

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА.

ЛЕКЦИЯ #01

07.09.09

Андреев Анатолий Васильевич

В 1 м^3 воздуха $3 \cdot 10^{19}$ (о-о) частиц; в твердом теле 10^{23} частиц в 1 см^3 ; $\langle v \rangle = 500 \text{ м/с} = 1800 \text{ км/ч}$ для воздуха.
 средняя скорость
 среднее время до столкновения - $2 \cdot 10^{-10} \text{ с.}$; $\ell_{\text{пробег}} = 1000 \text{ \AA}$
 (ангстрем)

Из наблюдений ясно, что вероятности выбора направления или столкновений ∇ равны для всех направлений.

Основная логика

① Температура
 фундаментальность
 понятия так:

Качество	Длина		
Термодинамика	—//—	Время	
Динамика	—//—	—//—	Сила/масса
Термодинамика	—//—	—//—	—//—
			температура

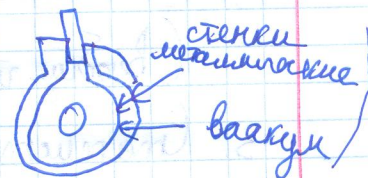
Пробное тело: $\boxed{A}$ $\boxed{B}$ очень маленькое; поднеси к $\circ \leftarrow \boxed{A}$ и B и измери, что будет с C .

Важно, что понятие температуры можно ввести только для тел из очень большого количества частиц.

Если $T=0$ макроскопическое движение останавливается (а сами частицы - нет.) Будем считать, что $T \geq 0$.

② Термодинамическое равновесие. $\boxed{T_1} \boxed{T_2} \xrightarrow[\text{поджо}]{\text{рако или}} \boxed{T_0} \boxed{T_0}$ (остаток макроскопический)

Его существование и факт прихода к нему тел, обменивающихся теплом, — аксиоматично.

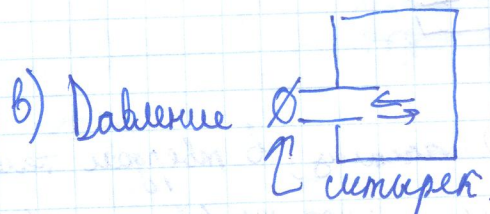


③ Измеряемые системы. (Система Ньютона)

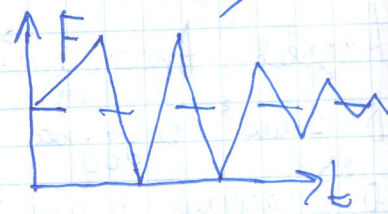
Макроскопические параметры

а) Объем $\boxed{V} \xleftarrow{\text{сжатие}} \nabla$

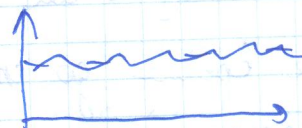
б) Плотность; $n = \frac{N}{V} = \begin{cases} \frac{1}{N_D} \sum_{k=1}^{N_D} \frac{N_k}{V} & (\text{каждо частицу}) \\ \frac{N}{V} & (\text{среднее}) \end{cases}$



Если цилиндр (4000 Å) мал:



Иначе



④ Уравнение состояния: $f(P, V, T, a) = 0$
Есть функциональная зав-ть!

Например, у-е

Клапейрона-Менделеева:

В.С. Клапейрон (1834)

эмпирически

$$PV = \frac{m}{M} R T$$

(1834) вывод ур-я из 14 КТ

⑤ Микро состояние, макросостояние.

а) Микро состояние: $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$
(координаты всех частиц и их импульсы)

б) Макросостояние: P, V, T, a все остальные

Основные подходы

1. Феноменологический подход (эмпирически выявление взаимосвязи между микропараметрами) Н/Р:

а) $PV = f(T)$ при $T = \text{const}$; R. Boyle (1662), E. Mariotte (1678)

б) $V = \text{const}$; $P \sim T$; J. Charles (1787)

в) $P = \text{const}$; $V \sim T$; J.L. Gay-Lussac (1802)

2. Динамический подход. $\frac{d\vec{p}_i}{dt} = F(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$

(В общем виде, где видно, но в рамках каких моделей - важно)

3. Статистический подход.

$\mathcal{U} = \mathcal{U}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \leftarrow$ это, конечно, плотность

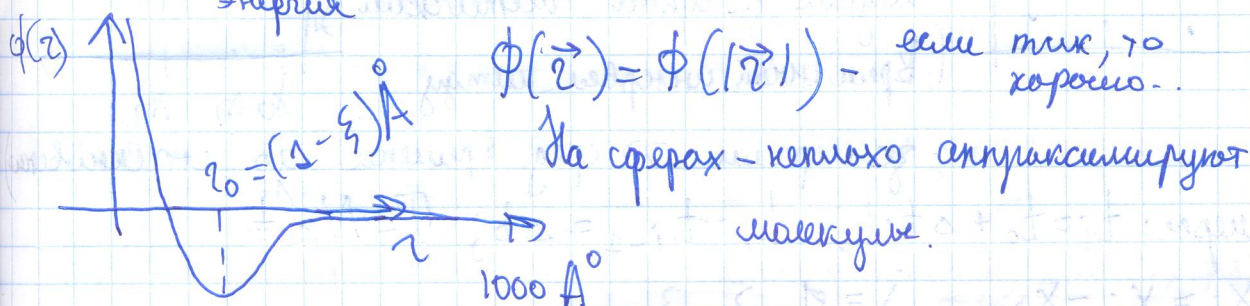
План
курса:

1. Термодинамика: $P, V, T, \oint(P, V, T) = 0$
2. Равнов. стат. физика: $\omega(z)$ - плотность!
3. Теория флуктуаций: $\langle (P - \bar{P})^2 \rangle$
4. Физическая кинематика (неравновесные процессы)
 $\omega = \omega(z, t)$

Агрегатные состояния вещества

$$P = P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i,j=1}^N \phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \text{трехтельные взаимодействия}$$

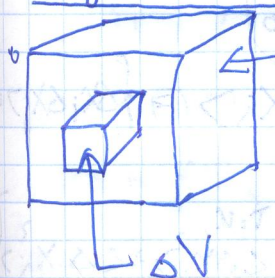
↑ потенциальная энергия ↑ для газа пренебрегаем



ЛЕРЦИ Я # 02

180909

Случайные величины и их описание.



Сосуд с газом.

Многие число N молекул $b \leq V$: $N_1, N_2, \dots, N$.

$$P(N_1) = \frac{N_{\text{выпадения}}}{N_{\text{итераций}}}$$

Проекция скорости: V_x ; вер-ть попадания в интервал:

$$P(a \leq V_x \leq b) = \frac{N_{\text{выпадения}}}{N_{\text{итераций}}}$$

Плотность вер-ти: $\int_a^b \omega(x) dV_x = P(a \leq V_x \leq b)$

Упрощение: $\frac{1}{b-a} \int_a^b \omega(x) dx \xrightarrow{b-a} \text{куда-то}; \omega(x) = \lim_{b \rightarrow a} \frac{P(a \leq x \leq b)}{b-a}$

нормировка: $\int_{-\infty}^{+\infty} \omega(x) dx = 1$

среднее значение: $\int_{-\infty}^{+\infty} V_x \omega(V_x) dV_x = \langle V_x \rangle$

дисперсия: $\int_{-\infty}^{+\infty} (V_x - \langle V_x \rangle)^2 \omega(V_x) dV_x = D_{V_x}$

3. Среднеквадр. значение $\bar{\epsilon} = \sqrt{\overline{\epsilon^2}}$

$$\int_a^b \int_c^d \int_e^f u(V_x, V_y, V_z) dV_x dV_y dV_z = P(a \leq V_x \leq b, c \leq V_y \leq d, e \leq V_z \leq f)$$

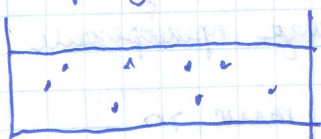
$$\langle f(\vec{V}) \rangle = \int f(\vec{V}) u(\vec{V}) d\vec{V} - \text{удобное обозначение.}$$

• Маргинальные ф-е распределения: $u_1(V_x) = \int \int u(\vec{V}) dV_y dV_z$

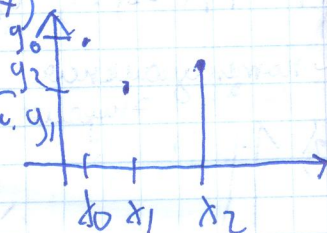
• Условная плотность распределения: $u(V_y | V_x) \cdot u(V_x) = u(V_x, V_y)$

• Если $u(V_x, V_y) = u_1(V_x) u_2(V_y)$, то независимы V_y и V_x есть.

Броуновское движение. Р. Броун (1827)



Следим за одной частицей.
(Временной интервал между



замерами $\gg$ сред. времени до столкновения)

Замеры: $t_i = t_0 + \Delta t \cdot i$; $t_i - t_{i-1} = \Delta t$; $T = N \Delta t$

$$\Delta X_i = X_i - X_{i-1} \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

$$X(T) = X_0 + \sum_{i=1}^N \Delta X_i; \quad \langle X(T) - X_0 \rangle = \langle \sum_{i=1}^N \Delta X_i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Delta X_i \rangle$$

$$= 0, \text{ ибо } \langle \Delta X_i \rangle = 0 \text{ (ибо все равнонаправлено)}$$

$$\text{Рассмотрим } \langle (X(T) - X_0)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \Delta X_i \Delta X_j \rangle \equiv \begin{cases} \langle \Delta X_i \Delta X_j \rangle \\ \langle \Delta X_i^2 \rangle, i=j \end{cases}$$

$$\equiv \sum_{i=1}^N \langle \Delta X_i^2 \rangle \equiv \left[\begin{matrix} T \\ 0 \\ \Delta t \end{matrix} \right] \langle \Delta X_1^2 \rangle \equiv \frac{\langle \Delta X_1^2 \rangle}{\Delta t} T = 2 D T - \text{диффузия.}$$

• Если независимы, то $\langle \Delta X \Delta y \Delta z \rangle = \langle \Delta X \rangle \langle \Delta y \rangle \langle \Delta z \rangle$

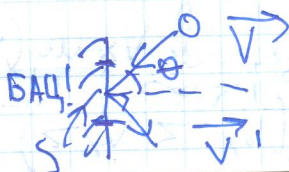
• В 3D, $\langle (\vec{r}(T) - \vec{r}_0)^2 \rangle = 6 D T$.

Понимая, "замечаем" траектории, рисуем пропорционально времени.

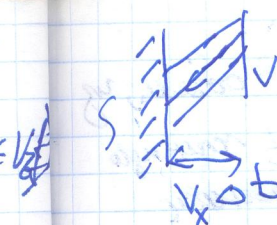
Основы МРТ.

• Давление идеального газа.

Откуда оно берется:



маленькая!


 $\Delta V = S \cdot V_x \Delta t = S V_x \Delta t \cos \theta$
 $\Delta n(V_x) \rightarrow [V_x, V_x + \Delta V_x]; \sum_{V_x} \Delta n(V_x) = n$
 $\Delta n(V_x) = m u(V_x) \Delta V_x$

$\Delta N(V_x) = \Delta n(V_x) \Delta V_x = \Delta n(V_x) S V_x \Delta t$

Закон сохранения $\frac{\Delta p}{\Delta t} = F; F(V_x) \Delta t = \Delta p_x \Delta N(V_x)$

$F(V_x) \Delta t = 2m V_x \Delta n(V_x) S V_x \Delta t; F(V_x) = \frac{\Delta n(V_x) 2m V_x^2 S}{1}$

$P = \sum_{V_x < 0} F(V_x) = \sum_{V_x < 0} 2 \Delta n(V_x) m V_x^2 = 2m \sum_{V_x < 0} V_x^2 \Delta n(V_x)$

$P = 2mn \int_{-\infty}^0 V_x^2 u(V_x) dV_x \equiv \int_{-\infty}^0 V_x^2 u(V_x) dV_x$

$\Rightarrow \text{Изучившая ясно, что } u \text{ равно} \} = mn \int_{-\infty}^{\infty} V_x^2 u(V_x) dV_x = mn \langle V_x^2 \rangle (*)$

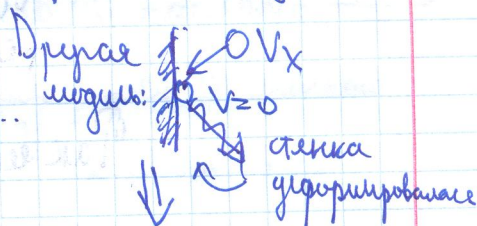
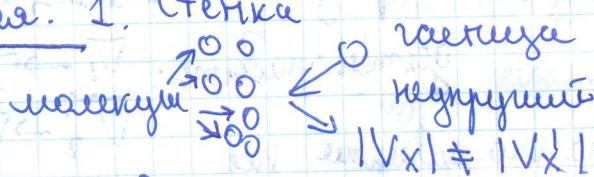
Преобразование Больцмана.

$PV = \frac{m}{M} R T; K = \frac{R}{N_0} - \text{универсальная газ. постоянная}$
 $- \text{число Авогадро } 6,02 \cdot 10^{23}$

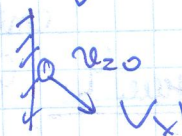
$PV = N K T, N = N_0 \frac{m}{M} - \text{полное число молекул газа.}$

$P = n K T; + (*) \Rightarrow m \langle V_x^2 \rangle = K T; \text{ т.е. } T - \text{мера упругих столкновений}$

Измерения. 1. стенка



стенка
отбрасывает и
выбрасывает
молекулы



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

$f_2 = nS \sum_{V_x' > 0} m V_x'^2 u(V_x') \Delta V_x'$

Умно $f = f_1 + f_2 = mnS \sum_{V_x} V_x^2 u(V_x) \Delta V_x \Rightarrow \text{как было}$

$\Rightarrow mnS \int_{-\infty}^{\infty} V_x^2 u(V_x) dV_x$

ЛЕКЦИЯ #03

Итак, $p = nm \langle V_x^2 \rangle$; это верно в случае, когда стенка упругая.

180909

Задача 2 Откажемся от идеальных стенок.
 $\Delta N(V_x) = n u(V_x) \Delta V_x$ $S V_x \Delta t$ - объем, из
 $u(V_x) = \sum_{V_y, V_z} u(V) \Delta V_y \Delta V_z$; который за Δt достигнет стенки

$$\Delta N(V_x) = \sum_{V_y, V_z} n S V_x u(V) \Delta V_y \Delta V_z \Delta t$$

Торизменты

$$\left. \begin{array}{l} \leftarrow \vec{p} \right) \int_1 = \sum_{\vec{V}(V_x < 0)} \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} \Delta N(\vec{V}) = \sum_{\vec{V}(V_x < 0)} \Delta \vec{p} n S V_x u(\vec{V}) \Delta V$$

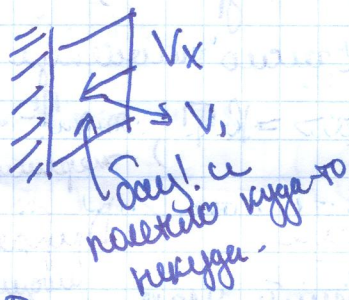
$\rightarrow p$, симметрия:

$$2 \int_1 = \sum_{\vec{V}(V_x > 0)} \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} \Delta N(\vec{V}) = \sum_{\vec{V}(V_x > 0)} \Delta \vec{p} n S V_x u(\vec{V}) \Delta V$$

$$\vec{f} = \vec{f}_1 + \vec{f}_2 = \sum_V \vec{p} n S V_x u(\vec{V}) \Delta V$$

Проверим на y : $f_y = m n S \sum_V V_x V_y u(V_x) u(V_y) u(V_z) \Delta V_x \Delta V_y \Delta V_z$
 $= m n S \langle V_x \rangle \langle V_y \rangle$

Задача 3 Откажемся от идеальности газа



$u = (\vec{V}, \vec{r})$ - не зав. от t , а от

1. Силы

до раз к-то выйдешь, то кто-то

должен прийти: $\vec{V}_1 \rightarrow \vec{V}^*$
 $\vec{V}_2'' \rightarrow \vec{V}$

Так есть не только движение все
 стенок асуда, но и вытеснение.

Задача 4 Если нет орг. направления, то $\langle V_x^2 \rangle = \langle V_y^2 \rangle = \langle V_z^2 \rangle$
 $\langle V_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle V^2 \rangle$

Задача 5 (Закон Дальтона) (J. Dalton, 1801-1803)

$$p = n m \langle V_x^2 \rangle = n m \frac{1}{3} \langle V^2 \rangle = \frac{2n}{3} \frac{m \langle V^2 \rangle}{2}$$

$$pV = \frac{2}{3} \langle E_{\text{перемещение}} \rangle; \langle E_{\text{перемещение}} \rangle = \sum_{k=1}^N \langle E_{\text{перемещение}}^{(k)} \rangle$$

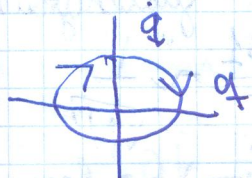
А у нас, $pV = \frac{2}{3} \sum_k \langle E_{\text{перемещение}}^{(k)} \rangle$

Если сдесь, то $p = \sum p_k$.

Основные распределения стат. физики.

Фазовое пространство. $\vec{Z} = \{q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n\}$ Если раз
атамный с N частицами, то координаты в N -мерное про-во.

1) p



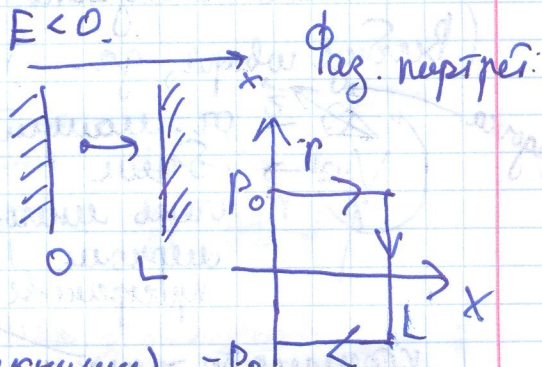
$E = \text{const}$: Консервативная энергия.

2) p

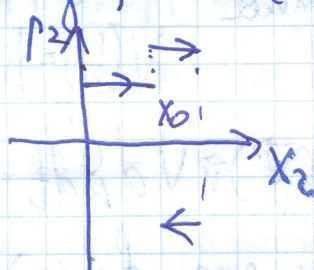
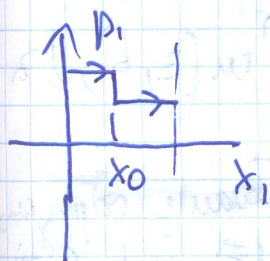


Диссипативный процесс: $E < 0$.

$E > 0$; Рассмотрим:



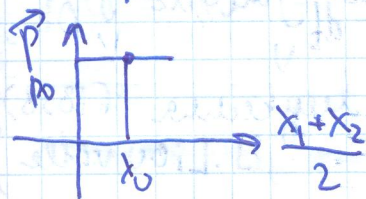
Если частица где, то: (в x_0 столкнувшись)



т.е. где все сходятся. А если
частицы много и неупругие?

Из закона сопр. импульса
следует, что в фаз. пр-ве существуют

интерференция, не которая движение осевое просто



"Легко" заметить, что у нас это $\frac{x_1 + x_2}{2}$.

Будем работать далее через гамильтониан
формализм: $H(\vec{Z}) = K + U$.

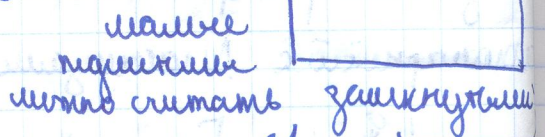
3) p

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (\text{определение скорости движения})$$

$$\frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (\text{это 2-й закон Ньютона. Да, это он!})$$

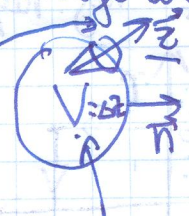
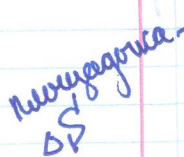
4) p

$$\text{Или в б.в. виде: } \frac{dZ_d}{dt} = f_d(Z) = \begin{cases} \frac{\partial H}{\partial p_d}, & 1 \leq d \leq n \\ -\frac{\partial H}{\partial q_d}, & n+1 \leq d \leq 2n \end{cases}$$

$$\Delta p = u(z) \Delta z; u(z) = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{\Delta p}{\Delta z}$$


Тогда $\langle x^2 \rangle \sim N$; отклонения углов: $\frac{\delta \theta}{1} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$

(Везде швары, га...)



т. малый
объем в
стенки микро-
зерном
пристроении.

$\vec{z} \cdot \vec{n} > 0$ - raqamga yig'it uz V

$\vec{E} \parallel CO$ - замурка нагачу б/в

$$\Delta N(z) = N_0 u(z) \Delta z$$

have the ~~same~~
negotiations

количество триго-
нов, указавшихся в ΔZ .

$$N(t) = N \int u(z, t) dz$$

Векторная запись: $\Delta N = n(\vec{v}) \vec{n} \vec{v} dS dt$. $\vec{v}$ — скорость движения заряда.

$$\frac{dN}{dt} = - \oint N u(z) \vec{z} d\vec{S} \quad \text{Umformung, um } \oint u(z) \vec{z} d\vec{S} = \int \operatorname{div}(u \vec{z})$$

(теперь Окомпактно-замкн!) и тогда $\frac{d}{dt} \int_V u(z) dz = \int_V \frac{\partial u}{\partial t} dz$
и наконец: $\text{div}(\vec{u}) = 0$

а получаем: $\frac{d\vec{u}}{dt} + \text{div}(\vec{u} \vec{z}) = 0$ (уравнение Липкина (1838))

(Это, практически, закон сохранения
тепла растущ.)

интеркариальная запись: $\frac{\partial u}{\partial t} + \sum_{k=1}^{2n} \frac{\partial}{\partial z_k} (u z_k) = 0.$

$$\text{или } - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_i} (u \dot{q}_i) - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial p_i} (u \dot{p}_i) = 0 \quad \text{из уравнений Лагранжа}$$

$$\frac{\partial u}{\partial T} = - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_i} \left(u \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial p_i} \left(u \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) =$$

$$= - \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial u}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} + u \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial u}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - u \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right]$$

$$= \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \psi}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \psi}{\partial q_i} \right] \leftarrow \text{канонические запись уравнения Льювиев.}$$

↑
Скобки Пуассона

Иногда те $\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0$? Из уравнения Льювиев:)

Лемма Если $\psi(z, t) = f(H(z))$, то от времени ψ не зависит.

До-во $\frac{\partial \psi}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \psi}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \psi}{\partial q_i} \right] = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \psi}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \psi}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] = 0. \text{ Ч.Т.Д.}$

Это легко понять: $\frac{\partial H}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} \right] =$

$$= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0 \quad (\text{Для замкнутой системы})$$

2509 09

ЛЕКЦИЯ #04

В механике, $H(z) = E$; $\vec{p}(z) = \vec{p}_0$; $\vec{M}(z) = \vec{M}_0$ (интегралы движения)

Значит, ψ как-то выражается через Γ . Однако фазовое пр-во $2n$ -мерно, а решение системы $2n-7$ мерно; при этом $\int \psi(z) dz = 1$. Значит, $\psi(z) = C \delta(H(z) - E) \delta(\vec{p}(z) - \vec{p}_0) \delta(\vec{M}(z) - \vec{M}_0)$.

А если систему не подвигать и не крутить, то $\psi(z) = C \delta(H(z) - E)$ (микроканоническое распределение)

Пусть $z = \{z^{(1)}, z^{(2)}\}$ и системы не взаимодействуют, тогда $H(z) = H(z^{(1)}) + H(z^{(2)}) \Rightarrow \ln \psi = \ln \psi_1 + \ln \psi_2$
 $\psi = \psi_1(z^{(1)}) \psi_2(z^{(2)})$

Значит, энтропия зависит от аддитивных интегралов:

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

↑
константа

↑
нормировки

но, это не дельта-функция! :)

Тогда $\psi(z) = C_1 C_2 \exp \{ \beta_1 H(z^{(1)}) \} \exp \{ \beta_2 H(z^{(2)}) \}$

Введем обозначения, $H(z) = H(z^{(1)}) + H(z^{(2)}) + V(z^{(1)}, z^{(2)})$
 $\nearrow$ взаимодействия; на малых временах Будни (и мотни) приближает

Из соображений симметрии ясно, что в состоянии

термодинамического равновесия $\mu(z): \beta_1 = \beta_2 = \beta = -\frac{1}{kT_0}$

$\mu(z) = C \exp \left\{ -H(z) \cdot \frac{1}{kT_0} \right\}$ (каноническое распределение, распределение Гиббса)
 J.N. Gibbs (1901) некий параметр

Это распределение - не выводимое, а аксиоматично заданное (что мы там выше писали - это так, наводящее соображение)

Распределение по проекциям скоростей

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

$K = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$ (рассматриваем мономолекулярный газ, но обобщение на смеси тривиально)

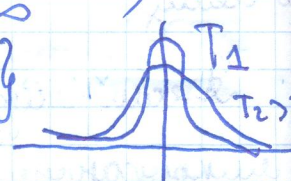
Тогда $\mu(z) = C \exp \left\{ -\frac{1}{kT_0} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right\} \exp \left\{ -\frac{1}{kT_0} \Pi(q) \right\} = \mu(p) \mu(q)$

$\mu(p) = \prod_{i=1}^N \exp \left\{ -\frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right\} = \prod_{i=1}^N \mu(p_i); \vec{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \Rightarrow$

$\Rightarrow \mu(\vec{p}_i) = \mu(p_x) \mu(p_y) \mu(p_z);$

$\mu(V_x) = C \exp \left\{ -\frac{m V_x^2}{2kT_0} \right\};$ с таковы, что $\int_{-\infty}^{+\infty} \mu(V_x) dV_x = 1$

Нормируем, $\mu(V_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT_0}} \exp \left\{ -\frac{m V_x^2}{2kT_0} \right\}$

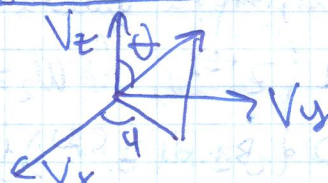


$\langle V_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} V_x \mu(V_x) dV_x = 0; \langle V_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} V_x^2 \mu(V_x) dV_x = \frac{kT}{m}$

Т.к. $p = nm \langle V_x^2 \rangle = nkT_0$; т.к. $p = nkT$ (из уравнения идеального газа - Максвелла) $\Rightarrow T_0 = T$, т.е. температура - это параметр в распределении Гиббса. (еще одно определение)

Распределение Максвелла

$$V = \sqrt{V_x^2 + V_y^2 + V_z^2}$$



состояние системы
 скорость

$$\begin{cases} V_x = V \sin \theta \cos \varphi \\ V_y = V \sin \theta \sin \varphi \\ V_z = V \cos \theta \end{cases} \quad dV_x dV_y dV_z = V^2 \sin \theta dV d\theta d\varphi$$

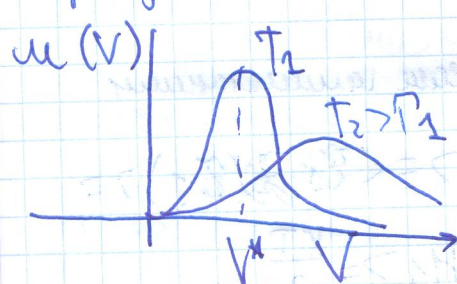
Покажем, что: $\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi u(\vec{v}) dV_x dV_y dV_z = 1 =$

$$= \int_0^\infty dV \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta u(V, \theta, \varphi) = 1 \quad \text{Легко показать,}$$

то $u(V, \theta, \varphi) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} V^2 \exp \left\{ -\frac{mV^2}{2kT} \right\} \sin \theta$

$$u(V) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta u(V, \theta, \varphi); \quad u(V) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} V^2 \exp \left\{ -\frac{mV^2}{2kT} \right\}$$

Формула Максвелла: J. C. Maxwell, 1859.



$V^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ — наименьшая скорость

$\langle V \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{m}}$ — там же надо!

$\langle V^2 \rangle = \frac{3kT}{m}; \quad C = \sqrt{\langle V^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

Распределение Больцмана.

Распределение молекулы по координатам если сами они не взаимодействуют, но есть внешие поле. $u(q) = C \exp \left\{ -\frac{\Pi(q)}{kT} \right\};$

$\Pi(q) = \sum_{i=1}^N \Pi(\vec{r}_i) + \Pi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ — пренебрегаем в разрешенном случае

$u(q) = u(\vec{r}_1) \dots u(\vec{r}_N); \quad u_1(\vec{r}) = C \exp \left\{ -\frac{\Pi(\vec{r}_1)}{kT} \right\}$

L. Boltzmann (1868-71)

Важный случай: барометрические формулы: $\Pi(\vec{r}) = mgx;$

$u(x) = C \exp \left\{ -\frac{mgx}{kT} \right\}; \quad N(x) = N \int u(x) dx; \quad n(x) = n(0) \exp \left\{ -\frac{mgx}{kT} \right\}$

$p(x) = p(0) e^{-\frac{mgx}{kT}}$

— давление на поверхности земли.

Закон распределения энергии по степеням свободы.

$\langle z_\alpha \frac{\partial H}{\partial z_\beta} \rangle = kT \delta_{\alpha\beta} \quad (z_\alpha, z_\beta - \text{какие-то координаты из } z_j)$
 Это можно доказать.

$$\langle z_2, \frac{\partial H}{\partial z_\beta} \rangle = c \int z_2 \frac{\partial H}{\partial z_\beta} \exp \left\{ -\frac{H(z)}{kT} \right\} dz = c \int z_2 \frac{\partial H}{\partial z_\beta} e^{-\frac{H}{kT}} dz$$

$$\prod_{i \neq \beta} dz_i = \int dz' \int c z_2 e^{-H/kT} \frac{\partial H}{\partial z_\beta} dz_\beta = \int dz' \int c z_2 \frac{\partial}{\partial z_\beta} (e^{-H/kT}) dz_\beta$$

$$(e^{-H/kT}) (-kT) dz_\beta = - \int c z_2 \frac{\partial}{\partial z_\beta} (e^{-H/kT}) dz_\beta$$

$$= c z_2 e^{-H/kT} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int c \exp \left\{ -\frac{H}{kT} \right\} \frac{\partial z_2}{\partial z_\beta} dz_\beta$$

если симметричные, то равно 0

если не симметричные, то п.э. = 0 на сим. т.ч. Итого,

$$I = kT \delta_{\alpha\beta} \int c e^{-H/kT} dz = kT \delta_{\alpha\beta}$$

Применения: 1. $H(z) = C z_1^2 + H'(z')$ (если канонический
квадратичен) $\langle z_1, \frac{\partial H}{\partial z_1} \rangle = \langle z_1, 2z_1 \rangle =$
 $= 2 \langle z_1^2 \rangle = kT \Rightarrow \langle H_1 \rangle = \frac{kT}{2}$

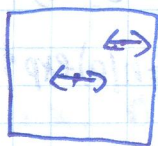
2. $H(z) = Q(z_1, z_2, \dots, z_s) + H'(z')$, и $Q(z_1, \dots, z_s) =$
 $= \sum_{k_1, \dots, k_m=1}^s C_{k_1 \dots k_m} z_{k_1} \dots z_{k_m}$ (однородная форма
степени s)

Тогда $\sum_{k=1}^s z_k \frac{\partial Q}{\partial z_k} = m \cdot Q$ (теорема Эйлера)

Значит, $\langle Q \rangle = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^s \langle z_k \frac{\partial Q}{\partial z_k} \rangle = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^s \langle z_k, \frac{\partial H}{\partial z_k} \rangle$

$= \frac{kT s}{m}$ (если $m=1$, то $\Pi(x) = mgx$, $\langle \Pi(x) \rangle = kT$)

($m=2$: $K(V_x) = \frac{mV_x^2}{2}$; $\langle K \rangle = \frac{kT}{2}$)



Центр масс: $\vec{r}_0 = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \vec{r}_i}{M}$; $M = \sum_i m_i$; $\vec{V}_0 = \vec{v}_0 = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \vec{V}_i}{M}$

$\langle V_0^2 \rangle = \frac{1}{M^2} \sum_{i,j} m_i m_j \langle \vec{V}_i \cdot \vec{V}_j \rangle = \frac{1}{M^2} \sum_{i=1}^N m_i^2 \langle \vec{V}_i^2 \rangle$

или дисперсия

Если все одинаковые, то $\langle V_0^2 \rangle = N \frac{m^2}{M^2} \langle V_1^2 \rangle =$

$= \frac{m}{M} \langle V_1^2 \rangle$; $\frac{M \langle V_0^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle V_1^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}$

А если N велико, то $\langle V_0^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle V_1^2 \rangle$.

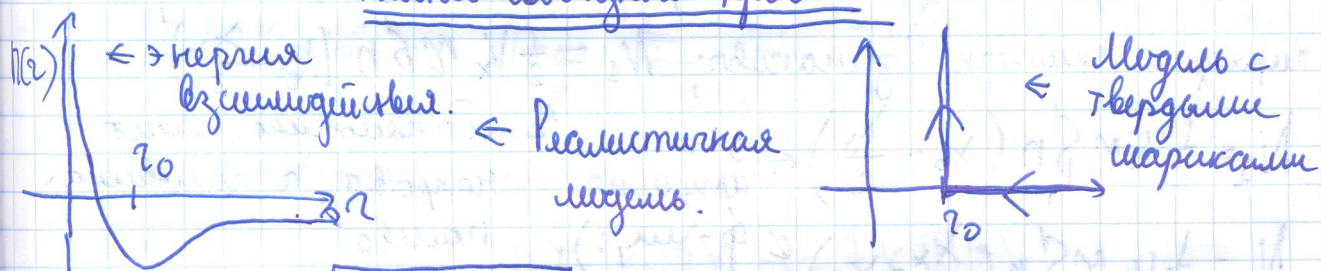
ЛЕКЦИЯ #05

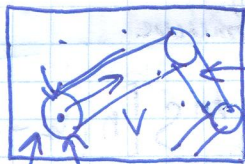
020909

Если $T=300$ К, $m_{\text{нейтрона}} = m_{\text{протона}} = 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг,
 то $v = \langle V \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = 1,45 \cdot 10^3$ м/с; $v_{H_2} = 1700$ м/с;
 $v_{N_2} = 455$ м/с
 $v_{\text{ионы}} = 5$ м/с $v_i = 425$ м/с

Но тогда запасы энергии распределяются почти мгновенно?
 Нет, ибо они слишком часто сталкиваются. Надо учитывать
 размеры молекул!

Длина свободного пробега.



Рассмотрим
 обьём:  может столкнуться с молекулами
 из цилиндрика; $V = \pi d^2 v l$
 радиус d_0

Пусть длина цилиндра сильно больше размеров молекулы.

Число столкновений $= n_0 V_{\text{цил}} = \pi d^2 n_0 v t$; $\frac{N}{t} = \pi n_0 d_0^2 V$ число столкновений
 в единицу времени.

$V = \langle \frac{N}{t} \rangle = \pi n_0 d^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$ Однако, если двигаться во молекулы,

то вместо V надо подставить $\langle |\vec{V}_1 - \vec{V}_2| \rangle$. $\omega(\vec{V}_1, \vec{V}_2) =$

$= C \exp\left\{-\frac{m \vec{V}_1^2}{2kT}\right\} \exp\left\{-\frac{m \vec{V}_2^2}{2kT}\right\}$ Введем $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$; $\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$

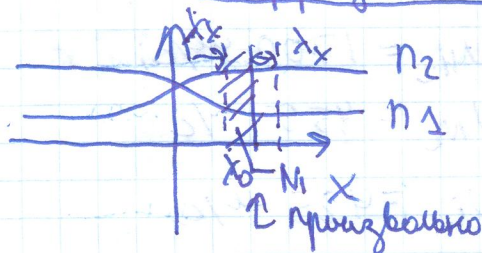
$V_0 = \frac{m_1 \vec{V}_1 + m_2 \vec{V}_2}{m_1 + m_2}$ $\otimes C \exp\left\{-\frac{m V^2}{2kT}\right\} \omega(\vec{V}_0)$, где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \stackrel{\text{если } m_1=m_2}{=} \frac{m}{2}$

$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} v$ (Ибо $\langle v_{\text{отн}} \rangle = \int v \exp\left\{-\frac{m v^2}{2kT}\right\} dv$

$\lambda = \sqrt{2} \pi n_0 d^2 v$, $\lambda = \frac{1}{\sigma}$; $\lambda = 0,1$ для $\lambda \sim 10^{-9}$

частота столкновений $\uparrow$ среднее время между столкновениями $\uparrow$ средний пробег? воздуха: $\lambda \sim (1-10) \cdot 10^{-6}$ м (нм)

Плотность потока частиц и диффузия



Смесь газов; концентр. зависит от
Для простоты, считаем, что
 $n_1 + n_2 = \text{const}$; $T = \text{const}$.

По закону Дальтона, $p = p_1 + p_2 = n_1 kT + n_2 kT = \text{const}$.

$$v_x = \langle |V_x| \rangle = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}}; \quad \lambda_x = v_x \tau = \frac{v_x}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0 u}$$

↑
непродолжительно

Понятно, что около x_0 слева/справа на расстоянии порядка примерно одинаково; $N_1 = \frac{1}{2} v_x \tau S n(x_0 - \frac{\lambda_x}{2})$

$$N_1 = \frac{1}{2} v_x \tau S n(x_0 - \frac{\lambda_x}{2}) \leftarrow \text{это атомы, а молекулы}$$

$$N_2 = \frac{1}{2} v_x \tau S n(\frac{\lambda_x}{2} + x_0) \leftarrow \text{ф-ция, а не константа}$$

Поток частиц: $\Delta N = N_1 - N_2 = \frac{1}{2} v_x \tau S [n(x_0 - \frac{\lambda_x}{2}) - n(x_0 + \frac{\lambda_x}{2})]$
и, раз все малюсенькое, а λ_x мало, то

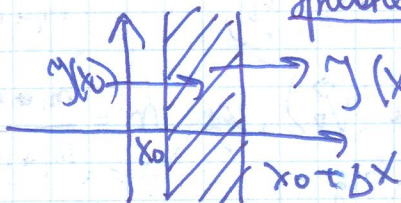
$$\Delta N = -\frac{\lambda_x}{2} S \lambda_x \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=x_0} \quad (\text{Разложим в ряд Тейлора})$$

↑
возьмем мал. часть

$$\gamma = \frac{\Delta N}{S \tau} = -\frac{\lambda_x^2}{2 \tau} \frac{\partial n}{\partial x} \equiv -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad \left[\begin{array}{l} \text{коэфф.} \\ \text{диффузии} \end{array} \right] : D = \frac{\lambda_x^2}{2 \tau}$$

$$D = \frac{\lambda_x^2}{2 \tau} = \frac{v_x^2}{2} \tau = \frac{1}{4 \pi d^2 n} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

Уравнение диффузии



Δx - произвольное, что не обязательно $\sim$ длине пробега.

$$N = n(x_0, t) S \Delta x$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} (n S \Delta x) = -S \gamma(x_0 + \Delta x) + S \gamma(x_0)$$

↑
покидающие в объеме
↑
приходящие

Умкн, $\frac{dN}{dt} = -S \frac{\partial \gamma}{\partial x} \Delta x$ (Разложим в ряд Фурье а что-то куда-то гоним о-о)

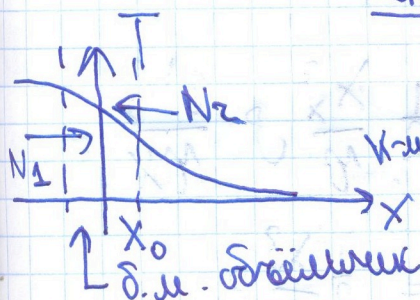
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial \gamma}{\partial x} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - \text{уравнение диффузии.}$$

Рассмотрим случай $n(x,0) = C_0 \delta(x-x_0)$; тогда

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

В броуновском движении, $\langle (x(t)-x_0)^2 \rangle = 2Dt$, а $D = \frac{1}{2} \langle \Delta x^2 \rangle \frac{1}{\Delta t}$
 Если для бора скорость бора v , то $l = vt = \lambda \frac{t}{\tau}$; $\sqrt{\langle (x-x_0)^2 \rangle} = \sqrt{2Dt} =$
 $= \frac{\lambda}{2\sqrt{2}} \sqrt{\frac{t}{\tau}}$; $\tau = 10^{-9}$ с. Тогда $\frac{l}{\sqrt{\langle (x-x_0)^2 \rangle}} = 10^5$ при $t = 1$ с. в н.у.

Термопроводность.



$$K_1(x) = \left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k T(x)$$

$K(x) = K_1(x) n(x)$ - плотность кин. энергии в т.х.

Повторяя аналогичные рассуждения,

$$\frac{N_1}{S \cdot \tau} = \frac{1}{2} \frac{\lambda x}{\tau} n\left(x_0 - \frac{\lambda x}{2}\right); \quad \frac{N_2}{S \cdot \tau} = \frac{1}{2} \frac{\lambda x}{\tau} n\left(x_0 + \frac{\lambda x}{2}\right)$$

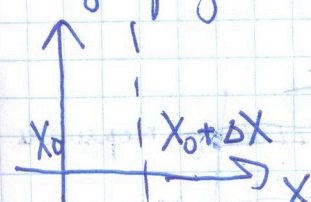
$$\frac{K_1}{S \cdot \tau} = \frac{1}{2} \frac{\lambda x}{\tau} K\left(x_0 - \frac{\lambda x}{2}\right); \quad \frac{K_2}{S \cdot \tau} = \frac{1}{2} \frac{\lambda x}{\tau} K\left(x_0 + \frac{\lambda x}{2}\right), \text{ где } \begin{cases} K_1 = K_1 N_1 \\ K_2 = K_2 N_2 \end{cases}$$

$$\frac{\Delta K}{S \tau} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda x^2}{\tau} \frac{\partial K}{\partial x}; \quad \Delta K = \Delta Q, \text{ на самом-то деле!}$$

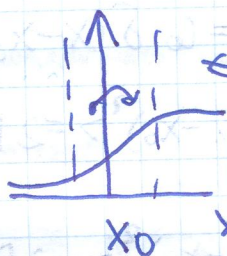
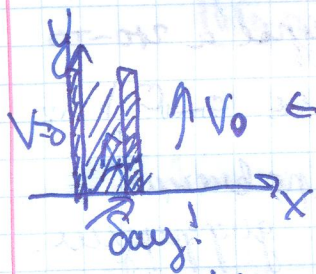
$$K(x) = k(T(x)); \quad \frac{\partial K}{\partial x} = \frac{\partial K}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}; \quad \frac{\partial K}{\partial T} = C_v \rho - \text{теплоемкость моль. вещества.}$$

$$\frac{\Delta Q}{S \tau} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda x^2}{\tau} \frac{\partial K}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda x^2}{\tau} C_v \rho \frac{\partial T}{\partial x} = -\chi \frac{\partial T}{\partial x}; \quad \chi = \frac{1}{2} \frac{\lambda x^2}{\tau} C_v \rho$$

Уже раз аналогично, $\frac{dK}{dt} = \chi \frac{\Delta x}{\tau} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial K}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\chi \frac{\partial T}{\partial x} \right)$
 и если $C_v \rho \rightarrow \text{const}$: $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda x^2}{2\tau} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$
 где χ - теплопроводность



Вязкость.



← перекосив, молекула таргизит / укоряет поток...

Введем $\eta(x) = m_0 V_y(x)$

Плотность $\rho(x) = m_0 V_y(x) n(x)$. И еще раз, аналогично,

$$\frac{\Delta K}{S \eta} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\eta} \frac{\partial K}{\partial x} ; 1) \Delta K = K_1 - K_2 = m_0 V_y \Delta N = \Delta(M_{xy})$$

$$= F_y \eta \text{ (однако, сингулярность!)}$$

$$2) \frac{\partial K}{\partial x} = m_0 n \frac{\partial V_y}{\partial x} = \rho \frac{\partial V_y}{\partial x} ; \frac{F_y \eta}{S \eta} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\eta} \rho \frac{\partial V_y}{\partial x}$$

$$\frac{F_y}{S} = -\eta \frac{\partial V_y}{\partial x} \quad \eta - \text{коэф. вязкости} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\eta} \rho$$

09.10.09

ЛЕКЦИЯ # 06

Мы получили, что λ и η не зависят от плотности. Если $\lambda = C \nu$. Как показали эксперименты, $\frac{\lambda}{\eta} = A \cdot C \nu$, где $1,4 \leq A \leq 2,5$. Учитывая грубость модели, все очень даже хорошо. Истинные модели, много получают лучшие результаты. Давайте получим $A = \frac{5}{2}$ (в теории).

Получим этого, мы считаем, что $\lambda_x \ll d$; Если $\lambda_x \gg d$, то все иначе: λ, η скажутся зависящими от плотности. И все иначе при очень высокой плотности.

Периодические параметры.

- (1) Внутренние: $\vec{z} = \{q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n\}$
- а) $\Pi_V(\vec{z}) = \int_V \vec{z} \in V$ - пол. энергия в ω стенках



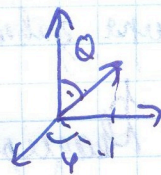
поршни $\updownarrow$
раз

V- внутренний параметр.



Иногда двухатомные молекулы могут вые-
ние распадаются так...

C- $\vec{d} = e \cdot d$ (дипольный момент)



$\vec{d} \uparrow \vec{E}$ - во поле диполи по нему выравниваются
 $W_E = -\vec{d} \vec{E}$

б) $H(\vec{r}) = K + \Pi$

В общем, внутр. параметр- кинто, зависящие от графовых координат.

Поляризация: $\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i \in V} \vec{d}_i$

Внутренняя энергия

$U = \langle H(\vec{r}) \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \rangle = \frac{3kT}{2} N = \frac{3}{2} \frac{m}{M} R T$ Введем для молекулы $\vec{r}_i, \theta_i, \varphi_i$ (еще есть

l_i - расстояние между атомами). Тогда:

$H(\vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{\vec{p}_\theta^2}{2I_\theta} + \frac{\vec{p}_\varphi^2}{2I_\varphi}$; для двухатомных молекулы $U = \langle H \rangle = \frac{5}{2} \frac{m}{M} R T$

② Внешние параметры- параметры, от которых зависит ф-я распреде-
ления плотности вероятности; $\omega = (z, a_1, \dots, a_n)$. $a = (T, a')$

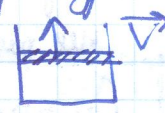
$\omega(z, a) = C \exp\{-H(z, a') \frac{1}{kT}\}$ Вообще это условное деление

а) - зафиксировали объем; теперь это внешний параметр.

б) $\vec{d} \uparrow \vec{E}$ $H(\vec{r}) = H_0(\vec{r}) - \sum_{i=1}^N \vec{d}_i \vec{E}$

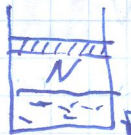
③ Сопреженные параметры. $A \uparrow a$, $A \cdot da$, $a \cdot dA$ имеют
внутр. $\uparrow$ $\uparrow$ внеш. размерности энергии.

а) $\vec{P} \cdot \vec{E}$ изм. в энергии.

④ Термодинамическое равновесие. - все внутренние параметры системы функции внешних параметров и температуры: $A = f(a)$ (всего 7 параметров, зависимость однозначна:  Все зависит от V

Квазиравновесный процесс: не ТР, но за конечное время достигается. $\tau_{\text{релаксации}} = \begin{cases} \tau_n = \frac{l^2}{D} - \text{характер. размер системы (от плотности)} \\ \tau_T = \frac{L^2}{\chi} - \text{от температуры} \end{cases}$

А если с давлением, то $\frac{1}{\tau_P} = \frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_T}$ (из уравнений релаксации; τ_P "медленно": $\Delta t \gg \tau$ (насыпаш на поршень песок и выталкиваем по одной песчинке)

Ситуация: $\tau_n \gg \Delta t \gg \tau_T$  $\tau_{\text{лет}} \ll \tau_V$
F всегда

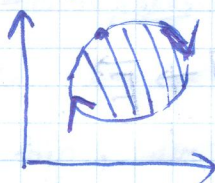
И, вообще говоря, в ТР число частиц, при которых в ТР верна, ограничено снизу (> 100 частиц) и сверху (атмосфера)

Работа.

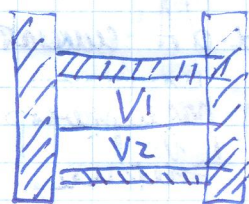
 $\uparrow \Delta x$ $\underline{Q_{\text{пр.}}}$ $\Delta A = F \Delta x = P S \Delta x = P \Delta V$; $dA = P dV$;
 $\uparrow$ подогрев ① $A = \int_{V_H}^{V_K} P(V) dV$

② Изотермический процесс. $PV = \bar{V} RT \equiv p_0 V_0$

$$A = \int_{V_0}^{V_K} p_0 V_0 \cdot \frac{1}{V} dV = p_0 V_0 \ln \frac{V_K}{V_0} \quad \begin{aligned} \text{а) } A > 0, \text{ если } V_K > V_0 \\ \text{б) } A < 0, \text{ если } V_K < V_0 \end{aligned}$$



$A > 0$; против течения $A < 0$.



③ означает температурную зависимость стенки; $(V_1, V_2) \rightarrow (V'_1, V'_2)$ - радиус зависит только от сечения, но не от длины.

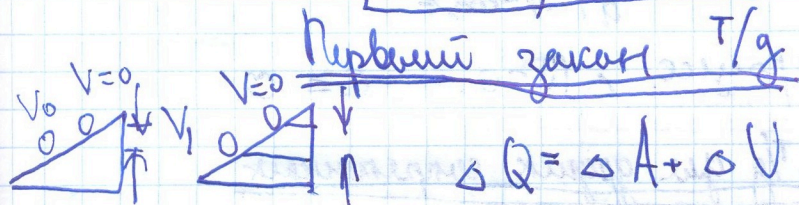
путем.

На самом деле, можно предположить $dA = \sum_{i=1}^n A_i da_i$
(если A и a непрерывны)

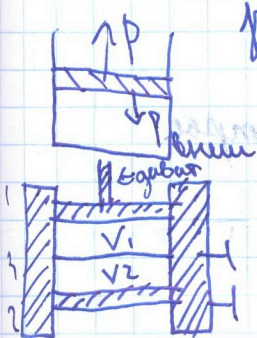
Передача энергии без работы - теплопередача; обмен энергией - тепло.

ЛЕКЦИЯ # 07

161009



$\Delta Q > 0$: нагрели телу
 $\Delta Q < 0$: отдали телу



Изотермический процесс: $\Delta A_{вн} = -\Delta A$

Адиабатический процесс: $\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta A + \Delta U = 0$

$$\Delta U = -\Delta A = \Delta A_{вн} = V_1' + V_2' - U_1 - U_2 = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

(ибо над второй элементом работа не производится)

$\Rightarrow$ изм. внутр. энергии это изм. тепло

$\Delta Q_1 = \Delta U_1 + \Delta A_1$ (исторически первая ф-ка ПНТД)
(эквивалентна нашему определению)

Если мы совершаем циклический процесс, $U_1 = U_2$, $\Delta Q = \Delta A$
 $\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta A = 0$ (невозможно создать вечный двигатель 1-го рода)

Теплоёмкость

$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ - не характеристика тела, но хар-ка процесса, совершаемого над телом.



1. Изохорический процесс. $C_V = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U + \Delta A}{\Delta T} = \left\{ dA = p dV \Rightarrow A = \int p dV \right\}$

$$= \frac{1}{2} \nu R \quad (\text{ибо } U = \frac{1}{2} \frac{m}{M} R T) = \frac{1}{2} R \quad (\text{при } \nu = 1: \text{молярная теплоёмкость})$$

2. Изобарический. $dQ = \frac{m}{M} R T + p dV = \frac{m}{M} C_V dT + d(pV) - V dp$

$$pV = \frac{m}{M} R T; \quad dQ = \frac{m}{M} C_V dT + \frac{m}{M} R dT = \frac{m}{M} C_P dT$$

$U_{\max}, C_p = C_v + R$ (урав. Майера, J.R. Mayer (1892),
механика)

$dQ = dU + p dV$ - работа и ^{плота тепла} температура ^{имеют} одинаковые размерности!

3. Изотермический процесс. $C_T = \frac{dQ}{dT} \Big|_{T=\text{const}} \Rightarrow \infty$

4. Адиабатический процесс: $\Delta Q = 0$. $C = 0$.

Первый закон Т/г для других сопряженных
Т/г параметров

В общем случае P и V - не сопряженные параметры.

$$u(z, a_1, \dots, a_n); U(a) = \langle H(z, a') \rangle = \int_{\text{все } \Delta z} H(z, a') u(z, a) dz$$

$$dU = \int \delta H u(z, a) dz + \int H(z, a') \delta u(z, a) dz, \text{ где}$$

$$\delta H = \sum_{i=2}^n \frac{\partial H}{\partial a_i} da_i; B_i = -\frac{\partial H}{\partial a_i} = B_i(z); A_i = \int \frac{\partial H}{\partial a_i} u(z, a) dz$$

$$= \langle B_i(z) \rangle; dU = - \sum_{i=2}^n A_i da_i + dY, \text{ где } dY = \int H \delta u dz$$

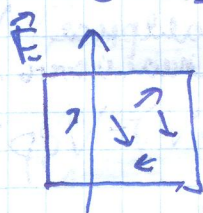
$$\text{Если } da_i = 0, \text{ то } dU = dQ. \text{ Значит, } dU = - \sum_{i=2}^n A_i da_i + dQ$$

$$dQ = dU + \sum_{i=2}^n A_i da_i; \text{ а разделение на внутреннее и}$$

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

$$U_0 = U + \sum_{i=2}^n A_i da_i; dQ = dU_0 - \sum_{i=2}^n a_i dA_i; dA_1 = \sum_{i=2}^n A_i da_i$$

$$dA_2 = - \sum_{i=2}^n a_i dA_i$$



гипотетический
момент

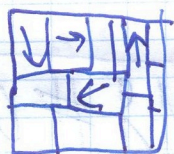
$$H(z, \vec{E}) = H_0(z) - \vec{E} \vec{p}$$

$$A_i = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial E} \right\rangle = \langle p_i \rangle$$

$$U(\vec{E}) = \langle H(z, \vec{E}) \rangle; dQ = dU + \vec{p} d\vec{E}; V_0 = \langle H_0(z) \rangle$$

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

$$= dU_0 - E d\vec{p}$$



Внутр. ↑ энергия?

← симметричный класс, разбит на группы

Адиабатический процесс.

$$dQ = 0; dU + p dV = 0. \text{ Пусть } \gamma \text{ как есть адиабатический: } dV = c_v dT$$

$$pV = RT$$

$$R c_v dT + R p dV = 0; c_v d(pV) + R p dV = 0$$

$$c_v V dp + c_v p dV + R p dV = 0; c_v V dp + c_p p dV = 0; \frac{dp}{p} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow pV^\gamma = \text{Const}, \text{ где } \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$



$$p_1 = \frac{RT}{V} \sim \frac{1}{V}$$

$$p_2 \sim \frac{1}{V^\gamma}, \gamma > 1$$

адиаб. расширение (сжатие):

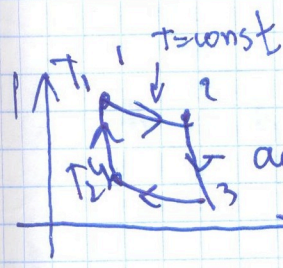
темн. падает (растет)

Работа при адиабатическом процессе.

$$A = \int_{V_0}^{V_K} p(V) dV = p_0 V_0^\gamma \int_{V_0}^{V_K} \frac{dV}{V^\gamma} = p_0 V_0^\gamma \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \Big|_{V_0}^{V_K} \Rightarrow A = \frac{p_0 V_0^\gamma}{\gamma-1} \left[\frac{1}{V_0^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_K^{\gamma-1}} \right] \textcircled{=}$$

$$\text{эквивалентно } \frac{p_0 V_0}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_0}{V_K} \right)^{\gamma-1} \right]; A > 0; V_K > 0$$

Цикл Карно.



$$\begin{cases} p_1 V_1 = p_2 V_2 \\ p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma \end{cases} \quad \begin{cases} p_3 V_3 = p_4 V_4 \\ p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_2 V_4 = V_3 V_1 \\ V_2 V_4 = V_3 V_1 \end{cases}$$

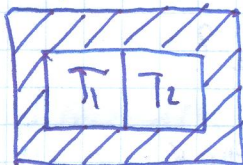
$$\text{Изотермическое, то } A_{12} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}; A_{23} = \frac{p_2 V_2}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} \right]$$

$$A_{43} = p_3 V_3 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) = -A_{34}; A_{14} = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} \right] = -A_{41}$$

$$A_{23} + A_{41} = 0 \quad A = A_{12} - A_{43}$$

$$\text{КПД: } \eta = \frac{A}{Q_{12}(>0)}; Q_{12}(>0) = A_{12}; \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

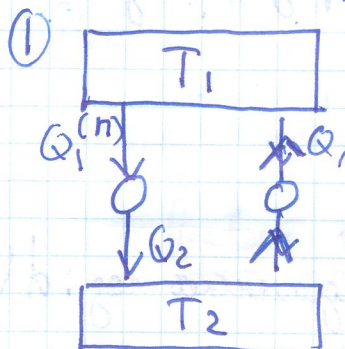
Обр. цикла Карно: идеализированный



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

23.10.09

ЛЕКЦИЯ #08



$$dQ = dU + dA ; A = Q_1 - Q_2$$

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} ; \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\eta_K = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} ; A_{II} - A_K = Q_1^{(m)} - Q_1^{(K)}$$

Энтропия

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} - \text{энтропия агитированного газа}$$

$$TdS = dU + dA = \frac{m}{n} c_v dT + p dV$$

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

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

1) ϕ -я составляющая

2) S_0 не зависит от T и V

$$S_0 = S_0^{(1)} + S_0^{(2)}$$

Энтропия как ф-я состояния
в обобщенном смысле

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

$$dU = - \sum A_i da_i + dQ$$

$$dQ = \int A(z, \alpha') \delta w(z, \alpha) dz$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int A(z, \alpha') \delta w(z, \alpha) dz$$

$$\int w(z, \alpha) dz = 1 ; \int \delta w(z, \alpha) dz = 0 ; \delta w = \sum_i \frac{\partial w}{\partial a_i} da_i$$

$$dS = \frac{1}{T} \int (H + C) \delta u dz; \quad u(z, a) = C_0 \exp \left\{ -\frac{H(z, a')}{kT} \right\}$$

$$H(z, a') = -kT \ln u + kT \ln C_0$$

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

$$] \quad C = -kT - kT \ln C_0 \Rightarrow S = -k \int \ln u \cdot u dz + S_0 = -k \langle \ln u \rangle + S_0$$

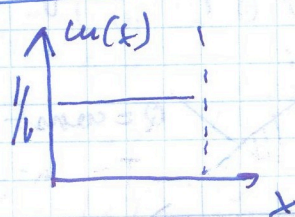
$$dS = -k \delta \left(\int \ln u(z, a) u(z, a) dz \right) \Rightarrow dS - \text{нормированный}$$

$$S = -k \sum_{i=1}^{M_1} \sum_{j=1}^{M_2} p_{i,j} \ln(p_{i,j})$$

Компоненты как меры неопределенности

$$z = \{q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n\}; \quad k \ln L = k \ln x_0$$

$$S = Nk \ln V; \quad V = L_1 \cdot L_2 \cdot L_3$$



$$S_q = Nk \ln V; \quad u(V_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp \left\{ -\frac{mV_x^2}{2kT} \right\}$$

$$S_p = -k \int \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mV^2/2kT} \ln \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mV^2/2kT} \right) dV$$

$$S = S_q + S_p = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln T - Nk \ln V_0 - \frac{3Nk}{2} \ln \frac{p_0}{mk} = \frac{m}{M} R \ln V + \frac{3}{2} \frac{m}{M} R \ln T + S_0$$

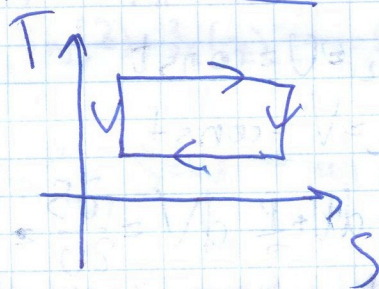
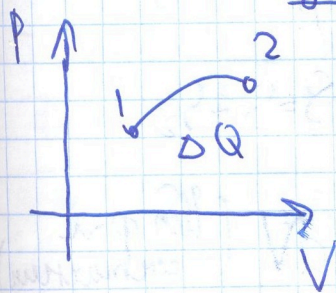
$$S = \frac{m}{M} (C_v \ln T + R \ln V) + S_0; \quad S_0 = -Nk \ln(V_0 p_0^3) + \frac{3Nk}{2} \ln(mk)$$

$$V_0 = (\Delta x_0)^3; \quad p_0 = (m \Delta V)^3; \quad \Delta x \Delta p \geq \hbar - \text{принцип неопределенности Гейзенберга.}$$

$$V_0 p_0^3 = \hbar^3$$

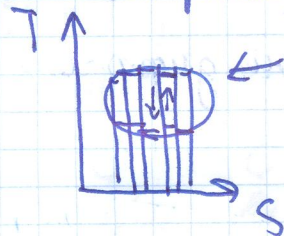
$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i; \quad p_i \geq 0, \sum p_i = 1; \quad S(T=0) = 0$$

Уравнение Карно на (S, T)



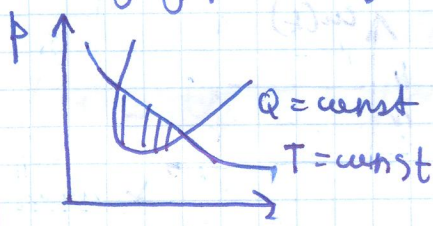
↑ циклу Карно: $\eta = \frac{A}{Q} = \frac{T_1 \Delta S - T_2 \Delta S}{T_1 \Delta S} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

(Выражение справедливо для $\forall$ рабочего тела, не обязательно из. газ как было ранее)

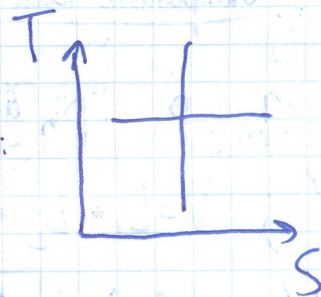


← аппроксимирующие прямоугольниками аппроксимируют циклы Карно :) Для них $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

Значит, для любого цикла интеграл по контуру равен нулю.



Напомним:



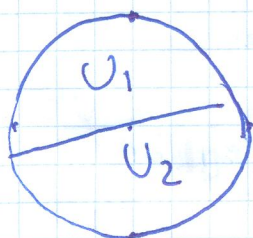
↑ неважно, ибо тогда работа $\neq 0$ (а начальные и конечные состояния имеют одну и ту же T)

Напомним: C не зав. от T . $dS = \frac{dQ}{dT} = C \frac{dT}{T} \Rightarrow T = T_0 e^{\frac{S}{C}}$

Еще, если $\delta Q = dU + \sum_i A_i da_i$; $\delta Q = f(V, a) dS$;

$A_i = \frac{\partial Q}{\partial a_i}$. Делаем $\oint$ первое соотношение, то интегрируем или левым членом или превращаем δQ в полный диф-л.

Задача В адiabатически замкнутой системе $\Delta S \geq 0$.
2^е начало ТД. В произвольной системе $dS \geq \frac{dQ}{T}$



$$U_1 + U_2 = U = \text{const}$$

$$V_1 + V_2 = V = \text{const}$$

$$S = S_1 + S_2$$

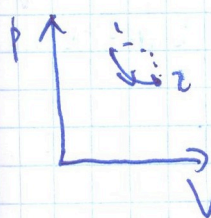
$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV \quad (\text{для } q\text{-а системы})$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V=\text{const}}, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U=\text{const}}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \Rightarrow T_1 = T_2$$

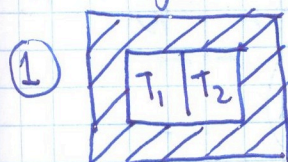
Термодинамическое равновесие: максимум энтропии.

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \Rightarrow P_1 = P_2$$



Обратим в узком смысле: можно вернуться по той же кривой; обратим: можно в принципе вернуть; необратим - вернуться не можно. (нарисовать не получится...)

не получится...)



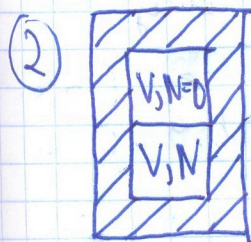
$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$S_1 = C \ln T_1 + C \ln T_2 + \text{объемные слагаемые}$$

$$S_2 = C \ln T + C \ln T + \text{объемные слагаемые}$$

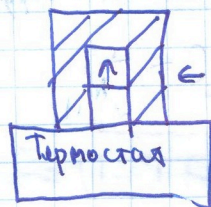
$$\Delta S = C \ln \frac{T^2}{T_1 T_2} = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

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



← сначала газа нет.

Процесс расширения газа в вакуум - обратим.



← процесс

Медленно ~~уд~~ нагреваем.

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

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

Микропарушение 2^{го} закона Т.Д.

$w(z) = \langle \delta(H(z) - E) \rangle$, где $z = \{q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n\}$ Вектор координат и импульсов. Парушения $B_1(z), \dots, B_m(z), \xi_1(z), \dots, \xi_{2n-m}(z)$

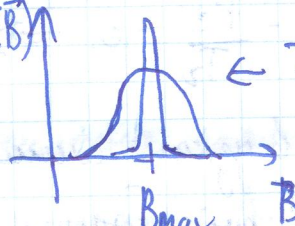
$$dz = dB d\xi; |D| = 1$$

$$w(Z) = w(B) w(\xi/B); S = -k \int w(z) \ln w(z) dz + S_0 =$$

$$= -k \int w(B) w(\xi/B) \ln (w(B) w(\xi/B)) dB d\xi$$

$$S = -k \int w(B) \ln w(B) dB - k \int w(B) w(\xi/B) \ln w(\xi/B) dB d\xi + S_0$$

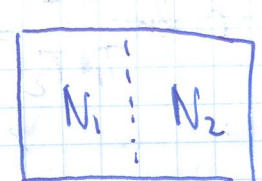
$U_{\max}, S = S_{\vec{B}} + S_{\frac{1}{2}\vec{B}} + S_0$. Условие экстремума: $S(\vec{B}) = -k \int \ln \omega(\frac{1}{2}|\vec{B}) d\vec{B}$. Тогда $S = \int (S(\vec{B}) - k \ln \omega(\vec{B})) \omega(\vec{B}) d\vec{B} + S_0$.
 Решив этот интеграл, получим $\omega(\vec{B}) = C \exp \left\{ \frac{S(\vec{B})}{k} \right\}$

$(= \exp \left\{ -\frac{S - S_0}{k} \right\})$  $\leftarrow$ Т.Д.Р. даёт распределение вероятности.

$$P = \frac{\omega(B)}{\omega(B_{\max})} = \exp \left\{ -\frac{S(B_{\max}) - S(B)}{k} \right\}$$

Практически неизбежные процессы, когда $S(B_{\max}) - S(B) \gg k$.

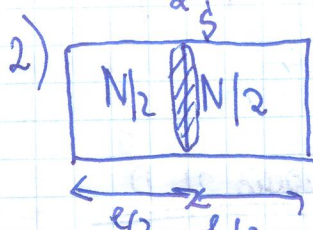
$$\frac{\Delta S}{S} \sim \frac{1}{N} \rightarrow 0 \quad (\text{убо } S = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln T + S_0)$$

Примеры. 1)  $S(N_1) = k \ln M$
 где $M(N_1) = \frac{N!}{(N-N_1)! N_1!}$ — число перестановок, когда одна из частиц

$$\omega(N_1) = C \exp \left\{ \ln M(N_1) \right\} = C \frac{N!}{(N-N_1)! N_1!}, \text{ где } C -$$

константа нормировки, $C = \frac{1}{2^N}$

$$\omega(0) = \frac{1}{2^N} \quad (\text{где } 0 - \text{состояние})$$



Перепонка может двигаться :)

$$\omega(x) = C \exp \left\{ \frac{S(x)}{k} \right\}; \quad \text{ясно, что } S(x) = S_1(x) + S_2(x)$$

$$S(x) = \frac{Nk}{2} \ln V_1 + \frac{Nk}{2} \ln V_2 = k \frac{N}{2} \left(\ln \left[A \left(\frac{l}{2} + x \right) \right] + \ln A \left(\frac{l}{2} - x \right) \right) \\ = k \ln \left(A^2 \left(\frac{l^2}{4} - x^2 \right) \right)^{N/2}; \quad \omega(x) = C \left[A^2 \left(\frac{l^2}{4} - x^2 \right) \right]^{N/2}$$

$$\omega(x_0) = \frac{1}{2} \omega(0) \quad \frac{1}{2} \left(\frac{l}{2} \right)^N = \left(\frac{l^2}{4} - x_0^2 \right)^{N/2}; \quad x_0 = \frac{l}{2} \sqrt{\frac{\ln 2}{N}}$$

Термодинамические потенциалы

1. Внутренняя энергия. $dU = T dS - p dV = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV$

(3/8) $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V=\text{const}} = T$; $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S=\text{const}} = -P$; $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S=\text{const}}$ (соотношение Максвелла)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V=\text{const}} \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S=\text{const}} = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_{V=\text{const}}$$

2. Энтальпия: $H = U + pV$. $dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp$

$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p=\text{const}} = T$; $\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S=\text{const}} = V$.

$H = H(S, p)$

(Оценим, что $\frac{\partial H}{\partial T} = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p = c_p$)

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p$$

3. Свободная энергия $F = U - TS$. $dF = dU - T dS - S dT = -S dT - p dV$

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

Физический смысл: энергия, которую мы можем извлечь из тела.

4. Потенциал Гиббса: $G = U - TS + pV$; $dG = -S dT + V dp$
 $G = G(T, p)$. Широкое применение в химии.

$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S$; $\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V$; $\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$

ЛЕКЦИЯ #10

06.11.09

Замечание. 1) $F = U - TS$; $\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S$

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

2) $H = U + pV$; $\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_p = -S' \Rightarrow H = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p$
 $G = H - TS$

Оценим, что dQ - не полный дифф., ибо тогда $\frac{\partial V}{\partial T} = 0$ (!?)

$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, a}$; $dU = T dS - p dV - A da$

↑ Внешние ТД параметры. ↑ внутренние ТД параметры

Тогда из $p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, a} = p(S, V, a)$; $T = - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, a} = T(S, V, a) \Rightarrow S = S(T, V, a)$

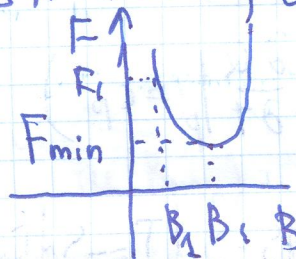
можно получить уравнение состояния: $p = p(T, V, a)$, $p = p(S(T, V, a), V, a)$

Второй закон Т/г для изотермических процессов.

$$\Delta S \geq \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}; \quad T \Delta S \geq \int_{(1)}^{(2)} dQ = \Delta Q = \Delta U + \Delta A$$

$$T \Delta S - \Delta U \geq \Delta A; \quad \Delta F = \Delta(U - TS) = \Delta U - T \Delta S$$

$$\Delta A \leq -\Delta F, \text{ и если } \Delta A = 0, \text{ то } \boxed{\Delta F \leq 0} \text{ Иначе,}$$



Равновесие: потенциальная энергия минимальна. Рунт не-минимальна свободная энергия.

$$\Delta A_{\max} = F_1 - F_{\min} \text{ ("=" означает, что процесс обратим)}$$

Изотермически-изобарические процессы

$$T \Delta S \geq \Delta Q = \Delta U + \int_{(1)}^{(2)} p dV = \Delta U + p \Delta V, \text{ и, раз } p, T = \text{const,}$$

$$\Delta(TS - U - pV) \geq 0; \quad G = U - TS + pV \Rightarrow -\Delta G \geq 0; \quad \boxed{\Delta G \leq 0}$$

Связь равновесного распределения Т/г параметров со свободной энергией.

Хотим через гамильтониан связать микро- и макроскоп. Т/г параметры.

$$\psi(\vec{B}) = C \exp \left\{ \frac{1}{kT} S_z(\vec{B}) \right\} \quad z = \{ \vec{B}, \xi \}$$

Поместим ситуацию в термостат и получим распределение Гиббса: $\psi(z) = C \exp \left\{ -\frac{H(z)}{T} \right\}; \quad \psi(z) = \psi(\vec{B}) \psi(\xi)$

$$S_z(\vec{B}) = -k \int \psi(\xi | \vec{B}) \ln(\psi(\xi | \vec{B})) d\xi = -k \int \ln \left(\frac{C \exp \left\{ -\frac{H(\xi, \vec{B})}{kT} \right\}}{\psi(\vec{B})} \right) \psi(\xi | \vec{B}) d\xi$$

$$= -k \int \left[\ln C - \ln \psi(\vec{B}) - \frac{H(\xi, \vec{B})}{kT} \right] \psi(\xi | \vec{B}) d\xi$$

$$\text{Отсюда } S(\vec{B}) = -k (\ln C - \ln \psi(\vec{B})) + \frac{1}{T} U(\vec{B}), \text{ где } U(\vec{B}) = \int H(\xi, \vec{B}) \psi(\xi | \vec{B}) d\xi$$

$$\ln u(\vec{B}) = \ln C - \frac{U(\vec{B}) - TS(\vec{B})}{kT}; \quad u(\vec{B}) = C \cdot \exp \left\{ -\frac{F(\vec{B})}{kT} \right\}$$

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

↑ условия след. условия внутр. энергии ↑ это C из распределения вероятности!

Статистическая сумма.

$$u(z, \alpha') = \left(\exp \left\{ -\frac{H(z, \alpha')}{kT} \right\} \right); \quad 1 = \int u(z) dz. \quad (\text{Условие нормировки})$$

$$Z(T, \alpha') = \int \exp \left\{ -\frac{H(z, \alpha')}{kT} \right\} dz - \text{статистическая сумма.}$$

$$F = -k \langle \ln u \rangle + S_0 = -k \int u \left[\ln \frac{1}{Z} + \ln \exp \left\{ -\frac{H}{kT} \right\} \right] dz + S_0 =$$

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

Если $S_0 = 0$, то $Z = \exp \left\{ -\frac{F}{kT} \right\}$. Иначе, $F(T, \alpha') =$

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

Тогда в первом случае

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\alpha'}; \quad U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\alpha'}$$

Давление $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\alpha'}$

Уравнение состояния идеального газа.

$$H(z) = K(\vec{p}) + \Pi(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \Pi(q_i), \quad \text{где } \Pi(\vec{q}) = \begin{cases} \infty, & q \notin V \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases}$$

(Выводим ур. состояния из наших обычных соотношений)

$$Z = \int e^{-H/kT} dz = \int e^{-\frac{K(\vec{p})}{kT}} d\vec{p} \int e^{-\frac{\Pi(\vec{q})}{kT}} d\vec{q}; \quad Z_q \equiv \prod_{i=1}^N \int e^{-\frac{\Pi(q_i)}{kT}} dq_i =$$

$$= V^N$$

$$F = -kT \ln Z = -kT (\ln Z_q + \ln Z_p); \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad \text{результат:}$$

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_T = - \frac{\partial}{\partial V} [-kT \ln V^N - kT \ln Z_p] = kT N \frac{1}{V}$$

$$\boxed{pV = NkT.}$$

Энтальпия и внутренняя энергия.

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

$$= \left(\int \exp \left\{ \frac{-p_x^2}{2mkT} \right\} dp_x \right)^{3N} = (2\pi mkT)^{3N/2}$$

$$U_{\max}, F = -NKT \ln V - \frac{3NKT}{2} \ln(2\pi mkT)$$

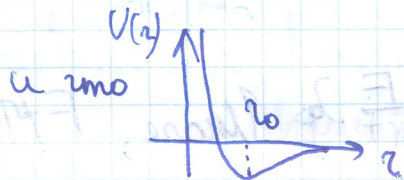
$$S(T) = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V = NK \ln V + \frac{3NK}{2} \ln(2\pi mkT) + \frac{3NKT}{2} \frac{1}{2\pi mkT}$$

$$= kN \ln V + \frac{3}{2} kN \ln T + S_0 = D R \ln V + D C_V \ln T + S_0$$

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = -NKT \ln V - \frac{3NKT}{2} \ln(2\pi mkT) - T \left(-Nk \ln V - \frac{3Nk}{2} \ln(2\pi mkT) - \frac{3NKT}{2} \frac{1}{T} \right) = \frac{3NKT}{2} = D C_V T$$

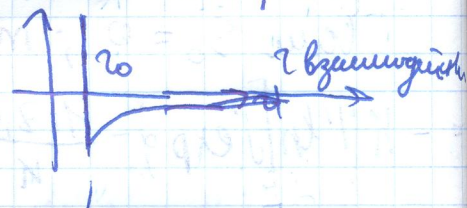
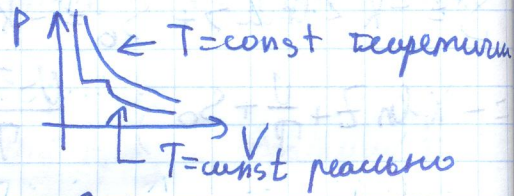
Реальные газы.

Реальные газы показывают, что



Можно

Ван-дер-Ваальса:
(маленькие, но
сильные
отталкивания).



объемы газа и конденсата (объемов, занимаемых молекулами, так что в трехмерном пространстве $V \rightarrow V-b$, где $b = \gamma N V_0$, где $V_0 = \frac{4}{3} \pi d^3 = 4 \pi \frac{d^3}{3}$

и энергии, тем на $N V_0$ не считаем

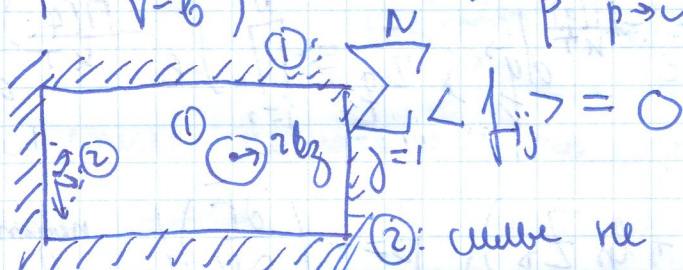
и энергии, тем на $N V_0$ не считаем

13.11.09

АКЦИОНАЛЬНЫЙ

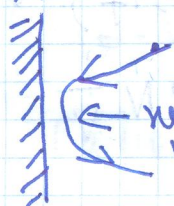
$$p = \frac{RT}{V-b}$$

$$V = b + \frac{RT}{p} \xrightarrow{p \rightarrow \infty} b \text{ (всё верно)}$$



(i-я молекула; всё хаотично)

②: силы не компенсированы:



зеркальное отражение: $\Delta p_x = 2mV_x$

$$F = \left\langle \frac{dp_x}{dt} \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} n(V_x) \frac{dV}{dt} 2mV_x dV_x$$

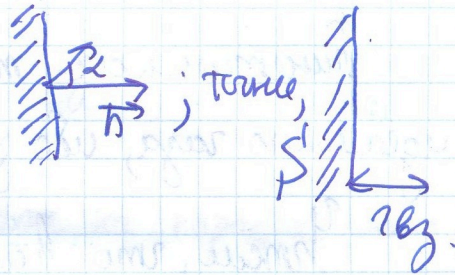
$$p = \frac{F}{S} = nm \langle V_x^2 \rangle - \text{но это при сжатии; у нас}$$

будет $p \rightarrow p + p_i \leftarrow$ внутр. давление газа

Это условие $F_{\text{стена}} + F_{\text{пр. атмосферы}} = F_{\text{объемная}}$

$$f(0) = P \cdot (\cos \alpha) \cdot n \cdot \frac{2\pi}{3} \cdot r_0^3$$

↑ характеристика взаимного нажатия.



Значит, $F_s = f(0) \cdot S \cdot r_0 \cdot n$

↑ обобщен взаимодатывующих нуллар.

$$p_i = \frac{F_s}{S} = P \cdot (\cos \alpha) \cdot \frac{2\pi}{3} \cdot r_0^3 \cdot n^2 = P \cdot (\cos \alpha) \cdot \frac{2\pi}{3} \cdot \left(\frac{N}{V}\right)^2 = \frac{a}{V^2}$$

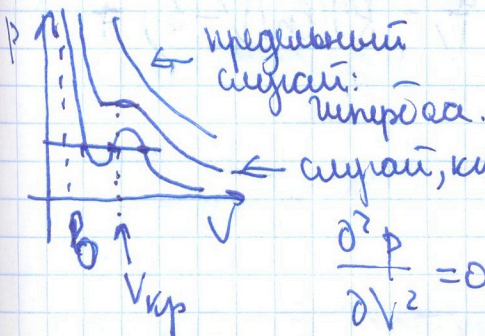
Таким образом, $p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V-b}$

↑ давление на стенку, оно измеряется прибором :)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{V-b}{V}\right) = RT - \text{уравнение газа BDB.}$$

Изотермический газ BDB.

$$pV^3 - (RT + pb)V + aV - ab = 0 - \text{и еще раз Y BDB.}$$



случай, когда два экстремума сольются: $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$,

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$$

По определению, T , на которой это происходит, наз-ся критический.

Термодинамические функции реального газа.

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_T = - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right); F = \int \frac{a}{V^2} dV - \int \frac{RT dV}{V-b} + c(T)$$

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

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V = R \ln(V-b) - \frac{dc}{dT}; \text{ значит, } H = T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) =$$

$$= - \frac{a}{V} - RT \ln(V-b) + c(T) - T \frac{dc}{dT} + R T \ln(V-b). \text{ Окончательно:}$$

$$U = - \frac{a}{V} + c(T) - T \frac{dc}{dT}. \text{ С другой стороны, } \int p_i dV = \int \frac{a}{V^2} dV =$$

$$= -\frac{a}{V} + \text{const} - \text{выпр. энергия газа BDB}$$

• Кинетические те энергии газа совпадают ~~точно~~ со средними значениями энергии, ибо зависят от того же: $C + T \frac{dC}{dT} = C_V T$

• Угтем, что в идеальном газе $S = R \ln V + C_V \ln T + S_0$

• Если $\frac{dC}{dT}$ совпадает с уг. средним, то там аналогичные слагаемые ^{те} зависят ^{от объема} ~~точно~~

$$U = -\frac{a}{V} + C_V T; \quad C = C_V T + T(-C_V \ln T + S_0) = (C_V - S_0)T - C_V T \ln T$$

$$\text{Итак, окончательно, } F = -\frac{a}{V} - RT \ln(V-b) + C_V T - C_V T \ln T - S_0 T$$

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

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

Вернемся к ур-ю BDB.

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

$p_k(V - V_{kp})^3 = 0$ - случай слияния корней; это происходит при $\begin{cases} p_k V_k^3 = ab \\ 3p_k V_k = RT_k + p_k b \\ 3p_k V_k^2 = a \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_k = 3b \\ p_k = \frac{a}{27b^2} \\ T_k = \frac{8a}{27Rb} \end{cases}$

Критический параметр:

$$k = \frac{RT_k}{p_k V_k} = \frac{8}{3} = 2,67. \quad \text{Экспериментально:}$$

(не сходится в силу

гидратообразования)

$$H_2 \rightarrow 3,03; \quad H_2O \rightarrow 4,1$$

$$O_2 \rightarrow 3,42; \quad CO_2 \rightarrow 3,1$$

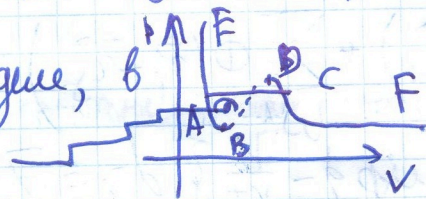
А вот у одноатомных газов k_0 - кр. температуры очень низка.

Закон соответственных состояний.

Введем $\varphi = \frac{V}{V_K}$, $\pi = \frac{P}{P_K}$, $\tau = \frac{T}{T_K}$. Тогда уравнение ВДВ

принимает вид $(\pi + \frac{2}{\varphi^2})(\varphi - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3}\tau$. Как ни парадоксально, это уравнение верно также, как просто УВДВ.

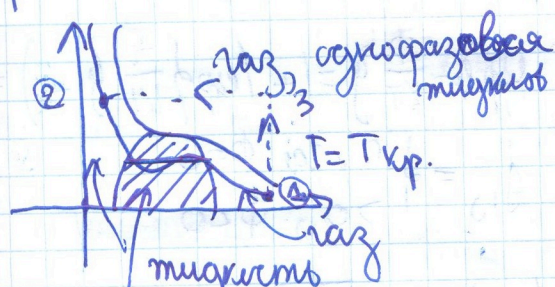
На самом деле, в



ВД - не сватв. равенности:

$\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T > 0$, неустойчивость.

В рисках ТД не рассматривается обычно. Тогда ЕВ - тидкость, ВЕ - газ. (Рисовно те АС) АВ - перегр. тидкость, ВС - перегретый пар.

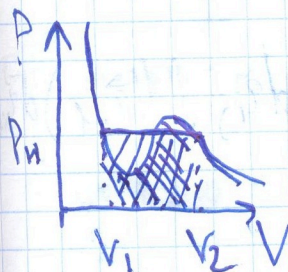


--- отвечает максимуму изменению состояния газа.

$\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T = 0$ в кр. точке; $\tau = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T = \infty$ (бесконечная сжимаемость)

и много других интересных явлений.

Давление насыщенных паров.



Горизонт. участок является одновременно и адиабатой, и изотермой; тогда

$$G(V_1) = G(V_2), \text{ т.е. } G(V_2) - G(V_1) = P_H(V_2 - V_1) - \frac{a}{V_2} + \frac{a}{V_1} + RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} = 0.$$

$$G(V_2) - G(V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left(P_H + \frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V-b} \right) dV = 0, \text{ но с другой}$$

стороны, $G(V_2) - G(V_1) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = P(V).$

$\int_{V_1}^{V_2} p_H dV = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$. За рисунки \\\ и \\\ не выходи
равны. (правильно Максвелла)

20.11.09

ЛЕКЦИЯ #12

Математический вывод формул из BDB

$$U(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \Pi(\vec{r}_i) + \sum_{i,j=1}^N \phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

Мат. сумма: $Z = \int \exp \left\{ -\frac{U}{kT} \right\} d\vec{z} = Z_p Z_q$

Легко показать, что $Z_p = (2\pi m kT)^{3N/2}$ (используем аз. $\int \exp(-\frac{p^2}{2m}) dp = \sqrt{2\pi m}$)

$$Z_q = \int \dots \int \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{i,j} \phi(\vec{r}_{ij}) \right\} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Учитывая, что $\exp \left\{ -\frac{\phi}{kT} \right\} = 1 + \left(\exp \left\{ -\frac{\phi}{kT} \right\} - 1 \right) = 1 + f_{ij}$
 $f_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{где } \phi = 0 \\ > 0, & \phi < 0 \\ < 0, & \phi > 0 \end{cases}$

$$\prod_{i \neq j} \exp \left\{ -\frac{\phi(\vec{r}_{ij})}{kT} \right\} = \prod_{i \neq j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i \neq j} f_{ij} + \dots$$

первый член высшего порядка, что $I_1 = \int f_{ij} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N =$

$$= V^{N-2} \int \int f_{ij} d\vec{r}_i d\vec{r}_j = \text{что } f_{ij} = f(\vec{r}_i - \vec{r}_j) =$$

$$= V^{N-1} \int f(\vec{r}_{ij}) d\vec{r}_{ij};$$

$$I_2 = \int \int f_{ij} f_{kl} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = V^{N-2} \int f(\vec{r}_{ij}) d\vec{r}_{ij} \int f(\vec{r}_{kl}) d\vec{r}_{kl}$$

$$\frac{I_2}{I_1} \approx \frac{2V_0}{V} \quad (\text{что } f=0 \text{ вне } u>0 \text{ области})$$

Получим что остаточные члены меньше.

Таким образом, $Z_q = \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N + \sum_{i,j} \int \dots \int f(\vec{r}_{ij}) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$

$$= V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int \int f(\vec{r}_{ij}) d\vec{r}_i d\vec{r}_j$$

$$Z_g = V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int_V f(\vec{r}) d\vec{r} = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} J \right), \text{ где}$$

$$J = \int_V f(\vec{r}) d\vec{r} = \int_V \left[\exp \left\{ -\frac{\phi(\vec{r})}{kT} \right\} - 1 \right] d\vec{r} \leftarrow \text{тут } \phi \text{ можно уже подбирать.}$$

Как мы знаем, $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = kT \frac{\partial}{\partial V} \left[N \ln V + \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} J \right) \right] = \frac{NkT}{V} + kT \frac{\partial}{\partial V} \left[\ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} J \right) \right]$ — отбросив второе слагаемое, получим упр. состояние ид. газа

Упрощение состояния газа в общем случае

Предположим же теперь, что функции вид взаимодействия твердых шариков.

П.к. $\ln(1+x) \approx x$, то $P = \frac{NkT}{V} - \frac{kT}{2} \frac{N^2}{V^2} J$

В случае газа, $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \approx \frac{RT}{V} - \frac{a - RTb}{V^2} + \dots$ ($V \gg b$)

П.к. $N_0 k = R$, то $a - RTb = \frac{1}{2} N_0 J RT J$

Рассчитаем же теперь $\phi(\text{точка}, y)$ $J = \int_V \left[\exp \left\{ -\frac{\phi}{kT} \right\} - 1 \right] d\vec{r} =$

$$= \int_V \left(\exp \left\{ -\frac{\phi(\vec{r})}{kT} \right\} - 1 \right) r^2 dr d\Omega = 4\pi \left[- \int_0^{r_0} r^2 dr + \int_{r_0}^{\infty} \left(\exp \left\{ -\frac{\phi}{kT} \right\} - 1 \right) r^2 dr \right] =$$

(сфер. к-ты) $\leftarrow$ либо там тепловитые рез.

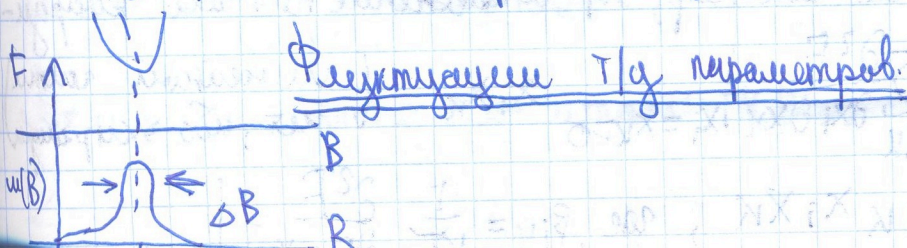
$$= -\frac{4\pi r_0^3}{3} + \frac{4\pi}{kT} \int_{r_0}^{\infty} |\phi(r)| r^2 dr ; \quad a - RTb = \frac{1}{2} N_0 RT J \Rightarrow$$

$$a = 2\pi N_0^2 \int_{r_0}^{\infty} |\phi(r)| r^2 dr. \text{ Видно, что } b \sim N, a \sim N^2 \Rightarrow b = \frac{2\pi}{3} N_0 r_0^3$$

В общем случае, $P = \frac{a}{V} + \frac{b}{V^2} + \frac{c}{V^3} + \dots$ (выражение в обратном)

Более того, $\phi(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n}{r^n}$, где A_n определяют $a, b, c, \dots$

В общем, микроскоп. парам. определяют макроскопические.



- Расчет дисперсии и корреляционной матрицы гирогаузиан

В термине: $\psi(\vec{B}) = \left\{ \exp \left[-\frac{F(\vec{B})}{kT} \right] \right\}$

$$\vec{B}_i = \int B_i \psi(\vec{B}) d\vec{B}$$

↑ T/y параметр B_i , средние значения

Рассмотрим случай одного термического параметра: $B = B + x$

При условиях T/y равновесия $\frac{\partial F}{\partial B} \Big|_{\vec{B}} = \frac{\partial F}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$; $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \Big|_{x=0} > 0$

(убо минимуму в. энергии). Считая, что отклонения малы, $|x| \ll \bar{B}$. Разложим по малому параметру $\frac{x}{\bar{B}}$:

$$F(x) = F(0) + \underbrace{\frac{\partial F}{\partial x} \Big|_{x=0}}_{=0} x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \Big|_{x=0} x^2 + \dots$$

Восхищаясь
малыми, пагубно

$$\left(\beta = \frac{1}{kT} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \Big|_{x=0} \right) = 0.$$

$$F = F(0) + \frac{kT}{2} \beta$$

$$\psi(x) = A \exp \left[-\frac{\beta x^2}{2} \right]. \text{ Нормировка: } \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) dx = 1.$$

Отсюда $A = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}$. Очевидно, что $\langle x \rangle = 0$; $\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\beta} =$

$$= \frac{1}{\beta} = \frac{kT}{F''(0)}$$

Для произвольной $\varphi(x)$, $\varphi(x) = \varphi(0) + \varphi'(0)x + \dots$

$$\langle \Delta \varphi^2 \rangle = \langle (\varphi(x) - \varphi(0))^2 \rangle = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_{x=0} \right)^2 \langle x^2 \rangle$$

Гауссовость в одномерном случае: $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \exp \left[-\frac{1}{2\langle x^2 \rangle} x^2 \right]$

Распределение Гаусса!

Многомерное распределение Гаусса.

Заменим B на вектор, x_i - отклонение по i -ой координате. $F - F_0 = \frac{1}{2} \sum_{ik} \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_k} \Big|_{x_i=x_k=0} x_i x_k$ (линейный член нет, ибо экстремум)

$$F - F_0 = \frac{kT}{2} \sum_{i,k} \beta_{ik} x_i x_k, \text{ где } \beta_{ik} = \frac{1}{kT} \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_k} \Big|_{x_i=x_k=0}$$

$u(x_1, \dots, x_n) = A \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i,k} \beta_{ik} x_i x_k \right\}$ Из нормировки
 найдем A . Примем: $x_i = \sum_k g_{ik} x'_k$, тогда $\sum_{i,k} \beta_{ik} x_i x_k =$

$$= \sum_{i,k,e} \beta_{ik} g_{ie} g_{ke} x_e'^2$$

диagonalизируем: потребуем, чтобы $\sum_{i,k} \beta_{ik} g_{ie} g_{ke} = \delta_{em}$

Беря детерминанты, $\det(\beta_{ij} \cdot g_{ij} g_{ji}) = 1$

$$\underbrace{\det \beta_{ij}}_{\beta} \cdot \underbrace{\det^2 g_{ij}}_g = 1, \text{ т.е. } \beta g^2 = 1$$

Возвращаясь к интегралу: $A g \int \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n x_i'^2 \right\} dx_1' \dots dx_n' =$

$$= A g \left(\int \exp \left\{ -\frac{x^2}{2} \right\} dx \right)^n = A g (2\pi)^{n/2} = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \frac{1}{g} = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}}$$

$x_i x_k \beta_{ik}$ - суммирование по повторяющемуся индексу.

$$\langle x_i x_k \rangle \equiv \langle y_i y_k \rangle = \frac{\partial F}{\partial x_i} = kT \sum_{l=1}^n \beta_{lk} x_l \quad (\text{сопряженные т.к. параметры})$$

$$\text{иначе } \langle x_i y_k \rangle = \frac{\sqrt{\beta} kT}{(2\pi)^{n/2}} \int x_i \beta_{ke} x_e \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta_{pq} x_p x_q \right\} dx_1 \dots dx_n;$$

$$\langle x_i \rangle = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int x_i \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta_{pq} (x_p - x_{p0})(x_q - x_{q0}) \right\} dx_1 \dots dx_n = x_{i0}$$

(x_{i0} - лев. отсечение; мы предположили, что это не ноль)

$$\text{Исп-м: } \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int x_i \beta_{ke} (x_e - x_{e0}) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta_{pq} (x_p - x_{p0})(x_q - x_{q0}) \right\} dx_1 \dots dx_n =$$

$$= \delta_{ik}. \text{ Вспомогательное, что } x_{i0} = 0. \text{ Тогда } \langle x_i y_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$kT \beta_{ke} \langle x_i x_e \rangle = kT \delta_{ik} \quad \Leftrightarrow \quad \beta_{ik}^{-1} = (\beta^{-1})_{ik}$$

$$\langle y_i y_k \rangle = kT \beta_{ie} \langle x_e y_k \rangle = (kT)^2 \beta_{ik}$$

Аналогично легко получить $\varphi(x_1, \dots, x_n) = \varphi(0) + \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \Big|_{x_i=0} \cdot x_i$

$$\langle \varphi \varphi \rangle = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \Big|_0 \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \Big|_0 \langle x_i x_k \rangle = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \Big|_0 \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \Big|_0 \beta_{ik}^{-1}$$

27.11.09

ЛЕКЦИЯ #13

В случае двух переменных, $u(x_1, x_2) = \frac{\sqrt{\beta}}{2\pi} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta_{11} x_1^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{21} x_2 x_1 + \beta_{22} x_2^2 \right\}$

$$\beta^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{\beta_{11}}{D} & -\frac{\beta_{12}}{D} \\ -\frac{\beta_{21}}{D} & \frac{\beta_{22}}{D} \end{vmatrix}$$

$$1) \beta_{11} = \beta_{22} = 0$$

$$u \sim \exp \left\{ -\frac{1}{2} (\beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{21} x_2 x_1) \right\}$$

$$= \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{x_1 x_2}{\langle x_1 x_2 \rangle} + \frac{x_2 x_1}{\langle x_2 x_1 \rangle} \right) \right\}$$

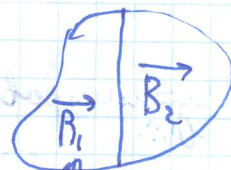
$$2) \beta_{12} = \beta_{21} = 0; u = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{x_1^2}{\langle x_1^2 \rangle} + \frac{x_2^2}{\langle x_2^2 \rangle} \right) \right\}$$

Флуктуации основных т/д параметров.

(V)

Рассмотрим замкнутую систему.

$$V_1 + V_2 = V = \text{const}; U_1 + U_2 = U = \text{const}$$



↑ набор параметров

$$u(\vec{B}) = C \exp \left\{ \frac{S(\vec{B})}{k} \right\} = C \exp \left\{ \frac{S_1(\vec{B}_1)}{k} \right\} \exp \left\{ \frac{S_2(\vec{B}_2)}{k} \right\}$$

Флуктуации энтропии: $\Delta S(\vec{B}) = S(\vec{B}) - S(\vec{B}_0) = \Delta S_1(\vec{B}_1) + \Delta S_2(\vec{B}_2)$, $\Delta S_2 = \frac{1}{T} (\Delta U_2 + p \Delta V_2)$ в силу (V);

$$\Delta S_2 = -\frac{1}{T} (\Delta U_1 + p \Delta V_1)$$

$$\text{Всего } \vec{x} = \vec{B} - \vec{B}_0; u(\vec{x}) = C \exp \left\{ \frac{\Delta S_1}{k} - \frac{1}{kT} (\Delta U_1 + p \Delta V_1) \right\} = C \exp \left\{ \frac{1}{kT} (\Delta U_1 + p \Delta V_1 - T \Delta S_1) \right\}$$

$$a) T = \text{const}, V = \text{const}: \Delta U + p \Delta V - T \Delta S = \Delta(U - TS) = \Delta F$$

$$b) p = \text{const}, T = \text{const}: \Delta(U + pV - TS) = \Delta G$$

Если параметры малы, то разложим в ряд: $\Delta U(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \Delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V \right] + \dots$

$$\text{т.к. } dU = T dS - p dV = U'_S dS + U'_V dV$$

$$[\gamma] = \underbrace{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta V \right) \Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \Delta S \right) \Delta V}_{\text{группировка попарно}}$$

$$\Delta V = T \Delta S - p \Delta V + \frac{1}{2} \left[\Delta S \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right] =$$

$$= T \Delta S - p \Delta V + \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V)$$

тогда $w(x) = C \exp \left\{ \frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT} \right\}$ равно, что

$$\Delta p \Delta V = -kT; \quad \Delta T \Delta S = kT$$

ΔV и T - независимые уиы. $\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V$

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

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

$$\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V \right] \Delta V - \left[\frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V \right] \Delta V =$$

$$= \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V^2 - \frac{C_V}{T} \Delta T^2$$

тогда $w(x) = C \exp \left\{ - \frac{C_V (\Delta T)^2}{2kT^2} + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right\};$

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0; \quad \langle \Delta T^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_V}; \quad \langle \Delta V^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial k}{\partial p} \right)_T$$

③ по S . $\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Delta S; \quad \Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \Delta S +$

$+ \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p$. И.к. $\frac{\partial H}{\partial S}_p = T; \quad \frac{\partial H}{\partial p}_S = V; \quad \frac{\partial T}{\partial p}_S = \frac{\partial V}{\partial S}_p$ (максвелла)

$$\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S = \Delta p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Delta S \right] - \left[\frac{T}{C_p} \Delta S + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Delta p \right] \Delta S; \quad w(x) = C \exp \left\{ \frac{1}{2kT} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{C_p} (\Delta S)^2 \right] \right\}$$

$\langle \Delta p \Delta S \rangle = 0; \quad \langle \Delta S^2 \rangle = kC_p.$

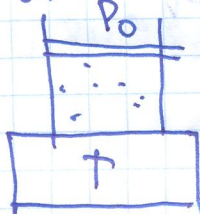
$$\langle \Delta p^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

Все, что мы предсказали при вводе - это то, что мы описываеме двумя T/g параметрами. Вуз это мы еще то-ли ватно:)

Флуктуация при изотермических изобарических процессах

$$\psi(x) = C \exp \left[- \frac{\Delta G(V)}{kT} \right]$$

$$\frac{\partial G}{\partial V} = p_0 + \frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V-b} = p_0 - p(V_0) = 0$$



$$G = F + pV; p = p_0 \text{ (атмосферное)}$$

$$G' = F' + p n'; G'' = F''$$

$$\Delta G(V) = \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_{V_0} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial V^2} \right)_{V_0} \Delta V^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 G}{\partial V^3} \right)_{V_0} \Delta V^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{\partial^4 G}{\partial V^4} \right)_{V_0} \Delta V^4 + \dots, \text{ т.к. } \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_{V_0} = 0, \text{ то}$$

Четвертое слагаемое из-за крит. точки

$$\Delta G(V) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial V^2} \right)_{V_0} \Delta V^2; \psi(V) = C \exp \left[- \frac{G''(V_0) \Delta V^2}{2kT} \right]$$

$$C = \sqrt{\frac{G''(V_0)}{2\pi kT}} \text{ (из нормировки)}$$

$$\langle \Delta V \rangle = \frac{kT}{G''(V_0)}$$

В критической точке есть аналогия:

$$\frac{\partial G}{\partial V} = p_0 - p(V_0) = 0; \frac{\partial^2 G}{\partial V^2} = - \frac{\partial p}{\partial V} (V_{кр}),$$

$$\frac{\partial^3 G}{\partial V^3} = - \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} (V_{кр}), \frac{\partial p}{\partial V} = 0, \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} (V_{кр}) = 0 \Rightarrow$$

$$\Delta G(V) = \frac{1}{24} \left(\frac{\partial^4 G}{\partial V^4} \right)_{V_0} \Delta V^4; \text{ значит, } \psi(x) = C \exp \left[- \frac{G^{(4)}(V_{кр}) \Delta V^4}{24kT} \right]$$

$$\langle \Delta V^2 \rangle_{кр} = \frac{\int \Delta V^2 \exp \left[- \frac{G^{(4)}(V_{кр}) \Delta V^4}{24kT} \right] d\Delta V}{\int \exp \left[- \frac{G^{(4)}(V_{кр}) \Delta V^4}{24kT} \right] d\Delta V}$$

$$= \sqrt{\frac{24kT}{G^{IV}(V_{кр})}} \frac{\int y^2 e^{-y^4} dy}{\int e^{-y^4} dy} \approx \frac{1}{3}; \quad \frac{\langle \Delta V \rangle_{кр}}{\langle \Delta V^2 \rangle} = \frac{G''(V_0)}{\sqrt{G^{IV}(V_{кр}) kT}} \sim \sqrt{N}$$

(колоссальные!!!)

Дисперсия флуктуаций плотности и ее частоты

$$\langle \Delta V^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, p}; \quad n = \frac{V}{N}; \quad \Delta \left(\frac{V}{N} \right) = \frac{\Delta V}{N} \Big|_{N=\text{const}} =$$

$$= V \Delta \left(\frac{1}{N} \right) \Big|_{N=\text{const}} = - \frac{V \Delta N}{N^2}; \quad \langle \Delta N^2 \rangle = - \frac{kT N^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, p}$$

$$\langle \Delta n^2 \rangle = - \frac{kT n^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, p}$$

ЛЕКЦИЯ # 14

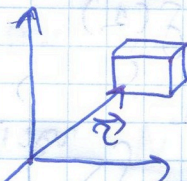
04/2009

Лева Александровна.

Пространственные корреляции флуктуаций плотности

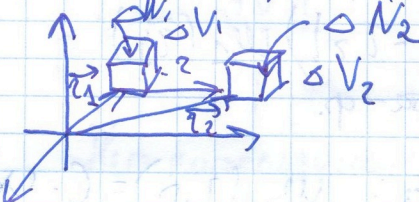
① Основные понятия.

$$n(\vec{r}) = \frac{\Delta N(\vec{r})}{\Delta V} \quad \begin{matrix} \downarrow \text{флуктуирует} \\ \text{(концентрация)} \\ \uparrow \text{линейно} \\ \text{выделим} \end{matrix}$$



- Физический малый объем ΔV : 1) $\Delta V \ll V$ (непр-но)
- 2) $\Delta N \ll \Delta V \gg 1$ (что для можно дифференцировать)

Дисперсия флуктуаций: $\langle (\Delta n(\vec{r}))^2 \rangle = \langle n(\vec{r})^2 \rangle - \langle n \rangle^2$
(хар-ка среды)



② Корреляционная функция:

$$\langle \Delta n_1(\vec{r}_1) \Delta n_2(\vec{r}_2) \rangle = \langle n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \rangle - \langle n \rangle^2$$

Если среда однородна и изотропна, то $\langle \Delta n(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2) \rangle = f(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$; если $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty$, то корр. ф-я $\rightarrow 0$.

Если $\kappa \cdot \varphi = 0$, то молекулы независимы, $\kappa \cdot \varphi > 0$: есть
сгустки молекул и места, где их мало; $\kappa \cdot \varphi < 0$: ан-
"равнотемперируемые". (мисы)

$$p_1(\vec{r}_1) = \frac{\Delta V}{V} \quad (\text{при равн. распредел. шмлы})$$

$\uparrow$ вероятность попадания в $\vec{r}_1$

$$p_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Delta V_1 \Delta V_2$$

$\uparrow$ одна в $\vec{r}_1$, другая в $\vec{r}_2$

$$\Delta N_1 = \frac{\Delta V_1}{V} N; \quad \Delta N_2 = \frac{\Delta V_2}{V} N = w_2(\vec{r}_2) N$$

$$\langle \Delta N_1, \Delta N_2 \rangle = N^2 p_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \langle n(\vec{r}_1), n(\vec{r}_2) \rangle \Delta V_1 \Delta V_2$$

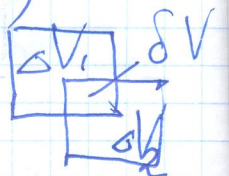
$$= w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) N^2 \Delta V_1 \Delta V_2 \Rightarrow \langle n(\vec{r}_1), n(\vec{r}_2) \rangle = N^2 w(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

А какова $w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = w(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ (сво. средн. откл. а. азарт.)

При $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty$ $w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = w(\vec{r}_1) w(\vec{r}_2)$

При $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow 0$ $w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow 0$.

А если ΔV_1 и ΔV_2 накладываются?



$$\Delta N(\vec{r}_1) = \frac{1}{\Delta V_1} \sum_{i \in \Delta V_1} \delta_i^{(1)}, \quad \delta_i = \begin{cases} 1, & \vec{r}_i \in \Delta V_1 \\ 0, & \vec{r}_i \notin \Delta V_1 \end{cases}$$

$$n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) = \frac{1}{\Delta V_1 \Delta V_2} \left\{ \sum_{i \in \Delta V_1} \sum_{j \in \Delta V_2} \langle \delta_i^{(1)} \delta_j^{(2)} \rangle + \sum_{i \in \Delta V} \delta_i^{(2)} \right\}$$

$$= \frac{\Delta V_1 \Delta V_2 w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) N^2}{\Delta V_1 \Delta V_2} + \frac{N w_2(\vec{r}_1) \Delta V}{\Delta V_1 \Delta V_2} = N^2 w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) +$$

$$+ N \delta(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) w_1(\vec{r}_1)$$

$\uparrow$ генер.-ф.

Р. модиф.: $w_N(\vec{r}, \vec{p}) = C \cdot \exp \left\{ - \frac{\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p})}{kT} \right\}$

$$w_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int w_N(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N$$

$$\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}) = \mathcal{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \int_{\text{все остальные}} \dots$$

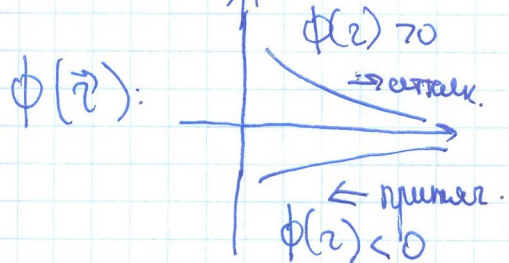
$\uparrow$ все остальные
участки в каноническом
интегрировании

рассуж-
ство
ны

$$\psi_2 = C \exp \left\{ - \frac{\phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) + \Pi_1 + \Pi_2}{kT} \right\}$$

Введем новые переменные: $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$, $\frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2}$
 $\frac{2}{2}$ 2-го сдвинутом
 для равен 1

$$\psi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = C \cdot \exp \left\{ - \frac{\phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{kT} \right\}$$



$$\langle \Delta n_1(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2) \rangle = \langle (n(\vec{r}_1) - \langle n \rangle) (n(\vec{r}_2) - \langle n \rangle) \rangle =$$

$$= \langle n(r_1) n(r_2) \rangle - \langle n \rangle^2 = N \psi_1(r_1) \delta(r_1 - r_2) +$$

$$+ N^2 \exp \left\{ - \frac{\phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{kT} \right\} - \langle n \rangle^2 = N \psi_1(r_1) \delta(r_1 - r_2) +$$

$$+ \langle n \rangle \rho(r_1 - r_2) \} \rho = \left\{ N V C \exp \left\{ - \frac{\phi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{kT} \right\} - \langle n \rangle \right\}$$

$$\text{Мы знаем, что } \langle \Delta N^2 \rangle = - \frac{N^2 kT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\iint \langle \Delta n(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2) \rangle dV_1 dV_2 = \langle \Delta N^2 \rangle = \int dV_1 \int dV_2 N_2 \cdot$$

$$\cdot \psi_2(\vec{r}_1) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \langle n \rangle \int dV_1 dV_2 \rho(r_1 - r_2) =$$

$$= \langle N \rangle + \langle N \rangle \int \rho(r) dV = - \frac{N^2 kT}{V^2} \frac{\partial V}{\partial p} \quad \Delta N = 0$$

$$\text{Отметим, что } \left[\int \rho(r) dV = \frac{NkT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) - 1 \right]$$

3) Примеры р-х сред.

$$1) \text{ Идеальный газ: } NkT = pV; \quad \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T = - \frac{NkT}{p^2}$$

$$\int \rho(r) dV = \frac{NkT}{V^2} \frac{NkT}{p^2} - 1 = 0. \quad \text{Нет корреляции!}$$

$$2) \text{ Газ ВДВ. } p = \frac{NkT}{V - \partial b} - \frac{\partial^2 a}{V^2}; \quad \frac{\partial p}{\partial V} = \frac{-NkT}{(V - \partial b)^2} + \frac{2 \partial^2 a}{V^3}$$

$$\int \rho(r) dV = \frac{NkT}{\frac{NkT(V - \partial b)^2}{V^3} - \frac{2 \partial^2 a}{V^3}} - 1$$

уже-то есть
аномалии!

Тут