

Действительно, если $\hbar\omega/kT \ll 1$, то $\tilde{C}_V \approx 3Nk$. При стремлении температуры к нулю

$$\tilde{C}_V \rightarrow 3Nk(\hbar\omega/kT)^2 \exp(-\hbar\omega/kT) \rightarrow 0.$$

Однако эксперимент дает лишь степенное уменьшение $\tilde{C}_V \sim T^3$ при малых T , поэтому при низких температурах используемая модель нуждается в уточнении.

Задание для самостоятельной работы

11.7. Опираясь на каноническое распределение Гиббса и принцип Паули, получить распределение Ферми.

11.8. Доказать, что химический потенциал газа бозе-частиц, оставаясь отрицательным, монотонно убывает с ростом температуры.

11.9. Вычислить энтропию S и давление p электронного газа, находящегося в объеме V при нулевой температуре. Масса электрона m .

11.10. Вычислить внутреннюю энергию U , давление p и энтропию S электронного газа, при температуре T , сравнимой с температурой Ферми $T_F = E_F/k = (3\pi^2 \bar{N}/V)^{2/3} \hbar^2/2km$. Газ состоит из N частиц и занимает объем V .

11.11. Выразить энтропию бозе- и ферми-газа через средние значения чисел заполнения \bar{N}_i .

§12. Флуктуации в равновесных системах

Краткие теоретические сведения

Хаотическое движение частиц может привести к флуктуациям — самопроизвольным отклонениям функций динамических переменных $B_j(X)$ от их средних (равновесных) значений \bar{B}_j , где $j = 1, 2, \dots, n$. Здесь, как и ранее, $X = (x_1, x_2, \dots, x_N) = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$ — совокупность значений координат и компонент импульсов всех N частиц системы, черта означает статистическое усреднение. Флуктуации B_j достаточно полно характеризуются дисперсией (квадратичной флуктуацией) этой величины $\overline{(B_j - \bar{B}_j)^2} = \overline{(\Delta B_j)^2} = \overline{B_j^2} - (\bar{B}_j)^2 = \sigma_{B_j}^2$, и относительной флуктуацией $\delta_{B_j} = \sigma_{B_j}/\bar{B}_j$. Связь между функциями B_i и B_j характеризуется коэффициентом корреляции $K_{ij} = \overline{\Delta B_i \Delta B_j}$.

Микроканоническое, каноническое и большое каноническое распределения Гиббса соответствуют различным наборам внешних термодинамических параметров a_1, a_2, \dots, a_n (см. §1), которые задают систему, точно известны и не флуктуируют. Сопряженные им внутренние термодинамические параметры B_1, B_2, \dots, B_n испытывают флуктуации. Характеристики последних могут быть легко вычислены, если удастся найти плотность функции распределения $w(B_j)$, связанную с микроканоническим, каноническим или большим каноническим распределениями Гиббса соотношением $w(B_j) = \int \delta(B_j - B_j(X)) w_N(X, a) dX$.

В частности, если $w(B_j)$ окажется распределением Гаусса

$$w(B_j) = (\lambda/2\pi)^{1/2} \exp(-\lambda B_j^2/2), \quad (12.1)$$

то дисперсия B_j задается формулой $\overline{(\Delta B_j)^2} = 1/\lambda$.

Вычисление флуктуаций с помощью равновесных функций распределения представляет собой задачу, сравнимую по сложности с

вычислением средних значений термодинамических потенциалов. Поэтому часто используется приближенная квазиротермодинамическая теория, в которой считается, что малая часть термодинамической системы также может характеризоваться термодинамическими параметрами. При этом малые флуктуации могут рассматриваться как переход системы из первоначально равновесного состояния, характеризующегося параметрами a_1, a_2, \dots, a_n , в новое квазиравновесное состояние, определяемое наряду с a_1, a_2, \dots, a_n дополнительными внешними параметрами. В этом случае последним соответствуют фиктивные термодинамические силы, «удерживающие» термодинамическую систему в новом равновесном состоянии. Этот переход считается очень медленным. Иными словами, все рассматриваемые временные интервалы значительно превышают время релаксации к состоянию равновесия, в том числе и для областей, в которых произошла флуктуация. Кроме того, флуктуации в различных микрообластях системы считаются независимыми. Последнее возможно, если они малы и происходят достаточно быстро по сравнению со скоростью релаксации всей системы.

По А. Эйнштейну вероятность w такого перехода из первоначально равновесного состояния в новое квазиравновесное состояние задается формулой: $w = \exp(\Delta S'/k)$, где $\Delta S' = \Delta S + \Delta S_T$ — происходящее при этом изменение энтропии, которое складывается из изменений энтропии рассматриваемой системы S и термостата S_T , в равновесии с которым она находится, k — постоянная Больцмана.

Учитывая неизменность суммарной энергии, полного объема и общего числа частиц в рассматриваемой системе и термостате, а также условия равновесия (5.15), (5.16) между ними, вероятность перехода в новое квазиравновесное состояние можно записать в виде:

$$w = C \exp[-(\Delta U + p\Delta V - \mu\Delta N - T\Delta S)/kT], \quad (12.2)$$

где C — определяемая из условия нормировки константа, U — внутренняя энергия, p — давление, V — объем, μ — химический потенциал, T — температура. Показатель экспоненты в (12.2) пропорционален работе вышеупомянутых фиктивных термодинамических сил, «удерживающих»

термодинамическую систему в состоянии квазиравновесия. Для изолированной системы (постоянные U, V, N), системы в термостате (постоянные T, V, N) и системы в термостате с переменным числом частиц (постоянные T, V, μ) формула (12.2) переходит соответственно в выражения:

$$w = C \exp(\Delta S/k), \quad (12.3)$$

$$w = C \exp[-(\Delta U - T\Delta S)/kT] = C \exp(-\Delta F/kT), \quad (12.4)$$

$$w = C \exp[-(\Delta U - \mu\Delta N - T\Delta S)/kT] = C \exp(-\Delta\Omega/kT), \quad (12.5)$$

где $F(T, V, N)$ — свободная энергия, $\Omega(T, V, \mu)$ — большой термодинамический потенциал. Разлагая с точностью до квадратичных слагаемых $U(S, V, N)$ в ряд Тейлора и учитывая, что $(\partial U/\partial S)_{V, N} = T$, $(\partial U/\partial V)_{T, N} = -p$, $(\partial U/\partial N)_{T, V} = \mu$, формулу (12.2) можно записать в виде:

$$w = C \exp[(\Delta p\Delta V - \Delta\mu\Delta N - \Delta T\Delta S)/2kT]. \quad (12.6)$$

Равенство (12.6) часто называют общей формулой для вероятности флуктуаций состояния неизолированной системы.

Примеры решения задач

Пример 12.1. Для системы с переменным числом частиц доказать равенство $kT^2(\partial U/\partial T)_{V, N} = \overline{H^2} - U^2$, где внутренняя энергия U является средним значением гамильтониана $H(X)$.

Решение. Продифференцируем по T при постоянных V и N внутреннюю энергию системы $U = \int H(X) \exp\{[\Omega + \mu N - H(X)]/kT\} dX$ и умножим $(\partial U/\partial T)_{V, N}$ на kT^2 . В итоге получим

$$kT^2(\partial U/\partial T)_{V, N} = kT^2 \int H(X) \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - H(X)}{kT}\right] \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} - \frac{\Omega + \mu N - H(X)}{kT^2} \right] dX = U \left[T(\partial \Omega/\partial T)_{V, \mu} - (\Omega + \mu N) \right] + \overline{H^2(X)}. \quad (12.7)$$

При записи последнего равенства учтено, что $U = \overline{H(X)}$.

После подстановки в (12.7) $(\partial\Omega/\partial T)_V = -S$ (см. формулу (5.12)) и учета равенства между термодинамическими потенциалами $\Omega = U - TS - \mu N$, окончательно находим:

$$kT^2(\partial U/\partial T)_V = \overline{H^2(X)} - U(TS + \Omega + \mu N) = \overline{H^2(X)} - U^2.$$

Пример 12.2. Используя большое каноническое распределение Гиббса, доказать равенство $\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - (\overline{N})^2 = kT(\partial\overline{N}/\partial\mu)_{T,V}$.

Решение. Среднее число частиц \overline{N} и среднее значение квадрата числа частиц $\overline{N^2}$ в термодинамической системе, имеющей постоянный объем V и температуру T , выражаются с помощью формул (7.17), (7.18):

$$\overline{N} = \tilde{Z}_2^{-1} \sum_N \frac{N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \exp\left(\frac{\mu N - H(X, N, a)}{kT}\right) dX = \frac{kT}{\tilde{Z}_2} \frac{\partial \tilde{Z}_2}{\partial \mu}, \quad (12.8)$$

$$\overline{N^2} = \tilde{Z}_2^{-1} \sum_N \frac{N^2}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \exp\left(\frac{\mu N - H(X, N, a)}{kT}\right) dX = \frac{(kT)^2}{\tilde{Z}_2} \frac{\partial^2 \tilde{Z}_2}{\partial \mu^2}, \quad (12.9)$$

где $\tilde{Z}_2 = \sum_N ((2\pi\hbar)^{3N} N!)^{-1} \int \exp[(\mu N - H(X, N, a))/kT] dX$.

Продифференцируем соотношение (7.16) при постоянных T и V по μ , умножим получившееся выражение на kT и учтем, что большой термодинамический потенциал $\Omega(V, T, \mu) = -kT \ln \tilde{Z}_2$. В итоге получим равенство

$$\begin{aligned} kT \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= -kT \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = (kT)^2 \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \tilde{Z}_2 / \partial \mu}{\tilde{Z}_2} \right) = \\ &= \frac{(kT)^2}{\tilde{Z}_2} \left[\frac{\partial^2 \tilde{Z}_2}{\partial \mu^2} - \frac{1}{\tilde{Z}_2} \left(\frac{\partial \tilde{Z}_2}{\partial \mu} \right)^2 \right] = \overline{N^2} - (\overline{N})^2 = \overline{(\Delta N)^2}, \end{aligned} \quad (12.10)$$

которое необходимо было доказать.

Пример 12.3. Выразить коэффициент корреляции между флуктуациями энергии и числа частиц для системы, описываемой большим

каноническим распределением Гиббса, через уравнение состояния и дисперсию числа частиц.

Решение. Перепишем равенство (12.8) с помощью большого термодинамического потенциала $\Omega(V, T, \mu) = -kT \ln \tilde{Z}_2$ и получившееся выражение продифференцируем по T при постоянных V и μ :

$$\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \sum_N \frac{N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}\right) \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} - \frac{\Omega + \mu N - H}{kT^2} \right] dX.$$

Учитывая, что $(\partial\Omega/\partial T)_{V,\mu} = -S$ (см. формулу (5.12)), а $\Omega + TS + \mu\overline{N} = U$, формулу для $(\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu}$ можно переписать в виде

$$(\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu} = [-U\overline{N} + \mu(\overline{N})^2 - \mu\overline{N^2} + \overline{HN}]/kT^2. \quad (12.11)$$

Преобразуем коэффициент корреляции $\overline{\Delta N \Delta H}$ с помощью (12.11) и (12.10):

$$\begin{aligned} \overline{\Delta N \Delta H} &= \overline{(N - \overline{N})(H - U)} = \overline{NH} - U\overline{N} = kT^2(\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu} + \\ &+ \mu(\overline{N^2} - (\overline{N})^2) = kT^2(\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu} + kT\mu(\partial\overline{N}/\partial\mu)_{T,V}. \end{aligned} \quad (12.12)$$

Поделим теперь очевидное равенство

$$d\overline{N}(T, V, \mu) = (\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu} dT + (\partial\overline{N}/\partial V)_{T,\mu} dV + (\partial\overline{N}/\partial\mu)_{T,V} d\mu$$

на $d\mu$ и зафиксируем V и \overline{N} . В результате получим соотношение

$$0 = (\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu} (\partial T/\partial\mu)_{V,N} + (\partial\overline{N}/\partial\mu)_{T,V},$$

из которого выразим производную $(\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu}$ и подставим ее в формулу (12.12), которая после этого примет вид

$$\overline{\Delta N \Delta H} = kT(\partial\overline{N}/\partial\mu)_{T,V} [\mu - T(\partial\mu/\partial T)_{V,N}]. \quad (12.13)$$

Сомножитель перед квадратной скобкой в (12.13) согласно (12.10) равен дисперсии числа частиц. Преобразуем выражение в квадратных скобках, используя формулу (5.6)

$$\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial \overline{N}} \right)_{T,T} - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \overline{N} \partial T} \right)_{T,T} = \frac{\partial}{\partial \overline{N}} \left(F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N \right)_{T,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial \overline{N}} \right)_{T,T}.$$

При записи последнего равенства мы учли, что $(\partial F/\partial T)_{V,N} = -S$, а

$F + TS = U$. В итоге (12.13) принимает окончательный вид $\overline{\Delta N \Delta H} = (\overline{\Delta N})^2 (\partial U / \partial \bar{N})_{V,T}$. Для идеального газа $(\overline{\Delta N})^2 = N$, $U = 3kTN/2$ и, следовательно, $\overline{\Delta N \Delta H} = 3NkT/2$.

Пример 12.4. В цилиндре под поршнем под давлением p находится N молекул идеального газа при температуре T . Рассчитать дисперсию объема газа.

Решение. Изменение давления газа равно $\Delta p = (\partial p / \partial V)_{T,N} \Delta V$, т.к. $\Delta T = 0$, $\Delta N = 0$. При этом (12.6) принимает вид: $w = C \exp[(\partial p / \partial V)_{T,N} (\Delta V)^2 / 2kT]$. Следовательно, в соответствии с формулой (12.1), $(\overline{\Delta V})^2 = -kT(\partial V / \partial p)_{T,N} = N(kT/p)^2 = V^2/N$.

Пример 12.5. В цилиндре объемом V при температуре T находится переменное число частиц N , задаваемое химическим потенциалом μ . Рассчитать дисперсию числа частиц газа.

Решение. По условию $\Delta V = \Delta T = 0$, а $\Delta \mu = (\partial \mu / \partial N)_{V,T} \Delta N$. При этом формула (12.6) принимает вид: $w(\Delta N) = C \exp[-(\partial \mu / \partial N)_{V,T} (\Delta N)^2 / 2kT]$. Следовательно, в соответствии с формулой (12.1) $(\overline{\Delta N})^2 = kT(\partial N / \partial \mu)_{V,T}$.

Пример 12.6. Найти дисперсию внутренней энергии $U(V, T)$ идеального одноатомного газа, состоящего из N частиц.

Решение. Усредняя очевидное равенство

$$(\Delta U)^2 = (\partial U / \partial T)_V (\Delta T)^2 + 2(\partial U / \partial T)_V (\partial U / \partial V)_T \Delta T \Delta V + (\partial U / \partial V)_T^2 (\Delta V)^2,$$

получаем

$$\overline{(\Delta U)^2} = (\partial U / \partial T)_V^2 \overline{(\Delta T)^2} + 2(\partial U / \partial T)_V (\partial U / \partial V)_T \overline{\Delta T \Delta V} + (\partial U / \partial V)_T^2 \overline{(\Delta V)^2}.$$

В переменных T и V

$$\begin{aligned} \Delta S &= (\partial S / \partial T)_V \Delta T + (\partial S / \partial V)_T \Delta V, \\ \Delta p &= (\partial p / \partial T)_V \Delta T + (\partial p / \partial V)_T \Delta V. \end{aligned} \quad (12.14)$$

С учетом (12.14), постоянства числа частиц и одного из соотношений Максвелла (3.9) формула (12.6) принимает вид

$$w = C \exp\left[-\frac{(\partial S / \partial T)_V (\Delta T)^2 - (\partial p / \partial V)_T (\Delta V)^2}{2kT}\right]. \quad (12.15)$$

Из (12.15) следует (см. также равенство (12.1)), что $\overline{(\Delta T)^2} = kT(\partial T / \partial S)_V$, $\overline{(\Delta V)^2} = -kT(\partial V / \partial p)_T$ и $\overline{\Delta T \Delta V} = 0$.

Подставляя $\overline{(\Delta T)^2}$ и $\overline{(\Delta V)^2}$ в выражение для $\overline{(\Delta U)^2}$, получаем

$$\overline{(\Delta U)^2} = kT[(\partial U / \partial T)_V^2 (\partial T / \partial S)_V - (\partial V / \partial p)_{T,N} (\partial U / \partial V)_T^2]. \quad (12.16)$$

Внутренняя энергия одноатомного идеального газа $U = 3NkT/2$, а его энтропия $S = kN\{5/2 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2} V / (2\pi\hbar)^3 N]\}$ (см. формулу 7.33), и поэтому (12.16) принимает вид $\overline{(\Delta U)^2} = 3N(kT)^2/2$. Заметим, что последняя формула также непосредственно следует из ответа примера 12.1 в случае одноатомного идеального газа.

Задание для самостоятельной работы

12.7. Используя большое каноническое распределение Гиббса, найти коэффициент корреляции между флуктуациями объема и числа частиц.

12.8. Используя каноническое распределение Гиббса, найти коэффициент корреляции между флуктуациями внутренней энергии и давления при постоянной температуре T .

12.9. Используя большое каноническое распределение Гиббса, найти квадратичную флуктуацию энергии $U(N, T)$ находящейся при температуре T системы с переменным числом частиц. Дисперсия $\overline{(\Delta N)^2}$ числа частиц N известна.

12.10. Вычислить методом ансамблей Гиббса коэффициенты корреляции между «сопряженными» переменными: давлением p и объемом V , числом частиц N и химическим потенциалом μ .

12.11. В рамках квазитермодинамической теории для неизолированной системы с фиксированным числом частиц вывести следующие формулы для дисперсии температуры T при постоянном объеме (а), дисперсии температуры при постоянном давлении (б) и дисперсии давления при постоянной температуре (в). Теплоемкости \tilde{C}_p и \tilde{C}_v известны.

12.12. В рамках квазитермодинамической теории для неизолированной системы с фиксированным числом частиц и флуктуирующими объемом V и температурой T найти коэффициенты корреляции между флуктуациями давления p и T (а), давления и объема (б), энтропии S и температуры (в), энтропии и объема (г). Теплоемкость \tilde{C}_v известна.

12.13. Какова относительная флуктуация локальной плотности числа частиц в идеальном газе, состоящем из N частиц?

12.14. Для системы с постоянным числом частиц в переменных T , V и S , p вычислить в рамках квазитермодинамической теории флуктуаций коэффициенты корреляции $\overline{\Delta T \Delta V}$ и $\overline{\Delta S \Delta p}$.

12.15. Найти $\overline{(\Delta \tilde{C}_v)^2}$, считая, что флуктуируют объем и температура подсистемы, а число частиц остается неизменным. Зависимости $\tilde{C}_v(T, V)$ и $p = p(V, T)$ считать известными.

12.16. В рамках квазитермодинамической теории флуктуаций найти $\overline{(\Delta \mu)^2}$ и $\overline{(\Delta N)(\Delta \mu)}$, считая V и T заданными.

12.17. Оценить погрешность $\Delta T/T$ идеального газового термометра, в котором температура определяется на основе измеренного объема, занимаемого $v = 10^{-3}$ молями идеального газа при постоянном давлении. Теплоемкость термометра намного меньше теплоемкости системы, температура которой измеряется с его помощью.

12.18. Во сколько раз изменится дисперсия температуры $\overline{(\Delta T)^2}$ одноатомного идеального газа, находящегося в фиксированном малом

объеме v при адиабатическом увеличении объема V всей системы в $n = 8$ раз, если $v \ll V$?

12.19. Прямой цилиндрический сосуд, заполненный идеальным газом при температуре T , вращается вокруг оси с постоянной угловой скоростью ω . Определить относительную флуктуацию числа частиц в малом объеме ΔV этого сосуда как функцию расстояния r от оси цилиндра. Молярная масса газа μ . Силу тяжести не учитывать. Плотность газа на оси цилиндра ρ .