

# Лекция 1

## Основные содержание курса «Статистическая физика и термодинамика»

Курс посвящен изучению основных закономерностей, которым подчиняются процессы, происходящие в макроскопических телах, т.е. телах состоящих из очень большого числа атомов или молекул.

В качестве базовой модели в рамках курса механики выбирается одиночная точечная частица. В курсе электричества базовой моделью является точечный заряд. В курсе статистической физики и термодинамики изучается поведение макроскопических систем, т.е. систем, состоящих из макроскопического числа частиц. Для того чтобы оценить каково это количество напомним, что плотность числа молекул в воздухе

$$n_{air} = 3 \cdot 10^{19} \frac{1}{cm^3}$$

Плотность атомов в твердых телах составляет

$$n_{sol} \approx 10^{23} \frac{1}{cm^3}$$

Таким образом, число частиц в кубическом сантиметре макроскопических тел близко или равно числу Авогадро.

Основная цель статистической физики и термодинамики состоит в том, чтобы, исходя из знания

структуры тел, определить закономерности, которым подчиняется их эволюция при изменении макроскопических параметров, таких как температура, плотность и т.д.

В качестве базовой модели выступает газ молекул, поскольку в газе расстояние между молекулами гораздо больше их размеров, поэтому многие закономерности не зависят от типа газа. В твердых телах расстояние между отдельными атомами сопоставимо с их размерами, поэтому характеристики твердых тел будут существенно зависеть от типа атомов, из которых состоит тело.

Молекулы газа хаотически движутся в объеме, непрерывно сталкиваясь друг с другом. Характерная скорость движения молекул газа при комнатной температуре составляет

$$\langle v_{air} \rangle \approx 500 \frac{m}{s} = 1800 \frac{km}{h}$$

Характерная частота столкновений молекул при комнатной температуре

$$\langle \nu \rangle \approx 5 \cdot 10^9 \frac{1}{s}$$

Важной характеристикой при описании процессов в газах является длина свободного пробега молекул газа

$$l_{fpl} = 10^{-5} cm = 1000 \overset{\circ}{A}$$



Движение частиц в газе есть непрерывный процесс их столкновения и рассеяния. В результате траектория каждой отдельной частицы газа является хаотической – случайной.

Такое хаотическое движение атомов и молекул в газе называется тепловым движением. Тепловая форма движения материи изучается в курсах термодинамики, молекулярной физики и статистической физики.

Ясно, что в общем случае характер движения молекул газа зависит от вида молекул, однако есть общие закономерности. Например, опытные данные показывают, что в пределах бытовых размеров (миллиметры, метры, километры) давление, оказываемое на стенки сосудов одинаково во всех направлениях, поскольку при надувании шарик принимает форму сферы.

Закономерности тепловой формы движения материи изучаются в следующих курсах:

а) *термодинамика* – аксиоматическая наука. Не вникая в детали механизма строения вещества, она, как правило, эмпирическим путем устанавливает соотношения между макроскопическими параметрами различных веществ.

б) *молекулярная физика* – развивает модели теплового движения, основанные на том, что тела состоят из атомов и молекул и изучает их свойства.

в) *статистическая физика* – позволяет определять свойства макроскопических тел, исходя из законов взаимодействия микрочастиц, из которых они состоят.

Законы т/д и стат. физики находят применение:

- а) гидро- и аэродинамике;
- б) теории упругости;
- в) электродинамике сплошных сред;
- г) оптике;
- д) физике плазмы

и т.д.

## Основополагающие понятия и аксиомы термодинамики

### 1. *Температура.*

- а) – степень нагретости тел,
  - тепло или холодно,
  - фундаментальное понятие:

<b>Геометрия</b>	<b>длина</b>	-	-	-
<b>Кинематика</b> <b>точки</b>	-''-	<b>время</b>	-	-
<b>Динамика</b> <b>точки</b>	-''-	-''-	<b>сила</b> <b>(или масса)</b>	-
<b>т/д</b>	-''-	-''-	-''-	<b>температура</b>

б) Для сравнения температуры двух тел  $T_A$  и  $T_B$  используется пробное тело, масса которого много меньше массы сравниваемых тел  $m_C \ll m_{A,B}$ . Тогда, если  $T_A = T_C$  и  $T_B = T_C$ , то  $T_A = T_B$ .

в) Температура может быть введена только для ансамблей частиц с  $N \gg 1$

г) Равенство  $T = 0$  отражает фундаментальное свойство материи: в этом случае прекращается макроскопическое движение, остается лишь микроскопическое.

## ***2. Термодинамическое равновесие***

а) Нулевое начало т/д

Каково бы ни было начальное состояние тел в изолированной системе, в ней в конце концов установится состояние т/д равновесия, в котором все макроскопические процессы прекратятся.

Замечания:

1. Изолированная система – это система, для которой нагревание или охлаждение любых тел, не входящих в систему не влияет на состояние тел системы.
2. Макроскопические процессы. Например, если мы поместим в жидкость какое-нибудь растворимое

вещество, то через какое-то время в ней установится стационарное распределение концентрации примеси. Процесс установления равновесного распределения - это макропроцесс. Однако микропроцессы растворения и адсорбции частиц из раствора происходят постоянно.

В состоянии т/д равновесия

$$T_i = T_0$$

### ***3. Макроскопические параметры***

- а) объем;
- б) плотность;
- в) давление.

### ***4. Уравнение состояния***

В состоянии т/д равновесия объем  $V$ , давление  $p$  и температура  $T$  находятся в функциональной связи друг с другом

$$f(p, V, T) = 0$$

Например, уравнение состояния идеального газа

$$pV = \frac{m}{\mu} RT$$

Т/д берет уравнения состояния из опыта.

Статистическая физика позволяет получать уравнения состояния теоретически.

## 5. Микросостояние и макросостояние

а) микросостояние

$$\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}$$

б) макросостояние

$$p, V, T, \dots$$

### Основные подходы

#### 1) Феноменологический

Из результатов эмпирических наблюдений

а)  $pV = f(T)$  или  $p \sim \frac{1}{V} \sim n$

закон Бойля-Мариотта (R.Boyle (1662), E.Mariotte (1676)).

б) При  $V = const$  имеем  $p \sim T$ . Закон Шарля (J.Charles (1787)).

в) При  $p = const$  или  $V \sim T$ . Закон Гей-Люссака (J.L.Gay-Lussac (1802)).

#### 2) Динамический подход

Основываясь на уравнениях классической механики

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = F(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$$

Решить задачу о движении частиц ансамбля.

Потребовалось бы колоссальное количество начальных условий.

### 3) Статистический подход

В процессе, где участвует огромное количество частиц, начальные условия перестают играть существенную роль, а определяющими становятся статистические свойства ансамбля, например, вероятность нахождения скорости частицы в интервале  $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$  и т.д.

Центральную роль играет функция плотности распределения частиц в фазовом пространстве

$$w(z) = w(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$$

Зная ее, мы можем рассчитать средние для различных физических параметров частиц. Например

$$\bar{p} = \int p(z) w(z) dz$$

Отметим важное свойство функции распределения: если частицы ансамбля статистически независимы, то

$$w(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \prod_{i=1}^N w(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$$

### Структура курса

1	Т/д	$p, V, T$ $f(p, V, T) = 0$
2	Равновесная стат. физика	$w(z)$

3	Теория флуктуаций	$\langle (p - \bar{p})^2 \rangle$
4	Физическая кинетика	$w(z,t)$ $\frac{\partial w}{\partial t} = \dots$

Специфика законов поведения макроскопических тел состоит в том, что они не зависят от начальных условий и, во-вторых, теряют свою применимость при переходе к системам, состоящим из 2-3 частиц.

Действительно, разобьем мысленно макроскопическую систему на две части. В одной части находятся частицы с номерами  $1, \dots, N_1$ , а во второй с номерами  $N_2, \dots, N_0$ , где  $N_0$  - общее число частиц в системе. Через интервал времени  $\Delta t \gg \tau_{coll}$  в каждой из частей появятся новые частицы с номерами отличными от изначальных. Однако с точки зрения состояния тела нам более важно сколько частиц стало в той и другой части, а не их конкретные номера.

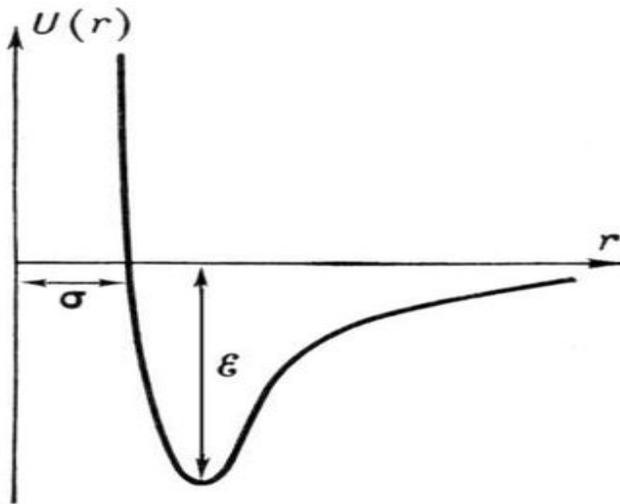
### **Агрегатные состояния вещества**

Центральную роль в описании эволюции многочастичных систем имеет гамильтониан, являющийся суммой кинетической энергии частиц и

потенциальной энергии их взаимодействия друг с другом и внешними полями

$$H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = K(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) + \Pi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Потенциальная энергия взаимодействия атомов и молекул зависит их от взаимного расстояния и имеет следующий качественный вид



Если расстояние между ядрами атомов приближается к размеру атома  $\sigma$ , то частицы сильно отталкиваются друг от друга. Существует равновесное расстояние между атомами, когда потенциальная энергия взаимодействия имеет минимум. Если расстояние между атомами увеличивается далее, то атомы начинают притягиваться друг к другу.

Таким образом, мы видим, что потенциальная энергия взаимодействия атомов зависит от расстояния между ними. Это, естественно, оказывает влияние на характер движения частиц в многоатомной системе. Если расстояние между частицами в ансамбле много больше размеров атомов, то на самом деле взаимное

влияние частиц друг на друга мало и мы можем рассматривать частицы как независимые друг от друга. В случае, когда расстояние между частицами ансамбля сопоставимо с размерами атомов и молекул, то начинает играть существенную роль структура атомов и молекул.

Итак, если расстояние между молекулами много больше их размеров, то среда является *газом*. Если расстояние сопоставимо с размерами молекул, то среда является либо *жидкостью*, когда отдельные молекулы не образуют между собой связей, либо *твердым телом*, когда молекулы жестко связываются друг с другом.

## Случайные величины и их описание

### 1. Дискретные.

Примером дискретной случайной величины может быть число частиц, находящихся в данный момент в некотором мысленно выделенном объеме газа.

Вероятность того, что в этом объеме находится  $N_1$  частиц определяется выражением

$$P(N_1) = \frac{N_{true}}{N_{tot}}$$

### 2. Непрерывные

Например, проекция скорости молекул

$$[v_x, v_x + dv_x]$$

Она также определяется соотношением

$$P(a \leq v_x \leq b) = \frac{N_{true}}{N_{tot}}$$

## Свойства функции распределения вероятности

1). Функция плотности распределения вероятности определяется выражением

$$\int_a^b w(v_x) dv_x = P(a \leq v_x \leq b)$$

Отсюда

$$\frac{1}{b-a} \int_a^b w(v_x) dv_x = \frac{P(a \leq v_x \leq b)}{b-a}$$

2). При  $b \rightarrow a$  получаем

$$w(a) = \lim_{b \rightarrow a} \frac{P(a \leq v_x \leq b)}{b-a}$$

3). Условие нормировки

Пусть  $a \rightarrow -\infty$  и  $b \rightarrow \infty$ , тогда

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(v_x) dv_x = 1$$

4). Среднее значение

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x w(v_x) dv_x$$

5) Дисперсия скорости

$$Dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} (v_x - \langle v_x \rangle)^2 w(v_x) dv_x$$

б) Среднеквадратичная флуктуация

$$\sigma = \sqrt{Dv_x}$$

## Многомерные случайные величины

1). Совместная плотность распределения вероятности

$$\int_a^b dv_x \int_c^d dv_y \int_e^f dv_z w(v_x, v_y, v_z) = P(a \leq v_x \leq b, c \leq v_y \leq d, e \leq v_z \leq f)$$

2). Среднее значение

$$\langle f(v_x, v_y, v_z) \rangle = \iiint f(v_x, v_y, v_z) w(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

3) Парциальное распределение

$$w_1(v_x) = \iiint w(v_x, v_y, v_z) dv_y dv_z$$

4). Условная плотность вероятности

$$w(v_x) w(v_y | v_x) = w(v_x, v_y)$$

5). Для статистически независимых переменных имеем

$$w(v_y | v_x) = w(v_y)$$

тогда

$$w(v_x, v_y) = w_1(v_x) w_2(v_y)$$

## Лекция 2

### Случайные величины и их описание

#### 1. Дискретные.

Примером дискретной случайной величины может быть число частиц, находящихся в данный момент в некотором мысленно выделенном объеме газа.

Вероятность того, что в этом объеме находится  $N_1$  частиц определяется выражением

$$P(N_1) = \frac{N_{true}}{N_{tot}}$$

#### 2. Непрерывные

Например, проекция скорости молекул

$$[v_x, v_x + dv_x]$$

Она также определяется соотношением

$$P(a \leq v_x \leq b) = \frac{N_{true}}{N_{tot}}$$

### Свойства функции распределения вероятности

1). Функция плотности распределения вероятности определяется выражением

$$\int_a^b w(v_x) dv_x = P(a \leq v_x \leq b)$$

Отсюда

$$\frac{1}{b-a} \int_a^b w(v_x) dv_x = \frac{P(a \leq v_x \leq b)}{b-a}$$

2). При  $b \rightarrow a$  получаем

$$w(a) = \lim_{b \rightarrow a} \frac{P(a \leq v_x \leq b)}{b-a}$$

3). Условие нормировки

Пусть  $a \rightarrow -\infty$  и  $b \rightarrow \infty$ , тогда

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(v_x) dv_x = 1$$

4). Среднее значение

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x w(v_x) dv_x$$

5) Дисперсия скорости

$$Dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} (v_x - \langle v_x \rangle)^2 w(v_x) dv_x$$

6) Среднеквадратичная флуктуация

$$\sigma = \sqrt{Dv_x}$$

## Многомерные случайные величины

1). Совместная плотность распределения вероятности

$$\int_a^b dv_x \int_c^d dv_y \int_e^f dv_z w(v_x, v_y, v_z) = P(a \leq v_x \leq b, c \leq v_y \leq d, e \leq v_z \leq f)$$

2). Среднее значение

$$\langle f(v_x, v_y, v_z) \rangle = \iiint f(v_x, v_y, v_z) w(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

3) Парциальное распределение

$$w_1(v_x) = \iiint w(v_x, v_y, v_z) dv_y dv_z$$

4). Условная плотность вероятности

$$w(v_x) w(v_y | v_x) = w(v_x, v_y)$$

5). Для статистически независимых переменных имеем

$$w(v_y | v_x) = w(v_y)$$

тогда

$$w(v_x, v_y) = w_1(v_x) w_2(v_y)$$

## **Давление идеального газа с точки зрения молекулярно – кинетической теории**

*Модель идеального газа:*

а) молекулы – точки:

б) они взаимодействуют друг с другом только в момент столкновения:

в) столкновения молекул упругие и очень редкие;

г) давление ид.газа обусловлено столкновениями молекул со стенками сосуда.

## **Давление идеального газа**

Пусть ось  $x$  направлена перпендикулярно к стенке сосуда, а ось  $y$  лежит в плоскости стенки. Если столкновения молекул со стенками сосуда упругие, то проекция силы взаимодействия молекулы со стенкой

$$F_y = 0$$

поскольку

$$v_y = v'_y$$

С другой стороны

$$F_x = 0$$

поскольку

$$v_x = -v \cos \theta \quad \text{и} \quad v'_x = v \cos \theta$$

Следовательно

$$\Delta p_x = 2mv_x = 2mv \cos \theta$$

Введем плотность числа частиц  $\Delta n(v_x)$  со скоростями в интервале  $[v_x, v_x + dv_x]$ . Полная плотность числа частиц

$$\sum_{v_x} \Delta n(v_x) = n$$

Отметим, что  $\Delta n(v_x) = n w(v_x) \Delta v_x$ .

Рассмотрим частицу, движущуюся в направлении стенки сосуда со скоростью  $v$  под углом  $\theta$  к нормали. За

время  $\Delta t$  до поверхности сосуда площадью  $S$  долетают те частицы, которые находятся в объеме

$$\Delta V = Sv\Delta t \cos\theta = Sv_x \Delta t$$

Число молекул в объеме  $\Delta V$  со скоростями, лежащими в пределах  $[v_x, v_x + dv_x]$  равно

$$\Delta N(v_x) = \Delta n(v_x) \Delta V = \Delta n(v_x) Sv_x \Delta t$$

По второму закону Ньютона

$$\frac{\Delta P_x}{\Delta t} = f(v_x)$$

отсюда

$$f(v_x) \Delta t = \Delta p_x \Delta N(v_x)$$

или

$$f(v_x) \Delta t = 2mv_x \Delta n(v_x) Sv_x \Delta t$$

Следовательно

$$f(v_x) = \Delta n(v_x) 2mv_x^2 S$$

Откуда для давления газа получаем

$$p = \frac{f}{S} = 2m \sum_{v_x < 0} \Delta n(v_x) v_x^2$$

Напомним, что

$$\Delta n(v_x) = n w(v_x) \Delta v_x$$

Подставляя, получаем

$$p = 2mn \int_{-\infty}^0 v_x^2 w(v_x) dv_x = mn \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 w(v_x) dv_x = nm \langle v_x^2 \rangle$$

## Постоянная Больцмана

Уравнение Клапейрона-Менделеева имеет вид

$$pV = \frac{m}{\mu} RT$$

Больцман ввел новую константу

$$k = \frac{R}{N_0},$$

где  $N_0 = 6.02 \cdot 10^{23}$  - число Авогадро. Постоянная Больцмана равна  $k = 10^{-23}$  Дж/°К.

Тогда

$$pV = NkT$$

где  $N = \frac{m}{\mu} N_0$  - общее число молекул газа.

Следовательно, для газового закона получаем

$$p = nkT$$

## Температура

Сравнивая предыдущие формулы, получаем

$$m \langle v_x^2 \rangle = kT$$

Рассмотрим обобщения указанного вывода на случай неупругих столкновений и неровной поверхности сосуда.

### Замечание 1.

Пусть стенка сосуда идеально гладкая, однако, столкновение частицы со стенкой не является упругим, т.е. при столкновении частица передает часть энергии стенке или наоборот получает ее.

Мы можем разбить процесс взаимодействия частицы со стенкой сосуда на две части: первый этап – это этап торможения частицы, когда проекция скорости частицы меняется от  $v_x$  до нуля. Второй этап – это этап отскока частицы, когда проекция ее скорости меняется от 0 до значения  $v'_x$ . Следуя вышеприведенным рассуждениям для силы, действующей на первом и втором этапах, получаем

$$f_1 = nS \sum_{v_x < 0} m v_x^2 w(v_x) \Delta v_x$$

$$f_2 = nS \sum_{v'_x > 0} m v_x'^2 w(v'_x) \Delta v'_x$$

Отметим, что если функция плотности распределения вероятности по проекциям скоростей молекул не меняется, то

$$f = f_1 + f_2 = nS \sum_{v_x} m v_x^2 w(v_x) \Delta v_x$$

т.е.

$$p = \frac{f}{S} = mn \langle v_x^2 \rangle$$

Мы видим, что, несмотря на то, что в состоянии т/д равновесия микроскопические процессы обмена энергией между газом и стенкой сосуда не прекращаются, но макроскопические процессы обмена энергией отсутствуют.

### Замечание 2,

Рассмотрим теперь случай, когда стенка сосуда не является абсолютно гладкой, а имеет шероховатости. Основное отличие отражения от реальной стенки состоит в том, что отражение не является зеркальным, т.е.  $\theta' \neq \theta$ . Казалось бы, в этом случае возникает ненулевая сила вдоль границы раздела. Отметим, однако, что

$$\Delta N(v_x) = nw(v_x) \Delta v_x \cdot Sv_x \Delta t$$

и

$$w(v_x) = \sum_{v_y, v_z} w(\vec{v}) \Delta v_y \Delta v_z$$

Следовательно

$$\Delta N(v_x) = \sum_{v_y, v_z} nSv_x w(\vec{v}) \Delta \vec{v} \cdot \Delta t$$

Снова разбиваем процесс столкновения на две стадии  
а) налетание частицы

$$\vec{f}_1 = \sum_{\vec{v}(v_x < 0)} \frac{\Delta p'}{\Delta t} \Delta N(\vec{v}) = \sum_{\vec{v}(v_x < 0)} \Delta \vec{p}' n S v_x w(\vec{v}) \Delta \vec{v}$$

б) отлет частицы

$$\vec{f}_2 = \sum_{\vec{v}'(v_x > 0)} \frac{\Delta p'}{\Delta t} \Delta N(\vec{v}') = \sum_{\vec{v}'(v_x > 0)} \Delta \vec{p}' n S v'_x w(\vec{v}') \Delta \vec{v}'$$

откуда

$$\vec{f}' = \vec{f}_1 + \vec{f}_2 = \sum_{\vec{v}} \vec{p}' n S v_x w(\vec{v}) \Delta \vec{v}$$

Отметим, что проекция скорости на плоскость стенки имеет вид

$$f_y = mnS \sum_{\vec{v}} v_x v_y w(\vec{v}) \Delta \vec{v} = mnS \langle v_x \rangle \langle v_y \rangle = 0$$

Таким образом, мы снова убеждаемся, что, несмотря на то, что микропроцессы, связанные с обменом энергией и импульсом частиц газа со стенкой, макропроцессов не происходит.

### Замечание 3.

В нашем выводе мы не учитывали столкновений частиц.

Мы показали, что

$$f = f_1 + f_2 = nS \sum_{v_x} m v_x^2 w(v_x) \Delta v_x$$

Таким образом, если функция плотности распределения вероятности  $w(\vec{r}, \vec{v})$  в процессе взаимодействия газа со

стенкой сосуда не изменяется, то учет столкновений молекул газа не приведет к изменению силы давления. Поскольку в той точке, где произошло столкновение, появится другая частица, которая будет иметь точно такое же направление скорости. Нам не обязательно полагать, что одна и та же частица проделывает весь путь.

Учет столкновения частиц позволяет ввести понятие о внутреннем давлении газа.

Внутренне давление газа осуществляет силовое взаимодействие между прилегающими друг к другу макроскопическими частями газа.

#### **Замечание 4.**

Поскольку движение частиц в газе изотропно, то

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

Отметим, что

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

#### **Замечание 5.**

Учитывая предыдущие равенства, получаем

$$p = mn \langle v_x^2 \rangle = n \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{2n}{3} \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}$$

Следовательно,

$$pV = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{m}{2} v^2 \right\rangle = \frac{2}{3} \langle K \rangle$$

Если в объеме  $V$  находится смесь газов, то

$$\langle K \rangle = \sum_i \langle K_i \rangle$$

Следовательно, давление смеси газов

$$p = \sum_i p_i$$

есть сумма парциальных давлений газов в смеси.

## Лекция 3

# Основные распределения статистической физики

### Фазовое пространство

Основную роль в рамках статистической физики играет функция плотности распределения в фазовом пространстве

$$w(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n)$$

Зная ее, мы можем рассчитать средние от любых физических величин

$$\bar{f} = \int f(\vec{q}, \vec{p}) w(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p}.$$

### Уравнения Гамильтона

Гамильтониан  $H(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$  - функция, имеющая смысл энергии системы. Уравнения Гамильтона имеют вид

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

или

$$\frac{dz_\alpha}{dt} = f_\alpha(z) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}, \quad 1 \leq \alpha \leq n \\ -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}, \quad n+1 \leq \alpha \leq 2n \end{array} \right\}$$

Задав начальное состояние  $z_0$  мы согласно законам механики определить состояние системы в любой последующий момент  $z(t)$ .

Удобство введения фазового пространства можно пояснить следующим образом. Рассмотрим случай одномерного движения одиночной частицы. В этом случае фазовое пространство является двумерным:  $(q, p)$ . Если энергия частицы во время движения сохраняется, то траектория движения частицы в фазовом пространстве будет иметь вид замкнутой кривой: действительно  $H(q_0, p_0) = H(q_f, p_f)$ . Если частица теряет энергию  $H(q_0, p_0) > H(q_f, p_f)$ , то траектория будет иметь вид скручивающейся спирали. Если в процессе движения частица получает энергию при взаимодействии с какими то внешними полями или другими частицами, то траектория будет иметь вид раскручивающейся спирали.

1. Таким образом, макроскопическая замкнутая система ( $E = \text{const}$ ) будет описывать замкнутую траекторию в фазовом пространстве на какой то гиперповерхности.

2. Подсистема замкнутой системы будет описывать сложную траекторию, поэтому за длительное время она побывает во многих состояниях и в том числе в одном и том же состоянии.

$$\Delta P = w(z) \Delta z = \lim \frac{\Delta t}{T} \Big|_{T \rightarrow \infty}$$

3.  $w(z)$  не будет зависеть от начальных условий

### Уравнение Лиувилля

$$\Delta N(z) = Nw(z) \Delta z$$

$$n(z) = \frac{\Delta N}{\Delta z} = Nw(z) \quad \square$$

Число частиц в объеме  $V$

$$N(t) = N \int_V w(z, t) dz$$

Ввиду частых столкновений число частиц меняется по закону

$$\frac{dN}{dt} = - \oint_S Nw(z) \vec{z} d\vec{S}$$

или

$$N \frac{d}{dt} \int_V w(z, t) dz = - \oint_S Nw(z) \vec{z} d\vec{S}$$

По теореме Гаусса – Остроградского

$$\oint_S w(z) \vec{z} d\vec{S} = \int_V \text{div}(w\vec{z}) dV$$

Откуда получаем

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div}(\dot{w}z) = 0$$

или

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{2n} \frac{\partial}{\partial z_{\alpha}} (\dot{w}z_{\alpha}) = 0$$

Уравнение Лиувилля (*J. Liouville*, 1838) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= -\sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{w}q_i) - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{w}p_i) = \\ &= -\sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_i} \left( w \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial p_i} \left( w \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \\ &= \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial w}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial w}{\partial q_i} \right] \end{aligned}$$

## Микроканоническое и каноническое распределение

**Теорема.** Если плотность распределения вероятности  $w(z)$  является функцией обобщенных координат и импульсов  $z$  не иначе, как через функцию Гамильтона, т.е.

$$w(z) = f(H(z)),$$

то эта плотность распределения вероятностей не меняется во времени, или

$$\frac{\partial w}{\partial t} = 0.$$

**Доказательство.**

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial w}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial w}{\partial q_i} \right] = \\ &= \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial w}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial w}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] = 0 \end{aligned}$$

Это связано с тем, что

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} \right] = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] = 0$$

Разобьем замкнутую систему на ряд подсистем

$$z = (z^{(1)}, z^{(2)}, z^{(3)} \dots)$$

На не очень больших временах

$$w(z) = w_1(z^{(1)}) \cdot w_1(z^{(2)}) \cdot w_1(z^{(3)}) \dots$$

Например,

$$w_{12} = w_1 w_2.$$

Следовательно,

$$\ln w = \ln w_1 + \ln w_2$$

Отметим, что

$$H(z) = H_1(z_1) + H_2(z_2).$$

Это дает основания предположить, что  $\ln w$  зависит от аддитивных интегралов движения. В механике их 7:

$E$  - энергия,

$P$  - импульс,

$M$  - угловой момент (момент количества движения).

Таким образом

$$\ln w = \alpha + \beta E + \gamma \vec{P} + \delta \vec{M}$$

1) Константа  $\alpha$  определяется из условия нормировки

$$\int w(z) dz = 1$$

2) Остальные семь  $(\beta, \gamma, \delta)$  определяются из соответствующих интегралов движения.

## МИКРОКАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Фазовое пространство имеет размерность  $2n$ . Точки, определяемые условием

$$H(z) = E, \quad P(z) = P_0, \quad M(z) = M_0$$

Образуют в фазовом пространстве многообразие

размерности  $2n - 7$ , поэтому  $\int w(z) dz$  будет отличен от нуля, если положить

$$w(z) = C \delta(H(z) - E) \delta(\vec{P} - \vec{P}_0) \delta(\vec{M} - \vec{M}_0)$$

Полагая, что макроскопическое тело в целом

неподвижно, т.е.  $P_0 = 0$  и  $M_0 = 0$ , получаем

$$w(z) = C\delta(H(z) - E)$$

## КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Разобьем макроскопическое тело на две части

$$H(z) = H_1(z_1) + H_2(z_2) + V(z_1, z_2)$$

где  $V(z_1, z_2)$  - энергия взаимодействия частиц из двух половинок. На небольших временах взаимодействием подсистем можно пренебречь. Тогда

$$w(z) = w_1(z_1)w_2(z_2),$$

следовательно

$$\ln w(z) = \ln w_1 + \ln w_2$$

Мы видели, что

$$\ln w_1 = \alpha_1 + \beta_1 H_1(z_1)$$

$$\ln w_2 = \alpha_2 + \beta_2 H_2(z_2)$$

или

$$w(z) = C_1 C_2 e^{\beta_1 H_1} e^{\beta_2 H_2}$$

Однако на больших временах за счет взаимодействия

$V(z_1, z_2)$  система приходит в равновесное состояние

$\beta_1 = \beta_2 = \beta$ . Итак,

$$w(z) = C_1 C_2 e^{\beta_1 H_1} e^{\beta_2 H_2} = C e^{\beta H(z)}$$

Распределение Гиббса (*J.W.Gibbs, 1901*)

$$w(z) = C e^{-\frac{H(z)}{kT_0}}$$

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПРОЕКЦИЯМ СКОРОСТЕЙ

$$H(z) = K(p_1, \dots, p_n) + \Pi(q_1, \dots, q_n)$$

Для мономолекулярных ансамблей частиц

$$K(p_1, \dots, p_n) = \sum_{i=1}^n K(p_i)$$

и

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m}$$

Тогда

$$w(z) = C \exp\left(-\frac{1}{kT_0} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \frac{1}{kT_0} \Pi(q)\right) = w(p)w(q)$$

где

$$w(p) = C \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{1}{kT_0} \frac{p_i^2}{2m}\right) = \prod_{i=1}^N w(p_i)$$

Отметим, что

$$w(p_i) = C \exp\left(-\frac{1}{kT_0} \frac{p_i^2}{2m}\right) = w(p_x)w(p_y)w(p_z)$$

отсюда получаем

$$w(v_x) = C e^{-\frac{mv_x^2}{2kT_0}}$$

где константа определяется из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(v_x) dv_x = 1$$

В результате получаем

$$w(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT_0}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT_0}\right)$$

Отсюда следует

$$\langle v_x \rangle = 0$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT_0}{m}$$

Обратимся к уравнению состояния идеального газа

$$p = nm \langle v_x^2 \rangle = nkT_0$$

Сравнивая с уравнением Клапейрона – Менделеева

$$p = nkT$$

мы видим, что константа распределения Гиббса имеет смысл температуры

$$T_0 = T$$

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

$$w(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right]$$

Перейдем к сферическим координатам

$$v_x = v \sin \theta \cos \varphi,$$

$$v_y = v \sin \theta \sin \varphi,$$

$$v_z = v \cos \theta$$

тогда условие нормировки примет вид

$$\iiint w(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \int_0^\infty dv \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi w(v, \theta, \varphi) = 1$$

где

$$w(v, \theta, \varphi) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) \sin \theta$$

Распределение по скоростям

$$w(v) = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi w(v, \theta, \varphi) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

$$w(z) = C_1 \exp\left[ -\frac{K(p)}{kT} \right] C_2 \exp\left[ -\frac{\Pi(q)}{kT} \right] = w(p)w(q)$$

где

$$w(q) = C \exp\left[ -\frac{\Pi(q)}{kT} \right]$$

В многоатомном ансамбле

$$q = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Если частицы не взаимодействуют друг с другом, то

$$\Pi(q) = \sum_{i=1}^N \Pi(\vec{r}_i)$$

тогда

$$w(q) = \prod_{i=1}^N w_1(\vec{r}_i)$$

где

$$w_1(\vec{r}) = C \exp\left[-\frac{\Pi(\vec{r})}{kT}\right]$$

В случае когда

$$\Pi(\vec{r}) = mgx$$

получаем

$$w(x) = C \exp\left(-\frac{mgx}{kT}\right)$$

Для изотермического газа, т.е.  $p = nkT$ , получаем **барометрическую формулу**

$$p(x) = p_0 \exp\left(-\frac{mgx}{kT}\right)$$

Тексты лекций 1 и 2 выложены на:

На Google Disk:  
Лекция 1:

<https://docs.google.com/document/d/1dPZ28t80Crg7mgmEwHYuiaUxithxbZ-q/edit?usp=sharing&oid=113951268624879476174&rtpof=true&sd=true>

Лекция 2:

[https://docs.google.com/document/d/1dwT\\_kWnBkJ8Y\\_4xI7IxTXIR\\_20ciXwh/edit?usp=sharing&oid=113951268624879476174&rtpof=true&sd=true](https://docs.google.com/document/d/1dwT_kWnBkJ8Y_4xI7IxTXIR_20ciXwh/edit?usp=sharing&oid=113951268624879476174&rtpof=true&sd=true)

На Яндекс Диске:

Лекция 1:

<https://disk.yandex.ru/i/ZND-SOzIbFGnTA>

Лекция 2:

<https://disk.yandex.ru/i/gZx3sODzPvMyfg>

## Лекция 4

### Микроканоническое и каноническое распределения

Напомним, что

1. Микроканоническое распределение описывает замкнутые системы с фиксированной полной энергией.

2. Каноническое распределение описывает макроскопическую систему, находящуюся в термостате с температурой  $T$ .

3. Для макроскопических тел оба распределения близки.

Действительно:

3.1. Отношение числа состояний  $N(z)$  с фиксированной энергией  $E$  к общему числу состояний равно

$$w(z) = \frac{N(z)}{N_{total}}$$

3.2. Для микроканонического распределения вероятность всех состояний  $\{z\}$  с одной и той же энергией одинакова.

3.3. Для канонического распределения есть разброс в вероятности состояний с одной и той же энергией  $E$ . Однако этот разброс невелик.

Действительно,

$$\langle H(z) \rangle = \sum_{i=1}^N H_i(z_i) \sim N \langle H_1 \rangle$$

т.е. растет с постом числа подсистем. Однако ширина распределения  $kT$  остается постоянной.

Следовательно

$$\Delta E \sim \frac{kT}{N} \rightarrow 0$$

3.4. Основные отличия  состоят в том, что полная энергия тела, подчиняющегося микроканоническому распределению, остается постоянной, а в случае канонического распределения она может флуктуировать. Однако флуктуации центра масс макроскопического тела невелики.

3.5. Отметим, что любая подсистема макроскопической замкнутой системы – это есть система, находящаяся в термостате, образованной оставшейся частью полной системы.

### **Закон распределения энергии по степеням свободы**

Ранее мы видели, что из канонического распределения следуют:

- 1) Распределение Максвелла по скоростям;
- 2) Распределение Больцмана по координатам;
- 3) Барометрическая формула.

Исторически эти закономерности были получены до появления канонической термодинамики и

статистической физики на базе экспериментальных исследований и молекулярно-кинетических моделей.

Изучим, какие еще следствия можно получить, базируясь на распределении Гиббса.

**Теорема.** Пусть  $z = (z_1, z_2, \dots, z_n, z_{n+1}, \dots, z_{2n})$  и  $z_\alpha$  - какая либо обобщенная координата или импульс.

Тогда

$$\left\langle z_\alpha \frac{\partial H}{\partial z_\beta} \right\rangle = kT \delta_{\alpha\beta},$$

где статистическое усреднение проводится с помощью распределения Гиббса.

**Доказательство.**

$$\begin{aligned} I &= \left\langle z_\alpha \frac{\partial H}{\partial z_\beta} \right\rangle = \int C z_\alpha \frac{\partial H}{\partial z_\beta} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dz = \\ &= \int dz' \int C z_\alpha \frac{\partial H}{\partial z_\beta} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dz_\beta \end{aligned}$$

где

$$dz' = \prod_{i \neq \beta} dz_i$$

Далее

$$I = -kT \int C z_\alpha \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} dz' + kT \delta_{\alpha\beta} \int C \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dz$$

или

Учитывая, что

$$H(z) \Big|_{q \rightarrow \pm\infty} = 0$$

$$H(z)\Big|_{p \rightarrow \infty} = H(z)\Big|_{p \rightarrow -\infty}$$

Окончательно получаем

$$I = kT \delta_{\alpha\beta}$$

Следовательно

$$\left\langle z_\alpha \frac{\partial H}{\partial z_\beta} \right\rangle = kT \delta_{\alpha\beta}$$

**Следствие 1.**

Пусть

$$H(z) = Cz_1^2 + H'(z')$$

где  $z' = (z_2, \dots, z_{2n})$ . Тогда

$$\left\langle z_1 \frac{\partial H}{\partial z_1} \right\rangle = \langle z_1 2Cz_1 \rangle = 2 \langle Cz_1^2 \rangle = kT$$

Итак

$$\langle Cz_1^2 \rangle = \frac{kT}{2}$$

Вне зависимости от величины коэффициента  $C$  средняя энергия, приходящаяся на квадратичную степень свободы равна  $kT/2$ .

**Следствие 2.**

Пусть

$$H(z) = Q(z_1, z_2, \dots, z_s) + H'(z')$$

где

$$Q(z_1, z_2, \dots, z_s) = \sum_{k_1, \dots, k_m=1}^s C_{k_1, \dots, k_m} z_{k_1} \cdots z_{k_m}$$

Найдем  $\langle Q \rangle$ .

Несложно показать, что

$$\sum_{k=1}^s z_k \frac{\partial Q}{\partial z_k} = mQ$$

тогда

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^s \left\langle z_k \frac{\partial Q}{\partial z_k} \right\rangle = \frac{kTs}{m}$$

## Явления переноса.

### Длина свободного пробега.

Первые теории были развиты на основе модели, в рамках которой молекулы считаются твердыми шариками размера  $r_0$ . Таким образом, молекулы сталкиваются *только* в тех случаях, когда расстояние между их центрами меньше  $\sigma = 2r_0$ .

Положим, что все молекулы неподвижны и лишь одна движется, тогда за время  $t$  молекула столкнется с молекулами в объеме

$$V = \pi \sigma^2 v t$$

Следовательно, число столкновений за время  $t$  равно

$$N = n_0 V = \pi n_0 \sigma^2 v t$$

Число столкновений в единицу времени

$$v = \frac{N}{t} = \pi n_0 \sigma^2 v$$

Усредняя по скоростям, получаем

$$\langle v \rangle = \pi n_0 \sigma^2 \langle v \rangle = \pi n_0 \sigma^2 u$$

Реально все молекулы в газе движутся, поэтому вместо скорости  $v$  мы должны рассматривать скорость относительного движения

$$u_{rel} = \langle |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \rangle$$

Рассмотрим две частицы и введем

$$\vec{u}_r = \vec{v}_1 - \vec{v}_2, \quad \vec{V} = \frac{\vec{v}_1 + \vec{v}_2}{2}$$

тогда

$$w(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = \exp\left[-\frac{m(\vec{v}_1^2 + \vec{v}_2^2)}{2kT}\right] = \exp\left(-\frac{mu_r^2}{4kT}\right) \exp\left(-\frac{mV^2}{kT}\right)$$

Несложно видеть, что

$$u_{rel} = \sqrt{2}u$$

Окончательно получаем

$$\langle v \rangle = \sqrt{2} \pi n_0 \sigma^2 u$$

Среднее время между двумя столкновениями

$$\tau = \frac{1}{\langle v \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_0 \sigma^2 u}$$

Длина свободного пробега

$$\lambda = u\tau = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_0 \sigma^2}$$

## Явление диффузии

Явление диффузии состоит в выравнивании концентрации изначально неравномерно

распределенного газа или смеси газов. Простейшая модель состоит в том, что у нас есть неравномерное распределение концентрации газов вдоль какого либо направления в пространстве. Это одномерная модель диффузии. Упростим ее далее. Будем полагать, что температура смеси одинакова во всех точках пространства, и суммарная концентрация смеси также не зависит от пространственных координат, т.е.

$$n_1(x) + n_2(x) = const$$

Это позволит нам не учитывать конвективные потоки, связанные с пространственным распределением давления, температуры или плотности.

Пусть  $x$  это ось, вдоль которой меняется концентрация смеси, т.е. мы рассматриваем одномерную задачу. Удобно ввести

$$u_x = \langle |v_x| \rangle = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}}$$

Тогда длина свободного пробега вдоль оси  $x$

$$\lambda_x = u_x \tau = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 n_0}} \frac{u_x}{u} = \lambda \frac{u_x}{u}$$

Рассмотрим произвольную плоскость  $x = x_0$  и выделим объемы толщиной  $\lambda_x$  слева и справа от указанной плоскости. Число частиц, находящихся слева от плоскости и направляющихся вдоль оси  $x$ , равно

$$N_1 = \frac{1}{2} u_x \tau S \cdot n \left( x_0 - \frac{\lambda_x}{2} \right)$$

где  $S$  - площадь поперечного сечения выбранного нами объема, а коэффициент  $1/2$  обусловлен тем, что половина молекул с указанной величиной скорости распространяется вдоль оси  $x$ , а половина – в противоположном направлении.

Число частиц, пересекающих плоскость  $x = x_0$ , в противоположном направлении аналогично равно

$$N_2 = \frac{1}{2} u_x \tau S \cdot n \left( x_0 + \frac{\lambda_x}{2} \right)$$

Поскольку плотность числа частиц в пределах левого и правого объемов неоднородна, то мы взяли плотность в центре выделенных объемов. Полагая, что размер выделенных объемов много больше длины свободного пробега, получаем

$$\Delta N = N_1 - N_2 = -\frac{\lambda_x}{2} S \lambda_x \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=x_0}$$

Поток частиц через поверхность определяется как число частиц, проходящих через единицу площади поверхности в единицу времени

$$J = \frac{\Delta N}{S\tau} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \frac{\partial n(x_0)}{\partial x}$$

Можно ввести *коэффициент диффузии*

$$J = -D \frac{\partial n(x_0)}{\partial x}$$

где

$$D = \frac{\lambda_x^2}{2\tau} = \frac{\lambda_x^2}{2\tau} \left( \frac{u_x}{u} \right)^2 = \frac{\lambda^2}{8\tau} = \frac{1}{4\pi\sigma^2 n_0} \sqrt{\frac{kT}{\pi m_0}}$$



## Уравнение диффузии

Обратимся снова к одномерному случаю, когда концентрация газа меняется вдоль одной оси. В качестве оси выберем ось  $x$  и рассмотрим объем газа, находящийся между плоскостями  $x_1$  и  $x_1 + \Delta x$ .

Количество частиц в указанном объеме равно

$$N = n(x)S\Delta x \approx n(x_1)S\Delta x$$

Изменение числа частиц в указанном объеме связано с потоком газа

$$\frac{d}{dt} (n(x_1)S\Delta x) = -SJ(x_1 + \Delta x) + SJ(x_1)$$

или

$$\frac{\partial n}{\partial t} S\Delta x = -S \frac{\partial J}{\partial x} \Delta x$$

Окончательно, получаем

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

В частном случае, когда  $n(x, t=0) = C_0 \delta(x - x_0)$  решение имеет вид

$$n(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp \left[ -\frac{(x - x_0)^2}{4Dt} \right]$$

Отсюда получаем

$$w(x,t) = \frac{n(x,t)}{C_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right]$$

В частности

$$\langle (x-x_0)^2 \rangle = 2Dt$$

Из молекулярно – кинетической теории мы получали

$$D = \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{2\Delta t}$$

## Вязкость и теплопроводность

*Вязкость.* Если в сосуде параллельно дну движется плоскость с постоянной скоростью  $\vec{v}_0$ , то средняя скорость частиц жидкости, соприкасающихся в нею, равна  $\vec{v}_0$ . С другой стороны, средняя скорость частиц, соприкасающихся с дном сосуда будет равна нулю. Следовательно, в слое жидкости между дном и движущейся поверхностью возникнет некий профиль средней скорости. Частицы, переходящие из более медленных слоев в более быстрые будут ускоряться, а частицы из быстрых слоев будут замедляться передавая энергию частицам более медленных слоев.

При анализе любых явлений переноса мы можем использовать один и тот же подход. Пусть средняя скорость частиц жидкости меняется вдоль оси  $x$ .

Рассмотрим плоскость  $x = x_0$  и рассчитаем какое количество частиц жидкости пересекает ее слева направо и в противоположном направлении. Если средняя скорость частиц жидкости растет с ростом  $x$ , то эти частицы будут ускоряться, а при движении в противоположном направлении будут замедляться.

Введем

$$k_1(x) = m_0 v_y(x) \quad \square$$

$$k(x) = k_1(x)n(x) = m_0 n(x)v_y(x) = \rho v_y(x)$$

$$K(x) = m_0 v_y(x) N = M v_y(x)$$

По аналогии с предыдущим

$$\frac{\Delta(Mv_y(x))}{S\tau} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \rho \frac{\partial v_y}{\partial x}$$

Из второго закона Ньютона

$$\Delta(Mv_y) = F_y \tau$$

Окончательно получаем

$$\frac{F_y}{S} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \rho \frac{\partial v_y}{\partial x}$$

Коэффициент вязкости

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \rho$$

*Теплопроводность.*

Если температура газа неоднородна  $T = T(x)$ , то это означает, что средняя кинетическая энергия частиц в различных сечениях среды различна

$$k_1(x) = K(T(x))$$

Введем плотность кинетической энергии движения частиц в точке  $x$

$$k(x) = K(T)n(x) = \frac{\partial k}{\partial T} T$$

Как мы видели ранее

$$\frac{\partial k}{\partial T} = c_v \rho$$

Поскольку  $\Delta K = \Delta Q$ , то

$$\frac{\Delta Q}{S\tau} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} c_v \rho \frac{\partial T}{\partial X}$$

Коэффициент теплопроводности

$$\kappa = \frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} c_v \rho$$

## Лекция 5

### Термодинамика

1. Т/д не выводит уравнений состояния макроскопических тел, а берет их из результатов эмпирических исследований.
2. Она оперирует с т/д параметрами.
3. Т/д устанавливает связь между различными т/д параметрами.

Ранее мы говорили о т/д параметрах, однако, давайте снова вернемся к ним.

#### Внутренние и внешние т/д параметры.

##### 1. Внутренние т/д параметры

$$z = \{q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n\}$$

Любая функция вида  $B_i(z)$  - есть случайный внутренний т/д параметр;

функция вида  $\langle B_i(z) \rangle$  - есть средний внутренний т/д параметр.

Например,

А) объем

$$V = Sx_0,$$

где  $x_0$  - координата поршня, под которым находится газ.

Б) вектор поляризации молекул

$$P_i = ql_i,$$

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N P_i$$

В) гамильтониан

$$H(z) = K(p) + \Pi(q)$$

Итак, случайные внутренние т/д параметры

$$V, \quad P, \quad H(z)$$

Средние

$$\langle V \rangle, \quad \langle \vec{P} \rangle, \quad \langle H(z) \rangle = U$$

где  $U$  - внутренняя энергия

## 2. Внешние т/д параметры

$$w(z, a_1, a_2, \dots, a_n)$$

Например

$$w(z, a) = C \exp \left[ -\frac{H(z, a')}{kT} \right]$$

где

$$a_1 = T, \quad a' = (a_2, \dots, a_n)$$

т.е.

$$a = (T, a_2, \dots, a_n)$$

А) Объем

Если все стенки сосуда, в котором находится газ, фиксированы

Б) Напряженность электрического поля  $E$ , в котором находится газ нецентросимметричных молекул

$$W_i = -P_i \dot{E}, \quad W = -P \dot{E}$$

### 3. Сопряженные т/д параметры

$$Aa, \quad Ada, \quad adA \Rightarrow [J]$$

Например, 

А)

$$W = -P \dot{E}$$

Б)

$$dA = pdV$$

### 4. Т/д равновесие

В состоянии т/д равновесия каждый внутренний параметр является функцией внешних т/д параметров и температуры.

$$A = f(a', T)$$

### Квазистатический (равновесный) процесс

Реально любой процесс, происходящий при движении поршня в сосуде, зависит от скорости движения поршня.

Квазистатический (равновесный) процесс происходит с бесконечно малой скоростью.

$$\tau_0 = \begin{cases} \tau_n = L^2/D \\ \tau_T = L^2/\kappa \\ \tau_p^{-1} = \tau_n^{-1} + \tau_T^{-1} \end{cases}$$

Примеры:

1) Песок на поршне

2) Жидкость и пар в сосуде под поршнем, поскольку  $\tau_{\text{испар}} \gg \tau_p$ , то мы имеем

заторможенное равновесие, когда  $N_p \approx \text{const}$

3) Мы говорили, что при  $N \rightarrow 1$  т/д не работает.

Она также не работает, когда  $L \rightarrow \infty$ , поскольку в этом случае  $\tau_\alpha \rightarrow \infty$ .

## Работа

1). Сила, действующая на поршень

$$F = pS$$

Работа при перемещении  $\Delta x$  равна

$$\Delta A = F \Delta x = pS \Delta x = p \Delta V$$

При любом виде поверхности, элементарная работа равна

$$dA = p dn dS = p dV$$

где  $dn$  перемещение вдоль нормали к поверхности в любой ее точке.

Интегральная работа

$$A = \int_{V_0}^{V_f} p(V) dV$$

## 2) Изотермический процесс

$$pV = \frac{m}{\mu}RT = p_0V_0$$

отсюда

$$A = \int_{V_0}^{V_f} p(V) dV = \int_{V_0}^{V_f} \frac{p_0V_0}{V} dV = p_0V_0 \ln \frac{V_f}{V_0}$$

Итак,

- А)  $A > 0$  при  $V_f > V_0$   
Б)  $A < 0$  при  $V_f < V_0$

## 3) Геометрическая интерпретация

На плоскости  $(V, p)$  работа есть площадь под кривой процесса  $p = p(V, T)$ .

- а) Для циклического процесса  $A > 0$  при движении по часовой стрелке;  
б)  $A < 0$  при движении против часовой стрелки.

## 4) Работа не является функцией состояния,

поскольку на плоскости  $(V, p)$  возможны переходы из точки  $(V_1, p_1)$  в точку  $(V_2, p_2)$  по разным траекториям, которые отличаются по величине  $T$ .

5) Следует отметить, что температура функция состояния, т.е.  $T = T(p, V)$ .

6) Работа функция состояния только в адиабатическом процессе. Например, когда две части газа разделенные теплопроводящей перегородкой, находятся в адиабатической оболочке. В этом случае работа по перемещению стенок адиабатической оболочки зависит лишь от начального и конечного состояний двух частей газа.

7) В общем случае работа определяется следующим образом

$$dA = \sum_{i=1}^n A_i da_i$$

Работа может совершаться при изменении напряженности внешнего электрического или магнитного поля, при взаимодействии с электромагнитным или звуковым полем и т.д.

## Теплота

1) Процессы обмена внутренней энергией соприкасающихся тел и не сопровождающиеся производством макроскопической работы называется **теплообменом**. Энергия, передаваемая в этом процессе называется **теплотой**

2) Этот пример показывает различие между микроскопическими и макроскопическими процессами. Стенка, разделяющая две части объема также состоит из молекул. Молекулы, находящиеся в

более разогретой части объема при столкновениях передают большую энергию молекулам стенки, а те в свою очередь передают большую энергию молекулам второй части объема при столкновениях с ними.

3) Теплота – внутренняя энергия движения частиц материального тела. Вакуум нельзя нагреть. На этом основано действие термоса.

*Внутренняя энергия.*

$$U = \langle H(z) \rangle$$

Для одноатомного идеального газа

$$U = \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} N_0 kT = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} RT$$

### **Первый закон термодинамики**

$$\Delta Q = \Delta A + \Delta U$$

1) С атомистической точки зрения макроскопическое тело есть замкнутая консервативная система.

2)  $\Delta Q > 0$  - тело нагрелось

$\Delta A > 0$  - газ совершил работу

3) Внешняя и внутренняя работа

$$\Delta A = -\Delta A_{ext}$$

тогда

$$\Delta A_{ext} + \Delta Q = \Delta U$$

4)  $U$  – функция состояния

$A$  и  $Q$  – не являются функциями состояния.

## **Замечания.**

*Замечание 1.* Для адиабатических процессов

$$\Delta Q = 0$$

Следовательно

$$\Delta A + \Delta U = 0$$

или

$$\Delta U = -\Delta A = \Delta A_{ext}$$

Получившееся соотношение эквивалентно 1-ому закону т/д и более того исторически это была первая формулировка этого закона:

*«Для адиабатически замкнутой системы изменение внутренней энергии равно работе внешних сил».*

*Замечание 2.* Для кругового процесса  $U_1 = U_2$ , следовательно

$$\Delta Q = \Delta A$$

Если  $\Delta Q = 0$ , то и  $\Delta A = 0$ .

Отсюда следует невозможность *вечного двигателя первого рода*: невозможен процесс единственным результатом которого будет производство работы без каких либо изменений в окружающих телах.

Если  $\Delta A \neq 0$  то либо  $\Delta U \neq 0$ , либо  $\Delta Q \neq 0$ .

## **Теплоемкость**

1). Определение

$$c = \frac{dQ}{dT}$$

Это не есть функция состояния, а характеристика бесконечно малого процесса, поскольку из точки  $(p, V)$  в точку  $(p, V + dV)$  или точку  $(p + dp, V)$  мы можем перейти разными путями, например, по изобаре или изохоре и т.д.

2) Изохорический процесс ( $V = const$ )

$$dQ = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R dT$$

Молярная теплоемкость ( $m = \mu$ )

$$c_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{V=const} = \frac{i}{2} R$$

3) Изобарический процесс

$$dQ = \frac{m}{\mu} c_V dT + p dV$$

Учитывая, что

$$pV = \frac{m}{\mu} RT$$

получаем

$$dQ = \frac{m}{\mu} (c_V + R) dT - V dp$$

Следовательно

$$c_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{p=const} = c_V + R$$

Это есть уравнение Майера (J.R.Mayer), полученное эмпирическим путем в 1842 г.

4) Изотермический процесс ( $T = const$ )

$$\Delta Q \neq 0, \quad \Delta T = 0$$
$$c_T = ?$$

Ответ

$$c_T = \pm\infty$$

### Адиабатический процесс

$$dQ = 0$$

тогда

$$dU + pdV = 0$$

или

$$\frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R dT + pdV = 0$$

Учитывая уравнение Клапейрона-Менделеева,  
получаем

$$\frac{i}{2} d(pV) + pdV = 0$$

Отсюда получаем

$$c_V V dp + c_V p dV + R p dV = 0$$

или

$$c_V V dp + c_p p dV = 0$$

т.е.

$$\frac{c_p}{c_V} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

Интегрируя

$$\gamma \ln V + \ln p = \text{const}$$

Окончательно

$$pV^\gamma = C$$

где

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V}$$

### **Работа при адиабатическом процессе**

$$A = \int_{V_0}^{V_f} p(V) dV = p_0 V_0^\gamma \int_{V_0}^{V_f} \frac{1}{V^\gamma} dV$$

Окончательно получаем

$$A = \frac{p_0 V_0}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_0}{V_f} \right)^{\gamma-1} \right]$$

как видно  $A > 0$  при  $V_f > V_0$

Лекция 3

[https://docs.google.com/document/d/1wxKPIDkw0Gwda\\_Ex5y\\_mS0E04z6R7e5s/edit?usp=sharing&oid=113951268624879476174&rtpof=true&sd=true](https://docs.google.com/document/d/1wxKPIDkw0Gwda_Ex5y_mS0E04z6R7e5s/edit?usp=sharing&oid=113951268624879476174&rtpof=true&sd=true)

<https://disk.yandex.ru/i/DDXfXAGNooNnnw>

Лекция 4

<https://docs.google.com/document/d/1wRZjqa6BV2hkYmNY8bgOAvnUE2uJPYW0/edit?usp=sharing&oid=113951268624879476174&rtpof=true&sd=true>

<https://disk.yandex.ru/d/O2oX2f86duLp3w>

## Лекция 6

### Первый закон термодинамики для других сопряженных т/д параметров

На прошлой лекции мы ввели внешние т/д параметры

$$w(z, a_1, a_2, \dots, a_n) = w(z, T, a_2, \dots, a_n)$$
$$H(z, a_2, \dots, a_n) = H(z, a')$$

Внутренняя энергия

$$U(a) = \langle H(z, a') \rangle = \int H(z, a') w(z, a) dz$$

отсюда

$$dU = \int \delta H w(z, a) dz + \int H(z, a') \delta w(z, a) dz$$

где

$$\delta H = \sum_{i=2}^n \frac{\partial H}{\partial a_i} da_i$$

Введем случайные внутренние т/д параметры

$$B_i = -\frac{\partial H}{\partial a_i}$$

тогда

$$A_i = \int \frac{\partial H}{\partial a_i} w(z, a) dz = \langle B_i(z) \rangle$$

Итак



$$dU = -\sum_{i=2}^n A_i da_i + dJ$$

где  $dJ = \int H \delta w dz$

**Что такое  $dJ$  ?**

Пусть  $da_i = 0$ , тогда  $dU = dJ$ , но так как в этом случае

$$dA = \sum_{i=2}^n A_i da_i = 0$$

то

$$dU = dQ = dJ$$

т.е.

$$dU = -\sum_{i=2}^n A_i da_i + dQ$$

Или

$$dQ = dU + \sum_{i=2}^n A_i da_i$$

### **Внутренние и внешние т/д параметры.**

Мы говорили ранее, что деление на внешние и внутренние т/д параметры условно. Например, объем в одних задачах является **внутренним** параметром, а в других - **внешним**

$$dQ = dU + \sum_{i=2}^n A_i da_i = dU + d\left(\sum_{i=2}^n A_i a_i\right) - \sum_{i=2}^n a_i dA_i$$

Введем

$$U_0 = U + \sum_{i=2}^n A_i a_i$$

тогда

$$dQ = dU_0 - \sum_{i=2}^n a_i dA_i$$

В первом случае

$$U(T, a') = \langle H(z, a') \rangle$$

$$U_0 = U_0(T, a'(A)) = U_0(T, A)$$

Пример:

$$W = -P\dot{E}$$
$$H(z, \vec{E}) = H_0(z) - \vec{P}\vec{E}$$

тогда

$$A_i = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial E_i} \right\rangle = \langle P_i \rangle$$

и

$$U(\vec{E}) = \langle H(z, \vec{E}) \rangle$$
$$dQ = dU + \langle \vec{P} \rangle d\vec{E}$$

Однако, если

$$U_0 = \langle H_0(z) \rangle$$

то

$$dQ = dU_0 - d(\vec{P}\vec{E}) + \vec{P}d\vec{E} = dU_0 - \vec{E}d\vec{P}$$

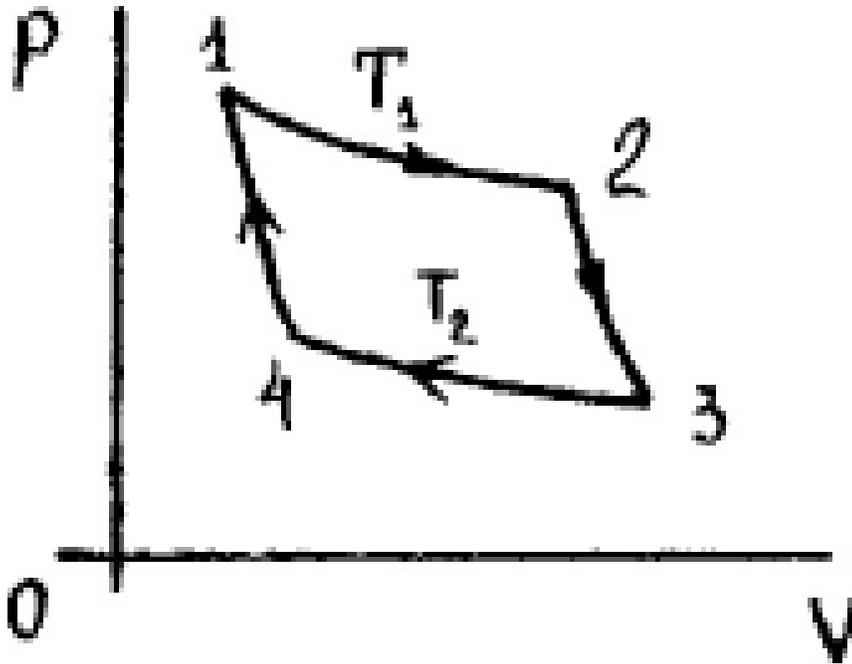
Следовательно

$$dA = -\vec{E}d\vec{P}$$

Эти два выражения для работы показывают снова, что одна и та же физическая величина может быть как внутренним, так и внешним т/д параметром. Например, энергия макроскопического ансамбля поляризованных молекул может измениться за счет того, что мы меняем величину напряженности внешнего электрического поля, поскольку изменяется энергия взаимодействия молекул среды с внешним полем. С другой стороны, если среда состоит из поляризованных молекул (газ или тв. тело), то в результате взаимодействия отдельных молекул в среде может возникнуть макроскопическая поляризация или домены, имеющие ненулевой электрический момент. Размеры этих доменов невелики (единицы – десятки микрон), однако, взаимодействие между отдельными доменами может привести к возникновению макроскопического момента. Ясно, что его величина зависит от соотношения энергии взаимодействия диполей и тепловой энергии движения молекул. Поэтому изменение температуры среды влияет на величину макроскопической поляризации.

## Цикл Карно

Цикл Карно на плоскости  $(V, p)$  образован двумя изотермами  $p_1(V) = T_1/V$  и  $p_2(V) = T_2/V$ , и двумя адиабатами



**Рис. 11**

1-2

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

2-3

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$$

3-4

$$p_3 V_3 = p_4 V_4$$

4-1

$$p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma$$

Отсюда

$$V_2 V_4 = V_3 V_1$$

или

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4}$$

Отсюда получаем

$$A_{12} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$A_{23} = \frac{p_2 V_2}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} \right]$$

$$A_{43} = p_3 V_3 \ln \frac{V_3}{V_4} = -A_{34}$$

$$A_{14} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} \right] = -A_{41}$$

Поскольку  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ , то  $A_{23} + A_{41} = 0$

$$A = \sum_i A_i = A_{12} - A_{43}$$

Следовательно,

$$Q(>0) = A_{12}$$

Окончательно, получаем

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$



### Замечания.

1. Первый закон т/д имеет простую механистическую трактовку: пусть в сосуде под поршнем находится газ, если внешние силы двигают поршень со скоростью  $v_p$ , то скорость налетающей на поршень частицы в системе координат, связанной с поршнем равна

$$v'_0 = v_0 + v_p$$

Аналогично для частицы, отлетающей от поршня, получаем

$$v'_1 = v_1 - v_p$$

Относительно поршня происходит абсолютно упругое соударение

$$v'_0 = v'_1$$

тогда

$$v_0 + v_p = v_1 - v_p$$

т.е.

$$v_1 = v_0 + 2v_p$$

Для идеального газа

$$\Delta K = \frac{mv_1^2}{2} - \frac{mv_0^2}{2}$$

После несложных вычислений получаем

$$\Delta K = 2m(v_0 + v_p)v_p = \Delta p \cdot v_p = F \Delta t \frac{\Delta x_p}{\Delta t} = p \Delta V$$

Это есть работа поршня в адиабатическом процессе, поэтому

$$\Delta U = \langle \Delta K \rangle = p\Delta V = \Delta A_{ext} = -\Delta A$$

т.е.

$$\Delta U + \Delta A = 0$$

2. Первый закон т/д не указывает направление процесса. Например, два тела с температурами  $T_1$  и  $T_2$  будучи приведены в соприкосновение обмениваются энергией; при этом

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$$

Однако, какое тело отдаст энергию, а какое примет – первым законом т/д не определено.

3. Более того первый закон не говорит – будет ли вообще происходить процесс.

## ХОЛОДИЛЬНАЯ МАШИНА

Если цикл Карно провести не по часовой, а против часовой стрелки, то работа становится отрицательной  $A < 0$ . Как мы говорили ранее, это означает, что над газом совершается работа. За счет этой работы мы можем отобрать теплоту у более холодного тела и передать ее более нагретому. В этом случае мы получаем цикл работы холодильника.

## Второй закон термодинамики

Формулировка С.Карно (1824) «К.п.д. любой тепловой машины не может быть больше к.п.д. *обратимого* цикла Карно, имеющего ту же  $t_{\max}$  и  $t_{\min}$  температуру, что и данная тепловая машина.»

Замечание. Это топологическая задача оптимального управления – есть две изотермы, спрашивается каким должен быть цикл для получения максимального к.п.д.  $\eta = A/Q_+$  .

Формулировка Томсона (лорд Кельвин) в 1851 г. «Невозможно осуществить вечный двигатель второго рода, т.е. создать *циклическую* тепловую машину, которая забирала бы теплоту от горячего тела и превращала его в работу».

Замечание. Принципиальным моментом является цикличность.

## ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ФОРМУЛИРОВОК КАРНО И ТОМСОНА

Согласно первому закону т/д

$$dQ = dU + dA$$

за цикл

$$A = Q_1 - Q_2$$

т.к.  $\oint dU = 0$ , то



$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Пусть существует цикл с  $\eta_a > \eta_K$ . Соединим эти два цикла в один: первый забирает теплоту  $Q_1^{(a)}$  от нагревателя и отдает теплоту  $Q_2$  термостату. Второй, работающий по циклу Карно, забирает из термостата теплоту  $Q_2$  и производит работу  $A_K$ .

К.п.д. первого цикла

$$\eta_a = \frac{Q_1^{(a)} - Q_2}{Q_1^{(a)}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1^{(a)}}$$

Для цикла Карно имеем

$$\eta_K = \frac{Q_1^{(K)} - Q_2}{Q_1^{(K)}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1^{(K)}}$$

Если  $\eta_a > \eta_K$ , то  $Q_1^{(K)} < Q_1^{(a)}$ . Следовательно, если такой совместный процесс был бы возможен, то тогда бы работа  $A_a - A_K = Q_1^{(a)} - Q_1^{(K)}$  производилась бы за счет того, что лишь забиралась бы теплота от более горячего тела.

Следовательно, если процесс противоречит одной формулировке, то он противоречит и другой.

## Лекция 7

### Энтропия

В термодинамике понятие энтропии возникло как понятие приведенной теплоты и появилось после теоретического исследования цикла Карно.

Действительно, для цикла Карно имеем  $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$ .

Поэтому, если любой циклический процесс на плоскости  $(V, p)$  разбить на множество циклов Карно, то, как несложно убедиться, расчет характеристик цикла сведется к расчету циклов Карно, находящихся на границе цикла, поскольку на соприкасающихся границах микроциклов суммарная работа и теплота обращаются в ноль.

В т/д энтропия определяется выражением

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Следовательно,

а)  $dS > 0$  если тепло приходит в систему  $dQ > 0$ ;

б)  $dS < 0$  если  $dQ < 0$ , т.е. тело отдает тепло.

Таким образом

$$S = \int \frac{dQ}{T} + S_0$$

Используя вышеприведенное определение, 1-ый закон т/д принимает вид

$$TdS = dU + dA$$

### Энтропия идеального газа

Рассчитаем энтропию идеального газа

$$TdS = \frac{m}{\mu} c_V dT + p dV$$

тогда

$$dS = \frac{m}{\mu} c_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = \frac{m}{\mu} \left( c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right)$$

Интегрируя получаем

$$S = \frac{m}{\mu} (c_V \ln T + R \ln V) + S_0$$

**Итак** мы видим, что энтропия является функцией состояния: задание  $(T, V)$  однозначно определяет  $S$  (с точностью до константы  $S_0$ ).

**Замечание.** Как мы увидим позже, константа является принципиальной. Наряду с чисто размерными слагаемыми, вида

$$S_0 = -\frac{m}{\mu} (c_V \ln T_0 + R \ln V_0) + S'_0$$

возникающими из соображений размерности, она содержит дополнительную константу, которая является принципиальной.

### **Энтропия как функция состояния в общем случае**

На прошлой лекции мы показали, что

$$dJ = \int H(z, a') \delta w(z, a) dz = dQ$$

Отсюда

$$dS = \frac{1}{T} \int H(z, a') \delta w(z, a) dz$$

ПОСКОЛЬКУ

$$\int w(z, a) dz = 1$$

ТО

$$\int \delta w(z, a) dz = 0$$

Следовательно,

$$dS = \frac{1}{T} \int (H(z, a') + C) \delta w(z, a) dz$$

где  $C = C(a)$  может зависеть от  $a$ , но не от  $z$

Пусть

$$w(z, a) = C_0 \exp \left[ -\frac{H(z, a')}{kT} \right]$$

тогда

$$H(z, a') = -kT \ln \frac{w}{C_0} = -kT \ln w + kT \ln C_0$$

Подставляя это соотношение в предыдущее, получаем

$$dS = \frac{1}{T} \int (-kT \ln w + kT \ln C_0 + C) \delta w dz$$

или

$$dS = -k \int \left( \ln w - \ln C_0 - \frac{C}{kT} \right) \delta w dz$$

Отметим, что

$$\delta (\ln w \cdot w) = (1 + \ln w) \delta w$$

Полагая,

$$C = -kT - kT \ln C_0$$

получаем

$$dS = -k \delta \int \ln w(z, a) w(z, a) dz$$

Следовательно

$$S = -k \int \ln w \cdot w dz + S_0 = -k \langle \ln w \rangle + S_0$$

Таким образом,

1. Энтропия есть функция состояния
2. Энтропия есть внутренний средний т/д параметр.
3. Сопряженный ему внешний т/д параметр – температура.

## Информационный смысл энтропии

Энтропия мера неопределенности в системе или мера статистического разброса.

Мера неопределенности статистически независимых событий должна быть аддитивна

$$S = \sum_{i=1}^N S_i$$

Следовательно, можно положить

$$S = K \ln M$$

где  $M$  – число исходов, поскольку для статистически независимых событий

$$M = M_1 \cdot M_2$$

Поэтому

$$S = K \ln(M_1 M_2) = K \ln M_1 + K \ln M_2 = S_1 + S_2$$

Если события равновероятно, то

$$p_i = \frac{1}{M}$$

следовательно

$$S = K \ln \frac{1}{p} = -K \ln p = -KM \frac{1}{M} \ln p = -K \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i$$

Итак, в общем случае

$$S = -k \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

## **Энтропия идеального газа, как мера неопределенности состояния молекул**

Микросостояние задается вектором

$$z = \{q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n\}$$

Пусть размер сосуда вдоль оси  $x$  равен  $L_1$  и т.д.

Разобьем сосуд на ячейки объемом  $x_0^3$ , где  $x_0 \ll L_i$ ,

тогда, например, вероятность частице оказаться в

пределах ячейки  $(x, x + x_0)$  вдоль оси  $x$  будет равна

$$p = \frac{x_0}{L_1}. \text{ Следовательно,}$$

$$S_x = -k \sum_{i=1}^{L_1/x_0} p_i \ln p_i = -k \ln \frac{x_0}{L_1} = k \ln L_1 - k \ln x_0$$

Для случая  $N$  частиц в объеме  $V$ , получаем

$$S_1 = S_r = Nk \ln V - Nk \ln V_0$$

Распределение по скоростям имеет гауссовский вид. Однако, для простоты, мы можем заменить его прямоугольным. Такая замена, конечно, не является точной. Однако вносимые ошибки не изменяют качественного вида получаемых зависимостей. Итак, вместо гауссовской зависимости плотности

распределения вероятности от проекции импульса  $p_x$  мы будем полагать, что эта зависимость имеет

прямоугольный вид  $w(p_x) = 1/\sqrt{\langle p_x^2 \rangle}$  при

$$-\frac{\sqrt{\langle p_x^2 \rangle}}{2} \leq p_x \leq \frac{\sqrt{\langle p_x^2 \rangle}}{2} .$$

Аналогично тому, как мы это делали для расчета пространственной неопределенности положения частиц,

разобьем импульсное пространство на ячейки размером

$p_0^3$ , где  $p_0 \ll \sqrt{\langle p_x^2 \rangle}$ , тогда

$$S_{p_x} = -k \sum_{i=1}^{\sqrt{\langle p_x^2 \rangle}/p_0} \frac{p_0}{\sqrt{\langle p_x^2 \rangle}} \ln \frac{p_0}{\sqrt{\langle p_x^2 \rangle}}$$

где, учитывая, что  $\frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m} = \frac{kT}{2}$  имеем

$$\langle p_x^2 \rangle = mkT$$

Отсюда получаем

$$S_{p_x} = k \ln \sqrt{mkT} - k \ln p_0$$

Таким образом

$$S_2 = S_{\vec{p}} = \frac{3}{2} Nk \ln T - \frac{3}{2} Nk \ln \frac{p_0}{mk}$$

Окончательно, получаем

$$S = S_{\vec{r}} + S_{\vec{p}} = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln T - Nk \ln V_0 - \frac{3Nk}{2} \ln \frac{p_0}{mk}$$

ИЛИ

$$S = \frac{m}{\mu} (c_V \ln T + R \ln V) + S_0$$

где  $c_V = \frac{3}{2}R$

### Константа $S_0$

Выражение для энтропии идеального газа, которое мы получили выше, содержит слагаемые вида  $\ln V$  и  $\ln T$ . Однако ясно, что никакие закономерности не могут содержать функций от размерных величин, т.е. реально это должны быть функции вида  $\ln(V/V_0)$  и  $\ln(T/T_0)$ , где  $V_0$  и  $T_0$  - некие константы, обезразмеривающие аргументы математических функций.

Константа  $S_0$  имеет вид

$$S_0 = -Nk \ln(V_0 p_0^3) + \frac{3Nk}{2} \ln(mk)$$

В квантовой механике

$$V_0 p_0^3 = (\Delta x \Delta p_x)(\Delta y \Delta p_y)(\Delta z \Delta p_z) = h^3$$

где  $h$  – постоянная Планка.

Итак

$$S_0 = \frac{3Nk}{2} \ln(mk) - k \ln h^{3N}$$

В рамках квантовой статистики

$$\Delta z = h^{3N}$$

Есть элементарный объем фазового пространства.

### «Третий» закон термодинамики

Энтропия при абсолютном нуле температуры равна нулю

$$S(T = 0) = 0$$

Учитывая, что

$$S = -k \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i$$

Это возможно, когда

$$p_1 = 1, \quad p_i = 0 \text{ при } i \neq 1$$

В этом случае система заведомо находится лишь в одной ячейке фазового пространства.

На Google Disk:

Лекция 5:

[https://docs.google.com/document/d/1YnYk5VkSs2VtE4Z2ef\\_VXQdoSGbqphgq/edit?usp=sharing&ouid=113951268624879476174&rtpof=true&sd=true](https://docs.google.com/document/d/1YnYk5VkSs2VtE4Z2ef_VXQdoSGbqphgq/edit?usp=sharing&ouid=113951268624879476174&rtpof=true&sd=true)

Лекция 6:

<https://docs.google.com/document/d/1gIKt961ntOsKtv-IZQGBZiZQsrg7BUFi/edit?usp=sharing&ouid=113951268624879476174&rtpof=true&sd=true>

На Яндекс Диске:

Лекция 5:

[https://disk.yandex.ru/i/vX53vg1RCwMn\\_g](https://disk.yandex.ru/i/vX53vg1RCwMn_g)

Лекция 6:

<https://disk.yandex.ru/i/gAdWPKba3qbCtA>

anatoli.andreev@gmail.com

## Лекция 8

### Энтропийная формулировка второго закона термодинамики

#### Цикл Карно на диаграмме $(S, T)$

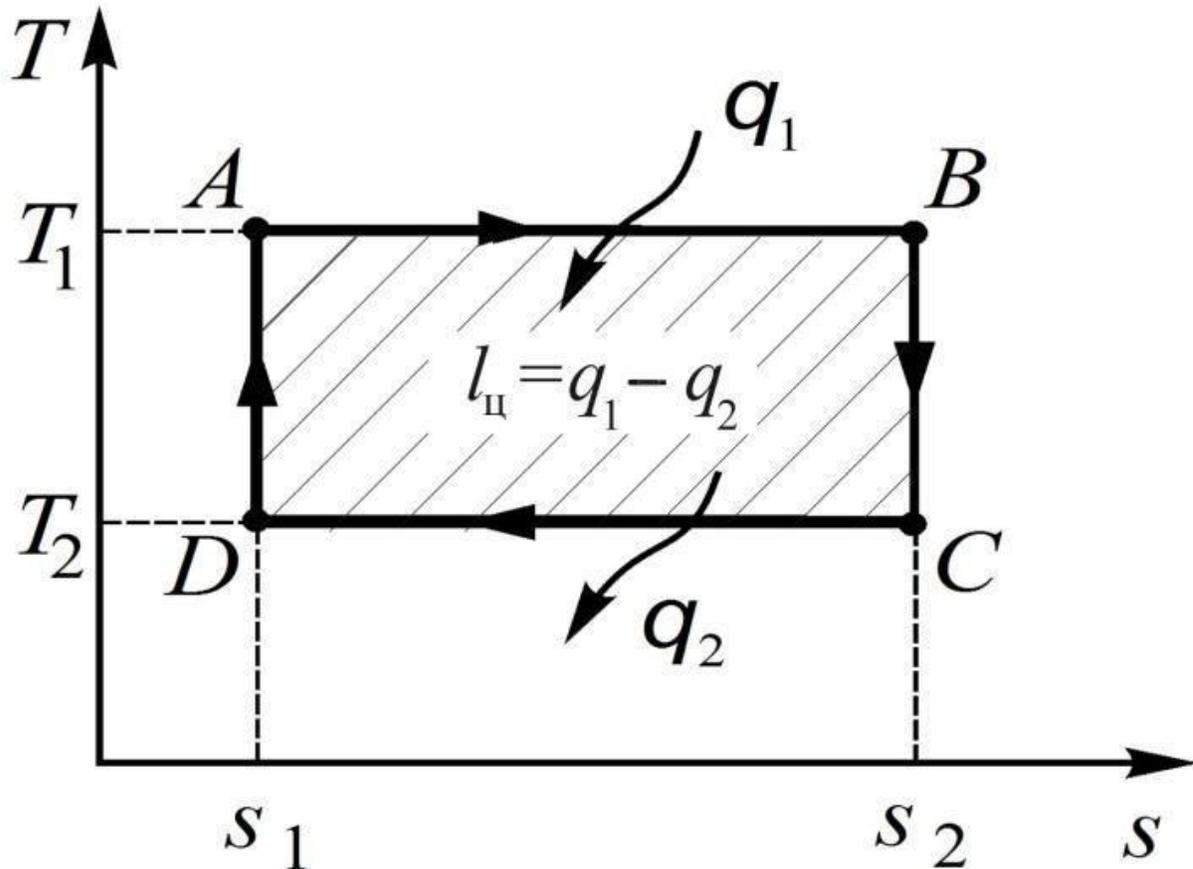
Итак, мы показали, что  $S$  и  $T$  это два сопряженных т/д параметра, следовательно, различные т/д процессы мы можем изображать не только на плоскости  $(V, p)$ , но и плоскости  $(S, T)$ .

Поскольку

$$\Delta Q = \int_1^2 T dS$$

то на плоскости  $(S, T)$  площадь под кривой  $T = T(S)$  в пределах от  $S_1$  до  $S_2$  графически изображает количество теплоты, полученной или отданной в указанном процессе. Аналогично, графическому изображению работы на плоскости  $(V, p)$ .

Если мы теперь вновь обратимся к циклу Карно, то несложно видеть, что этот цикл на плоскости  $(S, T)$  имеет следующий вид



На изотермическом участке  $AB$  рабочее тело получает теплоту  $Q_1$ , а на изотермическом участке  $CD$  отдает теплоту  $Q_2$ .

Для замкнутого цикла

$$\Delta U = 0$$

следовательно

$$\Delta A = \Delta Q$$

Отсюда получаем

$$\eta = \frac{\Delta A}{Q_{12}} = \frac{Q_{12} - |Q_{34}|}{Q_{12}} = \frac{T_1 \Delta S - T_2 \Delta S}{T_1 \Delta S} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Отметим следующее:

1. Второй закон т/д не является всеобщим, как первый, и применим лишь к т/д системам.
2. К.п.д. цикла Карно зависит лишь от  $T_1$  и  $T_2$  и не зависит от вида рабочего тела, поскольку  $\Delta S$  в предыдущей формуле сокращается.
3. В принципе, второй закон т/д можно сформулировать как существование функции состояния в виде

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

4. Второй закон т/д говорит, что невозможно создать вечный двигатель второго рода. Пусть у нас есть термостат с температурой  $T$ . Тогда политропический процесс, для которого теплоемкость не зависит от температуры позволил бы организовать замкнутый цикл, если бы политропа могла два раза пересекать одну и ту же изотерму. Действительно,

$$\frac{dQ}{dT} = c = \text{const}, \quad \Delta Q = c\Delta T$$

тогда

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{cdT}{T}, \quad T = T_0 \exp\left[\frac{S - S_0}{c}\right]$$

поэтому политропа не может два раза пересечь изотерму. 

## **Энтропийная формулировка второго закона термодинамики**

Для адиабатически изолированной системы:

*«В адиабатически изолированной системе возможны лишь процессы, при которых энтропия не убывает»:*

$$\Delta S \geq 0$$

Для произвольных систем:

*«При малом изменении состояния системы изменение энтропии больше или равно изменению приведенной теплоты»*

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

Следовательно

$$\Delta S \geq \int_I^II \frac{dQ}{T}$$

Эта формулировка содержит два утверждения:

1. Определение  $dS$  для равновесных процессов

$$dS = dQ/T$$

2. Направление неравновесных процессов  $dS > dQ/T$  .

**Следствие:**

Из энтропийной формулировки следует томсоновская формулировка второго закона т/д. Действительно, если вечный двигатель 2-го рода существует, то для него, поскольку в этом процессе теплота только поглощается:

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} < 0$$

но это запрещено энтропийной формулировкой второго закона т/д.

### **Энтропийная формулировка позволяет:**

1. Определяет направление т/д процессов

$$\Delta S > 0$$

2. В изолированной системе, когда

$$\Delta Q = 0, \quad \Delta A = 0$$

неравновесное состояние переходит в равновесное, для которого  $S = S_{\max}$  при заданных  $(U, V, a, N)$ .

3. Говоря о неравновесных процессах мы полагаем, что можно говорить о локальных т/д параметрах

$$U = U(\vec{r}), \quad n = n(\vec{r}), \quad S = S(\vec{r}), \quad T = T(\vec{r})$$

4. Итак, в состоянии т/д равновесия энтропия достигает максимума. Какие из этого можно сделать выводы ?

Пусть система состоит из двух частей  $U = U_1 + U_2$  и  $S(U) = S_1(U_1) + S_2(U_2)$ . Система в целом замкнута, поэтому  $U_1 + U_2 = \text{const}$ .

Из первого закона т/д имеем

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

Поскольку  $S$  есть функция состояния, то

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

Следовательно

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \frac{\partial U_2}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$$

т.к.  $S$  имеет максимум, то

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0 = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$$

Таким образом, в состоянии т/д равновесия

$$T_1 = T_2$$

Аналогично

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}$$

но поскольку  $T_1 = T_2$ , то и

$$p_1 = p_2$$

в состоянии т/д равновесия.

## **Обратимые и необратимые процессы**

Обратимыми являются процессы, которые можно провести в обе стороны. Например, расширение газа под поршнем обратимый процесс. Однако смешивание двух газов это процесс необратимый, поскольку для того чтобы привести систему в исходное состояние мы

должны уметь разделять смеси газов на компоненты, что является непростой задачей.

Диффузия, теплопередача – это необратимые процессы.

Квазистатические процессы обратимы, поскольку это есть последовательность равновесных состояний системы. Однако и здесь возникают определенные вопросы. Действительно, если мы уменьшаем давление в сосуде за счет того, что убираем песчинки с поршня, то убрав одну песчинку давление газа примет новое значение не мгновенно. Точно также, если мы повышаем давление в сосуде, положив на него дополнительную песчинку, то давление также не изменяется мгновенно.

### **Изменение энтропии при необратимых процессах**

Энтропия – функция состояния, поэтому всегда можно найти обратимый процесс, который приведет систему в тоже состояние, что и при необратимом процессе.

Рассмотрим ряд примеров.

1) *Теплопередача*. Пусть два тела, состоящие из одного и того же материала и имеющие одинаковую массу, но различную температуру приведены в контакт. В состоянии равновесия температура будет равна

$$\theta = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Энтропия в исходном состоянии

$$S_1 = c \ln T_1 + c \ln T_2$$



В конечном состоянии

$$S_2 = c \ln \theta + c \ln \theta$$

Изменение энтропии при переходе в равновесное состояние

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c \ln \frac{\theta^2}{T_1 T_2}$$

После несложных преобразований получаем

$$\Delta S = c \ln \left( 1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} \right) > 0$$

Таким образом, мы видим, что при переходе из начального неравновесного состояния в конечное – равновесное, энтропия возрастает.

2) *Расширение в пустоту.* Перегородка в теплоизолированном сосуде делит объем на две части одинакового объема  $V$ . В одной части находится газ из  $N$  молекул, вторая – пустая. Убираем перегородку, в результате газ занимает весь объем.

Равновесным аналогом указанного процесса является процесс, в котором мы бесконечно медленно переводим поршень в состояние, когда газ занимает весь объем. Изменение энтропии в этом случае

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dA}{T} = \frac{pdV}{T} = R \frac{dV}{V}$$

Отсюда получаем

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 > 0$$

Таким образом, что также как и в предыдущем случае при переходе в равновесное состояние энтропия возрастает.

## Микронарушения второго закона термодинамики

Пусть у нас есть изолированная система

$$w(z) = C\delta(H(z) - E)$$

Пусть у нас есть информация о внутренних т/д параметрах  $B(z)$ .

Перейдем от координат фазового пространства

$$z = \{q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n\}$$

к координатам

$$\{B_1(z), \dots, B_m(z), \zeta_1(z), \dots, \zeta_{2n-m}(z)\}$$

Поскольку число координат макроскопически велико, то якобиан перехода всегда можно сделать равным единице, т.е.

$$dz = dBd\zeta$$

Введем

$$w(z) = w(\vec{B})w(\zeta|\vec{B})$$

тогда

$$\begin{aligned}
 S &= -k \int w(z) \ln w(z) dz + S_0 = \\
 &= -k \int w(\vec{B}) w(\zeta | \vec{B}) \left[ \ln w(\vec{B}) + \ln w(\zeta | \vec{B}) \right] d\vec{B} d\zeta + S_0
 \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}
 S &= -k \int w(B) \ln w(B) dB - \\
 &-k \int w(\vec{B}) w(\zeta | \vec{B}) \ln w(\zeta | \vec{B}) d\vec{B} d\zeta + S_0
 \end{aligned}$$

Введем *условную* энтропию

$$S(\vec{B}) = -k \int w(\zeta | \vec{B}) \ln w(\zeta | \vec{B}) d\zeta$$

тогда

$$S = \int \left( S(\vec{B}) - k \ln w(\vec{B}) \right) w(\vec{B}) d\vec{B} + S_0$$

Несложно видеть, что этому интегральному уравнению удовлетворяет функция плотности распределения вероятности следующего вида

$$w(\vec{B}) = C \exp \left[ \frac{S(\vec{B})}{k} \right]$$

где

$$C = \exp\left[-\frac{S - S_0}{k}\right]$$

## Лекция 9

### Микронарушения второго закона термодинамики

#### *Условная энтропия*

Пусть у нас есть изолированная система

$$w(z) = C\delta(H(z) - E)$$

Пусть у нас есть информация о внутренних т/д параметрах  $B(z)$ .

Перейдем от координат фазового пространства

$$z = \{q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n\}$$

к координатам

$$\{B_1(z), \dots, B_m(z), \zeta_1(z), \dots, \zeta_{2n-m}(z)\}$$

Поскольку число координат макроскопически велико, то якобиан перехода всегда можно сделать равным единице, т.е.

$$dz = dBd\zeta$$

Введем

$$w(z) = w(\vec{B})w(\zeta|\vec{B})$$

тогда

$$\begin{aligned} S &= -k \int w(z) \ln w(z) dz + S_0 = \\ &= -k \int w(\vec{B})w(\zeta|\vec{B}) \left[ \ln w(\vec{B}) + \ln w(\zeta|\vec{B}) \right] d\vec{B}d\zeta + S_0 \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} S &= -k \int w(\vec{B}) \ln w(\vec{B}) d\vec{B} - \\ &- k \int w(\vec{B})w(\zeta|\vec{B}) \ln w(\zeta|\vec{B}) d\vec{B}d\zeta + S_0 \end{aligned}$$

Введем *условную* энтропию

$$S(\vec{B}) = -k \int w(\zeta|\vec{B}) \ln w(\zeta|\vec{B}) d\zeta$$

тогда

$$S = \int \left( S(\vec{B}) - k \ln w(\vec{B}) \right) w(\vec{B}) d\vec{B} + S_0$$

Несложно видеть, что этому интегральному уравнению удовлетворяет функция плотности распределения вероятности следующего вида

$$w(\vec{B}) = C \exp \left[ \frac{S(\vec{B})}{k} \right]$$

где

$$C = \exp \left[ -\frac{S - S_0}{k} \right]$$

Наивероятнейшее значение определяется условием

$$S(B_{\max}) = S_{\max}$$

Пусть в момент времени  $t = t_0$

$$w(B) = C' \delta(B - B_{\max})$$

Это не есть равновесная функция распределения, поскольку равновесная функция распределения имеет вид  $w(B) = C \exp(S(B)/k)$ .

Мы рассматриваем замкнутую систему, но видно, что при  $t > t_0$  возможны значения  $B \neq B_{\max}$  и, следовательно,  $S < S_{\max}$ .

Однако

$$\frac{w(B)}{w(B_{\max})} = \exp \left[ -\frac{S(B_{\max}) - S(B)}{k} \right]$$

следовательно, при  $S(B_{\max}) - S(B) \gg k$

получаем

$$w(B) \ll w(B_{\max})$$

Таким образом, отклонение  $S$  от  $S_{\max}$  более чем на  $k$  практически невозможно.

### Примеры микронарушений

1. Рассмотрим сосуд объемом  $V$ , содержащий  $N$  молекул. Разобьем мысленно этот объем на две части. Выберем в качестве внутреннего т/д параметра  $B = N_1$  число частиц в левой части сосуда.

Энтропия, связанная с частицами  $N_1$  равна

$$S(N_1) = k \ln M(N_1)$$

где

$$M(N_1) = \frac{N!}{(N - N_1)! N_1!}$$

тогда

$$w(N_1) = C \exp(\ln M) = C \frac{N!}{(N - N_1)! N_1!}$$

Нормировочная константа легко рассчитывается и равна

$$C = \frac{1}{2^N}$$

Таким образом, нормированная функция распределения вероятности имеет вид

$$w(N_1) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(N - N_1)! N_1!}$$

Несложно видеть, что если в сосуде одна частица, то она с равной вероятностью будет находиться либо в левой, либо в правой половинке сосуда. Если частиц две, то вероятность им обоим находиться в одной половине равна  $\frac{1}{4}$ . Для  $N$  частиц вероятность равна

$$w(0) = \frac{1}{2^N}$$

Уже при  $N \geq 10$  эта вероятность становится пренебрежимо мала.

Можно ввести полуширину распределения, например, полагая

$$w\left(\frac{N}{2} - \Delta N\right) = \frac{1}{2} w\left(\frac{N}{2}\right)$$

используя формулу Стирлинга получаем

$$\Delta N = \frac{\sqrt{N}}{2}$$

Как видно,

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Для макроскопического числа частиц в сосуде их плотность является однородной.

2. Пусть сосуд разделен поршнем на две части, в каждой из которых находится  $N/2$  частиц. Возьмем в качестве внутреннего т/д параметра отклонение поршня от середины  $x$ .

В соответствии с общим определением

$$w(x) = C \exp\left(\frac{S(x)}{k}\right)$$

Энтропия системы состоит из двух частей

$$S(x) = S_1(x) + S_2(x)$$

Будем считать, что газ идеальный, тогда

$$\begin{aligned} S(x) &= \frac{Nk}{2} \ln V_1 + \frac{Nk}{2} \ln V_2 = \\ &= \frac{Nk}{2} \ln \left[ A \left( \frac{l}{2} + x \right) \right] + \frac{Nk}{2} \ln \left[ A \left( \frac{l}{2} - x \right) \right] = \\ &= k \ln \left[ \left( A^2 \left( \frac{l^2}{4} - x^2 \right) \right) \right]^{N/2} \end{aligned}$$

Итак

$$w(x) = C \exp \left[ \frac{S(x)}{k} \right] = C \left[ \left( A^2 \left( \frac{l^2}{4} - x^2 \right) \right) \right]^{N/2}$$

Полуширина указанного распределения  $x_0$  определяется из условия

$$w(x_0) = \frac{1}{2} w(0)$$

Отсюда получаем



$$x_0 = \frac{l}{2} \sqrt{1 - \frac{1}{2^{2/N}}} \approx \frac{l}{2} \sqrt{\frac{2}{N} \ln 2} \approx \frac{l}{\sqrt{N}}$$

При  $N \approx N_A$  получаем

$$\frac{x_0}{l} \approx 10^{-12}$$

## Термодинамические потенциалы

На этой лекции мы познакомимся с одним из наиболее эффективных аппаратов статистической физики – теорией т/д потенциалов.

### *1. Внутренняя энергия.*

Согласно первому и второму законам т/д имеем

$$dU = TdS - pdV$$

Ранее мы показали, что внутренняя энергия есть функция состояния, поскольку средняя кинетическая энергия движения частиц определяется температурой, а средняя потенциальная энергия взаимодействия частиц с друг другом и стенками сосуда определяется его объемом.

Исходя из вышеприведенного соотношения мы видим, что  $U = U(S, V)$ . Следовательно

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \Big|_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) \Big|_S dV$$

тогда

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \Big|_V = T, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) \Big|_S = -p$$

Таким образом, зная зависимость внутренней энергии от энтропии, мы можем определить температуру, а ее зависимость от объема позволяет нам определить давление в каждый момент процесса.

Из вышеприведенных выражений получаем

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

Следовательно

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

Эти соотношения называются соотношениями Максвелла.

Итак, зная  $U(S, V)$ , мы можем определить  $T$  и  $p$  в любой момент времени процесса. Вышеприведенное соотношение Максвелла позволяет определить связь между функциональными зависимостями температуры от объема и давления от энтропии.

## 2. Энтальпия.

Энтальпия определяется следующим соотношением

$$H = U + pV$$

Отсюда

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

Мы видим, что  $H = H(S, p)$ , следовательно

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right) \Big|_p = T, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right) \Big|_S = V$$

Дифференцируя дважды, получаем второе соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)\bigg|_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)\bigg|_p$$

Каков физический смысл  $H$  ?

В изобарическом процессе

$$dH = TdS = dQ$$

следовательно

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)\bigg|_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)\bigg|_p = c_p$$

Отметим аналогию, состоящую в том, что при изохорическом процессе мы имеем

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)\bigg|_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)\bigg|_V$$

Следовательно, в то время как изменение внутренней энергии определяет полученную или отданную теплоту при изохорическом процессе, то энтальпия определяет эту величину при изобарическом процессе.

### 3. Свободная энергия.

Свободная энергия определяется выражением

$$F = U - TS$$

тогда

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

Следовательно,  $F = F(T, V)$  и

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$$

Дифференцируя дважды, получаем очередное соотношение Максвелла

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Обсудим физический смысл свободной энергии.

При изотермическом процессе

$$dF = -pdV = -dA$$

Следовательно, при изотермическом процессе можно извлечь лишь часть внутренней энергии, которая

называется свободной энергией  $F$ . Оставшаяся часть  $U - F = TS$  называется связанной энергией.

Итак, производная от свободной энергии по температуре дает нам энтропию, а производная по объему позволяет получить уравнение состояния, т.е. связь между  $p$ ,  $V$  и  $T$ .

#### ***4. Потенциал Гиббса.***

Потенциал Гиббса определяется выражением

$$G = U - TS + pV$$

отсюда

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp$$

Следовательно, потенциал Гиббса является естественной функцией переменных  $G = G(T, p)$ .

Потенциал Гиббса удобен при анализе химических процессов при нормальных условиях, т.е. при атмосферном давлении ( $p$ ) и комнатной температуре ( $T$ ).

Зная потенциал Гиббса, мы можем определить:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)\Big|_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)\Big|_T = V$$

Вторые производные дают очередное соотношение  
Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)\Big|_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)\Big|_p$$

### **Выводы.**

Для двух пар сопряженных т/д параметров  $(T, S)$  и  $(p, V)$  мы исчерпали все возможности. Все введенные потенциалы получаются один из другого преобразованием Лежандра, т.е. добавлением произведений сопряженных т/д параметров. Для двух пар параметров число потенциалов равно  $2^2$ . В случае  $m$  пар параметров число потенциалов равно  $2^m$ .

Итак, мы показали

$$U = U(S, V), \quad H = H(S, p), \quad F = F(T, V), \quad G = G(T, p)$$

Отметим два полезных соотношения

1. 
$$U = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) \Big|_V$$

2. 
$$H = G + TS = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) \Big|_p$$

Во всех полученных формулах мы использовали то обстоятельство, что потенциалы являются функциями состояния. Следовательно, их дифференциалы имеют вид

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) \Big|_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) \Big|_x dy$$

На Google Disk:

Лекция 7:

<https://docs.google.com/document/d/1CC2kY71AVCOciSNchGXUxaEJlLgX15xF/edit?usp=sharing&oid=113951268624879476174&rtpof=true&sd=true>

Лекция 8:

<https://docs.google.com/document/d/10nx-7YEHu9HDczR6nYOEEdmFLonKoj/edit?usp=sharing&oid=113951268624879476174&rtpof=true&sd=true>

На Яндекс Диске:

Лекция 7:

<https://disk.yandex.ru/i/pRjY5hW23aKTgw>

Лекция 8:

<https://disk.yandex.ru/i/uxqvszcWgENIUw>

## Лекция 10

### Второй закон термодинамики для изотермических процессов

На прошлой лекции мы ввели ряд новых т/д потенциалов: энтальпию  $H$ , свободную энергию  $F$ , потенциал Гиббса  $G$ . Мы также показали, что при изотермическом процессе  $dF = -dA$ .

Энтропийная формулировка второго закона т/д имеет вид

$$dS \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Для изотермического процесса получаем

$$T\Delta S \geq \int_1^2 dQ = \Delta Q$$

С учетом первого закона т/д получаем

$$T\Delta S \geq \Delta Q = \Delta U + \Delta A$$

отсюда

$$T\Delta S - \Delta U \geq \Delta A$$

Следовательно, для изотермического процесса

$$\Delta F = \Delta(U - TS) = \Delta U - T\Delta S$$

Откуда получаем

$$\Delta A \leq -\Delta F .$$

1. Отметим, что если  $\Delta A = 0$ , то

$$\Delta F \leq 0$$

Таким образом, возникает следующая формулировка второго закона т/д:

*«Если при изотермическом процессе работа не совершается, то свободная энергия может только уменьшаться».*

2. Если система находится в состоянии, где свободная энергия достигает минимума, то такое состояние является т/д устойчивым. Если изобразить графически зависимость  $F(B)$ , где  $B$  - внутренний т/д параметр, то при  $B = B_0$ , где  $B_0$  - равновесное значение параметра  $B$ , то свободная энергия достигает минимума.

3. Если система находится в состоянии со свободной энергией  $F_1 > F_0$ , то она перейдет обратимым или

необратимым образом в состояние со свободной энергией  $F_0$ . И при этом совершит работу

$$\Delta A \leq -\Delta F = F_1 - F_0$$

4. Максимально возможная работа равна

$$\Delta A_{\max} = F_1 - F_0$$

### **Второй закон термодинамики для изотермически-изобарического процесса**

В случае изотермически- изобарического процесса получаем

$$T\Delta S \geq \Delta Q = \Delta U + \int_1^2 p dV = \Delta U + p\Delta V$$

или

$$\Delta(TS - U - pV) \geq 0$$

Учитывая определение потенциала Гиббса

$$G = U - TS + pV,$$

несложно видеть, что

$$-\Delta G \geq 0$$

или

$$\Delta G \leq 0$$

т.е. потенциал Гиббса, также как и свободная энергия, при изотермически- изобарическом процессе может только уменьшаться.

### **Связь равновесного распределения т/д параметров со свободной энергией**

На прошлой лекции мы показали, что в случае систем, подчиняющихся микроканоническому распределению

$$w(z) = C \delta(H(z) - E),$$

распределение по внутренним термодинамическим параметрам имеет вид

$$w(\vec{B}) = C \exp \left[ \frac{S_{\zeta}(\vec{B})}{k} \right]$$

где  $z = (\vec{B}, \zeta)$  и  $S_\zeta(\vec{B})$  - условная энтропия, связанная с неопределенностью распределения по координатам фазового пространства  $\zeta$  при фиксированном значении внутренних т/д параметров  $B$ .

Рассмотрим теперь систему, находящуюся в термостате. В этом случае

$$w(z) = C \exp\left[-\frac{H(z)}{kT}\right]$$

Полагая вновь  $z = (\vec{B}, \zeta)$ , получаем

$$w(z) = w(\vec{B})w(\zeta|\vec{B})$$

где  $w(\vec{B})$  - парциальное распределение по внутренним т/д параметрам  $B$ , а  $w(\zeta|\vec{B})$  - условная функция распределения по оставшимся динамическим переменным.

Условная энтропия определяется выражением

$$S_\zeta(\vec{B}) = -k \int w(\zeta|\vec{B}) \ln w(\zeta|\vec{B}) d\zeta$$

Подставляя сюда

$$w(\zeta|\vec{B}) = \frac{w(z)}{w(\vec{B})}$$

получаем

$$\begin{aligned} S(\vec{B}) &= -k \int \ln \left[ \frac{C \exp(-H/kT)}{w(\vec{B})} \right] w(\zeta|\vec{B}) d\zeta = \\ &= -k \left( \ln C - \ln w(\vec{B}) \right) + \frac{1}{T} U(\vec{B}) \end{aligned}$$

где

$$U(\vec{B}) = \int H(\zeta, \vec{B}) w(\zeta|\vec{B}) d\zeta$$

условная внутренняя энергия, соответствующая фиксированным значениям т/д параметров  $B$ .

Итак

$$\ln w(\vec{B}) = \ln C - \frac{U(\vec{B}) - TS(\vec{B})}{kT}$$

Следовательно

$$w(\vec{B}) = C \exp \left[ -\frac{F(\vec{B})}{kT} \right]$$

где

$$F(\vec{B}) = U(\vec{B}) - TS(\vec{B})$$

а константа нормировки  $C$  та же самая, что и в распределении Гиббса.

### Статистическая сумма

На предыдущей лекции, когда мы обсуждали т/д потенциалы, мы отмечали, что, исходя из первых принципов, наиболее просто рассчитать внутреннюю энергию, поскольку

$$U = \langle H(z) \rangle$$

т.е. внутренняя энергия есть статистическое среднее от гамильтониана, который имеет наглядный физический смысл. Однако мы также показали, что

$$U = U(S, V)$$

где энтропия  $S$  есть макроскопический параметр, не входящий явно в гамильтониан.

Мы также отмечали, что удобным потенциалом является свободная энергия

$$F = F(T, V)$$

поскольку она является функцией естественных т/д переменных  $T$  и  $V$ . Встает вопрос можно ли рассчитать свободную энергию исходя из гамильтониана ?

Система, находящаяся в термостате, подчиняется распределению Гиббса

$$w(z, a) = C \exp \left[ -\frac{H(z, a')}{kT} \right]$$

где константа  $C$  определяется из условия нормировки

$$C \int \exp \left[ -\frac{H(z, a')}{kT} \right] dz = 1$$

Введем *статистическую сумму*

$$Z(T, a') = \int \exp\left[-\frac{H(z, a')}{kT}\right] dz$$

тогда

$$C = \frac{1}{Z}$$

Из определения энтропии получаем

$$\begin{aligned} S &= -k \langle \ln w \rangle + S_0 = -k \int w \left[ \ln \frac{1}{Z} - \frac{H}{kT} \right] dz + S_0 = \\ &= k \ln Z + \frac{U}{T} + S_0 \end{aligned}$$

или

$$\frac{U - TS}{T} = -k \ln Z - S_0$$

Следовательно

$$F = -kT \ln Z - S_0 T$$

1. Положим  $S_0 = 0$ , тогда

$$Z = \exp\left(-\frac{F}{kT}\right)$$

и распределение Гиббса принимает вид

$$w(z) = \exp \left[ \frac{F - H(z)}{kT} \right]$$

2. Итак

$$F(T, a') = -kT \ln \int \exp \left[ -\frac{H(z, a')}{kT} \right] dz$$

тогда

а) 
$$S(T) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a'}$$

б) 
$$U = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a'}$$

в) 
$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$
 - это есть уравнение состояния,  
поскольку  $F = F(T, V)$ .

### **Уравнение состояния идеального газа**

Гамильтониан идеального газа имеет вид

$$H(z) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \Pi(\vec{r}_i) \quad \text{☞}$$

Статистическая сумма определяется выражением

$$Z = \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dz = \int \exp\left[-\frac{K(\vec{p})}{kT}\right] d\vec{p} \int \exp\left[-\frac{\Pi(\vec{q})}{kT}\right] d\vec{q}$$

Для идеального газа

$$Z_q = \prod_{i=1}^N \int \exp\left[-\frac{\Pi(q_i)}{kT}\right] dq_i = V^N$$

Свободная энергия имеет вид

$$F = -kT \ln Z = -kT (\ln Z_q + \ln Z_p)$$

Зная свободную энергию, получаем уравнение состояния

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial T} \left(-kT \ln V^N - kT \ln Z_p\right) = \frac{kTN}{V} \quad \text{☞}$$

Итак, получаем

$$pV = NkT = \frac{m}{\mu} RT$$

Таким образом, мы видим, что с помощью метода статистической суммы мы получаем уравнение состояния идеального газа.

## Энтропия и внутренняя энергия идеального газа

Вычислим теперь  $Z_p$ :

$$Z_p = \prod_{i=1}^N \int \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mkT}\right) dp_i = \left( \iiint \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) d\vec{p} \right)^N = \\ = (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}$$

Тогда получаем

$$F = -NkT \ln V - \frac{3NkT}{2} \ln(2\pi mkT)$$

Следовательно

$$S(T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk \ln V + \frac{3Nk}{2} \ln(2\pi mkT) + \\ + \frac{3NkT}{2} \frac{1}{2\pi mkT} 2\pi mk = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln T + S_0$$

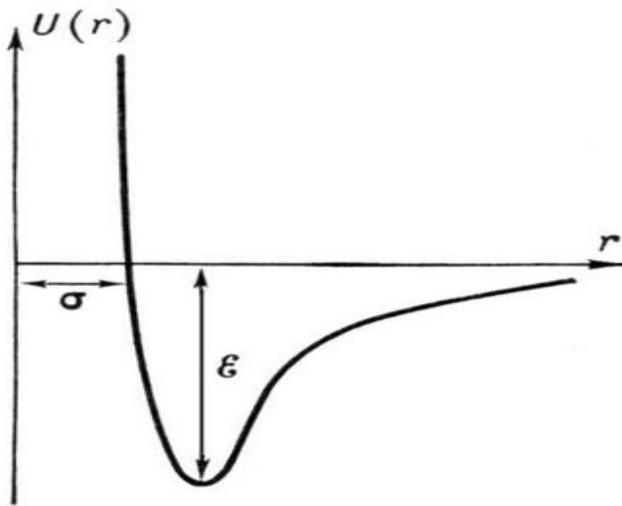
Внутренняя энергия

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{3NkT}{2}$$

# Лекция 11

## Реальные газы

Ранее мы уже говорили, что между молекулами или атомами в газе существуют силы взаимодействия. При малых расстояниях между ядрами атомов или молекул эти силы являются силами отталкивания, поскольку ядра атомов одинаково (положительно) заряжены. Масса электрона на три порядка меньше массы протона,



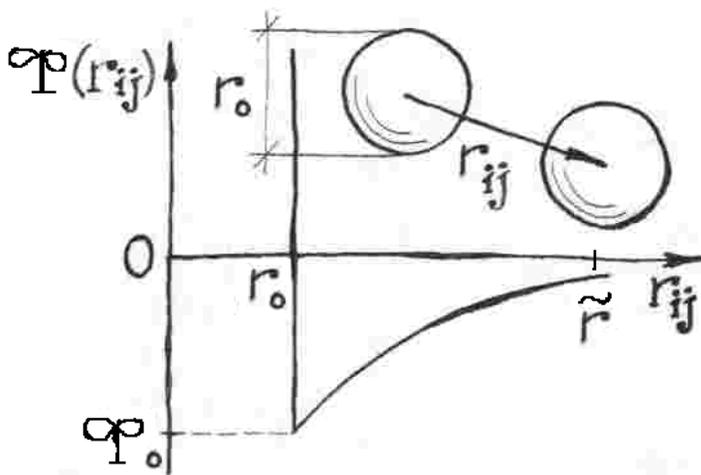
поэтому при сближении ядер атомов электронные оболочки атомов деформируются и положительно заряженные ядра атомов начинают отталкиваться.

Притяжение атомов на расстояниях порядка размеров атомов также связано с деформацией

электронных оболочек в результате их взаимодействия с ядром соседнего атома, что приводит к появлению ненулевого электрического момента атома. Наведенные моменты атомов начинают взаимодействовать друг с другом.

### Учет сил отталкивания

Влияние сил отталкивания на вид уравнения состояния газа можно продемонстрировать с использованием более простой модели межатомного взаимодействия. Будем считать, что атомы являются твердыми шариками слегка притягивающимися между собой. Тогда потенциал принимает вид



Объем доступный для движения шарика конечного размера меньше, чем объем доступный для точечной

частицы. Действительно, во-первых, шарик не может подойти к стенке сосуда на расстояние меньше его радиуса. Во-вторых, шарики не могут приблизиться друг к другу на расстояние меньше их диаметра. В результате, в то время как давление ансамбля точечных частиц стремится к бесконечности при  $V \rightarrow 0$ :

$$p = \frac{RT}{V},$$

то давление газа шариков конечного размера стремится к бесконечности, когда  $V \rightarrow b$ , где  $b$  - минимальный объем, занимаемый шариками конечного размера. В результате

$$p = \frac{RT}{V - b}$$

В рамках модели твердых шариков коэффициент  $b$  можно оценить, как

$$b = \gamma NV_0$$

где  $N$  - число частиц,  $V_0 = 4\pi d^3/3$ , а  $\gamma$  - коэффициент, величина которого зависит от структуры атомов или молекул.

## Учет сил притяжения

Введем характерный радиус потенциала взаимодействия  $r_{\text{int}}$ . На частицу, находящуюся от стенки сосуда на расстоянии большем  $r_{\text{int}}$ , со всех сторон действуют одинаковые силы. В результате суммарная сила, действующая на такую частицу, равна нулю. С другой стороны, суммарная сила, действующая на частицу, находящуюся на расстоянии меньше или порядка  $r_{\text{int}}$ , не равна нулю и направлена в сторону газа. Таким образом, можно говорить о внутреннем давлении

$$p + p_i = nkT$$

Определим зависимость внутреннего давления от плотности газа. Сила, действующая на частицу вблизи стенки сосуда, может быть оценена как

$$f(0) = F \langle \cos \alpha \rangle n \frac{2\pi}{3} r_{\text{int}}^3$$

где  $F$  - сила притяжения двух молекул,  $\alpha$  - угол между направлением силы взаимодействия и нормали к поверхности,  $n$  - плотность числа частиц. Таким образом, наличие сил притяжения между молекулами приводит к тому, что на частицу, находящуюся вблизи

поверхности, действует сила, препятствующая ее столкновению со стенкой сосуда. Суммарная величина силы, действующей на частицы, расположенные на площади  $S$  равна

$$F_S = f(0) S r_{\text{int}} n$$

Следовательно, дополнительное давление, обусловленное притяжением частиц газа равно

$$p_i = \frac{F_S}{S} = F \langle \cos \alpha \rangle \frac{2}{3} \pi r_{\text{int}}^4 n^2 = \frac{a}{V^2}$$

Зависимость внутреннего давления вида  $V^{-2}$  вполне понятна. С одной стороны, число частиц, находящихся над поверхностью  $S$  вблизи поверхности сосуда, растет с ростом плотности числа частиц. С другой стороны, число частиц в единице объема газа, которые взаимодействуют с каждой отдельной частицей и препятствуют ее столкновению со стенкой, также растет с ростом плотности газа.

### **Уравнение Ван-дер-Ваальса**

Итак, суммируя предыдущие рассуждения, получаем

$$p + p_i = \frac{RT}{V - b}$$

или

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V - b}$$

Можно переписать это выражение в виде

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$



Это есть уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа. Если мы имеем дело с  $\nu$  молями газа, то молярный объем равен  $V/\nu$ , поэтому, после несложных преобразований, получаем

$$\left( p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) (V - b\nu) = \nu RT$$

Это и неудивительно, поскольку мы видели, что

$$a \sim N_0^2, \quad b \sim N_0, \quad R = kN_0$$

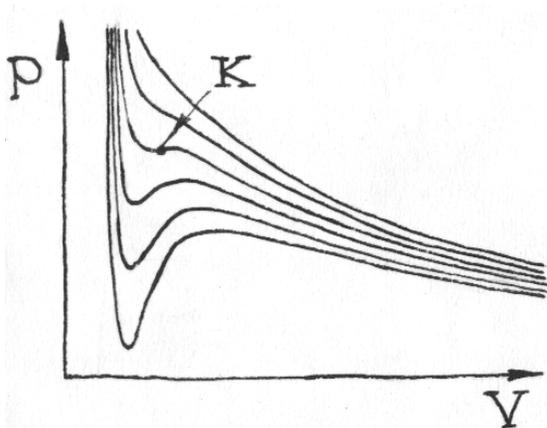
где  $N_0$  - число Авогадро.

**Изотермы газа В.д.В.**

Перепишем уравнение газа В.д.В в следующем тождественном виде

$$pV^3 - (RT + pb)V^2 + aV - ab = 0$$

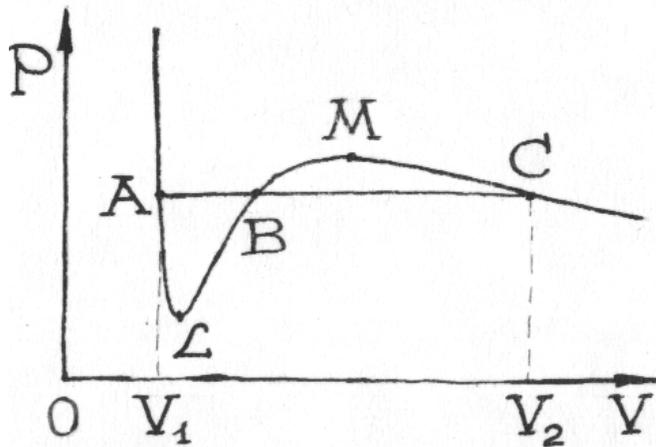
Как видно, это уравнение есть уравнение третьего порядка относительно  $V$ . Следовательно, при каждой фиксированной величине давления  $P_0$  существует в общем случае три значения объема, удовлетворяющих указанному уравнению. Как известно, уравнение третьей степени имеет либо три действительных корня, либо одно действительное и два мнимых. Нас естественно интересуют только действительные решения.



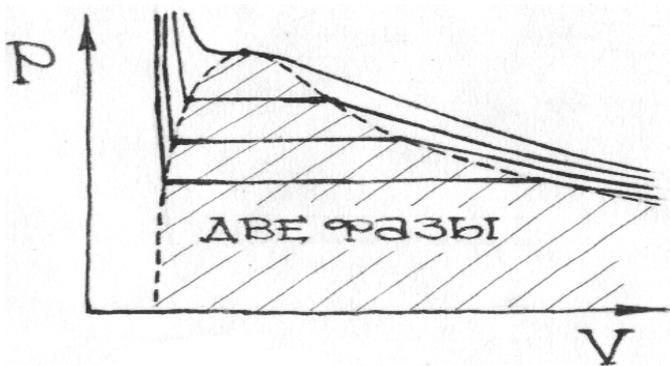
На рисунке представлена серия изотерм газа В.д.В. для различных температур газа. При высоких температурах

изотермы принимают вид гипербол, как для идеального газа, однако, при  $V \rightarrow 0$  асимптотическим значением является не  $V = 0$  как для идеального газа, а  $V = b$ .

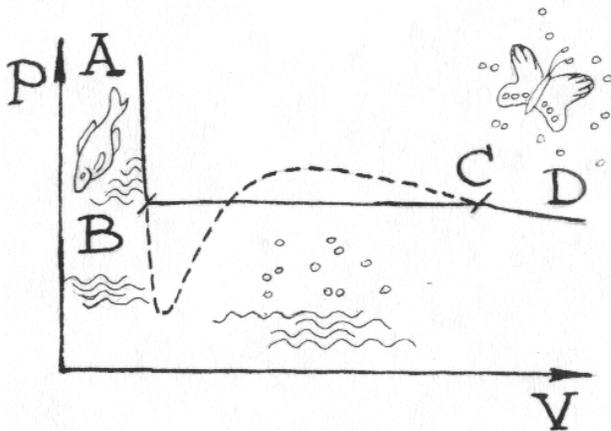
При уменьшении температуры газа изотермы начинают отличаться от гипербол и при достижении критической температуры (точка  $K$  на рисунке) в изотерме появляется горизонтальный участок, для которого  $\partial p / \partial V = 0$ . При дальнейшем уменьшении температуры кривые изотерм становятся немонотонными появляются участки, где давление растет с ростом объема. Следует сразу отметить, что мы не выводим уравнение В.д.В. мы просто обсуждаем, как можно сконструировать уравнение состояния газа, учитывая конечность размеров молекул и атомов, и к каким это приведет отличиям по сравнению с моделью идеального газа точечных частиц. С другой стороны, также очевидно, что участки изотерм, где давление растет с ростом объема, не могут отвечать физически устойчивым состояниям вещества. Поэтому эти участки изотерм требуют дополнительного обсуждения. Оказалось, что нарастающий участок изотермы нужно заменить на горизонтальный.



Положение горизонтального участка определяется специальными условиями, которые мы обсудим позже. Этот горизонтальный участок соответствует двухфазному состоянию вещества: газ-жидкость. Это явление мы обсудим чуть позже.



Иллюстративно такое поведение газа В.д.В. показано ниже: область  $AB$  изотермы описывает жидкость, область  $BC$  – двухфазное состояние, область  $CD$  – газ.



Это разделение изотермы на разные участки не является чисто условным, а имеет под собой вполне серьезные закономерности.

### **Термодинамические функции реального газа**

В рамках теории т/д потенциалов было показано, что производная от свободной энергии по объему определяет давление

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

Воспользуемся этой формулой для определения потенциалов газа В.д.В.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} F &= \int \frac{a}{V^2} dV - \int \frac{RT}{V-b} dV + C(T) = \\ &= -\frac{a}{V} - RT \ln(V-b) + C(T) \end{aligned}$$

Вновь обращаясь к теории т/д потенциалов получаем

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = R \ln(V-b) - \frac{dC}{dT}$$

а также

$$\begin{aligned} U &= F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{a}{V} - RT \ln(V-b) + C(T) + \\ &+ RT \ln(V-b) - T \frac{dC}{dT} = -\frac{a}{V} + C(T) - T \frac{dC}{dT} \end{aligned}$$

Первое слагаемое в получившемся выражении вполне понятно. Оно связано с наличием внутреннего давления  $a/V^2$  в газе В.д.В. Второе слагаемое, зависящее от

температуры связано с кинетической энергией движения частиц, оно не зависит от того являются ли частицы точечными или имеют конечный размер, поэтому

$$C(T) - T \frac{dC}{dT} = c_v T$$

Тогда для внутренней энергии газа В.д.В. получаем

$$U = -\frac{a}{V} + c_v T$$

С другой стороны

$$S_1 = R \ln V + c_v \ln T + S_0$$

$$S_2 = R \ln(V - b) - \frac{dC}{dT}$$

где  $S_1$  - энтропия идеального газа,  $S_2$  - энтропия газа В.д.В. Учитывая, что выражение для кинетической энергии движения частиц одинаково как в случае модели точечных частиц, так и в случае модели твердых шариков, получаем

$$-\frac{dC}{dT} = c_v \ln T + S_0$$

Откуда следует

$$C = (c_V - S_0)T - c_V T \ln T$$

Окончательно получаем

$$F = -\frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + c_V T - c_V T \ln T - S_0 T$$

$$S = R \ln(V - b) + c_V \ln T + S_0$$

$$U = -\frac{a}{V} + c_V T$$

$$G = pV + F = pV - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + c_V T - c_V T \ln T - S_0 T$$

## Лекция 12

### Реальные газы

Газовые законы: Бойля-Мариотта (1662 – 1676), Шарля (1787), Гей-Люссака (1802)

Отличия от идеального газа: Марум (1830), Эндрюс (1861-1863), Менделеев (1861)

Итак, на прошлой лекции мы обсудили уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left( p + \frac{av^2}{V^2} \right) (V - bv) = \nu RT$$

и получили т/д потенциала газа В.д.В.

$$F = -\frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + c_V T - c_V T \ln T - S_0 T$$

$$S = R \ln(V - b) + c_V \ln T + S_0$$

$$U = -\frac{a}{V} + c_V T$$

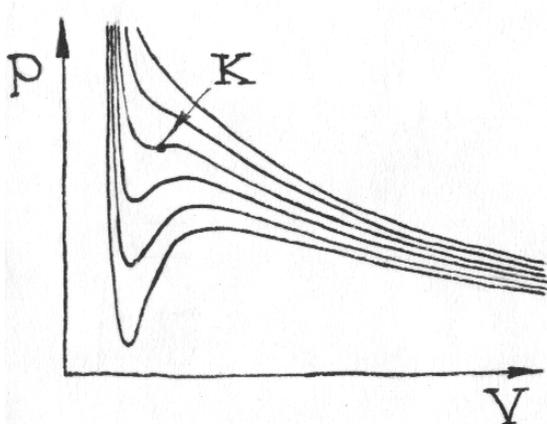
$$G = pV + F = pV - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + c_V T - c_V T \ln T - S_0 T$$

Как мы отмечали ранее уравнение для изотермы газа В.д.В. является уравнением третьей степени относительно объема, поэтому при каждом фиксированном значении давления мы имеем либо одно, либо три значения объема для точек пересечения изотермы и изобары. При высоких значениях температуры изотермы газа В.д.В. близки к гиперболом как для идеального газа. Однако с понижением температуры вид изотерм меняется и они принимают немонотонный вид. Температура, при которой происходит изменение вида изотерм (от монотонного к немонотонному) называется *критической*.

В критической точке изотерма становится параллельной горизонтальной оси, т.е. производная  $\partial p / \partial V$  в этой точке обращается в ноль.

### **Критическая точка**

На рисунке представлена серия изотерм газа В.д.В. для различных температур газа. При высоких температурах изотермы имеют вид гипербол, как для идеального газа, однако, при  $V \rightarrow 0$  асимптотическим значением является не  $V = 0$  как для идеального газа, а  $V = b$ .



Критическая изотерма это изотерма, для которой три действительных корня совпадают, т.е.

$$V_1 = V_2 = V_3$$

Следовательно, уравнение для критической изотермы принимает вид

$$p_c (V - V_c)^3 = 0$$

После алгебраических преобразований получаем

$$p_c V_c^3 = ab, \quad 3p_c V_c^2 = a,$$

$$3p_c V_c = RT_c + p_c b$$

Решение этих алгебраических уравнений имеет вид

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

Точно такие же выражения мы получаем из условия, что критическая точка является точкой перегиба, т.е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

### Критический параметр

Как мы неоднократно говорили уравнение В.д.В. является модельным уравнением оно не выводится, а, по сути дела, постулируется. Ниже мы обсудим, как его можно модифицировать с тем, чтобы предсказания, получаемые на его основе, выполнялись в более широкой области вариации параметров среды.

Итак, критический параметр определяется выражением

$$K = \frac{RT_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3} = 2,67\dots$$

Как видно, для газа В.д.В. этот параметр существенно отличается от единицы, что должно было бы быть для идеального газа. Это свидетельствует о том, что

свойства газа В.д.В. существенно отличаются от свойств идеального газа.

Результаты экспериментальных измерений показывают

$H_2$	3.03
$O_2$	3.42
$H_2O$	4.46

### **Закон соответствующих состояний**

Введем безразмерные переменные

$$\varphi = \frac{V}{V_c}, \quad \pi = \frac{p}{p_c}, \quad \tau = \frac{T}{T_c}$$

В случае газа В.д.В. размерные и безразмерные переменные связаны следующими соотношениями

$$V = 3b\varphi, \quad p = \frac{a}{27b^2}\pi, \quad T = \frac{8a}{27Rb}\tau$$

После подстановки в уравнение В.д.В. получаем

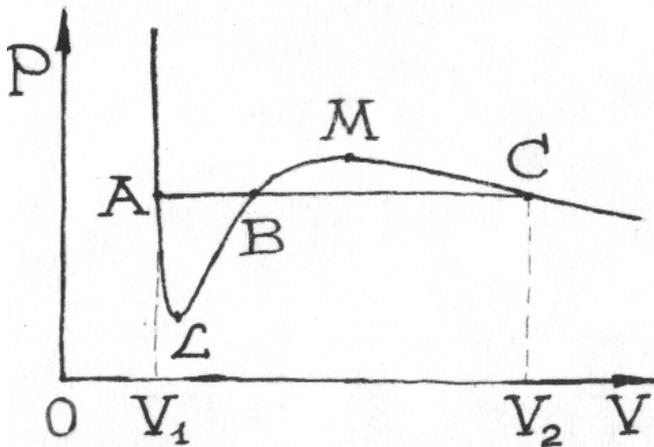
$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau$$

Это уравнение называется приведенным уравнением состояния. Оно не зависит от выбранного газа.

Был введен закон соответствующих состояний: если из трех параметров  $\varphi, \pi, \tau$  для различных веществ два совпадают, то совпадает и третий параметр состояния.

### Переход между жидкой и газообразной фазами

На прошлой лекции мы показали, что участок  $LM$



изотермы газа является не физическим, поскольку отвечает т/д нестабильным состояниям вещества.

Состояния на изотерме, соответствующие точке  $A$  и левее ее, соответствуют жидкости, а состояния,

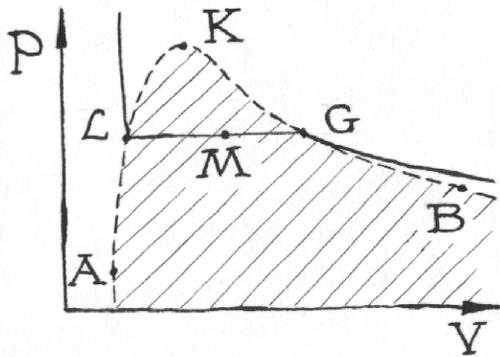
соответствующие точке  $C$  и правее ее, отвечают газу

или пару. Кривая изотермы на участке  $AL$

соответствует перегретой жидкости, а на участке  $MC$  мы имеем пресыщенный пар.

Последние два участка соответствуют метастабильным состояниям, которые существуют пока каждая фаза не граничит с другой.

Двухфазные состояния «газ-жидкость» возникают лишь в том случае, когда температура ниже критической. Если мы стартуем из состояния  $T > T_c$ , то состояние среды всегда является однофазным – это либо жидкость, либо газ. То есть если мы стартуем с состояния жидкости, то она закипает во всем объеме и затем превращается в газ.



### Правило «рычага»

Заштрихованная область на картинке отвечает двухфазным состояниям вещества. Если точка  $M$  соответствует текущему состоянию, то длина отрезка

$MG$  определяет количество жидкости, а отрезка  $LM$  - количество пара.

### Давление насыщенных паров

На всем отрезке  $LG$  давление одинаково и равно давлению насыщенного пара  $p_s$ . С другой стороны отрезок  $LG$  есть часть изотермы. Следовательно, процесс расширения от объема  $V_1$  (точка  $L$ ) до объема  $V_2$  (точка  $G$ ) есть изотермически-изобарический процесс. Как мы отмечали ранее, в этом случае неизменным остается потенциал Гиббса

$$G(V_1) - G(V_2) = 0$$

Учитывая вышеприведенные выражения, получаем

$$G(V_2) - G(V_1) = p_s (V_2 - V_1) - \frac{a}{V_2} + \frac{a}{V_1} - RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$

или

$$G(V_2) - G(V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left( p_s + \frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V - b} \right) dV = 0$$

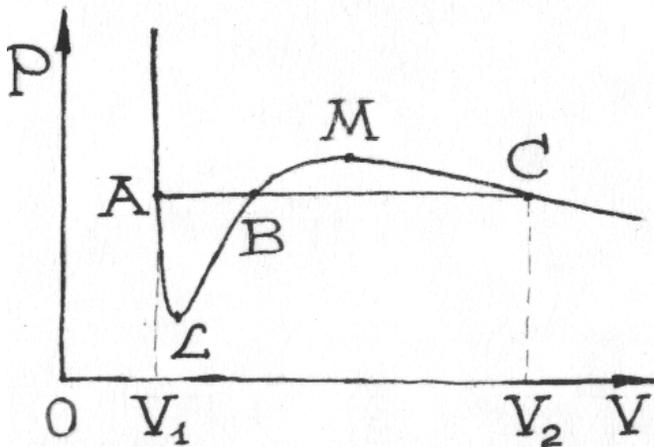
Согласно уравнению В.д.В.

$$\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = p(V)$$

Следовательно, получаем

$$\int_{V_1}^{V_2} p_s dV = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Это правило строго определяет, где должна быть расположена прямая  $AC$  на изотерме газа В.д.В.



Как видно, площади фигур  $ALB$  и  $BMC$  должны совпадать.

**Статистический вывод постоянных уравнения В.д.В.**

Обратимся к методу статистической суммы, который позволяет нам получать уравнения состояния различных сред. Для случая взаимодействующих молекул гамильтониан имеет вид

$$H(z) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \Pi(\vec{r}_i) + \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \Phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

Статистическая сумма по определению равна

$$Z = \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dz = Z_p Z_q$$

Импульсная часть стат. суммы такая же, как и для идеального газа, поскольку выражением для кинетической энергии не меняется:

$$Z_p = (2\pi m k T)^{\frac{3N}{2}}$$

Координатная часть стат. суммы имеет вид

$$Z_q = \int_V \cdots \int_V \exp\left[-\frac{\sum \Phi(r_{ij})}{kT}\right] d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N$$

Воспользуемся тождеством

$$\exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) = 1 + \left[ \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) - 1 \right] = 1 + f_{ij}$$

тогда

$$\prod_{i,j} \exp\left[-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}\right] = \prod_{i,j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i,j} f_{ij} + \dots$$



Действительно

$$I_1 = \int f_{ij} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N = V^{N-2} \int f_{ij} d\vec{r}_i d\vec{r}_j = V^{N-1} \int f(r_{ij}) d\vec{r}_{ij}$$

$$I_2 = \int f_{ij} f_{kl} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N = V^{N-2} \int f_{ij} d\vec{r}_{ij} \int f(r_{kl}) d\vec{r}_{kl}$$



Отсюда следует

$$\frac{I_2}{I_1} \approx \frac{r_{\text{int}}^3}{V} \ll 1$$

Итак

$$\begin{aligned} Z_q &= \sum_{ij} \int_V \cdots \int_V (1 + f_{ij}) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N = \\ &= V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int_V \int_V f(r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

После несложных преобразований получаем

$$Z_q = V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int_V f(\vec{r}) d\vec{r} = V^N \left( 1 + \frac{N^2}{2V} J \right)$$

где

$$J = \int_V f(\vec{r}) d\vec{r} = \int_V \left[ \exp\left(-\frac{\Phi(\vec{r})}{kT}\right) - 1 \right] d\vec{r}$$

Таким образом, зная  $\Phi(\vec{r})$ , мы можем рассчитать  $J = J(T)$ .

Мы показали ранее, что

$$F = -kT \ln Z$$

и

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Подставляя сюда вышеприведенное выражение, после несложных преобразований получаем

$$p = \frac{NkT}{V} + kT \frac{\partial}{\partial V} \left[ \ln \left( 1 + \frac{N^2}{2V} J \right) \right]$$

Это и есть уравнение состояния реального газа в предположении о парных взаимодействиях молекул.

Полагая, что  $x < 1$  получаем

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{kT}{2} \frac{N^2}{V^2} J$$

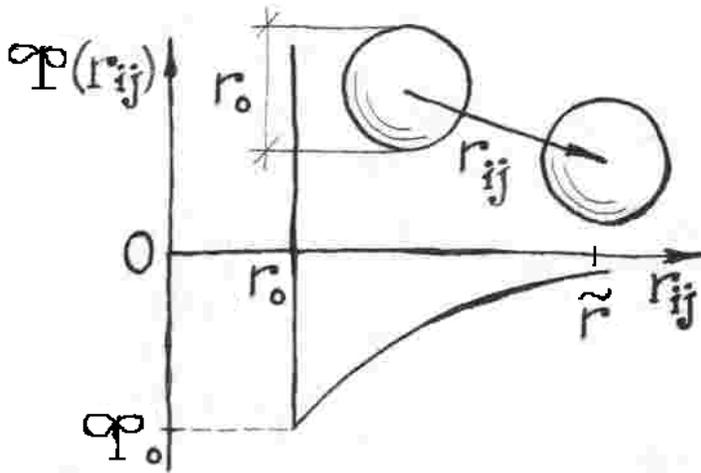
Сравнивая получившееся уравнение с уравнением газа В.д.В.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \approx \frac{RT}{V} - \frac{a - RTb}{V^2} + \dots,$$

МЫ ВИДИМ

$$a - RTb = \frac{1}{2} N_0 RTJ$$

Рассчитаем  $J(T)$  в рамках модели твердых шариков



$$\begin{aligned}
 J &= \int \left[ \exp\left(-\frac{\Phi(r)}{kT}\right) - 1 \right] r^2 dr d\Omega = \\
 &= 4\pi \left[ -\int_0^{r_0} r^2 dr + \int_{r_0}^{\infty} \left( \exp\left(-\frac{\Phi(r)}{kT}\right) - 1 \right) r^2 dr \right] = \\
 &= -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + \frac{4\pi}{kT} \int_{r_0}^{\infty} |\Phi(r)| r^2 dr
 \end{aligned}$$

Таким образом, получаем

$$b = \frac{2\pi}{3} N_0 r_0^3$$



$$a = 2\pi N_0^2 \int_{r_0}^{\infty} |\Phi(r)| r^2 dr$$

Итак, мы видим, что коэффициент  $b$  связан с областью отталкивания, а коэффициент  $a$  - с областью притяжения частиц.

## Лекция 13

### Флуктуации термодинамических параметров

Как мы отмечали ранее, т/д параметры макроскопической системы флуктуируют со временем.

1. Флуктуации тем больше, чем меньше  $N$ .
2. Если  $N$  велико, то флуктуации тем более велики, чем меньшие интервалы времени мы рассматриваем  $\Delta t \leq \tau_{coll}$ .

### Расчет дисперсии и корреляционной матрицы флуктуаций при помощи свободной энергии

Для систем, находящихся в термостате

$$w(\vec{B}) = C \exp \left[ -\frac{F(\vec{B})}{kT} \right]$$

В состоянии т/д равновесия  $F(\vec{B}) = F_{\min}$  и

$$\bar{B}_i = \int B_i w(\vec{B}) d\vec{B}$$

Рассмотрим сначала случай, когда у нас есть один внутренний т/д параметр

$$B = \bar{B} + x$$

т.е.  $x$  есть флуктуация  $x = B - \bar{B}$ . В состоянии т/д равновесия имеем  $F(B) = F_{\min}$ , следовательно

$$\left. \frac{\partial F}{\partial B} \right|_{\bar{B}} = \left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right|_{x=0} > 0$$

Поскольку  $|x| \ll \bar{B}$ , то

$$\begin{aligned} F(x) &= F(0) + \left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x=0} x + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right|_{x=0} x^2 + \dots = \\ &= F(0) + \frac{kT}{2} \beta x^2 \end{aligned}$$

где

$$\beta = \left. \frac{1}{kT} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right|_{x=0}$$

Таким образом, для функции плотности распределения вероятности получаем

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

Константа  $A$  находится из условия нормировки и равна

$$A = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}$$

Следовательно

$$w(x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \exp\left(-\frac{\beta}{2} x^2\right)$$

Отсюда получаем

$$\langle x \rangle = 0$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\beta} = \frac{kT}{F''(0)}$$

Ввиду малости  $x$  мы можем найти среднее и дисперсию любой функции флуктуаций  $\varphi(x)$ .  
Поскольку

$$\varphi(x) = \varphi(0) + \varphi'(0)x + \dots$$

то

$$\langle \Delta\varphi^2 \rangle = \langle (\varphi(x) - \varphi(0))^2 \rangle = \left( \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=0} \right)^2 \langle x^2 \rangle$$

Итак, распределение по флуктуациям имеет вид распределения Гаусса

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}\right)$$

### Многомерное распределение Гаусса

Пусть теперь у нас есть несколько внутренних т/д параметров, флуктуации которых мы хотим изучить

$$F - F_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_k} \right|_0 x_i x_k = \frac{kT}{2} \sum_{i,k} \beta_{ik} x_i x_k$$

где

$$\beta_{ik} = \frac{1}{kT} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_k} \right|_{x_i=x_k=0}$$

Тогда

$$w(x_1, \dots, x_n) = A \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i,k} \beta_{ik} x_i x_k\right)$$

Константа  $A$  определяется из условия нормировки

$$\int w(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n = 1$$

Для расчета этого интеграла удобно диагонализировать показатель экспоненты, т.е. сделать преобразование

$$x_i = \sum_k g_{ik} x'_k$$

такое, что

$$\sum_{i,k} \beta_{ik} x_i x_k = \sum_{i,k,l} \beta_{ik} g_{il} g_{kl} x_l'^2$$

Это возможно, когда

$$\sum_{i,k} \beta_{ik} g_{il} g_{km} = \delta_{lm}$$

В этом случае матрица  $\beta_{ik}$  становится диагональной. Введем следующие обозначения

$$\beta = \det(\beta_{ik}), \quad g = \det(g_{ik})$$

Тогда

$$\beta g^2 = 1$$

Условие нормировки имеет вид

$$\begin{aligned} Ag \int \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{l=1}^n x_l'^2\right] dx_1' \dots dx_n' &= Ag \left( \int \exp\left(-\frac{x'^2}{2}\right) dx' \right)^n = \\ &= Ag (2\pi)^{\frac{n}{2}} = 1 \end{aligned}$$

Следовательно

$$A = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \frac{1}{g} = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}}$$

Итак

$$w(x_1, \dots, x_n) = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k\right)$$

по повторяющимся индексам проводится суммирование.

Нас интересуют средние следующего вида

$$\langle x_i x_k \rangle$$

Однако удобно ввести сначала сопряженные т/д параметры

$$y_i = \frac{\partial F}{\partial x_i} = kT \sum_{k=1}^n \beta_{ik} x_k$$

Напомним, что

$$U = U_0 + \sum_i a_i A_i$$

где  $A_i = \langle B_i \rangle$ .

Вычислим среднее

$$\langle x_i y_k \rangle = \frac{\sqrt{\beta kT}}{(2\pi)^{n/2}} \int x_i \beta_{kl} x_l \exp \left[ -\frac{1}{2} \beta_{pq} x_p x_q \right] dx_1 \dots dx_n$$

Для вычисления указанных интегралов можно воспользоваться следующим приемом. Положим на

время, что  $\langle x_i \rangle = x_{i0}$ , тогда

$$\begin{aligned} \langle x_i \rangle &= \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int x_i \exp \left[ -\frac{1}{2} \beta_{pq} (x_p - x_{p0})(x_q - x_{q0}) \right] dx_1 \dots dx_n = \\ &= x_{i0} \end{aligned}$$

Продифференцируем обе части равенства по  $x_{i0}$ , тогда

$$\frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int x_i \beta_{kl} (x_l - x_{l0}) \exp \left[ -\frac{1}{2} \beta_{pq} (x_p - x_{p0})(x_q - x_{q0}) \right] dx_1 \dots dx_n =$$

$$= \delta_{ik}$$

Пусть теперь  $x_{i0} = 0$  тогда получаем

$$\langle x_i y_k \rangle = \delta_{ik} kT$$

Следовательно

$$kT \beta_{kl} \langle x_i x_l \rangle = kT \delta_{ik}$$

или

$$\langle x_i x_k \rangle = \beta_{ik}^{-1}$$

где  $\beta_{ik}^{-1}$  матричные элементы матрицы  $\beta^{-1}$  обратной матрице  $\beta$ .

Можно также легко определить средние от сопряженных т/д параметров

$$\langle y_i y_k \rangle = kT \beta_{il} \langle x_l x_k \rangle = (kT)^2 \beta_{ik}$$

Аналогично одномерному случаю, учитывая малость флуктуаций

$$\varphi(x_1, \dots, x_n) = \varphi(0) + \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right|_{x_i=0} x_i + \dots$$

можно рассчитать флуктуации произвольных функций

$$\langle (\Delta \varphi)^2 \rangle = \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right|_{x=0} \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \right|_{x=0} \langle x_i x_k \rangle = \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right|_{x=0} \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \right|_{x=0} \beta_{ik}^{-1}$$

## **Флуктуации основных термодинамических параметров**

В замкнутой системе

$$w(\vec{B}) = C \exp \left[ \frac{S(\vec{B})}{k} \right]$$

Разобьем замкнутую систему на две части

$$V_1 + V_2 = V_0$$

$$U_1 + U_2 = U_0$$

Мы хотим изучить флуктуации для части от замкнутой системы

$$w(\vec{B}) = C \exp\left[\frac{S(\vec{B})}{k}\right] = C \exp\left[\frac{S_1(\vec{B}_1)}{k}\right] \exp\left[\frac{S_2(\vec{B}_2)}{k}\right]$$

Отметим, что наборы параметров  $\vec{B}_1$  и  $\vec{B}_2$  могут перекрываться, например, давление может быть одинаковым для обеих частей.

Изменение энтропии при флуктуациях

$$\Delta S(\vec{B}) = S(\vec{B}) - S(\vec{B}_0) = \Delta S_1(\vec{B}_1) + \Delta S_2(\vec{B}_2)$$

Из первого закона т/д следует

$$\Delta S_2 = \frac{1}{T}(\Delta U_2 + p\Delta V_2)$$

Так как полная система замкнута, то

$$\Delta S_2 = -\frac{1}{T}(\Delta U_1 + p\Delta V_1)$$



Подставляя в выражение для функции распределения, получаем

$$\begin{aligned}
 w(\vec{x}) &= C \exp\left[\frac{\Delta S_1}{k}\right] \exp\left[-\frac{1}{kT}(\Delta U_1 + p\Delta V_1)\right] = \\
 &= C \exp\left[-\frac{1}{kT}(\Delta U_1 + p\Delta V_1 - T\Delta S_1)\right]
 \end{aligned}$$

где  $\vec{x} = \vec{B}_1 - \langle \vec{B}_1 \rangle$ .

Итак

$$w(x) = C \exp\left[-\frac{1}{kT}(\Delta U + p\Delta V - T\Delta S)\right]$$

Здесь  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta V$  не обязательно малы. Вспоминая, что  $U = U(S, V)$  для малых флуктуаций получаем

$$\begin{aligned}
 \Delta U &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Delta V + \\
 &+ \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \Delta S \Delta V \right] = \\
 &= T\Delta S - p\Delta V + \frac{1}{2} \left[ \Delta S \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V + \Delta V \Delta \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right) \right] = \\
 &= T\Delta S - p\Delta V + \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V)
 \end{aligned}$$

Окончательно получаем

$$w(x) = C \exp\left(\frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}\right)$$

Отсюда следует

$$\langle \Delta p \Delta V \rangle = -kT, \quad \langle \Delta T \Delta S \rangle = kT$$

Возьмем в качестве независимых переменных  $V$  и  $T$ , тогда

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

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

Отсюда следует

$$\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V^2 - \frac{c_V}{T} \Delta T^2$$

и функция распределения по флуктуациям принимает вид

$$w(x) = C \exp\left[\frac{1}{2kT} \left( \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V^2 - \frac{c_V}{T} \Delta T^2 \right)\right]$$

Следовательно

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$$

$$\langle \Delta T^2 \rangle = \frac{kT^2}{c_V}$$

$$\langle \Delta V^2 \rangle = -kT \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Таким образом, мы видим, что температура и объем флуктуируют независимо и флуктуации температуры тем больше, чем меньше  $c_V$ . Флуктуации объема, как аддитивной величины, пропорциональны числу частиц.

Выберем теперь в качестве независимых переменных  $p$  и  $S$

$$\Delta V = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Delta S$$

$$\Delta T = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \Delta S + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p = \frac{T}{c_p} \Delta S + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p$$

Используя соотношения Максвелла, получаем

$$w(x) = C \exp \left[ \frac{1}{2kT} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kc_p} (\Delta S)^2 \right]$$

Откуда получаем

$$\langle \Delta p \Delta S \rangle = 0$$

$$\langle \Delta p^2 \rangle = -kT \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

$$\langle \Delta S^2 \rangle = kc_p$$

Итак, мы видим, что давление и энтропия флуктуируют независимо, флуктуации аддитивной величины  $S$  пропорциональны  $N$ , флуктуации энтропии тем больше, чем больше  $c_p$ .

## Лекция 14

### Флуктуации термодинамических параметров

На прошлой лекции мы показали, что функция плотности распределения флуктуаций основных т/д параметров подсистемы замкнутой системы определяется выражением

$$w(x) = C \exp \left[ -\frac{1}{kT} (\Delta U + p\Delta V - T\Delta S) \right]$$

Здесь  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta V$  не обязательно малы. Вспоминая, что  $U = U(S, V)$  для малых флуктуаций получаем

$$\begin{aligned} \Delta U &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \Delta V + \\ &+ \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \Delta S \Delta V \right] = \\ &= T\Delta S - p\Delta V + \frac{1}{2} \left[ \Delta S \Delta \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V + \Delta V \Delta \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right) \right] = \\ &= T\Delta S - p\Delta V + \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V) \end{aligned}$$

Окончательно получаем

$$w(x) = C \exp\left(\frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}\right)$$

Отсюда следует

$$\langle \Delta p \Delta V \rangle = -kT, \quad \langle \Delta T \Delta S \rangle = kT$$

Возьмем в качестве независимых переменных  $V$  и  $T$ , тогда

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

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

Отсюда следует

$$\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V^2 - \frac{c_V}{T} \Delta T^2$$

и функция распределения по флуктуациям принимает вид

$$w(x) = C \exp\left[\frac{1}{2kT} \left( \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V^2 - \frac{c_V}{T} \Delta T^2 \right)\right]$$

Следовательно

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$$

$$\langle \Delta T^2 \rangle = \frac{kT^2}{c_V}$$

$$\langle \Delta V^2 \rangle = -kT \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Таким образом, мы видим, что температура и объем флуктуируют независимо и флуктуации температуры тем больше, чем меньше  $c_V$ . Флуктуации объема, как аддитивной величины, пропорциональны числу частиц.

Выберем теперь в качестве независимых переменных  $p$  и  $S$

$$\Delta V = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Delta S$$

$$\Delta T = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \Delta S + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p = \frac{T}{c_p} \Delta S + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p$$

Используя соотношения Максвелла, получаем

$$w(x) = C \exp \left[ \frac{1}{2kT} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kc_p} (\Delta S)^2 \right]$$

Откуда получаем

$$\langle \Delta p \Delta S \rangle = 0$$

$$\langle \Delta p^2 \rangle = -kT \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

$$\langle \Delta S^2 \rangle = kc_p$$

Итак, мы видим, что давление и энтропия флуктуируют независимо, флуктуации аддитивной величины  $S$  пропорциональны  $N$ , флуктуации энтропии тем больше, чем больше  $c_p$ .

Как видно, измерение величины флуктуаций позволяет определить материальные константы вещества, например, такие как  $c_V$ ,  $c_p$  и т.д.

Изучая зависимость флуктуаций от различных т/д параметров, мы получаем информацию об уравнении состояния вещества.

Сравнивая теоретически рассчитываемые зависимости с экспериментально измеряемыми, мы можем сказать насколько уравнения состояния отличаются от уравнения состояния идеального газа или от уравнения Ван-дер-Ваальса.

### Флуктуации в критической точке

Рассмотрим газ В.д.В. Его отличительной особенностью является наличие горизонтальных участков изотерм, где процесс является изотермически - изобарическим. Функция плотности распределения по флуктуациям т/д параметров имеет вид

$$w(x) = C \exp \left[ -\frac{\Delta G(V)}{kT} \right]$$

где  $G(V)$  - потенциал Гиббса.

Условие равновесия в этом случае определяется условием минимума потенциала Гиббса:

$$\frac{\partial G}{\partial V} = p_0 + \frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V-b} = p_0 - p(V_0) = 0$$

При  $p_0 > p_{\text{crit}}$  объем  $V_0$  определяется однозначно. Если флуктуации объема малы, то

$$\Delta G(V) = \frac{\partial G}{\partial V}(V_0)\Delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial V^2}(V_0)\Delta V^2 + \\ + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 G}{\partial V^3}(V_0)\Delta V^3 + \frac{1}{24} \frac{\partial^4 G}{\partial V^4}(V_0)\Delta V^4 + \dots$$

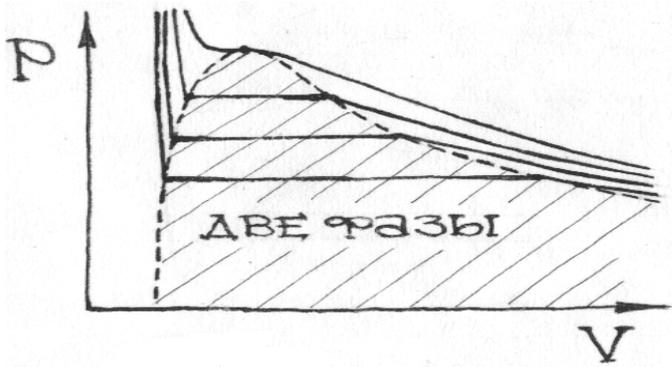
При  $p_0 > p_{\text{crit}}$  равновесное значение объема находится из условия

$$\frac{\partial G}{\partial V}(V_0) = 0$$

и

$$w(x) = C \exp \left[ -\frac{G''(V_0)}{2kT} \Delta V^2 \right]$$

Отметим, что  $G = F + pV$ , поэтому  $G' = F' + p_0$ , следовательно,  $G'' = F''$ .



Для флуктуаций объема получаем

$$\langle \Delta V^2 \rangle = \frac{kT}{G''(V_0)}$$

Учитывая вышеприведенные рассуждения, мы видим, что в области выше критической температуры флуктуации такие же, как и в идеальном газе.

Изучим теперь флуктуации на критической изотерме. Поскольку в равновесной точке

$$\frac{\partial G}{\partial V} = p_0 - p(V_0) = 0$$

то получаем

$$\frac{\partial^2 G}{\partial V^2}(V_{cr}) = -\frac{\partial p}{\partial V}(V_{cr}), \quad \frac{\partial^3 G}{\partial V^3}(V_{cr}) = -\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}(V_{cr})$$

В критической точке

$$\frac{\partial p}{\partial V}(V_{cr}) = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}(V_{cr}) = 0$$

Следовательно

$$G(V) = G(V_{cr}) + \frac{1}{24} \frac{\partial^4 G}{\partial V^4}(V_{cr}) \Delta V^4 + \dots$$

Отсюда получаем

$$w(x) = C \exp \left[ -\frac{G^{IV}(V_{cr})}{24kT} \Delta V^4 \right]$$

Таким образом, флуктуации объема в критической точке определяются выражением

$$\begin{aligned} \langle \Delta V^2 \rangle_{cr} &= \frac{\int \Delta V^2 \exp \left[ -\frac{G^{IV}(V_{cr})}{24kT} \Delta V^4 \right] d\Delta V}{\int \exp \left[ -\frac{G^{IV}(V_{cr})}{24kT} \Delta V^4 \right] d\Delta V} = \\ &= \sqrt{\frac{24kT}{G^{IV}(V_{cr})}} \frac{\int y^2 \exp(-y^4) dy}{\int \exp(-y^4) dy} \end{aligned}$$

Следовательно

$$\frac{\langle \Delta V^2 \rangle_{cr}}{\langle \Delta V^2 \rangle} = \frac{1}{2} \frac{G''(V_0)}{\sqrt{G^{IV}(V_{cr})kT}} \gg 1$$

поскольку  $G(V) \propto NkT$ .

## Пространственные корреляции флуктуаций плотности

Из формул, полученных в предыдущих разделах, следует, что величина флуктуаций плотности числа частиц имеет вид

$$\langle \Delta n^2 \rangle = -\frac{kTn^2}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Это есть характеристика макроскопического объема или его части.

Однако, нас часто интересует изменение плотности числа частиц в какой то части замкнутой системы.

Введем локальную плотность числа частиц

$$n(\vec{r}) = \frac{\Delta N(\vec{r})}{\Delta V}$$

где  $\Delta N(\vec{r})$  число частиц в физически малом объеме  $\Delta V$  в области вблизи точки  $r$ .

Наряду с

$$\langle \Delta n(\vec{r})^2 \rangle = \langle (n(\vec{r}) - \bar{n})^2 \rangle$$

мы можем также ввести

$$\begin{aligned} \langle \Delta n(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2) \rangle &= \langle (n(\vec{r}_1) - \bar{n})(n(\vec{r}_2) - \bar{n}) \rangle = \\ &= \langle n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \rangle - \bar{n} \langle n(\vec{r}_1) \rangle - \bar{n} \langle n(\vec{r}_2) \rangle + \bar{n}^2 = \\ &= \langle n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \rangle - \bar{n}^2 \end{aligned}$$

Отметим, что

1.  $\langle n(\vec{r}) \rangle$  - характеристика положения одной частицы, в то время как  $\langle n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \rangle$  - характеристика взаимного расположения двух частиц;

2. В однородной изотропной среде

$$\langle \Delta n(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2) \rangle = f(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

3. При  $r \rightarrow \infty$

$$\langle \Delta n(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2) \rangle \Big|_{r \rightarrow \infty} = 0$$

Отметим, что вероятность частице 1 находится в объеме  $\Delta V_1$  равна

$$p_1(\vec{r}_1) = \frac{\Delta V_1}{V}$$

Вероятность частице 2 находится в этот момент времени в объеме  $\Delta V_2$  равна

$$p(\vec{r}_2 | \vec{r}_1) = w(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \frac{\Delta V_2}{V}$$

Отсюда получаем

$$p_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = p_1(\vec{r}_1) p_2(\vec{r}_2 | \vec{r}_1) = w(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \frac{\Delta V_1}{V} \frac{\Delta V_2}{V}$$

Число частиц

$$\Delta N(\vec{r}_1) = n(\vec{r}_1) \Delta V_1, \quad \Delta N(\vec{r}_2) = n(\vec{r}_2) \Delta V_2$$

поэтому

$$\langle \Delta N(\vec{r}_1) \Delta N(\vec{r}_2) \rangle = \langle n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \rangle \Delta V_1 \Delta V_2$$

С другой стороны

$$\begin{aligned} \langle \Delta N(\vec{r}_1) \Delta N(\vec{r}_2) \rangle &= N^2 p_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \\ &= \frac{N}{V} \Delta V_1 w(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \frac{N}{V} \Delta V_2 = \bar{n}^2 w(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \Delta V_1 \Delta V_2 \end{aligned}$$

Итак

$$\langle n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \rangle = \bar{n}^2 w(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

Несложно видеть, что

$$w(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \begin{cases} 0, & |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow 0 \\ 1, & |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty \end{cases}$$

Однако, в вышеприведенных рассуждениях мы не учли, что объемы  $\Delta V_1$  и  $\Delta V_2$  могут перекрываться. Для учета указанной возможности введем

$$\delta_i = \begin{cases} 1, & \vec{r}_i \in \Delta V \\ 0, & \vec{r}_i \notin \Delta V \end{cases}$$

тогда

$$\begin{aligned}
\langle n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2) \rangle &= \left\langle \frac{1}{\Delta V_1} \sum_{i \in \Delta V_1} \delta_i \frac{1}{\Delta V_2} \sum_{j \in \Delta V_2} \delta_j \right\rangle = \\
&= \frac{1}{\Delta V_1 \Delta V_2} \sum_{i \neq j} \langle \delta_i \delta_j \rangle + \frac{1}{\Delta V_1 \Delta V_2} \sum_{i \in \Delta V} \langle \delta_i^2 \rangle = \\
&= \bar{n}^2 w(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \bar{n} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)
\end{aligned}$$

Итак

$$\langle n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2) \rangle = \bar{n}^2 w(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \bar{n} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

Корреляционную функцию можно найти из функции плотности распределения в фазовом пространстве

$$w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int w(\vec{p}) d\vec{p} \int w(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$$

Интегрируя получаем

$$w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C \exp \left[ -\frac{\Phi(r_{12})}{kT} - \frac{\Pi(\vec{r}_1)}{kT} - \frac{\Pi(\vec{r}_2)}{kT} \right]$$

Введем

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \quad \vec{R} = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2}$$

После несложных преобразований получаем

$$w(\vec{r}) = \exp\left[-\frac{\Phi(\vec{r})}{kT}\right]$$

Окончательно получаем

$$\langle \Delta n(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2) \rangle = \bar{n} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \bar{n} \rho(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

где

$$\rho(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \bar{n} [w(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) - 1] = \bar{n} \left[ \exp\left(-\frac{\Phi(r)}{kT}\right) - 1 \right]$$

Интегрируя это выражение, получаем

$$\int_V \rho(\vec{r}) dV = \frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{N} - 1$$

Используя полученные ранее формулы, мы можем выразить этот интеграл через т/д функции

$$\int_V \rho(\vec{r}) dV = -\frac{kTN}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - 1$$

## 1. Идеальный газ

Уравнение Клапейрона - Менделеева

$$pV = NkT$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{kNT}{p^2}$$

Следовательно

$$\int_V \rho(\vec{r}) dV = \frac{kTN}{(pV)^2} - 1 = 0$$

В идеальном газе нет взаимодействия между частицами, поэтому и нет корреляции в их взаимном расположении.

## 2. Газ В.д.В.

Для газа В.д.В.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\nu RT}{(V - V_0)^2} + 2\frac{av^2}{V^3}$$

Следовательно

$$\int_V \rho(\vec{r}) dV = \frac{kNT}{kNT - 2\frac{av^2}{V}\left(\frac{V - V_0}{V}\right)^2} \left(\frac{V - V_0}{V}\right)^2 \Big|_{V \rightarrow V_0} \approx \left(\frac{V - V_0}{V}\right)^2$$

Таким образом

$$\int_V \rho(\vec{r}) dV = \left( \frac{V - V_0}{V} \right)^2 - 1 = \begin{cases} 0, & V \gg V_0 \\ -1, & V \rightarrow V_0 \end{cases}$$

или

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \bar{N} \left( 1 + \int_V \rho(r) dV \right) = \begin{cases} N, & \textit{gas} \\ 0, & \textit{solid} \end{cases}$$

## Лекция 15

### Введение в теорию кинетических процессов

Временная эволюция функции плотности распределения вероятности определяется уравнением Лиувилля

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{2n} \frac{\partial}{\partial z_{\alpha}} (\dot{w} z_{\alpha}) = 0$$

или

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial w}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial w}{\partial q_i} \right]$$

где

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$
$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

Гамильтониан ансамбля взаимодействующих атомов или молекул имеет вид

$$H(z) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \Pi(\vec{r}_i) + \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \Phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

### Цепочка уравнений

**Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона**

В этом методе вместо равновесной функции распределения  $w_N(\vec{z}) w_N(\vec{z})$  для  $NN$  частиц рассматриваются функции распределения для координат и импульсов одной, двух, трех и т.д. частиц:

$$w_1(\vec{z}_1, t) = V \int w_N(\vec{z}_1, \vec{z}_2, \dots, \vec{z}_N, t) d\vec{z}_2 \dots d\vec{z}_N$$

$$w_1(\vec{z}_1, t) = V \int w_N(\vec{z}_1, \vec{z}_2, \dots, \vec{z}_N, t) d\vec{z}_2 \dots d\vec{z}_N,$$

$$w_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t) = V^2 \int w_N(\vec{z}_1, \vec{z}_2, \dots, \vec{z}_N, t) d\vec{z}_3 \dots d\vec{z}_N$$

$$w_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t) = V^2 \int w_N(\vec{z}_1, \vec{z}_2, \dots, \vec{z}_N, t) d\vec{z}_3 \dots d\vec{z}_N.$$

Здесь  $V$  – объем, занимаемый системой.

Введение множителей  $V, V^2, \dots V, V^2, \dots$  изменяет нормировочную постоянную функций распределения  $w_1, w_2, \dots w_1, w_2, \dots$

$$\int w_1(\vec{z}_1, t) d\vec{z}_1 = V \int w_1(\vec{z}_1, t) d\vec{z}_1 = V,$$

$$\int w_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t) d\vec{z}_1 d\vec{z}_2 = V^2$$

$$\int w_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t) d\vec{z}_1 d\vec{z}_2 = V^2,$$

т. е., строго говоря, функцией плотности распределения вероятностей являются функции

$$w'_k(\vec{z}_1, \dots, \vec{z}_k, t) = \frac{1}{V^k} w_k(\vec{z}_1, \dots, z_k, t)$$

$$w'_k(\vec{z}_1, \dots, \vec{z}_k, t) = \frac{1}{V^k} w_k(\vec{z}_1, \dots, z_k, t).$$

Удобство введения таких не нормированных на единицу функций распределения будет понятно из дальнейшего.

Распределение Гиббса для систем, описываемых функцией Гамильтона, распадается на произведение функций распределения по импульсам и координатам. Функция распределения по импульсам совпадает с таковой для идеальных систем и является функцией распределения Максвелла, поэтому в дальнейшем речь пойдет только о функции распределения по координатам  $w_{sr}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s) w_{sr}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s)$ .

Равновесные функции распределения  $w_{sr}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s) w_{sr}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_s)$  удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{\partial r_i^\alpha} w_{sr} = \\ & = -\frac{N-s}{kTV} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_{s+1}|)}{\partial r_i^\alpha} w_{(s+1)r}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{s+1}) d\vec{r}_{s+1} \\ & = -\frac{N-s}{kTV} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_{s+1}|)}{\partial r_i^\alpha} w_{(s+1)r}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{s+1}) d\vec{r}_{s+1}, \end{aligned}$$

где  $i = 1, 2, \dots, s$   $i = 1, 2, \dots, s$ ,  $s = 1, 2, \dots, N - 1$   
 $s = 1, 2, \dots, N - 1$ ,  $\alpha = \{x, y, z\}$   $\alpha = \{x, y, z\}$ .

Цепочка уравнений называется иерархией уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ).

Итак, вместо того, чтобы находить конфигурационный интеграл, мы получили цепочку из  $NN$  интегро-дифференциальных уравнений для  $S - S$  — частичных функций распределения. При решении интегро-дифференциальных уравнений в качестве граничных условий используют условия нормировки, а также тот факт, что при  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty$   $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty$  частицы перестают взаимодействовать:

$$w_{S_1+S_2}(\vec{r}_{S_1}, \vec{r}_{S_2}) \rightarrow w_{S_1}(\vec{r}_{S_1})w_{S_2}(\vec{r}_{S_2})$$

$$w_{S_1+S_2}(\vec{r}_{S_1}, \vec{r}_{S_2}) \rightarrow w_{S_1}(\vec{r}_{S_1})w_{S_2}(\vec{r}_{S_2})$$

В случае двухчастичной функции это условие принимает вид

$$w_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|\rightarrow\infty} = w_1(\vec{r}_1)w_1(\vec{r}_2)$$

$$w_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|\rightarrow\infty} = w_1(\vec{r}_1)w_1(\vec{r}_2).$$

Это условие называют условием ослабления корреляций.

Знание одно и двухчастичных функций распределения позволяет определить для равновесного газа, описываемого гамильтонианом, внутреннюю энергию

$$U = N \int \frac{p^2}{2m_0} w_{1p}(\vec{p}) d\vec{p} + \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \int \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) w_{2r}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

и уравнение состояния

$$p = nkT \left[ 1 - \frac{N}{6kTV^2} \int |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) w_{2r}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right]$$

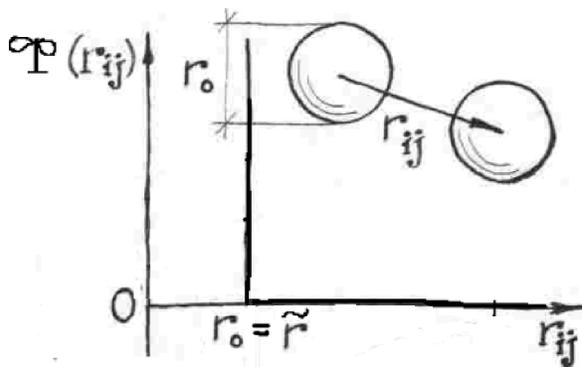
$$p = nkT \left[ 1 - \frac{N}{6kTV^2} \int |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) w_{2r}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right]$$

,

где  $n = \frac{N}{V} n = \frac{N}{V}$ . Здесь учтено, что равновесное распределение распадается на произведение равновесных распределений по импульсам и координатам, что отмечено соответствующими индексами у функций распределения.

Известно несколько аналитических выражений для потенциала взаимодействия  $\Phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) = \Phi(r)$   
 $\Phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) = \Phi(r)$ :

1) График потенциала взаимодействия показан на рисунке. На расстоянии  $r > r_0$  потенциальная энергия отрицательна ( $\Phi(r) < 0$ ), а на расстоянии  $r \leq r_0$  потенциал  $\Phi(r) = \infty$ , т.е. имеется непроницаемая стенка.



2) Модель упругих шаров. Молекулы представляются в виде абсолютно упругих шаров диаметром  $r = r_0$ . Они взаимодействуют (сталкиваются) лишь при сближении на расстояние  $r = r_0$ .

В самом общем случае найти функции  $W_s$  ничуть не проще, чем рассчитать конфигурационный интеграл, поэтому эту систему уравнений решают в различных частных случаях.

### Список вопросов по курсу «Основы статистической физики»

1. Предмет и методы статистической физики. Броуновское движение. Зависимость среднего квадрата смещения от времени.
2. Примеры плотностей распределения вероятности. Совместные, парциальные и условные плотности вероятности. Независимые случайные величины.
3. Давление идеального газа с точки зрения молекулярно-кинетической теории.
4. Фазовое пространство и распределение в нем. Уравнение Лиувилля. Его стационарные решения: микроканоническое и каноническое распределения.
5. Распределение по проекциям скоростей. Распределение Максвелла. Распределение Больцмана. Барометрическая формула.
6. Закон распределения энергии по степеням свободы.
7. Среднеквадратичная скорость молекулы и средний модуль скорости. Частота соударения молекул и длина свободного пробега.
8. Явления переноса: диффузия, вязкость и теплопроводность. Элементарный расчет соответствующих коэффициентов. Дифференциальное уравнение диффузии и его решение.
9. Внутренние и внешние термодинамические параметры. Внутренняя энергия идеального газа и его теплоемкость. Внешняя работа. Теплота.
10. Первый закон термодинамики в частном случае параметров  $T$  и  $V$  и для других сопряженных термодинамических параметров.
11. Второй закон термодинамики. Адиабатический процесс. Цикл Карно. Второй закон термодинамики в формулировках Карно и Томсона.
12. Термодинамическое определение энтропии. Энтропия как функция состояния в общем случае. Информационный смысл энтропии.
13. Энтропия как мера неопределенности молекул идеального газа. Информационный смысл энтропии.
14. Энтропийная формулировка второго закона термодинамики. Обратимые и необратимые процессы.

15. Внутренняя энергия и энтальпия как термодинамические потенциалы. Выражения для  $C_V$  и  $C_P$  через них.
16. Связь равновесного распределения термодинамических параметров со свободной энергией.
17. Свободная энергия и потенциал Гиббса. Второй закон термодинамики в случае изотермических процессов. Максимальная работа и критерий устойчивости состояния.
18. Статистическая сумма (интеграл) и ее связь со свободной энергией. Определение термодинамических функций при помощи статистической суммы.
19. Парциальная плотность распределения вероятности по внутренним термодинамическим параметрам. Микронарушения второго закона термодинамики.
20. Потенциал взаимодействия молекул реального газа. Статистическая сумма для газа Ван-дер-Ваальса.
21. Уравнение Ван-дер-Ваальса и физический смысл постоянных  $a$  и  $b$ . Термодинамические функции газа Ван-дер-Ваальса.
22. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критическая точка. Расчет постоянных Ван-дер-Ваальса методом статистической суммы.
23. Выражение, определяющее энтропию через распределение в фазовом пространстве.
24. Флуктуации основных термодинамических параметров. Частные случаи для переменных  $(V, T)$  и  $(p, S)$ .
25. Цепочка уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона