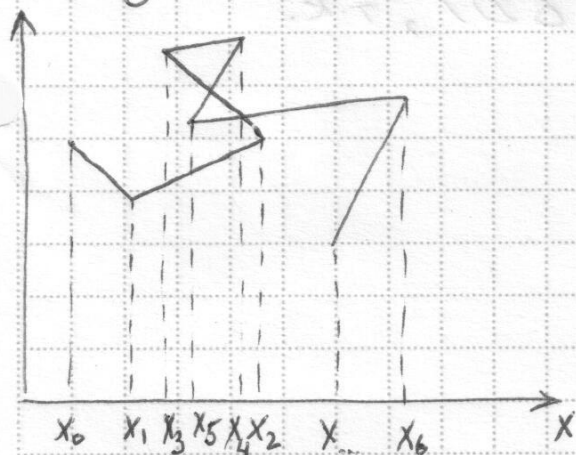


Предмет и методы стат. физики.
Броуновское движение. Зависимость
среднего квадрата смещения от времени

Предмет СФ - изучение особого
типа закономерностей, которыми
подчиняются поведение и св-ва
макроскопич. тел.

Методы:

- 1) Феноменологический (описательный)
Не вдаемся в существо явлений.
Пар-ры легко измеримы (p, V, T)
- 2) Динамический (механический)
Можно рассчитать молекулярные
явл-я, опираясь на законы механики.
- 3) Статистический (вероятностный)
опис. закономерность, характерн.
поведение большого числа молекул.



Броуновское движ-е

$$\Delta x_1 = x_1 - x_0, \Delta x_2 = x_2 - x_1, \dots$$

$$x(T) = x_0 + \sum_{i=1}^N \Delta x_i \quad T = N \Delta t$$

$$\begin{aligned} \langle x(T) - x_0 \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^N \Delta x_i \right\rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \Delta x_i \rangle \end{aligned}$$

На инт-ле Δt_i частица с равной вер-ю
может двигаться вправо и влево

$$\Rightarrow \langle \Delta x_i \rangle = 0 \Rightarrow \langle x(T) - x_0 \rangle = 0$$

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

ударя не завис. $\Rightarrow$

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

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

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

т.к. $T = N \cdot \Delta t \Rightarrow N = \frac{T}{\Delta t}$

$$\Rightarrow \langle [x(T) - x_0]^2 \rangle = \frac{\langle \Delta x_1^2 \rangle}{\Delta t} T = 2DT,$$

$$D = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta x_1^2 \rangle}{\Delta t} - \text{коэфф. диффузии.}$$

В трехмерн. случае:

$$\langle (\vec{r}(T) - \vec{r}_0)^2 \rangle = 6DT, \text{ т.к.}$$

$$\oplus \begin{cases} \langle (x(T) - x_0)^2 \rangle = 2DT \\ \langle (y(T) - y_0)^2 \rangle = 2DT \\ \langle (z(T) - z_0)^2 \rangle = 2DT \end{cases}$$

Примеры плотностей распределения
вер-ти. Совместн., маргинальные и условн.
пл-ти вер-ти. Независ. сл. вел.

Сл. вел. нац. вел., меняющиеся от случая
к случаю, от испытания к испытанию.

Непр. сл. вел. характеризуются плотностью
распределения вероятности.

Для v_x : $\int_a^b w(v_x) dv_x = P \{a \leq v_x \leq b\}$

Дискретн. сл. вел.

$p \approx \frac{N_{\text{поп}}}{N_{\text{испыт}}}$ - число попаданий скорости
в данн. интервал

$w(v_x) = \lim_{b \rightarrow a} \frac{P \{a \leq v_x \leq b\}}{b-a}$ - ф-ция
распредел-я
вер-ти

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

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

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

$w(v_x, v_y, v_z)$ - совместная плотность
распределения вер-ти

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

Среднее знач. ф-ции многих сл. перем:

$$\langle f(v_x, v_y, v_z) \rangle = \iiint_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) w(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Парциальное распр — р. только одной
из многих сл. вел. $w_1(v_x)$

$$w_1(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w(v_x, v_y, v_z) dv_y dv_z$$

$w(v_y|v_x)$ — условн. пл-ть распр. вер-ти v_y
при фикс. v_x :

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

Если v_x и v_y — независ $\Rightarrow w(v_x, v_y) = w_1(v_x) \cdot w_2(v_y)$

v_x и v_y независ:

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

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

Распр. Гаусса:

$$w(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot e^{-\frac{(v_x - v_{x0})^2}{2\sigma^2}}$$

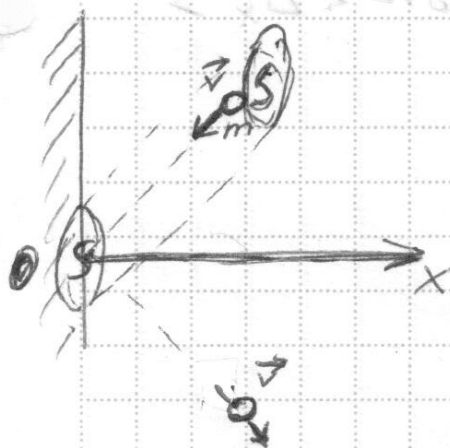
Распр. Пуассона

$$P_n = \frac{a^n e^{-a}}{n!}$$

Давление ид. газа с точки зрения МКТ.

- Ид. газ: 1) молекулы точечные, не взаимодействуют между собой на расстоянии.
2) взаимодействие происходит во время удара
3) соударения упругие и редкие.

Молекулы передают импульс стенке



До удара проекция v на Ox $= -v_x$, после $= v_x$.

импульс силы $2m_0 v_x$

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

$\sum_{v_x} \Delta n(v_x) = n$ - полное число молек. в ед. объема.

до стенки долетит молек., находясь в цилиндре:

$$\Delta N(v_x) = \Delta n(v_x) \cdot \underbrace{\Delta l v_x S}_{\Delta V}$$

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

II з. Ньютона: $f \Delta t = \Delta(mv)$

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

т.к. молек. движ. к стенке: $v_x < 0$

$$f = \sum_{v_x < 0} 2m_0 v_x^2 \Delta n(v_x) S$$

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

$$\Delta n(v_x) = n w(v_x) \Delta v_x, \quad n - \text{число частиц в ед. } V$$

$$p = 2m_0 n \int_{-\infty}^0 v_x^2 w(v_x) dv_x$$

$$\text{Т.к. } w(-v_x) = w(v_x), \text{ то}$$

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

Фазовое пр-во и распр. в нем.
Ур. Лиувилля. Его стационарн. реше.
микроканонич. и канонич. распр.

Обобщ. коорд. $q_1, q_2, \dots, q_n$ } канонич. перем.
Обобщ. импульсы $p_1, p_2, \dots, p_n$ }

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

$H(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$ - гамильтониан,
имеет смысл энергии

Тогда ур-е движ. сист:

$$\begin{cases} \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \quad i=1, 2, \dots, n.$$

или

$$\frac{dz_\alpha}{dt} = f_\alpha(z); \quad \alpha = 1, 2, \dots, 2n$$

при z_α имеется виду p_i и q_i , $i=1, 2, \dots, n$

$$\Delta P(z) = w(z) \Delta z$$

$$\Delta P(z) = \frac{n(z) \cdot \Delta z}{N}; \quad N - \text{полн. число точек,}$$

пада в фаз. пр-ве

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

$$\frac{d}{dt} \int N w(z(t)) dz = - \oint N w(z) (Z)_\alpha dz_\alpha$$

скорость измен.
числа частиц в V

поток частиц
через гиперпов-ть S

по ф. Гаусса - Остроградского, получим:

$$\frac{d}{dt} \int_V w(z) dz = - \int_V \operatorname{div}(\vec{f} w) dz.$$

Если S не движется и V - произвольн.

$$\Rightarrow \frac{\partial w(z)}{\partial t} = - \operatorname{div}(\vec{f} w)$$

$$\frac{\partial w(z)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial}{\partial z_i} (f_i(z) w(z)). \quad \text{— ур-е непр-ти}$$

Вместо $f_i(z)$ подставл. выра-е через ф-ю $\mathcal{H}$

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

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \underbrace{\left(\sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \frac{\partial w}{\partial q_\alpha} \right) \right)}_{\text{ур-е Льювилля}} = \underbrace{\{ \mathcal{H}, w \}}_{\text{скобка Пуассона}}$$

Теор: если $(*) w(z) = f(\mathcal{H}(z))$, то $\frac{\partial w(z)}{\partial t} = 0$

Док-во:

Подставим $(*)$ в ур. Льювилля $\Rightarrow$ ч.т.д.

Гамильтониан явл. инт-лом движ-я:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_{i=1}^n \left(- \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} \right)$$

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_{i=1}^n \left(- \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) = 0$$

1. Микроканонич. распр.
(справедливо для сист. с фикс. энергией $= E$)

$$w(z) = \text{const} \pm \delta(\mathcal{H}(z) - E)$$

δ -ф-ция Дирака.

$$\delta(x) = \begin{cases} 0, & \text{при } x \neq 0 \\ \infty, & \text{при } x = 0 \end{cases}; \text{ причём } \int_a^b \delta(x) dx = 1 \quad \begin{matrix} \forall a \leq 0 \\ b > 0 \end{matrix}$$

св-во: $\int_a^b F(x) \delta(x-y) dx = F(y), \quad a < y < b.$

2. Каноническое распр. (Гиббса) знач. E
не фикс.

$$w(z) = \text{const} \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT_0}}$$

Распределение по проекциям
 скоростей. Распр. Максвелла.
 Распр. Больцмана. Барометрич. ф.

Распр. по проекц. скоростей.

Пусть

$$1) \mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = K(p_1, \dots, p_n) + \Gamma(q_1, \dots, q_n)$$

$$2) K(p_1, p_2, \dots, p_n) = \sum_{i=1}^n K_i - \text{сумма квадратов}$$

Для N частиц с массой m_0 : $K = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_0}$

Тогда $w(z) = C \cdot e^{-\frac{1}{kT_0} \left[\sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_0} + \Gamma(q) \right]}$

Откуда $w(z) = w_u(p) \cdot w_k(q)$

$$w_u(p) = \prod_{i=1}^N w_{u_i}(\vec{p}_i) ; w_{u_i}(\vec{p}_i) = C \cdot e^{-\frac{|\vec{p}_i|^2}{2kT_0 m_0}}$$

$$\vec{p}_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2 \Rightarrow w_{u_i}(\vec{p}_i) = w_{u_i}(p_{ix}) w_{u_i}(p_{iy}) w_{u_i}(p_{iz})$$

$$w_{u_i}(p_x) = C \cdot e^{-\frac{p_x^2}{2kT_0 m_0}}$$

$$w_{u_i}(v_x) = C \cdot e^{-\frac{m_0 v_x^2}{2kT_0}} ; C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\sqrt{\frac{kT_0}{m_0}} \right)^{-1}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT_0}{m_0} ; p = n m_0 \langle v_x^2 \rangle = n m_0 \frac{kT_0}{m_0} = nkT_0$$

$$w(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT_0} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}}$$

Распр. Максвелла

$$|\vec{v}_0| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

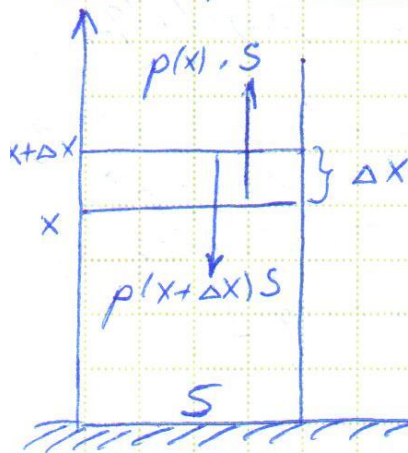
$$P\{v_0 \leq v \leq v_0 + \Delta v\} = \int_{\text{по шаров. слою}} C e^{-\frac{m_0 v_0^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$P\{ \dots \} = C \cdot e^{-\frac{m_0 v_0^2}{2kT}} v_0^2 4\pi \Delta v$$

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

Распр. Больцмана

$$v_{\text{н.б.}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}; \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}; \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT_0}{m_0}} - \text{ср. кв. ск.}$$



$f_1(x)$ - внеш. сила, действ. на одну молек. газа.

$$F_1 = p(x) \cdot S \quad F_3 = f_1(x) \cdot n(x) \cdot V =$$

$$F_2 = -p(x+\Delta x)S = f_1(x) \cdot n(x) S \Delta x$$

$$F_1 + F_2 + F_3 = 0$$

$$P = w(x) dx = \frac{S}{N} n(x) dx = C_0 \cdot e^{-\frac{\pi(x)}{kT}} dx -$$

распр. Больцмана

Барометрич. ф

$$n(x) = n(0) \cdot e^{-\frac{m_0 g x}{kT}}$$

$$p(x) = p(0) \cdot e^{-\frac{m_0 g x}{kT}}$$

Закон распределения энергии по степеням свободы.

Теор. $z = (z_1, z_2, \dots, z_{2n})$ - обобщ. коорд. и импульсы
 z_α - об. импульс. или коорд.

Тогда $\langle z_\alpha \frac{\partial \mathcal{H}(z)}{\partial z_\beta} \rangle = kT \delta_{\alpha\beta}$
 усреднение по равновесн. распр. Гиббса.

Док-во

$$J = \langle z_\alpha \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_\beta} \rangle = \int z_\alpha \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_\beta} C \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}} dz \quad (*)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dz = dz' \cdot dz_\beta \\ dz' = \prod_{l \neq \beta} dz_l \end{array} \right\} \Rightarrow \int dz' \int z_\alpha \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_\beta} C \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}} dz_\beta =$$

$$= \int y(z') dz' ; \quad \frac{\partial}{\partial z_\beta} \left(e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}} \right) = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_\beta} e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}}$$

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

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

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

$\exists w(z)$ и $\langle z_\alpha \rangle = \int z_\alpha w(z) dz < \infty$. Подставл. в (*)

$$J = \int dz' y(z') = kT \delta_{\alpha\beta} \underbrace{\int w(z) dz_\beta}_{=1} dz' - kT \underbrace{\int z_\alpha w(z) dz'}_{=0} dz'$$

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

Следствие 1

$\mathcal{H}(z) = C z_1^2 + \mathcal{H}'(z_1)$. Найдем сред. энергию

$$\langle z_1 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_1} \rangle = kT (\alpha = \beta = 1). \quad \langle z_1 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_1} \rangle = \langle z_1 2 C z_1 \rangle = kT.$$

$\langle \epsilon z_i^2 \rangle = \frac{kT}{2}$ - сред. энергия, приходящаяся на 1 квадратичн. коорд.

Следствие 2

$\mathcal{H}(z) = Q(z_1, \dots, z_r) + \mathcal{H}'(z')$, где

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

среди $k_1, \dots, k_m$ могут быть только $z_1, \dots, z_r$

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

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

{ по теор. } $\boxed{\frac{\langle Q \rangle}{r} = \frac{kT}{m}}$; m - степень Q

Примеры

1) средн. кин. энерг. на одну компоненту скорости.

$$\frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m_0} = \left\langle \frac{m_0 v_x^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} kT$$

2) полн. энергия поступ.-движ. частицы

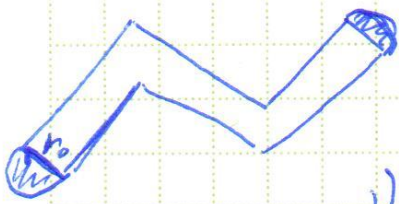
$$\left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m_0} \right\rangle = \frac{3}{2} kT \quad (\text{т.к. 3-степень свободы по } \frac{1}{2} kT)$$

3) $\Pi(x) = mgx \Rightarrow \langle \Pi(x) \rangle = kT$

Среднеквадратичная скорость молекул
и сред. модуль скорости. Частота соуд.
молекул и длина своб. пробега.

Молек. - абс. жестк. шарик радиуса r_0
Найдем число соуд. за время t .

Имеем 1 молек. радиуса $\sigma = 2r_0$, др.
молек. рад. $= 0$ (покоится)



ее путь $l = vt$; $V_{ушл} = \pi \sigma^2 v t$

$$N_{уд.} = n_0 V_{ушл} = \pi n_0 \sigma^2 v t$$

$$\nu = \frac{N_{уд.}}{t} = \pi n_0 \sigma^2 v; \quad \langle \nu \rangle = \pi n_0 \sigma^2 \langle v \rangle$$

теперь учтем, что молек. движутся.

$$\text{Чотн.} = \langle |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \rangle. \quad \langle \nu \rangle = \pi n_0 \sigma^2 \text{Чотн.}$$

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

скорости независ. $\Rightarrow \langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle = \langle \vec{v}_1 \rangle \langle \vec{v}_2 \rangle$;

$$\text{т.к. } \langle \vec{v}_1 \rangle = 0 \Rightarrow C_{отн.}^2 = \langle \vec{v}_{отн.}^2 \rangle = 2 \langle \vec{v}^2 \rangle = 2 \overline{v^2}$$

$$C_{отн.} = (\overline{v_{отн.}^2})^{1/2}; \quad u_{отн.} = \sqrt{2} u$$

$$u_{отн.} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} C_{отн.} \quad u = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m_0}} \quad C = \sqrt{\frac{3KT}{m_0}}$$

$$\langle \nu \rangle = \sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0 u; \quad u = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m_0}}$$

$$\tau = \langle \nu \rangle^{-1} = (\sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0 u)^{-1}$$

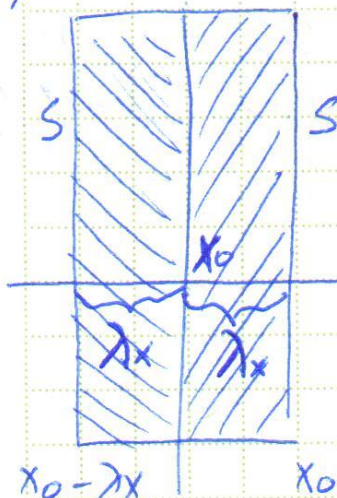
$$\lambda = u \tau = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0} \quad \text{— длина свободн. пробега.}$$

сред.
квадратич.
ск.
др. модуль
ск.

Явления переноса: дифф., возк-ть, тепл-ть.
 Эм. расчет соотв. коэф. Дифф. ур. диффузии
 и его р-ши.

Диффузия

$\rho = \text{const}$, $T = \text{const}$; $n(x)$ - число частиц, пришедших в ед. объема



где распр. Гаусса:

$$w(v_x) = C \cdot e^{-\frac{m_0 v_x^2}{2kT_0}}$$

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

$$= \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}}$$

$$\lambda_x = u_x \bar{c} = \frac{u_x}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0 u}$$

N_1 - число молек., летящих ←

$$N_1 = \frac{1}{2} \lambda_x S n \left(x_0 + \frac{\lambda_x}{2} \right) \quad N_2 = \frac{1}{2} \lambda_x S n \left(x_0 - \frac{\lambda_x}{2} \right)$$

$$\Delta N = -\frac{1}{2} S \lambda_x \left[n \left(x_0 - \frac{\lambda_x}{2} \right) - n \left(x_0 + \frac{\lambda_x}{2} \right) \right] = -\frac{\lambda_x S}{2} \lambda_x \frac{\partial n(x_0)}{\partial x}$$

$$y = \frac{\Delta N}{S \cdot \tau} = -\frac{\lambda_x^2}{2\tau} \cdot \frac{\partial n(x_0)}{\partial x} = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad \text{где } D = \frac{\lambda_x^2}{2\tau}$$

$$\text{где } D = \frac{\lambda_x^2}{2\tau}$$

$$\lambda_x = u_x \bar{c}$$

$$\lambda_x = \lambda \cdot \frac{u_x}{u}$$

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau} \left(\frac{u_x}{u} \right)^2 = \frac{\lambda u}{8} = \frac{1}{4\pi d^2 n} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$



Вспомог. законом сохр. числа частиц.

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

$$= -S J(x_1 + \Delta x) + S J(x_1) \equiv$$

скор. уменьшения
 числа частиц.
 $v = \text{const}$

покидающих

приход

$$J(x_1 + \Delta x) = J(x_1) + \frac{\partial J(x_1)}{\partial x} \Delta x + J(x_1 + \theta \Delta x)$$

$$\Leftrightarrow - \frac{\partial J}{\partial x}(x_1) \Delta x. \text{ } J\text{-неподв.} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \\ J = - D \frac{\partial n}{\partial x} \end{cases} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}} \text{ - ур. диффузии}$$

$$n(x, 0) = C_0 \delta(x - x_0) \text{ - к.у.}$$

$$n(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{2\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}$$

Теплопроводность

$k(x)$ - плотность тепловой энергии
 k , α переносим. кинет. энергии

$k = \Delta Q$ - кол-во тепла, переносим. молек.

$$\frac{\Delta Q}{S \Delta x} = - \frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \frac{\partial k}{\partial x} = - \frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \frac{\partial k}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (T = T(x))$$

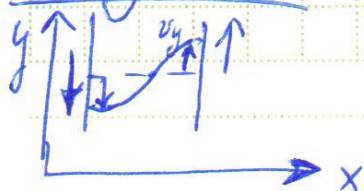
$\frac{\partial k}{\partial T}$ - кол-во тепла, необх., чтобы нагреть на 1°

$$\frac{\partial k}{\partial T} = c_v \rho \Rightarrow \frac{\Delta Q}{S \Delta x} = - \left(\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} c_v \rho \right) \frac{\partial T}{\partial x}$$

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

$$\alpha = \frac{1}{8} \lambda_x c_v \rho = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \frac{c_v \rho}{\sqrt{2\pi} \sigma^2 n_0}$$

Вязкость



$$k_1(x) = m_0 v_y(x) \text{ - импульс.}$$

$K = m_0 v_y(x) N = M v_y$ - кинетическая энергия

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

По II з. Ньютона $\Delta (M v_y) = F_y \tau$

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

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

Внутр. и внеш. т/д пар-ра. Внутр. энергия
ид. газа и его теплоемкость. Внеш. работа.
Теплота.

Внутр. т/д. пар. газ. & ф-ции динамич.
перем. $\vec{z} = (q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$.
 $V_i(z)$ $i=1, 2, \dots, n$. Или их средние знач-я.

Примеры: 1) Газ под поршнем. Цилиндр.
2) суммарн. дипольн. момент.
$$\vec{p}_0 = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i$$

Внеш. т/д. пар-н., от кот. зависит равновес.
распр. вер-ти в фазов. пр-ве.
 $w(z) = w(z, a_1, a_2, \dots, a_r) = \frac{K(z, a_1, \dots, a_r)}{kT}$

Распр. Гиббса $w(z) = e^{-\beta H}$
 $a_1 = T$ $a_2, \dots, a_r$ - внеш. т/д. пар. $K(a_2, \dots, a_r)$

Т/д пар. А, а газ. сопр-ж., если их
произведение имеет смысл работы

Внутренняя энергия $u = \langle K \rangle$

$$K(z) = K_0(\vec{p}) + \sum_{i < j} \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) + \sum_{i=1}^N \Pi_v(\vec{q}_i)$$

потенц. э.
взаимод. со
стенкой

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

З около стенки $\Pi_v(q) \approx c \cdot q^m$,

$$\langle \Pi_v(q) \rangle = \frac{kT}{m}$$

~~В~~ $m \rightarrow \infty$ $\langle \Pi_v(q) \rangle \rightarrow 0$ для абс.
жестк.
стенок

$$\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = 0 \text{ (для ил.г.)}$$

$$u = \langle K_0 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{m} \right\rangle$$

$$u = \frac{3}{2} N k T = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} N_0 k T = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} R T$$

Двухатомик. газ. $\Rightarrow u = \frac{5}{2} \frac{m}{\mu} R T$

$$\boxed{C_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v} = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu} - \text{уд. теплоемк.}$$

Внешн. работа

$$A = f l = p S l = p \Delta V \quad dA = p dV$$

Если давление уменьшается:

$$A = \int_{V_0}^{V_k} p(V) dV. \quad \text{Для изот. если } T = \text{const.};$$

$$p = p_0 \frac{V_0}{V}$$

$$A = \int_{V_0}^{V_k} \frac{p_0 V_0}{V} dV = p_0 V_0 \ln V \Big|_{V_0}^{V_k} = p_0 V_0 \ln \frac{V_k}{V_0}$$

если $A < 0 \Rightarrow$ работа над газом.

Теплота

Проц. теплопередачи - пр. передачи энергии, от одного тела к др., при кот. не соверш. работа

Теплота - энергия, передаваемая в проц. теплопередачи.

Из. т/г-ки в частн. сл. T и V и для гр.
сопр. т/г пар-ров.

$$\Delta Q = \Delta A + \Delta U; dQ = dA + dU \leftarrow \text{Из. т/г-ки}$$

dA - работа газа

dQ - теплота, приращение в сист.

dU - приращ. внутр. эн. газа.

$$dA = p dV \leftarrow \text{гидр. уг.г} \rightarrow U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R T$$

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

$$\underline{V = \text{const}} \text{ (изохорич. проц)} \Rightarrow dQ = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R dT$$

$\frac{dQ}{dT}$ - тепло-ть

$$C_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu}$$

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

$$pV = \frac{m}{\mu} R T$$

$$d(pV) = \frac{m}{\mu} R dT$$

$$p dV = -V dp + \frac{m}{\mu} R dT$$

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

$$\underline{p = \text{const}} \text{ (изобарич. проц.)}$$

$$\Rightarrow dQ = \frac{m}{\mu} (C_V + R) dT$$

$C_p \frac{m}{\mu}$ - изобарич. теплоемкость

$C_p = C_V + R$ - теплоемк. одного моля газа.

↑
соотн. Майера

Для гр. сопр. т/г пар

$a_1, \dots, a_r$ - внеш. т/г пар.

$w(z, a_1, \dots, a_r)$ - равновес. пл-ть распр. вер.

$$a_1 = T \quad \mathcal{H}(z, a_2, \dots, a_r) = \mathcal{H}(z, a').$$

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

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

$$\left\{ \delta \mathcal{H}(z, a') = \sum_{i=2}^r \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_i} da_i \right\} -$$

$$\equiv \sum_{i=2}^k \left(\int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_i}(z, a') da_i \cdot w(z, a) dz \right) +$$

$$+ \int \mathcal{H}(z, a') \delta w dz.$$

$$\int B_i(z) = - \frac{\partial \mathcal{H}(z)}{\partial a_i}; \quad A_i = - \int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_i}(z, a') w(z, a) dz =$$

$$= \langle B_i(z) \rangle$$

$$dQ \quad da_2=0, \dots, da_r=0, da_1 \neq 0$$

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

$$dU = dJ$$

при пост. внеш. и г. нап., кроме a_1 $dA=0$

$$dU = dQ.$$

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

$$dA = \sum_{i=2}^r A_i da_i \quad (\text{напр. внутр. нап.})$$

a_i соотв. сбой

внутр. нап. A_i

II з. Т-д-ки. Адиабатич. процесс. Цикл Карно. II з. Т-д-ки для ф-к Карно и Томсона.

Адиабат. проц. - пр. без теплообмена ($dQ=0$)
 $dU + p dV = 0$

I уг. газ: $\frac{m}{\mu} C_v dT + p dV = 0$ ($\cdot R$) $\frac{m}{\mu} RT = pV$ (*)

$(C_v + R) p dV + C_v V dp = 0; \Rightarrow C_p p dV + C_v V dp = 0$

Разделим на pV и C_v : $\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$; проинтегрируем. $\Rightarrow pV^\gamma = C_0$ - у-е адиабаты
 т.к. $C_p > C_v$ ($C_p = C_v + R$) $\Rightarrow \gamma > 1$.



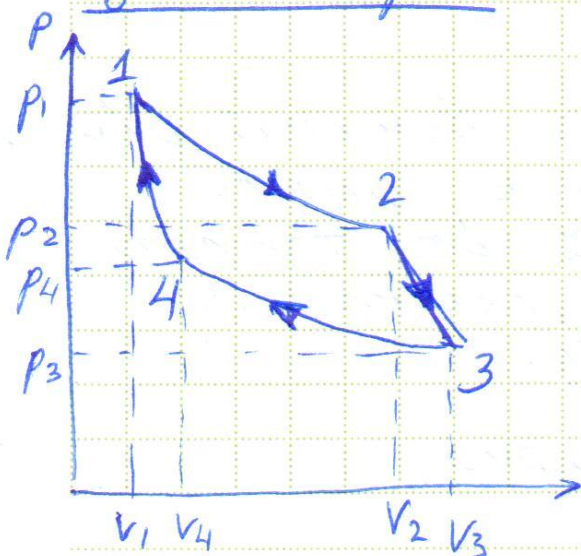
$pV \cdot V^{\gamma-1} = C_0$ из (*)
 $\Rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} = C_1$

$p = p_0 V_0^\gamma / V^\gamma$

$A = p_0 V_0^\gamma \int_{V_0}^{V_k} \frac{dV}{V^\gamma} = p_0 V_0^\gamma \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \Big|_{V_0}^{V_k} = \frac{p_0 V_0^\gamma}{\gamma-1} \left[\frac{1}{V_0^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_k^{\gamma-1}} \right]$

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

Цикл Карно



1-2: $p_1 V_1 = p_2 V_2$

2-3: $p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$

3-4: $p_3 V_3 = p_4 V_4$

4-1: $p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma$

перемнож.

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

1-2 } изот.
 2-3 } соверш.
 работу

3-4 } работа
 4-1 } нагр.
 газом.

$A_{34} = -A_{43}$

$A_{41} = -A_{14}$

Работа, соверш. газом: $A_{12} + A_{23} - A_{43} - A_{14} = A$

$$A_{12} = p_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad A_{43} = p_3 V_3 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

$$A_{23} = \frac{p_2 V_2}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma - 1} \right] \quad A_{14} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

$$A_{23} = A_{14} \quad (\text{т.к. } p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4})$$

$$A = A_{12} - A_{43} = p_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - p_3 V_3 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) =$$

$$= (p_1 V_1 - p_3 V_3) \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \Rightarrow \text{из соверш. раб. на уч-ке 1-2.}$$

$$\text{КПД } \eta = \frac{A}{Q} \quad dQ = dU + dA.$$

$$Q_1 = A_{12} > 0 \quad Q_2 = A_{34} > 0 \quad A = Q_1 - Q_2.$$

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

II 3. Т/д-ки Карно

КПД $\forall$ тепл. машины не может быть больше КПД обратного цикла Карно, имеющего ту же макс. и мин. температуру, что и указ. тепл. машина.

II 3. Т/д-ки Томсона:

невозможно осуществить вечный двигатель 2-го рода: т.е. создать такую циклич. машину, кот. забирала бы теплоту от горячего тела и целиком превращ. его в работу.

Ф-ка Томсона $\Rightarrow$ Карно.

Термодинамич. опр-е энтропии.
 Э. как ф-ция состояния в общ. случае.
 Информаци. смысл. Э.

Энтропия - ф-ция состояния

$$dQ = dU + dA; TdS = dU + dA$$

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

$\int df$ не завис. от пути интегрир. $\Rightarrow$
 f - ф-ция состояния.

$$S = \int_I^{\Pi} \frac{dQ}{T} + S_0; S - \text{ф-ция сост.}$$

Имеем уг. газ. $dQ = dU + p dV; U = \frac{m}{\mu} c_v T$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{m}{\mu} c_v \frac{dT}{T} + \frac{p dV}{T}$$

$$dS = \frac{m}{\mu} c_v \frac{dT}{T} + R \frac{m}{\mu} \frac{dV}{V}$$

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

В общ. случае

$$dQ = \int \mathcal{H}(z, a') \delta w(z, a) dz$$

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

т.к. $\int w(z, a) dz = 1$ (ун. нормировка) $\Rightarrow$

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

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

$$\text{док-м: } dS = -k \delta \int \ln(w(z)) w(z) dz \quad (*)$$

$$dS = -k \int \delta [w \ln w] dz = -k \int [1 + \ln w] \delta w dz$$

$$w = C_0 \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(z, a)}{kT}} \Rightarrow \ln w = -\frac{\mathcal{H}}{kT} + \ln C_0$$

$$dS = \int [\mathcal{H} - kT - kT \ln C_0] \frac{1}{T} \delta w dz$$

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

Правая часть (*) - полн. дифф.:

$$S = -k \int w \ln w dz + S_0' \quad \begin{array}{l} \text{— ф-ция сост,} \\ \text{т.к. } dS \text{— полн.} \end{array}$$

$$\boxed{S = -k \langle \ln w(z) \rangle + S_0'} \Rightarrow S \text{— внутр. Т/Э. пар.}$$

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

Инф. смысл энтропии

$\mathcal{I}$ — мера неопред-ти в сист., мера стат. разброса.

N стат. нез. подсистем.

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

$$S = k \ln M; \quad M \text{— число равновероятн. исходов.}$$

Для неравновероятн. исходов:

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

События дискретны, их кол-во M .

Энтропия как мера неопред-ти молекул ид. газа. Инф. связь. Энтропии.

Энтропия S - ф-ция состояния. $dS = \frac{dQ}{T}$

$$S = \int_I^II \frac{dQ}{T} + S_0$$

где ид. газа: $dQ = dU + p dV$;
 $U = \frac{m}{\mu} c_v T$.

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{m}{\mu} c_v \frac{dT}{T} + \frac{p dV}{T} = \frac{m}{\mu} c_v \frac{dT}{T} + R \frac{m}{\mu} \frac{dV}{V};$$

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

Энтропия - мера неопред-ти в сист., мера стат. разброса.

$$S = \sum_{i=1}^N S_i; \quad N \text{ стат. незав. подсист.}$$

Если исходно неравновесна, $S = -k \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i$

найдем энтропию 1 мол. ид. газа.

Молек. распр. в пр-ве равном.

Разобьем V на элементарн. V_0 .

$$M = \frac{V}{V_0}$$

Мера неопред-ти: 1 молек в 1 ячейку.

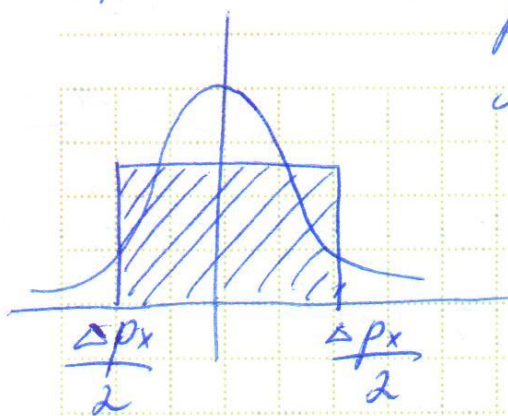
$$S_{1n} = k \ln M = k \ln V - k \ln V_0$$

$$S_n = Nk \ln V - Nk \ln V_0$$

$w(p_x) = c \cdot e^{-\frac{p_x^2}{2m_{\text{молек}} k T}}$ - распр. Гаусса

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

$$\Delta p_x^2 = k T m_0$$



Разобьем $[-\frac{\Delta p_x}{2}; \frac{\Delta p_x}{2}]$ на
элементы p_0 .

$$\mu = \frac{\Delta p_x}{p_0}$$

$$\begin{aligned} S_{1k} &= k \ln \frac{\Delta p_x}{p_0} = \\ &= k \ln \frac{\sqrt{k T m_0}}{p_0} = \frac{k}{2} \ln T + \frac{k}{2} \ln(k m_0) \\ &\quad - k \ln p_0 \end{aligned}$$

$$S = 1$$

Для N частиц, со степен. свободы 3:

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

$$S_n = Nk \ln V - Nk \ln V_0$$

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

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

$$kN = \frac{mR}{\mu} ; \quad C_v = \frac{3R}{2}$$

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

Энтропийная формулировка II закона термодинамики. Обратимые и необратимые процессы.

II з. т/д-ки: Если сист. такова, что приток теплоты отсутствует, то в ней возможны лишь процессы, при кот. энтропия не убывает.

если подводится теплота к сист., то II з. т/д: при малом изменении состояния сист.-мг изменение энтропии больше или равно приращению приведенной теплоты: $dS \geq dQ/T$

При больших изменениях: $\Delta S \geq \int_I^II \frac{dQ}{T}$

для равновеск. проц: $dS = \frac{dQ}{T}$

неравновесн.: $dS \geq \frac{dQ}{T}$

Если в рез-те процесса сист. перешла из сост. А в сост. В и если возможно вернуть ее хотя бы одним способом в А т.з. в др. телах не произошло изм-й, то проц. обратимый, иначе - необратимый

т/д равновесием наз. состояние во всех внутр. т/д пар-ров

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T} - k \Delta I \quad (\text{II з. терм-ки})$$

ΔI в натах

Внутр. энергия и энтальпия как термодинамич. потенциалы.

Выражение для C_v и C_p через них.

Потенциал - некот. ф-ция, кот. при дифф-ии по аргументу, имеющему опред. физич. смысл, дает к-л физич. величину.

Термодинамич. потенциал - это ф-ция, кот. при дифф-нии по одному т/д параметру дает др. т/д парам.

Внутр. энергия : $U = \langle \mathcal{H}(z) \rangle$
 $dQ = dU + dA$

Для равновесн. проц. (нет др. т/д парам. кроме p, V, S, T):

$$dU = TdS - pdV \quad (*)$$

U - ф-ция сост. $\Rightarrow dU$ - полн. дифференциал

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

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

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

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

Энтальпия $\boxed{H = U + pV} \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp$

из (*): $dH = TdS + Vdp$

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

Т.к. прог. обратим., $dQ = TdS$

$TdS = dQ = dH$ (при обратим. изобарич. прог.)

$\nu = 1$ моль. $c_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

$$c_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Связь равновесного распр. и Т/Д. пар-ров
со своб. энергией

$$w(\vec{B}) = C \cdot e^{\frac{S_{\xi}(\vec{B})}{k}} - \frac{\mathcal{H}(\xi, \vec{B})}{kT}$$

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

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

$$S_{\xi}(\vec{B}) = -k \int w(\xi|\vec{B}) \ln \left(\frac{w(\xi|\vec{B})}{w(\vec{B})} \right) d\xi =$$

$$= -k \int (\ln C - \ln w(\vec{B}) - \frac{\mathcal{H}(\xi, \vec{B})}{kT}) w(\xi|\vec{B}) d\xi$$

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

$$S_{\xi}(\vec{B}) = -k \ln C + k \ln w(\vec{B}) + \frac{U(\vec{B})}{T}$$

$$F(\vec{B}) = U(\vec{B}) - T S_{\xi}(\vec{B})$$

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

Свободная энергия и потенциал Гиббса.
Из т/д-ки в случае изотермич. процессов.
Макс. работа и критерий устойчивости
состояния.

Свободная энергия $F = U - TS \Rightarrow$
 $\Rightarrow dF = -SdT - pdV$
 $\Rightarrow F$ - т/д потенц.

$T = \text{const} \Rightarrow -(dF)_T = pdV \Rightarrow dA = -dF$
 $\Rightarrow$ при $T = \text{const}$ можно
из сист. извлечь часть ее
внутр. энергии

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

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

Потенциал Гиббса $G = U - TS + pV$

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

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

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

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

Из т/д-ки $\Delta S \geq \int_I^II \frac{dQ}{T}$

$T = \text{const} \Rightarrow T\Delta S \geq \Delta Q$

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A \Rightarrow TdS - \Delta U \geq \Delta A$$

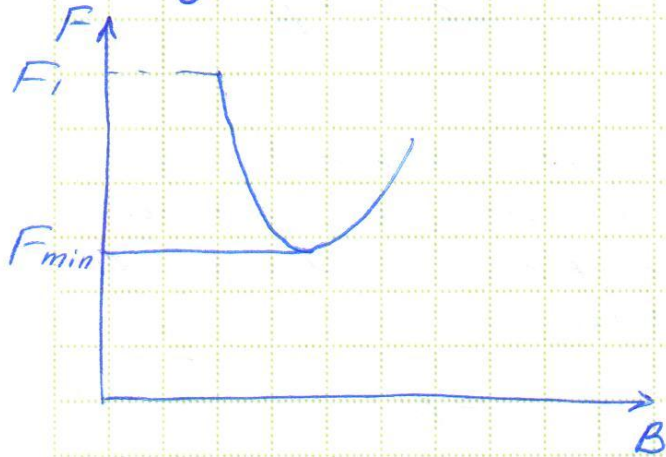
$F = U - TS$ при $T = \text{const} \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S$

$$\Rightarrow \Delta A \leq -\Delta F$$

$$\Delta A = 0 \Rightarrow \Delta F \leq 0.$$

Сост. устойчиво, если сист. наход. в сост. кот. соотв. min своб. энергии при данной темпер-ре T .

Усл. устойчивости - усл. миним. своб. энергии.



Стат. сумма (инт-л) и ее связь со своб. эн-й.
 Опред. т/р. ф-ции при помощи стат. суммы.

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

$F = -kT \ln \int e^{-\frac{\mathcal{H}(z, a')}{kT}} dz + C_1 T$ (*)

Док $S = -k \langle \ln w(z) \rangle + S_0$; $w(z) = C \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(z, a')}{kT}}$

$\Rightarrow S = -k \int w(z) \left[\ln C - \frac{\mathcal{H}(z)}{kT} \right] dz + S_0$

$C \int e^{-\frac{\mathcal{H}(z, a')}{kT}} dz = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{Z}$ - ст. сумма

$S = -k \int w(z) \left[-\ln Z - \frac{\mathcal{H}(z)}{kT} \right] dz + S_0$

$\left\{ \int w(z) dz = 1 \quad ; \quad \langle \mathcal{H}(z) \rangle = U(z) \right\}$

$S = k \ln Z + \frac{U}{T} + S_0$

$F = U - TS \Rightarrow -(k \ln Z + S_0) = \frac{F}{T}$

$C_1 = S_0 \Rightarrow \text{интеграл (*)}$

$\int C_1 = 0. \quad w(z) = C \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}}$

$C^{-1} = \int e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}} dz \quad \text{Уг (*)} \quad C = e^{\frac{F}{kT}}$

$\Rightarrow w(z) = e^{\frac{F - \mathcal{H}(z)}{kT}}$

Уг (*) $F(T, a') = -kT \ln Z + C_1 T$

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

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

Парциальн. пл-ть распр-я вер-ти по
внутр. т/д. пар-м. Микронарушение II з. т/д

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

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

$$S_{\eta|\xi} = -k \iint [\ln \omega(\eta|\xi)] \omega(\eta|\xi) \omega(\xi) d\eta d\xi = \\ = -k \omega(\xi) S_{\eta}(\xi) d\xi$$

] $\omega(z)$ -распр. в фаз. пр-ве;

$\vec{B}(z)$ -инф. о внутр. т/д. пар-х

- 1) Перейдем от z к $(\vec{B}, z)$ -независим.
- 2) Якобиан = 1

$$S_{\vec{B}, z} = S_{\vec{B}} + S_{z|\vec{B}}$$

$$S_z(\vec{B}) = -k \int \omega(z|\vec{B}) \ln \omega(z|\vec{B}) dz$$

$$S_{z|\vec{B}} = \int S_z(\vec{B}) \omega(\vec{B}) d\vec{B}$$

Микронарушение

линейн. цолпр. сист.: $\omega(z) = C \delta(\mathcal{H}(z) - E)$

$$\Theta_{\epsilon}(x) = \begin{cases} 1, & 0 \leq x \leq \epsilon \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}; \text{ тогда}$$

$$\omega(z) = C \cdot \Theta_{\epsilon}(\mathcal{H}(z) - E)$$

$$z \rightarrow \vec{B}, z$$

$$\omega(z|\vec{B}) = \frac{C \cdot \Theta_{\epsilon}[\mathcal{H}(\vec{B}, z) - E]}{\omega(\vec{B})};$$

$$\omega(\vec{B}) = C \int \Theta_{\epsilon}[\mathcal{H}(\vec{B}, z) - E] dz$$

$$S_j(\vec{B}) = -k \int [\ln c \theta_e [\mathcal{H}(\vec{B}, j) - E] - \ln w(\vec{B})] w(j|\vec{B}) dj$$

$$S_j(B) = -k \ln c + k \ln w(B)$$

пару. п.л-ть распр. вер-ти $w(B) = c \cdot e^{\frac{S_j(B)}{k}} (**)$

] $B(t_0) = B_{\max} \Rightarrow$ в кач. момент

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

$$w(B) \rightarrow (**)$$

$B_k \neq B_{\max}$ энтропия < или в. кач. момент.

Сист. не обменив. энергией с др. телами, но энтропия +.

$$B_k: \frac{w(B_k)}{w(B_{\max})} \sim 1$$

$$e^{\frac{S(B_k) - S(B_{\max})}{k}} \sim 1 \Rightarrow S(B_{\max}) - S(B_k) \sim k$$

если $S(B_{\max}) - S(B_k) \gg k$, то

$$\frac{w(B_{\max})}{w(B_k)} \gg 1 \quad (у*)$$

уменьш.-е з. на величину $\gg k$ маловероятно.

Запрещен процесс, для кот:

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

Потенциальная взаимодействие молекул
реального газа. Стат. сумма
для газа БЭВ.

$$H(\vec{z}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_0} + \sum_{i=1}^N \Pi(\vec{z}_i) + \sum_{i < j} \Phi(\underbrace{|\vec{z}_i - \vec{z}_j|}_{\vec{z}_{ij}})$$

$$Z = Z_p \cdot Z_q, \quad Z_p = (2\pi m_0 K T)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\Pi(\vec{z}) = \begin{cases} 0, & \vec{z} \in V \\ \infty, & \vec{z} \notin V \end{cases}; \quad Z_q = \int_V \dots \int_V \exp \left\{ - \frac{\Phi(|\vec{z}_{ij}|)}{KT} \right\} \Pi d\vec{z}_i;$$

$$Z_{ij} = \exp \left\{ - \frac{\Phi(|\vec{z}_{ij}|)}{KT} \right\} - 1$$

$$\exp \left\{ - \frac{1}{KT} \cdot \sum_{i < j} \Phi(|\vec{z}_{ij}|) \right\} = \Pi (1 + Z_{ij}) \approx 1 + \sum Z_{ij} + \dots$$

$$Z_q = \int_V \dots \int_V \Pi d\vec{z}_i = \int_V \sum_{i < j} \Pi d\vec{z}_i = V^N +$$

$$+ \frac{N(N-1)}{2} \cdot \int_V \dots \int_V Z_{12} d\vec{z}_1 d\vec{z}_2 \Pi d\vec{z}_k =$$

$$= V^N + \frac{N(N-1)}{2} \cdot V^{N-2} \cdot \int_V \int_V Z_{12} d\vec{z}_1 d\vec{z}_2 = \int_V \int_V \left\{ \begin{array}{l} \vec{z}_{12} = \vec{z}_1 - \vec{z}_2 \\ \vec{z}_0 = \frac{\vec{z}_1 + \vec{z}_2}{2} \end{array} \right.$$

$$= V^N + \frac{N \cdot (N-1)}{2} \cdot V^{N-2} \cdot V \cdot \underbrace{\int_V Z_{12}(\vec{z}) d\vec{z}_{12}}_{\mathcal{Y}} \approx$$

$$\approx V^N \cdot \left(1 + \frac{N^2}{2V} \cdot \mathcal{Y} \right)$$

$$F = -KT \ln Z_q + \dots$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NKT}{V} + KT \left(\frac{\partial}{\partial V} \cdot \ln \left(1 + \frac{N^2 \cdot \mathcal{Y}}{2V} \right) \right) \approx$$

$$\approx \frac{NKT}{V} - \frac{N^2 \mathcal{Y} KT}{2V^2}$$

Для 1 моля $N = N_0 = \frac{R}{k} \Rightarrow$

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{RTN_0 J}{2V^2}, \text{ но у}$$

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

$$\Rightarrow a - RTb = \frac{RTN_0 J}{2}.$$

Перейдем в J к сферич. к-мал:

$$J = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} \left[e^{-\frac{\Phi(r_{12})}{kT}} - 1 \right] r_{12}^2 dr_{12} =$$

$$= 2\pi \cdot 2 \cdot \int_0^{\infty} \left[r^2 \cdot e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} - r^2 \right] dr =$$

$$= 4\pi \cdot \left(-\frac{r_0^3}{3} \right) + \frac{4\pi}{kT} \int_{r_0}^{\infty} \Phi(r) \cdot r^2 dr.$$

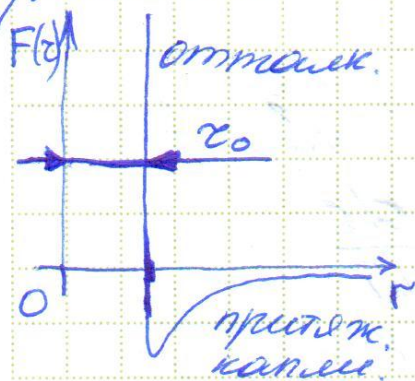
$$\Phi(r) \ll kT \rightarrow p, T.$$

Ур-е ВрВ и ф-у. силосе постоянных (2+)
а и в. Тр ф-ция газа ВрВ.

Отталкив. при малых расстояниях,
притяжение при не очень мал. расстоян.

В ир. газе расстояние м/д молекулами $\gg$
радиусе взаимодействия м/д молекул $\Rightarrow$
взаимодействием (и) пренебречь $\Rightarrow$
 $V = RT/P$ (для 1 моля)

В реальном газе силы отталкивания
 $\Rightarrow$ молекулы не (и) приблизиться на
расстояние $< r_0$ (r_0 - радиус молекулы).



$$1) V = \frac{RT}{P} + b:$$

Эмпирич. объем "b", кот.
(и) занимает газ: $P \rightarrow \infty$
 $V \rightarrow b \Rightarrow$
учтено отталкивание.

$$2) V = \frac{R \cdot T}{P + P_c} + b, \text{ где } P - \text{давл. на стенки}$$

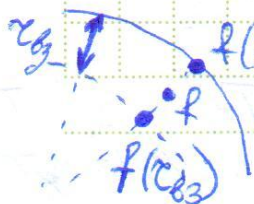
$P_c - \text{давл. от молекул}$

Пусть F - сила притяжения м/д
2-ми молекулами, если расстояние $< r_0$.
Рассм. молекулу на границе облака
газа. На нее действ. все мол., находящиеся
в полусфере радиуса r_0 с центром в
самой мол. $\Rightarrow$ сила, действ. на мол.

$$f(0) = F \cdot \gamma \cdot n \cdot \frac{2}{3} \pi r_0^3, \text{ где } n - \text{плотность,}$$

γ - нек. коэф., $\gamma < 1$.

Рассм. слой толщиной r_0 в капле:
на "внешней" границе слой $f(0)$,
на "внутр." - $f(r_0) \Rightarrow$ внутри
 $f(r_0) < f < f(0) \Rightarrow$ (и) заменить
 $f = \beta \cdot f(0)$, где $\beta < 1$.



$\Rightarrow$ На молекулу S действует сила $f' = f \cdot n \cdot S \cdot r_g = \frac{2}{3} \pi r_g^4 \cdot \rho \cdot \gamma \cdot n^2 \cdot S \cdot F. \Rightarrow$

$$p_i = \frac{f_i}{S} = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot \rho \cdot \gamma \cdot F \cdot r_g^4 \cdot n^2 = C \cdot n^2, \quad n \sim \frac{1}{V} \Rightarrow$$

$$p_i \approx C \cdot \frac{N_0^2}{V^2} = \frac{a}{V^2}, \quad \text{т.е. "a" хар-ет изотопное давление.}$$

Итак, для газа ВрВ ур-е сост. + моля

$$\boxed{(P + \frac{a}{V^2}) \cdot (V - b) = RT} \quad \text{ур-е Ван-дер-Ваальса}$$

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

$$F = - \frac{a}{V} - RT \cdot \ln(V - b) + c(T) \quad \text{незв. ф-ция}$$

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

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

$$= - \frac{a}{V} + c(T) - T \cdot \frac{dc}{dT}$$

(ср. потенц. энергия газа) (ср. кин. энергия молек.)

но: 1) Ср. кин. энергия мол. идеал. газа = $U_{\text{ид. газа}} = C_v \cdot T$

2) Ср. кин. энергия реал. и идеал. газа равны.

$$\Rightarrow c(T) - T \cdot \frac{dc}{dT} = C_v \cdot T \Rightarrow c(T) = - C_v T \ln T + (C_v - S_0) \cdot T$$

$$\Rightarrow \text{Энтропия } S = R \ln(V - b) + C_v \cdot \ln T + S_0$$

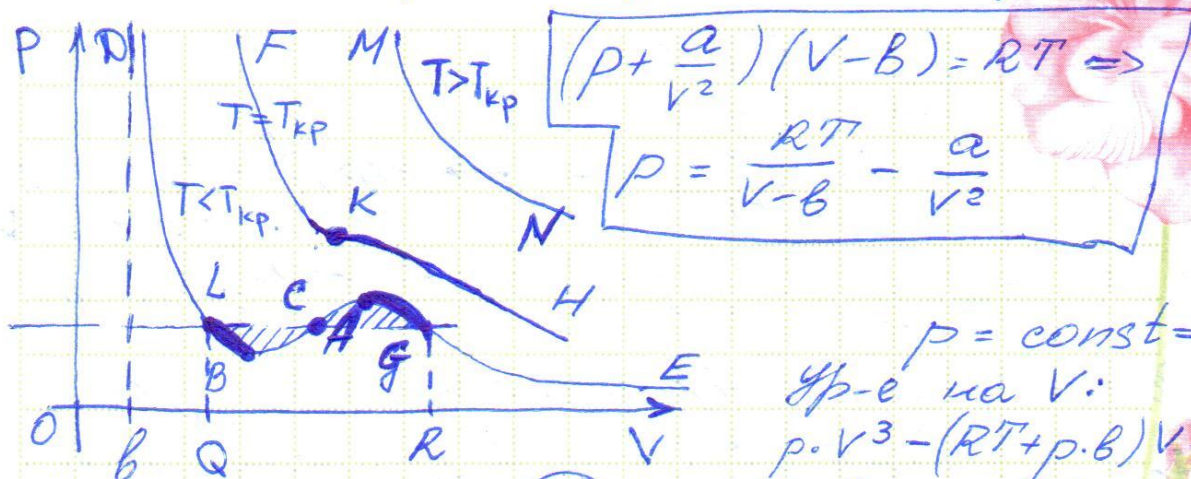
$$\Rightarrow F = - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) - C_v T \ln T + (C_v - S_0) \cdot T$$

$$\Rightarrow C = F + p \cdot V = p \cdot V - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) - C_v T \ln T + (C_v - S_0) \cdot T$$

(из того, что энтропия идеал. газа = энтропия ВрВ, $b=0$)

Изотермы ВрВ. Кр. точка. Расчет постоянных ВрВ методом стат. суммы.

(22)



- и иметь 1 или 3 реи.
- 1) При $T > T_{кр}$ любая изобара $p = const$ пересек. график в одной точке. (При больших T $\frac{a}{V^2}$ отбросить.)
 - 2) При $T < T_{кр}$ ур-е на V имеет 3 реи: точки L, C, G на графике.
 - 3) В нек. момент точки L, C, G сольются в одну точку K . Это и есть критическая точка. FN - кр. изотерма

касательная к изотерме в кр. т. ГОРИЗОНТАЛЬНА

В кр. т. $V_1 = V_2 = V_3$ - корни ур-я $\Rightarrow$
 ур-е кр. изотермы: $p_{кр} \cdot (V - V_{кр})^3 = 0 \Rightarrow$

$$\begin{cases} -3 \cdot p_{кр} \cdot V_{кр} = -(RT_{кр} + p_{кр}b) \\ 3 \cdot p_{кр} \cdot V_{кр}^2 = a \\ -p_{кр} \cdot V_{кр}^3 = -ab \end{cases}$$
 из " = " соотв. коэффициентов

$$V_{кр} = 3b, \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{кр} = \frac{8a}{27 \cdot b \cdot R}$$

При $T > T_{кр}$ и $V \rightarrow 0$ имеем газ $\rightarrow$ твердость

Стат. сумма

потенц. эн. вращен-я со стенками

$$H(z) = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}_{\text{кин. энергия мол.}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \Pi(\vec{r}_i)}_{\text{потенц. эн. вращен-я со стенками}} + \underbrace{\sum_{\substack{i \leq j \\ i, j=1}}^N \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}_{\text{потенц. энергия вращен-я}}$$

$$1) Z = Z_p Z_q, \quad Z_p = (2\pi m_0 K T)^{3N/2} \text{ (как ур. 2.2.7.)}$$

$$Z_q = \int \dots \int_V \exp \left\{ -\frac{1}{K T} \sum_{i < j} \Phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N,$$

$$2) \Pi(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \vec{r} \in V \\ \infty, & \vec{r} \notin V \end{cases}$$

$$\prod_{i,j} f_{ij} = \exp \left\{ -\frac{\Phi(\vec{r}_{ij})}{K T} \right\} = 1 \rightarrow \exp \left\{ \sum_{i=1}^N \Pi(\vec{r}_i) \right\} = 1 \text{ внутри } V$$

$$\rightarrow \exp \left\{ -\frac{1}{K T} \sum_{i < j} \Phi(\vec{r}_{ij}) \right\} = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \dots$$

Оставляем обратные, т.к. $(z_0^3/V) \ll 1$

$$Z_q = \int_V \dots \int_V \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i + \int_V \dots \int_V \sum_{i < j} f_{ij} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i = Z_q^{(0)} + \frac{N(N-1)}{2} \cdot \int_V \dots \int_V f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \prod_{k=3}^N d\vec{r}_k \rightarrow V^{N-2}$$

$$\int_V \int_V f_{12}(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \int_V \int_V f_{12}(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} d\vec{r}_0 = V \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f_{12}(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12}$$

$$\vec{r}_q = V^N + V^{N-1} \cdot \frac{N(N-1)}{2} \cdot \int [1 - \exp \left\{ -\frac{\Phi(\vec{r}_{12})}{K T} \right\}] d\vec{r}_{12} = \{N\text{-член}\}$$

$$= V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \cdot \gamma \right)$$

Зав. от объема: $F = -K T \ln Z_q + \dots$; $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T =$

$$= \frac{N K T}{V} + K T \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \gamma \right) = \frac{N K T}{V} - \frac{N^2 \gamma K T}{2V^2}$$

$\hat{1}$; $\ln(1+x) \approx x$

Далее 1 моль: $N = N_0 = R/K \Rightarrow$

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{RT N_0 \gamma}{2V^2}, \text{ чл } p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \approx \frac{RT}{V} - \frac{RTb + a}{V^2}$$

$$\Rightarrow a - RTb = RT N_0 \gamma / 2.$$

Перейдем к сферич. к-там в γ и вычислим:

$$\gamma = \left[-\frac{4\pi}{3} z_0^3 + \frac{4\pi}{K T} \int_{z_0}^{\infty} |\Phi(z)| \cdot z^2 dz \right] \Rightarrow$$

$$a - RbT = 2\pi RTN_0 \cdot [\dots]$$

$$\begin{cases} a = 2\pi N_0^2 \int_0^\infty \varphi(r) r^2 dr \\ b = \frac{2}{3} \pi N_0 r_0^3 \end{cases}$$

Критич. точка - точка, в кот. слаб. min и max изотермы $\Rightarrow$ точка экстремума и перегиба:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T &= \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \end{aligned} \quad \Rightarrow$$

$$\begin{cases} \frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3} \\ \frac{2RT}{(V-b)^3} = \frac{6a}{V^4} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3} \\ \frac{2}{V-b} = \frac{3}{V} \end{cases} \Leftrightarrow$$

$$V = 3b \quad \text{и} \quad \frac{RT}{(2b)^2} = \frac{2a}{(3b)^3}$$

$$T = \frac{8a}{27bR}$$

$$\Rightarrow p_{кр} = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} = \frac{\frac{8a}{27b}}{2b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

Ур-е крит. изотермы:

$$\begin{cases} p_k (V - V_k)^3 = 0 \quad (\text{имеет 3 корня } V_1 = V_2 = V_3) \\ p_k \cdot V^3 - (RT_k + p_k b) \cdot V^2 + aV - ab = 0 \quad (\text{из ур-я } b \text{ и } V) \end{cases}$$

$$\Rightarrow ab = p_k \cdot V_k^3, \quad a = 3p_k V_k^2, \quad 3p_k V_k = RT_k + p_k b$$

Выражение, определяющее энтропию через расп-е в фаз. пр-е. (3)

$$dQ = \int \mathcal{H}(z, a) \cdot \delta w(z, a) dz$$

внешний м/р пар-р, кроме T .

S соотв. изменению a при фикс. z .

$$dS = \frac{da}{T} \Rightarrow$$

$$dS = \frac{1}{T} \int \mathcal{H}(z, a) \cdot \delta w(z, a) dz$$

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

$$\Rightarrow \boxed{dS = \frac{1}{T} \int (\mathcal{H}(z, a) + c(a)) \cdot \delta w(z, a) dz} \quad (1)$$

$$dS = -k \cdot \delta \int \ln[w(z)] w(z) dz, \quad (2)$$

т.к.

$$dS = -k \cdot \int \delta (\ln[w(z)] \cdot w(z)) dz =$$

$$= -k \cdot \int [1 + \ln w] \cdot \delta w(z) dz. \quad (*)$$

Распрег. любая $w = C_0 \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(z, a)}{kT}}$;

$$\ln w = -\frac{\mathcal{H}(z, a)}{kT} + \ln C_0. \text{ Подставим в } (*).$$

$$dS = \int [\mathcal{H} - kT - kT \ln C_0] \cdot \frac{1}{T} \delta w dz \quad (3) \Rightarrow$$

$$c(a) = -kT - kT \ln C_0 \Rightarrow$$

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

$$\boxed{S = -k \langle \ln w(z) \rangle + S_0'} \Rightarrow S - \text{внутр. м/р пар-р}$$

Ранжирование основных Т/д пар-в.
Частной сл. для переи. (V, T, P, S).

Флуктуация - отклонение мгновенного значения от среднего.

$\vec{B}$ - т/д параметр; $\vec{x} = \vec{B} - \langle \vec{B} \rangle$

В термодинамике $\omega(\vec{B}) = C \cdot \exp \left\{ -\frac{F(\vec{B})}{kT} \right\}$
 $F = U - T \cdot S$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \vec{B}} \right|_{\vec{B}=\langle \vec{B} \rangle} = \left. \frac{\partial F}{\partial \vec{x}} \right|_{\vec{x}=0} = 0; \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right|_{x=0} > 0, \text{ т.к. равн. сост., когда мин. св. э.и.}$$

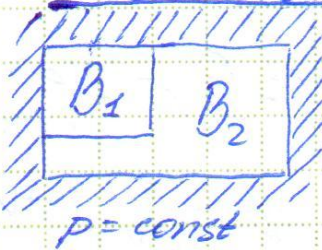
Ф-ла Тейлора:

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

$$\Rightarrow \beta \approx \frac{1}{kT} \cdot \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right|_{x=0} \quad \langle x \rangle = 0$$

$$\omega(x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \cdot \exp \left\{ -\frac{\beta x^2}{2} \right\}; \quad \langle \Delta x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle = \frac{1}{\beta} = \frac{kT}{F''(0)}$$

Частной сл. (V, T, P, S)



$$\omega(z) = C S(U - E)$$

$$\omega(\vec{B}) = C \cdot \exp \left\{ \frac{S(\vec{B})}{K} \right\}$$

$$S = S_1(B_1) + S_2(B_2)$$

$$\omega(\vec{B}) = C \cdot \exp \left\{ \frac{S_1(B_1)}{K} \right\} \cdot \exp \left\{ \frac{S_2(B_2)}{K} \right\}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\omega(x) = C \cdot \exp \left\{ \frac{\Delta S_1(B_1)}{K} \right\} \cdot \exp \left\{ \frac{\Delta S_2(B_2)}{K} \right\}$$

$$T \cdot \Delta S_2 = \Delta U_2 + p \Delta V_2 \Leftrightarrow \Delta S_2 = \frac{1}{T} \cdot (\Delta U_2 + p \Delta V_2),$$

но: $\Delta U_1 = -\Delta U_2, \quad \Delta V_1 = -\Delta V_2 \Rightarrow$

$$\omega(x) = C \cdot \exp \left\{ \frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{K} \right\} = C \cdot \exp \left\{ \frac{T \cdot \Delta S_1 - \Delta U_1 - p \cdot \Delta V_1}{kT} \right\}$$

$$\text{Итак, } \omega(x) = C \cdot \exp \left\{ \frac{T \cdot \Delta S - \Delta U - p \cdot \Delta V}{kT} \right\} \quad (*)$$

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

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \cdot \Delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \cdot \Delta S + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \cdot \Delta V^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \cdot \Delta S \cdot \Delta V \right), \text{ но}$$

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

$$\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \cdot \Delta V \Rightarrow$$

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

$$= -p_1 \cdot \Delta V_1 + T_1 \cdot \Delta S_1 + \frac{1}{2} (\Delta T_1 \cdot \Delta S_1 - \Delta p_1 \cdot \Delta V_1)$$

$\Rightarrow$ подставив ΔU в (*) получим

$$\omega(x) = C \cdot \exp \left\{ \frac{-\Delta T \Delta S + \Delta p \cdot \Delta V}{2kT} \right\}$$

2) V, T - независимые перемен.

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

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

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

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

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

$$\omega(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i \cdot x_k \right\} - \text{многомерн. Гаусс. распре-е.}$$

$$\langle x_i, x_k \rangle = \beta_{ik}^{-1} \Rightarrow \omega(x_1, x_2) = C \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta_1 x_1^2 - \frac{1}{2} \beta_2 x_2^2 \dots \right\}$$

3) p, S - независимые перемен.

$$dH = T dS + V dp; \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T; \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V; \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \cdot \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \cdot \Delta p; \Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \cdot \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \cdot \Delta p \Rightarrow$$

подставим:

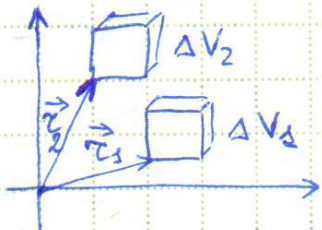
$$\Delta p \cdot \Delta V - \Delta T \cdot \Delta S = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \cdot \Delta p^2 - \frac{T}{C_p} \cdot \Delta S^2 \Rightarrow$$

$$\omega(\bar{p}, \bar{S}) = C \cdot \exp \left\{ \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \cdot \Delta p - \frac{1}{2kC_p} \cdot \Delta S^2 \right\}$$

Пространственное коррелирование
флуктуирующей концентрации.
Дисперсия флуктуирующей массы частиц
в идеальном газе и газе ВДВ.

Коррелиция - стат.: Гамова ≥ 2 сл. вел.

$$n(\vec{r}) = \frac{\Delta N(\vec{r})}{\Delta V} - \text{концентрация}$$



$\Delta V_1, \Delta V_2$ - физич. ∞ малый объем.
1) $\Delta V \ll V, \Delta V \approx dV$
2) $\Delta N \gg 1, \Delta n = n - \langle n \rangle$

(1) $\langle [\Delta n(\vec{r})]^2 \rangle = \langle (n(\vec{r}) - \langle n \rangle)^2 \rangle$ - дисперсия

Если
 $r_1 = r_2$

Коррелиц. ф-ция: $\langle \Delta n_1(\vec{r}_1) \cdot \Delta n_2(\vec{r}_2) \rangle = \langle n_1(\vec{r}_1) \cdot n_2(\vec{r}_2) \rangle - \langle n \rangle^2$

Вер-ть 1-ой частице нах. в ΔV_1 : $p_1(\vec{r}_1) = \Delta V_1 / V$,
а 2-ой частице в ΔV_2 : $p_2(\vec{r}_2) = \Delta V_2 / V$.

Усл. вер-ть: $p_2(\vec{r}_2 | \vec{r}_1) = \omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \frac{\Delta V_2}{V}$.

Совместная вер-ть: $p_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = p_1(\vec{r}_1) \cdot p_2(\vec{r}_2 | \vec{r}_1)$
 $= \omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \frac{\Delta V_1}{V} \cdot \frac{\Delta V_2}{V}$.

т.к.

$$\begin{aligned} \langle \Delta N(\vec{r}_1) \cdot \Delta N(\vec{r}_2) \rangle &= \langle n(\vec{r}_1) \cdot n(\vec{r}_2) \rangle \cdot \Delta V_1 \cdot \Delta V_2 \\ \langle \Delta N(\vec{r}_1) \cdot \Delta N(\vec{r}_2) \rangle &= N^2 \cdot p_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \langle n \rangle^2 \cdot \omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \Delta V_1 \cdot \Delta V_2 \\ \text{то } \langle n(\vec{r}_1) \cdot n(\vec{r}_2) \rangle &= \langle n \rangle^2 \cdot \omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned}$$

Но V_1 и V_2 могут пересекаться $\Rightarrow$
 $\langle n(\vec{r}_1) \cdot n(\vec{r}_2) \rangle = \langle n \rangle^2 \cdot \omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \langle n \rangle \cdot \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ (2)

$$\omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C \cdot \exp \left\{ - \frac{\Phi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + n(\vec{r}_1) + n(\vec{r}_2)}{kT} \right\}$$

$$\vec{r} := \vec{r}_1 - \vec{r}_2; C = 1 \Rightarrow$$

$$\omega(\vec{r}) = \exp \left\{ - \frac{\Phi(\vec{r})}{kT} \right\}; (2) \rightarrow (1);$$

$$\langle \Delta n(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2) \rangle = \langle n \rangle \cdot \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \langle n \rangle \cdot \rho(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

заар-ем коорее.

$$\rho(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = VN \omega(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) - \langle n \rangle = \langle n \rangle (V^2 \omega(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) - 1)$$

$$\langle \Delta N^2 \rangle = N + N \cdot \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{— фуктываеиу}$$

$$\vec{r} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2, \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \Rightarrow$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{N} - 1 = \frac{-KTN}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - 1$$

1. Идеальный газ: $pV = \nu RT \Leftrightarrow V = \frac{\nu RT}{p} \Rightarrow$

$$\frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{\nu RT}{p^2} \Rightarrow \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{KTN \nu RT}{V^2 p^2} - 1 = 0$$

$$\Rightarrow \text{корреляция нет}$$

$$\left(\frac{KTN \nu RT}{V^2 p^2} = \frac{KTN}{pV} \cdot \frac{\nu RT}{pV} = \frac{KN \cdot T}{pV} = \frac{KN}{\nu R} = \frac{KN \nu}{\nu R} = 1 \right)$$

$\uparrow$ $\text{up } pV = \nu RT$

$$\Rightarrow \langle \Delta N^2 \rangle = N$$

2. Газ Ван-дер-Ваальса

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

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

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{-KTN/V^2}{\frac{-\nu RT}{(V - bV)^2} + \frac{2V^2 a}{V^3}} - 1$$

A) $V \approx V_0$ — критическая $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{(V - bV)^2}{V^2} - 1 < 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow \text{корреляция} < 0 \Rightarrow \text{отталкивание.}$$

$$\langle \Delta N^2 \rangle = N + N(-1) = 0$$

B) $V \gg \nu B \Rightarrow \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{-1}{-1 + \frac{2V^2 a V}{KTN}} - 1 > 0$

$$\Rightarrow \text{корреляция} > 0 \Rightarrow \text{притяжение.}$$

Цепочка ур-ний для БВКН для равновесных ф-ций плотности расп-я.

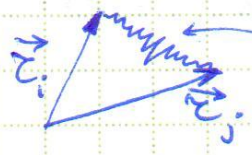
Одно- и двухчастичные ф-ции в приближении малых взаимодействий.

Рассм. термодинам. систему из N частиц:

$$\omega_N(z) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(z)}{kT}}, \quad z = (\vec{p}_1, \vec{p}_N, \vec{z}_1, \dots, \vec{z}_N) \text{ — к-ты и координаты}$$

Для одноатомного газа

$$H(z) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N u_0(\vec{z}_i) + \sum_{i \neq j} \Phi(|\vec{z}_i - \vec{z}_j|)$$

 взаимодействие м/д частицами зависит только от расстояния.

Разобьем $\omega_N(z) = \omega_{N_r}(\vec{z}_1, \dots, \vec{z}_N) \cdot \omega(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$.

Частичная каноническая ф-ция:

$$f_s(\vec{z}_1, \dots, \vec{z}_s) = V^s \int \omega_{N_r}(\vec{z}_1, \dots, \vec{z}_N) d\vec{r}_{s+1} \dots d\vec{r}_N$$

Если $\Phi(|\vec{z}_i - \vec{z}_j|) = 0 \Rightarrow f_s(\vec{z}_1, \dots, \vec{z}_s) = 1, \omega_{N_r} = \frac{1}{V^N}$

Выделим из мн-ва коф-т системы одну $\vec{z}_1 = \{z_1^\alpha\}, \alpha = 1, 2, 3$.

$$\frac{\partial}{\partial z_1^\alpha} \omega_{N_r} = -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial}{\partial z_1^\alpha} u_0(\vec{z}_1) + \sum_{j=2}^N \frac{\partial \Phi(|\vec{z}_1 - \vec{z}_j|)}{\partial r_1^\alpha} \right) \cdot \omega_{N_r}$$

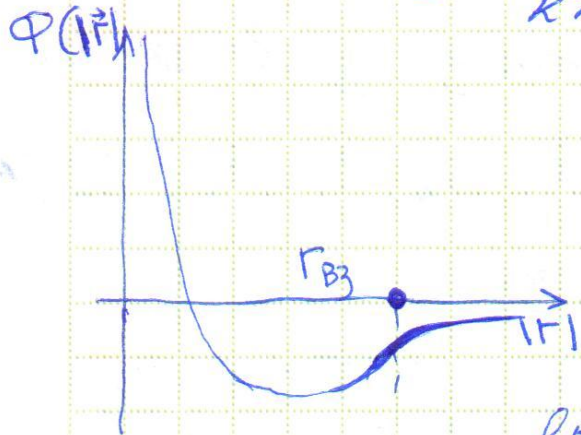
Уравнение по $d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial z_1^\alpha} \int \omega_{N_r} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N}_{f_1'' \cdot V} = -\frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial z_1^\alpha} u_0(\vec{z}_1) \cdot \underbrace{\int \omega_{N_r} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N}_{f_1' \cdot V} - \frac{1}{kT} \sum_{j=2}^N \int \frac{\partial \Phi(|\vec{z}_1 - \vec{z}_j|)}{\partial z_1^\alpha} \omega_{N_r} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial f_1}{\partial z_1^\alpha} + \frac{1}{kT} \frac{\partial u_0}{\partial z_1^\alpha} \cdot \frac{f_1}{1} = -\frac{N-1}{V kT} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|)}{\partial r_1^\alpha} f_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2) d\vec{z}_2 (*)$$

Реш 2-х частичной корр. сумм.

$$\frac{\partial f_2}{\partial z_1^\alpha} + \frac{1}{KT} \frac{\partial u_0(\vec{r}_1)}{\partial z_1^\alpha} \cdot f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{1}{KT} \cdot \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial z_1^\alpha} \cdot f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = - \frac{N-2}{KTV} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial z_1^\alpha} \cdot f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3$$



$\epsilon = \frac{V}{N(r_{B3})^3}$ - параметр малости, кот. возьмем для нашей системы.

$$f_1(\vec{r}_1) = \varphi_{10}(\vec{r}_1) + \epsilon \cdot \varphi_{11}(\vec{r}_1) + o(\epsilon)$$

$$f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_{20}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \epsilon \varphi_{21}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + o(\epsilon)$$

Подставим в (*).

$$\left[\frac{\partial \varphi_{10}(\vec{r}_1)}{\partial z_1^\alpha} + \frac{1}{KT} \frac{\partial u_0(\vec{r}_1)}{\partial z_1^\alpha} \cdot \varphi_{10}(\vec{r}_1) = 0 \right.$$

$$\left. \frac{\partial \varphi_{20}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial z_1^\alpha} + \frac{1}{KT} \frac{\partial u_0(\vec{r}_1)}{\partial z_1^\alpha} \cdot \varphi_{20}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{1}{KT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial z_1^\alpha} \varphi_{20} = 0 \right.$$

$$\varphi_{10}(\vec{r}_1) = C \cdot \exp \left\{ - \frac{u_0(\vec{r}_1)}{KT} \right\} - \text{распр-е Больцмана}$$

$$\varphi_{20}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C \cdot \exp \left\{ - \frac{\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{KT} \right\}$$

$$U = \int H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \omega_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N =$$

$$= \int \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \omega_{N_p}(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \cdot \int \omega_{N_r}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N +$$

$$+ \sum_{i < j} \int \omega_{N_p}(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \cdot \int \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \omega_{N_r} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

$$= N \cdot \int \frac{\vec{p}_1^2}{2m} \cdot f_{1p}(\vec{p}_1) d\vec{p}_1 + \frac{N \cdot (N-1)}{2} \cdot \int \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

при $N \gg 1$ $\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2} \Rightarrow$ Выражение внутр. энергии.

исполтка уравнений ББЗН для
неравновесных ф-ций не-то распр-я

Будем исп-ть ур-е Лиувилля:

$$\frac{\partial \omega_N(\vec{z}, t)}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial p_i^\alpha} \cdot \frac{\partial \omega_N}{\partial q_i^\alpha} - \frac{\partial H}{\partial q_i^\alpha} \cdot \frac{\partial \omega_N}{\partial p_i^\alpha} \right) = 0$$

$$\frac{\partial H}{\partial z_i^\alpha} = \frac{\partial u_0(\vec{z}_i)}{\partial z_i^\alpha} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_i - \vec{z}_j|)}{\partial z_i^\alpha}, \quad i=2, 3, \dots, N.$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_i^\alpha} = \frac{p_i^\alpha}{m}.$$

Умножим по $d\vec{z}_2 \dots d\vec{z}_N$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \omega_N(\vec{z}, t) d\vec{z}_2 \dots d\vec{z}_N + \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^N \left(- \int \frac{\partial H}{\partial r_i^\alpha} \cdot \frac{\partial \omega_N}{\partial p_i^\alpha} d\vec{z}_2 \dots d\vec{z}_N + \int \frac{\partial H}{\partial p_i^\alpha} \cdot \frac{\partial \omega_N}{\partial r_i^\alpha} d\vec{z}_2 \dots d\vec{z}_N \right) = 0$$

Рассм. слагаемые в $\Sigma \Sigma(\dots)$ отдельно:

$$1) \int \frac{\partial H}{\partial r_i^\alpha} \cdot \frac{\partial \omega_N}{\partial p_i^\alpha} dp_i^\alpha = \frac{\partial H}{\partial r_i^\alpha} \cdot \omega_N \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \frac{\partial^2 H}{\partial r_i^\alpha \partial p_i^\alpha} \cdot \omega_N dp_i^\alpha$$

$$2) \int \frac{\partial H}{\partial p_i^\alpha} \cdot \frac{\partial \omega_N}{\partial r_i^\alpha} dr_i^\alpha = \frac{\partial H}{\partial p_i^\alpha} \cdot \omega_N \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \frac{\partial^2 H}{\partial p_i^\alpha \partial r_i^\alpha} \cdot \omega_N dr_i^\alpha$$

Можно для $i=1$:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1(\vec{z}_1, t) + \sum_{\alpha=1}^3 \left[\frac{p_1^\alpha}{m} \cdot \frac{\partial f_1(\vec{z}_1, t)}{\partial z_1^\alpha} + \frac{\partial u_0(\vec{z}_1)}{\partial z_1^\alpha} \cdot \frac{\partial f_1(\vec{z}_1, t)}{\partial p_1^\alpha} - \sum_{j=2}^N V \cdot \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{z}_j|)}{\partial r_1^\alpha} \cdot \frac{\partial \omega_N}{\partial p_j^\alpha} d\vec{z}_2 \dots d\vec{z}_N \right] = 0$$

$$\Leftrightarrow \left[\frac{\partial f_1(\vec{z}_1, t)}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^3 \left[\frac{p_1^\alpha}{m} \cdot \frac{\partial f_1(\vec{z}_1, t)}{\partial z_1^\alpha} + \frac{\partial u_0(\vec{z}_1)}{\partial z_1^\alpha} \cdot \frac{\partial f_1(\vec{z}_1, t)}{\partial p_1^\alpha} \right] = \right. \\ \left. = \frac{N-1}{V} \cdot \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{z}_2|)}{\partial r_1^\alpha} \cdot \frac{\partial f_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t)}{\partial p_1^\alpha} d\vec{z}_2 \right]$$

Расс $f_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t)$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial f_2}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^3 \left[\frac{p_1^\alpha}{m} \frac{\partial f_2}{\partial r_1^\alpha} + \frac{p_2^\alpha}{m} \frac{\partial f_2}{\partial r_2^\alpha} - \frac{\partial u_0(\vec{r}_1)}{\partial r_1^\alpha} \frac{\partial f_2}{\partial p_1^\alpha} - \right. \\
 \left. - \frac{\partial u_0(\vec{r}_2)}{\partial r_2^\alpha} \frac{\partial f_2}{\partial p_2^\alpha} - \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha} \frac{\partial f_2}{\partial p_1^\alpha} - \right. \\
 \left. - \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial r_2^\alpha} \frac{\partial f_2}{\partial p_2^\alpha} \right] = \frac{N}{V} \sum_{\alpha=1}^3 \int \left(\frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial r_3^\alpha} \cdot \right. \\
 \left. \cdot \frac{\partial f_3}{\partial p_1^\alpha} + \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|)}{\partial r_3^\alpha} \cdot \frac{\partial f_3(\vec{z}_1, \vec{z}_2, \vec{z}_3, t)}{\partial p_2^\alpha} \right) d\vec{z}_3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Знач } f_s(z_1, \dots, z_s) &= d\vec{z}_{s+1} = \\
 &= V^s \cdot \int W_N(\vec{z}_1, \dots, \vec{z}_N) d\vec{z}_{s+1} \dots d\vec{z}_N, \\
 \vec{z}_i &= (\vec{r}_i, \vec{p}_i).
 \end{aligned}$$

Ур-е Больцмана с δ -функцией столкновения в общем виде

$$f_1(\vec{z}_1, t) = V \cdot \int \omega_N(\vec{z}_1, \dots, \vec{z}_N, t) d\vec{z}_2 \dots d\vec{z}_N$$

$$\text{ОБГКН: } \frac{\partial f_1}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial \omega_0}{\partial z_1^\alpha} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial p_1^\alpha} + \frac{p_1^\alpha}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial r_1^\alpha} \right) = \frac{N-1}{V} \cdot \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha} \cdot \frac{\partial f_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t)}{\partial p_1^\alpha} d\vec{z}_2$$

При $N \gg 1$ $\frac{N-1}{V} \approx \frac{N}{V} = n$;

$$\frac{\partial}{\partial \vec{z}_1} = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha}; \quad \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \Phi_{12} \quad \Rightarrow$$

Ур-е примет вид:

(*) $\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial \omega_0}{\partial \vec{z}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \right) f_1(\vec{z}_1, t) =$
СКАЛЯРНОЕ произведение $= n \cdot \int \frac{\Phi_{12}}{\partial \vec{z}_1} \cdot \frac{\partial f_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t)}{\partial \vec{p}_1} d\vec{z}_2$

Корреляционная q -числ для корр-4:

(*) $g_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t) = f_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t) - f_1(\vec{z}_1, t) \cdot f_1(\vec{z}_2, t)$

$$g_3(\vec{z}_1, \vec{z}_2, \vec{z}_3, t) = f_3(\vec{z}_1, \vec{z}_2, \vec{z}_3, t) - f_1(\vec{z}_1, t) \cdot f_1(\vec{z}_2, t) \cdot f_1(\vec{z}_3, t) -$$

$$- f_1(\vec{z}_1, t) \cdot g_2(\vec{z}_2, \vec{z}_3, t) - f_1(\vec{z}_2, t) \cdot g_2(\vec{z}_1, \vec{z}_3, t) -$$

$$- f_1(\vec{z}_3, t) \cdot g_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t).$$

Подставим (**) в ур-е (*)

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial \psi_0}{\partial \vec{z}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{z}_1} \right) f_1(\vec{z}_1, t) =$$

$$= n \cdot \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{z}_1} \cdot \frac{\partial (f_1(\vec{z}_1, t) \cdot f_2(\vec{z}_2, t))}{\partial \vec{p}_1} d\vec{z}_2 +$$

$$+ n \cdot \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{z}_1} \cdot \frac{\partial g_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t)}{\partial \vec{p}_1} d\vec{z}_2.$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial \psi_0}{\partial \vec{z}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{z}_1} \right) f_1(\vec{z}_1, t) =$$

$$= n \cdot \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{z}_1} \cdot f_1(\vec{z}_2, t) d\vec{z}_2 \cdot \frac{\partial f_1(\vec{z}_1, t)}{\partial \vec{p}_1} +$$

$$+ n \cdot \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{z}_1} \cdot \frac{\partial g_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t)}{\partial \vec{p}_1} d\vec{z}_2$$

Ср. сила взаимодействия
окруж. частиц.

Введем общ. силу:

$$\vec{F} = \frac{\partial \psi_0}{\partial \vec{z}_1} - n \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{z}_1} \cdot f_1(\vec{z}_2, t) d\vec{z}_2.$$

Тогда ур-е перепишется:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{z}_1} \right) f_1(\vec{z}_1, t) = \text{I-член уравнения}$$

с столкновением
в общ. виде.

$$\text{I} = n \cdot \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{z}_1} \cdot \frac{\partial g_2(\vec{z}_1, \vec{z}_2, t)}{\partial \vec{p}_1} d\vec{z}_2$$

интеграл столкновений

(как меняется распред. по импульсам
в рез-те каждого столкновения)

Интеграл столкновений в модели жестких шариков и его св-ва.

$$Z = (z_1 \dots z_N) = \{r_1, p_1, \dots, r_N, p_N\}.$$

Пример. Вер-ть того, что траект. движ. попадет в пр-ве в элемент. объема Δz .

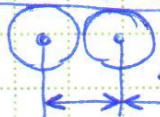
$$\Delta p(z) = \omega(z) \cdot \Delta z.$$

В общ. случае $\omega(z, t)$.

Пусть $f(z) = N \cdot \omega(z) \Rightarrow \Delta p = \omega(z) \cdot \Delta z = \frac{f(z) \cdot \Delta z}{N}$

$f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)$ - среднее число частиц, кот. в момент t в точке $\vec{r}_1$ имеют импульсы $\vec{p}_1$.

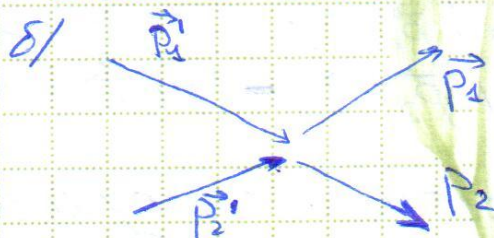
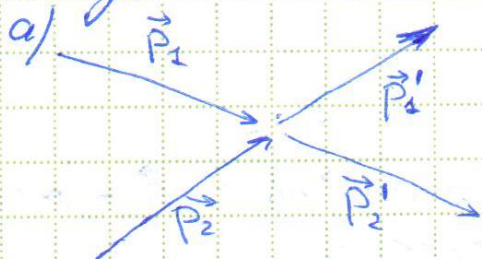
Модель тв. шаров:



Если расстояние м/д частицами $\leq z_0$, то частицы разлетаются

$$\Rightarrow \Phi_{12} = \begin{cases} +\infty, & z \leq z_0 \\ 0, & z > z_0 \end{cases}$$

Возможны 2 типа столкновений



Число частиц с импульсом $\vec{p}_1$ уменьшается

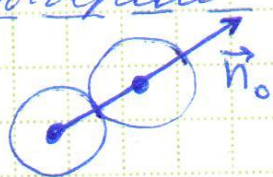
$\vec{p}_1$ увеличивается

$$\text{Интеграл столкновений } I(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) = I_{\delta} - I_a$$

a) До удара импульсы шаров $\vec{p}_1$ и $\vec{p}_2$, а после - $\vec{p}'_1$ и $\vec{p}'_2 \Rightarrow$ из законов сохр. импульса и энергии имеем:

$$\begin{cases} \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_1' + \vec{p}_2' \\ \frac{|\vec{p}_1|^2}{2m} + \frac{|\vec{p}_2|^2}{2m} = \frac{|\vec{p}_1'|^2}{2m} + \frac{|\vec{p}_2'|^2}{2m} \end{cases}$$

Имеем 6 неизвестных (по 3 компоненты у каждого $\vec{p}_1'$ и $\vec{p}_2'$) и 4 уравнения (3 из векторного рав-ва + 1 из сохр. энергии). $\Rightarrow$ 2 произвольных параметра.
Выберем их:



$\vec{n}_0 = \begin{pmatrix} \cos\varphi \cdot \cos\theta \\ \sin\varphi \cdot \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}$
 момент соударения φ и θ - нар-ры.

$$\Rightarrow \begin{cases} \vec{p}_1' = \vec{p}_1 + m \cdot (\vec{v}, \vec{n}_0) \cdot \vec{n}_0 \\ \vec{p}_2' = \vec{p}_2 - m \cdot (\vec{v}, \vec{n}_0) \cdot \vec{n}_0 \end{cases} \text{ где } \vec{v} = \frac{\vec{p}_2 - \vec{p}_1}{m} \text{ - отр. скор.}$$

$$\vec{v}' = \frac{\vec{p}_2' - \vec{p}_1'}{m} = \vec{v} - 2 \cdot (\vec{v}, \vec{n}_0) \cdot \vec{n}_0 \text{ - отр. скоро. после удара.}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} (\vec{v}', \vec{n}_0) = -(\vec{v}, \vec{n}_0) \text{ - скалярное произв.} \\ [\vec{v}', \vec{n}_0] = [\vec{v}, \vec{n}_0] \text{ - векторное произв.} \end{cases}$$

$$[\vec{a}, \vec{b}] = \vec{c} : \begin{cases} \vec{c} \perp \vec{a} \\ \vec{c} \perp \vec{b} \end{cases} \quad |\vec{c}| = |\vec{a}| \cdot |\vec{b}| \cdot \sin(\angle \vec{a}, \vec{b})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \vec{p}_1 = \vec{p}_1' + (\vec{v}', \vec{n}_0) \cdot m \cdot \vec{n}_0 \\ \vec{p}_2 = \vec{p}_2' - (\vec{v}', \vec{n}_0) \cdot m \cdot \vec{n}_0 \end{cases}$$

Частич с импульсом $\vec{p}_2$: $n \cdot f_2(\vec{r}_1 + \vec{n}_0 \cdot z_0, \vec{p}_2, t) \approx n \cdot f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_2)$
 В единицу времени ударяются:
 $(\vec{v}, \vec{n}_0) \cdot n \cdot f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_2, t) dp_2 dS$, $n = \frac{N}{V}$, $dS = z_0^2 d\Omega$ элемент тел.
 $\Rightarrow$ полное число ударов ума .

удар в половине сферы $\Rightarrow$

$$I_a = \frac{n \cdot z_0^2}{2} \cdot \int (\vec{v}, \vec{n}_0) \cdot f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_2, t) \cdot f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) d\Omega dp_2$$

б) Аналогично а).

Итого: $I = \frac{n \cdot z_0^2}{2} \cdot \int (\vec{v}, \vec{n}_0) \cdot [f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1', t) \cdot f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_2', t) - f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) \cdot f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_2, t)] dp_2$