(1) Предмет и методы стат. физики
Броуновское движение. Зависимость среднего квадрата смещения от времени

Предмет СФ – изучение особого типа закономерностей, которым подчиняются поведение и св-ва макроскопических тел.

Методы:

1) Феноменологический (описательный)
   - не вдается в существо явления
   - рассм. небольшое число легкоизмеряемых параметров описания
   - колич. взаимод. между ними
2) Динамический (механический)
   - можно рассчитать молек. явление, опираясь на законы механики
   - труден, т.к. количество молекул велико
3) Статистический (вероятностный)
   - описывает поведение молекул, закономерности
   - хар-ку поведения большого числа молекул

Основные понятия: температура, терм. равновесие, параметры (объем, давление, ...), ур-ие состояния ($f(p,V,T)=0$), микро- и макросостояние ($\vec{r}_i$ – коорд., $\vec{p}_i$ – импульсы)

Броуновское движение. Рассм. частицу и фикс. ее положение в поле наблюдения через равные промежутки времени. Δt

$\Delta x_1 = x_1 - x_0$, $\Delta x_2 = x_2 - x_1$, ... $\Delta x_i = x_i - x_{i-1}$

Перемещение частиц – сл. величин: $\langle x(T) - x_0\rangle = \langle \sum_{i=1}^{N} \Delta x_i \rangle =$

$= \sum_{i=1}^{N} \langle \Delta x_i \rangle$, $N = \frac{T}{\Delta t}$ – число измерений, T – время измерений

На каждом Δt; частица с равной вер. движется и вправо, и влево

$\langle \Delta x_i \rangle = 0$

$$\langle (x(T) - x_0)^2 \rangle = \langle \left(\sum_{i=1}^{N} \Delta x_i \right)^2 \rangle = \langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \Delta x_i \Delta x_j \rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle$$

Т.к. удары молекул независимы друг от друга, то Δx_i на Δt_i независимы =>

$$\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle = \begin{cases} \langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle, & i \neq j \\ \langle \Delta x_i \rangle^2, & i = j \end{cases}$$

$$\langle (x(T)-x_0)^2 \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \Delta x_i^2 \rangle$$

Условия во всех точках одинаковы и все Δt_i одинаковы

$$\langle \Delta x_i^2 \rangle = \langle \Delta x_1^2 \rangle \Rightarrow \langle (x(T)-x_0)^2 \rangle = N \langle \Delta x_1^2 \rangle$$

$$N = \frac{T}{\Delta t} \Rightarrow \langle (x(T)-x_0)^2 \rangle = \frac{\langle \Delta x_i^2 \rangle}{\Delta t} T = 2DT, \text{ где } D = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta x_i^2 \rangle}{\Delta t}$$

D – коэф. диффузии. Т.е. средний квадрат смещ. броуновской частицы от ее нач. положения за время T пропорц. времени смещения.

В 3-х мерном случае

$$\langle \Delta x \cdot \Delta y \Delta z \rangle = \langle \Delta x \rangle \langle \Delta y \rangle \langle \Delta z \rangle = \langle (\vec{r}(T) - \vec{r}_0)^2 \rangle = 6DT$$

② Примеры плотностей распределения вероятностей. Совместные, парциальные и условные плотности вероятности. Независимые случайные величины

Случ. вел. – вел., меняющая свое значение от испытания к испытанию

Дискретная сл. в. – число молекул, кот. находится в некотором объеме $\Delta V < V$ в данном пр. времени

Непрерывная сл. в. – компонента скорости v_x

$$p(a \le v_x \le b) = \int_a^b w(v_x)\,dv_x,$$ где $w(v_x)$ – ф-ия распр. вероятности

$$\frac{p(a \le v_x \le b)}{b-a} = \frac{1}{b-a}\int_a^b w(v_x)\,dv_x$$

$$\lim_{b \to a} \frac{p(a \le v_x \le b)}{b-a} = w(a)$$ При $a \to \infty$, $b \to \infty$ $\int_{-\infty}^{+\infty} w(v_x)\,dv_x = 1$ усл-ие нормировки

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x\, w(v_x)\,dv_x$$ – среднее сл. вел. v_x

$$Dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} (v_x - \langle v_x \rangle)^2\, w(v_x)\,dv_x \qquad \overline{\Delta} = \sqrt{Dv_x}$$ – ср-ий квадрат отклонения

<u>Распр. Гаусса</u> $$w(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} e^{-\frac{(v_x - v_{x0})^2}{2\sigma^2}} \qquad \langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} w(v_x)\,dv_x = v_{x0}$$

<u>Распр. Пуассона</u> $$P_n = \frac{a^n e^{-a}}{n!}$$

Распред. молекул идеал. газа в отсут. силового поля при большом числе частиц подчин. распр. Пуассона. a – среднее число частиц в объеме

$\exists\, v_x, v_y, v_z$ – сл. вел.

Совместная пл-ть распред. $$p(a \le v_x \le b,\ c \le v_y \le d,\ e \le v_z \le f) = \int_a^b \int_c^d \int_e^f w(v_x, v_y, v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$

$$w_1(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} w(v_x, v_y, v_z)\,dv_y\,dv_z$$ – парциальное распред.

$w(v_y | v_z)$ – условн. пл-ть распред. вер. v_y при фикс. v_z

$$w(v_x)\,w(v_y | v_x) = w(v_x, v_y) \qquad w(v_y | v_x) = w(v_y) \Rightarrow$$

$$w(v_x, v_y) = w_1(v_x)\,w_2(v_y)$$ при v_x и v_y нез.

$$\langle f(v_x, v_y, v_z) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z)\, w(v_x, v_y, v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$ – ср. знач. для мног. ф-ии плотности распред. вер.

v_x и v_y независимы

$$\langle v_x v_y \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} v_x v_y\, w(v_x, v_y)\, dv_x\, dv_y = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x w_1(v_x)\, dv_x \cdot$$

$$\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} v_y w_2(v_y)\, dv_y = \langle v_x \rangle \langle v_y \rangle$$

③ Давление ид. газа с точки зрения МКТ

Идеальный газ 1) молекулы точечные и не взаимодействуют друг с другом на расстоянии 2) взаимодействие молекул происходит во время удара 3) соударение упругие и твердые

Выберем плоскую площадку площади S и ось $Ox \perp$ этой пл-ти.] молекула летит к стенке и совершает абсолютно упругий удар. В силу законов сохранения модуль скорости сохр. и угол падения равен углу отражения. Пр-ия скорости до удара $-v_x$, а после $+v_x$. Импульс, переданный стенке $2m_0 v_x$

$\Delta n(v_x)$ - число молекул в единице объема

$\sum\limits_{v_x} \Delta n v_x = n$ - полное число молекул в единице объема

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

$\Delta N(v_x) = \Delta n(v_x) \Delta V$ $\quad$ $\Delta N(v_x)$ - число выше опис. молекул

$2m_0 v_x \Delta N(v_x) = 2m_0 v_x^2 \Delta n(v_x) \Delta t S$

В силу 2-го закона Ньютона $f \Delta t = \Delta(mv) \Rightarrow f(v_x)\Delta t = 2m_0 v_x^2 \Delta n(v_x) \Delta t S$

$f = \sum\limits_{v_x<0} 2m_0 v_x^2 \Delta n(v_x) S$ $\quad$ f-сумм. сила, действ. на стенку

$p = \frac{f}{S} = \sum\limits_{v_x<0} 2m_0 v_x^2 \Delta n(v_x)$

$\Delta n(v_x) = n w(v_x) \Delta v_x$, $w(v_x)$ - пл-ть распред. вер-ти

$p = \sum\limits_{v_x<0} 2m_0 v_x^2 n w(v_x) \Delta v_x$ $\quad$ $v_x \to \infty$ $\quad p = 2m_0 n \int\limits_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 w(v_x) dv_x$

т.к. движение молекул вправо и влево равновероятно, то $w(v_x)$ - четн. ф-ия $w(-v_x) = w(v_x)$

$$p = m_0 n \int\limits_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 w(v_x) dv_x = m_0 n \langle v_x^2 \rangle$$

$\langle v_x^2 \rangle = \frac{k T_б}{m_0} \Rightarrow p = nkT_б \Rightarrow$ ↑$T_б > T$ y $\Rightarrow p = nkT$ - закон. ид. газа

(4) Фазовое пр-во и разделение в нем. Уравнение Лиувилля. Его стационарные решения: микроканоническое и каноническое распределения.

Рассм. систему, сост. из большого (конечного) числа частиц. Будем считать, что к каждой частице применимы законы класс. термодинамики.

$q_1, \dots q_n$ – обобщ. ~~переем~~ коорд. } канонич. перемен.
$p_1, \dots, p_n$ – обобщ. импульсы

Фазовое пр-во – пр-во, коорд. кот. явл. указ. канонич. перем.

$H(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$ – гамильтониан

Ур-ие движения системы: $\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$; $\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ $i=\overline{1,n}$ (1)

$\frac{dz_\alpha}{dt} = f_\alpha(z)$ $\alpha = \overline{1,2n}$ z_α – p_i и q_i, z – сов. q_i и p_i

$\Delta p = w(z)\Delta z$ – вер-ть того, что т. в фазовом пр-ве находится в той или иной элем. области Δz фаз. пр-ва

$\Delta P(z) \approx \frac{n(z)\Delta z}{N}$ $n(z)$ – плотность газа в т. Δz
N – полное число молек. газа в фаз. пр-ве

$n(z) \approx N w(z)$

В силу закона сохранения числа частиц

$$\underbrace{\frac{d}{dt} N \int_V w(z(t))\, dz}_{\text{ск-ть изменения числа частиц в } V} = -\underbrace{\oint_S N w(z) \bar{z}_\alpha\, dS}_{\text{поток частиц через } S}, \quad \bar{z}_\alpha = \vec{f}$$

$\bar{z}_\alpha$ – пр-ие вектора скорости на внешн. нормаль к S
S окружает фаз. объем V

В силу теоремы Гаусса-Остроградского
$$\oint_S (\vec{f}) w(z)\, dS = \int_V \operatorname{div}(\vec{f} w)\, dz$$

$$\frac{d}{dt}\int\limits_V w(z)\,dz = -\int\limits_V \operatorname{div}(\vec{f}w)\,dz$$

$\exists$ S не движется $\Rightarrow \int\limits_V \frac{\partial w(z)}{\partial t}dz = -\int \operatorname{div}(\vec{f}w)\,dz$

$$\Rightarrow \forall\ \frac{\partial w(z)}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{f}w) \Rightarrow \frac{\partial w(z)}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{2n}\frac{\partial}{\partial z_i}\left(f_i(z)\,w(z)\right) -$$

ур-ие непрерыв.

Вместо $f_i(z)$ подставляем H

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\sum_{\alpha=1}^{n}\frac{\partial}{\partial q_\alpha}\left(\frac{\partial H}{\partial p_\alpha}w\right) + \sum_{\alpha=1}^{n}\frac{\partial}{\partial p_\alpha}\left(\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}w\right) = -\sum_{\alpha=1}^{n}\left(\frac{\partial w}{\partial q_\alpha}\frac{\partial H}{\partial p_\alpha} + w\frac{\partial^2 H}{\partial q_\alpha \partial p_\alpha} - \frac{\partial w}{\partial p_\alpha}\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} - w\frac{\partial^2 H}{\partial p_\alpha \partial q_\alpha}\right) = \sum_{\alpha=1}^{n}\left(\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}\frac{\partial w}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}\frac{\partial w}{\partial q_\alpha}\right) = \{H, w\}$$

– скобки Пуассона

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^{n}\left(\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}\frac{\partial w}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}\frac{\partial w}{\partial q_\alpha}\right)$$

– ур-ие Лиувилля

Если $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$, то получ. стац. реш-ие

Теорема Если $w(z)$ явл. ф-ей обобщенных координат и импульсов, не иначе как через ф-ию Гамильтона, т.е. $w(z) = f(H(z))$, $\frac{\partial w(z)}{\partial t} = 0$

Д-во $\exists\, w(z) = f(H(z))$ в ур-ии Лиувилля

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^{n}\left(-\frac{\partial H}{\partial p_\alpha}\frac{\partial w}{\partial H}\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial H}{\partial q_\alpha}\frac{\partial w}{\partial H}\frac{\partial H}{\partial p_\alpha}\right) = 0$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^{n}\left(\frac{\partial H}{\partial p_\alpha}\frac{dp_\alpha}{dt} + \frac{\partial H}{\partial q_\alpha}\frac{dq_\alpha}{dt}\right) = \sum_{i=1}^{n}\left(-\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} + \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}\right) = 0$$

$\Rightarrow H$ – интеграл. движения (не зав. от времени). $\exists$ имеется система, кот. распадается на две взаим. подсистемы

$z^{(1)}$ – первой, $z^{(2)}$ – второй

$H(z) = H_1(z^{(1)}) + H_2(z^{(2)})$, $z = (z^{(1)}, z^{(2)})$

$w(z) = f\left(H_1(z^{1}), H_2(z^{(2)})\right)$

Если $\exists$ взаимод. между ними, то $H(z) = H_1(z^{(1)}) + H_2(z^{(2)}) + V(z)$

не интегралы опис. взаимод.

1) Микроканоническое $E = \text{const}$

$\delta(x) = \begin{cases}\infty, & x = 0\\ 0, & x \neq 0\end{cases}$ и $\int\limits_a^b \delta(x)\,dx$ при $a<0$, $b>0$

$w(z) = \text{const}\ \ \delta(H(z) - E)$ (т.е. система изолирована от вн. воздействия)

2) Каноническое (распр. Гиббса)

$w(z) = \text{const}\cdot e^{-\frac{H(z)}{kT_0}}$ (знач. энергии сл. вел.)

(5) Распределение по проекциям скоростей. Распределение Максвелла. Распределение Больцмана. Барометрическая ф-ла

Рассм. систему, состоящую из N частиц, которую можно описать обобщенными координатами $q_1, \dots, q_n$ и импульсами $p_1, \dots, p_n$
$H(q_1 \dots q_n, p_1, \dots, p_n) = K(p_1 \dots p_n) + \Pi(q_1 \dots q_n)$, К - кин. энергия, П - потенц.
$K(p_1, \dots, p_n) = \sum_{i=1}^{n} k_i$ - парц. кин. энергии
$\vec{p}_e = m_0 \vec{v}_e$ => для системы N частиц, имеющ. одинаковую ~~...~~ массу m_0: $k = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\vec{p}_e|^2}{2m_0}$

$w(z) = Ce^{-\frac{H(z)}{kT_0}} = Ce^{-\frac{1}{kT_0}\left(\sum_{i=1}^{N} \frac{|\vec{p}_e|^2}{2m_0} + \Pi(q)\right)}$ - распр. Гиббса

$w(z) = w_u(p) w_k(q)$ - импульсы и коорд. независимы

1) $w_u(p) = \prod_{e=1}^{N} w_{u_1}(\vec{p}_e)$ $\quad w_{u_1}(\vec{p}_e) = Ce^{\frac{-|\vec{p}_e|^2}{2kT_0 m_0}}$

$\vec{p}_e^{\,2} = p_{x_e}^2 + p_{y_e}^2 + p_{z_e}^2 \Rightarrow w_{u_1}(\vec{p}_e) = w_{u_2}(p_{xe}) w_{u_2}(p_{ye}) w_{u_2}(p_{ze})$

$w_{u_2}(p_x) = Ce^{\frac{-p_x^2}{2kT_0 m_0}}$ => все компоненты v распр. независимо
$w_{u_2}(v_x) = Ce^{\frac{-m_0 v_0^2}{2kT_0}}$

Распределение Максвелла - распр. молекул по модулю скорости $|\vec{v}_e| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$

$P(v_0 \le v \le v_0 + \Delta v) = \int Ce^{\frac{-m_0 v^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$
по шаровому слою между сферами распр. v_0 и $v_0 + \Delta v$
Будем считать слой узким => $P(v_0 \le v \le v_0 + \Delta v) = Ce^{\frac{-m_0 v_0^2}{2kT}} v_0^2 4\pi \Delta v$

При $\Delta v \to 0$ $\quad w(v_0) = \lim_{\Delta v \to 0} \frac{P(v_0 \le v \le v_0 + \Delta v)}{\Delta v} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{3/2} \cdot v_0^2 e^{\frac{-m_0 v_0^2}{2kT}}$

$v_e = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$ - наиб. вер. модуль скорости

$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$ - средний модуль скорости
$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT_0}{m_0}}$ - средняя кв. скорость

2) $w_k(q) = Ce^{\frac{-\Pi(q)}{kT_0}}$

$\exists\, \Pi(\vec{q}) = \sum_{i=1}^{N} \Pi_1(\vec{q}_e)$ $\qquad w(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = \prod_{e=1}^{N} w_1(\vec{q}_e)$ - все частицы распр. независимы

$w_1(\vec{q}_e) = Ce^{-\frac{\Pi(\vec{q}_e)}{kT}}$ – распред. Больцмана

$\exists \Pi(x) = m_0 g x$

$\Delta N(x) = N_0 w(x) \Delta x \Rightarrow n(x) = \frac{\Delta N(x)}{S \Delta x} = \frac{N_0}{S} c e^{-\frac{mgx}{kT}} =$

$= n_0 e^{-\frac{mgx}{kT}}$ $T = const$

$p = nkT$

$p(x) = p_0 e^{-\frac{mgx}{kT}}$ – барометрическая ф-ла

⑥ Закон распределения энергии по степеням свободы.

$w(z) = Ce^{-\frac{H(z)}{kT}}$ – распр. Гиббса

Теорема $\exists z = (z_1, ..., z_n)$ – набор всех обобщ. координат и импульсов, z_α – какая-либо обобщ. координата или импульс из z

Тогда $\langle z_\alpha \frac{\partial H(z)}{\partial z_\beta} \rangle = kT\delta_{\alpha\beta}$, где $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, \alpha = \beta \\ 0, \alpha \neq \beta \end{cases}$

(усредн. по равновес. распр. Гиббса)

Д-во $I = \langle z_\alpha \frac{\partial H}{\partial z_\beta} \rangle = \int z_\alpha \frac{\partial H}{\partial z_\beta} C e^{-\frac{H(z)}{kT}} dz = \begin{cases} dz = dz' dz_\beta \\ dz' = \prod_{e \neq \beta} dz_e \end{cases} =$

$= \int dz' \int z_\alpha \frac{\partial H}{\partial z_\beta} C e^{-\frac{H(z)}{kT}} dz_\beta = \int y(z') dz'$, где $y(z') =$

$= C \int z_\alpha \frac{\partial H}{\partial z_\beta} e^{-\frac{H(z)}{kT}} dz_\beta$

$\frac{\partial}{\partial z_\beta} e^{-\frac{H(z)}{kT}} = -\frac{1}{kT} \frac{\partial H}{\partial z_\beta} e^{-\frac{H(z)}{kT}}$

$y(z') = -kT \int z_\alpha C \frac{\partial}{\partial z_\beta} (e^{-\frac{H(z)}{kT}}) dz_\beta = -kTC z_\alpha e^{-\frac{H(z)}{kT}} \Big|_{-\infty}^{+\infty} +$

$+ kT \int C e^{-\frac{H(z)}{kT}} \frac{\partial z_\alpha}{\partial z_\beta} dz_\beta \qquad \frac{\partial z_\alpha}{\partial z_\beta} = \delta_{\alpha\beta}$

$y(z') = -z_\alpha w(z) kT \Big|_{-\infty}^{+\infty} + kT \delta_{\alpha\beta} \int w(z) dz_\beta$

$\langle z_\alpha \rangle = \int z_\alpha w(z) dz < +\infty$

$I = \int dz' \, y(z') = kT\delta_{\alpha\beta} \underbrace{\int w(z) dz_\beta dz'}_{=1 \text{ в силу норм.}} - \underbrace{kT \int z_\alpha w(z) \Big|_{-\infty}^{+\infty} dz'}_{=0 \ \langle z_\alpha \rangle < \infty}$

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

1) $\exists H(z) = Cz_1^2 + H'(z')$, $c = const$; $H'(z')$ – не зав. от z_1

$\exists \alpha = \beta = 1$

$\langle z_1 \frac{\partial H}{\partial z_1} \rangle = kT$

$\langle z_1 \frac{\partial H}{\partial z_1} \rangle = \langle z_1 \cdot 2 \cdot c \cdot z_1 \rangle \qquad \langle C z_1^2 \rangle = \frac{kT}{2}$

средняя энергия, приход. на 1 квадратич. коорд.

2) $\exists H(z) = Q(z_1, ..., z_r) + H'(z')$

$$Q(z_1,\dots,z_r) = \sum_{k_1\dots k_m=1}^{r} C_{k_1\dots k_m} z_{k_1}\dots z_{k_m}$$

Среди $k_1\dots k_m$ могут быть только $z_1\dots z_r$

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

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

$H'(z')$ не зависит от $z_1,\dots,z_r \Rightarrow \dfrac{\partial Q}{\partial z_k} = \dfrac{\partial H}{\partial z_k}$

$$\langle Q\rangle = \frac{1}{m}\left\langle \sum_{k=1}^{r} z_k \frac{\partial H}{\partial z_k}\right\rangle, \quad \langle Q\rangle = \frac{krT}{m}, \quad \frac{\langle Q\rangle}{r} = \frac{kT}{m}$$ – сред. энергия, приход. на одну фаз. коорд.

Примеры

а) Рассм. идеальный газ в поле силы тяжести. $\exists x$ напр. верт. вверх. $\Pi(x) = mgx$, $m=1 \Rightarrow \langle \Pi(x)\rangle = kT$

б) $\dfrac{\langle p_x^2\rangle}{2m_0} = \dfrac{\langle m_0 v_x^2\rangle}{2} = \dfrac{kT}{2}$ – сред. кин. энергия, прих. на 1 комп. скорости v_x

(7) Среднеквадратичная скорость молекулы и средний модуль скорости. Частота соударения молекул и длина свободного пробега

Рассмотрим разреж. газ (взаимод. м/у молекулами кратковрем.) Большую часть времени мол. летят прямол. и равномерно.
Рассм. 1 молекулу. Сначала летит равн. затем соуд. с другой молекулой, затем опять равномерно $t_{вз} \ll t_{равн}$.
Будем считать молекулы абс. жесткими шарами рад. r_0
При раст. м/у молекулами большем σ молекула не взаимодействует

$\frac{\partial \Phi(r)}{\partial r} = 0$ $\qquad \Phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ – потенциал взаимод. одной пары молекул

Если растет σ, то $\Phi(r)$ – бесконечно. $\exists$ только одна молекула движется и имеет $2r_0 = \sigma$. Тогда число столкновений дан. молекулы будет таким же, как и в случае, когда все молекулы имеют радиус r_0

$\ell_t = vt$ – путь, пройденный за время t со скоростью v

$V_{цил} = \Pi \sigma^2 vt$ – за время молекулы охватят цилиндр

$N_{уд} = n_0 V_{цил} = n_0 \Pi \sigma^2 vt$, n_0 – объем концентрированный

$\frac{N_{уд}}{t} = \nu = \Pi n_0 v \sigma^2$ – число соуд в единицу времени

v - случ. $\Rightarrow$ $\langle \nu \rangle = \Pi n_0 \sigma u$, $u = \langle v \rangle$ – ср. м/у скоростями $= \sqrt{\frac{8kT}{\Pi m_0}}$

Если теперь предполож., что все молекулы движ., то u нужно заменить на ср. ~~отн~~

$u_{отн} = \langle |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \rangle$, $\vec{v}_1, \vec{v}_2$ – скор. 2-х рассм. сталк. частиц

$\langle \nu \rangle = \Pi n_0 \sigma u_{отн}$

$C^2_{отн} = \langle \vec{v}^2_{отн} \rangle = \langle (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2 \rangle = \langle \vec{v}_1^2 \rangle + \langle \vec{v}_2^2 \rangle - 2 \langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle$

$\vec{v}_1, \vec{v}_2$ – незав. $\Rightarrow$ $\langle \vec{v}_1, \vec{v}_2 \rangle = \langle \vec{v}_1 \rangle \langle \vec{v}_2 \rangle$

$\langle \bar{v}_c \rangle = 0 \Rightarrow c^2_{отн} = \langle \bar{v}^2_{отн} \rangle = 2 \langle \bar{v}^2 \rangle = 2c^2$

$c_{отн}$ – ср. квадр. отн. скоростей 2-х молекул
c – средн. квадр. скорость

$c_{отн} = \sqrt{2} c$ $\quad u_{отн} = \sqrt{2} u$ $\quad \bar{v}_{отн} = \bar{v}_1 - \bar{v}_2$ – случ. вектор

$u_{отн} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} c_{отн}$

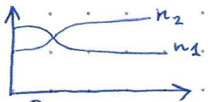
$\langle \nu \rangle = \sqrt{2} \pi \sigma^2 u n_0$

$\tau = \langle \nu \rangle^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n_0 u}$ – ср. время м/у соудар.

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

⑧ Явления переноса: диффузия, вязкость и теплопроводность. Элем. расчет соотв. коэф. Диф. ур-ие диффузии и его решение

Диффузия Рассм. некот. газ давление и температура, в кот. во всех точках постоянны. ∃ в газе имеются примеси, кот. неравн. распр. по газу., n – число частиц примеси ед. объема



n_1, n_2 – пл-ть числа частиц

$p = p_1 + p_2 = n_1kT + n_2kT = const$, $T = const$

Рассм. стенку Ox в т. $x = x_0$

$$u_x = \langle |V_x| \rangle = \int |V_x| \omega(V_x)\, dV_x = \int |V_x| \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{m_0}{kT}}\, e^{-\frac{m_0 V_x^2}{2kT}}\, dV_x = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}}$$

u_x – ср. модуль проекции скорости част. на Ox

$\lambda_x = u_x\tau$ – длина св. пробега примеси вдоль Ox

τ – время м/у двумя послед. столкнов.

Половина молекул летит к стенке, половина от нее.

N_1 – число частиц, лет. к стенке справа налево

$x = x_0 + \frac{\lambda_x}{2}$ (конц. частиц в ср. точках объема)

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

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

$$\Delta N = N_2 - N_1 = -\frac{1}{2} S\lambda_x \left(n\left(x_0 + \frac{\lambda_x}{2}\right) - n\left(x_0 - \frac{\lambda_x}{2}\right)\right)$$ – общее число частиц

$$n\left(x_0 + \frac{\lambda_x}{2}\right) = n(x_0) + \frac{\partial n(x_0)}{\partial x} \cdot \frac{\lambda_x}{2} + \ldots$$ – разл. в ряд Тейлора

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

$$J = \frac{\Delta N}{S\tau} = -\frac{1}{2}\frac{\lambda_x^2}{\tau}\frac{\partial n(x_0)}{\partial x}$$ – поток частиц через ед. пл-ку в ед. времени

$$J = -D\frac{\partial n(x_0)}{\partial x} \qquad D = \frac{\lambda_x^2}{2\tau}$$ – коэф. диффузии

$$\lambda = u\tau, \quad \lambda_x = u_x\tau \Rightarrow \lambda_x = \lambda\frac{u_x}{u} \Rightarrow D = \frac{\lambda^2}{2\tau}\left(\frac{u_x}{u}\right)^2 = \frac{1}{2}\lambda u\left(\frac{u_x}{u}\right)^2$$

$$u = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \qquad u_x = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}} \Rightarrow \left(\frac{u_x}{u}\right)^2 = \frac{2kT}{\pi m_0}\cdot\frac{\pi m_0}{8kT} = \frac{1}{4}$$

$$\lambda = u\tau = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n_0} \Rightarrow D = \frac{1}{8\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n_0}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$$

n_0 – полное число частиц в ед. объема

В силу закона сохр. числа частиц

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

Разложив $J(x_1+\Delta x)$ в ряд Тейлора $\frac{d}{dt}(n(x_1)S\Delta x) = -\frac{\partial J}{\partial x}(x_1)S\Delta x$

S – неподвижна $\Rightarrow S\Delta x\frac{\partial}{\partial t}(n(x_1)) + S\Delta x\left(-\frac{\partial T}{\partial x}(x_1)\right) \Rightarrow$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \qquad J = D\frac{\partial n}{\partial x}(x_0) \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \text{ ур-ие диффр.}$$

$n(x,0) = C_0\delta(x-x_0)$ – т.е. все част. на $x \le x_0$

$n(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{2\pi Dt}}\exp\left\{\frac{-(x-x_0)^2}{4Dt}\right\}$ – реш. ур-ие $\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$

$w(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}}e^{\frac{-(x-x_0)^2}{4Dt}}$ – пл-ть распред. вер. того, что частица прим. в t наход. на пл-ти $x = const$

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

<u>Теплопроводность</u> $p = nkT$. $\exists nT = const$

$K_1(x) = \frac{3}{2}kT(x)$ – ср. кин. энерг. одн. молекулы

$K(x) = n(x)K_1(x)$ – пл-ть кин. энергии

$$\frac{N_1}{S\tau} = \frac{1}{2}\frac{\lambda x}{\tau}n\left(x_0 - \frac{\lambda x}{2}\right);\ \frac{N_2}{S\tau} = \frac{1}{2}\frac{\lambda x}{\tau}n\left(x_0 + \frac{\lambda x}{2}\right) \quad K_1 = k_1N_1$$

$$\frac{K_1}{S\tau} = \frac{1}{2}\frac{\lambda x}{\tau}k\left(x_0 - \frac{\lambda x}{2}\right);\ \frac{K_2}{S\tau} = \frac{1}{2}\frac{\lambda x}{\tau}k\left(x_0 + \frac{\lambda x}{2}\right) \quad K_2 = k_2N_2$$

$$\frac{\Delta K}{S\tau} = -\frac{1}{2}\frac{\lambda x^2}{\tau}\frac{\partial k}{\Delta x} \qquad k(x) = k(T(x)) \Rightarrow \frac{\partial k}{\partial x} = \frac{\partial k}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}$$

$$\frac{\partial K}{\partial T} = c_vS \qquad \Delta K = \Delta Q \Rightarrow \frac{\Delta Q}{S\tau} = -\text{æ}\frac{\partial Q}{\partial x},\ \text{æ} = \frac{1}{2}\frac{\lambda x^2}{\tau}c_vS \text{ – коэф. теплровод.}$$

<u>Вязкость</u> $\exists v_y = v_y(x)$. $K_1(x) = m_0v_y(x)$ – ср. пр-ие кол-ва движ. молекул на Oy, $K(x) = m_0v_y(x)n(x)$ – плотность импульса вдоль Oy $\quad \frac{\Delta K}{S\tau} = -\frac{1}{2}\frac{\lambda x^2}{\tau}\frac{\partial k}{\partial x} \qquad \Delta K = K_1N_1 - K_1N_2 = m_0v_y\Delta N = \Delta(Mv_y) =$

$= F_y\tau$

$$\frac{\partial K}{\partial x} = m_0n\frac{\partial v_y}{\partial x} = \rho\frac{\partial v_y}{\partial x};\ \rho = m_0n \text{ – плотность среды}$$

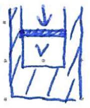
$$\frac{F_y\tau}{S\tau} = -\frac{1}{2}\frac{\lambda x^2}{\tau}\rho\frac{\partial v_y}{\partial x} \Rightarrow \frac{F_y}{S} = -\eta\frac{\partial v_y}{\partial x},\ +\eta = \frac{1}{2}\frac{\lambda x^2}{\tau}\rho \text{ – коэф. вязкости}$$

Вязкие силы – силы м/у движ. слоями жидкости или газа

(9) Внутренние и внешние т/д параметры. Внутр. энергия ид. газа и его теплоемкость. Внешняя работа. Теплота

Внутр. т/д парам. – любые фикс. динамич. перемен.
$z = \{q_1 \ldots q_n, p_1, \ldots, p_n\}$ $(B_i(z))$
Внешн. т/д парам. – парам., от которых зав. равновесное распред. вер-ти в фазовом пр-ве $w(z) = w(z, a_1, \ldots, a_r)$
$\exists\ w(z) = C e^{-\frac{H(z, a_1, \ldots, a_r)}{kT}}$

Примеры внут. т/д парам.

1)  $V = Sx$, V - внут. т/д. парам.

Примеры внеш. т/д парам.

1) Закрепим поршень. $H(z) = \underbrace{H_0(\vec{p})}_{\text{кин. энергия}} + \sum_{i \neq j} \underbrace{\Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)}_{\text{пот. вз. м/у частицами}} + \sum_{i=1}^{N} \Pi_r(\vec{q}_i)$
пот. эн. взаим. газа со ст. сосуда

$$\Pi_r(\vec{q}) = \begin{cases} 0, & \vec{q} \in V \\ \infty, & \vec{q} \notin V \end{cases}$$

V - вн. т/д. пар., $\Pi_r(\vec{q})$ и $H(z)$ зав. от V

Т/д парам. A и a сопряженные, если их произведение имеет смысл энергии, т.е. Aa, Ada, adA имеют смысл энергии.
Примеры сопряженных т/д параметров

1) $pdV = A$, где V и p – сопряженные т/д параметры

$U = \langle H(z) \rangle$ – внут. энергия системы
$\Pi_V(q) = Cq^m$, $m >> 1$ $\qquad \langle \Pi_V(q) \rangle = \frac{kT}{m}$
Для абс. жестких стенок $m \to +\infty \Rightarrow \langle \Pi_V(q) \rangle \to 0$
Для ид. газа $\Phi(|r_i - r_j|) = 0$
т.е. $U = \langle H(z) \rangle = \langle H_0 \rangle = \langle \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{m} \rangle$
$U = \langle \frac{3}{2} kTN \rangle = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} N_0 kT = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} RT$
В случае двухатомного газа
$u = \langle H \rangle = \langle \sum_{i=1}^{N} \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_0} + \frac{|P_{\varphi i}|}{2J\varphi} + \frac{|P_{\theta i}|}{2J\theta} \rangle$

φ, θ – углы, опред. положением стержня в пр-ве

P_φ, P_θ – обобщ. импульсы
J_φ, J_θ – моменты инерции молекулы
В этом случае $u = \frac{5}{2}kN = \frac{5}{2}\frac{m}{\mu}RT$

Внешняя работа ∃ газ находится в цилиндре под поршнем, площадью S. ∃ газ расширяется. Он совершает мех. работу
$A = fl = pSl = p\Delta V$, l – высота, на кот. поднялся поршень
$dA = pdV$ при пост. давлении
Если давление не постоян., то $A = \int_{V_0}^{V_k} p(V)\,dV$, V_0, V_k – нач. и кон. объемы газа. Для идеального газа в случае $T = const$.
В силу закона Бойля-Мариотта $pV = p_0V_0 \Rightarrow p = \frac{p_0V_0}{V}$

$$A = \int_{V_0}^{V_k} \frac{p_0V_0}{V}dV = p_0V_0 \ln V \Big|_{V_0}^{V_k} = p_0V_0 \ln\frac{V_k}{V_0}$$

Если газ расшир., то $A > 0$, т.е. газ сов. работу. Если газ сжимается, то $A < 0$, т.е. над газом сов. работа.

Теплота

Теплопередача – процесс передачи энергии от одного тела к другому без совершения работы.
Теплота – энергия, передаваемая в процессе теплопередачи
Теплоемкость – кол-во тепла, кот. нужно ~~передать~~ подвести к телу, чтобы нагреть на $1°C$

(10) I закон т/д в частном случае параметров T и V и для других сопряженных т/д параметров

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

$dQ = dA + dU$

dQ – кол-во тепла, пришедшей в систему

dA – работа газа dU – приращение внут. энергии газа

$dQ > 0$ – если тепловая энергия приходит в систему

$dA > 0$ – если газ совершает работу над внеш. телом

$dA = pdV \Rightarrow dQ = dU + pdV$

$U = \frac{i}{2}\frac{m}{\mu}RT$ – в ид. газе, i – число степеней свободы мол. газа

$dQ = \frac{i}{2}\frac{m}{\mu}RdT + pdV$

1) Рассм. изохорический процесс ($V = const$)

$dQ = \frac{i}{2}\frac{m}{\mu}RdT \quad (dV = 0)$

$\frac{dQ}{dT}$ – теплоемкость (кол-во тепла, кот. нужно подвести к телу, чтобы нагреть его на 1°C)

$C_V = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{i}{2}\frac{1}{\mu}R$ – уд. теплоемкость при пост. объеме

При $m = \mu$ $\quad C_V = \frac{i}{2}R$ – теплоемкость одной грам молекулы

$dQ = \frac{m}{\mu}C_V dT + pdV$

$pV = \frac{m}{\mu}RT$ – ур-ие Менделеева-Клайперона

$d(pV) = \frac{m}{\mu}RT \Rightarrow pdV = -Vdp + \frac{m}{\mu}RdT$

$dQ = \frac{m}{\mu}(C_V + R)dT - Vdp$ 1-й т/д закон при изохор. процессе

2) Рассмотрим изобарический процесс ($p = const$)

$dQ = \frac{m}{\mu}(C_V + R)dT \qquad (dp = 0)$

$\frac{dQ}{dT}$ – изобар. теплоемкость

$C_p = C_V + R$ – теплоемкость одного моля газа

3) Для других т/д параметров

Пусть $a_1, \dots, a_V$ – внешние т/д параметры. Значит, равновес. состоян.

распред. вер-ти зависит от этих пар-в $\omega = \omega(z, a_1, \dots, a_r)$
Пусть $T = a_1$, $H(z, a_1, \dots, a_r) = H(z, a')$, $a' = (a_2, \dots, a_r)$
$U = \langle H(z,a') \rangle = \int H(z,a') \omega(z,a) dz$
Будем менять параметры $a_1, \dots, a_r$ $\quad dU = \int \delta H(z,a') \omega(z,a) dz + \int H(z,a') \delta \omega(z,a) dz$
δ – диф. сост. изм. параметров $a_2 \dots a_r$ при фикс. z
$\delta(H(z,a')) = \sum_{i=2}^{r} \frac{\partial H}{\partial a_i} da_i$

$$\Rightarrow dU = \sum_{i=2}^{r} \left(\int \frac{\partial H}{\partial a_i}(z,a') da_i \, \omega(z,a) dz \right) + \int H(z,a') \delta \omega dz$$

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

$$dU = -\sum_{i=2}^{r} A_i da_i + dJ, \text{ где } dJ = \int H(z,a') \delta \omega dz$$

При том же dQ $\quad da_2 = da_3 = \dots = da_r = 0$, тогда $dU = dJ$
Но при пост. всех внешних параметров, кроме $Q = T$
внешн. работы не соверш.: $dA = 0 \Rightarrow dU = dQ \Rightarrow dJ = dQ$

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

$$dQ = dA + dU \Rightarrow dA = \sum_{i=2}^{r} A_i da_i$$

(11) II закон т/д. Адиабатический процесс. Цикл Карно. Второй закон т/д в формулировках Карно и Томсона

Адиабатический процесс – процесс, протек. без теплообмена $dQ=0$

Равновесный процесс – процесс, у кот. все промежуточные сост. явл. равновесными состояниями

$dU + pdV = 0$ $\quad \frac{m}{\mu} C_V dT + pdV = 0$ (для ид. газа)

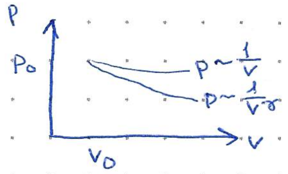
$R\frac{m}{\mu} C_V dT + R\,pdV = 0 \quad pV = \frac{m}{\mu}RT \Rightarrow C_V d(pV) + R\,pdV = 0 \Rightarrow$

$(C_V + R)\, pdV + C_V V dp = 0 \quad C_p = C_V + R \Rightarrow$

$C_p\, pdV + C_V V dp = 0 \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$

$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \Rightarrow \gamma \ln V + \ln p = c \Rightarrow pV^{\gamma} = C_0$ – ур-ие адиабаты

$C_p > C_V \Rightarrow \gamma > 1$



$pVV^{\gamma-1} = C_0 \Rightarrow TV^{\gamma-1} = C_1 \Rightarrow$ в процессе адиабат. температура падает, а при спаде увелич.

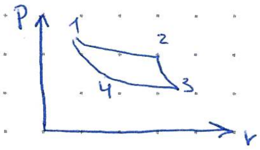
$A = \int_{V_0}^{V_k} p(V)\,dV = \int_{V_0}^{V_k} p_0 \frac{V_0^{\gamma}}{V^{\gamma}} = p_0V_0^{\gamma} \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma}\Big|_{V_0}^{V_k} =$

$= \frac{p_0V_0}{\gamma-1}\left[\frac{1}{V_0^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_k^{\gamma-1}}\right] = \frac{p_0V_0}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_0}{V_k}\right)^{\gamma-1}\right]$

Цикл Карно

Циклический процесс – процесс, если в конце процесса система приходит в исходное состояние

Цикл Карно: цикл состоит из $2^х$ адиабат



1–2 изотерм. расш. $p_1V_1 = p_2V_2$

2–3 адиабат. расш. $p_2V_2^{\gamma} = p_3V_3^{\gamma}$

3–4 изотерм. сжатие $p_3V_3 = p_4V_4$

4–1 изотерм. сжатие $p_4V_4^{\gamma} = p_1V_1^{\gamma}$

$V_1V_2^{\gamma}V_3V_4^{\gamma} = V_2V_3^{\gamma}V_4V_1^{\gamma}$

$V_2^{\gamma-1}V_4^{\gamma-1} = V_3^{\gamma-1}V_1^{\gamma-1} \Rightarrow V_2V_4 = V_1V_3 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

1-2, 2-3 газ совер. раб-ву, 3-4, 4-1 над газом соверш. работа

$A_{12} = -A_{43} \quad A_{23} = -A_{43} \quad A_{34} = -A_{43} \quad A_{41} = -A_{14}$

$A = A_{12} + A_{23} - A_{43} - A_{14}$ – полн. работа.

$A = p_0 V_0 \ln \frac{V_k}{V_0}$ – изотерм. процесс, $A = \frac{p_0 V_0}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_0}{V_k}\right)^{\gamma-1}\right]$ – адиаб. процесс

$A_{12} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\quad A_{23} = \frac{p_2 V_2}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1}\right]$ $\quad A_{43} = p_3 V_3 \ln \frac{V_3}{V_4}$

$A_{14} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1}\right]$ $\quad A_{23} = A_{14} \quad (p_1 V_1 = p_2 V_2)$

$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow A = A_{12} - A_{43} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - p_3 V_3 \ln \frac{V_3}{V_4}$

$\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow A = (p_1 V_1 - p_3 V_3) \ln \frac{V_2}{V_1}$

$\eta = \frac{A}{Q}$ – КПД (отн. работы, сов. за цикл по всему тепл. пол. заряду)

$dQ = dU + dA$

Для ид. газа при изотерм. процессе $U = C_V T \Rightarrow Q_1 = A_{12}$, $Q_2 = A_{43}$

$Q_1 - Q_2 = A \Rightarrow \eta = \frac{A}{A_{12}} = \frac{A_{12} - A_{43}}{A_{12}} \Rightarrow \eta = \frac{p_1 V_1 - p_3 V_3}{p_1 V_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

T_1 – нагрев., T_2 – холод.

(1) Теорема Карно КПД $\forall$ тепловой машины не м.б. больше КПД обратного цикла Карно, имеющ. ту же max и min температуру, что и указ. теплов. машина. Для обратного цикла Карно $Q_1 = A_{12}$, $Q_2 = A_{43}$

$\frac{Q_1}{T_1} = R \frac{m}{\mu} \ln \frac{V_2}{V_1}$, $\frac{Q_2}{T_2} = R \frac{m}{\mu} \ln \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow Q_2 = A \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = A \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

(2) Теорема Томсона Невозможно осущ. вечный двигатель 2го рода, т.е. создать такую цикл. машину, кот. забирала бы теплоту от горяч. тела и целиком прев. ее в работу

(2) $\Rightarrow$ (1). Рассм. 2 цикла: произв. цикл Карно соотв. холод. машине. Д-м, КПД произв. тепловой машины не больше КПД цикла Карно $\eta_п \le \eta_к \le \frac{T_1 - T_2}{T_1}$. $\exists \eta_п > \eta_к$, $Q_2^п = Q_2^к$

$\eta_п = \frac{Q_1^п - Q_2^п}{Q_1^п} = 1 - \frac{Q_2^*}{Q_1^п}$ $\quad \eta_к = 1 - \frac{Q_2^*}{Q_1^к}$ $\quad \frac{Q_2}{Q_1^п} < \frac{Q_2}{Q_1^к} \Rightarrow Q_1^п > Q_1^к \Rightarrow A^п = Q_1^п - Q_2^* > A^к = Q_1^к - Q_2^*$

$\exists$ идеал. машина, раб. по циклу Карно возвр. тепло Q_2 от холод. Для этого ей нужна работа $A^к$, кот. мы возьмем из $A^п$ $A^к < A^п$, $A^п - A^к > 0$. Машина забирает тепло $Q^п - Q^к > 0$ от нагр., не отд. тепло холод. и соверш. работу. $A^п - A^к > 0$, т.е. работает как вечн. двиг. 2го рода (?!)

(12) Т/д опред. энтропии. Энтропия как ф-ия состояния в общем случае. Информационный смысл энтропии

Энтропия S - ф-ия состояния $dS = \frac{dQ}{T}$ - приращение при равновесн. процессе равно получ. системой привед. теплоте $dQ > 0$ ($dS > 0$) если теплота приходит к телу, $dQ < 0$ ($dS < 0$) если теплота уходит от тела, $dQ = dU + dA$ 1-ый закон т/д $\Rightarrow TdS = dU + dA$

Полный диф-л - диф-л, если $\int df$ не зав. от пути инт-ия. Если f - ф-ия сост., то df полный и наоборот

Утв. dS явл. полным диф-м, т.е. $S = \int_I^{II} \frac{dQ}{T} + S_0$ явл. ф-ией сост. S_0 - знач. энтропии в сост. I, интегр. вед. по равнов. пути

Д-во Рассм. 2 различн. состояния I и II ид. газа и возьмем пути 1 и 2 из I в II. Тогда $\Delta S_1 = \int_1 \frac{dQ}{T}$ $\Delta S_2 = \int_2 \frac{dQ}{T}$

$\Delta S_1 - \Delta S_2 = \oint \frac{dQ}{T}$. Разобьем диагр. pV этого цикла изот. и адиабат. на клетки. Рассм. произв. кривую по кот. мы шли ломан. линией по изот. и адиаб. Внутри этой кривой будет кон. число циклов Карно $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow$ инт. по любой из элем. циклов Карно $= 0$.

$\int_A^B \frac{dQ}{T} = -\int_B^A \frac{dQ}{T} \Rightarrow$ инт. по сумме 2^x соед. конт. $= 0 \Rightarrow$ инт. по лом. замкн. кривой $= 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S_1 = \Delta S_2 \Rightarrow S$ - ф-ия сост.

$dQ = dU + pdV$ $U = \frac{m}{M} C_v T$ $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{m}{M} C_v \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T}$

$p = \frac{mkT}{M V} \Rightarrow dS = \frac{m}{M} c_v \frac{dT}{T} + R\frac{m}{M}\frac{dV}{V} \Rightarrow S = \frac{m}{M}(c_v \ln T + R \ln V) + S_0$

Общий случай $dQ = \int H(z,a')\, \delta w(z,a)\, dz$, где a' - все внешн. т/д парам. кроме a - все внешн. т/д парам. диф. δ соотв. параметрам при фикс. z $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int H(z,a')\delta w(z,a) dz$

$\int w(z,a)dz = 1 \Rightarrow \int \delta w(z,a) dz = 0$

$dS = \frac{1}{T}\int (H(z,a') + c)\, \delta w(z,a) dz$, где c - не зав. от z $c = c(a)$

Д-м, что $dS = -k\delta \int \ln(w(z)) w(z) dz$, k - пост. Больцмана

$dS = -k \int \delta (w \ln w) dz = -k \int (1 + \ln w) \delta w dz$ (*)

Возьмем распр. Гиббса в качестве равномерного

$w = C_0 e^{-\frac{H(z,a)}{kT}}$

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

(*) верно при $c = -kT(1 - \ln C_0)$. Т.к. c — произв., то она может прин. это значение

$S = -k\int w\ln w\, dz + S_0'$ — ф. сост., т.к. dS — полн. диф-л

$S = -k \langle \ln w(z)\rangle + S_0' \qquad S = \langle B(z)\rangle$, где $B(z) = -k\ln w(z) + S_0'$

S — внут. т/д параметр, сопр. T

Информац. смысл

Энтропия — мера ~~неопред~~ неопред. в системе, мера статич. разброса.

Принцип аддитивности: Если система состоит из N незав. подсистем, то $S = \sum_{i=1}^{N} S_i$. В случае равновер. исходов $S = k\ln M$, M — число возм. исходов

В неравнов. случае $S = -k\sum_{i=1}^{M} p_i \ln p_i$ (**)

Понимаем, что (**) вып. аддитивн. ∃ M_1 с вер. p_{i1}, i-го исх.

M_2 — с вер. p_{j2} j-го исхода

$$S_1 = -k\sum_{i=1}^{M_1} p_{i1}\ln p_{i1} \qquad S_2 = -\sum_{j=1}^{M_2} p_{j2}\ln p_{j2}$$

M_1, M_2 будет иметь вер. $p_{i1}, p_{j2} \Rightarrow$

$$S = -k\sum_{i=1}^{M_1}\sum_{j=1}^{M_2} p_{i1}p_{j2}\ln p_{i1}p_{j2} = -k\sum_{i=1}^{M_1} p_{i1}\ln p_{i1}\left(\sum_{j=1}^{M_2} p_{j2}\right) -$$
$$-k\sum_{j=1}^{M_2} p_{j2}\ln p_{j2}\left(\sum_{i=1}^{M_1} p_{i1}\right)$$

$$\sum_{i=1}^{M_1} p_{i1} = 1, \quad \sum_{j=1}^{M_2} p_{j2} = 1 \Rightarrow S = -k\sum_{i=1}^{M_1} p_{i1}\ln p_{i1} - k\sum_{j=1}^{M_2} p_{j2}\ln p_{j2} =$$
$$= S_1 + S_2$$

(13) Энтропия как мера неопределенности молекул. идеал. газа
Информационный смысл энтропии

$\exists$ $\exists V$ и в нем есть 1 молекула. $\exists$ распр. молекулы в пр-ве равномерно. Разобьем V на одинак. элем. ячейки объемом V_0
$M = \frac{V}{V_0}$ - число исходов (в какой ячейке наход. молекула)

Принцип аддитивности: Если система состоит из N незав. подсистем, то $S = \sum_{i=1}^{N} S_i$. В случае равновер. исходов $S = k \ln M$
M - число возм. исходов. В неравновер. случае $S = -k \sum_{i=1}^{M} \ln p_i \, p_i$ (*)

$\exists$ M_1 с вер. p_{i1} i-го исхода, M_2 с вер. p_{j2} j-го исхода.
$S_1 = -k \sum_{i=1}^{M_1} p_{i1} \ln p_{i1}$ $\quad S_2 = -k \sum_{j=1}^{M_2} p_{j2} \ln p_{j2}$

M_1, M_2 будут иметь вер. p_{i1}, p_{j2}

$$S = -k \sum_{i=1}^{M_1} \sum_{j=1}^{M_2} p_{i1} p_{j2} \ln p_{i1} p_{j2} = -k \sum_{i=1}^{M_1} p_{i1} \ln p_{i1} \left(\sum_{j=1}^{M_2} p_{j2} \right) -$$
$$-k \sum_{j=1}^{M_2} p_{j2} \ln p_{j2} \left(\sum_{i=1}^{M_1} p_{i1} \right) \qquad \sum_{i=1}^{M_1} p_{i1} = 1 \qquad \sum_{j=1}^{M_2} p_{j2} = 1$$
$$S = -k \sum_{i=1}^{M_1} p_{i1} \ln p_{i1} - k \sum_{j=1}^{M_2} p_{j2} \ln p_{j2} = S_1 + S_2$$

В случае молек. ид. газа мера неопр. связ. с попад. молекулы в одну из ячеек: $S = k \ln M = k \ln V - k \ln V_0$
В силу принц. аддиативности энтропия для N нез. частиц
$S_N = N k \ln V - N k \ln V_0$ (1)

Найдем неопред. значений импульсов частиц газа
$$w(p_x) = C \exp\left\{ \frac{-p^2 x}{2 m_0 k T} \right\}$$

В силу теоремы о распред. энергии по степеням свободы
$$\frac{\langle p^2 x \rangle}{2 m_0} = \frac{kT}{2}$$
Для упрощ. возьмем распр. Гаусса $\left[-\frac{\Delta p_x}{2}, \frac{\Delta p_x}{2} \right]$ разобьем p_x на ячейки размером p_0.
$M = \frac{\Delta p_x}{p_0}$ - исход сост. в том, в какую ячейку пол. p_x
В этом случае $S = k \ln M = k \ln \frac{\Delta p_x}{p_0} = k \ln \frac{\sqrt{k T m_0}}{p_0} =$

$= \frac{k}{2} \ln T + \frac{k}{2} \ln(k m_0) - k \ln p_0$

Пусть у каждой частицы 3 степени свободы => 3 компоненты импульса => $S_3 = \frac{3k}{2} \ln T + \frac{3k}{2} \ln(k m_0) - 3k \ln p_0$

Для N молекул имеем суммарную энтропию

$$S_N = \frac{3kN}{2} \ln T + \frac{3kN}{2} \ln(k m_0) - 3kN \ln p_0 \quad (2)$$

Объединим (1) и (2) получим сумм. энтропию ид. одноатом. газа

$$S = \frac{3kN}{2} \ln T + kN \ln V + S_0$$

$$S_0 = \frac{3}{2} kN \ln(k m_0) - kN \ln(V_0 p_0^3)$$

$$kN = \frac{mR}{M}, \; C_V = \frac{3}{2}R \Rightarrow S = \frac{m}{M}(C_V \ln T + R \ln V) + S_0$$

(14) Энтропийная ф-ка второго закона т/д. Обратимые и необратимые процессы

2-й закон т/д в терминах энтропии: если система такова, что приток теплоты отсутствует, то в ней возможны лишь процессы, при кот. энтропия не убывает.

Если к системе подводится теплота, то 2-й закон т/д: при малом изменении состояния системы изменение энтропии больше или равно приращ. прив. теплоты:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \qquad \Delta S \geq \int_{I}^{II} \frac{dQ}{T}$$

Из энтропийной ф-ки => ф-ка Томпсона => невозможно создать цикл. машину, кот. забирала бы теплоту от горяч. тела и целиком превращала бы его в работу.
Д-во] ∃ вечн. двиг. 2 рода → теплота только уходит, значит $\Delta S < 0$, что противоречит 2-му закону т/д.
Найдем КПД холод. машины. I - тепло заб. у холод. тела при $T = T_2$ отдел. тепло Q_2. Энтропия изм. на $\Delta S_2^I \geq -\frac{Q_2}{T_2}$
сост. гор. тела на $\Delta S_1^I = 0$
Энтропия раб. тела изм. сост 2-го закона т/д на $\Delta S_{рт} \geq \frac{Q_2}{T_2}$

$\Delta S_{рт}^I + \Delta S_2^I \geq 0$, т.е. энтропия не умен.
II - тепло отдается гор. телу: $\Delta S_2^{II} = 0$, $\Delta S_1^{II} \geq \frac{Q_1}{T_1}$, $\Delta S_{рт}^{II} \geq -\frac{Q_1}{T_1}$

$$\Delta S_{рт}^I + \Delta S_{рт}^{II} = 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \leq 0$$

$$\frac{Q_2 + A}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{A}{Q_2} \geq \frac{T_1 - T_2}{T_2}, \quad \frac{A}{Q_2} \text{ - КПД холод. машины}$$

Если в рез. процесса система перешла из состояния А в сост. В и если возможно вернуть ее одним способом в А, так что в других телах не произошли изменения, то процесс обратим. Иначе необратим.

Термодинамич. равновесие - постоянство всех внутр. т/д парам.

Пример Рассм. расшир. газа в пустоту

V N	V 0

$\exists$ цилиндр разделен стенкой на 2 части объемом V.. В левой части – N молекул ид. газа, в правой – вакуум. Уберем стенку => через нек. время установится равновесное распред. => $S = \frac{m}{M} R \ln V + \frac{m}{M} c_v \ln T + S_0$

$\Delta U = 0$ – внутр. энергия газа при расшир. в пустоту

$\Delta U = \frac{m}{M} c_v \Delta T$ => при расшир. в пустоту температура ид. газа не изм, а его объем V увелич. вдвое

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \ln 2V - \frac{m}{M} R \ln V = \frac{m}{M} R \ln 2 > 0$$

(при необр. адиабат. процессе энтропия системы растет)

15. Внутр. энергия и энтальпия как т/д потенциалы. Выражения для C_V и C_p через них

Потенциал – нек. ф-ия, кот. при дифф. по аргументу, илиому опр. физ. смысл дает какую-либо физ. величину

Термод. потенциал – ф-ия, кот. при диффузии по одному т/д параметру дает другой т/д параметр

Внутр. энергия $U = \langle H(z) \rangle$ $\qquad dQ = dU + dA$

$dU = TdS - pdV$ (для равн. процессов)

U - ф-ия состояния => dU – полный дифф-л =>

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

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

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

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

Энтальпия $H = U + pV$ $\qquad dH = dU + pdV + Vdp$

$dU = TdS - pdV$ $\qquad dH = TdS - pdV + pdV - Vdp = TdS + Vdp$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_V$$

Рассм. обратимый изобар. процесс. В силу обратимости $dQ = TdS$, $dH = TdS + Vdp = TdS = dQ$ => при обратимом процессе подвод. теплота равна изм. энтальпии (физ. смысл энтальпии)

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$$ – при изобар. пр-се

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$ – при изохор. пр-се

16 Связь равновес. распред. м/д парам. со свободной энергией

∃ система находится в контакте с термостатом, им. температуру T. В этом случае равнов. распред. в фаз. пр-ве будет распр. Гиббса

$$w(q|\vec{B}) = \frac{C e^{-\frac{H(q,\vec{B})}{k T}}}{w(\vec{B})}$$ – усл. пл-ть распр. вер-ти

$w(q,\vec{B})$ – распр. Гиббса, $w(\vec{B})$ – соотв. пару. распр.

Рассм. меру неопред. для 2-х случ. вел. q и η, т.е.

$S_{q\eta} = -k < \ln w(q,\eta) >$

$w(q)\, w(\eta|q) = w(q,\eta)$

$S_{q\eta} = -k < \ln w(q) > - k < \ln w(\eta|q) > = S_q + S_{\eta|q}$

$S_{\eta|q}$ – усл. энтропия (усред. по q неопред., имеющ. в η при усл., что значение q задано)

$S_{\eta|q} = -k \iint (\ln w(\eta|q))\, w(\eta|q)\, w(q)\, d\eta\, dq = -k \int w(q) \cdot$
$\cdot S_\eta(|q)\, dq$, где

$S_\eta(|q) = -k \int w(\eta|q) \ln w(\eta|q)\, d\eta$ – мера неопр-ти, сод. в η при фикс. q

Тогда для системы с термостатом получим

$$S_q(|\vec{B}) = -k \int w(q|\vec{B}) \ln (w(q|\vec{B}))\, dq$$

$$S_q(|\vec{B}) = -k \int w(q|\vec{B}) \ln \left(\frac{w(q,\vec{B})}{w(\vec{B})}\right) dq =$$

$$= -k \int \left(\ln c - \ln w(\vec{B}) - \frac{H(q,\vec{B})}{kT}\right) w(q|\vec{B})\, dq = -k \ln c \int \frac{w(q|\vec{B})\, dq}{1} +$$

$$+ k \ln w(\vec{B}) \int \frac{w(q|\vec{B})}{1} dq + k \int \frac{H(q,\vec{B})}{kT} w(q|\vec{B})\, dq =$$

$$= -k \ln c + k \ln w(\vec{B}) + \frac{U(\vec{B})}{T}$$, $U(\vec{B})$ – усл. внут. энтропия

$F(\vec{B}) = U(\vec{B}) - T S_q(|\vec{B})$ – усл. свобод. энтропия

$S_q(|\vec{B}) \cdot T - U(\vec{B}) = -kT \ln C + kT \ln w(\vec{B})$

$$e^{-\frac{F(\vec{B})}{kT}} = \frac{1}{c} w(\vec{B}) \Rightarrow w(\vec{B}) = C e^{-\frac{F(\vec{B})}{kT}}$$

17) Свободная энергия и потенциал Гиббса. II закон т/д в случае изотермич. процессов

$F = U - TS$ – свобод. энергия

$dF = -SdT - pdV \Rightarrow F$ – т/д потенциал $F = F(T,V)$

При изотерм. процессе $SdT = 0 \Rightarrow -(dF)_T = pdV$

$pdV = dA \Rightarrow dA = -dF$, т.е. при изотерм. процессе из системы можно извлечь в виде работы только часть ее внутр. энергии – свобод. энергию

TS – связ. энергия $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$

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

Потенциал Гиббса $G = U - TS + pV$

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

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

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ – соотн. Максвелла

2 закон т/д $\Delta S \geq \int_I^{II} \frac{dQ}{T}$ $T\Delta S \geq \Delta Q$ для изотерм. процесса

$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$ 1 закон т/д

$TdS - \Delta U \geq \Delta A$

$F = U - TS$ $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ при изотерм. процессе $\Delta A \leq -\Delta F$

Пусть $\Delta A = 0 \Rightarrow \Delta F \leq 0 \Rightarrow$ при изотерм. процессе, если не сов. работа, то своб. энергия может только уменьшится

Сост. устойчиво, если система наход. в состоянии, кот. соотв. свободной энергии при данной температуре T. Значит, усл. устойчивости – усл. миним. свободной энергии.

$\Delta A \leq -\Delta F = F_1 - F_{min}$

F_1 – некот. значение свободной энергии

$A_{max} = F_1 - F_{min}$, $A \leq A_{max}$

(18) Стат. сумма и ее связь со свободной энергией. Опред. т/д ф-ий при помощи стат. суммы

Стат. сумма $Z(T,a') = \int e^{-\frac{H(z,a')}{kT}} dz$

a' – внешн. т/д параметр кроме температуры

$F = U - TS$ $\qquad S = -k\langle \ln w(z)\rangle + S_0$

$w(z) = c e^{\frac{-H(z,a')}{kT}}$

$S = -k\int w(z)\left(\ln c - \frac{H(z)}{kT}\right)dz + S_0$, где $c\int e^{\frac{-H(z,a')}{kT}}dz = 1$

$c = \frac{1}{Z} \Rightarrow S = -k\int w(z)\left(-\ln Z - \frac{H(z)}{kT}\right)dz + S_0$

$\int w(z)\,dz = 1 \qquad \langle H(z)\rangle = U(z) \Rightarrow S = k\ln Z + \frac{U}{T} + S_0$

$-k\ln(Z + S_0) = \frac{F}{T} \Rightarrow F = -kT\ln\int e^{\frac{-H(z,a')}{kT}}dz + c_1 T,\ c_1 = S_0$

$w(z) = c e^{\frac{-H(z)}{kT}}$, канонич. распред. $\frac{1}{c} = \int e^{\frac{-H(z)}{kT}}dz$

При $c_1 = 0 \Rightarrow c = e^{\frac{F}{kT}} \Rightarrow w(z) = e^{\frac{F-H(z)}{kT}}$ - распр Гиббса

$H(z,a') \longrightarrow Z(T,a') \longrightarrow F(T,a') \rightarrow$ можно найти т/д потенциалы

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

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

$p = -\frac{\partial F}{\partial V}(T,V)$

(19) Пар. плотность распред. вер-ти по внутр. т/д параметрам. Микронарушения 2 закона т/д

Рассм. меру неопред. для 2-х случ. вел. ξ и η

$S_{\xi\eta} = -k \langle \ln w(\xi,\eta) \rangle$

$w(\xi) w(\eta|\xi) = w(\xi,\eta)$

$S_{\xi\eta} = -k \langle \ln w(\xi) \rangle - k \langle \ln w(\xi|\eta) \rangle = S_\xi + S_{\eta|\xi}$

$S_{\eta|\xi}$ – условная энтропия (усред. по ξ неопред., имеющ. в η ~~неопред~~ при усл., что значение ξ задано)

$S_{\eta|\xi} = -k \iint (\ln w(\eta|\xi) w(\eta|\xi) w(\xi) \, d\eta \, d\xi = -k \int w(\xi) S_\eta(|\xi) d\xi$

$S_\eta(|\xi) = -k \int w(\eta|\xi) \ln w(\eta|\xi) d\eta$ – мера неопред. сод. в η при фикс. ξ

Рассм. систему $w(z)$ – распред. в фаз. пр-ве, $\vec{B}(z)$ – известная инф. о внутр. т/д параметрах

$\vec{B}$ дополним: 1) переход от z к $(\vec{B},\xi)$ невырожд.

2) якобиан перехода $= 1$

В $w(z)$ от z перейдем к $\vec{B}, \xi \Rightarrow w(\vec{B}, \xi)$ зависит от внутр. т/д парам. B и доп. перем. ξ

$S_{\vec{B},\xi} = S_{\vec{B}} + S_{\xi|\vec{B}}$ – полная энтропия

$S_\xi(|\vec{B}) = -k \int w(\xi|\vec{B}) \ln w(\xi|\vec{B}) d\xi$ – усл. энтропия ξ при фикс. $\vec{B}$

$S_{\xi|\vec{B}} = \int S_\xi(|\vec{B}) w(\vec{B}) d\vec{B}$ – ср. знач. энтропии

В силу малости внутр. т/д парам. $\vec{B}$ по сравн. с полным числом опис. систему перем.

$S_{\vec{B}} \ll S_{\xi|\vec{B}}$ $\quad (S_{\vec{B}} \sim kr, \; S_{\vec{B},\xi} \approx kN, \; r \ll N)$

т.е. услов. энтропия большой системы почти совпадает с ее полной энтропией.

<u>Микронарушение 2-го закона т/д</u>

Рассм. систему с $H(z)$ и энергией E

$w(z) > c\,\delta(H(z) - E)$ микрокан. распр-ие

$\exists \; \Theta_\varepsilon(x) = \begin{cases} 1, & 0 \le x \le \varepsilon \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}$

$w(z) = c\Theta_\varepsilon(H(z)-E)$

Перейдем от z к $\vec{B}, \xi$

$w(\xi|\vec{B}) = \dfrac{c\Theta_\xi(H(\vec{B},\xi)-E)}{w(\vec{B})}$, где $w(\vec{B}) = c\int\Theta_\xi(H(\vec{B},\xi)-E)d\xi$

$S_\xi(|\vec{B}) = -k\int(\ln c\Theta_\varepsilon(H(\vec{B},\xi)-E) - \ln w(\vec{B}))w(\xi|\vec{B})d\xi$

$S_\xi(|\vec{B}) = -k\ln c + k\ln w(\vec{B})$

$w(\vec{B}) = ce^{\frac{S_\xi(|\vec{B})}{k}}$ — парц. плотность распр. вер-ти

$S = -k\ln c - k\int\ln\Theta_\varepsilon c\Theta_\varepsilon(H(z)-E)dz \Rightarrow c = e^{-\frac{S}{k}}$

$w(\vec{B}) = e^{-\frac{S-S_\xi(|\vec{B})}{k}}$

$\exists$ есть система, опис. m/g внутр. парам. B

$\exists B(t_0) = B_{max} \Rightarrow S(B_{max}) = \max\limits_B S$

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

При кон. значении $B \neq B_{max}$ энтропия меньше, чем в нач. момент.

Рассмотрим кон. B_k: $\dfrac{w(B_k)}{w(B_{max})} \sim 1 \Rightarrow e^{\frac{S(B_k)-S_\xi(|B_{max})}{k}} \sim 1 \Rightarrow$

$S_\xi(|B_{max}) - S(B_k) \sim k$

При $S_\xi(|B_{max}) >> S(B_k) + k$ $\quad \dfrac{w_\xi(|B_{max})}{w(B_k)} >> 1$

Уменьшение энтропии на велич. пор. k вероятно сильно, уменьшение энтропии на вел. $k_1 >> k$ вероятно слабо

Микронарушение — нарушение 2-го закона m/g

2-й закон m/g: запрещены все процессы, для кот.

$$\int_I^{II}\frac{dQ}{T} - \Delta S >> k$$

(20) Потенциал взаимод. молекул реального газа. Стат. сумма для газа Ван-дер-Ваальса

Рассм. реальный газ. ∃ молекулы явл. твердыми шариками, притяг. друг к другу, при соприк. возникает отталкивание. Молекулы не могут приблизиться друг к другу на расст. м/у центрами меньше $2^х$ радиусов молекулы.
$\varphi(r)$ – потенциал взаимодействия. Для ид. газа $p = \frac{RT}{V}$ для одного моля. В данном случае $p = \frac{RT}{V-b}$, т.к. сущ. объем b, кот. должен занимать газ.
При $p \to \infty$, $V \to b$, $V \neq 0$ => мы учитываем отталк. м/у молекулами. Если еще учесть взаимодействие м/у ними, то $V = \frac{RT}{p+p_i} + b$, p_i – внутр. давл.
f – сила притяж. $2^х$ молекул, если расст. между ними $< r_{вз}$
Рассм. мол. на границе облака газа. На нее действ. все молекулы, наход. в полусфере рад. $r_{вз}$ с центром в самой маленькой.

$$f(0) = F\gamma n \frac{2}{3}\Pi r_{вз}^3, \quad n \text{ – плотность частиц} \quad \gamma < 1$$

↑ сила, действ. на прав. границу слоя, а на лев. $f(r_{вз}) = 0$

$F = \beta f(0)$, где $f(r_{вз}) < f < f(0)$, f – ср. сила действ. на $\beta < 1$

$$f = \beta\gamma F n \frac{2}{3}\Pi r_{вз}^3 \qquad f' = f n S r_{вз} = \frac{2}{3}\Pi \beta\gamma F n^2 r_{вз}^4 S,$$

f' – сила, действ. на слой S

$$p_i = \frac{f'}{S} = \frac{2}{3}\Pi\beta\gamma F r_{вз}^4 n^2 = Cn^2$$

$$p_i = Cn^2 = C\frac{N_0^2}{r^2} = \frac{Q}{r^2}$$ (концентрация обратнопропорц. объему, зан. газом)

$$\left(p + \frac{Q}{V}\right)(V-b) = RT$$ – ур-ие сост. для 1-го моля р. газа
ур-ие Ван-дер-Ваальса

Стат. сумма
$$H(z) = \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_0}}_{\text{кин. энергия молекул}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \Pi(\vec{r}_i)}_{\text{пот. энергия мол. со ст. сосуда}} + \underbrace{\sum_{i<j} \varphi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}_{\text{пот. энергия взаим. м/у молек.}}$$

$$Z = Z_p \cdot Z_q \qquad Z_p = (2\Pi m_0 kT)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\Pi(r) = \begin{cases} 0, & \vec{r} \in V \\ \infty, & \vec{r} \notin V \end{cases} \qquad Z_q = \int_V \ldots \int_V e^{-\frac{1}{kT}\sum \varphi(r_{ij})} \prod_{i=1}^{N} d\vec{r}_i$$

$$f_{ij} = e^{-\frac{\varphi(r_{ij})}{kT}} - 1 \Rightarrow e^{-\frac{1}{kT}\sum_{i<j}\varphi(r_{ij})} = \prod_{i<j}(1 + f_{ij}) \simeq 1 + \sum_{i=1}^{\frac{N(N-1)}{2}} f_{ij} + \ldots$$

$$z_q = \int\limits_V \dots \int\limits_V \prod_{i=1}^{N} d\vec{r}_i - \int\limits_V \dots \int\limits_V \sum_{i<j} f_{ij} \prod_{i=1}^{N} d\vec{r}_i = V^N + \frac{N(N-1)}{2} \int\limits_V \dots \int\limits_V f_{12}\, d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \prod_{k=3}^{N} d\bar{r}_k$$

$$\iint\limits_{V_1 V_2} dr_1 dr_2\, f_{12}(r_{12}) = \left\{ \bar{r}_1 - \bar{r}_2 = \bar{r}_{12},\ \bar{r}_0 = \frac{\bar{r}_1 + \bar{r}_2}{2},\ \text{якобиан} = 1, \right.$$

$$\left. d\bar{r}_1\, d\bar{r}_2 = d\bar{r}_0\, d\bar{r}_{12} \right\} = \int\limits_V d\bar{r}_0 \int\limits_{-\infty}^{+\infty} f(r_{12})\, d\bar{r}_{12} = V \int\limits_{-\infty}^{+\infty} f(r_{12})\, dr_{12} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow z_q = V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \underbrace{\int \left(1 - e^{-\frac{\varphi(r_{12})}{kT}}\right) d\bar{r}_{12}}_{J} = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} J \dots\right)$$

$$F = -kT \ln z_q + \dots$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} + kT\left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \underbrace{\left(1 - \frac{N^2}{2V} J\right)}_{<1}\right) = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2 J kT}{2V^2}$$

$$N = N_0 = \frac{R}{k} \Rightarrow p = \frac{RT}{V} - \frac{RTN_0}{2V^2}$$

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

$$\Big\} \quad a - RTb = \frac{RTN_0 J}{2}$$

В J перейдем к сфер. коорд. $J = \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \cdot$

$$\cdot \int\limits_0^{\infty} \left(e^{-\frac{\varphi(r_{12})}{kT}} - 1\right) r_{12}^2\, dr_{12} = 4\pi \int\limits_0^{\infty} r^2 \left(e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} - 1\right) dr =$$

$$= 4\pi \int\limits_0^{r_0} r^2 dr + 4\pi \int\limits_{r_0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} - 1\right) r^2 dr \Rightarrow \{\varphi(r) \ll kT\} =$$

$$= -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + 4\pi \int\limits_{r_0}^{\infty} |\varphi(r)|\, r\, dr$$

$$a - RbT = 2\pi RTN_0 \left(-\frac{r^3}{3} + \frac{1}{kT} \int\limits_{r_0}^{\infty} |\varphi(r)|\, r^2 dr\right)$$

$$a = 2\pi N_0^2 \int\limits_{r_0}^{\infty} |\varphi(r)|\, r^2 dr \qquad b = \frac{2}{3}\pi N_0 r_0^3$$

21. Уравнение Ван-дер-Ваальса и физ. смысл а и в. П/g ф-ии газа Ван-дер-Ваальса

Рассм. реальный газ. ∃ молекулы явл. твердыми шариками, приг. друг и другу. При соприкос. возн. отталкивание. Молек. не могут приблизиться на расстояние м/у центрами 2-х молекул. $\Phi(r)$ — потенциал взаимодействия. Для ид. газа $p = \frac{RT}{V}$ для 1 моля. В данном случае $p = \frac{RT}{V-b}$, т.к. ∃ min объем b, кот. должен занимать газ. При $p \to \infty$ $V \to b$ $V \neq 0$ => мы учли отталкивание м/у молекул. Если еще учесть взаимод. м/у мол., то $V = \frac{RT}{p+p_i} + b$, p_i — внутр. давл.

f — сила прит. 2х молекул, если раст. м/у ними $< r_{вз}$. Рассм. молекулу на границе облака газа. На неё действ. все молекулы, наход. в полусфере рад. $r_{вз}$, с центром в самой мол.

$f(0) = F\gamma n \frac{2}{3}\Pi r_{вз}^3$, n — плотность частиц, $\gamma < 1$

сила действ. на прав. границу слоя толщ. $r_{вз}$, сила, действ. на лев. гр. $F(r_{вз}) = 0$

$F = \beta f(0)$, где $f(r_{вз}) < f < f(0)$, f — ср. сила, действ. на М

$\beta < 1$ $f = \beta\gamma Fn \frac{2}{3}\Pi r_{вз}^3$

$f' = fnSr_{вз} = \frac{2}{3}\Pi\beta\gamma Fn^2 r_{вз}^4 S$, f' — сила, действ на слой, толщиной S

$$p_i = \frac{f'}{S} = \frac{2}{3}\Pi\beta\gamma F r_{вз}^4 n^2 = C_n^2 \qquad p_i = C_n^2 = C\frac{N_0^2}{V^2} = \frac{a^2}{V^2}$$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \text{ — ур-ие Ван-дер-Ваальса}$$

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

$$F = \int\left(\frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V-b}\right)dV + c(T) = -\frac{a}{V} - RT\ln(V-b) + c(T)$$

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

$$U = F + TS = -\frac{a}{V} - RT\ln(V-b) + c(T) + RT\ln(V-b) - T\frac{dc}{dT} =$$

$$= -\frac{a}{V} + c(T) - T\frac{dc}{dT} \text{ внутр. энергия}$$

Ср. кин. энергия реал. газа = ср. кин. энергии ид. газа = $C_V T$

$$C(T) - T\frac{dC}{dT} = C_V T \Rightarrow U = C_V T - \frac{a}{V}$$

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

$$-\frac{\partial C}{\partial T} = C_V \ln T + S_0 \Rightarrow C(T) = -C_V T\ln T + (C_V - S_0)T$$

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

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

Для ν молей ур-ие Ван-дер-Ваальса

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

(22) Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критическая точка. Расчет постоянных Ван-дер-Ваальса методом стат. суммы

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

1) При больших T $\frac{a}{V^2}$ можно отброс. => в гипербол. с асимпт. $V=b$ и $p=0$ пересечет гиперболу в 1 точке

2) $pV^3-(RT+pb)V^2+aV-ab=0$, $\forall$ корню ур-ия соотв. точка на плоскости в кот. $p=const$ пересеч. изотерму

$V_1=V_2=V_3$, K – крит. точка, FH – крит. изотерма к изотерме в (.) K горизонтальна в крит (.)

$$\left.\begin{aligned} p_K V_K^3-(RT_K+p_K b)V^2+aV-ab=0 \\ p_K(V_K-V_K^3)=0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow p_K V_K^3=ab$$

$3p_K V_K^3=a$ $\quad 3p_K V_K=RT_K+p_K b$ $\quad V_K=3b$ $\quad p_K=\frac{a}{27b^2}$

$T_K=\frac{8a}{27Rb}$ $\quad$ в (.) K $\quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=0$ $\quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T=0$

$T>T_{кр}$, $V\to 0$ => газ → жидкость

$T<T_{кр}$, нач. с момента, когда давл. достигнет давлен. насыщ. паров вещ-ва при дан. температуре $p_н$, начнется конденсация газа. Появится граница раздела жидкость – газ и до тех пор, пока весь газ не конденсир. мы будем иметь 2-х фаз. состояние

Стат. сумма $\quad H(z)=\underbrace{\sum_{i=1}^{N}\frac{\bar{p}_i^2}{2m_0}}_{\text{кин. энергия}}+\underbrace{\sum_{i=1}^{N}\Pi(\bar{r}_i)}_{\text{пот. эн. вз-ия}}+\underbrace{\sum_{i<j}\Phi(|\bar{r}_i-\bar{r}_j|)}_{\text{пот. эн. вз-ия между молек.}}$

$z=z_p\cdot z_q$, $z_p=(2\pi m_0 kT)^{\frac{3N}{2}}$

$\Pi(r)=\begin{cases}0, & \bar{r}\in V\\ \infty & \bar{r}\notin V\end{cases}$ $\quad z_q=\int_V\ldots\int_V e^{-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}}\prod_{i=1}^{N}d\vec{r}_i$

$\exists f_{ij}=e^{-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}}-1 \Rightarrow e^{-\frac{1}{kT}\sum_{i<j}\Phi(r_{ij})}=\prod_{i<j}(1+f_{ij})\simeq 1+\sum_{i=1}^{\frac{N(N-1)}{2}}f_{ij}+\ldots$

$z_q=\int_V\ldots\int_V\prod_{i=1}^{N}d\vec{r}_i-\int_V\ldots\int_V\sum_{i<j}f_{ij}\,d\vec{r}_i=V^N+\frac{N(N-1)}{2}\int_V\ldots\int_V f_{12}\,d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\cdot$
$\cdot\prod_{k=3}^{N}d\vec{r}_k$

$$\iint\limits_{V_1 V_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, f_{12}(\vec{r}_{12}) = \{\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2,\ \vec{r}_0 = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2},\ \text{якоб.} = 1,$$

$$d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = d\vec{r}_0 d\vec{r}_{12}\} = \int\limits_V d\vec{r}_0 \int\limits_{-\infty}^{+\infty} f(r_{12})\, d\vec{r}_{12} = V\int\limits_{-\infty}^{+\infty} f(r_{12})\, d\vec{r}_{12} \Rightarrow$$

$$Z_q = V^N + V^{N-1}\frac{N(N-1)}{2}\underbrace{\int\left(1 - e^{-\frac{\varphi(r_{12})}{kT}}\right)d\vec{r}_{12}}_{} = V^N\left(1 + \frac{N^2}{2V}J\right)$$

$$F = -kT\ln Z_q + \dots,\ p = \left(-\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} + kT\left(\frac{\partial}{\partial V}\ln\left(1 - \frac{N^2}{2V}J\right)\right) =$$

$$= \frac{NkT}{V} - \frac{N^2 J k T}{2V^2}$$

$$\left.\begin{aligned} N = N_0 = \frac{R}{k} &\Rightarrow p = \frac{RT}{V} - \frac{RTN_0}{2V^2} \\ p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} &\approx \frac{RT}{V} - \frac{a - RTb}{V^2} \end{aligned}\right\} \Rightarrow a - RTb = \frac{RTN_0 J}{2}$$

В J перейдем к сфер. координатам

$$J = \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi} \sin\Theta\, d\Theta \int\limits_0^{\infty}\left(e^{-\frac{\varphi(r_{12})}{kT}} - 1\right) r_{12}^2\, dr_{12} =$$

$$= 4\pi\int\limits_0^{\infty} r^2\left(e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} - 1\right)dr = 4\pi\int\limits_0^{r_0} r^2 dr + 4\pi\int\limits_{r_0}^{\infty}\left(e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} - 1\right)r^2 dr =$$

$$= \{\varphi(r) << kT\} = -\frac{4\pi}{3}r_0^3 + \frac{4\pi}{kT}\int\limits_{r_0}^{\infty}|\varphi(r)|r^2 dr$$

$$a - RbT = 2\pi RTN_0\left(-\frac{r_0^3}{3} + \frac{1}{kT}\int\limits_{r_0}^{\infty}|\varphi(r)|\, r^2 dr\right)$$

$$a = 2\pi N_0^2\int\limits_{r_0}^{\infty}|\varphi(r)|r^2 dr$$

$$b = \frac{2}{3}\pi N_0 r_0^3$$

(23) Выражение, опред. энтропию через распред. в фазовом пр-ве

$dQ = \int H(z,a') \delta w(z,a)\, dz$, где a' – все вн. т/д параметры кроме T, a – все внешн. т/д параметры

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

$\int w(z,a) dz = 1 \Rightarrow \int \delta w(z,a) dz = 0$

$dS = \frac{1}{T} \int (H(z,a') + c) \delta w(z,a)\, dz$, где $c = const$ не зав. от z

$c = C(a)$

Д-м, что $dS = -k\delta \int \ln(w(z))\ w(z) dz$ (*), k – пост. Больцмана

В качестве равновесн. распр. возьмем распр. Гиббса

$w = C_0\, e^{-\frac{H(z,a)}{kT}}$

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

(*) верна при $c = -kT - kT\ln C_0$

Т.к. c произв, то возьмем $c = -kT - kT \ln C_0$

$S = -k \int w \ln w\, dz + S_0'$

$S = \langle B(z) \rangle$, где $B(z) = -k \ln w(z) + S_0'$

S – внутр. т/д параметр, сопряж. с T

(24) Флуктуации основных т/д параметров

$w(\vec{B}) = Ce^{-\frac{F(\vec{B})}{kT}}$ $\overline{B_i} = \int B_i w(\vec{B}) d\vec{B}$

$\exists$ $\vec{B}$ состоит из 1 эл-та, тогда $B = \overline{B} + x$, x - флуктуация

$\frac{\partial F}{\partial B}\Big|_{\overline{B}} = \frac{\partial F}{\partial x}\Big|_{x=0} = 0$ - т/д равновесие, $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\Big|_{x=0} > 0$

$F(x) = F(0) + \frac{\partial F}{\partial x}\Big|_{x=0} \cdot x + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\Big|_{x=0} \cdot x^2 + \ldots = F(0) +$
$+ \frac{kT}{2}\beta x^2$, где $\beta = \frac{1}{kT}\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\Big|_{x=0}$

$w(x) = Ae^{-\frac{\beta}{2}x^2}$ $\int w(x)dx = 1 \Rightarrow w(x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}\, e^{-\frac{\beta}{2}x^2}$ - распр. Гаусса

$\langle x \rangle = 0$, $\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\beta} = \frac{kT}{F''(0)}$

$\varphi(x) = \varphi(0) + \varphi'(0)x + \ldots$ (φ - произв. ф-ия)

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

$w(\vec{B}) = c\exp\left\{\frac{S(\vec{B})}{k}\right\}$ $\vec{B}$ - набор внутр. т/д парам.
$\vec{a}$ - набор внешн. т/д парам

Для изолир. системы: $w(z) = C\delta(H(z) - E)$

Рассм. систему и подсистему
$w(\vec{B}) = c\exp\left\{\frac{S_1(\vec{B})}{k}\right\}\exp\left\{\frac{S_2(\vec{B})}{k}\right\}$
$\Delta V_1 + \Delta V_2 = 0$ $V_1 + V_2 = V = const$

Система изол. $\Rightarrow U_1 + U_2 = U = const \Rightarrow \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$

$TdS = dQ = dU + dA$
$\Rightarrow$ при малых приращениях: $\Delta S = T(\Delta U + p\Delta V)$
$\Delta S_2 = T^{-1}(\Delta U_2 + p\Delta V_2) = T^{-1}(-\Delta U_1 - p\Delta V_1)$

$x = B - \langle B \rangle$ - флуктуация ($\langle x \rangle = 0$)
$\Rightarrow w(x) = C\exp\left\{\frac{T\Delta S_1}{Tk} + \frac{T\Delta S_2}{Tk}\right\} = c\exp\left\{\frac{T\Delta S_1 - \Delta U_1 - p\Delta V_1}{kT}\right\}$
$U = U(S, V)$

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

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Delta V + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\Delta S)^2 + \right.$$

$$\left. + \, 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) \Delta S \Delta V\right]$$

Подставим в $w(x) = c \cdot \exp\left\{ - \frac{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\Delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) \Delta S \Delta V}{2kT} \right\}$

$$-\Delta p = \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) \Delta S$$

$$-\Delta T = \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) \Delta V$$

$$w(x) = c \exp\left\{ \frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT} \right\}$$

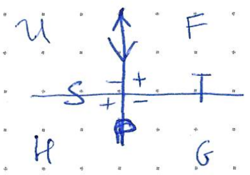
(25) Частный случай флуктуаций для пер. (V,T). Ф-ции объема при фикс. давлении и флуктуации числа частиц в выдел. объеме для газа ВдВ

$$p = p(T,V) \qquad S = S(T,V)$$

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

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

Вспомним соотн. Максвелла



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

Подставляем в распред.

$$w(x) = C\exp\left\{\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T\Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V\Delta T}{2kT}\right\} \Rightarrow w(x) = C\cdot$$

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

$$\frac{T\partial S}{T\partial T} = \frac{C_V}{T}$$

Если $T = const$, то $w(V) = C\cdot\exp\left\{\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\}$

В Гауссе $w(x) = C\exp\left\{-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right\}$

$$\sigma^2 = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1} \qquad \langle(\Delta V)^2\rangle = \sigma^2$$

Расм. ид. газ $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\nu RT}{V^2} \Rightarrow \langle(\Delta V)^2\rangle = \frac{kTV^2}{NkT} = \frac{V^2}{N}$

Отн. флуктуация

$$\frac{\sqrt{\sigma_V^2}}{\langle V\rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow[N\to\infty]{} 0$$

$$\langle(\Delta V)^2\rangle = \frac{(NkT)^2}{p^2 N} = \frac{N(kT)^2}{p^2}$$

Рассм. ВдВ:

$$p = \frac{\nu RT}{V-\nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{-\nu RT}{(V-\nu b)^2} + \frac{2\nu^2 a}{V^3}$$

1) Сжатый газ $\frac{2\nu^2 a}{V^3} \ll \frac{\nu RT}{(V-\nu b)^2} \Rightarrow \langle(\Delta V)^2\rangle = kT\frac{(V-\nu b)^2}{\nu RT}$

$\Rightarrow$ меньше, чем у ид. газа

2) Доминирует притяжение и молекулы кучкуются $\Rightarrow$ удары реже, но сильнее $\Rightarrow$ флуктуации больше

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\nu RT}{V^2} + \frac{2\nu^2 a}{V^3}$$

$$\langle(\Delta V)^2\rangle = \frac{kT}{\frac{\nu RT}{V^2} - \frac{2\nu^2 a}{V^3}} = \frac{NV^2}{1-\frac{2a\nu}{RTV}} > NV^2$$

Флуктуации в выделенном объеме

$$\Delta N = \Delta V n = \frac{N \Delta V}{V} \qquad \langle(\Delta N)^2\rangle = \frac{N^2}{V^2}\langle(\Delta V)^2\rangle =$$

$$= -\frac{N^2}{V^2} kT \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

(26) Цепочка уравнений ББГКИ для равновесных ф-ий плотности распределения

ББГКИ — Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона

$$w_N(z) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}\right), \quad z = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$$

N - кол-во частиц, $\mathcal{Z}$ - стат. сумма

$$w_N(z) = w_{Nr}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \underbrace{w_{Np}(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)}_{\text{распр. Максвелла}}$$

$$\mathcal{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} U_0(\vec{r}_i) + \sum_{j \neq i} \sum \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) +$$

$$+ \sum_{i=1}^{N} \Pi(r_i), \text{ где } \Pi_i = \begin{cases} 0, \vec{r}_i \in V \\ \infty, \vec{r}_i \notin V \end{cases}$$

Введем S-частичную ф-ию $f_s(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s) = V^s \int w_{Nr}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_{s+1} \dots d\vec{r}_N$

$$\vec{r}_i = \{r_i^\alpha, r_i^\beta, r_i^\gamma\}$$

$$\frac{\partial w_{Nr}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\partial r_1^\alpha} = -\frac{1}{kT}\left[\sum_i \frac{\partial U(\vec{r}_i)}{\partial r_1^\alpha} + \sum_{j \neq k} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_j - \vec{r}_k|)}{\partial r_1^\alpha}\right] \cdot$$

$$\cdot w_{Nr}(\vec{r}_1, \vec{r}_N) \cdot (Z = Z_p Z_q)$$

$$\frac{\partial w_N}{\partial r_1^\alpha} = -\frac{1}{kT}\left[\frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial r_1^\alpha} + \sum_j \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_j - \vec{r}_1|)}{\partial r_1^\alpha}\right] w_{Nr}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} \cdot$$

$$\cdot \underbrace{\int w_{Nr}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}_{f_1 (V)^{-1}} = \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} f_1 (V)^{-1} \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} U_0(r_1).$$

$$\cdot \int w_{Nr}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n = \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial r_1^\alpha} f_2 (V)^{-1} \sum_{j=2}^{N} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_j - \vec{r}_1|)}{\partial r_1^\alpha}.$$

$$\cdot w_{Nr}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = V^{-2}(N-1) \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)}{\partial r_1^\alpha} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2$$

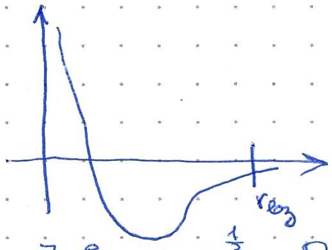
Складываем полученное: $\dfrac{\partial f_1(\vec{r}_1)}{\partial r_1^\alpha} + \dfrac{1}{kT} \dfrac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial r_1^\alpha} f_1 =$

$$= -\frac{(N-1)}{VkT} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2$$

Аналогично для f_2: $\dfrac{\partial f_2(\bar r_1, \bar r_2)}{\partial r_1^\alpha} + \dfrac{1}{kT} \dfrac{\partial U_0(\bar r_1)}{\partial r_1^\alpha} f_2(\bar r_1, \bar r_2) +$

$$+ \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\bar r_1 - \bar r_2|)}{\partial r_1^\alpha} f_2(\bar r_1, \bar r_2) = -\frac{N-2}{kTV} \int \frac{\partial \Phi(|\bar r_1 - \bar r_3|)}{\partial r_1^\alpha} f_3(\bar r_1, \bar r_2, \bar r_3) d\bar r_3$$

27) Одно- и двухчастичные ф-ии в приближении малых взаимодействий. Примеры применения



$\frac{1}{n}$ - объем на 1 частицу

$r_{вз} << \frac{1}{\sqrt[3]{n}}$

Считаем, что при $r > r_{вз}$ взаимн. нулевые

$\exists\ \varepsilon = r_{вз} n^{\frac{1}{3}}$. Разложим по ней: $f_1 = \varphi_{10} + \varepsilon\varphi_{11}$

$f_2 = \varphi_{20}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) + \varepsilon\varphi_{21}(\vec{r_1}, \vec{r_2})$ => в нулевом приближении:

$S=1 \quad \frac{\partial \varphi_{20}}{\partial r_1^{\alpha}} + \frac{1}{kT}\frac{\partial U_0(r_1)\varphi_{10}}{\partial r_1^{\alpha}} = 0$ (все взаим. мала)

Решение: $\varphi_{10}(\vec{r_1}) = C\exp\{-\frac{U_0(r_1)}{kT}\}$ - распр. Больцмана

$S=2 \quad \frac{\partial \varphi_{20}(\vec{r_1}, \vec{r_2})}{\partial r^{\alpha}_{1(2)}} + \frac{1}{kT}\frac{\partial U_0(\vec{r}_{1(2)})}{\partial r^{\alpha}_{1(2)}}\varphi_{20}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) +$

$+ \frac{1}{kT}\frac{\partial \Phi(|\vec{r_1} - \vec{r_2}|)}{\partial r^{\alpha}_{1(2)}}\varphi_{20}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = 0$

(оно нулевое как бы по прочим вз-ям, кроме парных)

Интегр. по частям => $\varphi_{20}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = C\exp\{-\frac{U_0(\vec{r_1})}{kT} - \frac{U_0(\vec{r_2})}{kT} -$

$- \frac{\Phi(|\vec{r_1} - \vec{r_2}|)}{kT}\}$

Примеры

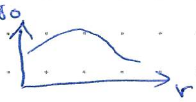
1) Искажение распр. Больцмана

$\Phi(|\vec{r_1} - \vec{r_2}|) = \begin{cases} 0, \text{ если } |\vec{r_1} - \vec{r_2}| \geq d \\ \infty, \text{ если } < d \end{cases}$

Радиус шаг $\to \varphi_{10} = C\exp\{-\frac{U_0(\vec{r})}{kT}\}$

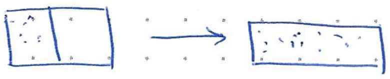
Если $d \nearrow$ $\quad \varphi_{20}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = C\exp\{-\frac{U_0(\vec{r_1})}{kT} - \frac{U_0(\vec{r_2})}{kT} -$

$- \frac{\Phi(|\vec{r_2} - \vec{r_1}|)}{kT}\}$



$\Rightarrow \varphi_0 = \int \varphi_{20}\, dr_2 = C\exp\{-\frac{U}{kT}\}\int\limits_{|\vec{r_1} - \vec{r_2}| = d} \exp\{-\frac{U_0(\vec{r_2})}{kT}\} d\vec{r_2}$

2) Расширение газа впустоту



Ид. газ $\to \varphi_{10}$ (т.к. $U_{10}(\vec r_1) = const$)

$\varphi_0 = \frac{1}{V}$, $\Delta T = 0$

Ван-дер-Ваальса: $U = aT + \langle \sum_{0<j<k<N} \varphi(|\vec r_j - \vec r_k|)\rangle$

Нет вн. полей $\Rightarrow \varphi_{20}(\vec r_1, \vec r_2) = C\exp\left\{-\frac{\varphi(|\vec r_1 - \vec r_2|)}{kT}\right\}$

$\langle \sum_{0<j<k<N} \varphi(|\vec r_j - \vec r_k|)\rangle = \frac{1}{r^2}\sum_{j<k}\int|\varphi(|\vec r_j - \vec r_k|)|\, f_2(\vec r_j, \vec r_k)\, d\vec r_j \cdot d\vec r_k = \frac{N(N-1)}{2V^2} C\int|\varphi(|\vec r_1 - \vec r_2|)|\, e^{-\frac{\varphi}{kT}} d\vec r_1 d\vec r_2 =$

Малые взаимод. (отн. T): $\frac{\varphi}{kT} \to 0 \Rightarrow w_2(\vec r_1, \vec r_2) \to \frac{1}{V^2}$

$= \frac{N^2}{2V^2}\int|\varphi(|\vec r_1 - \vec r_2|)\, d\vec r_1 d\vec r_2 = \frac{N^2}{2V}\int|\varphi(|\vec r|)\, d\vec r = \frac{N^2}{2V}\cdot 4\pi \cdot \int|\varphi(|r|)\, r^2 dr = \frac{\nu^2}{V}\cdot N_A^2\, 2\pi\int|\varphi(|r|)\, r^2 dr$

$U_{ВдВ} = c_V T - \frac{a\nu^2}{V}$

(28) Идея получения неравновесной цепочки уравнений ББГКИ из ур-ия Лиувилля

$$f_s(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_s, t) = V^s \int w_{N}(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N, t)\, d\bar{r}_{s+1} \dots d\bar{r}_N$$

степень свободы 1 моль

$$(*) \quad \frac{\partial w_N(z,t)}{\partial t} = \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{N} \left\{ \frac{\partial H(z,t)}{\partial p_i^\alpha} \cdot \frac{\partial w_N(z,t)}{\partial q_i^\alpha} - \frac{\partial H(z,t)}{\partial q_i^\alpha} \frac{\partial w_N(z,t)}{\partial p_i^\alpha} \right\} \quad \alpha = x, y, z$$

$$\frac{\partial f_1(\bar{r}_1, \bar{p}_1, t)}{\partial t} = \frac{\partial f_2(\bar{r}_1, \bar{p}_1, \bar{r}_2, \bar{p}_2, t)}{\partial t} = \int (*)\, d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N\, d\bar{p}_2 \dots d\bar{p}_N$$

Таким образом можно получить выражение для явления переноса и броуновского движения