowych musi uwzględniać ten zakaz. Tak więc nasz przykład wcale taki odlegany od rzeczywistości fizycznej nie jest.

2. Rozkład Gaussowski

Wróćmy do nieśmiertelnego przykładu rzucania monetą. Powiedzmy, że rzuciliśmy monetą dziesięć tysięcy razy. W efekcie uzyskaliśmy pewną liczbę orłów i reszek. Podzielmy całą serię na tysiąc podserii o liczbie dziesięć kolejnych prób każda. Pytamy: ile jest takich serii, które zawierają, kolejno, zero orłów, jednego orła, ..., dziesięć orłów. Przeprowadziłem taki eksperyment korzystając z generatora liczb losowych. Otrzymany rozkład pokazuje rysunek (2.1).



Rysunek 2.1. Liczba dziesiątek zawierających 0,1,...,10 orłów w podciągach po dziesięć rzutów monetą każdy. Jak należało się spodziewać najwięcej (ok. 253) jest wyników zawierających pięć orłów na dziesięć rzutów. Najmniej jest dziesiątek zawierających zero lub dziesięć orłów (po jednej takiej dziesiątce).

Jeżeli prawdopodobieństwo wyrzucenia orła oznaczmy przez p , to prawdopodobieństwo wyrzucenia reszki wynosi $1-p$. Dla monety symetrycznej $p=1/2$, ale nie musimy zakładać, że moneta jest symetryczna. Prawdopodobieństwo, że w danym rzucie wypadnie orzeł lub reszka wynosi

$$p_q = p^q (1-p)^{1-q}; \quad q = 0,1 \quad 2.1$$

Przyjmujemy, że dla $q=1$ mamy wynik orzeł a dla $q=0$ mamy wynik reszka. Rozważmy teraz dowolny ciąg orłów i reszek, na przykład ORRORR. Jakie jest prawdopodobieństwo jego wystąpienia? Kolejne rzuty są od siebie niezależne, wobec tego mamy

$$P = p^4 (1-p)^2 \quad 2.2$$

Bo mamy cztery orły i dwie reszki. Ogólnie dla n rzutów przy k orłach prawdopodobieństwo takiego ciągu wyrazi się wzorem

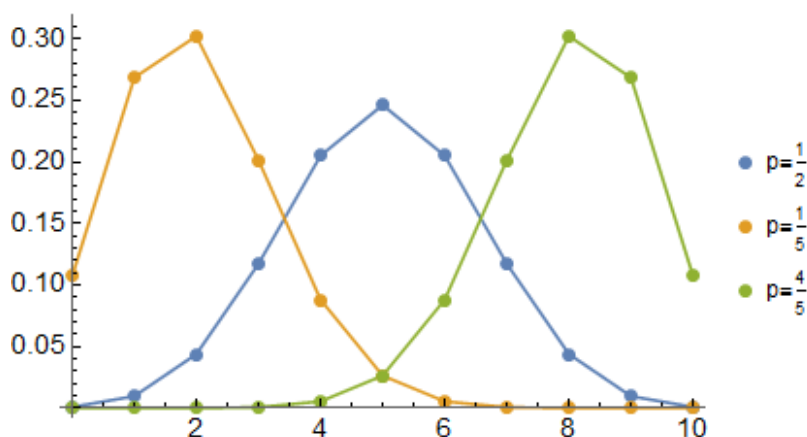
$$P = p^k (1-p)^{n-k} \quad 2.3$$

Możemy policzyć prawdopodobieństwo wyrzucenia k orłów przy n rzutach. Musimy pamiętać, że nie ważna jest kolejność wyrzucenia orłów. Zatem dla dziesięciu rzutów w serii i sześciu orłów ciągi OORRRRRRO i ORORRRRRRO są tym samym zdarzeniem pomimo różnej kolejności ustawienia orłów i reszek. Wiemy, że liczba sposobów, na które ze zbioru n

elementów możemy wybrać k elementów dana jest wzorem (Df xxx). Zatem prawdopodobieństwo wyrzucenia k orłów w n rzutach wynosi

$$P_k(n, p) = \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k} \quad 2.4$$

Otrzymaliśmy rozkład nazywany rozkładem dwumianowym. Rysunek (2.2) pokazuje przykłady takiego rozkładu.



Rysunek 2.2. Przykładowe rozkłady dwumianowe dla wyrzucenia k orłów w serii dziesięciu rzutów monetą, dla trzech różnych prawdopodobieństw wyrzucenia orła $\{1/2, 1/5, 4/5\}$

Jak mamy rozkład to musi być i zmienna losowa. W rozkładzie Bernoulliego zmienną losową jest liczba sukcesów k . Znajdziemy wartość oczekiwaną dla rozkładu dwumianowego. Zgodnie ze wzorem (Df xxx) wartość oczekiwana to suma iloczynów wartości zmiennej losowej i odpowiadającego tej wartości prawdopodobieństwa, mamy

$$\begin{aligned} \mu &= \sum_{k=0}^n k \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k} = \sum_{k=1}^n k \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k} = \\ &= \sum_{k=1}^n \frac{n!}{(k-1)!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k} = np \sum_{k=1}^n \frac{(n-1)!}{(k-1)!(n-k)!} p^{k-1} (1-p)^{n-k} = \\ &= np \sum_{k=1}^n \frac{n!}{(k-1)!((n-1)-(k-1))!} p^{k-1} (1-p)^{(n-1)-(k-1)} \end{aligned} \quad 2.5$$

Dokonyamy podstawienia: $m=k-1$, wtedy (2.5) przejdzie w

$$\mu = np \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(n-1)!}{m!((n-1)-m)!} p^m (1-p)^{(n-1)-m} \quad 2.6$$

Ale wyrażenie pod sumą jest równe rozkładowi dwumianowemu (2.4) dla $n-1$, stąd mamy

$$\mu = np \sum_{m=0}^{n-1} P_m(n-1, p) = np \quad 2.7$$

Ostatnie wyrażenie bierze się stąd, że suma przebiega po wszystkich prawdopodobieństwach $P_m(n-1, p)$, czyli musi być równa 1. W podobny sposób możemy wyznaczyć wariancję rozkładu dwumianowego (DF xxx)

$$\sigma_k^2 = np(1-p) \quad 2.8$$

Zróbmy przykładowe zadanie wykorzystujące schemat rozkład Bernoulliego.

Zadanie 2.1.

Dziesięciu robotników używa z przerwami energię elektryczną. Przeciętnie w ciągu godziny każdy robotnik używa energii przez dziesięć minut. Jakie jest prawdopodobieństwo, że w tym samym czasie energię będzie używało pięciu robotników naraz?

Budujemy model opisanej sytuacji. Po pierwsze z treści zadania wynika, że przeciętnie robotnik używa energii przez dziesięć minut w ciągu godziny. Prawdopodobieństwo, że w danej minucie danej godziny robotnik użyje energii elektrycznej jest równe $p=1/6$. Nie wiemy czy praca robotników jest współzależna, to znaczy, że jeżeli robotnik A potrzebuje prądu, to również potrzebuje go robotnik B. Albo więc zbadamy sprawę dokładnie, albo przyjmujemy najprostsze założenie, że robotnicy pracują niezależnie, co też oczywiście uczynimy. Prawdopodobieństwo, że k robotników będzie używało energii w tym samym przedziale czasu wynosi więc $P_k(n, p)$, wzór (2.4)

$$P_5(10, 1/6) \approx 0.013 \quad 2.9$$

Jeżeli chcemy wiedzieć jakie jest prawdopodobieństwo, że pięciu lub więcej robotników używa energii elektrycznej to musimy zsumować wszystkie możliwości dla wartości zmiennej losowej od $k=5$ do $k=10$.

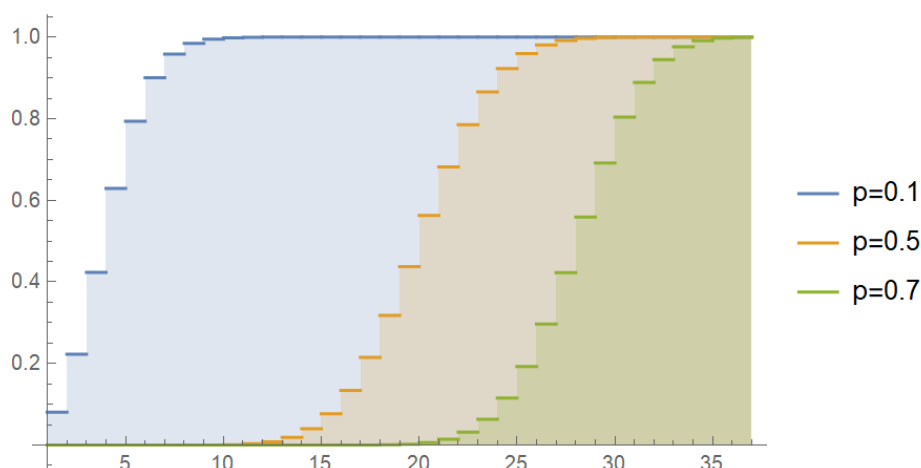
$$P_{5-10} = \sum_{k=5}^{10} P_k(10, 1/6) \approx 0.015 \quad 2.9$$

Zatem jeżeli moc źródła może zaspokoić potrzebę czterech robotników to przeciążenia możemy spodziewać się, średnio rzecz biorąc przez jedną minutę na 66 minut. Można doradzić kierownikowi budowy, że warto zwiększyć moc źródła.

Jak widać, nasze obliczenia obciążone są założeniami modelu dotyczącymi pracy robotników. Te założenie niekończące się są spełnione, ale jak zwykle zaczynamy od modelu kulistej krowy. W wielu praktycznych sytuacjach taki model okazuje się wystarczający i dostarcza informacji na podstawie, której możemy podjąć odpowiednią decyzję. Na przykład jeżeli wiemy, że czasami robotnicy wykonują zadania razem (nie są niezależni) i razem używają energię

elektryczną, to nasz wynik jest niedoszacowany i przeciążenia mogą zdarzać się częściej. Jeżeli uzyskany wynik jest nieakceptowalny, to tym bardziej nieakceptowalny będzie wyniki uzyskany z dokładniejszego modelu. Nie ma co wtedy filozofować i trzeba zwiększyć moc źródła, lub inaczej rozłożyć pracę robotników. Rozkład dwumianowy okazuje się użyteczny do szacowania przeciążeń linii energetycznych, linii telekomunikacyjnych, skuteczności leków, prawidłowości przebiegu procesów przemysłowych, oceny wyników sportowych. Oczywiście nie każde zagadnienie z wymienionych wyżej obszarów możemy analizować rozkładem dwumianowym. Nie mniej, w wielu przypadkach jest to możliwe, przynajmniej jako pierwszy etap oceny sytuacji.

Obliczenia prawdopodobieństwa obciążenia źródła energii w ostatnim zadaniu przypomniały mi o kwestii dystrybucji (DF xxx). Rysunek (2.3) pokazuje przykładowe dystrybucje dla rozkładu dwumianowego.



Rysunek 2.3. Przykład dystrybucji dla rozkładu dwumianowego, dla trzech wartości prawdopodobieństwa sukcesu p i wartości $n=40$.

Wzory analityczne na dystrybucję rozkładu dwumianowego zawierają funkcje specjalne i nie będę ich tu zamieszczał.

2.1. Rozkład Gaussowski

Dla dużych ilości prób n mamy wyrażenie przybliżone

$$P_k(n, p) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(k - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad 2.1.1$$

Gdzie μ oznacza wartość oczekiwaną. Jest to tzw. rozkład Gaussa dla zmiennej dyskretnej. Zatem rozkład Gaussa jest dla dużej liczby prób n równy w przybliżeniu rozkładowi dwumianowemu (rys. 2.3)

Rozkład Gaussa dla zmiennej dyskretnej można uciąglić, to znaczy zapisać go w postaci rozkładu gęstości prawdopodobieństwa. Ciągła postać rozkładu (2.1.1) dla $p=1/2$ ma postać.

$$N(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad 2.1.2$$

Litera N bierze się stąd, że rozkład Gaussa nazywany jest również rozkładem normalnym. Zanim przejdę do omówienia właściwości rozkładu Gaussa wyjaśnię skąd nazwa „rozkład normalny”. Zwykle, coś normalnego oznacza coś typowego. I tak się w początkach rozwoju metod statystycznych wydawało, że rozkład normalny jest typowy. Rozwój nauki, pokazuje zwykle, że ta domniemana typowość nie jest tak oczywista jak to się z początku wydaje. Tak też było z typowością rozkładu Gaussowskiego, ale nazwa pozostała. Oto krótka historia rozkładu normalnego.

Wyniki pomiarów obarczone są błędami; to rzecz powszechnie znana. Dlatego pisze się czasem, że na przykład długość stołu wynosi 120 ± 1.1 cm. To 1.1 cm na końcu oznacza, że stół może mierzyć od 118.9 cm do 121.1 cm. Jednakże i to do końca nie jest prawdą. Trudno jest ustalić, granicę błędu. Zapis 120 ± 1.1 cm oznacza, że co prawda istnieje szansa, że długość stołu wynosi 110 cm, ale jest ona niezmiernie mała, może nawet mniejsza od wygranej w Lotto. Oczywiście zdarzają się ludzie, którzy w Lotto wygrywają, tak jak może się wyjątkowo zdarzyć wyjątkowo zły pomiar, ze względu na jakieś wyjątkowo niekorzystne okoliczności, jednak jest to tak mało prawdopodobne, że się tym nie przejmujemy – podobnie jak nie planujemy wakacji zakładając, że do maja wygramy główną wygraną w Lotto.

Trzeba tu koniecznie rozróżnić dwie sprawy. Wynik 120 ± 1.1 cm może być dokładany w ramach pewnej teorii błędu. Tak samo jak uznanie, że prawdopodobieństwo wyrzucenia orła lub reszki jest równe $\frac{1}{2}$ jest całkowicie słuszne w ramach podstawowego modelu monety. Modelowa moneta pada tylko orłem lub reszką do góry i nigdy nie staje na kant i jest całkowicie symetryczna. Rzeczywista moneta może sprawić psikusa i wylądować na krawędzi. Jednak teraz mówiąc o wyniku 120 ± 1.1 cm myślę o realnym eksperymencie, bez żadnych modelowych uproszczeń. Kiedy dostajemy taki wynik od kolegi, to w zasadzie mu ufamy. Wiemy, że błąd był oszacowany w ramach pewnego modelu, któremu możemy zaufać, poza wystąpieniem bardzo mało prawdopodobnych okoliczności, których żaden model nie uwzględni. Mogło się oczywiście zdarzyć, że w momencie pomiaru, przeszła obok niego koleżanka, do której kolega czuje miętę i to go tak rozproszyło, że zrobił głupi błąd. Prawdopodobieństwo takiego zajścia jest jednak niskie i model, w ramach którego porusza się kolega takich zdarzeń nie uwzględnia. Co ciekawe próba uwzględnienia takich bardzo rzadkich zdarzeń spowodowałaby znaczny wzrost szacowanego błędu. Z 120 ± 1.1 cm mogłoby się zrobić 120 ± 31 cm, co na potrzeby zakupów stołu eliminuje taki

miar z grona użytecznych. Chyba, żeby podać błędy warunkowo: W normalnych warunkach $120 \pm 1.1 \text{ cm}$, ale jak się zdarzy, że akurat przejdzie obok Mimi, to $120 \pm 31 \text{ cm}$. Z bardzo dużym prawdopodobieństwem możemy przyjąć, że Mimi akurat w tym momencie nie przeszła.

Pojawia się istotne pytanie: Jaki rozkład ma błąd jaki robimy w pomiarach. Tego czego możemy się spodziewać, to zależność – im większy błąd to mniejsze prawdopodobieństwo jego popełnienia. Ale to nie mówi nam jak wygląda rozkład błędów. Możemy się spodziewać, że mamy różne rozkłady dla różnych pomiarów i tak rzeczywiście jest. Jednak, w ramach prostej intuicji¹, spodziewamy się, że najbardziej, w naszych opisach przyrody, dominuje rozkład reprezentowany przez krzywą dzwonową (DF xxx), czyli rozkład Gaussa. To, że błędy pomiarów układają się w pewien charakterystyczny sposób dostrzegali już tacy uczeni jak Tycho Brache czy Galileusz. Brak było jednak systematycznych badań nad postrzeganym wzorcem. Historia systematycznych badań nad krzywą dzwonową i jej związków z rozrzutem w pomiarach zaczyna się od wysiłków belgijskiego astronoma i matematyka Adolphe Quételeta. Quételet należał do grona ludzi ogarniętych manią liczb. Tak chodzą między nami i tacy, którzy namiętnie oddają się zbieraniu otaczających ich liczb. W XV i XVI wieku nie było łatwo oddawać się tej pasji, gdyż liczb wokół ówczesnie żyjących ludzi nie było wtedy zbyt wiele. Ale wiek XIX obfitował już w liczby. Nauka i technika po XVII wieku oddała się pomiarom i obliczeniom produkując ogromne ich strumienie, a rządy coraz skwapliwiej notowały dane liczbowe dotyczące społeczeństwa. Quételet zajął się francuskimi danymi dotyczącymi przestępczości. Dostrzegł, że liczba morderstw jest z roku na rok właściwie stała. Ba podobna była liczba zbrodni z podziałem na użyte do niej narzędzie: np. pistolet, sztylet, pałka, itd. Szybko okazało się, że stałość nie dotyczy tylko morderstw. Społeczeństwo jako zbiór wielkiej liczby jednostek okazuje się zastanawiająco stabilne w przejawach różnych zachowań czy zdarzeń jaki jest jego udziałem w okresie jednego roku. Oczywiście nie oznacza to idealnej powtarzalności rok w rok tej samej liczby na przykład samobójstw. Oznacza to tylko, że z roku na rok dostajemy podobną ich liczbę. Choć dziś to nikogo nie dziwi, w czasach Quételeta była to nowość o poważnych konsekwencjach. Zaczęto się na przykład zastanawiać nad zakresem osobistej odpowiedzialności sprawcy zbrodni. Skoro społeczeństwo i tak wyprodukuje stałą liczbę sprawców, czy odpowiedzialność nie leży po stronie społeczeństwa a nie sprawcy? Problem jest trudny a sama statystyka nie da odpowiedzi na takie pytania, może nas co najwyżej skłonić do ich postawienie, co też się stało. Widać jak wnioski ze zwykłego liczenia mogą przerodzić się w burzliwą debatę. W 1853 roku Quételet organizuje w Brukseli pierwszą międzynarodową konferencję statystyczną. To moment kiedy koło historii rozwoju statystyki zaczyna się żwawo obracać.

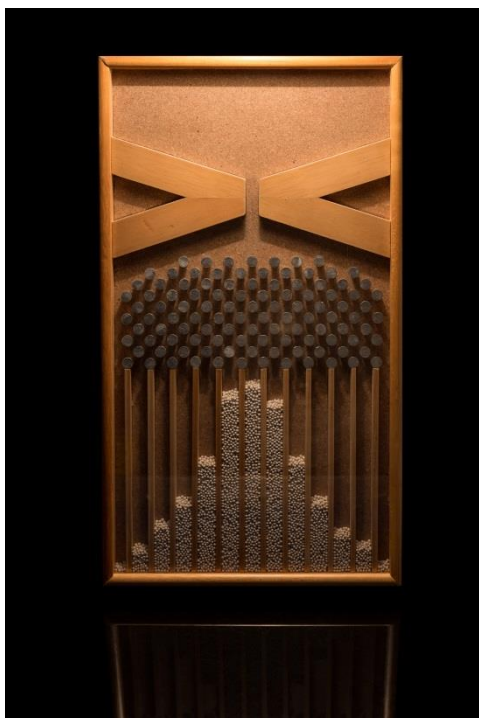
¹ Niestety nie do końca słusznej

Sukces zastosowania metod statystycznych do opisu społeczeństwa, szybko przyniósł pomysł, że można to samo zrobić, na przykład z układem cząstek. Jeszcze w tym temacie spotykamy się z bardzo ważnymi dla rozwoju fizyki osiągnięciami Maxwella i Boltzmanna, pionierów na gruncie fizyki statystycznej.

Wróćmy jeszcze do początków. Jakie rozkłady mierzonych wielkości napotkał Quételet? Nie będzie wielkim zdziwieniem, że była to krzywa dzwonowa. Tak układają się przykładowo wyniki pomiaru wzrostu kobiet i mężczyzn, numeru buta i wielu innych.

Po śmierci Quételeta palmę pierwszeństwa w badaniach statystycznych przejął Brytyjczyk Francis Galton, kolejny przykład owładniętego manią liczb przedstawiciela ludzkiego rodu. Galton nie tylko, że zbierał liczby, ale sam je namiętnie produkował, otwierając w Londynie ośrodek pomiarów antropometrycznych. Dał nam również piękny przyrząd ilustrujący mechanikę pojawienia się rozkładu Gaussowskiego (rys. 2.3). Nazwał go quincunxem, co oznacza charakterystyczny układ pięciu kropek na kostce do gry. Dziś nazywamy go deską Galotna. Zakładając, że urządzenie jest zbudowane symetrycznie i na każdym gwoździu kulka ma jednakowe prawdopodobieństwo, że wybierze ścieżkę po jego lewej lub prawej stronie, łatwo będzie nam przewidzieć działanie urządzenia, co przedstawia rysunek (2.4).

Jeżeli wykreślimy uzyskany rozkład ilości kulek trafiających w poszczególne przegródki u spodu urządzenia, to zobaczymy krzywą dzwonową.

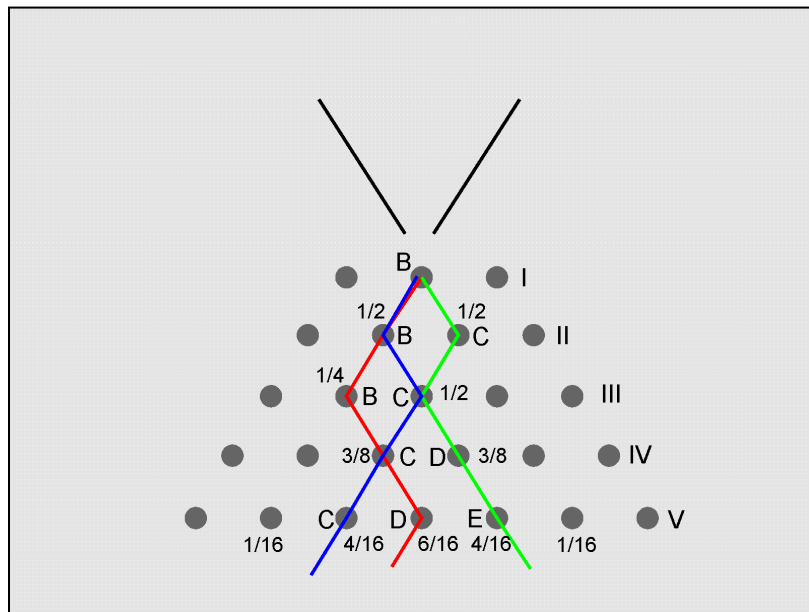


Rysunek 2.3. Deska Galtona. Deska Galtona składa się z szeregu kołków wbitych w kilku rzędach. Na dole ma szereg kanałów zbierających spadające z góry kulki w osobne słupki. Rzucone z góry kulki odbijają się od poszczególnych kołków wybierając z równym prawdopodobieństwem (w idealnym przypadku), lewą lub prawą ścieżkę. Otrzymany na dole rozkład kulek ma charakter krzywej dzwonowej; źródło Wikipedia; Creative Commons BY-SA 4.0

Rozkład dzwonowy powstaje jako efekt działania losowych czynników. Na desce Galtona każdy taki czynnik to jeden kołek. W eksperymencie takie czynniki mogą zarówno zawyżyć jak i zaniżyć wynik pomiarów (odpowiada to odbiciu się kulki albo w lewo albo w prawo). W efekcie na końcu dostajemy gaussowski rozkład błędów. To znaczy, że jak przeprowadzimy dużo pomiarów to rozkład błędów będzie gaussowski. Oczywiście nie każdy proces pomiarowy da rozkład gaussowski, ale na początku ludzkiej przygody ze statystyką wydawał się on królować.

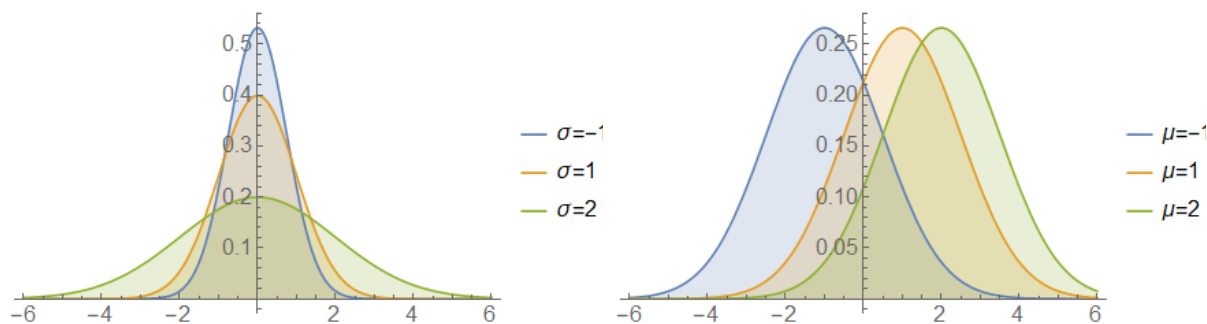
Wskazałem, że rozkład gaussowski jest ciągłą wersją rozkładu dwumianowego dla $p=1/2$. Dokładne wyprowadzenia i to różnymi ścieżkami, rozkładu normalnego można znaleźć w wielu podręcznikach podstaw statystyki². Czas na omówienie właściwości ciągłego rozkładu gaussowskiego. Krzywa rozkładu (2.10) ma postać symetrycznej krzywej dzwonowej (rys. 2.5) i zależy od dwóch parametrów: σ (pierwiastek z wariancji, czyli odchylenie standardowe) i μ (wartość oczekiwana (średnia)), których wymiary są takie same jak wymiar zmiennej losowej (co wynika ze wzoru (2.10)).

² Na przykład: Roman Nowak, Statystyka dla fizyków, Warszawa PWN, 2002.



Rysunek 2.4. Schemat działania deski Galtona. Różne kolory linii łamanych symbolizują trzy przykładowe historie spadającej kulki. Wszystkie kulki zaczynają od odbicia od kołka IB. Po odbiciu mogą trafić albo na kołek IIB, albo na kołek IIC, w obu przypadkach z prawdopodobieństwem $\frac{1}{2}$. Po odbiciu od kołka IIB mogą trafić na kołek IIIB (historia czerwona) lub IIIC (historia niebieska). Po odbiciu od kołka IIC mogą trafić na kołek IIIC (historia zielona) lub IIID (brak tej historii). Jak widać kołek IIIC zbiera kulki z kołka IIB i IIC, dlatego prawdopodobieństwa trafienia weń kulki jest dwa razy większe niż w kołki IIIB i IIID. Schemat obliczeń jest tu jasny. Każdy kołek zbiera kulki z dwóch sąsiadów o rząd wyżej. Tylko brzegowe kołki nowej linii kołków mają jednego sąsiada wyżej, co zmniejsza prawdopodobieństwo dotarcia kulki. Prawdopodobieństwo trafienia w dany kołek to suma prawdopodobieństw podzielonych przez dwa dla kołków znajdujących się wyżej. Dla szesnastu kulek mamy następujący rozkład trafień w piątym rzędzie: VB – jedna kulka, VC – cztery kulki, VD sześć kulek, VE cztery kulki, VF jedna kulka: $\{1,4,6,4,1\}$. Są to liczby odpowiadające czwartemu wierszowi tabeli (3.3). Dla 64 kulek mielibyśmy $\{4,16,24,16,4\}=4\cdot\{1,4,6,4,1\}$. Słowem zachowany jest kształt rozkładu, który jak widać będzie miał charakter krzywej dzwonowej.

Widać, że im większa jest wariancja σ tym bardziej jest spłaszczony rozkład, wartość oczekiwana (średnia) μ określa natomiast położenie maksimum rozkładu.



Rysunek 2.5. Przykład rozkładu normalnego dla zmiennej losowej zmieniającej się w zakresie $-6 \leq x \leq 6$; z lewej dla stałej wartości oczekiwanej $\mu=0$ i trzech różnych wartości odchylenia standardowego σ ; z prawej dla stałej wartości odchylenia standardowego σ i trzech różnych wartości oczekiwanej μ .

Rozkład gaussowski jest mocno skoncentrowany w swej środkowej części, co ilustruje tabela (2.1). Doświadczalnicy mówią czasem, że dokładności pomiaru jest nie gorsza niż 3σ . Oznacza to, że spodziewają się, że rozkład błędu jest dobrze określony przez rozkład normalny, oraz że prawdopodobieństwo iż wynik jest poprawny wynosi, zgodnie z tabelą (2.1) nie mniej niż 0.9973.

n	P	Tabela 2.1. Prawdopodobieństwo zlokalizowania wyniku (na przykład pomiaru), w przedziale: $\mu - n\sigma \leq x \leq \mu + n\sigma$
1	0.6827	
2	0.9545	
3	0.9973	
4	0.9999	



Rysunek 2.7. Carl Friedrich Gauss (ur. 30 kwietnia 1777 w Brunszwiku, zm. 23 lutego 1855 w Getyndze) – niemiecki matematyk, fizyk, astronom i geodeta. Gauss należy do grona najwybitniejszych uczonych w historii. Przez współczesnych określony był „księciem matematyków”. Urodził się w biednej rodzinie pomocnika murarskiego w Brunszwiku. Już we wczesnej młodości dał się poznać jego nieprzeciętny talent do matematyki. Jego kształcenie finansował książę Brunszwiku Karol Wilhelm. Gauss położył fundamenty pod teorię geometrii nieeuklidesowych, funkcji zespolonych, teorię kongruencji, opisał rozkład zmiennej losowej nazywany dziś rozkładem Gaussowskim. W ramach fizyki rozwijał teorię potencjału i optyki geometrycznej. W 1832 r. opracował układ jednostek miar CGS (centymetr, gram sekunda). Litografia sporządzona przez Siegfried Detlev Bendixena w 1828 r; źródło Wikipedia.

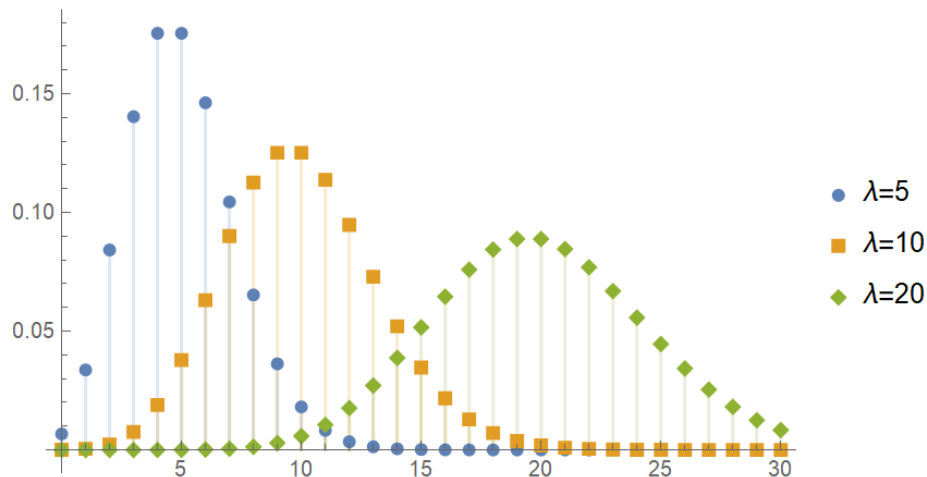
2.2. Rozkład Poissona

Omówiłem dwa rozkłady – rozkład Gaussowski i dwumianowy. Są to prawdopodobnie najczęściej spotykane rozkłady. Na trzecim miejscu, jak sądzę, lokuje się rozkład Poissona, którym się teraz zajmę. Rozkład Poissona jest szczególnym przypadkiem rozkładu dwumianowego. Gdy prawdopodobieństwo wystąpienia zdarzenia jest małe a liczba zdarzeń elementarnych jest duża, to rozkład dwumianowy możemy zastąpić rozkładem Poissona, który zdefiniowany jest w następujący sposób

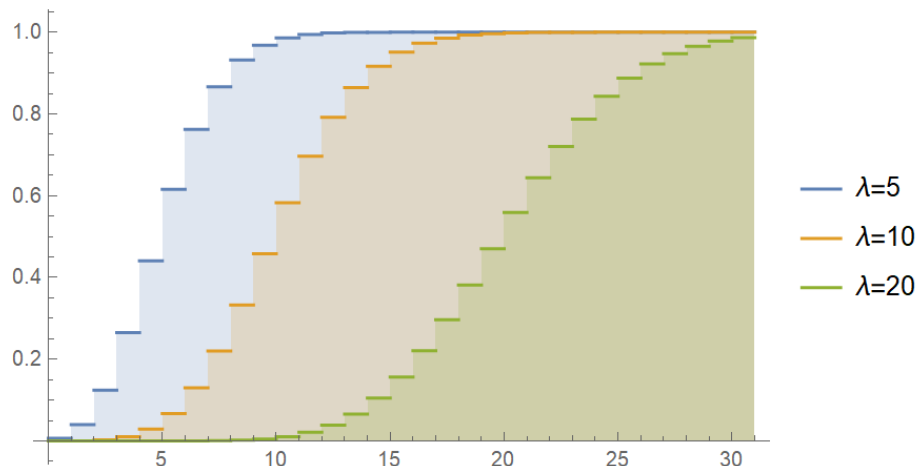
$$P(k, \lambda) = \frac{\lambda^k e^{-\lambda}}{k!} \quad 2.1.1$$

Gdzie λ jest oczekiwaną liczbą zdarzeń w danym przedziale (na przykład w przedziale, czasu lub długości), k to liczba zdarzeń w tym przedziale dla której obliczymy prawdopodobieństwo.

Rysunek (2.1.1) pokazuje przykładowe rozkłady Poissona, a rysunek (2.1.2) odpowiadające im dystrybuanty. Rysunek (2.1.3) pokazuje porównanie przykładowego rozkładu dwumianowego i Poissona.

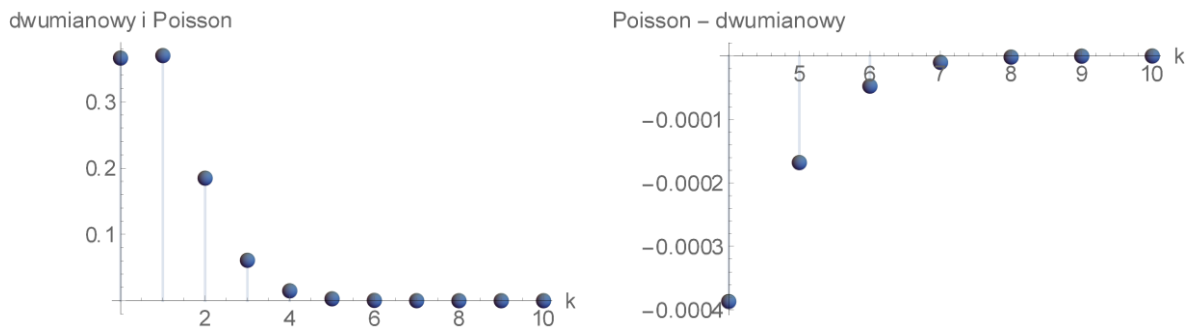


Rysunek 2.1.1. Przykładowe rozkłady Poissona



Rysunek 2.1.2. Dystrybuanty rozkładów pokazanych na rysunku (2.1.1).

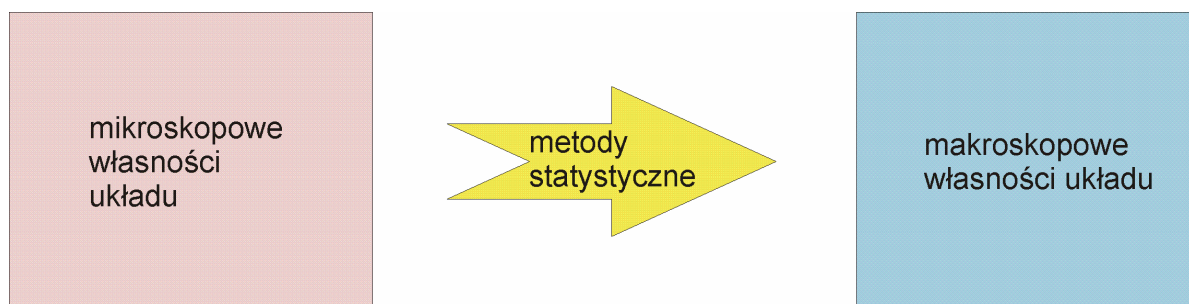
Skupmy się na moment na wartości parametru λ . Jak już stwierdziłem jest on oczekiwaną liczbą zdarzeń w danym przedziale. Jeżeli mamy na przykład zdarzenie występujące średnio pięć razy na sekundę, to w czasie dziesięciu sekund oczekujemy wystąpienia pięćdziesięciu takich zdarzeń. Jeżeli zatem obliczamy ilości zdarzeń występujących w dziesięciosekundowych przedziałach czasu, to przyjmujemy, że $\lambda=50$.



Rysunek 2.1.2. Z prawej: przykład rozkładu dwumianowego i Poissona dla $n=100$ prób losowania par cyfr, przy założeniu, że wylosowana została jedna para tych samych cyfr, na przykład (4,4). Prawdopodobieństwo wylosowania takiej pary w pojedynczej próbie jest równe $p=0.01$. Wartość oczekiwana wylosowania takiej pary w stu próbach $\lambda=100 \cdot 0.01=1$. Na rysunku nie widać, żadnych różnic między tymi rozkładami (kropki reprezentujące oba rozkłady nakładają się). W rzeczywistości różnice te występują ale są bardzo małe co pokazuje rysunek z prawej gdzie są one policzone i wyrysowane.

3. Gaz doskonały

Zadanie stojące przed fizyka statystyczną można określić odwołując się do rysunku (3.1)



Rysunek 3.1. Fizyka statystyczna buduje pomost, przy użyciu metod statystycznych, pomiędzy mikroskopowymi a makroskopowymi właściwościami układów fizycznych

Fizyka statystyczna pozwala ustanowić pomost pomiędzy tym co wiemy o układzie na poziomie mikroskopowym, a tym co możemy zmierzyć na poziomie makroskopowym. Spróbujemy poradzić sobie ze zbudowaniem takiego pomostu dla gazu doskonałego. Zaczynamy od poziomu mikroskopowego, czyli od wypisania właściwości cząsteczek gazu doskonałego.

- Gaz doskonały składa się ze swobodnych cząstek
- Jedynym oddziaływaniem między cząstkami są wzajemne sprężyste zderzenia.
- Całkowita objętość wszystkich cząstek gazu jest znikomo mała w porównaniu z objętością naczynia
- Oddziaływanie cząstka-ściana naczynia zachodzi tylko poprzez zderzenia sprężyste.
- Cząsteczki gazu są rozróżnialne, to znaczy, przynajmniej teoretycznie możemy śledzić los każdej z nich.

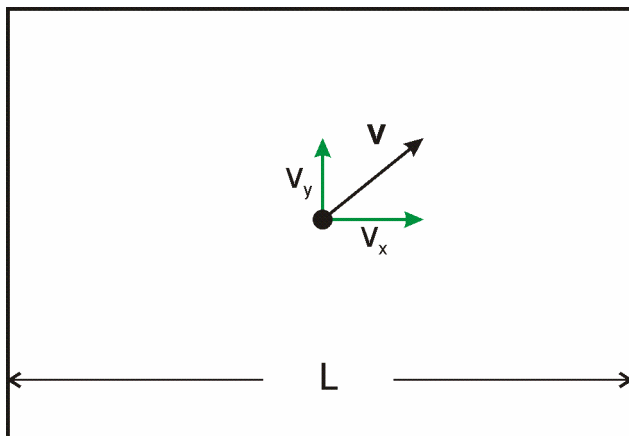
Jest to model wysoce uproszczony (model kulistej krowy dla gazu), zaniedbuje całkowicie fakt, że cząsteczki gazu mają bogatą wewnętrzną strukturę, oraz mogą ze sobą oddziaływać w bardziej złożony sposób niż przez zderzenia sprężyste. Słowem uważamy, że energia potencjalna wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami gazu jest bardzo mała w porównaniu z średnią energią kinetyczną tych cząsteczek i dlatego ma mały wpływ na parametry makroskopowe układu. Jak wiemy z tematu (TXVIII) model gazu doskonałego zaskakująco dobrze opisuje zachowanie gazów atmosferycznych w warunkach normalnych. Pozostaje pytanie, czy powyższy model mikroskopowy doprowadzi nas do równania stanu gazu doskonałego. Gdyby tak się nie stało to musielibyśmy pomyśleć o skorygowaniu wypisanych cech gazu w skali mikro. Drugie pytanie brzmi: jak z tych cech uzyskać równanie stanu gazu doskonałego, które zawiera takie

makroskopowe parametry jak temperatura, ciśnienie, objętość i ilość cząstek? Do tego potrzebne są nam metody statystyczne. Zakładamy oczywiście, że gaz znajduje się w stanie równowagi.

Aby zacząć musimy przyjrzeć się zachowaniu pojedynczej cząstki. Zaczniemy od jednej cząstki w sześciennym pudełku (rys. 3.1). Cząstka porusza się odbijając się od ścian pudełka. Przeanalizujemy zderzenie cząstki ze ścianą A. Jest to przypadek zderzenia mikroskopijnej cząstki z dużo, dużo masywniejszą ścianą. Możemy więc przyjąć, że cząstka odbija się od ściany tak, że zachowana wartość x-owej składowej jej pędu, ale zmienia się zwrot tej składowej. Zatem zmiana x-owej składowej pędu przy zderzeniu wynosi

$$\Delta p_x = 2mv_x \quad 3.1$$

Zmiana pędu oznacza, że na cząstkę zadziałała siła. Zgodnie z trzecią zasadą dynamiki na ścianę musi działać taka sama siła tyle, że przeciwnie skierowana. Możemy też skorzystać z zasady zachowania pędu, z której wynika, że pęd naczynia zmienił się tak aby całkowita zmiana pędu układu cząstka – pudełko była równa zeru. Skoro pęd pudełka zmienia się, to znaczy że na pudełko działa siła, której źródło jest przyłożone do ściany A.



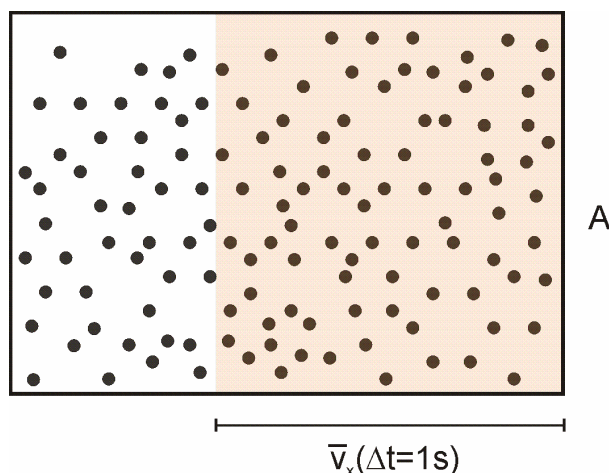
Rysunek 3.1. W pudełku pojedyncza cząstka ma niezerowy pęd w kierunku osi x-ów. Cząstka ma niezerową składową prędkości w kierunku osi x-ów, która na skutek zderzenia zmienia znak. Zakładamy, że przedstawioną sytuację opisuje model zderzenia sprężystego małej kulki z dużo, dużo masywniejszą ścianą.

Średnia siła działająca w tej sytuacji wyraża się wzorem

$$F_x = \Delta p_x \Delta t \quad 3.2$$

Jaki jest czas zderzenia Δt ? Odpowiedź na to pytanie nie jest prosta. Dlatego spróbujemy je obejść. Powiedzmy teraz, że w pudełku jest N cząstek, gdzie N jest bardzo, bardzo dużą liczbą, tak dużą, że w ciągu sekundy w ściankę A uderza bardzo, bardzo, bardzo dużo cząstek. Pole powierzchni ścianki A oznaczę pochyłą literą A . W każdej sekundzie w ściankę A uderza, średnio rzecz biorąc, taka sama liczba cząstek. To średnio rzecz biorąc oznacza na przykład, że w jednej sekundzie uderza 20 miliardów cząstek, w drugiej 20 miliardów i 205 tysięcy, w trzeciej sekundzie 20 miliardów pomniejszone 1249, i tak dalej. Te drobne różnice liczby cząstek uderzających w ściankę, będą powodowały niewielkie

zmiany działającej siły. Takie niewielkie zmiany nazywamy fluktuacjami i się nimi tu nie przejmujemy. Pozostaje ciągle pytanie ile cząstek średnio rzecz biorąc uderza w ścianę A, w czasie jednej sekundy? Zastanówmy się nad tym, co się dzieje przy samej ścianie. W ciągu sekundy uderza w nią pewna liczba cząstek. Jeżeli cząstek przy ścianie jest bardzo, bardzo dużo, to możemy przyjąć, że w każdej sekundzie liczba uderzeń jest praktycznie taka sama (pomijamy fluktuacje). Co więcej zamiast zastanawiać się nad prędkościami z jakimi cząstki uderzają w ściankę możemy wprowadzić przeciętną cząstkę poruszającą się z średnią prędkością, której x -owa składowa w kierunku ścianki A wynosi $\langle v_{xA} \rangle$. Ile takich przeciętnych cząstek uderza w ciągu sekundy? Gdyby nie zderzenia między cząstkami, to połowa przeciętnych cząstek znajdujących się nie dalej niż $\langle v_{xA} \rangle \Delta t$ od ścianki A uderzyłaby w nią. Jednak cząstka znajdująca się poza bezpośrednim sąsiedztwem ścianki ma bardzo małe szanse na uderzenie w ściankę. Nim dotrze do ścianki, to po zderzeniu z sąsiednią cząstką zmieni kierunek ruchu, po kolejnym zderzeniu znowu zmieni kierunek ruchu i tak bardzo wiele razy w ciągu sekundy. Natomiast cząstka przy ścianie A po odbiciu się od niej zderzy się z inną cząstką w pobliżu ścianki. W wyniku odbicia może znów skierować się w kierunku ścianki i tak wiele razy w ciągu sekundy uderzy w ściankę. Ta cząstka wykona normę zderzeń za wiele innych cząstek znajdujących się zbyt daleko by bez przeszkód w czasie jednej sekundy dolecieć do ścianki A. Średnia liczba uderzeń na sekundę powinna być taka, jak gdyby połowa wszystkich cząstek znajdujących się nie dalej niż $\langle v_{xA} \rangle \Delta t$ od ścianki A uderzyła w tą ściankę. Gdyby ta liczba była mniejsza, to przy ścianie musiało by dojść do spadku gęstości gazu, gdyby była większa to prowadziłoby to do wzrostu gęstości, wbrew drugiej zasadzie termodynamiki. Zatem w ściankę uderzy w ciągu sekundy, średnio rzecz biorąc połowa wszystkich cząstek zawartych w prostopadłościanie pokazanym na rysunku (3.2). Skąd ta połowa? Ze względu na symetrię układu musimy przyjąć, że tylko połowa wszystkich cząstek ma niezerową składową w kierunku ścianki A. Druga połowa porusza się w kierunku ścianki przeciwnej.



Rysunek 3.2. Połowa przeciętnych cząstek zawartych w prostopadłościanie o długości $\langle v_{xA} \rangle (\Delta t = 1s)$ wyznaczają średnią liczbę cząstek uderzającą w ściankę A w ciągu jednej sekundy.

Widać tutaj dlaczego ścianka pudełka pozostaje nieruchoma mimo uderzeń miliardów cząstek w ciągu sekundy. Z drugiej strony pudełka dzieje się dokładnie to samo. Uderzające cząstki w przeciwną ścianę pudełka wywołują tą samą siłę tyle, że przeciwnie skierowaną. Wypadkowa siła działająca na pudełko w kierunku osi x jest równa zero. Skąd jednak wiemy, że ta siła działająca na obie przeciwnie ścianki jest taka sama? Sądźmy tak na podstawie dwóch głównych przesłanek. Po pierwsze nie widać dlaczego ruch w kierunku ścianki A miałby być w jakikolwiek sposób wyróżniony w stosunku do ruchu w kierunku ścianki przeciwnej. Słowem sytuacja jest tu w pełni symetryczna. A skoro nie mam podstaw by wyróżnić jedną z obu ścianek, to przyjmujemy, że znajdują się w tej samej sytuacji. Po drugie nie obserwujemy by pudełka z gazem poruszały się w którąś ze stron, a tak powinno być gdyby siły wywierane na jedną ze ścianek były większe niż na drugą.

Prawdę mówiąc rysunek (3.2) jest mało realistyczny. W warunkach normalnych (przy temperaturach pokojowych) prędkości cząstek powietrza liczone są w setkach metrów na sekundę. To znaczy, że pudełko powinno mieć długość setek metrów, co praktycznie zawsze oznacza wyjście poza rzeczywiste granice sensownego pudełka (rys. 3.3). Rysunek (3.2) należy zatem traktować wysoce symbolicznie. Przedstawia on sytuację, w której połowa wszystkich cząstek zawartych w objętości $\langle v_{xA} \rangle \Delta t A$ uderza w ścianę A pudełka, przy założeniu, że sobie w drodze do ściany A wzajemnie nie przeszkadzają. Ta liczba odpowiada średniej liczbie zderzeń ze ścianką A w rzeczywistym pudełku. Wobec tego nasz poglądowy rysunek służy wyłącznie łatwemu obliczeniu liczby uderzających w jednostce czasu cząstek.

Liczba cząstek zawartych w takim „jednosekundowym” prostopadłościanie wynosi

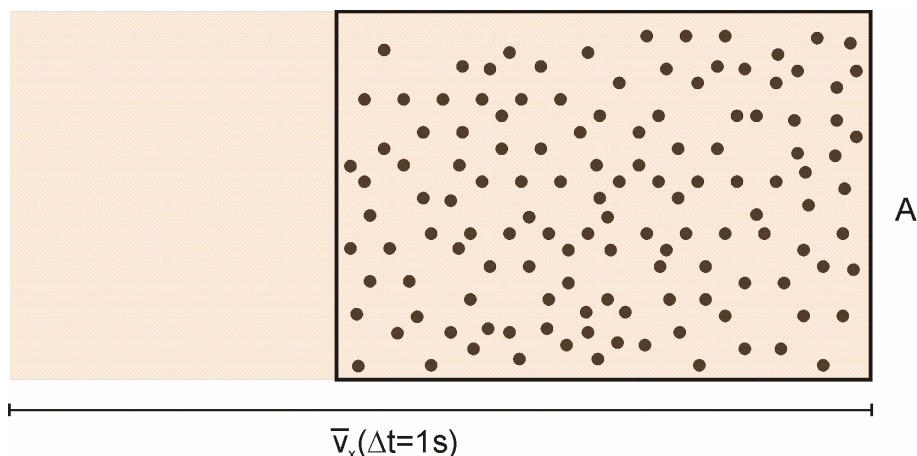
$$\rho \langle v_{xA} \rangle \Delta t A \quad 3.3$$

Gdzie ρ , to gęstość cząstek. W ciągu sekundy w ściankę A uderza połowa z nich, czyli

$$\frac{1}{2} \rho \langle v_{xA} \rangle A \quad 3.4$$

Jeżeli przemnożymy liczbę zderzeń na sekundę (3.4) przez zmianę pędu w czasie Δt (3.2) dla pojedynczego średniego zderzenia otrzymamy działającą siłę

$$F_x \Delta t = \frac{1}{2} \rho v_{xA} A 2m \langle v_x \rangle \Delta t \Rightarrow F_x = \rho A m \langle v_{xA} \rangle^2 \quad 3.5$$



Rysunek 3.3. Gdyby wziąć średnią prędkość cząstek w temperaturze pokojowej to długości $\langle v_{xA} \rangle \Delta t$ prostopadłościanu byłaby większa od większości sensownych pudełek. Nie ma to jednak dla nas znaczenia. Liczbę cząstek w takim za długim prostopadłościanie wyznaczamy mnożąc gęstość cząstek przez objętość prostopadłościanu. Również fakt, że w ciągu sekundy uderza średnio więcej cząstek niż jest w pudełku może niepokoić. Trzeba pamiętać, jednak że szybko poruszające się cząstki mogą uderzać w ściankę A wielokrotnie w ciągu sekundy. Gdybyśmy za jednostkę czasu wzięli godzinę, to wielokrotne uderzenia byłyby dla nas oczywistością. Przy bardzo dużych prędkościach cząstek w porównaniu z prędkościami ciał makroskopowych czas jednej sekundy jest „dla cząstek” czasem tak długim jak dla nas godziny.

Podkreślam raz jeszcze, że powyższy wzór jest poprawny gdy w ciągu sekundy mamy ogromną liczbę zderzeń cząstek ze ścianą A. Gdy zderzeń jest mało wtedy możemy mówić, że wzór podaje średnią siłę działającą na ściankę w czasie jednej sekundy. Ale w czasie kolejnych sekund siły mogą się zmieniać dość znacznie. Przy dużej liczbie cząstek możemy przyjąć, że w czasie trwania pojedynczego zderzenia, zachodzi wiele innych zderzeń i na ściankę działa przez cały czas taka sama siła.

Aby dobrze uzmysłować sobie wymagania dotyczące dużej liczby zderzeń pomyśl o takim przykładzie. Do banku Babanku przychodzi raz dziennie klient i wpłaca pieniądze. Po 300 dniach okazało się, że klienci wpłacali średnio 1000zł. Ale nie można na tej podstawie uznać, że codziennie do banku wpływało około 1000zł. Mogły się zdarzyć trzy dni pod rząd takie, że klienci wpłacali pierwszego dnia 100zł, drugiego dnia 200zł, a trzeciego dnia 300zł. Mogły się również zdarzyć trzy dni o rozkładzie 1200zł, 1800zł, 2500zł. Pomyślmy teraz o sytuacji kiedy codziennie do Babanku przychodzi około 10 000 klientów. Każdy z nich wpłaca średnio 1000zł. Teraz stwierdzenie, że codziennie do Babanku wpływa 10000 razy 1000 to jest 10000000zł ma sens. Możemy się spodziewać fluktuacji na poziomie procenta może dwóch od tej kwoty ale nie na poziomie setek procentów. Podobnie jest w przypadku gazu. Jeżeli w ciągu sekundy w ściankę A uderza miliardy miliardów cząstek, to możemy uznać, że w każdej kolejnej sekundzie tych zderzeń jest prawie tyle samo.

We wzorze (5.5) mamy wielkość $\langle v_{xA} \rangle^2$, czyli kwadrat średniej prędkości wzdłuż osi x -ów w kierunku ścianki A. Tenże kwadrat jest proporcjonalny do średniej energii kinetycznej dla x -owej składowej prędkości

$$\langle E_{xk} \rangle = \frac{m \langle v_{xA} \rangle^2}{2} \quad 3.6$$

Z drugiej strony energię tę można wyrazić wzorem

$$\langle E_{xk} \rangle = \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} \quad 3.7$$

Kwadrat prędkości nie jest czuły na zwrot wektora prędkości, dlatego jego średnia nie jest równa zero. Mamy zatem

$$\langle v_{xA} \rangle^2 = \langle v_x^2 \rangle \quad 5.8$$

Zwracam wam uwagę, że liczenie średniej oznacza, że zastosowaliśmy narzędzie statystyczne. Jest to bardzo proste narzędzie ale nikt nie powiedział, że fizyka statyczna zaczyna się wtedy, gdy do gry wejdą złożone narzędzia. Młotek w swej prostocie jest ciągle bardzo użytecznym narzędziem i ciągle powszechnie używanym mimo, że mamy sterowane komputerowo obrabiarki. Dzięki wielkościom średnim uda nam się przejść od obrazu mikroskopowego do obrazu makroskopowego. Wzór (3.5) przejdzie w

$$F_x = \rho A m \langle v_x^2 \rangle \quad 3.9$$

Ciśnienie to siła na powierzchnię czyli

$$p = \rho m \langle v_x^2 \rangle \quad 3.10$$

Cząstki poruszają się we wszystkich kierunkach i żaden kierunek nie jest wyróżniony. Stąd dla pozostałych składowych prędkości mamy dodatkowy warunek

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad 3.11$$

Korzystając z niego wzór na ciśnienie możemy wyrazić przez kwadrat średniej wartości prędkości cząstki

$$p = \frac{1}{3} \rho m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \rho \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} \rho \langle E_k \rangle \quad 3.12$$

Czyli ciśnienie wywierane na ściankę jest proporcjonalne do gęstości cząstek i do średniej energii kinetycznej tychże cząstek, co jest zgodne z prostą fizyczną intuicją. Przekształcając wyrażenie (3.12) mamy

$$p = \frac{2}{3} \rho \langle E_k \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E_k \rangle \Rightarrow pV = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle \quad 3.13$$

To już zaczyna przypominać równanie gazu doskonałego ($pV=nRT$).

Mając na uwadze wcześniejsze rozważania na temat gazu doskonałego spodziewamy się, że średnia energia kinetyczna cząstek musi odpowiadać za temperaturę gazu. Oczywiście nie możemy bezpośrednio przyrównać temperatury do energii, gdyż obie wielkości mają różne wymiary. Potrzebujemy jeszcze stałej, która te wymiary uzgodni. Możemy więc zapisać

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT \quad 3.14$$

Stała k jest nazywana stałą Boltzmana. Liczbę $3/2$ można byłoby włączyć do stałej k , ale aby być zgodnym z powszechnie przyjętym i mającym głębsze uzasadnienie zapisem zostawimy ją jako dodatkowy mnożnik. Teraz nasze równanie możemy zapisać tak

$$pV = NkT \quad 3.15$$

Liczbę cząstek wyrazimy poprzez liczbę Avogardo N_A , czyli liczbę cząstek w jednym molu danej substancji. Niech n oznacza liczbę moli substancji wtedy $N=nN_A$ i w konsekwencji

$$pV = nN_A kT \quad 3.16$$

Zdefiniujmy stałą gazową R w następujący sposób

$$R = N_A k \quad 3.17$$

Teraz nasze równanie stanu gazu przyjmie znaną postać

$$pV = nRT \quad 3.18$$

W ten sposób korzystając z prostego modelu gazu i prostych metod statystycznych uzyskaliśmy równanie stanu gazu doskonałego. Przy okazji ze wzoru (3.17) widać, że stała gazowa jest odpowiednikiem stałej Boltzmana w skali makro. Inaczej mówiąc stała Boltzmana k jest równa stałej gazowej R podzielonej przez liczbę cząstek w jednym molu N_A . Oczywiście stała gazowa musi być dana dla jednego mola substancji.

Zastanówmy się raz jeszcze co oznacza uzyskany wynik. Wystartowaliśmy od poziomu mikroskopowego. Potem uznaliśmy, że w jednostce czasu w ściankę uderza tak dużo cząstek, że możemy zastosować metody statystyczne. Co więcej, nie mamy innego wyboru. Próba śledzenia indywidualnych losów na przykład miliarda bilionów cząstek nie jest technicznie możliwa. Otrzymane wzory są zatem wzorami statystycznymi i taki status przyjmują wyznaczone w ten sposób wielkości; my wyznaczaliśmy ciśnienie. Co to oznacza? Oznacza to, że ciśnienie

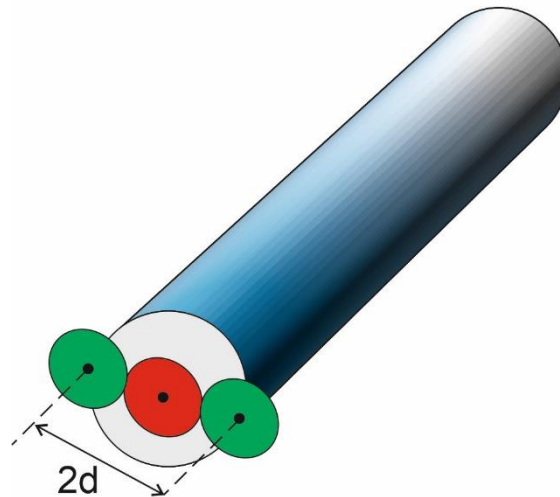
nie ma dobrze ustalonej wartości. W danym bardzo krótkim momencie czasu na różne bardzo, bardzo małe kawałki ściany A (ale ciągle tysiące razy większe od rozmiarów cząstek) nie działa ciśnienie p , ale bliskie p . Na dobrą sprawę gdy podzielimy ścianę A na kwadraty o boku porównywalnym z rozmiarami cząstek i będziemy mierzyć liczbę uderzających cząstek w bardzo krótkim przedziale czasu, to wtedy, w tym bardzo krótkim przedziale czasu w większość takich kwadratów nie uderzy żadna cząstka i ciśnienie będzie tam równe zero. Trafiamy tu na ten sam problem, co przy pomiarze długości stołu (§TI 2). Gdy ze skalą pomiarów schodzimy zbyt nisko, to mierzone wielkości najpierw komplikują się, a potem w ogóle trudno jest o nich mówić. Ciśnienie jako wielkość statystyczna wymaga zatem odpowiednio dużej powierzchni, odpowiednio dużego przedziału czasu pomiaru. Nasze urządzenia do pomiaru ciśnienia mierzą dobrze ciśnienie w skali makroskopowej, w której z jednej strony fluktuacje się uśredniają, a z drugiej strony rozdzielczość przestrzenna i czasowa przyrządu pomiarowego nie pozwala na ich dostrzeżenie. W skali mikroskopowej sprawy, jak zwykle, potrafią się bardzo skomplikować.

3.1. Średnia droga swobodna

Spróbujmy zmierzyć się z jeszcze jednym zagadnieniem związanym z gazem doskonałym. Oszacujemy średnią drogę swobodną cząsteczek gazu doskonałego. Ponieważ jest to nasze pierwsze podejście do problemu, zaczniemy od możliwie prostego modelu. Powiedzmy, że mam cząstkę poruszającą się z prędkością v . W najprostszym modelu przyjmujemy, że cząsteczka jest sztywną kulą o danym promieniu (w końcu jest to model kulistej krowy 😊). Wszystkie inne cząstki w gazie spoczywają. Jak to jest możliwe, tego nie wiem, ale z drugiej strony, w tym pierwszym kroku to mnie nie martwi. Potem będę mógł zrezygnować z tego założenia. Zakładamy również, że z punktu widzenia rachunku prawdopodobieństwa kolejne zderzenia są od siebie zdarzeniami niezależnymi. Gdy droga swobodna jest duża w porównaniu z rozmiarami cząstek założenie to jest sensowne. Nasza poruszająca się cząstka, reprezentowana w naszym modelu przez sztywną kulę, od czasu do czasu trafi na inną cząstkę i się z nią zderzy. Wykreślę walec o średnicy $2d$, gdzie d to średnica cząstek (rysunek (3.1.1)). Walec ten przedstawia objętość, w której dochodzi do zderzenia. Jeżeli przez $\Delta\tau$ oznaczmy czas pomiędzy zderzeniami, to długość walca będzie wynosiła $v\Delta\tau$. Składając walce otrzymane w kolejnych zderzeniach, które zachodzą w sumarycznym czasie Δt , otrzymamy walec o długości $v\Delta t$, przy czym

$$\Delta t = \sum_i \Delta\tau_i \quad 3.1.1$$

Gdzie τ_i to czas jaki upłynął od $i=1$ do $i=N$ zderzenia, a i numeruje wszystkie zderzenia jakie zaszły w czasie Δt .



Rysunek 3.1.1. Walec zderzeń dla cząstek kulistych o średnicy d . Czerwony dysk przedstawia przekrój przez cząstkę. Cząstka porusza się, między kolejnymi zderzeniami, po linii prostej. Jej środek wyznacza środek walca. Dwa boczne dyski (zielone) przedstawiają przekroje przez dwie cząstki, które są na granicy zderzenia z cząstką czerwoną. Widać, że jeżeli ich środki znajdują się w objętości walca zderzeń to dojdzie do zderzenia, stąd walec zderzeń ma średnicę $2d$.

Liczba cząstek n_c w objętości takiego walca jest równa

$$n_c = \rho_c \underbrace{\pi d^2 v \Delta t}_{V \text{ walca}} \quad 3.1.2a$$

ρ oznacza gęstość cząstek. Zauważ, że wielkość

$$\sigma = \pi d^2 = 4\pi r^2 \quad 3.1.2b$$

gdzie przez r oznaczyłem promień cząsteczki, gra w naszym modelu funkcję przekroju czynnego na zderzenia (§TIV 5). Liczba zderzeń wyraża się wzorem

$$n_c = \rho_c \underbrace{\sigma v_s \Delta t}_{V \text{ walca}} \quad 3.1.2$$

Gdzie v_s to średnia prędkość cząstki. Zarazem jest to liczba zderzeń jakie będą miały miejsce w objętości walca. Średnią drogę wyznaczymy jako iloraz wysokości walca przez liczbę zderzeń

$$\lambda = \frac{v_s \Delta t}{\rho_c \sigma v_s \Delta t} = \frac{1}{\rho_c \sigma} \quad 3.1.3$$

Równanie to daje przyzwoite oszacowanie średniej drogi swobodnej cząstek w rozrzedzonym gazie.

Spróbujmy pójść krok dalej i uwzględnić fakt, że wszystkie cząstki się poruszają. Będzie to lepsze oszacowanie średniej drogi swobodnej. Niech zatem V_s oznacza średnią prędkość względną cząstek, to znaczy prędkość z jaką

przeciętna cząstka zbliża się do drugiej cząstki. Oznaczmy przez τ średni czas swobodny, to znaczy czas przez, który przeciętna cząstka porusza się między zderzeniami. Wtedy w czasie τ cząstka zakreśli walce o objętości $\tau V_s \sigma$. Ponieważ τ jest czasem od zderzenia do zderzenia, więc liczba zderzeń w tym czasie wynosi 1, stąd mamy

$$\sigma V_s \tau n = 1 \Rightarrow \tau = \frac{1}{\sigma V_s n} \quad 3.1.4$$

Średnia droga swoboda jest równa

$$\lambda = v_s \tau = \frac{v_s}{V_s} \frac{1}{n \sigma} \quad 3.1.5$$

Ponieważ cząstki poruszają się względem siebie, ich średnia prędkość względem ścian pudełka v_s , będzie inna niż średnia prędkość względem innych cząstek V_s . Ten różnica jest czynnikiem korekcyjnym, który trzeba dodać do wzoru (3.1.3), gdy chcemy uwzględnić fakt, że wszystkie cząstki poruszają się. Spróbujemy oszacować ten czynnik. Niech dwie cząstki mają, względem pudełka, prędkości $\mathbf{v}_1$ i $\mathbf{v}_2$. Względna prędkość cząstki 1 względem cząstki 2 wynosi

$$\mathbf{V} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 \quad 3.1.6a$$

Podnieśmy obie strony (3.1.6a) do kwadratu

$$V^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \quad 3.1.6b$$

Obliczmy z obu stron równania (3.1.6b) średnią po zespole cząstek

$$\langle V^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle \quad 3.1.6c$$

Przypominam, że kwadrat wektora (iloczyn skalarny wektora przez siebie) nie jest wektorem tylko skalar. Średnia z iloczynu skalarnego jest równa zero, gdyż cosinus kąta między wektorem $\mathbf{v}_1$ i wektorem $\mathbf{v}_2$ może mieć z jednakowym prawdopodobieństwem wartość ujemną jak i dodatnią. Przyjmujemy teraz, w przybliżeniu, że średnia z kwadratów prędkości jest równa średniej z prędkości podniesionej do kwadratu, wtedy

$$\langle V \rangle^2 \approx \langle v_1 \rangle^2 + \langle v_2 \rangle^2 \quad 3.1.6d$$

Gdy cząstki są identyczne to musi być

$$\langle v_1 \rangle = \langle v_2 \rangle = v \quad 3.1.6e$$

Równanie (3.1.6d) przejdzie wtedy w

$$V_s = \sqrt{2}v \quad 3.1.6$$

A równanie (3.1.5) przyjmie postać

$$\lambda = v_s \tau = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma} \quad 3.4.7$$

Biorąc pod uwagę przekształcone równanie (3.15)

$$pV = NkT \Rightarrow p = nkT \Rightarrow n = \frac{kT}{p} \quad 3.1.8a$$

Średnią drogę swobodną w gazie doskonałym (3.1.7) możemy uzależnić od parametrów makroskopowych, temperatury i ciśnienia

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{kT}{\sigma p} \quad 3.1.8$$

Podsumujmy: wzór (3.1.8) daje z dobrym przybliżeniem średnią drogę swobodną w gazie doskonałym. Wzór (3.1.7) jest ogólniejszy, bo nie zakładamy, że gaz jest doskonały. Co prawda wyprowadzając go założyłem, że gaz mogą reprezentować sztywne kulki, co jest charakterystyczne dla gazu doskonałego, ale wyrażenia średniej drogi swobodnej przez przekrój czynny na zderzenia (ogólniej na rozpraszanie) pozwala nam na dalsze uogólnienia. Rzeczywiste cząstki oddziałują na siebie siłami elektrycznymi o dość złożonej naturze. Jednym z modeli opisujących takie oddziaływanie jest model van der Waalsa, który przedstawia w temacie (TXXI). To bardziej złożone oddziaływanie dalej możemy przedstawiać przez przekrój czynny na zderzenia. Będzie miał on inną wartość niż rozmiar kulek modelujących rozmiary cząstek ale we wzorze (3.1.7) będzie pełnił tę samą rolę. Obliczając przekroje czynne na rozpraszanie w bardziej złożonym modelu możemy rozszerzyć zakres zastosowania wzoru (3.1.7), co nie oznacza, że nie ma on granic swojego zastosowania. Model, na którym się opiera, pomimo wprowadzenia pojęcia przekroju czynnego narzuca ograniczenia na jego stosowanie. Niemniej oszacowania jakie daje wzór (3.1.7) są dla gazów atmosferycznych, w warunkach bliskim normalnym, dobre.

Gdzie tu była statystyka? Założyliśmy, że dla czasu Δt znacznie większego od średniego czasu między kolejnymi zderzeniami dla danej cząstki, ilość zderzeń jest mniej więcej taka sama. Mogą się oczywiście zdarzyć nadzwyczaj długie lub krótkie czasy między zderzeniami, ale są one mało prawdopodobne i zdarzają się rzadko. Stąd szacowana średnia droga swobodna jako parametr statystyczny jest równie dobra jak stwierdzenie, że średnia liczba wyrzucenia orła lub reszki jest równa połowie wszystkich rzutów. Jak seria rzutów będzie liczyła milion prób to fluktuacje na poziomie kilkunastu orłów pod rząd spowodują, że liczba wyrzuceni orłów będzie równa nie pół miliona ale na przykład pół miliona mniej czterdzieści dwa, co praktycznie równe jest pół miliona. Pomyśl, że wygrałeś pół miliona złotych. Potem jednak okazało się, że dostaniesz pół miliona złotych minus czterdzieści dwa złota. W sumie niezauważalna różnica. W naszym przykładzie długą serię rzutów monetą zastępujemy dużą liczbą zderzeń, czyli długim czasem oczekiwania w stosunku do średniego czasu między zderzeniami.

Dla przykładu zrobmy następujące zadanie.

Zadanie 3.4.1.

Oblicz średnią drogę swobodną dla cząsteczek tlenu w temperaturze $T=300K$, pod normalnym ciśnieniem. Przyjmij, że średnica cząsteczki tlenu wynosi $d=290nm$.

Rozwiązując to zadanie musimy odnieść się do modelu gazu doskonałego. Przyjmujemy również, że cząsteczkę tlenu możemy uznać za kulistą, co pozwoli nam skorzystać z równania (3.1.4). W warunkach normalnych, jakie wynikają z treści zadania możemy, w przypadku cząsteczek tlenu, przyjąć model gazu doskonałego, co pozwala nam skorzystać z równania (3.1.8)

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\pi d^2} \frac{kT}{p} = 1.1 \cdot 10^{-7} m \quad 3.1.9$$

Średnia droga swobodna rośnie z temperaturą gazu, co wiąże się, poprzez równanie stany gazu doskonałego, ze wzrostem jego objętości (przy stałym ciśnieniu). Maleje przy wzroście ciśnienia, co jest intuicyjnie jasne, jako że wzrost ciśnienia (przy stałej temperaturze) oznacza, że cząsteczki są bliżej siebie.

Obliczmy jeszcze stosunek średniej drogi swobodnej do średnicy cząsteczki tlenu

$$\frac{\lambda}{d} \approx 380 \quad 3.1.10$$

Dla tlenu w warunkach normalnych (lub bliskich normalnym), średnia droga swobodna przekracza ponad trzysta razy średnicę cząsteczek. Cząsteczki tlenu mają dużo miejsca. Jeżeli narysujemy kropkę o średnicy 1mm, to średnio rzecz biorąc następna, w danym kierunku ruchu, pojawi się w odległości większej niż 30cm. Dlatego, w warunkach normalnych, tlen dobrze jest opisywany przez równanie stanu gazu doskonałego. Podkreślę, że nasze wyniki uzyskaliśmy przyjmując, że tlen jest gazem doskonałym.

No dobrze wygląda to na masło maślane. Wykorzystałem założenie, że w warunkach normalnych tlen dobrze jest opisywany przez równanie stanu gazu doskonałego. Następnie uzyskałem na bazie tego założenia liczbę (3.1.10). I stwierdziłem, że ponieważ liczba ta jest duża, to tlen spełnia równanie stanu gazu doskonałego. Ale do końca tak nie jest. Fakt, że tlen dobrze jest opisywany przez równanie stanu gazu doskonałego wynika z doświadczeń makroskopowych, czyli pomiarów relacji między temperaturą, ciśnieniem, objętością i liczbą moli atomu tlenu w warunkach bliskich warunkom normalnym. Ponieważ pomiary te dobrze się sprawdzają, to przyjmujemy, że tlen spełnia założenia nałożone na gaz doskonały. Od strony mikroskopowej oznacza to, że cząsteczki tlenu muszą mieć w warunkach normalnych dużo swobody. Nasz wynik to potwierdza, a nie

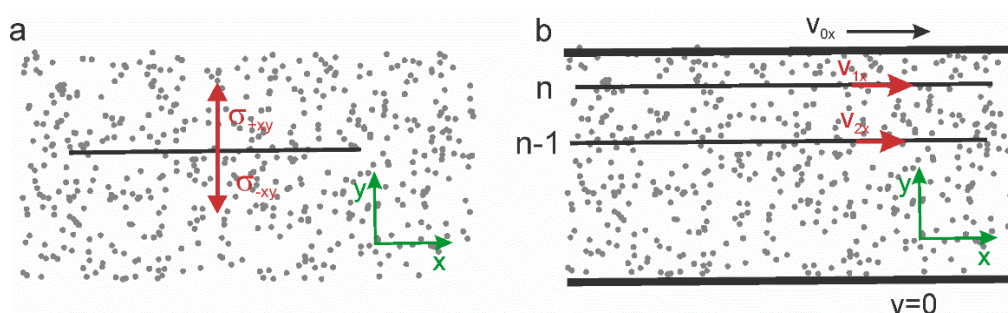
dowodzi stosowalności równania stanu gazu doskonałego w przypadku tlenu. Zaskoczenie przysłoby, gdybyśmy dostali w (3.1.10) małą liczbę, na przykład 3. Byłby to poważny sygnał, że coś z naszą teorią jest nie tak.

Średnią prędkość cząsteczek gazu doskonałego wyznaczamy z rozkładu Maxwella (4.1.3); to dopiero przed nami. Z rozkładu Maxwella wynika, że średnia prędkość cząsteczki tlenu, w temperaturze 300K wynosi około 450m/s. Mając tą prędkość i średnią drogę swobodną, możemy obliczyć średni czas między zderzeniami; wynosi on około 0.25ns. Odwracając ten czas dostaniemy średnią liczbę zderzeń jakich nasza cząsteczka doznaje w czasie jednej sekundy; jest to ponad cztery miliardy zderzeń na sekundę.

3.2. Lepkość gazu doskonałego

Stosując proste metody modelowania możemy pokusić się o stworzenie podstawowego opisu tarcia występującego w gazie, czyli tzw. lepkości. W (TXIV 2.1) definiowałem płyn idealny (def. TXIV 2.2.1), który pozbawiony jest lepkości – tarcie wewnętrzne jest zanedbywalnie małe. Teraz zrezygnuję z tego założenia, ale ograniczę się do specjalnego rodzaju płynu – czyli do gazu doskonałego. Na rysunku (3.2.1a) pokazana jest pewna objętość gazu. Założmy, że gaz ten jest w stanie równowagi. Włożmy do gazu bardzo cienką płytę, równoległą do płaszczyzny xz (prostopadłą do osi y). Gaz w stanie równowagi nie wyróżnia żadnego kierunku, oznacza to, że ciśnienie wywierane na płytę w kierunku osi $+y$ (z dołu płyty) jest takie same jak ciśnienie wywierane w kierunku osi $-y$ (z góry płyty). Siły działające wzdłuż osi x i y muszą mieć średnią wartość równą zero. Pozbywamy się teraz tej płyty i w zamian wkładamy do zbiornika dwie inne płyty prostopadłe do osi y (rys. 3.2.1b). Górną płytę ciągniemy z prędkością v_{0x} w kierunku osi $+x$. Dolna płyta pozostanie nieruchoma. Możemy się teraz spodziewać, że płyta będzie za sobą ciągnęła cząstki gazu. Pierwsza warstwa tych cząstek będzie się poruszała z prędkością największą, ta pierwsza warstwa będzie ciągnęła drugą warstwę cząstek, druga trzecią i tak dalej. Jak widać przyjmujemy tu model przyływu laminarnego (§TXIV 2.2). W każdej warstwie średnia prędkość cząsteczek gazu, jest w różnych obszarach tej warstwy taka sama. Możemy się spodziewać, że im dalej od ruchomej płyty tym mniejszą średnią prędkość będą miały cząstki należące do danej warstwy. Nieco poniżej mocniej uzasadnię tę tezę, teraz ją po prostu przyjmujemy.

Nakreśliłem pewną koncepcję opisu oddziaływania ruchomej płyty na cząstki gazu. Bardzo prostą koncepcję ale od takich właśnie zaczynamy. Musimy ją teraz przetłumaczyć na model matematyczny. A potem sprawdzić czy działa w praktyce. Tego drugiego nie będziemy robić bo do tego potrzeba laboratorium, którym na wykładzie nie dysponujemy. Ale mówimy oczywiście o tych koncepcjach, które pozytywnie zaliczyły test laboratoryjny.



Rysunek 3.2.1. a) w pewną objętości gazu, znajdującego się w stanie równowagi, wkładamy ciekłą płytę. Spodziewamy się, że siła na jednostkę powierzchni wywierana przez gaz z góry i dołu jest taka sama, ze względu na stan równowagi; czyli maksymalnie wysokiej entropii, lub maksymalnie dostępnej symetrii; b) łamiemy symetrię układu wzdłuż osi y dokładając dwie płyty. Górna porusza się z pewną prędkością wzdłuż osi $+x$, dolna jest nieruchoma. Spodziewamy się teraz, że cząsteczki gazu odpowiedzą na tą złamaną symetrię różnicując swoją prędkość, warstwa pod warstwą, od górnej do dolnej płyty.

Zgodnie z przyjętymi założeniami odchodząc od ruchomej płyty obserwujemy zmniejszającą się prędkości cząstek w kierunku osi x -ów (w kierunku ruchu płyty). Składowe prędkości cząstek w kierunku y i z powinny być równe zero. Oczywiście chodzi o średnie składowe. Pamiętamy wszakże, że to gaz złożony z niewyobrażalnej liczby cząstek. Nie śledzimy więc losów pojedynczych cząstek, tylko określamy parametry opisujące cały ich zbiór. Takim parametrem jest prędkość średnia. Dlaczego w kierunku osi y i z powinniśmy przyjąć średnią prędkość jako równą zero. Gdyby było inaczej gaz jako całość powinien się przemieszczać w kierunku tych osi. Ale tak nie jest.

Gaz jako całość przemieszcza się wzdłuż osi $+x$. Przy czym jest to ruch zróżnicowany. Warstwa po warstwie, odchodząc od ruchomej płyty gaz porusza się coraz wolniej. Oznacza to, że o ile pierwsza warstwa jest ciągnięta przez płytę, o tyle kolejne warstwy ciągną warstwy znajdujące się niżej. Ponieważ wartość siły zależy od powierzchni warstwy posłużymy się siłą na jednostkę powierzchni (czyli naprężeniem). Jak zależy to naprężenie od współrzędnej y ? Tego nie wiemy. Spróbujemy więc jak działa najprostszy sensowny model. Wartość naprężenia będzie zależała od różnicy składowej prędkości dla bliskich sobie warstw. Napiszmy to jako funkcję $\sigma_{+yx}(\partial v_y/\partial y)$. Szukamy zależności funkcyjnej między prędkością warstwy na naprężeniem. Gdy prędkość wszystkich warstwa jest taka sama, to oczekujemy, że naprężenie jest równe zero. Wiemy również, że każdą sensowną funkcję możemy rozłożyć w szereg Taylora. Zakładamy oczywiście, że nasza funkcja jest sensowna. Możemy zatem zapisać

$$\sigma_{+xy} \left(\frac{\partial v_y}{\partial y} \right) = \sigma_{+xy}(0) - \eta \frac{\partial v_y}{\partial y} = -\eta \frac{\partial v_y}{\partial y} \quad 3.2.1$$

Skorzystałem z tego, że jeżeli przyrost prędkości jest równy zero to naprężenie jest też równe zero. Wzór oznacza, że oczekujemy liniowego związku pomiędzy naprężeniem a zmianą prędkości. Wyjaśnienia wymaga jeszcze znak minus. Jeżeli u_y rośnie gdy rośnie współrzędna y to płyn z dolnej warstwy dąży do spowolnienia płynu z górnej warstwy, czyli działa na niego siłą skierowaną w kierunku osi $-x$. Zatem i naprężenie σ_{+xy} jest ujemne. Gdy chcemy aby współczynnik η był dodatni potrzebny jest znak minus. Współczynnik η nazywany jest współczynnikiem lepkości płynu. Równanie (3.2.1) podpowiada nam, że jego wymiarem jest

Fakt: 3.2.1

Wymiarem współczynnika lepkości jest masa na długość na czas

$$[\text{lepkość}] = \frac{[\text{masa}]}{[\text{długość}][\text{czas}]} \quad 3.2.2$$

Fakt: 3.2.2

W układzie SI jednostką lepkości jest

$$\frac{[\text{N}]}{[\text{m}^2]}[\text{s}] = [\text{Pa}][\text{s}] = \frac{[\text{kg}]}{[\text{m}][\text{s}]} \quad 3.2.3$$

Starą jednostką (z układu CGS) ale ciągle stosowaną jest pauz³

Fakt: 3.2.3

W układzie CGS jednostką lepkości jest pauz [P]

$$[\text{P}] = \frac{[\text{g}]}{[\text{cm}][\text{s}]} \quad 3.2.4$$

Fakt: 3.2.4

Związek między Pa·s a pazem

$$1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 10 \text{ P} \quad 3.2.5$$

Jeszcze kilka informacji dla porządku Dziedziną nauki zajmującą się badaniami nad lepkością jest reologia. Pomiary lepkości prowadzi się na wiskozymetrach i reowiskozymetrach. Tabela (3.2.1) przedstawia przykładowe wartości współczynnika lepkości

³ Nazwa jednostki pochodzi od nazwiska francuskiego fizyka i fizjologa Jean Léonard Marie Poiseuille.

płyn	współczynnik lepkości	temperatura
woda	1.79 mPa·s	0°C
woda	0.89 mPa·s	25°C
woda	0.28 mPa·s	100°C
gliceryna	934 mPa·s	25°C
krewność	~3.5 mPa·s	37°C
smoła	~10 ⁷ Pa·s	20°C
powietrze	17.08 μPa·s	0°C

Tabela 3.2.1. Przykładowe wartości współczynnika lepkości. Lepkość zależy silnie od temperatury jak to widać na przykładzie wody. W przypadku gazów zależy również od ciśnienia. Lepkość powietrza podana jest przy ciśnieniu normalnym. Porównując wartości zwróć uwagę na przedrostki podwielokrotne przy paskalach

W przypadku przedstawionym na rysunku (3.2.1b) wszystkie warstwy poruszają się ruchem jednostajnym. Oznacza, to, że jeżeli na daną warstwę n , działa z góry warstwa $n-1$ z siłą F_{+xy} (siła ta to naprężenie σ_{+xy} razy powierzchnia warstwy), to na warstwę n , zgodnie z trzecim prawem Newtona, działa siła o tej samej wartości ale przeciwnie skierowana F_{-xy} . Wnioskujemy stąd, że warstwa $n+1$ działa na warstwę siłą F_{+xy} , inaczej warstwy nie poruszałyby się ruchem jednostajnym. Stąd wnioskujemy, że na każdą warstwę działa taka sama siła (a zatem taka sama siła na jednostkę powierzchni) i z równania (3.1.1) wnioskujemy, że

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} = \text{const} = \frac{v_0}{d} \Rightarrow \sigma_{+xy} = -\eta \frac{v_0}{d} \quad 3.2.6$$

Słowem, prędkość spada liniowo z odległości od ruchomej płaszczyzny. Spróbujmy jeszcze dokładnie przeliczyć lewą stronę (3.2.6)

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} = \text{const} \Rightarrow \int_{v_0}^0 \partial v_y = \text{const} \int_d^0 \partial y \Rightarrow -v_0 = -\text{const} d \Rightarrow \text{const} = \frac{v_0}{d} \quad 3.2.6a$$

Granice całkowania są podstawiona zgodnie z orientacją układu współrzędnych na rysunku (3.2.1b). Obliczone tu wyrażenie stosuje się do sytuacji przedstawionej na rysunku (3.2.1b), czyli gdy mamy na przykład rurę o niezmiennym przekroju, a przepływ jest laminarny.

Oznaczenia na naprężenie w postaci σ_{xy} wskazują na ścisły związek z tensorowym opisem naprężeń (§TXII 3). Nie jest to przypadkowe. Siły związane z naprężeniami występującymi w naszym modelu, pomiędzy warstwami cieczy, mają charakter sił ścinających rozważanych w (§TXII 3). Nietrudno się domyśleć, że w ogólnym przypadku współczynniki σ_{xy} stają się składowymi tensora naprężeń wiskotycznych. Co więcej współczynnik lepkości jako, że stoi przy pochodnej prędkości po położeniu (ilorazie dwóch wielkości, każda o trzech współrzędnych) staje się również tensorem i to czwartego rzędu (z czterema indeksami). Z takimi tensorami jeszcze się nie spotkaliśmy. Powiem tylko, że ta „bestia” ma 81 współrzędnych. Oczywiście ilość współrzędnych redukuje się wraz z wyborem odpowiedniego układu współrzędnych i przy przechodzeniu do coraz prostszych modeli, aż do naszego, najprostszego, kiedy współczynnik lepkości może być reprezentowany przez liczbę. My jednak bazujemy to na modelu kulistej krowy i do niego teraz wracam.

Pomyślmy o wybranej płaszczyźnie prostopadłej do osi y (rys. 3.2.1a lub b). Cząsteczki powyżej tej płaszczyzny mają nieco większe średnie składowe v_x niż cząsteczki poniżej tej płaszczyzny. Kiedy mówimy o średnich składowych oznacza to, że gaz, którego cząsteczki mają różne składowe wartości prędkości v_x zamieniamy na modelowy gaz, w którym każda cząsteczka ma tę samą wartość tej składowej, równą wartości średniej. Przejście cząsteczki z góry do dołu, spowoduje zwiększenie średniej składowej v_x cząsteczek poniżej płaszczyzny, a przejście cząsteczki z dołu do góry spowoduje zmniejszenie tej średniej. Zgodnie z drugim prawem dynamiki działająca siła jest równa szybkości zmian pędu. Stąd stwierdzamy, że naprężenie σ_{+xy} jest równe średniemu przyrostowi w jednostce czasu składowej x -owej pędu gazu liczonej na jednostkę powierzchni. Chcemy teraz powiązać średnią prędkość w kierunku osi $+y$ z średnią wartością prędkości. Zapiszmy odpowiedni związek tak

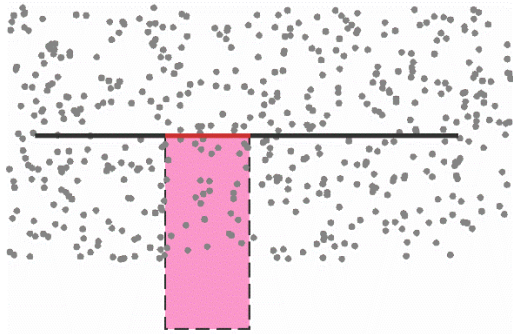
$$\langle v_{+y} \rangle = \frac{1}{2} \alpha \langle v \rangle \quad 3.2.7$$

Nieznamy jeszcze wartości współczynnika α , możemy co najwyżej wnioskować, że jest on mniejszy od 1. Możemy natomiast przyjąć, że połowa migrującej liczby cząstek gazu będzie przechodziła przez wybraną płaszczyznę z góry do dołu a połowa z dołu do góry, stąd czynnik $\frac{1}{2}$. Liczba cząstek, która w jednostce czasu przetnie jednostkę powierzchni płaszczyzny w kierunku do góry (do dołu) wyniesie (rys. 3.2.2)

$$\frac{\alpha}{2} n \langle v \rangle \quad 3.2.8$$

Gdzie n to gęstość cząstek. Zauważ, że liczba ta jest równa połowie liczby cząstek z pudełka o objętości równej odległości wyznaczonej przez średnią prędkość

przemnożoną przez jednostkowy czas i przez jednostkową powierzchnię płaszczyzny, co przypomina konstrukcję z rysunku (3.3).



Rysunek 3.2.2. Przez (myślową) płaszczyznę prostopadłą do osi y przenikają cząstki. Wybierzmy na niej płat o jednostkowej powierzchni (czerwona kreska). Różowy prostokąt pokazuje obszar o długości równej średniej wartości składowej y , w kierunku do góry, przemnożonej przez jednostkowy czas.

Nadto skupimy się na cząstkach, które średnio rzecz biorąc przechodzą przez płaszczyznę bez zderzeń. Do tego potrzebujemy średniej drogi swobodnej L cząstek. Stąd średni pęd w kierunku osi x , przenoszony przez cząstki, w jednostce czasu, przez jednostkową powierzchnię do góry wynosi

$$\langle p_g \rangle = \frac{\alpha}{2} nm \langle v \rangle v_x^{y-L} \quad 3.2.9a$$

gdzie m to masa cząstki. W kierunku do dołu mamy

$$\langle p_g \rangle = \frac{\alpha}{2} nm \langle v \rangle v_x^{y+L} \quad 3.2.9b$$

Gdzie górne indeksy nie oznaczają potęg a wskazują na to, że chodzi o średnią wartość składowej x -owej cząsteczek w odległości $+L$ lub $-L$ od płaszczyzny y . Odejmujemy od wyrażenia (3.2.9b) wyrażenie (3.2.9a)

$$\sigma_{+xy} = \frac{\alpha}{2} nm \langle v \rangle (v_x^{y-L} - v_x^{y+L}) \quad 3.2.10$$

Wyrażenie to wyznacza transport pędu z dołu do góry, czyli zmianę pędu w jednostce czasu na jednostkę powierzchni górnej warstwy co jest równe sile na jednostkę czasu na jednostkę powierzchni czyli naprężeniu działającemu na górną warstwę. Przyjmujemy dalej założenie, że średnia droga swobodna cząstek L jest dużo, dużo mniejsza od odległości, na której zachodzą znaczące zmiany prędkości gazu. Wtedy przyrost prędkości możemy wyrazić przez człony liniowe rozwinięcia Taylora

$$v_x^{y+L} = v_x(y) + \frac{\partial v_x}{\partial y} L \quad 3.2.11a$$

$$v_x^{y-L} = v_x(y) - \frac{\partial v_x}{\partial y} L \quad 3.2.11b$$

$v_x(y)$ oznacza oczywiście prędkości jako funkcję y . Wstawiając (3.2.11) do (3.2.10) mamy

$$\sigma_{+xy} = -\frac{\alpha}{2} nm \langle v \rangle \left(-2 \frac{\partial v_x}{\partial y} L \right) = -\alpha n m L \langle v \rangle \frac{\partial v_x}{\partial y} L \quad 3.2.12a$$

Przyjmując

$$\eta = \alpha n \langle v \rangle m L \quad 3.2.12b$$

Mamy

$$\sigma_{+xy} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad 3.2.12$$

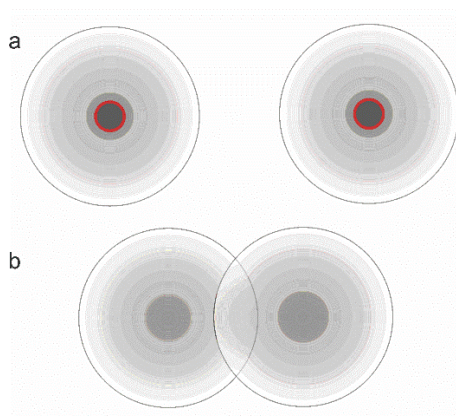
Co prowadzi nas do wyrażenia (3.2.1). Równanie (3.2.12b) daje nam oszacowanie współczynnika lepkości (3.2.12b). Musimy jeszcze oszacować wartość współczynnika α , który pozwala nam na zmianę średniej po składowej prędkości v_z na średnią po wartości prędkości. Niestety nie ma tu tak łatwo jak we wzorze (3.11). Nie mniej współczynnik ten powinien być mniejszy od $\frac{1}{2}$ i większy od $\frac{1}{4}$ dlatego w przybliżeniu możemy przyjąć $\frac{1}{3}$ wtedy

$$\eta = \frac{1}{3} n \langle v \rangle m L \quad 3.2.13$$

Korzystając z równania na drogę swobodną (3.1.8) wzór (3.2.13) możemy przepisać w postaci

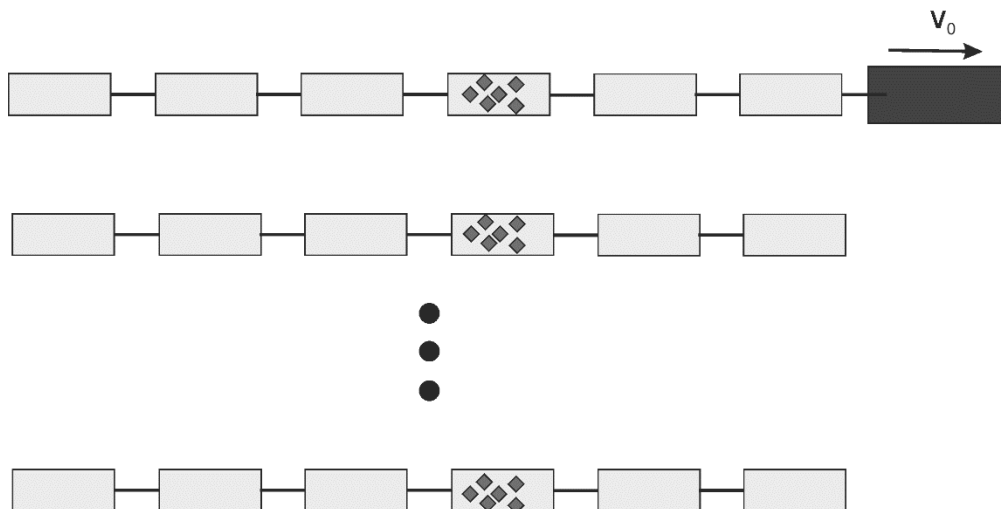
$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\sigma} \langle v \rangle \quad 3.2.14$$

Wynik ten jest ciekawy, gdyż współczynnik lepkości nie zależy od gęstości cząsteczek. Biorąc pod uwagę związek (3.15) mamy $p = nkT$, co oznacza, że współczynnik lepkości nie zależy również od ciśnienia. Widać, że przy danej temperaturze nie zależy również od ciśnienia, co wydaje się wynikiem paradoksalnym. Z drugiej strony, jeżeli zwiększymy liczbę cząstek, na przykład dwukrotnie, to z jednej strony wzrośnie ciśnienie gazu a z drugiej strony droga swobodna w gazie zmniejszy się dwukrotnie, w efekcie współczynnik lepkości η pozostanie taki sam. Musimy przy tym pamiętać, że nasz model wymaga aby gaz był rozrzedzony, tak by oddziaływania między jego cząsteczkami były izolowane (rys. 3.2.3), co oznacza, że droga swobodna musi być dużo większa od rozmiarów cząsteczek. Z drugiej strony, w bardzo rozrzedzonym gazie zaczną dominować zderzenia ze ściankami pojemnika (o których „zapomnieliśmy”), wobec tego rozmiary pojemnika muszą być znacznie większe od drogi swobodnej cząsteczek gazu. Efekt niezależności lepkości gazu doskonałego od ciśnienia wykazał w 1860 J. Maxwell.



Rysunek 3.2.3. Cząstki nie są twardymi nieprzenikliwymi kulami o dobrze zdefiniowanych granicach (czerwone okręgi). Oddziałują przez pole elektromagnetyczne, które zanikają wraz z odległością. W pewnej odległości pola te można uznać za znikomo małe. Na szczęście oddziaływania cząstek mających dużo swobody (a) można opisywać jako zderzenie sprężyste (z dobrym przybliżeniem. Jednak gdy obszary oddziaływań zachodzą na siebie (b) w sprawy się komplikują i nasz model zawodzi nawet jako model kulistej krowy.

Spróbujmy lepiej zrozumieć nasz model. Przepływ laminarny oznacza, że płyn porusza się warstwami o różnych prędkościach. Te warstwy nie stanowią czegoś jednolitego w rodzaju warstw cebuli. Sytuacja jest tu podobna do modelu napięcia powierzchniowego prezentowanego w (§TII 8). Przyjeliśmy, że na powierzchni wody jest cienka elastyczna błonka. Ale nie oznaczało to, że taka błonka się tam rzeczywiście unosi jak na przykład cienak bołona z lateksu, którą można unieść z powierzchni na przykład wody. Błonka związana z napięciem powierzchniowym nie istnieje poza powierzchnią cieczy, choć ma wiele cech niezależnie istniejącej błonki. Przez tą wspólnotę cech możemy ją sobie wyobrażać jak — no właśnie błonkę. Nasze warstwy określające przepływ laminarny są też myślowe. Oznaczają tylko, że na kolejnych warstwach średnie wartości prędkości cząstek, są w obrębie warstwy takie same, a od warstwy do warstwy różnią się. Skąd się bierze ta różnica? Możemy to sobie wyobrazić przez odniesienie do zbioru równolegle poruszających się składów wagonów (rys. 3.2.4). Tylko pierwszy skład wyróżnia się tym, że ma lokomotywę ciągnącą całość do przodu; możemy go nazwać pociągiem i odpowiada on poruszającej się górnej płaszczyźnie z rysunku (3.2.1b). Na składach są wagony z kamieniami a uczestnicy całej zabawy przerzucają kamienie między sąsiednimi składami. Kamienie z górnego składu (z pociągu) będą, średnio rzecz biorąc, miały niezerową prędkość w kierunku ruchu pociągu, równą jego prędkości. Przerzucane na sąsiedni skład (początkowo nieruchomy skład n) przekażą mu ten pęd, powodując ruch składu w kierunku ruchu pociągu. Z drugiej strony kamienie rzucane ze składu n w kierunku pociągu, lądując na pokładzie wagonu zostaną średnio rzecz biorąc, przyspieszone do prędkości pociągu. W efekcie lokomotywa odczuje dodatkowe obciążenie związane z przyspieszaniem przerzucanych kamień.



Rysunek 3.2.4. Szereg równolegle poruszających się składów, pierwszy z nich od góry wyposażony jest w lokomotywę, która całość (w tym składy poniżej) ciągnie ze stałą prędkością v_0 (po dojściu do stanu równowagi). Między składami przerzucane są kamienie, poprzez które następuje transport pędu.

Skład n będzie przerzucał kamienie również na skład $n-1$ i tak dalej. Każdy skład o wyższym numerze będzie odczuwał opór ze strony składu o niższym numerze, co związane jest z koniecznością przyspieszenia wolniejszych kamieni. To właśnie nazywamy tarciem wewnętrznym płynu. Z drugiej strony kamienie ze składu o wyższym numerze będą napędzały ruch składów o niższym numerze.

4. Rozkład Maxwella

Jak widać, nawet stosując najprostsze zasady rachunku prawdopodobieństwa jesteśmy w stanie zejść całkiem daleko. A możliwości jest znacznie więcej. Powiedzmy, że mamy pudełko z gazem o ustalonej temperaturze. Gaz w pudełku jest w stanie równowagi i jego podstawowe parametry takie jak temperatura, ciśnienie, objętość i ilość moli są stałe. Albo ściślej rzecz ujmując różnice wartości temperatury i ciśnienia oraz gęstości cząstek jakie się pojawiają w różnych obszarach pudełka są kwestią niewielkich fluktuacji w stosunku do wartości średnich. Czy możemy założyć, że w stanie równowagi, wszystkie cząstki gazu mają dokładnie tą samą prędkość równą prędkości średniej? Oczywiście, że możemy, ale potem musimy jeszcze sprawdzić czy nasze założenie ma sens.

Zadajmy zatem inne pytanie. Czy jesteśmy w stanie powiedzieć jaki procent cząstek, w pudełku z gazem w stanie równowagi termodynamicznej i o danej temperaturze i ciśnieniu, ma prędkość z przedziału od $[v, v+\Delta v]$? Na to pytanie, odwołując się do prostych metod statystycznych, szukał odpowiedzi Maxwell. Aby tą odpowiedź znaleźć musiał przyjąć pewien model gazu – był to znany nam model gazu doskonałego. Oznacza to, że w analizowanym gazie cząsteczki są znacznie mniejsze niż odległości między nimi, jedynymi oddziaływaniami są zderzenia elastyczne, gaz jest w stanie równowagi termodynamicznej, co oznacza, że cząsteczki są losowo rozrzucone po pojemniku i mają losowo rozrzucone kierunki prędkości. Ta losowość to statystyczne stwierdzenie faktu, że gaz jest w równowadze termodynamicznej. Z przyjętych założeń wynika, że rozkłady prędkości są w kierunku każdej osi układu współrzędnych takie same (żaden kierunek nie jest wyróżniony), co jest również skutkiem symetrii układu. Możemy zatem zapisać

$$N f(v_x) dv_x = N f(v_y) dv_y = N f(v_z) dv_z \quad 4.1$$

W tym wzorze N to całkowita liczba cząstek w pudełku, f jest funkcją mówiącą jaki jest ułamek cząstek o prędkości z przedziału $|v_x|+dv_x$ ($|v_y|+dv_y$, lub $|v_z|+dv_z$). Przy czym interesuje nas wartość prędkości bez znaku, stąd wartości bezwzględne. Ponieważ układ nie wyróżnia żadnego kierunku wszystkim osiom odpowiadają te same funkcje f . Nasze zadanie sprowadza się do znalezienia funkcji f . Skorzystamy jeszcze z jednej ważnej właściwości. Współrzędne wektora prędkości są od siebie niezależne, dlatego każdą z nich możemy traktować osobno. Zatem średnia liczba cząstek jakie znajdziemy w przedziale prędkości $[|v_x|, |v_x|+dv_x]$ jest niezależna od liczby tych cząstek w przedziale $[|v_y|, |v_y|+dv_y]$ czy w przedziale $[|v_z|, |v_z|+dv_z]$. Zwracam również uwagę, że składowe v_x, v_y, v_z mogą być różnymi liczbami. To znaczy w każdym kierunku możemy

zapytać o inny przedział prędkości. Gdy przyjmujemy, że są sobie równe, to wtedy wymienione liczby cząstek muszą być, średnio rzecz biorąc, takie same, gdyż prędkość nie wyróżnia żadnego kierunku. Z drugiej strony skoro wartość funkcji $f(v_x)$ mówi nam o względnej ilości cząstek mających prędkość z przedziału $[|v_x|, |v_x|+dv_x]$, czyli jest liczbą z przedziału $[0,1]$, to możemy ją uznać za miarę gęstości prawdopodobieństwa wyznaczającej średnią liczbę cząstek spośród N cząstek o prędkości w przedziale $[|v_x|, |v_x|+dv_x]$. Funkcja opisująca tę gęstość prawdopodobieństwa jest niczym innym jak rozkładem prawdopodobieństwa. Ponieważ obliczamy gęstość (rozkład) prawdopodobieństwa zdarzeń niezależnych (dla wszystkich trzech osi), to gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstek, których wartość prędkości należy do przedziału $[|v_x|, |v_x|+dv_x]$ i $[|v_y|, |v_y|+dv_y]$ i $[|v_z|, |v_z|+dv_z]$ równa się iloczynowi gęstości prawdopodobieństw dla każdego z tych przedziałów z osobna. Zatem liczba cząstek spośród N cząstek o wartości prędkości z tych przedziałów wynosi

$$N f(v_x)f(v_y)f(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad 4.2$$

Znaleźliśmy wzór na liczbę cząstek spośród N cząstek, które mają wartość prędkości z przedziału wartości $[|v|, |v|+dv]$, gdzie $\mathbf{v}(v_x, v_y, v_z)$ a $dv= dv_x dv_y dv_z$. Nie mamy jeszcze postaci funkcji f . Wprowadzę nowe oznaczenia

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \varphi(v) \quad 4.3$$

Jak widać φ jest funkcją mówiącą z jaka jest gęstość prawdopodobieństwa, że wartość prędkości cząstek mieści się w przedziale $[|v|, |v|+dv]$. Zadaćmy sobie pytanie pomocnicze. Ile cząstek spośród N ma jakąkolwiek wartość prędkości? Odpowiedź na to pytanie jest bardzo prosta; ponieważ każda cząstka ma jakąś prędkość (choćby zerową) to N cząstek ma jakąkolwiek wartość prędkości, zatem gęstość prawdopodobieństwa musi spełniać warunek

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} \varphi(v) dv_x dv_y dv_z = 1 \quad 4.4$$

Mamy równanie całkowe (4.4), które trzeba rozwiązać ze względu na funkcję φ . Dodatkowo musi być spełniony warunek (4.3) wiążący funkcje rozkładu f z funkcją φ . Warunek (4.4) zapisany jest w postaci równania całkowego. I choć dziś mamy teorię równań całkowych, to w czasach Maxwella była ona w powijakach. Maxwell posłużył się więc intuicją. To różni w podejściu do równań fizyka i matematyka. Matematyka interesuje metodologia rozwiązywania równań, fizyka rozwiązanie równania, wszystko jedno jak uzyskane, byle poprawne. Intuicja podpowiadała Maxwellowi, że warunek (4.2) spełniają funkcje gaussowskie. Założył więc, że

$$f(v_x) = B e^{-A v_x^2}; f(v_y) = B e^{-A v_y^2};$$

$$f(v_z) = B e^{-A v_z^2} \quad 4.5$$

Jeżeli chcemy aby był spełniony warunek

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \varphi(v) \quad 4.6$$

To musimy przyjąć, że

$$\varphi(v) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = B^3 e^{-A(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} \quad 4.7$$

Stąd mamy postać funkcji φ

$$\varphi(v) = B^3 e^{-A v^2} \quad 4.8$$

Aby być w zgodzie z używanymi oznaczeniami wprowadzę nowy czynnik α , taki że:

$$A = \alpha^{-2} \quad 4.9$$

Wzór (4.8) na funkcję $\varphi(v)$ przyjmie postać

$$\varphi(v) = B^3 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \quad 4.10$$

Musimy jeszcze znaleźć postać współczynnika B . Funkcja $\varphi(v)$ jest gęstością prawdopodobieństwa, czyli musi spełniać relację (4. 4)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} B e^{-\frac{v_x^2}{\alpha^2}} dv_x = 1 \quad 4.11$$

Skorzystam z zależności (Dxxx)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-A x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{A} \quad 4.12$$

Zatem stała B wyraża się wzorem

$$B = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} \quad 4.13$$

Podstawiając (4.13) do (4.10) mamy

$$\varphi(v) = \frac{1}{\alpha^3 \pi^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \quad 4.14$$

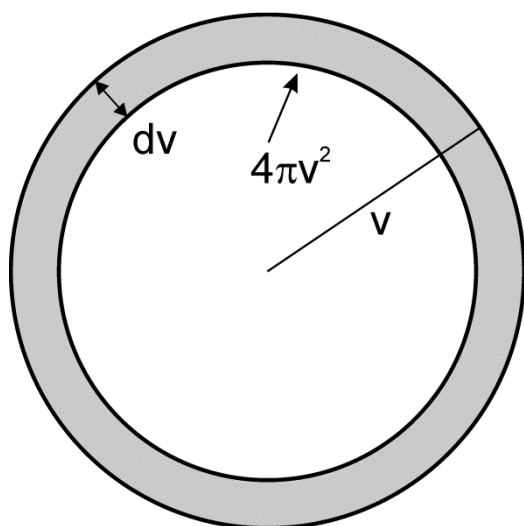
Na tym etapie możemy stwierdzić, że liczba cząstek których składowe x -owe wektora prędkości mieszczą się w przedziale $[|v_x|, |v_x|+dv_x]$ wnosi

$$N \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{v_x^2}{\alpha^2}} dv_x \quad 4.15$$

Nadto, liczba cząstek, których wartości wektora prędkości mieszczą się w przedziale $[|v|, |v|+dv]$ wnosi

$$N \frac{4}{\alpha^3 \pi^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv_x dv_y dv_z \quad 4.16$$

Chcielibyśmy zapisać wzór (4.16) poprzez dv , ale nie możemy tego zrobić przez proste zastąpienie iloczynu różniczek składowych prędkości przez różniczkę prędkości, co ilustruje rysunek (4. 1)



Rysunek 4.1. Chcąc całkować po dv musimy obliczyć elementarną objętość wzdłuż wartości wektora prędkości $\mathbf{v}$. Przy danej wartości prędkości v , wszystkie możliwe kierunki wektora $\mathbf{v}$ tworzą sferę. Elementarną objętość wyznacza nam objętość nieskończenie cienkiej powłoki sferycznej, która jest równa $4\pi v^2 dv$. Objętość ta zastępuje objętość $dv_x dv_y dv_z$.

Z rysunku widać, że całkujemy po liczbie cząstek zawartej w nieskończenie cienkiej powłoce sferycznej, a objętość takiej powłoki wynosi

$$dV = 4\pi v^2 dv \Rightarrow dv_x dv_y dv_z \rightarrow 4\pi v^2 dv \quad 4.17a$$

Wzór (4.15) przejdzie w

$$N \frac{4}{\alpha^3 \pi^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv_x dv_y dv_z \quad 4.17$$

A funkcja ϕ będzie miała postać

$$\phi(v) = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv \quad 4.18$$

Wzór (4.18) nazywa się rozkładem Maxwella prędkości dla gazu doskonałego. Zwracam Wam uwagę, że choć po drodze pojawiły się wyrażenia gaussowskie (4.8), to sam rozkład (4.18) gaussowski nie jest. Jego gaussowskość psuje czynnik

v^2 stojący przed e . Pojawienie się tego czynnika jest kwestią sferycznej symetrii wartości wektora prędkości v (rys. (4.1), wzór (4.17a)). Wyraźnie zmiana symetrii z, nazwijmy ją kartezjańskiej, na sferyczną zmienia postać rozkładu.

Obliczymy średnią kwadratową prędkość cząstek. Korzystamy ze wzoru (DF xxxx). Gęstość prawdopodobieństwa ρ dana jest w naszym przypadku wzorem (4.18). Mnożymy ją przez wartość zmiennej losowej, która ten rozkład opisuje, czyli przez v^2 , z czego mamy

$$\int_0^{\infty} \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^4 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv \quad 4.19$$

Co prawda rozkład ϕ traktowaliśmy jako funkcję wartości bezwzględnej prędkości v , ale równie dobrze możemy ją potraktować jako opisującą rozkład kwadratu prędkości v^2 . I nigdy nie mów, że całka jest za trudna do policzenia dopóki nie sprawdzisz czy jej nie ma w przyzwoitych tablicach całek, lub czy nie można jej policzyć takimi pakietami CAS, jak Mathematica. Ta całka akurat spełnia oba warunki. Skorzystam z faktu, że

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \quad 4.20$$

Z tego wzoru wnioskujemy że

$$\int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv = \frac{3\sqrt{\pi}\alpha^5}{8} \quad 4.21$$

Wzór na średnią prędkość kwadratową ma teraz postać

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \alpha^2 \quad 4.23$$

Możemy zatem kwadrat parametru α wyrazić przez prędkość średnią kwadratową prędkość cząstek

$$\alpha^2 = \frac{2}{3} \langle v^2 \rangle \quad 4.24$$

Ale średnia kwadratowa prędkość pomnożona przez masę cząstki i podzielona przez dwa daje średnią energię kinetyczną cząstek gazu. Mamy zatem

$$\alpha^2 = \frac{2}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{2 \langle E_k \rangle}{m} = \frac{4}{3} \frac{\langle E_k \rangle}{m} \quad 4.24$$

Parametr α udało nam się wyrazić przez masę pojedynczej cząstki i temperaturę, czyli parametry, które możemy łatwo wyznaczyć. Teraz rozkład Maxwella przyjmie postać

$$\varphi(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad 4.25$$

I w takiej postaci zwykle znajdujemy go w podręcznikach

Możemy też użyć stałej gazowej R i masy cząsteczkowej M . A z relacji dotyczących gazu doskonałego uzyskać związek

$$\frac{kT}{m} = \frac{RT}{M} \quad 4.26a$$

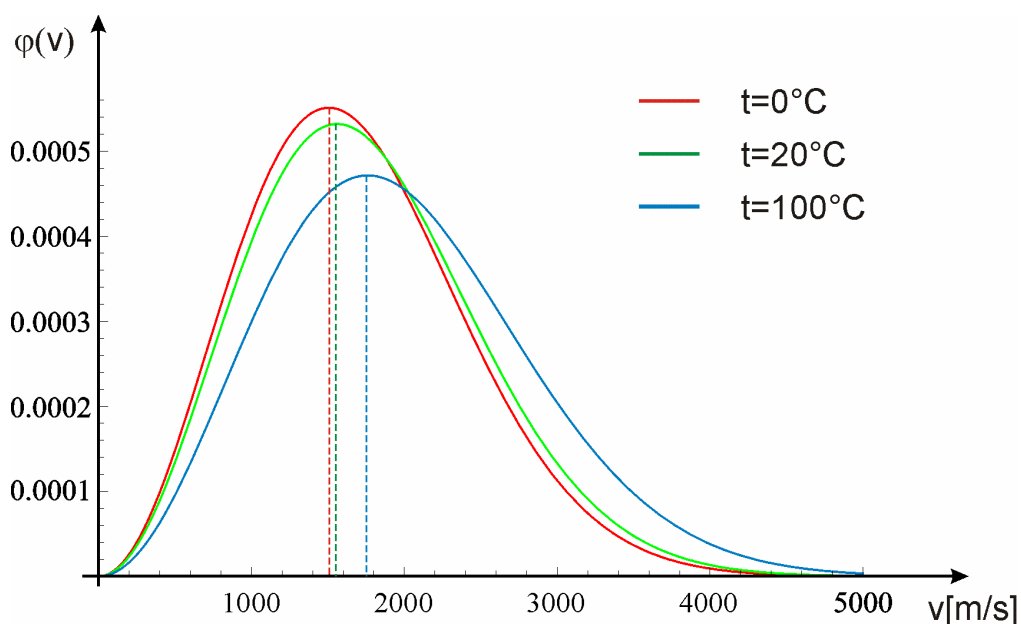
Stąd mamy

$$\varphi(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} dv \quad 4.26$$

Korzystając z zasad rachunku prawdopodobieństwa możemy wyliczyć prędkości najbardziej prawdopodobną (wartość oczekiwaną), to jest taką prędkości dla której rozkład prawdopodobieństwa φ przyjmuje największą wartość. Inaczej mówiąc jest to wartość prędkości, którą ma najwięcej cząstek. Ponieważ maksimum wypada na szczycie krzywej rozkładu, wystarczy policzyć pochodną ze wzoru (4.28 lub 4.29) i przyrównać ją do zera. Stąd mamy

$$v_p = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad 4.27$$

Zobaczmy na dwóch przykładach (rys. 4.2 i 4.3) jak wygląda rozkład Maxwella i jakie są jego podstawowe cechy.

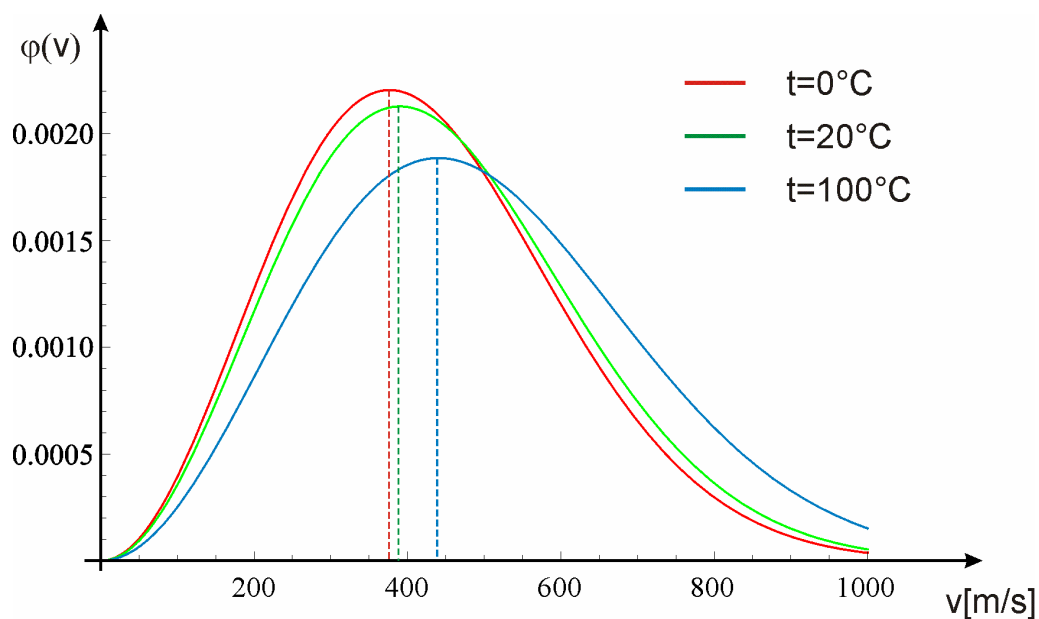


Rysunek 4.2. Rozkład Maxwella dla cząsteczki wodoru H_2 , przy trzech różnych temperaturach. Masa cząsteczkowa dla cząsteczki wodoru $M=0,002\text{kg}$. Przerywanymi liniami zaznaczono prędkości najbardziej prawdopodobne. Widać, że wraz z wzrostem temperatury prędkość najbardziej prawdopodobna przesuwana się w kierunku większych wartości, a sama krzywa staje się bardziej wypłaszczona; rozkład jest bardziej równomierny.

Wartość oczekiwaną prędkości otrzymujemy po skorzystaniu ze wzoru (DF 2.8).

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \varphi(v) dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_p \approx 1.13 v_p \quad 4.28$$

Gdzie v_p jest prędkością najbardziej prawdopodobną daną wzorem (4.27). Widać że prędkość oczekiwana (średnia) jest większa o około 13% od prędkości najbardziej prawdopodobnej, co wynika z asymetrii rozkładu Maxwella.



Rysunek 4.3. Rozkład Maxwella dla cząsteczki tlenu O_2 , przy trzech różnych temperaturach. Masa cząsteczkowa dla cząsteczki tlenu $M=0.032\text{kg}$. Przerywanymi liniami zaznaczono prędkości najbardziej prawdopodobne. W porównaniu z podobnym wykresem dla cząsteczki wodoru widać, że przy tych samych temperaturach rozkład dla cząsteczki tlenu przesunięty jest w kierunku mniejszych prędkości. Ogólnie im masywniejsza cząsteczka tym, w danej temperaturze, rozkład bardziej przesunięty w kierunku niskich prędkości. Pozostałe cechy rozkładu są takie jak dla cząsteczki wodoru.

Łatwo dostrzec, że przy tych samych temperaturach, najbardziej prawdopodobna prędkość, dla cząsteczki wodoru H_2 jest prawie cztery razy większa niż dla cząsteczki tlenu O_2 . Wiąże się to z tym, że cząsteczka tlenu jest szesnaście razy masywniejsza od cząsteczki wodoru, zatem przy tej samej energii kinetycznej ma mniejszą prędkość. Widać z tego również, że wodór chętniej będzie uciekał z górnych warstw atmosfery niż tlen. Tylko drobna część cząsteczek wodoru może osiągnąć II prędkość kosmiczną, niezbędną do wyrwania się z grawitacyjnego pola Ziemi, ale nie jest ciągle liczba mierzalna. Wodoru na Ziemi jest pod dostatkiem, gdyż łatwo wiąże się z innymi pierwiastkami, tworząc cząsteczki będące cieciami (np. woda), lub ciałami stałymi. Swobodny wodór powoli wyciekałby z atmosfery. Widać to po losie helu. Drugi pod względem rozpowszechnienia w kosmosie pierwiastek, jest dwa razy cięższy od cząsteczki wodoru. Nie jest to wystarczająca masa, by utrzymać się w atmosferze Ziemi, gdzie go praktycznie nie ma. Hel jako pierwiastek szlachetny nie tworzy związków chemicznych, więc nic go na Ziemi nie trzyma, no chyba że jest szczelnie zamknięty pod Ziemią. Jako produkt rozszczepienia uranu (i jego pochodnych) zbiera się w formacjach skalnych. Stamtąd go wydobywamy jako domieszkę do gazu ziemnego.

Prędkość ucieczki z Księżyca to około 2.4km/s . Tą prędkością ciągle może uzyskać niewielką ale istotną ilość cząsteczek tlenu. Widać, że Księżyc długo nie utrzymałby atmosfery tlenowej. Księżyc Saturna Tytan, ma niewiele większą prędkość ucieczki w porównaniu z ziemskim Księżycem, to jest 2.6km/s . Jest jednak znacznie dalej i przez to jest dużo chłodniejszy. Temperatury na powierzchni Tytana są rzędu -170°C , przez co cząsteczki gazu są znacznie wolniejsze niż na Ziemi i Tytan może utrzymać gęstą atmosferę.

Zagadnienie stabilności atmosfery jest zbyt złożone by można się było ograniczyć do przewidywań opartych wyłącznie na rozkładzie prędkości Maxwella. Innym ważkim czynnikiem jest wiatr słoneczny, który wywiewa cząsteczki gazu. Atmosfera ziemską chroniona jest przed działaniem wiatru przez ziemskie pole magnetyczne, co ułatwia utrzymanie atmosfery. Niemniej rozkład Maxwella należy do ważnych czynników przy ocenie stabilności atmosfery ciał niebieskich. Jest trochę jak pole grawitacyjne w zagadnieniach toru ciał rzuconych przy powierzchni Ziemi. Ma dominującą pozycję, ale nie

uwzględnienie oporu powietrza czy wiatru, w wielu wypadkach (np. lot kartki papieru) prowadzi do kompletnie nietrafionych wyników.

Warto tu wspomnieć, że cząsteczki powietrza mają w temperaturze pokojowej energie rzędu setnych części elektronowolta. W temperaturze $T=300\text{K}$ iloczyn $kT \approx 0.026\text{eV}$

Fakt. 4.1:

W temperaturze pokojowej energię cząsteczek gazów atmosferycznych mają najbardziej prawdopodobne energie mieszczące się w zakresie setnych części elektronowolta.

Liczba cząstek w przedziale prędkości od v_p do v_k wynosi

$$N = \int_{v_p}^{v_k} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2kT} \right\} dv =$$

$$\left[\operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{m}{kT}} v_k \right) - \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} v_k \exp \left\{ -\frac{mv_k^2}{2kT} \right\} \right] -$$

$$\left[\operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{m}{kT}} v_p \right) - \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} v_p \exp \left\{ -\frac{mv_p^2}{2kT} \right\} \right] \quad 4.29$$

Funkcja erf jest funkcją specjalną, o której nieco więcej za chwilę. Gdy v_p równa się zero otrzymujemy dystrybuantę (def. DF 2.1.2) rozkładu Maxwella.

$$D(v) = \int_0^v 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2kT} \right\} dv =$$

$$\operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{m}{kT}} v \right) - \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} v \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2kT} \right\} \quad 4.1.33$$

Pojawienie się nowej funkcji erf pewnie nie budzi waszego entuzjazmu. Niestety nie wszystkie całki chcą mieć rozwiązanie wyrażone przez funkcje szkolne. Niektóre domagają się własnych funkcji. Poznaliśmy przykład takich funkcji (sinus i cosinus Fresnela) przy okazji rozwiązywania zagadnień dyfrakcyjnych (§TX 4.1.1). Teraz czas na krótkie zapoznanie się z inną często spotykaną funkcją specjalną – funkcją erf. Jej dokładniejsze omówienie znajdziesz w (Dxxx).

4.1. Funkcja błędu erf

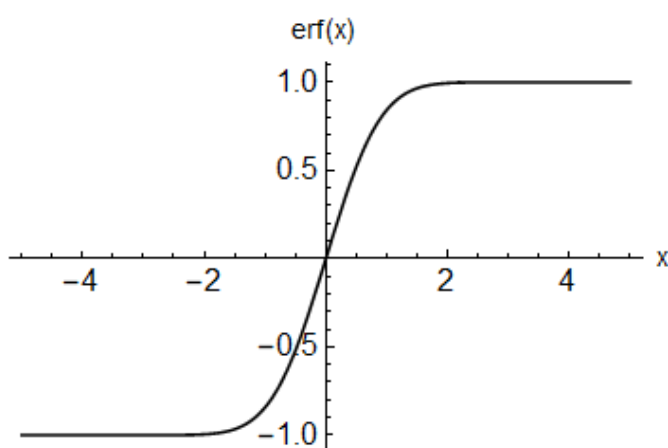
We wzorze (4.29) pojawiła się funkcja błędu erf. Jest to funkcja specjalna, która często pojawia się w statystyce. Widać dlaczego; obliczanie dystrybuanty, czy wartości na przedziale z rozkładu gaussowskiego będzie prowadziło do całek typu

$$\int_0^x e^{-t^2} dt \quad 4.1.1$$

Całka ta nie daje się przedstawić przez funkcje elementarne. W takiej sytuacji definiujemy nową funkcję, nazywaną funkcją błędu erf

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad 4.1.2$$

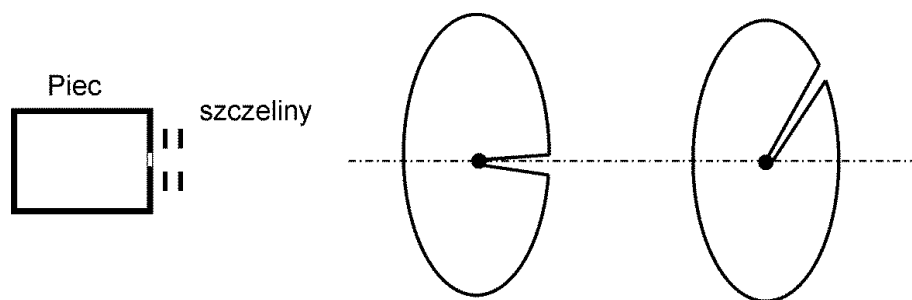
Teraz obliczanie całek z rozkładu gaussowskiego możemy przedstawić używając funkcji erf. Rysunek (4.1.1) przedstawia wykres funkcji erf. Widać, że funkcja błędu zmierza do wartości ± 1 dla $x \rightarrow \pm\infty$ czego oczekujemy od funkcji opisującej dystrybuantę rozkładu prawdopodobieństwa. Możemy również rozszerzyć dziedzinę funkcji erf na liczby zespolone, wtedy x we wzorze (4.1.1) może być liczbą zespoloną z .



Rysunek (4.1.1). Wykres funkcji $\operatorname{erf}(x)$

4.2. Pomiar rozkładu prędkości cząstek

Pierwsze eksperymenty weryfikujące rozkład Maxwella przeprowadził w 1920 roku Otto Stern. Eksperymenty Sterna potwierdziły poprawność rozkładu Maxwella jako oszacowania rozkładu mierzonego. Mała dokładność pomiarów Sterna nie pozwoliła na mocniejszą konkluzję. Pomiar rozkładu prędkości cząsteczek gazu nie jest sprawą prostą. Wymaga pomysłowości, precyzji i bardzo dużo cierpliwości przy przygotowaniu i prowadzeniu eksperymentu. Dokładniejszy eksperyment przeprowadził w 1929 roku Lammert. Schemat jego eksperymentu przedstawia rysunek (4.2). W następnych latach przeprowadzono wiele innych testów eksperymentalnych potwierdzających poprawności wzoru Maxwella.



Rysunek 4.2. W doświadczeniu Lammerta wiązka molekuł, produkowana przez podgrzanie w piecu wybranego materiału, po przejściu przez szczeliny kolimujące trafia na dwie obracające się wokół wspólnej osi tarcze. Tarcze mają szczeliny przesunięte o pewien znany kąt. Za szczeliną drugiej tarczy znajduje się detektor mierzący natężenie wiązki atomowej. Przez dwie szczeliny przejdą atomy o pewnej wybranej prędkości, która zależy od odległości między tarczami (określa to czas przelotu, przy danej prędkości atomu), odległości kątowej między szczelinami oraz prędkości kątowej tarcz. Zmieniając prędkość kątową tarcz, oraz kontrolując czas pomiaru, można mierzyć natężenie wiązki atomów z zadanego przedziału prędkości $v + \Delta v$. Szerokość tego przedziału zależy od szerokości szczelin. Przy analizie wyników należy uwzględnić fakt, że w skolimowanej wiązce cząstek rozkład prędkości będzie inny niż w pudełku z gazem. Analiza teoretyczna pokazuje, że powinien być on proporcjonalny do v^3 , a nie do v^2 jak to mamy we wzorze (4.26). Nie mniej natura samego wyprowadzenia jest taka sama jak dla gazu w pudełku. Dlatego poprawność wzoru na rozkład prędkości w skolimowanej wiązce cząstek, daje pośredni dowód na jego poprawność dla cząstek gazu w pudełku.

5. Rozkład Boltzmanna

Pięknie nam poszedł rozkład Maxwella. Ale na tym nie koniec. Idąc za pracami pierwszych statystyków (tych od społeczeństwa) a następnie za osiągnięciami Maxwella, Ludwik Boltzmann wyprowadził wzór na rozkład, który legł u podstaw klasycznej fizyki statystycznej. Rozkład ten nazywamy dziś, jakżeby mogło być inaczej, rozkładem Boltzmanna. Musimy go tu wyprowadzić, gdyż już w tym temacie zrobimy z niego ważki użytek. Zacznę od przeliczenia prostego przykładu.

Niech będzie dany układ czterech cząstek, oraz cztery przedziały energii, w których te cząstki mogą się znaleźć: 0 , ΔE , $2\Delta E$, $3\Delta E$. Niech energia całkowita układu wynosi $3\Delta E$. Zakładam nadto, że układ jest izolowany, czyli nie ma wymiany energii z otoczeniem. Dalej zakładam, że cząstki są rozróżnialne.

Tu warto wprowadzić nowe pojęcia

Definicja 5.1: Mikrostan

Jeżeli znamy stan każdej cząstki układu fizycznego, to znamy jego mikrostan.

Jak widać z tego mikrostan jest konkretną realizacją stanu układu fizycznego. Przedrostek „mikro” oznacza tyle, że znamy stan każdej części (czyli każdej cząstki) tego układu. W przypadku gazu doskonałego oznacza to, że znamy położenie i pęd każdej cząstki gazu.

Definicja 5.2: Makrostan

Makrostan to stan makroskopowy układu, określony parametrami makroskopowymi, to jest opisującymi właściwości całego zespołu cząsteczek,

Dla gazu doskonałego przykładem takich parametrów makroskopowych są ciśnienie, objętość, temperatura, liczba moli.

Wróćmy do naszego przykładu. Cząstki z założenia nie wymieniają energii z otoczeniem, ale mogą tą energią wymieniać się ze sobą. Na ile sposobów możemy rozdzielić energię między tymi cząstkami? Inaczej mówiąc chcemy w pierwszym rzędzie wyznaczyć wszystkie możliwe makrostanu układu, a następnie policzyć ile każdemu makrostanowi odpowiada mikrostanów. Zacznę od realizacji skrajnie niesymetrycznego makrostanu, to jest jedna cząstka ma energię $3\Delta E$, pozostałe nie mają nic. Tą bogatą w energię cząstką może być każda z czterech cząstek, wobec tego są cztery takie możliwości. Zatem mojemu makrostanowi odpowiadają cztery mikrostanu. Kolejny makrostan mamy, gdy trzy cząstki mają energię po ΔE każda, a jedna z nich ma energię zero. I znów mamy cztery takie możliwości, czyli cztery mikrostanu. Kolejny makrostan to sytuacja gdy dwie cząstki mają energię zero. Możliwe mikrostanu przedstawia tabela (5.1).

$E=0 (k_0)$	$E=\Delta E (k_1)$	$E=2\Delta E (k_2)$	$E=3\Delta E$
1,2	3	4	-
1,2	4	3	-
1,3	2	4	-
1,3	4	2	-
1,4	2	3	-
1,4	3	3	-
2,3	1	4	-
3,2	4	1	-
2,4	1	3	-
4,2	3	1	-
3,4	1	2	-
3,4	2	1	-

Tabela 5.1. Mikrostan, przez które może się zrealizować makrostan: dwie cząstki mają energię zerową.

Zanim przejdziemy do dalszego roztrząsania naszego szczególnego przykładu zrobmy sobie mały łyk kombinatoryki. Powiedzmy, że mamy N cząstek i n stanów energetycznych $0, \Delta E, 2\Delta E, \dots, (n-1)\Delta E$. Jak obliczyć ile mikrostanów odpowiada danemu makrostanowi, który w naszym przypadku jest wyznaczony przez liczbę cząstek mających daną energię. Powiedzmy, że spośród N cząstek k_0 chcemy włożyć do pudełka o energii 0 (to znaczy, chcemy aby każda z tych cząstek miała energię 0. Następnie k_1 wkładam do pudełka $\Delta E, \dots, k_{n-1}$ wkładam do pudełka $(n-1)\Delta E$. Oczywiście suma energii wszystkich cząstek musi być równa energii całkowitej. Ile mikrostanów odpowiada sytuacji, gdy k_i cząstek jest w stanie $(i-1)\Delta E$? Powiedzmy, że ustawiamy cząstki w szeregu a do stanu $(i-1)\Delta E$ wrzucamy pierwsze k_i cząstek. Takich różnie poukładanych szeregów cząstek jest $N!$. Jednak zmiana porządku ułożenia pierwszych k_i cząstek nie zmienia makrostanu, stąd mamy

$$\frac{N!}{k_i!} \quad 5.1$$

Zatem dla danego rozkładu (makrostanu), oznaczmy go liczbą j , o rozkładzie cząstek $k_0, \dots, k_{n-1}$ liczba stanów jest równa

$$m_j = \frac{N!}{k_0! \dots k_{n-1}!} \quad 5.2$$

Wzór (5.2) określa jeden konkretny makrostan, w którym k_0 cząstek ma energię 0, k_1 cząstek ma energię ΔE , ..., k_{n-1} cząstek ma energię $(n-1)\Delta E$ przy czym pewne z tych liczb mogą być równe zero (przypominam, że $0!=1$). Dla każdego j mamy inny makrostan i inną liczbę odpowiadających mu mikrostanów. Liczba wszystkich możliwych mikrostanów w układzie jest równa

$$\Omega = \sum_{j=1}^{N_{\text{makro}}} m_j \quad 5.3$$

Gdzie N_{makro} oznacza liczbę wszystkich makrostanów. Ω jest zarazem zbiorem wszystkich możliwych zdarzeń w naszym układzie tak, że jak chcemy policzyć prawdopodobieństwo, że układ jest w makro stanie j to mamy

$$p(\text{makro}_j) = \frac{m_j}{\Omega} \quad 5.4$$

Wracamy do tabeli (5.1), która zawiera łącznie 12 możliwości (mikrostanów). Do tego dodajemy cztery mikrostanu związane z makrostanem – jedna cząstka ma energię $3\Delta E$, i cztery mikrostanu dla makrostanu trzy cząstki mają energię po ΔE , co daje razem dwadzieścia możliwości. Te dwadzieścia możliwości to zarazem zbiór wszystkich możliwych mikrostanów i przestrzeń zdarzeń elementarnych dla naszego układu. Zakładamy tu oczywiście, że każdy ze stanów elementarnych jest jednakowo prawdopodobny. Obliczę ile średnio rzecz biorąc jest cząstek w danym stanie energii (na przykład w stanie zerowym. Tabela (5.2) pokazuje wszystkie możliwe makrostany naszego przykładowego układu. Przypadek, gdy jedna cząstka ma energię zerową odpowiada makrostan $j=3$. Odpowiadają mu cztery mikrostanu i prawdopodobieństwo $p_3=4/20$. Przypadek gdy dwie cząstki mają energię zero reprezentuje makrostan o numerze $j=2$ ($k_0=2, k_1=1, k_2=2$). Odpowiada mu dwanaście makrostanów i prawdopodobieństwo $p_2=4/20$. Mamy w końcu układ, w którym jedna cząstka ($k_0=1$) trzy cząstki są w stanie $E=0$, a jedna ma energię $3\Delta E$, odpowiadają mu cztery mikrostanu i prawdopodobieństwo $p_1=4/20$. Zatem w stanie $E=0$, w danym momencie, znajduje się cząstek, średnio rzecz biorąc (liczymy wartość oczekiwaną)

$$N(0) = n_1 p_1 + n_2 p_2 + n_3 p_3 = 2 \quad 5.5$$

Użyłem litery N , gdyż nasza wartość oczekiwana mówi o spodziewanej liczbie cząstek w danym stanie energii.

No dobrze, wartość oczekiwaną liczymy dla zmiennej losowej. Jaką mamy tu zmienną losową? Wygląda to tak. Pytamy się - ile w układzie jest cząstek o energii E ? Jak widać z tabeli (5.2) z energią E stowarzyszone są różne konfiguracje układu występujące z różnymi prawdopodobieństwami. Na przykład dla energii $E=\Delta E$ mamy makrostan bez żadnej cząstki (żadna nie ma takiej energii), z jedną cząstką ($j=2$) i z trzema cząstkami ($j=3$). Jak widać z czwartej kolumny w tabeli (5.2) przy zadanej energii całkowitej oraz liczbie cząstek niemożliwa jest sytuacja, w której energię $E=\Delta E$ mają dwie cząstki. Od razu możemy stwierdzić, że prawdopodobieństwo wystąpienia takiego stanu jest równe zeru $p(k_1=2)=0$.

makro (j)	k_0 ($E=0$)	k_1 ($E=\Delta E$)	k_2 ($E=2\Delta E$)	k_3 ($E=3\Delta E$)	Suma
1	3	0	0	1	4
2	2	1	1	0	12
3	1	3	0	0	4

Tabela 5.2. W układzie są trzy możliwe makrostanu. Tabela pokazuje liczbę cząstek w danym stanie energii dla każdego makrostanu, oraz łączną liczbę mikrostanów odpowiadających danemu makrostanowi.

Przyjmijmy teraz, że ilość cząstek w i -tym stanie energii (oznaczana jako k_i), jest wartością zmiennej losowej, która odpowiada zdarzeniu k_i cząstek ma i -tą energię. Łatwo policzyć wartość oczekiwaną dla naszej zmiennej losowej. Pytamy: jaka jest wartość oczekiwana zmiennej losowej (czyli ilości cząstek) dla energii $E=\Delta E$? Powtarzając procedurę prowadząc do wzoru (5.5) i korzystając z tabeli (5.2) mamy

$$E(k_1) = 0 \cdot \frac{4}{20} + 1 \cdot \frac{12}{20} + 3 \cdot \frac{4}{20} = \frac{24}{20} = 1\frac{1}{5} \quad 5.6$$

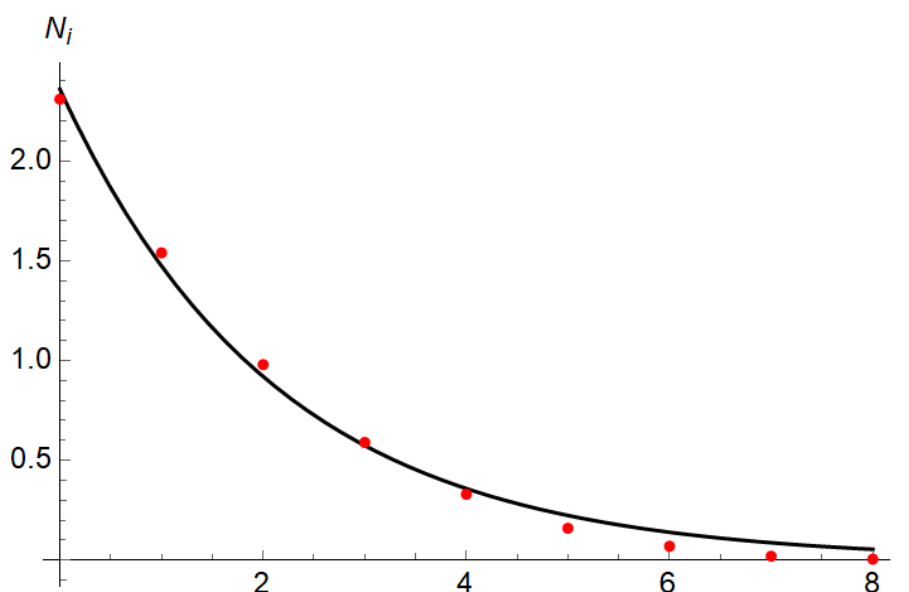
Zatem, w naszym układzie, średnio rzecz biorąc w stanie $E=\Delta E$ znajdujemy jedną i jedną piątą cząstki. Ogólnie możemy zapisać wzór

$$E(k_i) = \sum_{j=1}^N k_{i;j} p_j \quad 5.7$$

Sumujemy po wszystkich makrostanach (j). Liczba $k_{i;j}$ oznacza liczbę cząstek o energii k_i dla j -tego makrostanu.

Jasne jest, że powyżej $3\Delta E$ wzór (5.6), w naszym przykładzie, da wartość zero. Żadna cząstka nie może mieć energii większej od całkowitej energii układu. Wracając do naszego przykładu. Rysunek (5.3) pokazuje rozkład średniej liczby cząstek w danym stanie energii dla układu sześciu cząstek o energii całkowitej $8\Delta E$. Okazuje się, że do naszej krzywej, przy odpowiedniej wartości stałych E_0 i A najlepiej pasuje krzywa wykładnicza, co obrazuje rysunek (5.3).

$$n(E) = Ae^{-\frac{E}{E_0}} \quad 5.8$$



Rysunek 5.3. Dopasowanie krzywej eksponentialnej do średniej N_i liczby cząstek o energii $i\Delta E$, dla układu sześciu cząstek o energii całkowitej $8\Delta E$. Czerwone kropki pokazują wartości obliczone, czarna linia to optymalnie dopasowana krzywa eksponentialna.

Ze względu na rachunek wymiarów stała E_0 musi mieć wymiar energii. Wzór (5.3) ma już postać szukanego przez nas rozkładu Boltzmanna. Musimy tylko ustalić jak wyglądają stałe A i α . Na razie mamy ich wartości dla konkretnego przypadku, ale chcemy uzyskać ogólniejszy wzór, wiążący je z parametrami układu.

Powiedzmy, że mamy dużą liczbę małych takich samych obiektów, które mogą między sobą wymieniać energię cieplną. Cały ten układ obiektów jest doskonale izolowany od otoczenia. Zatem niezależnie jak wygląda przepływ energii wewnątrz układu, energia całkowita tego układu pozostaje stała, co przypomina sytuację z czterema cząstkami omówioną wyżej. Skupimy uwagę na dwóch takich obiektach. Ponieważ obiekty są identyczne funkcje rozkładu

prawdopodobieństwa $P_1(E)$ i $P_2(E)$, tego że obiekty znajdują się w danym stanie energii E muszą być takie same $P_1(E)=P_2(E)=P(E)$, inaczej obiekty te nie miałyby takich samych właściwości. Zakładamy nadto, że obiekty te są niezależne. Wymieniają energię między sobą ale to jako to robi obiekt pierwszy nie modyfikuje zachowania obiektu drugiego. Zatem prawdopodobieństwo, że obiekt pierwszy jest w stanie o energii E_1 , a jednocześnie obiekt drugi jest w stanie o energii E_2 wynosi

$$p(E_1, E_2) = P(E_1)P(E_2) \quad 5.9$$

Ustalmy pewną wartość sumy energii obu obiektów $E_u = E_1 + E_2$. Suma energii obu obiektów musi być E_u , ale rozkład tej energii między tymi obiektami może być dowolny. Reszta układu ma zatem energię $E_c - E_u$, gdzie E_c jest całkowitą energią układu wszystkich obiektów. Zakładamy tu, że wszystkie możliwe rozkłady energii między obiektami są tak samo prawdopodobne, tak jak to było w przypadku z czterema częstkami. Stanów odpowiadających sytuacji: dwa wybrane obiekty mają w sumie energię $E_u = E_1 + E_2$ jest więcej niż jeden, ale każdemu z nich odpowiada dokładnie tyle samo możliwych rozłożeń energii między pozostałymi obiektami. To znaczy; powiedzmy, że obiektów jest milion. Wybieramy dwa o ustalonej sumie energii. Pozostałe dzielą się energią $E_c - E_u$. To jak to zrobią nie zależy od tego jak podzielią się energią dwa wybrane obiekty. Możemy sobie wyobrazić, że tysiąc osób dostaje milion złotych monet. Badamy stan w którym dwie osoby spośród tysiąca (Abacki i Babacki) mają w sumie trzy tysiące złotych. Powiedzmy, że podzielili się po połowie. Pozostałe 998 osób rozdziela między siebie pozostałe 997000 złotych. Powiedzmy, że wszystkich możliwych podziałów 997000 złotych między 998 osób jest N . Niech teraz Abacki weźmie 2999 złotych a Babacki jedną. Na ile sposobów może podzielić 997000 złotych pozostałe 998 osób? Na tyle samo co poprzednio, to jest na N sposobów. Liczba N nie zależy od tego jak rozdzielią między siebie trzy tysiące złotych Abacki i Babacki. Zatem prawdopodobieństwo zdarzenia: wystąpił jakikolwiek możliwy podział 997000 złotych między 998 osób jest równe

$$P_N = \frac{N}{\Omega} \quad 5.10$$

Gdzie Ω jest równa liczbie wszystkich stanów elementarnych podziału miliona złotych między tysiąc osób (bez wydzielania dwóch panów). To co dzieje się wśród tych 998 osób jest kompletnie niezależne od tego co dzieje się między Abackim i Babackim. Oznacza to, że dowolny podział trzech tysięcy monet między oboma panami nie może zależeć od stanu pozostałego układu, a ponieważ każde zdarzenie elementarne jest równo prawdopodobne, a każdy podział między Abackim i Babackim jest częścią zdarzenia elementarnego, to każdy rozdział monet między nimi jest jednakowo prawdopodobny. Podobnie jest z rozdziałem energii między dwoma obiektami. Skoro każdy rozdział jest jednako

prawdopodobny, to prawdopodobieństwo to zależy od sumy $E_u = E_1 + E_2$, ale jednocześnie spełniona jest zależność (5.4), stąd

$$p(E_1, E_2) = P(E_1)P(E_2) = P(E_1 + E_2) \quad 5.6$$

Jedyną matematyczną funkcją spełniającą zależność (5.6) jest funkcja wykładnicza. W fizyce wygodnie jest przyjąć za podstawę funkcji wykładniczej liczbę e . Możemy więc, zgodnie z (5.3) napisać

$$P(E) = Ae^{-\frac{E}{E_0}} \quad 5.7$$

Doszliśmy do tej samej postaci funkcji, co przy dopasowaniu krzywej wykładniczej do wykresu rozkładu energii cząstek pokazanym na rysunku (5.1).

Pozostaje ciągle kwestia stałych E_0 i A .

Tutaj ograniczę się do stwierdzenia, że energia E_0 wiąże się z temperaturą. Jest to w miarę intuicyjne, gdyż im większa temperatura tym więcej energii w układzie do podziału, rośnie więc również liczba możliwości. Stała A zależy od układu. Oba te stwierdzenia staną się bardziej zrozumiałe w toku dalszego wykładu. Związek między E_0 i T przyjmiemy w postaci

$$E_0 = kT \quad 5.8$$

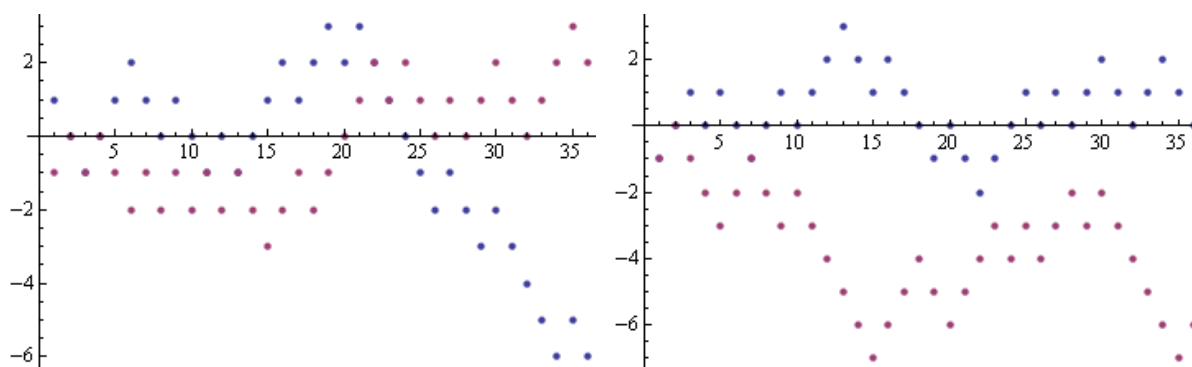
Gdzie k jest oczywiście stałą Boltzmanna. Stąd (5.7) przyjmie postać

$$P(E) = Ae^{-\frac{E}{kT}} \quad 5.9$$

Wzór (5.9) przedstawia podstawowy związek dla klasycznej fizyki statystycznej czyli rozkład Boltzmanna. Ważne jest również to, że postać rozkładu (ale nie stała A) nie zależy od obiektu, czyli jest to rozkład uniwersalny (w ramach klasycznej fizyki statystycznej, bo w tym obszarze się poruszamy).

6. Błądzenie

Podejmijmy następującą grę. Losujemy dwie liczby, albo 1 albo -1. Gdy wypadnie jedynka idziemy krok do przodu, gdy minus jedynka, idziemy krok w tył. Takie wędrowanie nazywa się błądzeniem przypadkowym. Gdzie, najprawdopodobniej znajdem się po 10000 losowaniach? Intuicyjna, czyli w przypadku rachunku prawdopodobieństwa najprawdopodobniej błędna odpowiedź brzmi: blisko punktu wyjścia. Bo jak z jednakowym prawdopodobieństwem mogę wylosować krok do przodu i krok do tył, to żaden kierunek nie jest wyróżniony i muszę być gdzieś w pobliżu punktu wyjścia. Że jest to błędne wnioskowanie możemy przekonać się z pomocą doświadczenia. Możemy rzucać monetą i dwóm jej stronom przyporządkować liczby -1 lub 1. Ja rzuciłem monetą 36 razy, w czterech kolejkach. Wyniki są przedstawione na rysunku (4.1).



Rysunek 6.1. Diagramy przedstawiają wynik błądzenia przypadkowego, każdy dla dwóch serii rzutów monetą. Tylko w jednym przypadku wędrowiec wrócił do punktu wyjścia.

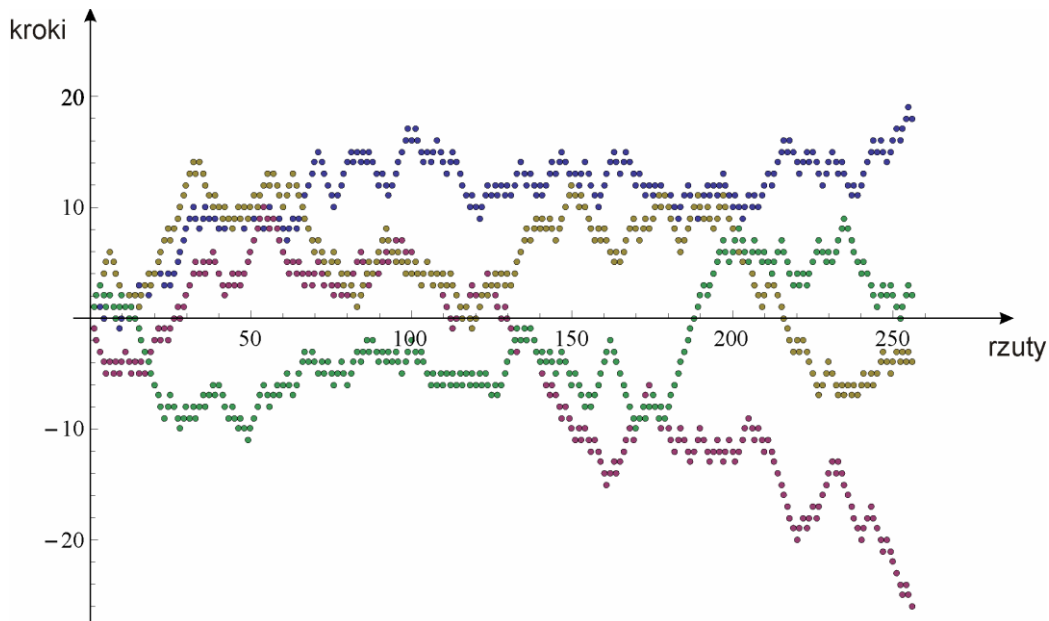
Jak daleko odchodzimy, średnio rzecz biorąc, od punktu wyjścia. Spróbujmy dojść do wyniku. Niezbyt skomplikowane rozumowanie prowadzi do wniosku, że dla N wybranych losowo realizacji danej wersji błądzenia przypadkowego średnia kwadratowa z wartości po ostatnim kroku wynosi $\sqrt{N}$. Średnia kwadratowa zdefiniowana jest tak

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N a_i^2 \quad 6.1.1$$

Tutaj a_i jest wynikiem i -tej realizacji błądzenia przypadkowego.

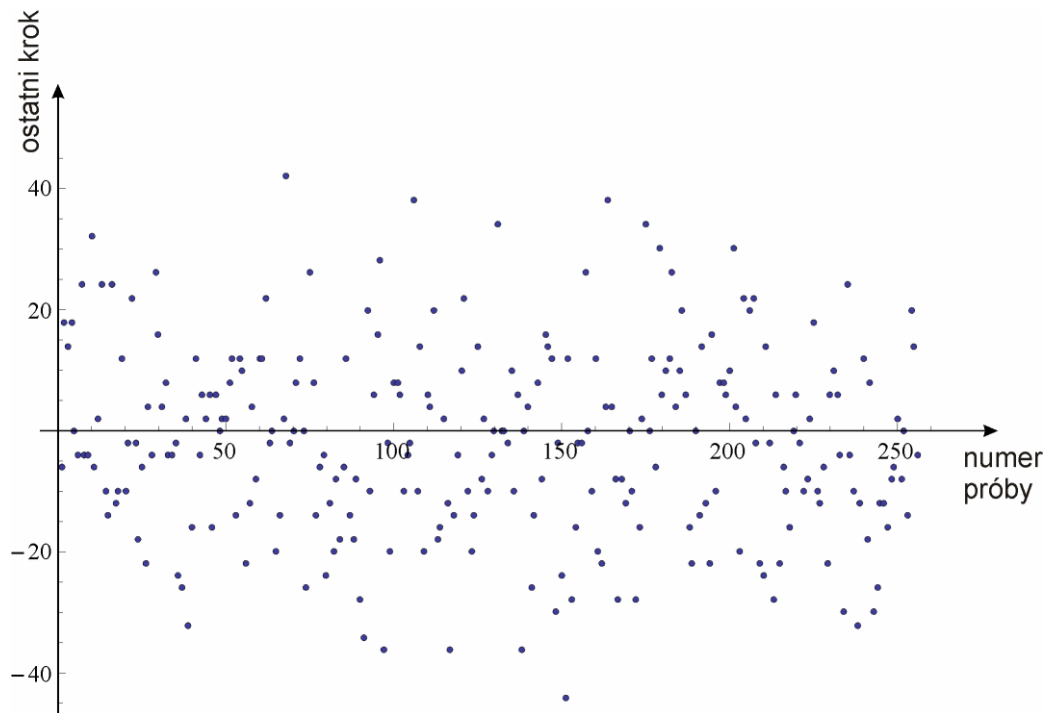
Dla 256 rzutów poszedłem na skróty i skorzystałem z komputera i zainstalowanego w nim generatora liczb pseudolosowych. Rezultaty trzech symulacji przedstawia rysunek (6.2). Przy 256 rzutach średnia kwadratowa wynosi 16. Obliczając średnią kwadratową dla powyższych czterech przykładów

otrzymamy 15.97 – to jest prawie 16. To, że średnia kwadratowa z wielu prób wynosi szesnaście nie oznacza, że każda próba tak właśnie się kończy. Z czterech wyrysowanych przypadków żadne nie kończy się na wartości 16 lub -16. Podobnie, z faktu że stu wylosowanych Polaków zarabia średnio 2800zł nie oznacza, że jest wśród nich taki, który zarabia dokładnie te 2800zł.

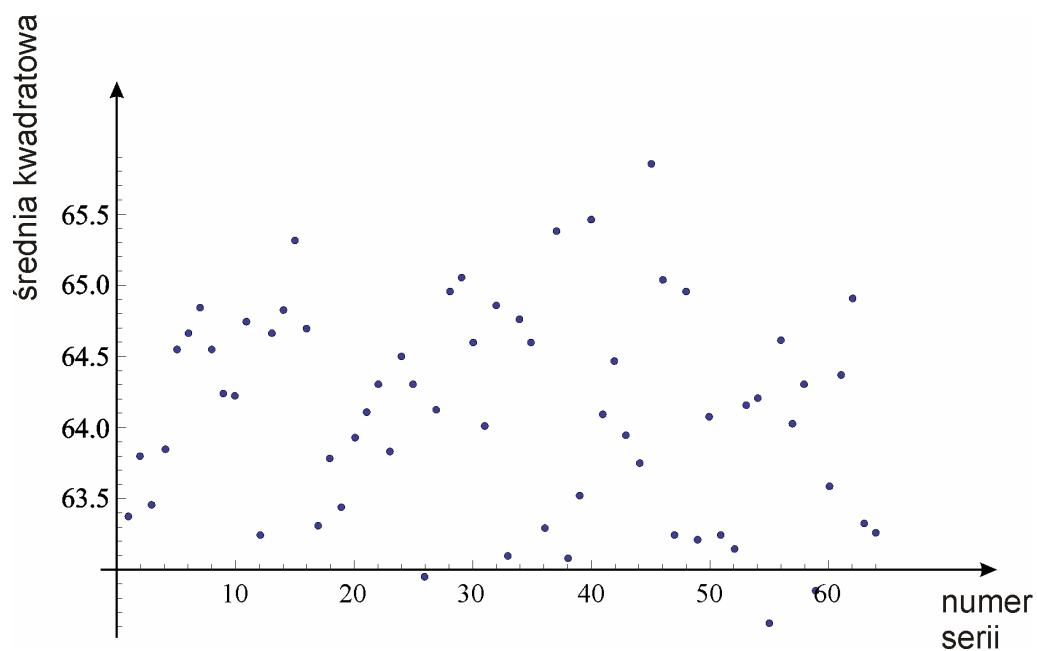


Rysunek 6.2. Zamiast rzucać monetę możemy użyć generatora liczb pseudolosowych i obliczyć efekt błędzenia przypadkowego dla 256 rzutów. Rysunek przedstawia wyniki czterech serii po 256 rzutów monetą (komputerową) każda.

Powiedzmy sobie szczerze, że cztery przypadki to wstyd nie statystyka. Sprawa lepiej wygląda na rysunku (4.3), gdzie proces błędzenia powtórzony jest 256 razy. Dla tych 256 prób błędzenia przypadkowego średnia kwadratowa wynosi 15.89 - wartość spodziewana to znowu 16. Średnia arytmetyczna z wartości absolutnej końcowego odchylenia wynosi w tym przypadku 12.68. Na tyle średnio rzecz biorąc oddalony jest od startu (w kierunku dodatnim lub ujemnym osi) punkt po 256 rzucie. Lecz jak widać z wykresu trafiają się próby w których punkt końcowy leży w punkcie początkowym, a w niektórych próbach punkty oddalają się na odległość większą niż ± 40 . Jeszcze bardziej rozbudowaną statystykę przedstawia rysunek (6.4).

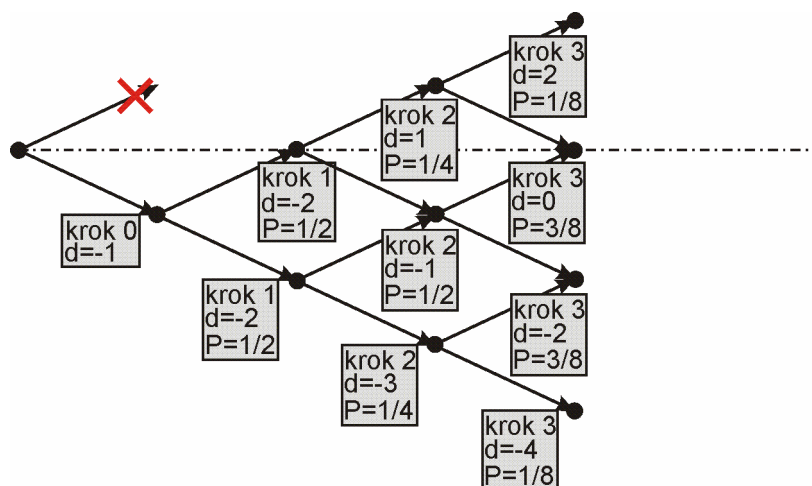


Rysunek 4.1.3. przedstawia wartość końcowe, osiągnięte po 256 krokach dla kolejnych 256 prób błędzenia losowego (generacja komputerowa). To znaczy każdy punkt to miejsce gdzie kończymy wędrówkę po 256 krokach.



Rysunek 4.1.4. A teraz uwaga. Każdy punkt tego wykresu przedstawia wartość średniej kwadratowej dla serii 4096 przypadków błędzenia przypadkowego. Każdy przypadek błędzenia ma 4096 kroków. Spodziewana wartość średniej kwadratowej wynosi zatem 64. Jak widać serie jest 64. Średni wynik dla wszystkich serii wynosi 64.12.

Dlaczego losowe kroczenie do przodu lub do tyłu zwykle oddala nas od punktu początkowego? Sprawę może naświetlić rysunek (6.5). Widać z niego, że jeżeli pierwszy rzut daje reszkę (krok w tył) to jednocześnie zwiększa to prawdopodobieństwo, że w następnym kroku pozostaniemy w dalszym marszu po stronie kroków do tyłu. Przyjmijmy następującą numerację. Pierwszy rzut ma numer zero, a następne rzuty kolejne numery większe o jeden od poprzedniego. Zaczynamy od tego, że rzut numer 0 cofa nas o krok do tyłu. Zatem rzut numer jeden daje takie samo prawdopodobieństwo, że cofniemy się o następny krok do tyłu lub że wrócimy do punktu wyjściowego. Nie ma w tym wypadku szans na odejście na krok do przodu w stosunku do punktu startowego. Do tego potrzebujemy następnego rzutu, co daje w sumie prawdopodobieństwo $\frac{1}{4}$. Jednocześnie ten drugi rzut daje prawdopodobieństwo $\frac{1}{2}$ że pozostaniemy cofnięci o jeden krok, lub prawdopodobieństwo $\frac{1}{4}$ że cofniemy się o dwa kroki. Widać, że symetria została złamana na rzecz pozycji „do tyłu”. Rzut numer trzy daje prawdopodobieństwo $\frac{1}{8}$, że znajdziemy się dwa kroki do przodu, $\frac{3}{8}$ że powrócimy do punktu wyjścia i $\frac{3}{8}$, że będziemy dwa kroki do tyłu i $\frac{1}{8}$, że znajdziemy się cztery kroki do tyłu. Ewidentnie rośnie przewaga pozycji „do tyłu”.

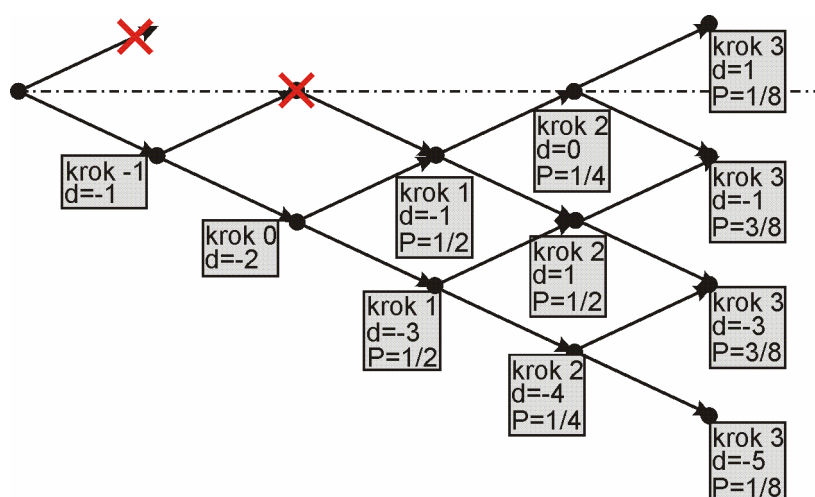


Rysunek 4.1.5. Wykres przedstawia możliwe wyniki naszej zabawy i przypisane im prawdopodobieństwa. Krok do tyłu jest reprezentowany jako krok w dół a do przodu jako krok w górę. Przez d oznaczona jest liczba kroków (liczba ujemna oznacza kroki w tył). Przez P oznaczyłem prawdopodobieństwo osiągnięcia danego punktu, jeżeli proces zaczynamy analizować po wykonaniu kroku zero. Z punktu startowego ruszamy po rzucie oznaczonym jak zerowy. W tym przykładzie zakładamy, że pierwszy rzut wskazał krok do tyłu.

Rzut numer cztery daje prawdopodobieństwo, $\frac{1}{16}$ że powędrujemy trzy kroki do przodu i $\frac{1}{4}$, że znajdziemy się jeden krok do przód, $\frac{6}{16}$ że będziemy krok do tyłu, $\frac{1}{4}$ że będziemy trzy kroki do tyłu i $\frac{1}{16}$ że znajdziemy się pięć kroków do tyłu. Tu bardzo wyraźnie widać skutki złamanie symetrii w rzucie zero, między ruchem do przodu i do tyłu.

Oczywiście wynik zerowego rzutu nie determinuje kierunku wędrówki tylko zwiększa prawdopodobieństwo tego, że w wyniku kolejnych rzutów będziemy oddalali się w kierunku zgodnym z kierunkiem ruchu po rzucie zerowym. Może się zdarzyć z prawdopodobieństwem $1/2$, że po zerowym rzucie wrócimy do punktu wyjścia. Co wtedy. Wtedy możemy uznać, że cała zabawa zaczyna się od nowa. Mamy nowy zerowy rzut, który wybierze kierunek albo do przodu albo do tyłu. Ten wybór znów spowoduje, że bardziej prawdopodobna będzie kontynuacja ruchu w kierunku tego nowego rzutu zerowego.

W pewnym momencie zdarzy się, że rzut znajdziemy się dwa kroki do tyłu, co ilustruje rysunek (6.6). Jak widać, gdy odejdziemy na dwa kroki od punktu początkowego, prawdopodobieństwo, że będziemy oddalali się w tym samym kierunku jest jeszcze wyraźniej większe od prawdopodobieństwa tego, że wrócimy do punktu wyjścia i pójdziemy w kierunku przeciwnym.



Rysunek 6.6. Czekamy na serię, w której pierwsza dwa rzuty dadzą dwa kroki do tyłu i zaczynamy analizować sytuację od rzutu trzeciego. To znaczy rzut trzeci numerujemy jako krok 1. Prawdopodobieństwo, że po trzech kolejnych rzutach znajdziemy się jeden krok do przodu jest równe $1/8$, czyli tyle samo co prawdopodobieństwo, że będziemy pięć kroków do tyłu. Prawdopodobieństwo, że będziemy oddaleni przynajmniej o jeden krok do tyłu wynosi $7/8$.