Вопрос по выбору
Термодинамическая теория флуктуаций

Костылев Влад, Б01-208

14 июня 2023 г.

Аннотация

Цель работы: Рассмотреть общий подход к вычислению флуктуаций термодинамических параметров при фиксированном числе частиц в подсистеме.

1 Определения

Перед тем как перейти к главной части вопроса, давайте дадим определение флуктуации. **Флуктуацией** называются случайные отклонения физических величин от их средних значений.

Введем некоторую случайную величину f, где $\overline{f}$ – ее среднее значение. Тогда *флуктуация* есть $\triangle f = f - \overline{f}$ (По определению $\overline{\triangle f} = 0$). $\sigma = \sqrt{\overline{(\triangle f)^2}}$ – называется *среднеквадратичной флуктуацией*. Теперь можно ввести *относительную среднеквадратичную флуктуацию* δ_f:

$$\delta_f = \frac{\sqrt{\overline{(\triangle f)^2}}}{\overline{f}}$$

2 Распределение Гаусса

Рассмотрим энтропию $S(f)$ системы находящемся в состоянии, близком к равновесию. Введем $x = f - \overline{f}$, тогда вероятность величине x иметь значение в интервале (x; x + dx) согласно Больцману можно записать следующим образом:

$$w(x)dx = const \cdot \exp(\frac{S(x)}{k})dx$$

В состоянии равновесия $f = \overline{f}$, энтропия максимальна и равна S_{max}.

Разложим S(x) в Тейлора:

$$S(x) = S_{max} - \frac{\lambda}{2}x^2 + \dots$$

Мы воспользовались тем, что:

$$\left.\frac{\partial S}{\partial f}\right|_{f=\overline{f}} = 0 \qquad \left.\frac{\partial^2 S}{\partial f^2}\right|_{f=\overline{f}} = -\lambda < 0$$

Тогда, подставив, получаем следующее:

$$w(x)dx = Ae^{-\frac{\lambda}{2}x^2}dx$$

Проведем нормировку и найдем константу A:

$$\int_{-\infty}^{\infty} Ae^{-\frac{\lambda}{2}x^2}dx = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}}$$

Теперь найдем λ, вычислив среднеквадратичную флуктуацию параметра f:

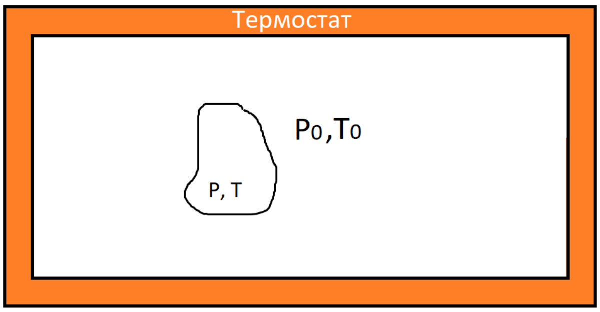
$$\overline{x^2} = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} x^2e^{-\frac{\lambda}{2}x^2}dx = \frac{1}{\lambda} = \sigma^2$$

Окончательно подтверждаем распределение Гаусса:

$$w(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\exp\left(-\frac{(x-\overline{x})^2}{2\sigma^2}dx\right)$$

3 Термодинамическая теория флуктуаций

Пусть тело находится в большой замкнутой системе, которую можно рассматривать как термостат. В состоянии равновесия температуры и давления у тела и термостата совпадают $T = T_0$; $P = P_0$:



Обозначим энтропию, объем и внутреннюю энергию тела как S, V, U а те же величины для термостата — как S_0, V_0, U_0.

Стоит отметить, что изменение объема и энергии связаны следующим образом:

$$\triangle V_0 = -\triangle V \qquad \triangle U_0 = -\triangle U$$

При малом отклонении от равновесия изменение энтропии термостата равно:

$$\triangle S_0 = \frac{\triangle U_0 + P_0\triangle V_0}{T_0}$$

Изменение полной энтропии системы $\triangle S_{\text{полн}} = \triangle S_0 + \triangle S$, тогда:

$$\triangle S_{\text{полн}} = \frac{\triangle U_0 + P_0\triangle V_0 + T_0\triangle S}{T_0} = \frac{-\triangle U - P_0\triangle V + T_0\triangle S}{T_0} = -\frac{\triangle Z}{T_0} \tag{1}$$

где $\triangle Z = \triangle U + P_0\triangle V - T_0\triangle S$, данная величина есть полезная работа, производимая подсистемой над сторонними телами в некотором процессе $1 \to 2$. Так как:

$$A_{1\to2}^{\text{системой}} = -A_{1\to2}^{\text{над}-\text{системой}} = A_{2\to1}^{\text{над}-\text{системой}}$$

то эта величина – есть *минимальная работа* производимая над подсистемой, в ходе обратного процесса $2 \to 1$:

$$A_{min} = \triangle Z = Z_2 - Z_1$$

Тогда мы можем написать вероятность флуктуации в виде:

$$W \sim \exp\big(\frac{\triangle S_{полн}}{k}\big) = \exp\big(-\frac{A_{min}}{kT_0}\big) \tag{2}$$

Преобразуем теперь формулу (1), считая отклонения от состояния термодинамического равновесия малыми. Разложим $\triangle U$ в ряд по степеням $\triangle S$ и $\triangle V$:

$$\triangle U = (\frac{\partial U}{\partial S})_V \triangle S + (\frac{\partial U}{\partial V})_S \triangle V + \frac{1}{2}\big((\frac{\partial^2 U}{\partial S^2})_V (\triangle S)^2 + \tag{3}$$

$$+2(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V})(\triangle S)(\triangle V) + (\frac{\partial^2 U}{\partial V^2})_S (\triangle V)^2\big) + ...$$

Теперь нам нужно учесть следующие термодинамические тождества:

$$(\frac{\partial U}{\partial S})_V = T \qquad (\frac{\partial U}{\partial V})_S = -P$$

А также стоит расписать вторую частную производную в разложении:

$$2(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}) = \frac{\partial}{\partial V}(\frac{\partial U}{\partial S}) + \frac{\partial}{\partial S}(\frac{\partial U}{\partial V}) = (\frac{\partial T}{\partial V}) - (\frac{\partial P}{\partial S})$$

Подставим это в (3) выражение:

$$\triangle U = T\triangle S - P\triangle V + \frac{1}{2}\big((\frac{\partial T}{\partial S})_V (\triangle S)^2 + \tag{4}$$

$$+\big((\frac{\partial T}{\partial V}) - (\frac{\partial P}{\partial S})\big)(\triangle S)(\triangle V) - (\frac{\partial P}{\partial V})_S (\triangle V)^2\big) + ...$$

Теперь подставим полученное изменение внутренней энергии в (1) выражение:

$$\triangle S_{полн} = -\frac{1}{2T}\big((\frac{\partial T}{\partial S})_V (\triangle S)^2 + (\frac{\partial T}{\partial V}))(\triangle V)(\triangle S) - (\frac{\partial P}{\partial S})(\triangle S)(\triangle V) - (\frac{\partial P}{\partial V})_S (\triangle V)^2\big) =$$

$$= -\frac{1}{2T}\big[\big((\frac{\partial T}{\partial S})_V (\triangle S) + (\frac{\partial T}{\partial V})(\triangle V)\big)\triangle S - \big((\frac{\partial P}{\partial S})(\triangle S) + (\frac{\partial P}{\partial V})_S (\triangle V)\big)\triangle V\big]$$

Тогда в скобках мы получаем полный дифференциал и окончательно выражение для полной энтропии:

$$\triangle S_{полн} = -\frac{\triangle T \triangle S - \triangle P \triangle V}{2T}$$

Таким образом, для вероятности флуктуации находим формулу:

$$W \sim \exp\big(\frac{\triangle S_{полн}}{k}\big) = \exp\big(\frac{\triangle P \triangle V - \triangle T \triangle S}{2kT}\big) \tag{5}$$

4 Примеры

4.1 Флуктуация положения пружинных весов

При выводе весов из положения равновесия должна совершаться работа по деформированию пружины:

$$A_{min} = u(x) = \frac{\kappa x^2}{2}$$

тогда по формуле (2) получаем следующую вероятность весам попасть в состояние, характеризуемое отклонением в интервале (x; x + dx):

$$w(x)dx = A\exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2kT_0}\right)dx$$

Тогда отсюда сразу следует:

$$\overline{x^2} = \frac{kT_0}{\kappa}$$

4.2 Флуктуация температуры в заданном объеме

Так как $\triangle V = 0$, то:

$$\triangle S = (\frac{\partial S}{\partial T})_V \triangle T + (\frac{\partial S}{\partial V})_T \triangle V = (\frac{\partial S}{\partial T})_V \triangle T = \frac{C_V}{T} \triangle T$$

C_V - теплоемкость рассматриваемой подсистемы. По формуле (5) получаем следующую вероятность флуктуации:

$$W \sim \exp(-\frac{C_V}{2kT^2}(\triangle T)^2)$$

Отсюда следует, что:

$$\overline{(\triangle T)_V^2} = \frac{kT^2}{C_V}$$

4.3 Флуктуация энтропии в заданном объеме

Так как $\triangle V = 0$, то аналогично:

$$\triangle S = \frac{C_V}{T} \triangle T \quad \Rightarrow \quad \triangle T = \frac{T}{C_V} \triangle S$$

По формуле (5) получаем следующую вероятность флуктуации:

$$W \sim \exp(-\frac{(\triangle S)^2}{2kC_V}) \quad \Rightarrow \quad \overline{(\triangle S)_V^2} = kC_V$$