Задача 18.
Для системы с фиксированным числом частиц определить дисперсии температуры $\overline{(\Delta\theta)^2_N}$, объема $\overline{(\Delta V)^2_N}$, энтропии $\overline{(\Delta S)^2_N}$, а также их корреляции $\overline{(\Delta\theta\Delta V)_N}$, $\overline{(\Delta\theta\Delta S)_N}$,$\overline{(\Delta p\Delta V)_N}$.

Сразу давайте договоримся для краткости в этой задаче в индексе N не писать.

Подобные задачи решаются по одному алгоритму:
Стартуем с базовой формулы, которая называется вторая формула Эйнштейна:

$$p \sim e^{\frac{1}{2\theta}(\Delta p \Delta V - \Delta\theta\Delta S - \Delta\mu\Delta N)}$$

Я напоминаю, что Эйнштейн – это не только СТО, ОТО и фотоэффект, он и для статфизики много чего сделал.

Где p – плотность вероятности.
В этой задаче число частиц постоянно, поэтому эта формула сразу редуцируется до

$$p \sim e^{\frac{1}{2\theta}(\Delta p \Delta V - \Delta\theta\Delta S)}$$

Мы хотим получить нечто в духе

$$p \sim e^{\frac{1}{2\theta}(A\Delta V^2 + B\Delta V\Delta\theta + C\Delta\theta^2)}$$

Для этого выражаем Δp и $\Delta\theta$:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V \Delta\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\theta \Delta V$$

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V \Delta\theta + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta \Delta V$$

Подставляем:

$$p \sim e^{\frac{1}{2\theta}\left(\left(\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V \Delta\theta + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta \Delta V\right)\Delta V - \left(\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V \Delta\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\theta \Delta V\right)\Delta\theta\right)}$$

Раскрываем скобки. Пользуемся тем, что $\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\theta$, за счёт чего у нас уходят смешанные произведения $\Delta V\Delta\theta$ (это означает, что $< \Delta\theta\Delta V > = 0$) и остаётся лишь:

$$p \sim e^{\frac{1}{2\theta}\left(\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta \Delta V^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V \Delta\theta^2\right)}$$

А теперь смотрите. Ответ мы хотим привести к виду

$$p \sim e^{-\frac{\Delta V^2}{2\sigma^2}}$$

Сравним с тем, что у нас сейчас и мгновенно получим:

$$< \Delta V^2 > = -\frac{\theta}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta} = -\theta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta, < \Delta\theta^2 > = \frac{\theta}{\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V} = \theta\left(\frac{\partial\theta}{\partial S}\right)_V$$

Заметим, что $<\Delta V^2>$ у нас получилась якобы с минусом. Якобы, потому что итоговый знак плюс, т.к. частная производная $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta < 0$. Это естественно: при увеличении объёма давление падает и наоборот.

Что ещё надо сделать? $<\Delta\theta\Delta S>, <\Delta p\Delta V>$? Можно решать аналогично, просто надо в качестве канонических переменных взять не ΔV и $\Delta\theta$, а $\Delta\theta$ и ΔS (Δp и ΔV). Но быстрее будет воспользоваться готовым результатом.

$$\Delta\theta\Delta S \;=<\Delta\theta\left(\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V\Delta\theta+\left(\frac{\partial\theta}{\partial S}\right)_V\Delta V\right)>=\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V\Delta\theta^2+\cdots*\Delta\theta\Delta V$$

После усреднения, т.к. $<\Delta\theta\Delta V>=0$, получаем $<\Delta\theta\Delta S>=\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V <\Delta\theta^2>=\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V*\ \theta\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_\theta$. Готово – корреляция подсчитана!

Аналогично можем сразу написать $<\Delta p\Delta V>=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta <\Delta V^2>=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta * -\theta\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta$

Это две единственные ненулевые корреляции - $<\Delta p\Delta V>$ и $<\Delta\theta\Delta S>$. Остальные будут нулевые.

Нам ещё нужно подсчитать $<\Delta S^2>$. Это делается уныло, но делается:

$$\Delta S=\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V\Delta\theta+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\theta\Delta V$$

Поэтому $\Delta S^2=\left(\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V\Delta\theta+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\theta\Delta V\right)^2=\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V^2\Delta\theta^2+\ 2\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\theta\Delta\theta\Delta V+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\theta^2\Delta V^2$

Усредняем, подставляя

$$<\Delta V^2>=-\theta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta,<\Delta\theta^2>=\theta\left(\frac{\partial\theta}{\partial S}\right)_V,<\Delta\theta\Delta V>=0$$

И получаем

$$<\Delta S^2>=\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_V^2*\theta\left(\frac{\partial\theta}{\partial S}\right)_V-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\theta^2*\theta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta$$

Читатель наверняка заметил, что все дисперсии и корреляции получились прямо пропорциональными θ.
Математическое объяснение: у нас же изначально θ в знаменателе:

$$p\sim e^{\frac{1}{2\theta}*\cdots}$$

а мы дисперсию из знаменателя и берём.
Физическое объяснение: чем больше температура, тем больше система хочет флуктуировать и отклоняться от положения равновесия.
Попутно мы разобрались с теорвопросами 3 и 5:

3. Получить выражение для вероятности крупномасштабных флуктуационны отклонений в равновесной системе, выделенной нежесткими теплопроводящими стен ками из термостата ($N = \text{const}$, остальные параметры флуктуируют), и установит его связь с условиями устойчивости этой системы.

5. Показать, что для системы, выделенной нежесткими теплопроводящими стенками из термостата ($N = \text{const}$, остальные параметры флуктуируют), флуктуационные отклонения температуры и объема от их равновесных значений независимы.

Задача 20.

Для системы, выделенной воображаемыми стенками (объем системы фиксирован) определить дисперсии температуры и числа частиц, а также корреляции $\overline{(\Delta N \Delta\theta)}$, $\overline{(\Delta N \Delta\mu)}$, $\overline{(\Delta S \Delta\theta)}$.

Всё совершенно аналогично: берём вторую формулу Эйнштейна

$$p \sim e^{\frac{1}{2\theta}(\Delta p \Delta V - \Delta\theta\Delta S - \Delta\mu\Delta N)}$$

И редуцируем её, коли постоянен объём, уже до вида

$$p \sim e^{\frac{-1}{2\theta}(\Delta\theta\Delta S + \Delta\mu\Delta N)}$$

В качестве канонических переменных возьмём $\Delta\theta$ и ΔN. Тогда

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_N \Delta\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_\theta \Delta N$$

$$\Delta \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_V \Delta\theta + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_\theta \Delta N$$

Подставляем:

$$p \sim e^{\frac{-1}{2\theta}\left(\left(\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_N \Delta\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_\theta \Delta N\right)\Delta\theta + \left(\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_V \Delta\theta + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_\theta \Delta N\right)\Delta N\right)}$$

Раскрываем скобки. Вновь уходят смешанные произведения (это означает $< \Delta N\Delta\theta > = 0$) и получаем

$$p \sim e^{\frac{-1}{2\theta}\left(\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_N \Delta\theta^2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_\theta \Delta N^2\right)}$$

Откуда

$$< \Delta\theta^2 >= \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial S}\right)_N, < \Delta N^2 >= \theta \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_\theta$$

Считаем две оставшиеся корреляции:

Первую - $< \Delta N\Delta\mu >$

$$\Delta N\Delta\mu = \Delta N \left(\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_N \Delta\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_\theta \Delta N\right)$$

усредняем, пользуясь тем, что $< \Delta N\Delta\theta > = 0$:

$$< \Delta N\Delta\mu > = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_\theta * < \Delta N^2 > = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_\theta * \theta \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_\theta$$

Вторую - $< \Delta S\Delta\theta >$:

$$< \Delta S\Delta\theta > = \Delta\theta \left(\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_V \Delta\theta + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_\theta \Delta N\right)$$

усредняем, пользуясь тем, что $< \Delta N\Delta\theta > = 0$:

$$< \Delta S \Delta\theta > = \left(\frac{\partial\mu}{\partial\theta}\right)_V * < \Delta\theta^2 > = \left(\frac{\partial\mu}{\partial\theta}\right)_V * \theta \left(\frac{\partial\theta}{\partial S}\right)_N$$

Задача решена.

Попутно мы ответили на

4. Получить выражение для вероятности крупномасштабных флуктуационных отклонений в равновесной системе фиксированного объема, выделенной воображаемыми стенками из термостата ($V = \mathrm{const}$, остальные параметры флуктуируют), и установить его связь с условиями устойчивости этой системы.

6. Показать, что для системы фиксированного объема, выделенной воображаемыми стенками из термостата ($V = \mathrm{const}$, остальные параметры флуктуируют), флуктуационные отклонения температуры и общего числа частиц от их равновесных значений независимы.