

Rozkład Boltzmanna

Krzysztof REJMER

Nawet gdyby światem rządziły ściśle deterministyczne prawa, i tak musielibyśmy posługiwać się metodami statystycznymi. Jeden mol gazu (około 22 litrów w warunkach normalnych) zawiera liczbę cząsteczek rzędu 10^{23} . Gdybyśmy nawet byli w stanie śledzić każdą z nich, to i tak informacja o zderzeniu cząsteczki nr $1,628 \cdot 10^{17}$ z cząsteczką nr 13451 byłaby raczej bezużyteczna. Interesują nas głównie różne wielkości średnie, takie jak średnia siła działająca na jednostkę powierzchni (ciśnienie). Wprawdzie a priori można ją obliczyć na podstawie znajomości położeń i prędkości wszystkich cząsteczek w danej chwili, jeśli znamy ich oddziaływania, jednak z taką liczbą równań do rozwiązania nie poradziłby sobie najlepszy komputer. Ponadto, gdybyśmy byli w stanie wyznaczyć warunki początkowe, to byłyby one obciążone pewnym błędem pomiaru, ewolucja zaś układu wielu ciał jest na warunki początkowe bardzo czuła, o czym doskonale z doświadczenia wiedzą miłośnicy bilardu. A do tego dochodzą także zaokrąglenia numeryczne i niedokładna znajomość oddziaływań międzycząsteczkowych. Tak więc – nie tędy droga!

Fizyka statystyczna posługuje się pojęciem zespołu statystycznego. Jest to zbiór kopii układu makroskopowego znajdującego się w stanie równowagi termodynamicznej przy zadanych warunkach zewnętrznych, kopii różniących się jedynie stanami mikroskopowymi. Każdej kopii przypisane jest prawdopodobieństwo odpowiadające danemu mikrostanowi. Najprostszy przykład to tak zwany zespół mikrokanoniczny opisujący układ izolowany. W tym przypadku przyjmujemy, że wszystkie mikrostany są jednakowo prawdopodobne. Z układami izolowanymi mamy jednak bardzo rzadko do czynienia. Częstą sytuacją jest taka, w której układ wymienia energię z otoczeniem o stałej temperaturze (termostatem). Zakładając, że układ i termostat tworzą razem układ izolowany – możemy znaleźć rozkład prawdopodobieństwa dla mikrostanów samego układu. Jest ono dane wyrażeniem

$$P_i = \frac{1}{A} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right),$$

gdzie P_i oznacza prawdopodobieństwo i -tego mikrostanu, E_i jego energię, T temperaturę absolutną, natomiast k_B jest stałą Boltzmanna służącą do przeliczania temperatury na energię. Stała normalizacyjna A jest równa

$$A = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right).$$

Wielkość ta określa energię swobodną układu, czyli potencjał termodynamiczny, który w stanie równowagi, przy warunkach zewnętrznych określonych przez ustaloną temperaturę, objętość i liczbę cząsteczek w układzie, osiąga minimum. Ten zespół nazywany jest zespołem kanonicznym. Posługując się rozkładem kanonicznym, w łatwy sposób możemy uzasadnić rozkład Boltzmanna. Jeśli interesuje nas układ znajdujący się w zewnętrznym polu i chcielibyśmy znać prawdopodobieństwo (ściślej – gęstość prawdopodobieństwa) znalezienia cząsteczki w punkcie \vec{r} , to jest ona proporcjonalna do $\exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{k_B T}\right)$, gdzie $U(\vec{r})$ to energia potencjalna cząsteczki w tym punkcie. To z kolei pozwala na znalezienie rozkładu gęstości cząsteczek i wielu innych wielkości, które można znaleźć doświadczalnie i w ten sposób sprawdzić słuszność założeń czynionych przy wyprowadzeniu rozkładu prawdopodobieństwa.

Istnieje jednak pewna trudność teoretyczna. Choć metoda oparta na pojęciu zespołu statystycznego prowadzi do wniosków zgodnych z eksperymentem, to musimy pamiętać o tym, że posługując się tą metodą, obliczamy średnie względem zespołów, podczas gdy w doświadczeniu mamy do czynienia ze średnimi względem czasów. Przyjmujemy, że na ogół obie średnie są jednakowe, jednak nie istnieje dowód, że tak musi być. To bardzo ważny i zarazem bardzo trudny problem. I zupełnie inna historia.

