В прошлый раз мы вовсю использовали формулу Эйнштейна:

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

На самом деле это вторая из двух формул Эйнштейна. А первая выглядит так:

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

Но он быстро понял, что для расчётов она плохо применима и быстро из неё слепил вторую формулу Эйнштейна:

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

А вот как Эйнштейн получил сначала свою первую формулу, а из неё вторую – это мы сейчас и поймём. Тем более что это от как нас требуют:

2. Вывести общую формулу для вероятности заданной малой термодинамической флуктуации в равновесной неизолированной системе из формулы Эйнштейна, связывающей вероятность малой термодинамичесой флуктуации с изменением энтропии.

Выделим в изолированной в целом системе макроскопическую часть и предположим, что в ней происходят флуктуации, т.е. разделим систему на две равновесные подсистемы: одна из них рассматриваемая, а другая - "термостат".

$$\begin{cases} E_0 = E + E_T = const \\ N_0 = N + N_T = const \\ V = V_0 + V_T = const \\ S_0 = S + S_T \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \triangle E = -\triangle E_T \\ \triangle N = -\triangle N_T \\ \triangle V = -\triangle V_T \end{cases}$$

Учтем, что термостат большой по сравнению в системой:

$$\begin{cases} E \ll E_T \sim E_0 \\ N \ll N_T \leq N_0 \\ V \ll V_T \leq V_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} |\triangle E| = |\triangle E_T| \leq E \ll E_T \\ |\triangle N| = |\triangle N_T| \leq N \ll N_T \\ |\triangle V| = |\triangle V_T| \leq V \ll V_T \end{cases}$$

Теперь пользуемся принципом Больцмана-Планка-Эйнштейна:

$$\omega_\triangle \sim e^{\triangle S_0} = e^{\triangle(S+S_T)} = e^{\triangle S + \triangle S_T}$$

$$S_T = S_T(E_T, V_T, N_T), \quad \left|\frac{\triangle E_T}{E_T}\right| \ll 1, \quad \left|\frac{\triangle N_T}{N_T}\right| \ll 1, \quad \left|\frac{\triangle V_T}{V_T}\right| \ll 1:$$

$$\triangle S_T = \left(\frac{\partial S_T}{\partial E_T}\right)_{N,V} \cdot \triangle E_T + \left(\frac{\partial S_T}{\partial V_T}\right)_{N,E} \cdot \triangle V_T + \left(\frac{\partial S_T}{\partial N_T}\right)_{E,V} \cdot \triangle N_T$$

$$dS = \frac{1}{\theta} dE + \frac{p}{\theta} dV - \frac{\mu}{\theta} dN$$

$$\triangle S_T = \frac{1}{\theta_T}\triangle E_T + \frac{p_T}{\theta_T}\triangle V_T - \frac{\mu_T}{\theta_T}\triangle N_T = -\frac{1}{\theta}\triangle E - \frac{p}{\theta}\triangle V + \frac{\mu}{\theta}\triangle N$$

$$\omega_\triangle \sim exp(\triangle S - \frac{1}{\theta}\triangle E - \frac{p}{\theta}\triangle V + \frac{\mu}{\theta}\triangle N) = exp(\frac{1}{\theta}(\theta\triangle S - \triangle E - p\triangle V + \mu\triangle N))$$

Это формула вероятности флуктуаций в неизолированной системе.

Это взял из какого-то файлика на ВВХ. Автору респект, но я нихрена не понял ☺

А как из первой формулы Гиббса получить вторую? Запишем ΔE с точностью до членов второго порядка. Давайте сперва для переменных μ и N:

$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2}\frac{\partial \mu}{\partial N}(\Delta N)^2$$

$$\Delta E - \mu \Delta N = \frac{1}{2}\frac{\partial \mu}{\partial N}(\Delta N)^2 = \frac{1}{2}\frac{\partial \mu}{\partial N}\Delta N \Delta N = \frac{1}{2}\Delta\mu\Delta N$$

Аналогично поступаем с другими парами переменных и получаем вторую формулу Эйнштейна:

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

Заодно понимая, откуда там берётся двойка в знаменателе.

Эйнштейн гений – вот какую теорию развил. Можно ли было сделать иначе? Да, можно – так сделал Гиббс, ещё до Эйнштейна.

Подход Эйнштейна называется квазитермодинамической теорией флуктуаций

Именно про неё первый вопрос:

1. Пользуясь микроканоническим распределением, получить выражение для вероятности крупномасштабной флуктуации в равновесной изолированной системе.

Главное отличие Гиббса от Эйнштейна: в подходе Гиббса флуктуируют лишь интенсивные величины: $\Delta V, \Delta S, \Delta N, \Delta E$. Но никогда – интенсивные величины: $\Delta p = \Delta\theta = \Delta\mu$.
На всякий случай напомним разницу между интенсивными и экстенсивными величинами: интенсивные величины – это те, которые определены в каждой точке, а экстенсивные – в расчёте на всю систему, чем она больше, тем они больше.

Основной мотив следующий. Все мы помним формулу:

$$S = \ln \Gamma$$

Давайте её запишем чуть иначе:

$$\Gamma = e^S$$

И отнесём её к флуктуациям. Было состояние с энтропией S и статвесом

$$\Gamma = e^S$$

Стало не очень равновесное состояние с энтропией $S + \Delta S$ и статвесом

$$\Gamma = e^{S+\Delta S}$$

На одно нормальное равновесное состояние приходится $\frac{e^{S+\Delta S}}{e^S}$ неравеновесных. Понятно, что чем это число больше, то тем больше вероятность флуктуации. Значит,

$$\text{вероятность } p \sim \frac{e^{S+\Delta S}}{e^S} = e^{\Delta S}$$

Итоговая формула получена.