Лекция 13
Флуктуации в термодинамике

Равновесие и флуктуации

$$\boxed{w(X) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}(X)}{kT}\right)}$$

• В состоянии т/д равновесия PDF $w(X)$ — каноническое распределение Гиббса — уже не зависит от времени, и все макропараметры перестают меняться. Например,

$$U = \langle\mathcal{H}\rangle = \frac{1}{Z}\int \mathcal{H}(X)\exp\left(-\frac{\mathcal{H}(X)}{kT}\right)dX = \frac{kT^2}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T} = \mathrm{const}$$

• Но сам-то гамильтониан не фиксирован, он случаен, и его дисперсия отлична от нуля:

$$D[\mathcal{H}] = \langle\mathcal{H}^2\rangle - U^2 = \frac{1}{Z}kT^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\underbrace{kT^2\frac{\partial Z}{\partial T}}_{=ZU}\right) - U^2 = kT^2\frac{\partial U}{\partial T} \equiv kT^2 C_V \underbrace{\sim \frac{U^2}{N}}_{\text{ид. газ}}$$

• Все прочие внутренние макропараметры ведут себя аналогично: они не фиксированы своими средними значениями, флуктуируют, и масштабы флуктуаций определяются дисперсиями.

равновесные флуктуации рассчитываются при помощи **условных** т/д потенциалов

Условная вероятность и условная энтропия

рассмотрим систему из N монеток с $W = 2^N$ равновероятными состояниями
введем «макропараметр» K — количество выпавших орлов

• Пусть W_K — число микросостояний, соответствующих заданному макросостоянию. Проще говоря — число различных конфигураций с точным числом орлов K.

Частная условная энтропия: $S(K) = k \ln W_K$ — мера «беспорядка» при заданном условии.

• Все разрешенные комбинации равновероятны: $p_{|K} = 1/W_K$, поэтому перепишем $S(K)$:

$$S(K) = -k \ln p_{|K} = -k \sum_{i=1}^{W} p_{i|K} \ln p_{i|K} = -k \left\langle \ln p_{|K} \right\rangle_K$$

старое определение
на новых вероятностях

Последние два выражения остаются верными и в общем случае «нечестных» монеток.

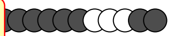
• Для случая равновероятных конфигураций мы можем сделать так:

$$P(K) = \frac{W_K}{W} = \frac{\exp(S(K)/k)}{\exp(S/k)} = \exp\left(\frac{S(K) - S}{k}\right),$$ где $S = k \ln W$ — энтропия системы

наивероятнейшее макросостояние имеет максимальную [частн. условн.] энтропию

Условная вероятность и условная энтропия

рассмотрим систему из N монеток с $W = 2^N$ равновероятными состояниями
введем «макропараметр» K — количество выпавших орлов



энтропия наивероятнейшего состояния

наивероятнейшее K это $N/2$:

$$W_{N/2} = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \xrightarrow{N\gg 1} 2^N\sqrt{\frac{2}{\pi N}} \equiv W\sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

соответствующая частная условная энтропия

$$S(N/2) \xrightarrow{N\gg 1} N\ln 2 - \frac{1}{2}\ln\frac{\pi N}{2} \xrightarrow{N\gg 1} S$$

при $N \gg 1$ имеем $S(N/2) \approx S$

своеобразная формулировка Закона Больших Чисел

• Пусть W_K — … стоянию.
Проще говоря …

Частная усло… данном условии.

• Все разрешен… шем $S(K)$:

$$S(K) = \ldots$$

…деление
…оятностях

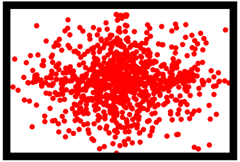
Последние два … монеток.

• Для случая равновероятных конфигураций мы можем сделать так:

$$P(K) = \frac{W_K}{W} = \frac{\exp(S(K)/k)}{\exp(S/k)} = \exp\left(\frac{S(K)-S}{k}\right),$$ где $S = k\ln W$ — энтропия системы

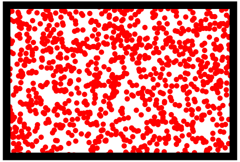
наивероятнейшее макросостояние имеет максимальную [частн. условн.] энтропию

Флуктуации в изолированной системе



идея Эйнштейна

$$w(\vec{\Lambda}) = \exp\left(\frac{S(\vec{\Lambda}) - S}{k}\right)$$



- Перейдем от канонических переменных X к совокупности $(\vec{\Lambda}, \Xi)$, где $\vec{\Lambda}$ — небольшое число n макропараметров, а Ξ — дополняющие «$6N - n$» переменных, таких, что $w(X) = w(\vec{\Lambda}, \Xi)$
- Рассчитаем полную энтропию при помощи равенства $w(\vec{\Lambda}, \Xi) = w(\vec{\Lambda})w(\Xi|\vec{\Lambda})$

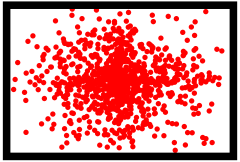
$$S = -k\langle \ln w\rangle = -k\int \left[\ln w(\vec{\Lambda}) + \ln w(\Xi|\vec{\Lambda})\right] w(\vec{\Lambda})w(\Xi|\vec{\Lambda})d\vec{\Lambda}d\Xi \equiv S_{\vec{\Lambda}} + \underbrace{\int S(\vec{\Lambda})w(\vec{\Lambda})d\vec{\Lambda}}_{\text{усл. энтропия}},$$ где

(a) $S_{\vec{\Lambda}} \equiv -k\int w(\vec{\Lambda})\ln w(\vec{\Lambda})d\vec{\Lambda}$ — энтропия, связанная только с «беспорядком» самих $\vec{\Lambda}$

(b) $S(\vec{\Lambda}) \equiv -k\int w(\Xi|\vec{\Lambda})\ln w(\Xi|\vec{\Lambda})d\Xi$ — частная условная энтропия при заданных $\vec{\Lambda}$

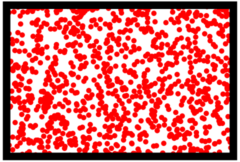
равновесное **макро**состояние ищется через максимум част. усл. энтропии $S(\vec{\Lambda})$

Флуктуации в изолированной системе



идея Эйнштейна

$$w(\vec{\Lambda}) = \exp\left(\frac{S(\vec{\Lambda}) - S}{k}\right)$$



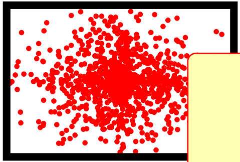
- В микроканоническом ансамбле $w(X) \equiv w(\vec{\Lambda}, \Xi) = 1/W$ для всех X, таких что $\mathcal{H}(X) = E_0$
- Рассчитаем частную условную энтропию:

$$S(\vec{\Lambda}) = -k \int w(\Xi|\vec{\Lambda}) \ln w(\Xi|\vec{\Lambda}) d\Xi = -k \int \left(\ln w(X) - \ln w(\vec{\Lambda})\right) w(\Xi|\vec{\Lambda}) d\Xi$$

  - $k \int w(\Xi|\vec{\Lambda}) \ln w(\vec{\Lambda}) d\Xi = k \ln w(\vec{\Lambda}) \int w(\Xi|\vec{\Lambda}) d\Xi = k \ln w(\vec{\Lambda})$
  - $-k \int w(\Xi|\vec{\Lambda}) \ln w(X) d\Xi = k \ln W \int\limits_{\mathcal{H}(X)=E_0} w(\Xi|\vec{\Lambda}) d\Xi = S$

- В итоге $k \ln w(\vec{\Lambda}) = S(\vec{\Lambda}) - S$, что преобразуется в формулу в заголовке

Флуктуации в изолированной системе



идея Эйнштейна

микронарушения II начала

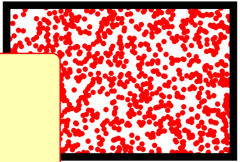
в равновесном макросостоянии $S(\vec{\Lambda}) \to \max$

но флуктуации $\vec{\Lambda}$ приводят к отклонению S от максимального значения.

Это частный пример «микронарушений II начала»

характерный масштаб уменьшения ΔS порядка k (большие — слишком маловероятны)

но такие «микронарушения» кратковременны а в долгосрочной перспективе энтропия все равно не убывает



- В микроканон … что $\mathcal{H}(X) = E_0$
- Рассчитаем ча…

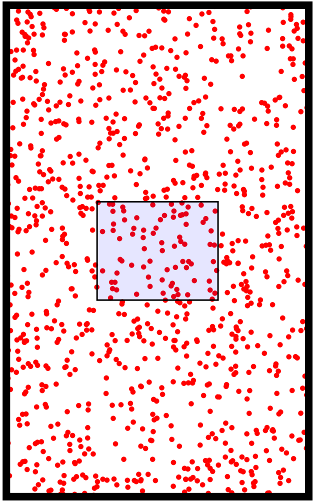
$$S(\vec{\Lambda}) = -k \int$$

- $k \int w(\Xi|\Lambda$…
- $-k \int w(\Xi$…

$\mathcal{H}(X)=E_0$

- В итоге $k \ln w(\vec{\Lambda}) = S(\vec{\Lambda}) - S$, что преобразуется в формулу в заголовке

Флуктуации в неизолированной системе



- Каноническое распределение Гиббса для $X = (\vec{\Lambda}, \Xi)$:

$$w(X) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}(X)}{kT}\right); \quad \ln w(X) = -\ln Z - \frac{\mathcal{H}(X)}{kT}$$

- Найдем PDF $w(\vec{\Lambda})$ при помощи част. усл. энтропии:

$$S(\vec{\Lambda}) = -k\int \left(\ln w(X) - \ln w(\vec{\Lambda})\right) w(\Xi|\vec{\Lambda})d\Xi =$$

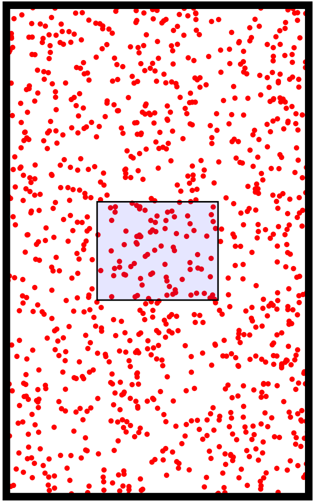
$$= k\ln Z + k\ln w(\vec{\Lambda}) + \frac{1}{T}\underbrace{\int \mathcal{H}(\vec{\Lambda},\Xi)w(\Xi|\vec{\Lambda})d\Xi}_{\equiv U(\vec{\Lambda}):\ \text{усл. внутр. энергия}}$$

- Введем усл. свободную энергию $F(\vec{\Lambda}) = U(\vec{\Lambda}) - TS(\vec{\Lambda})$:

$$w(\vec{\Lambda}) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{F(\vec{\Lambda})}{kT}\right) = \exp\left(\frac{F - F(\vec{\Lambda})}{kT}\right)$$

- Напомним, что равновесные $\vec{\Lambda}$ соответствуют $F(\vec{\Lambda}) \to \min$

Флуктуации в неизолированной системе



- Флуктуируют параметры **и системы, и термостата**:

$$\Delta U_{\text{терм}} = -\Delta U,\ \Delta V_{\text{терм}} = -\Delta V,\ \ldots$$

но флуктуации термостата пренебрежимы (он очень большой)

- Флуктуация энтропии термостата:

$$T\Delta S_{\text{терм}} = \Delta U_{\text{терм}} + \mathrm{p}\Delta V_{\text{терм}} = -\Delta U - \mathrm{p}\Delta V$$

- Совокупность «система + термостат» изолирована, и для нее работает правило Эйнштейна:

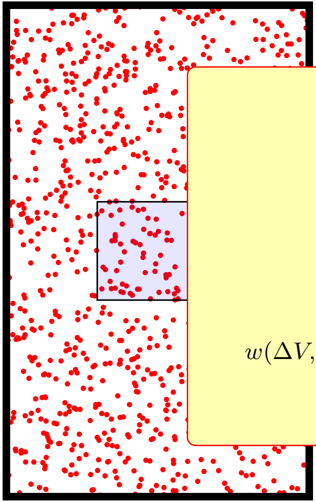
$$w(\Delta) \sim \exp\left(\frac{\Delta S + \Delta S_{\text{терм}}}{k}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta U + \mathrm{p}\Delta V - T\Delta S}{kT}\right)$$

- Оценим ΔU методом трапеций:

$$\Delta U = \int_{\text{равн}}^{\text{откл}} TdS - \mathrm{p}dV \approx \left(T + \frac{\Delta T}{2}\right)\Delta S - \left(\mathrm{p} + \frac{\Delta \mathrm{p}}{2}\right)\Delta V$$

$$\boxed{w(\Delta) \sim \exp\left(-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta \mathrm{p} \Delta V}{2kT}\right)}$$

Флуктуации в неизолированной системе



- Флуктуируют параметры **и системы, и термостата**:

$\Delta U_{\text{терм}} = -\Delta U,\ \Delta V_{\text{терм}} = -\Delta V,\ \ldots$

ень большой)

ана,

$\Delta V - T\Delta S$

kT

$\dfrac{\Delta p}{2} \Big) \Delta V$

равн

(V,T) – представление

$$\Delta p \approx \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T$$

$$\Delta S \approx \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

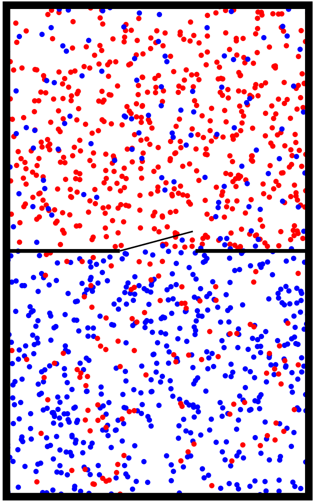
в итоге

$$w(\Delta V, \Delta T) \sim \exp\left(-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2}{2kT}\right)$$

ΔT и ΔV — «по Гауссу» и независимы

$$\boxed{w(\Delta) \sim \exp\left(-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{2kT}\right)}$$

Демон Максвелла и энтропия



демон пропускает вверх
только быстрые молекулы

РЕШЕНИЕ ШЕННОНА-ЛАНДАУЭРА-БЕННЕТА

ШЕННОН (1948): Любая сообщение с информацией количественно характеризуется *информационной энтропией*. Для «газа в коробке» можно сказать, что эта энтропия — мера информации, необходимой для определения конкретного микросостояния при заданном макросостоянии.

ЛАНДАУЭР (1961): Любая операция любого компьютера требует определенного количества энергии. Даже перезаписывание одного бита: нижний предел Ландауэра.

$$E_{\min} = kT \ln 2$$

БЕННЕТ (1982): Дело не в трении дверцы, количестве молекул, размерах и скорости самого демона и т. д. Дело в том, что демону придется где-то хранить информацию о подлетающей частице, чтобы понять — открыть дверь, или нет. В какой-то момент у демона закончится память и придется перезаписывать биты, тратя энергию Ландауэра.