

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

Основные методы, применяемые в стат. физике:

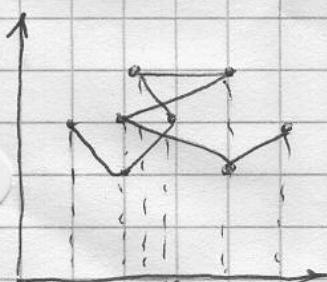
- 1) Феноменологический (описательный) - исследовать не вводит в рассмотрение явления, он рассматривает только легко измеримых параметров опис. объект и находит корр. зависимости м/у ними. этот метод, в частности, используется термодинамика - наука о теплоте.
- 2) Динамический (механический) - позволяет рассчитать поведение молекул, оперируя на законах механики. Но этот метод трудно применить, т.к. кол-во молекул велико. Этот метод оперирует с каноническими переменными координат. и импульсов гаетеф
- 3) Статистический (вер-й) - оперирует с распредел. вероятностей канонич. перемен. т.е. опис. не точное поведение каждой молекулы, а закономерности характеру поведения большого числа молекул.

Основательные понятия:

- 1) Температура
- 2) Термодинамич. равнов. (сост. кр. кр. икр. вое. м. пр.)
- 3) Макроскопич. параметр (объем, плотность, давление)
- 4) Ур-е состояния ($f(p, V, T) = 0$ в соот. терм. равн.)
- 5) Микро и макросостояние ($\vec{r}$ -коорд. $\vec{p}$ -имп., p, V, T)

Броуновское движение.

Частицу и движ. её положение в поле наблюд. через равные промежутки времени Δt .



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

Перемещение гает. - сл. вел.

$$\langle x(T) - x_0 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \Delta x_i \right\rangle \quad N = \frac{T}{\Delta t} \text{ - число ум.}$$

характ. как далеко уйдет частица от себя как пенки

T - время ум.

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \Delta x_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Delta x_i \rangle \text{ На каждом } \Delta t_i \text{ частица с одинак. вер-ю движ. и вправо, и влево } \Rightarrow$$

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

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

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

Т.к. удары молекул о стенку след. независ. друг. от друга, то Δx_i на разн. Δt_i независ. $\Rightarrow \langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle = \langle \Delta x_i \rangle \langle \Delta x_j \rangle$, $i \neq j$.

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

Т.к. температура и другие упр. во всех точках одинак. и все Δt_i одинаковы, то $\langle \Delta x_i^2 \rangle = \langle \Delta x_j^2 \rangle$
 $\Rightarrow \langle (x(T) - x_0)^2 \rangle = N \langle \Delta x_i^2 \rangle$.

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

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

т.е. средний квадрат смещ. броуновской частицы от ее нач. полож. за время T пропорц. времени смещения.

В трехм. случае $\langle \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \rangle =$

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

2

Примеры плотностей распредел. вер.
Совместные, маргинальные и условные
плотности вер-ти. Неав. св. вел-я.

Опр Служ. вел-я: коэф. вел., кот. меняют свое
значение от ситуации к ситуат-ю.

1) Число молекул, кот. наход. в некот. объеме
 $\Delta V \subset V$ в данн. кр. времени. - дискр. св. в.

2) Коэффициент скорости V_x - к-р. служ. вел.

$P(a \leq V_x \leq b) = \int_a^b \omega(V_x) dV_x$, где $\omega(V_x)$ - пл. р. вер. $\omega(V_x)$
вер-ть того, что V_x находится в интер. $[a, b]$

$$\frac{P(a \leq V_x \leq b)}{b-a} = \frac{1}{b-a} \int_a^b \omega(V_x) dV_x$$

$$\text{при } b \rightarrow a \quad \lim_{b \rightarrow a} \frac{P(a \leq V_x \leq b)}{b-a} = \omega(a)$$

при $a \rightarrow -\infty, b \rightarrow \infty \quad P=1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \omega(V_x) dV_x = 1$ - усл.
норм.

$\langle V_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} V_x \omega(V_x) dV_x$ - среднее служ. вел. V_x .

$DV_x = \int_{-\infty}^{\infty} (V_x - \langle V_x \rangle)^2 \omega(V_x) dV_x$ - дисперсия V_x (характ.
отклон. V_x от ее средн. знач.)

$\Delta = \sqrt{DV_x}$ - ср.-б. квадр. отклонения (ср. кв. откл.)

Примеры распредел-й:

1) $\omega(V_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(V_x - V_{x0})^2}{2\sigma^2}}$ - распределение Гаусса

$$\langle V_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} V_x e^{-\frac{(V_x - V_{x0})^2}{2\sigma^2}} dV_x = V_{x0}$$

2) $P_n = \frac{a^n e^{-a}}{n!}$ - распредел. Пуассона

Распредел. молекул. св. газа по велич. в отсуств.
связей. найм. при больш. числе газеи. подчиняет.
распр. Пуассона. Параметр a предст. собой среднее
число газеи. в объеме.

Пусть есть три служ. вел. V_x, V_y, V_z .

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

$\omega(V_x, V_y, V_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \omega(V_x, V_y, V_z) dV_y dV_z$ - совместн. пл. $\omega(V_x, V_y, V_z)$ - маргинальное
распредел. (одной из св. в.)

$$W(v_x)W(v_y|v_x) = W(v_x, v_y), \quad W(v_y|v_x) = W(v_y) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow W(v_x, v_y) = W_1(v_x)W_2(v_y)$$

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

- пространств.
генерализован. ф-ция норм.
распр. вер.

Для двух независимых с. вел. v_x и v_y

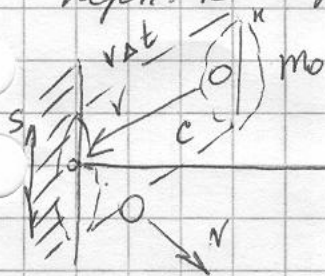
$$\langle v_x v_y \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x v_y W(v_x, v_y) dv_x dv_y = \int_{-\infty}^{\infty} v_x W_1(v_x) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} v_y W_2(v_y) dv_y = \langle v_x \rangle \langle v_y \rangle.$$

Давление идеального газа с точки зрения молекулярно-кинетической теории.

Идеальный газ:

- 1) Молекулы абс. точечными и не взаимодей. др. с др. молекул.
- 2) В момент уд. происходит взаимод. молекул.
- 3) Соударение абс. упругим и происходит.

Выберем плоскую площадку площади S и проб. ось Ox перп. к этой площадке.



Пусть молекулы летят к стенке. Будем считать удар абс. упругим.

В силу законов сохр. импульс скор-ти сохр. и угол падения равен углу отр. проекции скорости на Ox до уд-а $-v_x$, после уд-а $+v_x$. Импульсы силы,

передан. молекулой стенке, равен $\Delta m v_x$

Пусть $\Delta n(v_x)$ - число молекул в ед-це объема, скорость кот. лежит в $[v_x, v_x + \Delta v_x]$. Тогда $\sum_{v_x} \Delta n v_x = n$ - полное число молекул в единице объема.

Из всех молекул с v_x из $[v_x, v_x + \Delta v_x]$ до стенки долетит все молекулы, находя. в цилиндре S .

$\Delta N(v_x) = \Delta n(v_x) v_x \Delta t S$, т.к. $\Delta N(v_x) = \Delta n(v_x) \Delta V$, $\Delta V = S v_x \Delta t$

$\Delta N(v_x)$ - число вышедших молекул.

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

В силу 2-го закона Ньютона $f \Delta t = \Delta(mv) \Rightarrow$

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

f - суммарная сила, действ. на $v_x > 0$ стенку.

$$p = \frac{f}{S} = \sum_{v_x > 0} 2 m_0 v_x^2 \Delta n(v_x) - \text{давление}$$

$\Delta n(v_x) = n w(v_x) \Delta v_x$, $w(v_x)$ - норм. распр. вер-ти.

$$p = \sum_{v_x > 0} 2 m_0 v_x^2 n w(v_x) \Delta v_x$$

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

т.к. движ. молекул вправо и влево равновероятно, то $w(v_x)$ - четн. ф-ция, т.е.

$$w(-v_x) = w(v_x)$$

$$\text{т.е. } p = m_0 n \int_{-\infty}^{\infty} V_x^2 w(V_x) dV_x = m_0 n \langle V_x^2 \rangle$$

$$\langle V_x^2 \rangle = \frac{kT_0}{m_0} \Rightarrow p = nkT_0 \Rightarrow \{T_0 = T\} \Rightarrow p = nkT - \text{закон. идеал. газа.}$$

Фазовое пр-во и распределение в нем.
Ур-е движения его статист. решение:
микроканон. и канон.-ое распр.

Рассм. систему, сост. из большого (канон.) числа частиц. Будем считать, что каждая част. подп-ет закону классич. механики.

$\exists q_1, \dots, q_n$ - обобщ. коорд.
 $p_1, \dots, p_n$ - обобщ. импульсы } канонич. перемен.

Фазовое пр-во, координатно-импульс. обл. укаж. канонич. перемен.

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

ур-е движения системы $\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ и т.д. (*)
 $\frac{dz}{dt} = f(z), z = 1, 2, \dots, 2n$
совместная запись ур. (*)
 z_i - по p_i и q_i , z - соб-ть q_i и p_i .

$\Delta p = W(z) \Delta z$ - вер-ть того, что точка в фазовом пр. находится в той или иной элем. обл. Δz фаз. пр-ва.
 $\Delta P(z) \approx n(z) \frac{\Delta z}{N}$, $n(z)$ - к-ть точек в (z) .
 N -ное число точек в фаз. пр.

$$n(z) \approx NW(z)$$

В силу закона сохр. числа частиц

$$\frac{d}{dt} N \int_V W(z(t)) dz = - \oint_S NW(z) \bar{z}_k dS, \bar{z}_k = \vec{f}$$

$(\bar{z})_k$ - проекция вект. скорости на внешн. нормаль к S
 S - окружает фаз. объем V

В силу тл. Гаусса-Остроградского $\oint_S (\vec{f} W(z)) dS = \int_V \text{div}(\vec{f} W) dz$
 $\Rightarrow \frac{d}{dt} \int_V W(z) dz = - \int_V \text{div}(\vec{f} W) dz$

$\exists S$ не движется $\Rightarrow \int_V \frac{\partial W(z)}{\partial t} dz = - \int_V \text{div}(\vec{f} W) dz$

Всюду произв. V $\frac{\partial W(z)}{\partial t} = - \text{div}(\vec{f} W) \Rightarrow$

$\Rightarrow \frac{\partial W(z)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial}{\partial z_i} (f_i(z) W(z))$ - ур-е непрерывности (сохр-н)

$$\frac{\partial W}{\partial t} = - \sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial q_k} \left(\frac{\partial H}{\partial p_k} W \right) + \sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial p_k} \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} W \right) =$$

$$= - \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial W}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} + W \frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} - \frac{\partial W}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} - W \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \right) =$$

$$= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial W}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial W}{\partial q_i} \right) = \{H, W\} - \text{скобка Пуассона}$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial W}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial W}{\partial q_i} \right) - \text{ур. Лиувилля}$$

Если $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$, то движение стационарно (равнов.) р-е.

Если $\frac{\partial W}{\partial t} \neq 0$, то движение нестационарно р-е.

Теорема Если $w(z)$ обн. ф-ия области координат и измерений не меньше, как через ф-ию Гамильтона, т.е. $w(z) = f(H(z))$, то $\frac{\partial w(z)}{\partial t} = 0$ (т.е. $w(z)$ - плотность распредел. вер-н. постоянна во вр.)

Док-во:

~~Представим~~ $w(z) = f(H(z))$ в ур-е Лиувилля:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \left(- \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial w}{\partial q_i} + \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial w}{\partial p_i} \right) = 0 \text{ з.м.г.}$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} \right) = \sum_{i=1}^n \left(- \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} + \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = 0 \Rightarrow$$

$\Rightarrow$ гамильтониан обн. интгр.-инвариант (не зав. от вр.)

Лемма Система, кот. распадается на две независим. подсист. $z^{(1)}$ - коорд. первой подсист., $z^{(2)}$ - второй.

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

$$w(z) = f(H_1(z^{(1)}), H_2(z^{(2)})), \quad H_1, H_2 - \text{интгр.-инварианты}$$

Если Γ бракетиров. м/у подсист.-ми, то

$$H(z) = H_1(z^{(1)}) + H_2(z^{(2)}) + V(z), \quad V(z) - \text{онгл. бракетиров.}$$

H_1, H_2 - незав. интгр.-инварианты.

3) Микроканон. р-е

$$E = \text{const}, \quad \delta(x) = \begin{cases} \infty, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad \text{и} \quad \int_0^E \delta(x) dx = 1 \text{ при } a < 0, b > 0.$$

$$w(z) = \text{const} \cdot \delta(H(z) - E) \quad (\text{т.е. сист.-а удерживается в макс. бракетиров.})$$

2) Канонич. распр.

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

(распр. Гиббса)

(двухсистем, у кот. знамен. энергии обн. сл. вел.)

обобщ коорд. $q_1 \dots q_n$ и соответствующие $p_1 \dots p_n$

$$K(p_1, p_2) = \sum_{k=1}^N K_k - \text{параметры квант. энергии}$$

masses m_0 $k = \sum_{L=1}^N \frac{|\vec{p}_L|^2}{2m_0}$

$$\psi(z) = C \cdot e^{-\frac{\mu(z)}{kT_0}} = C \cdot e^{-\frac{1}{kT_0} \left(\sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_0} + \pi(q) \right)}$$

распр Гиббса.

$$W(z) = W_u(p)W_k(q) \Rightarrow \text{матрицы в коорд. кедров.}$$

$$1) W_n(p) = \prod_{i=1}^N W_{n_i}(p_i)$$

$$W_{\text{eff}}(\vec{p}) = c \cdot e^{-\frac{|\vec{p}|^2}{2kT_0 m_0}}$$

$$p_c^2 = p_{xe}^2 + p_{ye}^2 + p_{ze}^2 \Rightarrow w_{u_1}(p_c) = w_{u_2}(p_{xe}) w_{u_2}(p_{ye}) w_{u_2}(p_{ze})$$

$$W_{H_2}(p_x) = C \cdot e^{-\frac{p_x^2}{2kTm_0}} \Rightarrow \text{все компоненты скор. распр. Нез.}$$

$$W_{u2}(V_x) = C e^{-\frac{m_0 V_0^2}{2kT_0}} \quad | \quad C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\sqrt{\frac{kT_0}{m_0}} \right)^{-1}$$

Распр. Макеевича - распр. молекулы по модулю скор.

$$|\vec{V}_0| = \sqrt{V_x^2 + V_y^2 + V_z^2}$$

$$P(V_0 \leq V \leq V_0 + \Delta V) = \int \dots \int C \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dV_1 dV_2 dV_3$$

по макср. скорост. м/у
ср. макср. распр. V_0 и $V_0 + \Delta V$

Будем считать свет узким $\Rightarrow p(V_0 \leq V \leq V_0 + \Delta V) = C \cdot e^{-\frac{m_0 V_0^2}{2kT}}$

$$\cdot \int dv_x dv_y dv_z$$

$$\frac{p(V_0 \pm V \leq V_0 + \Delta V)}{\Delta V} = C \cdot C^{-\frac{m_0 V_0^2}{2kT}} \cdot 4\pi \Delta V$$

for $\Delta V \rightarrow 0$ $W(V_0) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{P(V_0 \leq V \leq V_0 + \Delta V)}{\Delta V} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2kF} \right)^{3/2}$.

$$V_0^2 e^{-\frac{m_0 V_0^2}{2kT}}$$

$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$ - наиболее вероятн. модуль скорости

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} - \text{средней модуль скорости.}$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT_0}{m_0}} - \text{средней квадрат. скор-ть}$$

$$2) W_k(q) = c \cdot e^{-\frac{\pi(q)}{kT_0}}$$

$$\text{Пусть } \pi(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \pi_i(\vec{q}_i)$$

$$W(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = \prod_{i=1}^N W_i(\vec{q}_i) \Rightarrow \text{всегдашняя разпр. незав.}$$

$$W_i(\vec{q}_i) = c \cdot e^{-\frac{\pi_i(\vec{q}_i)}{kT}} - \text{распред. Гиббса}$$

$$\int \pi(x) = m_0 g x$$

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

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

$$p = nkT$$

$$p(x) = p_0 e^{-\frac{mgx}{kT}} - \text{барометрическая формула}$$

Закон распредел. по степеням свободы.

$w(z) = C \cdot e^{-\frac{H(z)}{kT}}$ - распредел. Гиббса.

Теорема $\int z_L \frac{\partial H(z)}{\partial z_p} dz = kT \delta_{LP}$, где z_L - какой-либо обобщенный координатный или импульсный. Тогда $\langle z_L \frac{\partial H(z)}{\partial z_p} \rangle = kT \delta_{LP}$, где $\delta_{LP} = \begin{cases} 1, L=P \\ 0, L \neq P \end{cases}$ (универс. способ по равнов. распредел. Гиббса).

Доказ.

$$I = \langle z_L \frac{\partial H}{\partial z_p} \rangle = \int z_L \frac{\partial H}{\partial z_p} \cdot C \cdot e^{-\frac{H(z)}{kT}} dz$$

$$dz = dz' dz_p, \quad dz' = \prod_{i \neq p} dz_i$$

$$I = \int dz' \int z_L \frac{\partial H}{\partial z_p} \cdot C \cdot e^{-\frac{H(z)}{kT}} dz_p = \int y(z') dz',$$

$$\text{где } y(z') = C \cdot \int z_L \frac{\partial H}{\partial z_p} e^{-\frac{H(z)}{kT}} dz_p$$

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

$$y(z') = -kT \int z_L \cdot C \frac{\partial}{\partial z_p} (e^{-\frac{H(z)}{kT}}) dz_p = -kT C z_L e^{-\frac{H(z)}{kT}} \Big|_{-\infty}^{\infty} +$$

$$+ kT \int C e^{-\frac{H(z)}{kT}} \frac{\partial z_L}{\partial z_p} dz_p \quad \frac{\partial z_L}{\partial z_p} = \delta_{LP}$$

$$y(z') = -z_L w(z) kT \Big|_{-\infty}^{\infty} + kT \delta_{LP} \int_{-\infty}^{\infty} w(z) dz_p$$

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

$$I = \int dz' y(z') = kT \delta_{LP} \int w(z) dz_p dz' - kT \int z_L w(z) \Big|_{-\infty}^{\infty} dz' =$$

"всему корпусу" "0 ($\langle z_L \rangle < \infty$)"

$$I = \langle z_L \frac{\partial H}{\partial z_p} \rangle = \delta_{LP} kT$$

1) $\int H(z) = C z^2 + H'(z')$, $C = \text{const}$; $H'(z')$ - не завис. от z .

$$\int \delta_{LP} = 1 \Rightarrow \langle z_1 \cdot \frac{\partial H}{\partial z_1} \rangle = kT$$

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

средн. энерг. кин. к-ух на одну кварр. фаз. коорд.

2) $\int H(z) = Q(z_1, z_2, \dots, z_r) + H'(z')$

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

$$\sum_{k=1}^N z_k \frac{\partial Q}{\partial z_k} = m Q$$

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

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

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

$$\langle Q \rangle = \frac{k_B T}{m}$$

$$\frac{\langle Q \rangle}{r} = \frac{k_B T}{m} \text{ - средняя энергия, приходящая на одну ст. коорд.}$$

a) χ идеальной газ в поле силы тяжести.

Пусть x направл. вверх.

$$\Pi(x) = mgx$$

$$m=1 \Rightarrow \langle \Pi(x) \rangle = k_B T$$

$$\text{б) } \frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m_0} = \left\langle \frac{m_0 v_x^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \text{ - ср. кин. энергия, прих. на одну координату скорости } v_x.$$

$m=2$.

7

Средне квадратичная скорость молекул и средний модуль скорости. Частота соударения молекул и длина свободного пробега

4 рассужд. гл. (т.е. гл. в кот. взаимодей. м/у молек. и кратковременно). Болевую гаеть вр. моле. летит прямолинейн. и равномерно

4 1 молекулу. сначала летит равн. затем соуд. с др. моле., затем опять равн. $t_{\text{св}} < t_{\text{равн}}$

будем считать моле. абс. жесткими шар. ради. r_0 при расст. м/у моле., болевую σ ($\sigma = 2r_0$) моле. не взаимодей. $\Phi(r) = 0$

$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ - потенциал взаимодей. одной пары молекул.

Если растет σ , то $\Phi(r)$ - беск.

Пусть только одна моле. движется и имеет ради. $2r_0 = \sigma$. Тогда много столк. за н. м.т. будет так же, как и вшур. когда все моле. имеют ради. r_0 .

$R_t = vt$ - путь, пройден за вр. t со ск. V . пред. $V_{\text{ши}} = \pi \sigma^2 Vt$ - за вр. t движ. моле. захватит цилиндр. $N_{\text{уд}} = n_0 V_{\text{ши}} = n_0 \pi \sigma^2 Vt$, n_0 - концентрация.

$\frac{N_{\text{уд}}}{t} = \bar{v} = \pi n_0 \sigma^2 V$ - число соуд., м.п. моле. (частота соуд.) в ед. вр.

$\bar{v} = \langle v \rangle = \pi n_0 \sigma^2 \langle v \rangle$, $\langle v \rangle = \langle V \rangle$ - ср. м.п. скор.

Если теперь предположи, что все моле. движ., то и нужно зашени. на ср. относ. ск.

$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \langle |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \rangle$, $\vec{v}_1, \vec{v}_2$ - скор. 2-х сток. гаеть

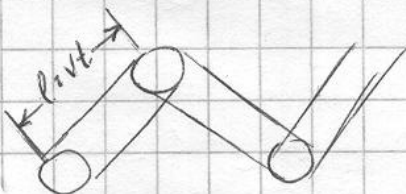
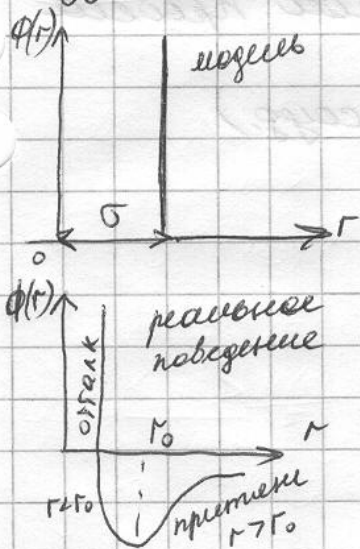
$\langle v \rangle = \pi n_0 \sigma^2 \langle v_{\text{отн}} \rangle$

$\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - 2 \langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle$

$\vec{v}_1, \vec{v}_2$ - независимы $\Rightarrow \langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle = \langle \vec{v}_1 \rangle \cdot \langle \vec{v}_2 \rangle$

$\langle v_1 \rangle = 0 \Rightarrow \langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle \vec{v}_1^2 \rangle + \langle \vec{v}_2^2 \rangle = 2 \langle v^2 \rangle = 2 \langle v \rangle^2$

$\langle v_{\text{отн}} \rangle$ - ср. кбодр. относ. - для ск. 2-х молекул



C - ср. квадр. скор-ть

$$C_{отн} = \sqrt{2} \cdot C$$

$$U_{отн} = \sqrt{2} U$$

$$\vec{V}_{отн} = \vec{V}_1 - \vec{V}_2 - \text{слож. вектор}$$

$$U_{отн} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} C_{отн}$$

$$\langle V \rangle = \sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0 U$$

$$\tau = \langle V \rangle^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0 U} - \text{ср. время н/у соударен-и}$$

$$\lambda = U \tau = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0} - \text{длина свободного пробега}$$

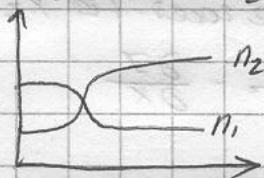
(ср. p-e, проход меж. н/у - двумя соуд.)

8

Изменен переноса, диффузия, вязкость и теплопроводность. Диффузия и ее решение.

Диффузия:

х некоторая газ. давл. и темп-ра в кот. во всех (!) поет. и в идеале идеальной смеси как идеальн. газ по газу n-го газа газовой смеси идеальной смеси.



n_1, n_2 - число частиц

$$p = p_1 + p_2 = n_1 kT + n_2 kT = \text{const}, \quad T = \text{const}.$$

Рассеив. стенок перпен. осей OX в (!) $x = x_0$.

$$u_x = \langle |V_x| \rangle = \int |V_x| W(V_x) dV_x =$$

$$= \int |V_x| \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{m_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{m_0 V_x^2}{2kT}} dV_x = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}}$$

u_x - ср. модуль проекции скор. газ. на OX.

$\lambda_x = u_x \tau$ - длина сб. пробега т. смеси вдоль OX
 τ - время мжу двумя послед. столкнов.

Половина молекул летит к стенке, половина от нее N_1 -го газа газовой смеси. летит к стенке справа налево.

$x = x_0 + \frac{\lambda_x}{2}$ / концентр. газ. в ср. точках проб. объема

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

$$N_2 = \frac{1}{2} \lambda_x S \cdot n(x_0 - \frac{\lambda_x}{2})$$
 - число переск. ст. за время τ слева и н.

$$\Delta N = N_2 - N_1 = -\frac{1}{2} S \lambda_x (n(x_0 + \frac{\lambda_x}{2}) - n(x_0 - \frac{\lambda_x}{2}))$$
 - изменение.

$$n(x_0 + \frac{\lambda_x}{2}) = n(x_0) + \frac{\partial n(x_0)}{\partial x} \cdot \frac{\lambda_x}{2} + \dots$$
 - разлож. 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 газ. через ед. площ. ку в ед. времени.

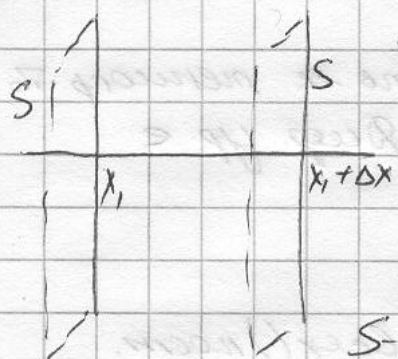
$$J = -D \frac{\partial n(x_0)}{\partial x}, \quad D = \frac{\lambda_x^2}{2\tau}$$
 - коэф. диффузии.

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

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

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

n_0 - число газ. в ед. объема, σ - diam. мол.



В смысле закона сохр. тепла газтепелы

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

разложим $J(x, +\Delta x)$ в ряд Тейлора получим

$$\frac{d}{dt} (n(x) S \Delta x) = -\frac{\partial J}{\partial x}(x) S \Delta x$$

S неподвижна $\Rightarrow S \Delta x \frac{\partial}{\partial t} (n(x)) = S \Delta x \cdot (-\frac{\partial J}{\partial x}(x)) \Rightarrow$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}, J = D \frac{\partial n}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \text{ - ур-е диффузии.}$$

зададим. нач. уст.: $n(x, 0) = C_0 \delta(x - x_0)$ - т.е. все газ. на $x = x_0$

$$n(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{2\pi D t}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4 D t}} \text{ - реш. ур-я } \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2 J}{\partial x^2}$$

$$W(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D t}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4 D t}} \text{ - плотн. распр. вер. тле тле.}$$

это газтепел. крив. в л. врт t какой-то $x = \text{const}$.

Теплопроводность: $p = n k T$, пусть $n T = \text{const}$.

$k_1(x) = \frac{3}{2} k T(x)$, ср. кин. энергия одн. мол.

$K(x) = n(x) k_1(x)$ - по-то кин. энергий.

$$\frac{N_1}{S \tau} = \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{\tau} n(x_0 - \frac{\Delta x}{2}), \frac{N_2}{S \tau} = \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{\tau} n(x_0 + \frac{\Delta x}{2}) \quad K_1 = K_1 N_1$$

$$\frac{K_1}{S \tau} = \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{\tau} K(x_0 - \frac{\Delta x}{2}), \frac{K_2}{S \tau} = \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{\tau} K(x_0 + \frac{\Delta x}{2}) \quad K_2 = K_2 N_2$$

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

$$\frac{\partial K}{\partial x} = \frac{\partial K}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial K}{\partial T} = C_V \rho, \Delta K = \Delta Q \Rightarrow \frac{\Delta Q}{S \tau} = -\alpha \frac{\partial T}{\partial x}, \text{ где } \alpha = \frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{\tau} C_V \rho \text{ - коэф. теплопроб.}$$

Вязкость:

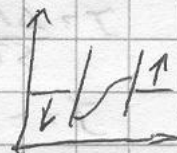
$$J V_y = V_y(x)$$

$k_1(x) = m_0 V_y(x)$ - ср. проекция кол-ва движ. мом. на ОУ.

$K(x) = m_0 V_y(x) n(x)$ - плотность импульсов вдоль ОУ.

$$\frac{\Delta K}{S \tau} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{\tau} \frac{\partial K}{\partial x}$$

2-3-й
испытания



$$\Delta K = K_1 N_1 - K_2 N_2 = m_0 V_y \Delta N = \Delta (M V_y) = F_y \tau$$

$$\frac{\partial K}{\partial x} = m_0 n \frac{\partial V_y}{\partial x} = \rho \frac{\partial V_y}{\partial x}, \rho = m_0 n \text{ - плотность среды}$$

$$\frac{F_y \tau}{S \tau} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{\tau} \rho \frac{\partial V_y}{\partial x} \Rightarrow \frac{F_y}{S} = -\eta \frac{\partial V_y}{\partial x}, \eta = \frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{\tau} \rho \text{ - коэф. вязкости}$$

Вязкость имеет смысл и/у двигающихся слоев
плотности среды

9

Внутренние и внешние термодинамические
парам-я. Внутр. термод. пар-я и их терм-ты.
Внутренняя работа, тепло.

Опр Внутр. термодин. пар-я и каз. $\forall$ ф-ии динамическ.
перем. $z = \{q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n\}$ ($P_i(z)$).

Опр Внешн. термод. пар-я и каз. пар-я, от кот.
завис. равновесное распр. вер-ти в равновесии пр-ве.

$$\omega(z) = \omega(z, q_1, \dots, q_n) = \frac{H(z, q_1, \dots, q_n)}{kT}$$

Пусть $\omega(z) = C \cdot e^{-\frac{H(z, q_1, \dots, q_n)}{kT}}$

Примеры внутр. термодин. пар-я:

1)  $V = SX$, V - внутр. термод. пар-я.

~~Примеры внутр. термодин. пар-я:~~
~~1) $V = SX$, V - внутр. термод. пар-я.~~

Примеры внешн. термодинам. пар-я:

1) Закрепленные поршневые

$$H(z) = H_0(\vec{p}) + \sum_{i=1}^N \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) + \sum_{i=1}^N \Pi_V(\vec{q}_i) \quad \Pi_V(\vec{q}) = \begin{cases} 0, & \vec{q} \in V \\ \infty, & \vec{q} \notin V \end{cases}$$

кин. эн-я пот. терм. взаим. и/у частиц пот. эн. взаим. газа со ст. сосуда

V - внешн. термодинам. пар-я, т.к. $\Pi_V(\vec{q})$ и $H(z)$ зависят от V

~~Примеры внешн. термодинам. пар-я:~~
~~1) $V = SX$, V - внутр. термод. пар-я.~~

~~Примеры внутр. термодинам. пар-я:~~
~~1) $V = SX$, V - внутр. термод. пар-я.~~

Опр Термодинам. пар. A и a каз. сопряжен, если их
произведение имеет смысл. термод. т.е. Aa , Ada и т.д.
имеют смысл термод. (работы)

Примеры сопряжен. термод. пар-я:

1) $p dV$, V - объем, p - давл. $p dV$ имеет смысл работы.
 V и p - сопряжен. термод. пар-я.

~~Примеры сопряжен. термодинам. пар-я:~~
~~1) $V = SX$, V - внутр. термод. пар-я.~~

$U = \langle H(z) \rangle$ - внутр. энергия системы

$$\Pi_V(q) = C q_x^m, \quad m \gg 1 \quad \langle \Pi_V(q) \rangle = \frac{kT}{m}$$

Для обс. жестких стенок $m \rightarrow \infty \Rightarrow \langle \Pi_V(q) \rangle \rightarrow 0$

Для ид. газа $\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = 0$

т.е. $U = \langle H(z) \rangle = \langle H_0 \rangle = \langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} p_i^2 \rangle \Rightarrow$

$$\Rightarrow U = \left\langle \frac{3}{2} k T N \right\rangle = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} N_0 k T = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} R T$$

В случае движущегося газа (мол. - 2 масса, своб. ст. перем.)

$$U = \left\langle U \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{|\vec{p}_{i1}|^2}{2m_0} + \frac{|\vec{p}_{i2}|^2}{2J_0} + \frac{|\vec{p}_{i3}|^2}{2J_0} \right) \right\rangle$$

φ, θ - угол опред. положение стержня в пр-ве.

R_φ, R_θ - обобщ. импульсы

J_φ, J_θ - моменты инерции маховика

В том же сл. $U = \frac{5}{2} k T N = \frac{5}{2} \frac{m}{\mu} R T$

Внешняя работа:

Пусть газ находится в цилиндре под поршнем, площадью S . Пусть газ расширяется. Он совершил механич. работу, например поднятие груза

$$A = \int l = p S dl = p dV, \quad l - \text{высота, на кот. поднялся порш.}$$

$$dA = p dV \quad \text{при пост. давл.}$$

Если давл. не пост., то $A = \int_{V_0}^{V_k} p(V) dV$, V_0, V_k - нач. кон. объемы для идеального газа в случае $T = \text{const}$ (изом. газ)

В случае изом. расширения $pV = p_0 V_0 \Rightarrow p = \frac{p_0 V_0}{V}$

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

Если газ расширяется, то $A > 0$, т.е. газ совершил работу

Если газ сжимается, то $A < 0$, т.е. над газом совершена работа

Теплота:

Теплопередача - процесс передачи энергии от одного тела к другому без совершения работы (т.е. без изм. внешн. т/д. пар-в кроме T)

Теплота - энергия, передаваемая в процессе теплопередачи.

Теплоемкость - кол-во тепла, кот. нужно подвести к телу чтобы нагреть его на 1° .

⑩ Первый закон термодинамики в общем виде
 выраж. пар-ов T и V и для других сопр.
 параметров.

$$\Delta Q = \Delta A + \Delta U \quad \leftarrow \text{1-й закон термодинамики}$$

$$dQ = dA + dU$$

dQ - кол-во теплоты, пришедшей в сист., dA - работа газ.
 dU - приращ. внутр. энергии газа

$dQ > 0$ - если тепловая энергия приходит в сист.-у

$dA > 0$ - если газ соверш. работу над внешн. тел-ом.

$$dA = p dV \Rightarrow dQ = dU + p dV$$

$U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RT$ - в идеальном газе, i - число степен. своб. молекул

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

✗ Изохорический процесс ($V = \text{const}$)

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

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

$$C_V = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{i}{2} \frac{1}{\mu} R \quad \text{удельная тепло-ть при const объеме} \quad \left(C_V = \frac{dQ}{dT} \right)$$

При $m = \mu$, $C_V = \frac{i}{2} R$ - тепло-ть одной молекулы

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

$pV = \frac{m}{\mu} RT$ - ур-е Менделеева-Клапейрона

$$d(pV) = \frac{m}{\mu} R dT \Rightarrow p dV = -V dp + \frac{m}{\mu} R dT$$

$$dQ = \frac{m}{\mu} (C_V + R) dT - V dp \quad \leftarrow \text{1-й закон T/P. при изохор. про-е.}$$

✗ Изобарический процесс ($p = \text{const}$)

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

$\frac{dQ}{dT}$ - изобарическая теплоемкость

$C_p = C_V + R$ - тепло-ть одного моля газа.

1-й закон T/P для других сопр-ых T/P пар-ов.

Пусть $a_1, \dots, a_r$ - внешние T/P пар-ов.

значит равновесн. плотн. распр. вер-ти
 завис. от этих пар-ов: $\omega = \omega(z, a_1, \dots, a_r)$

$$J T = Q, \quad H(z, a_1 \dots a_r) = H(z, a'), \quad \text{где } a' = (a_1, \dots, a_r)$$

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

Ищем метрику на пар-ах $a_1 \dots a_r$

$$du = \int \delta H(z, a') \omega(z, a) dz + \int H(z, a') \delta \omega(z, a) dz.$$

δ - вариация, соот. измен. нап-сть $a_1 \dots a_r$ при z .

$$\delta H(z, a') = \sum_{i=1}^r \frac{\partial H}{\partial a_i} da_i$$

$$\text{Получаем } du = \sum_{i=1}^r \left(\int \frac{\partial H}{\partial a_i}(z, a') da_i \omega(z, a) dz \right) + \int H(z, a') \delta \omega dz$$

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

$$du = - \sum_{i=1}^r A_i da_i + dJ, \quad \text{где } dJ = \int H(z, a') \delta \omega dz$$

при этом не д-т пусть $da_1 = \dots = da_r = 0, da_i \neq 0$

тогда $du = dJ$

Но при ~~этом~~ поем. всех внешних нап-ств, кроме $a_1 = T$
внешн. работа не соверш: $dA = 0 \Rightarrow du = dQ \Rightarrow dJ = dQ$

$$du = - \sum_{i=1}^r A_i da_i + dQ$$

$$dQ = dA + du \Rightarrow dA = \sum_{i=1}^r A_i da_i$$

Второй закон термод. и. Адиабатический процесс Цикл Карно. Второй закон термод. и в формулировках Карно и Томсона.

Опр Адиабатический процесс - это процесс, протекающий без теплообмена т.е. $dQ = 0$.

Опр равновесным наз. процесс у кот. все промежуточные сост. обл. равновесными состояниями.

$$dU + p dV = 0$$

$$\frac{M}{\mu} C_V dT + p dV = 0 \quad (\text{для идеального газа})$$

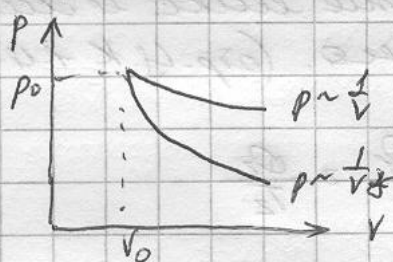
$$R \frac{M}{\mu} C_V dT + R p dV = 0$$

$$pV = \frac{M}{\mu} RT \Rightarrow C_V d(pV) + R p dV = 0 \Rightarrow (C_V + R) p dV + C_V V dp = 0$$

$$C_p = C_V + R \Rightarrow C_p p dV + C_V V dp = 0 \Rightarrow \int \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$\int \frac{C_p}{C_V} = \gamma \Rightarrow \int \ln V + \ln p = C \Rightarrow p V^\gamma = C_0 \text{ - ур.е адиабаты.}$$

$$C_p > C_V \Rightarrow \gamma > 1$$



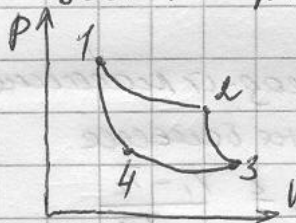
$p V^\gamma = C_0 \Rightarrow T V^{\gamma-1} = C_1 \Rightarrow$ в процессе адиабат. расшир. темп-ра падает, а при сжатии увеличивается.

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

Цикл Карно:

Опр Термодинам. цикл называется, если в конце пр-са система возвращается в исходное состояние.

Цикл Карно: цикл сост. из 2х изотерм и 2х адиабат



1-2 изотерм. расшир. $p_1 V_1 = p_2 V_2$

2-3 адиабат. расшир. $p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$

3-4 изотерм. сжатие $p_3 V_3 = p_4 V_4$

4-1 адиабат. сжатие $p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma$

Перемножив все рав-ва получим

$$V_1 V_2^\gamma V_3 V_4^\gamma = V_2 V_3^\gamma V_4 V_1^\gamma \quad \text{Разделим на } V_1 V_2 V_3 V_4$$

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

1-2, 2-3 и 3-4, 4-1 над газом соверш. р-ты.

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

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = 0 \quad \text{полн. работа}$$

$$A = p_0 V_0 \ln \frac{V_K}{V_0} \text{ - изотерм. процесс}$$

$$A = \frac{p_0 V_0}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_0}{V_K} \right)^{\gamma-1} \right] \text{ - адиабат кр-са.}$$

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

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

$$A_{23} = A_{14} \quad (\text{т.к. } p_1 V_1 = p_2 V_2) \Rightarrow A = A_{12} - A_{43} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - p_3 V_3 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

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

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

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \text{КПД (отнош. работы соотв. за цикл, ко всему теплу подогр.)}$$

$$dQ = du + dA$$

Для изот. газа при изотермическом процессе $U = C_V T \Rightarrow$

$$\Rightarrow Q_1 = A_{12}, \quad Q_2 = A_{43}$$

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

T_1 - нагрев-ль, T_2 - холод-к.

Теорема (Карно) КТД + теплов. машина не может превратить КТД обратного цикла Карно, имеющей ту же макс. и мин. темп-ры, что и указ. теплов. машина. (обр. у. к 1.4.5.2.1)

Для обр. у. к: $Q_1 = A_{12}, \quad Q_2 = A_{43}$

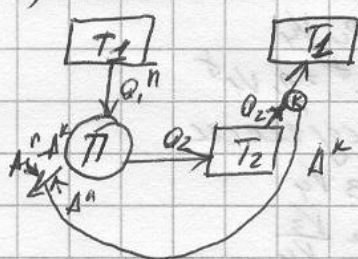
$$\frac{Q_1}{T_1} = R \frac{M}{M_1} \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \frac{Q_2}{T_2} = R \frac{M}{M_1} \ln \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

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

Теорема (Толемона): Невозможно осуществить вечный двигатель 2-го рода т.е. создать такую циклич. машину кот. забирает от теплоты от горяч. тела и целиком превращает ее в работу.

III Толемона $\Rightarrow$ IV Карно.

4 цикла: процесс и цикл Карно, соотв. холод-й машине



д-ль, что КТД процесс. темп. не от не больше

КТД цикла Карно, т.е. $\eta_{II} \leq \eta_K \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

Пусть $\eta_{II} > \eta_K \Rightarrow Q_2'' = Q_2^K$

$$\eta_{II} = \frac{Q_1'' - Q_2''}{Q_1''} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1''}, \quad \eta_K = \frac{Q_1^K - Q_2^K}{Q_1^K} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1^K}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1''} < \frac{Q_2}{Q_1^K} \Rightarrow Q_1'' > Q_1^K \Rightarrow A'' = Q_1'' - Q_2 > A^K = Q_1^K - Q_2$$

Тепл. машина, работ. по у. Карно возр. тепло Q_2 от холода нагр. Движатель нужен работа A^K , кот. не возмещен $u A''$ т.к. $A^K < A''$, т.е. $A'' - A^K > 0$. 4-я машину как одну. Эта машина забирает тепло $Q'' - Q_1^K > 0$ от нагр. не отх. теплового и соверш. работу: $A'' - A^K > 0$, т.е. работает как вечн. двиг. 2-го рода (!)

(22)

Термодинамическое опред. энтропии.

Энтропия как функция сост. вводится с помощью
микроканонической системы энтропии.

Энтропия S - ф-ия состояния: $dS = \frac{dQ}{T}$ - корректно, при
равновесии $\mu \neq$ равно температурой системы перевод.
теплота $dQ > 0$ ($dS > 0$) если теплота приходит к телу
 $dQ < 0$ ($dS < 0$) если теплота уходит от тела.

$$dQ = dU + dA \text{ т.к. } \text{термодинам. кн.} \Rightarrow TdS = dU + dA.$$

Опр. дифференциал. потенциал, если $\int df$ незав. от пути инт-а.

Если f - ф-ия сост. то df абс. потенциал и наоборот.

Что dS абс. потенциал диф-ии, т.е. $S = \int \frac{dQ}{T} + S_0$ абс.

ф-ия сост. S_0 - знач. энтропии в сост. I, инт-р без поравнов. пути
Док-во!

2 разн. сост. I и II из газа и возмещен 2 пути 1 и 2 из I в II.
Тогда $\Delta S_1 = \int_I^A \frac{dQ}{T}$, $\Delta S_2 = \int_I^B \frac{dQ}{T}$

$\Delta S_1 - \Delta S_2 = \oint \frac{dQ}{T}$. Возьмем квадрат PV по осям координат
и адiab. на клетке.

Замкнем кривую по линии PV и по осям координат.
по осям координат. Внутри этой кр. будет кон. число циклов Карно.

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \text{счит. по 4-м линиям циклов Карно} = 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = - \int_B^A \frac{dQ}{T} \Rightarrow \text{счит. по осям координат} \Rightarrow \text{счит. по 4-м линиям циклов Карно} = 0 \Rightarrow$$

$\Rightarrow$ счит. по ломаной замкнутой кривой $= 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow$
 $\Rightarrow \Delta S_1 = \Delta S_2 \Rightarrow S$ - абс. ф-ия сост.

$$dQ = dU + PdV, \mu = \frac{m}{\mu} c T$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{m}{\mu} c \frac{dT}{T} + \frac{PdV}{T}$$

$$P = \frac{m k T}{\mu V} \Rightarrow dS = \frac{m}{\mu} c \frac{dT}{T} + R \frac{m}{\mu} \frac{dV}{V} \Rightarrow$$

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

Общий случай:

$dQ = \int \kappa(z, a') \delta \omega(z, a) dz$, где a' - все внешн. т/д пар. кроме
 a - все внешн. т/д пар. диф-ии δ соотв. лямб.

пар. об. при фикс. z .

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

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

$$ds = \frac{1}{T} \int (\kappa(z, a') + c) \delta w(z, a) dz, \text{ где } c - \text{незав. от } z, c = c(a)$$

д-ле, что $ds = -k \delta \int \ln(w(z)) w(z) dz$, k -const. Поверимся

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

В кан. равновес. распредел. вероятностей Тейлора: $w = c_0 e^{-\frac{H(z, a)}{kT}}$ (*)

$$\ln w = -\frac{H}{kT} + \ln c_0 \Rightarrow ds = \int (\kappa - kT - kT \ln c_0) \frac{1}{T} \delta w dz.$$

(*) верно при $c = -kT - kT \ln c_0$

т.к. c -const., то она может выноситься. Это знаем.

$$S = -k \int w \ln w dz + S_0', \text{ - const., т.к. } ds - \text{const.} \text{ диверг. и}$$

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

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

S - энтропия Т/д пар., сопряжена с T .

Информационный смысл:

Информационная мера неопределенности, мера статистической разбросанности применит аддитивности:

Если система сост. из N независимых подсистем, то $S = \sum_{i=1}^N S_i$

В случае равномерного распределения $S = k \ln M$, M - число вер. всех-в.

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

Покажем, что в (**) выполн. принцип аддитивности.

$\exists M_1$ с вер p_{i1} , i -го мех. M_2 с вер p_{j2} , j -го мех.

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

M_1, M_2 будет иметь вер $p_{i1} p_{j2} \Rightarrow$ для совм. сов. системы.

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

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

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

Энтронпия как мера неопределенности
молекулы из газа. Информационный смысл энтронпии.

Рассмотрим систему объемом V и в ней есть N молекул.

Эта система молекул в N -ке равновероятно
разобьется V на одинак. ячейки объема V_0 .
 $M = \frac{V}{V_0}$ - число способов попадания, в каждую ячейку
наход. молекула.

Энтронпия - мера неопред. в системе.

Принцип аддитивности:

Если сист. состоит из N незав. подсистем, то $S = \sum_{i=1}^N S_i$.
В сист. равновер. способов $S = k \ln M$, M - число всех сех-б.
В неравном. случае $S = -k \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i$ (*).

Покажем, что в (*) выполнен принцип аддитив-ти.

Пусть M_1 - с вер p_{i1} i -го сех., M_2 - с вер p_{j2} j -го сех.

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

M_1, M_2 - будет иметь вер. $p_{i1} p_{j2} \Rightarrow$ для совместн. сех. сех.:

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

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

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

Вспомогат. молекулы из газа мера неопред. сов. с напад.
молекулы в одну из ячеек будет равна:

$$S = k \ln M = k \ln V - k \ln V_0 \quad (\text{т.к. } M = \frac{V}{V_0})$$

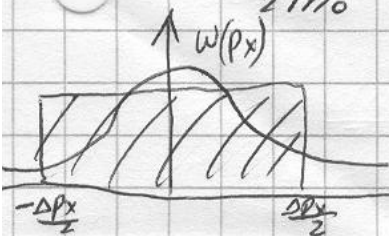
Вспомогат. принцип аддитив-ти энтронпии для N незав. газей:

$$S_N = Nk \ln V - Nk \ln V_0 \quad (1).$$

Найдем неопред. значением максимума ~~газ~~ газа.
 $w(p_x) = C e^{-\frac{p_x^2}{2m_0 kT}}$

Вспомогат. Δh о разпр. энергии по степ. своб. колеблени:

$$\frac{\langle p^2 x \rangle}{2m_0} = \frac{kT}{2}$$



Для упрощ. возьмем вместо разпр.

Гаусса прямоугол. $\left[-\frac{\Delta p_x}{2}, \frac{\Delta p_x}{2} \right]$ разобьем

p_x на ячейки разм. p_0

$M = \frac{\Delta p_x}{p_0}$ - сред. сост. в том, в какую сторону 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 степ. свободы (одноат. газ)

$\Rightarrow$ 3 компонента скорости $\Rightarrow$

$$\Rightarrow S_3 = \frac{3k}{2} \ln T + \frac{3k}{2} \ln (k m_0) - 3k \ln p_0$$

Для N молекул суммарная энтропия:

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

Объединяя (1) и (2) найдем суммарн. энтропию идеального ~~газа~~ одноатомного газа:

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

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

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

Интропийная формулировка 2-го закона.
термодинамических, обратимых и необратимых
процессов.

2-й закон термодинам. (в термических энтропии)
Если система такова, что приток теплоты
отсутствует, то всякое возможное изменение процесса
при кот. энтропии не убывает.

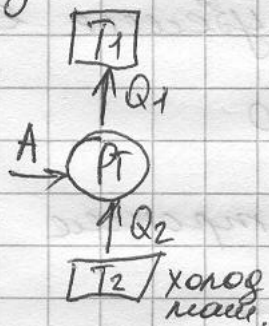
Если к системе подводится теплота (незам. сист-а),
то второй 3-й T/g таков:

При малом изменении состояния системы
изменение энтропии больше или равно
приращению приведенной теплоты: $dS \geq \frac{dQ}{T}$ или $\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}$

Из энтропийной формул-ки $\Rightarrow$ формула Томсона, т.е.
Невозможно создать цикл, работающий за счет
теплоты от горяч. тела и целиком превращающей
ее в работу.

Док-во:

1) 3-й закон. 2-го рода - В нем теплота только уходит
значит $\Delta S < 0$, что противор. 2-му 3-му T/g (?)



Каждый КПД холод. машины

I - тепло забер. у холодного тела:

холодн. тело при $T = T_2$ отдает тепло Q_2 .

энтропия укл. на $\Delta S_2^I = -\frac{Q_2}{T_2}$

сост. гор. тела не укл. на $\Delta S_1^I = 0$.

энтропия раб. тела укл. соот. 2-му T/g.

на $\Delta S_{PT}^I \geq \frac{Q_2}{T_2}$

$\Delta S_{PT}^I + \Delta S_2^I \geq 0$, т.е. энтроп. не уменьшается.

II - тепло отдается горячему телу:

$\Delta S_2^I = 0$, $\Delta S_1^I \geq \frac{Q_1}{T_1}$, $\Delta S_{PT}^I \geq -\frac{Q_1}{T_1}$

$\Delta S_{PT}^I + \Delta S_1^I \geq 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \geq 0$

$Q = A + Q_2$, A - работа цикла $\Rightarrow \frac{Q_2 + A}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow$

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

Опр Если в результате процесса система перешла из сост. А в сост В. и если возможно вернуть ее x/b одними способами в А, так, что в других телах не произошло нич, то процесс наз. обратимым, иначе, необратимым.

Опр Термодинам. равнов. наз. состояние во всех внутр. +/д параметров.

Пример:

Х процесс расширение газа в вакуум.

V	V
N	0

Пусть цилиндр разделен стенкой на 2 части. Объемом V.

В лев. части - N мол. идег. газа
в прав. части - вакуум.

Уберем стенку. Через некот. время цитков, равнов. распр. $\Rightarrow S = \frac{m}{\mu} R \ln V + \frac{m}{\mu} C_v \ln T + S_0$.

$\Delta U = 0$ - внутр. энергия газа при расш. внут. мен.

$\Delta U = \frac{m}{\mu} C_v \Delta T \Rightarrow$ при расшир. в вакуум темп-ра идег. газа не смен., а его объем V увелич. вдвое.

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

т.е. при необрат. адиеаб. процессе энтропия системы растет.

Внутренняя энергия и энтальпия как
как термодинамич. потенциалы.
Выражение для C_V и C_P через них.

Опр Потенциал - это некот. ф-ция, кот. при дифф-ии по аргументу, имеюая опр физич. смысл, дает какую-либо физич. величину

Опр Термодинамич. потенциал - это ф-ция, кот. при дифф-ии по одному термодинамич. пар-у дает другой т/д пар-р.

$U = U(Z)$ - внутр. энергия

$$dQ = dU + dA$$

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{для равнов. процессов})$$

U - ф-ция сост $\Rightarrow$ дер. постр. диф-л $\Rightarrow$

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

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

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

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

Энтальпия: $H = U + pV$ - теплоемкость

$$dH = dU + p dV + V dp$$

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = T dS - p dV + p dV + V dp = T dS + V dp$$

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

✓ обратим. изобарн. процесс

$$\text{Всему обратимости } dQ = T dS$$

$$dH = T dS + \underbrace{V dp}_0 = T dS = dQ \Rightarrow \text{при обрат.}$$

процессе подводим. тепла равна измен. энтальпии (физ. смысл энтальпии)

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p - \text{при изобар. пр.}$$

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v - \text{при изохор. пр.}$$

Связь равновесного распредел. т/д. парам.
со свободной энергией.

Пусть система находится в контакте с термостатом, имеющ. темп-ру T .
В этом сл. равнов. распредел. в равновес. пр-ве
будет распр. Гиббса:

$$W(\xi|\vec{B}) = \frac{e^{-\frac{H(\xi, \vec{B})}{kT}}}{W(\vec{B})} - \text{условн. м-тв распр. вер.}$$

$W(\xi, \vec{B})$ - распр. Гиббса, $W(\vec{B})$ - соотв. норм. распр.

4 меру неопред. для 2-х сл. вел ξ и η т.е.

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

$$W(\xi) \cdot W(\eta|\xi) = W(\xi, \eta)$$

$$S_{\xi\eta} = -k \int \ln W(\xi) d\xi - k \int \ln W(\eta|\xi) d\xi = S_{\xi} + S_{\eta|\xi}$$

$S_{\eta|\xi}$ - условн. энтропия (усредн. по ξ неопр-тв, имеющ.
в η при усл., что ξ задано)

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

$$= -k \int W(\xi) S_{\eta}(\xi) d\xi, \text{ где}$$

$$S_{\eta}(\xi) = -k \int W(\eta|\xi) \ln W(\eta|\xi) d\eta - \text{мера неопр-ти соотв. вел.}$$

в η при фикс. ξ .

Тогда для системы с термостатом получаем:

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

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

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

$$= -k \ln c \int W(\xi|\vec{B}) d\xi + k \ln W(\vec{B}) \int W(\xi|\vec{B}) d\xi +$$

$$+ k \int \frac{H(\xi, \vec{B})}{kT} W(\xi|\vec{B}) d\xi = -k \ln c + k \ln W(\vec{B}) + \frac{U(\vec{B})}{T}$$

$U(\vec{B})$ - усл. внутр. энтропия.

$\int P(\vec{B}) = \mathcal{L}(\vec{B}) - T S_z(\vec{B})$ - укл. свободн. энтропия.

$$S_z(\vec{B}) \cdot T - \mathcal{L}(\vec{B}) = -k T \ln c + k T \ln \omega(\vec{B})$$

$$e^{-\frac{\mathcal{L}(\vec{B})}{kT}} = \frac{1}{c} \cdot \omega(\vec{B}) \Rightarrow \omega(\vec{B}) = c e^{-\frac{\mathcal{L}(\vec{B})}{kT}}$$

17

Свободная энергия и потенциал Гиббса.
Второй закон термодинамики. Всегда
происходит процесс. Макс. работа и
критерий устойчивости состояния.

$F = U - TS$ - свободная энергия.

$dF = -SdT - pdV \Rightarrow F$ - термодинам. пот.-я.

$F = F(T, V)$

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 столько же экстр.
энергии - свободной энергии (физ. signif. своб. эн. эн.)

TS - связанная энергия.

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

$G = U - TS + pV$ - потенциал Гиббса

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

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

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

Второй закон термодинамики: $\Delta S \geq \int_I \frac{dQ}{T}$

$T\Delta S \geq \Delta Q$ для изотерм. процесса, ΔQ - теплообмен с сист.
при переходе из сост.
 I в II

$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$ - 1-й закон термодинамики

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

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

$\Delta A \leq -\Delta F$

Пусть $\Delta A = 0 \Rightarrow \Delta F \leq 0 \Rightarrow$ при изотерм.

процессе, если не соверш. работа, то своб. энергия

могут только уменьш. (2^й закон т/д
в случае цитирования процесса).

Сист. цитирования, если система находится в
состоянии кат. соотв. мин. свободн.

Энергия при данной темп-ре T . Знает
цм. цитирования - цм. миним. свободной энергии

$\Delta A \leq -\Delta F = F_i - F_{min}$, где F_i - известная св. энергия
 $F_i \neq F_{min}$.

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

18

Статистическая сумма (интеграл) и её связь со свободной энергией.
 Определение т/г ф-ий при канонич. стат. сумме.

Стат. сумма: - ~~Н~~ $\int e^{-\frac{H(z, \alpha')}{kT}} dz$

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

α' - внешн. т/г парам., кроме температур.

$$F = U - TS$$

$$S = -k \langle \ln w(z) \rangle + S_0$$

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

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

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

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

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

где $G = S_0$.

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

$$\text{при } G=0 \Rightarrow c = e^{\frac{F}{kT}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow w(z) = e^{\frac{F - H(z)}{kT}} - \text{распр. Гиббса}$$

$H(z, \alpha') \rightarrow Z(T, \alpha') \rightarrow F(T, \alpha') \rightarrow$ можно
 найти т/г потенциал

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

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

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

Параметрическое плотностное распределение вероятностей по внутр. т/д параметрам.
Микронарушение второго закона термодинамики.

4 меру неопр-ти для 2-х слуг. вел. ξ и η , т.е.

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

$$W(\xi) \cdot W(\eta|\xi) = W(\xi, \eta)$$

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

$S_{\eta|\xi}$ - условн. энтропия (средн. по ξ неопр-ть, имеющ-ся в η при усл., что знак. ξ задано).

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

где $S_{\eta}(\xi) = -k \int W(\eta|\xi) \ln W(\eta|\xi) d\eta$ - мера неопр. слуг. вел. при ф. ξ .

Рассея. свету: $W(z)$ - распр. в фазовом пр-бе.

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

$\vec{B}$ дополним так, что:

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

2) якобиан перехода равен 1.

$W(z)$ от z переходит к $\vec{B}, \xi \Rightarrow W(\vec{B}, \xi)$ завис. от внутр. т/д парам $\vec{B}$ и доп. переи ξ .

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

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

$$S_{\xi|\vec{B}} = \int S_{\xi}(\vec{B}) W(\vec{B}) d\vec{B} - ср. знае. энтропии.$$

В силу малости внутр. т/д пар-ов $\vec{B}$ по сравн. с полной шириной опич. светов. пучка $S_{\vec{B}} \ll S_{\xi|\vec{B}}$ ($S_{\vec{B}} \sim k \Gamma$, $S_{\xi|\vec{B}} \sim k N$, $\Gamma \ll N$)

т.е. условн. энтропия большей системы почти совпадает с её полной энтропией.

Микроканоническое 2-го закона термод-ки:

4 микрок. системы с гамильтон. $H(z)$ и энергией E
 $\omega(z) \propto \delta(H(z) - E)$ микроканонич. распре-е.

$\exists \theta_\varepsilon(x) \propto \frac{1}{h}$, $0 \leq x \leq E$
 0, иначе

$$\omega(z) \propto \theta_\varepsilon(H(z) - E)$$

Переходим от канонич. переим z к $\vec{B}, \xi$.

$$\omega(\xi | \vec{B}) = \frac{C \theta_\varepsilon(H(\vec{B}, \xi) - E)}{\omega(\vec{B})}, \text{ где } \omega(\vec{B}) = C \int \theta_\varepsilon[H(\vec{B}, \xi) - E] d\xi$$

$$S_\varepsilon(\vec{B}) = -k \int \ln C \theta_\varepsilon[H(\vec{B}, \xi) - E] - \ln \omega(\vec{B}) \omega(\xi | \vec{B}) d\xi.$$

$$S_\varepsilon(\vec{B}) = -k \ln C + k \ln \omega(\vec{B})$$

$$\omega(\vec{B}) = C \cdot e^{\frac{S_\varepsilon(\vec{B})}{k}} \text{ - парц. плотн. распре вер-ти. } \frac{S}{k}$$

$$S = -k \ln C - \underbrace{k \int \ln \theta_\varepsilon C \theta_\varepsilon(H(z) - E) dz}_{=0} \Rightarrow C = e^{-\frac{S}{k}}$$

$$\omega(\vec{B}) = e^{-\frac{S - S_\varepsilon(\vec{B})}{k}}$$

Пусть есть система, опис m/g внутр пар B .

$$\exists B(b_0) \propto B_{\max} \Rightarrow S(B_{\max}) = \max_B S$$

$$\omega(B) \propto \delta(B - B_{\max})$$

при конечн. знеш. $B \neq B_{\max}$ энтропия меньше, чем в макс. состоянии.

$$\text{4 конечн } B_k: \frac{\omega(B_k)}{\omega(B_{\max})} \sim 1 \Rightarrow e^{\frac{S(B_k) - S_\varepsilon(B_{\max})}{k}} \sim 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S_\varepsilon(B_{\max}) - S(B_k) \sim k$$

$$\text{при } S_\varepsilon(B_{\max}) \gg S(B_k) + k \quad \frac{S_\varepsilon(B_{\max})}{S(B_k)} \gg 1.$$

т.е. Уменьш. энтропии на велич. пор. k вероятно сильно, уменьш. энтропии на велич. $K \gg k$ вероятно слабо.

Микроканоническое - наруш. 2-го закона термодинам.

2-й закон m/g : запрещает все процессы

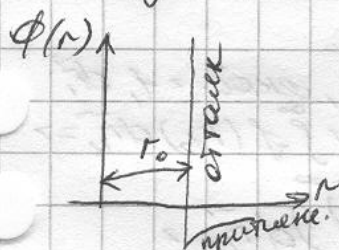
$$\text{где кет. } \int \frac{dQ}{T} - \Delta S \gg k$$

Потенциал взаимодействия молекул
реального газа. стат. сумма для
газа Ван-дер-Ваальса.

4 реального газ.

Пусть молекулы обл. твердыми шариками, притяг.
друг к другу, при соприкосн. возник отталкив.

Молекулы не могут подойти друг к другу на рас-е
м/у центрами меньше 2-х радиусов молекулы



$\Phi(r)$ - потенциал взаимодейств.

Для идеал. газа $p = \frac{RT}{V}$ для одного моля

В данном случае $p = \frac{RT}{V-b}$, т.к. сум. моль
объем b , кот должен занимать газ.

При $p \rightarrow \infty$ $V \rightarrow b$, $V \neq 0 \Rightarrow$ моль имеет отталкив. м/у молекул.

Если еще учесть взаимодейств. м/у молекул, то

$$V = \frac{RT}{p + p_i} + b, \quad p_i - \text{внутр. давл.}$$

$\int$ - сила притяж. 2-х молекул, если рас-е м/у
меньше $< r_0$.

4 моль на границе облака газа

На ней действ. все молекулы, находясь в некоторой
рад r_{b3} с центром в центре моль.

$$f(0) = F \int n \frac{2}{3} \pi r_{b3}^3, \quad \text{где } n - \text{плотн. газа, } f < 1.$$

сила, действ. на прав. границу моль толщ r_{b3}

сила, действ. на лев. гран. $F(r_{b3}) = 0$

$$F = \beta f(0), \quad \text{где } f(r_{b3}) < f < f(0), \quad f - \text{ср. сила действия.}$$

$$\beta < 1.$$

$$f = \beta \gamma F n \frac{2}{3} \pi r_{b3}^3$$

$$f' = f n S r_{b3} = \frac{2}{3} \pi \beta f F n^2 r_{b3}^4 S, \quad f' - \text{сила действ. на площадь } S$$

$$p_i = \frac{f'}{S} = \frac{2}{3} \pi \beta f F n^2 r_{b3}^4$$

$$p_i = c n^2 \approx c \frac{N_0^2}{V^2} = \frac{a}{V^2} \quad (\text{констант. обр. проп. объему зам. газа})$$

т.е. $(p + \frac{a}{V})(V-b) = RT$ - ур-е состояния для 1-го моля р. газа
ур-е Ван-дер-Ваальса.

Стат. сумма

$$H(Z) = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_0}}_{\text{кин. эн. моль.}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \Pi(\vec{r}_i)}_{\text{потенц. энерг. вл. моль со ст. соседями}} + \underbrace{\sum_{i < j} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}_{\text{потенц. энерг. вл. м/у моль.}}$$

$$Z = Z_p - Z_q, \quad Z_p = (2\pi m_0 kT)^{\frac{3N}{2}} \\ \Pi(r) = \begin{cases} 0, & \vec{r} \notin V \\ \Phi, & \vec{r} \in V \end{cases}, \quad Z_q = \int_V \int_V e^{-\frac{1}{kT} \Phi(r_{ij})} \prod_{i,j=1}^N d\vec{r}_i$$

$$\exists f_{ij} = e^{-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}} - 1 \Rightarrow e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i,j} \Phi(r_{ij})} = \prod_{i,j} (1 + f_{ij}) \approx \\ \approx 1 + \sum_{i,j=1}^{N(N-1)/2} f_{ij} + \dots$$

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

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

$$\Rightarrow Z_q = V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int_{-\infty}^{\infty} (1 + e^{-\frac{\Phi(r_{12})}{kT}}) d\vec{r}_{12} =$$

$$= V^N (1 + \frac{N^2}{2V} J), \quad J = -kT \ln Z_q + \dots$$

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

$$\text{Давление} \quad N = N_0 = \frac{p}{k} \Rightarrow p = \frac{RT}{V} - \frac{RTA_0}{2V^2} \left\{ \begin{array}{l} A - RTB = \\ p = \frac{RT}{V-B} - \frac{A}{V^2} \approx \frac{RT}{V} - \frac{A-RTB}{V^2} \end{array} \right. \Rightarrow \frac{RTN_0 J}{2}$$

6.5 повторение к сессии. Урок 9:

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

$$= 4\pi \int_0^\infty r^2 (e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} - 1) dr = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr +$$

$$+ 4\pi \int_0^\infty (e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} - 1) r^2 dr = \int \Phi(r) < kT \rangle =$$

$$= -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + \frac{4\pi}{kT} \int_0^\infty |\Phi(r)| \cdot r dr$$

$$A - RTB = 2\pi RTN_0 \left[-\frac{r_0^3}{3} + \frac{1}{kT} \int_0^\infty |\Phi(r)| r^2 dr \right]$$

$$A = 2\pi N_0^2 \int_0^\infty |\Phi(r)| r^2 dr$$

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

Ур-е Ван-дер-Ваальса и др. следств.
пост а и в. Термодинам. ф-ция газа
Ван-дер-Ваальса.

4 реальный газ.

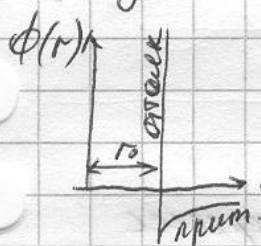
Пусть молекулы обл. твердого шарообразного, притяг.
друг к другу. Третье соприкосн. Взаимоотталкив.

Молекулы не могут приближ. друг к другу на рас-е.
м/у интраини меньше 2-х радиусов молекулы.

$\phi(r)$ - потенциал взаимног.

Для идеал. газа $p = \frac{RT}{V}$ для одного моля.

В данном случае $p = \frac{RT}{V-b}$, т.к. сущ. мин.
объем b , кот занимает газ



При $p \rightarrow \infty$, $V \rightarrow b$, $V \neq 0 \Rightarrow$ мы учли отталки м/у молекул.
Если еще учесть взаимное м/у молекул, то
$$V = \frac{RT}{p + p_i} + b$$
, p_i - внутр. давл.

f - сила притяж. 2-х молекул, если рас-е м/у
меньше $\leq r_0$.

4 моля. на границе облака газа.

на ней действ. все молекулы, находя в непосредств.
рас-е r_0 , с центром в сечении моли.

$f(0) = F f n \frac{2}{3} \pi r_0^3$, где n - плотн. газеца, $f < 1$.

сила, действ. на прав. границу моли толщ r_0

сила, действ. на лев. гран. $F(r_0) = 0$

$F = \beta f(0)$, где $f(r_0) < f < f(0)$, f - ср. сила действ. на м.
 $\beta < 1$.

$f = \beta f(0) = \beta F f n \frac{2}{3} \pi r_0^3$

$f' = f n S r_0 = \frac{2}{3} \pi \beta f F n^2 r_0^4 S$, f' - сила действ. на
сечении толщ S .

$$p_i = \frac{f'}{S} = \frac{2}{3} \pi \beta f F r_0^4 n^2 = c n^2$$

$$p_i = c n^2 = c \frac{N_0^2}{V^2} = \frac{a}{V^2}$$

т.е. $(p + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT$ - ур-е Ван-дер-Ваальса

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

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

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

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

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

$$= -\frac{a}{V} + C(T) - T \frac{dC}{dT} \quad \text{— внутренняя}$$

$\rightarrow$ ср. пометен. $\quad$ ср. пометен.
 эн. газа $\quad$ эн. газа

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

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

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

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

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

$$G = \overset{\text{потенциал}}{\downarrow} \text{ Гиббса} \quad U - TS + pV = pV + F = pV - \frac{a}{V} + C_V T - RT \ln(V-b) - C_V T \ln T - S_0 T$$

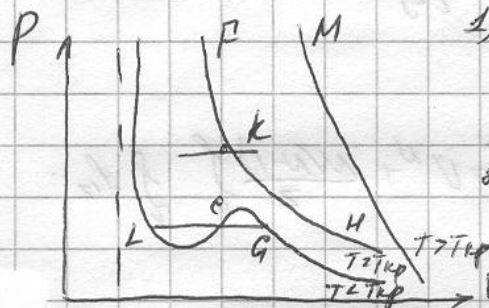
Для V имеет урав. Ван-дер-Ваальса примет
вид:

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

22

Уотеринг Ван-дер-Ваальса. Критическая точка.
Рассет пометителюк Ван-дер-Ваальса методом
стат. суммирования.

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



1) При больших T $\frac{a}{V^2}$ можно отбросить $\Rightarrow$
интервала с миним. $V=b$ и $p=0$. В
целом $p=const$ перес. с кривой в одной точке.

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

В корню ур-е (V, p) соотв. точка
на кривой в кот. $p=const$ пересек.
уотерингу.

Сл. 1. Если корень $\Rightarrow T$ пересек. с кривой в двух точках $\Rightarrow MN$

Сл. 2. При более низких темп-рах 3 корня $V_1, V_2, V_3 \Rightarrow$
 $\Rightarrow p=const$ перес. уотерингу в L, C, G.

Критич. темп-ра:

$V_1 = V_2 = V_3$, K - критич. точка, FN - крит. уотерингу
кас. к уотерингу в (1) к проекции
в крит. (1): $p_k V_k^3 - (RT_k + p_k V_k)V^2 + aV - ab = 0 \Rightarrow$
 $p_k (V_k - V_k^3) = 0$

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

$$V_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}$$

$$\text{в (1) к } \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

$T > T_{кр}$, $V \rightarrow 0 \Rightarrow$ газ $\rightarrow$ жидкость

$T < T_{кр}$, наг. с минимума, когда давл. p достигает
давл. насыщ. паров воды при дан. темп-ре p_k ,
нагнетел конденсирует газ. Появится граница
раздела жидкость - газ и до тех пор, пока
весь газ не конденсирует. Мы будем иметь
2-х фазовое сост.

Стат. суммирование

$$H(z) = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m\omega}}_{\text{кин. энергия ма}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \Pi(\vec{r}_i)}_{\text{пот. эн. вращ. ма. сост. с-а}} + \underbrace{\sum_{i,j} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}_{\text{потенц. энергия вращ. ма.}}.$$

$$Z = Z_p - Z_q, \quad Z_p = (2\pi m_0 kT)^{\frac{3N}{2}}$$

$$n(r) = \begin{cases} 0, & r \in V \\ \infty, & r \notin V \end{cases}, \quad Z_q = \int \dots \int e^{-\frac{1}{kT} \Phi(r_{ij})} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i$$

$$\int f_{ij} = e^{-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}} - 1 \approx e^{-\frac{1}{kT} \sum_{ij} \Phi(r_{ij})} \prod_{ij} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{ij} f_{ij} + \dots$$

$$Z_q = \int \dots \int \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i = \int \dots \int \sum_{ij} f_{ij} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i = V^N + \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \prod_{i=3}^N d\vec{r}_i$$

$$\int \dots \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{12}(r_{12}) = \int d\vec{r}_{12} = \int d\vec{r}_1 - d\vec{r}_2, \quad \vec{r}_0 = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2}, \quad \text{экот} = 1, \quad d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = d\vec{r}_0 d\vec{r}_{12} \\ \Rightarrow Z_q = V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int (1 + e^{-\frac{\Phi(r_{12})}{kT}}) d\vec{r}_{12} = V^N (1 + \frac{N^2}{2V} J),$$

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

$$\text{Давл + экот} \quad N \approx N_0 = \frac{R}{k} \Rightarrow p = \frac{RT}{V} - \frac{RTN_0}{2V^2} \left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow Q - RT\delta = \\ p = \frac{RT}{V\delta} - \frac{Q}{V^2} \approx \frac{RT}{V} - \frac{Q - RT\delta}{V^2} \end{array} \right\} = \frac{RTN_0 J}{2}$$

В J перейдем к сфер. коорд:

$$J = \int_0^\pi d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty \left(e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} - 1\right) r^2 dr = 4\pi \int_0^\infty r^2 \left(e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} - 1\right) dr = 4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr + 4\pi \int_{r_0}^\infty \left(e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} - 1\right) r^2 dr$$

$$\int r^2 dr = \int \Phi(r) \ll kT \Rightarrow -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + \frac{4\pi}{kT} \int_{r_0}^\infty |\Phi(r)| r^2 dr$$

$$Q - RT\delta = 2\pi RTN_0 \left[-\frac{r_0^3}{3} + \frac{1}{kT} \int_{r_0}^\infty |\Phi(r)| r^2 dr \right]$$

$$Q = 2\pi N_0^2 \int_{r_0}^\infty |\Phi(r)| r^2 dr$$

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

Вопросение, определяющее внутреннюю
энергию распределение в графовом пр-де.

$$dQ = \int \mu(z, a') \delta W(z, a) dz, \text{ где } a' = \text{все внутренние, т/г пар кр } \gamma$$

$a = \text{все внешние, т/г пар}$

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

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

$$dS = \frac{1}{T} \int (\mu(z, a') + c) \delta W(z, a) dz, \text{ где } c = \text{const не завис от } z$$

$c = c(a)$

$$\text{Далее, что } dS = -k \delta \int \mu(z) \ln(W(z)) dz (*) , k - \text{пост. Больцман.}$$

В состоянии равновесия распределение вероятности распределено:

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

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

$$(*) \text{ верно при } c = -kT - kT \ln C_0$$

$$\text{т.к. } c \text{ постоят. то вероятности } c = -kT - kT \ln C_0$$

$$S = -k \int W \ln W dz + S_0', \text{ где } S_0' \text{ const, т.к. } dS - \text{полная диф-л}$$

$$S = -k \langle \ln W(z) \rangle + S_0'$$

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

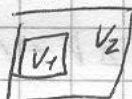
$$S - \text{внутр. т/г пар, сопряжена с } T$$

24

Флуктуации основных m/g параметров.
Частные случаи для переменных (V, T) и (p, S)

Опр Флуктуацией f наз отклонение $\Delta f = f - \bar{f}$
мгновен. знач f от среднего знач.

Система замкнута:



$$\begin{cases} V_1 + V_2 = \text{const} \\ U_1 + U_2 = \text{const} \end{cases}$$

$$\omega(\vec{B}) = c \cdot e^{\frac{S(\vec{B})}{k}}, \quad \omega(\vec{E}) = c \delta(K(\vec{E}) - E)$$

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

$$\Delta S_2 = \frac{1}{T} [\Delta U_2 + p \Delta V_2] = \left\{ \Delta X_1 = -\Delta X_2, \Delta U_1 = -\Delta U_2 \right\} =$$

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

$P_1 - m/g$ кар, $X_1 = B_1 - B_2$ - откл. T/g парамет. от средн.

$$\omega(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = c e^{\frac{\Delta S_1}{k} + \frac{\Delta S_2}{k}}$$

$$\omega(\vec{x}_1) = c \cdot e^{\left\{ \frac{\Delta S_1}{k} - \frac{1}{k} (\Delta U_1 + p \Delta V_1) \right\}} = c \cdot e^{-\frac{1}{kT} (\Delta U_1 + p \Delta V_1 - T \Delta S_1)} \quad (*)$$

$$1) T = \text{const}, V = \text{const} \Rightarrow \Delta U_1 - T \Delta S_1 = \Delta (U_1 - T S_1) = \Delta F_1$$

$$2) T = \text{const}, p = \text{const} \Rightarrow \Delta (U_1 + p V_1 - T S_1) = \Delta G_1$$

еще если m/g парамет. идеал:

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

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

$$\left. + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V \right] + \dots = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \right\} =$$

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

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

$$= T \Delta S - p \Delta V + \frac{1}{2} [\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V]$$

подставим постр. рез. в (*). получим

$$\omega(\vec{x}) = c \cdot e^{\frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}}$$

$$\omega(\vec{x}) = c \cdot e^{\frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}}$$

Сл.1 V, T -независ. переменные

$$dF = -SdT - p dV$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -P \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

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

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

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

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

$$W(x_1 \dots x_n) = \frac{\sqrt{N}}{(2\pi)^{n/2}} e^{-\frac{1}{2} b_{ik} x_i x_k} \quad \text{-- многомер. гаусс. распредел.}$$

$$\langle x_i x_k \rangle = b_{ik}^{-1} \Rightarrow W(x_1, x_2) = C \cdot e^{-\frac{1}{2} b_1 x_1^2 - \frac{1}{2} b_2 x_2^2}$$

$$\beta = \begin{vmatrix} b_1 & 0 \\ 0 & b_2 \end{vmatrix}, \quad \det \beta = b_1 \cdot b_2, \quad \beta^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{1}{b_1} & 0 \\ 0 & \frac{1}{b_2} \end{vmatrix}$$

$$\text{Двумерное гауссовское распределение: } \langle x_1^2 \rangle = \frac{1}{b_1} = \sigma_1^2; \quad \langle x_2^2 \rangle = \frac{1}{b_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow W(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2} e^{-\frac{1}{2} \frac{x_1^2}{\sigma_1^2} - \frac{1}{2} \frac{x_2^2}{\sigma_2^2}} \Rightarrow \langle \Delta T \Delta V \rangle = 0, \quad \langle \Delta T^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_V}$$

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

Задача 2 P, S -- независимые переменные.

$$dU = T dS + V dP, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_S = V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P, \quad \Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P =$$

$$= \frac{T}{C_P} \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta P$$

$$\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta P \Delta S - \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta P \Delta S - \frac{T}{C_P} \Delta S^2 \Rightarrow W(\vec{P}, \vec{S}) = C \cdot \exp \left\{ \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2 - \frac{1}{2kC_P} \Delta S^2 \right\}$$

$\langle \Delta P \Delta S \rangle = 0 \Rightarrow$ газол. и электрон гауссовское распределение

$$\langle \Delta P^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \quad \frac{\partial P}{\partial V} < 0$$

$$\langle \Delta S^2 \rangle = kC_P$$

25

Корреляционные функции и корреляционные функции. Расчет дисперсий и корреляционной matr. пар-ов при наличии своб. энергии. Функционалы в квант. точке.

Опр Корреляц. ф. ест. возм. процесса $x(t)$ таку:

$$KX(t_1, t_2) = \langle (x(t_1) - \langle x(t_1) \rangle) (x(t_2) - \langle x(t_2) \rangle) \rangle$$

$$KX(t_1, t_2) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} W(x_1, t_1, x_2, t_2) [x_1 - \langle x_1 \rangle] [x_2 - \langle x_2 \rangle] dx_1 dx_2$$

$$KX(t_1, t_2) = \langle x(t_1) \cdot x(t_2) \rangle - \langle x(t_1) \rangle \langle x(t_2) \rangle$$

$$\text{Диск } t_1 = t_2: KX(t, t) = D = \langle (x(t) - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

$$p_1(\vec{r}_1) = \frac{\Delta V_1}{V} \quad p_2(\vec{r}_2) = \frac{\Delta V_2}{V}$$

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

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

$$\vec{B} = \vec{B} + x, \quad \vec{B} - \text{ср. знач}, x - \text{отклон.}$$

$$F(\vec{B}) = F_{\min} \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial \vec{B}} \Big|_{\vec{B}=\vec{B}} = \frac{\partial F}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \Big|_{x=0} > 0$$

$$\text{Разложим } |x| \ll \beta \Rightarrow F(x) = F(0) + \frac{\partial F}{\partial x} \Big|_{x=0} \cdot x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \Big|_{x=0} x^2 + \dots$$

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

$$W(x) = A \cdot e^{-\beta x^2 \cdot \frac{1}{2}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(x) dx = 1 - \text{нормировка}$$

$$A = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \Rightarrow W(x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} e^{-\beta \frac{1}{2} x^2} \Rightarrow$$

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

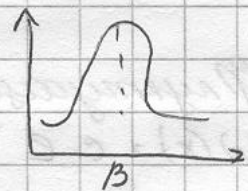
$$\varphi(x) = \varphi(0) + \varphi'(0)x + \dots \quad \forall \varphi - \text{отклон.}$$

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

$$W(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}}$$

функции $x_1, \dots, x_n$: $\exists$ один локальный экстрем.

$$F - F_0 = \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_n} \Big|_{x_i=0} x_i x_n$$



$$W(x_1 \dots x_n) = A \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i,j} B_{ij} x_i x_j \right\}, \text{ где } B_{ij} = \frac{1}{kT} \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{x_i = x_j}$$

$$\iint W(x_1 \dots x_n) dx_1 \dots dx_n = 1$$

$$x_i = \sum_j g_{ij} x_j'$$

$$\sum_{i,j} B_{ij} x_i x_j = \sum_{i',j'} B_{i'j'} g_{i'i} g_{j'j} x_i' x_j'$$

$$\sum_{i,j} B_{ij} g_{ij} = \det B$$

$$B g^2 = 1$$

$$B = \det(B_{ij}) \rightarrow$$

$$g = \det(g_{ij}) \rightarrow$$

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{\partial P}{\partial x_i} \Big|_0 \cdot \frac{\partial P}{\partial x_i} \Big|_0$$

$$\langle x_i x_j \rangle = (B^{-1})_{ij}$$

$$\frac{\partial P}{\partial x_i} \Big|_0 \frac{\partial P}{\partial x_j} \Big|_0 (B^{-1})_{ij} = \text{р-но отклон.}$$

Флуктуационная в крит. точке:

$$W(x) = C \cdot e^{-\frac{\Delta G(x)}{kT}}$$

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

$$\Delta G(V) = \frac{\partial G}{\partial V}(V_0) \Delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial V^2}(V_0) \Delta V^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 G}{\partial V^3}(V_0) \Delta V^3 + \frac{1}{24} \frac{\partial^4 G}{\partial V^4}(V_0) \Delta V^4$$

$$1) T > T_{kp} \quad \frac{\partial G}{\partial V}(V_0) = 0 \Rightarrow W(x) = C e^{-\frac{G''(V_0)}{2kT} \Delta V^2}$$

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

$$C \cdot \int e^{-\frac{G''(V_0) \Delta V^2}{2kT}} d\Delta V = 1$$

$$2) T = T_{kp}, p = p_{kp}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V}(V_{kp}) = 0$$

$$W(x) = C \exp \left\{ -\frac{G''(V_{kp})}{24kT} \Delta V^4 \right\}$$

$$\langle \Delta V^2 \rangle_{kp} = \frac{\int \Delta V^2 e^{-\frac{G''(V_{kp})}{24kT} \Delta V^4} d\Delta V}{\int e^{-\frac{G''(V_{kp})}{24kT} \Delta V^4} d\Delta V} = \sqrt{\frac{24kT}{G''(V_{kp})}} \frac{\int y^2 e^{-y^4} dy}{\int e^{-y^4} dy}$$

$$\frac{\langle \Delta V^2 \rangle_{kp}}{\langle \Delta V^2 \rangle} = \frac{a \cdot C^4(V_0)}{\sqrt{G''(V_{kp})} kT} \sim \sqrt{N} \gg 1$$

26

Пространственные корреляционные функции
плотности. Переходим к функции шеннога
в идеальном газе и газе Ван-дер-Ваальса.

$$n(\vec{r}) = \frac{\Delta N(\vec{r})}{\Delta N}$$

$\langle [\Delta n(\vec{r})]^2 \rangle = \langle (n(\vec{r}) - \bar{n})^2 \rangle$ - дисперсия
корреляц. ф-ции: $\langle \Delta n(\vec{r}_1) \cdot \Delta n(\vec{r}_2) \rangle = \langle n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2) \rangle - \bar{n}^2$

Пер-ть 1 част. наход. в объеме ΔV_1 : $p_1(\vec{r}_1) = \frac{\Delta V_1}{V}$
 ΔV_2 : $p_2(\vec{r}_2) = \frac{\Delta V_2}{V}$

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

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

$$\langle \Delta N(\vec{r}_1) \Delta N(\vec{r}_2) \rangle = \langle n(\vec{r}_1) \cdot n(\vec{r}_2) \rangle \Delta V_1 \Delta V_2$$

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

$$\Rightarrow \langle n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2) \rangle = \bar{n}^2 \omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

V_1 и V_2 могут ^{ке} пересек: $\langle n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2) \rangle = \bar{n} \omega(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \bar{n}^2 \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$

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

$$\omega(\vec{r}) = c \cdot \exp \left\{ - \frac{\phi(\vec{r})}{kT} \right\}, c = 1.$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \bar{n} (\omega(\vec{r}) - 1) = \bar{n} \left(\exp \left\{ - \frac{\phi(\vec{r})}{kT} \right\} - 1 \right)$$

1) Идеальный газ.

$$pV = NkT$$

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

$$\int_V \rho(\vec{r}) dV = \frac{(kNT)^2}{p^2 V^2} - 1 = 0$$

2) Газ Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{VRT}{V-V_0} - \frac{aV^2}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{VRT}{(V-V_0)^2} + 2\frac{aV^2}{V^3}$$

$$\int p(V) dV = \frac{kNT}{kNT\left(\frac{V}{V-V_0}\right)^2 - 2\frac{dV^2}{V}} \bigg|_{V \rightarrow V_0} = \frac{kNT(V-V_0)^2}{kNT - \frac{2aV^2}{V(V-V_0)^2}}$$

$$\approx \frac{(V-V_0)^2}{V}$$

$$\int p(V) dV = (V-V_0)^2 - 1$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{VRT}{(V-V_0)^2} + 2\frac{dV^2}{V^3}$$

Основы кинетической теории газов.

Уравнения Максвелла. Проверка ур. Больцмана.

$$\frac{dW}{dt} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial W}{\partial p_i} - \frac{\partial V}{\partial p_i} \frac{\partial W}{\partial q_i} \right)$$

$$f(r, t) = N \omega(r, t)$$

$$f_1(\vec{r}, t) = N \int \omega(r) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N dp = \frac{\Delta N(\vec{r}, t)}{\Delta V} = n(\vec{r}, t)$$

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \right\rangle_{\Delta V} = \frac{\Delta N}{\Delta V} \vec{v}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \int \frac{\vec{p}_i}{m} \omega(r, t) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N dp$$

$$\vec{v}(\vec{r}, t) = \frac{\int f(\vec{r}, \vec{p}, t) \vec{p} d\vec{p}}{n(\vec{r}, t)}$$

$$v(\vec{r}, t) = \int \frac{\vec{p}^2}{2m} \frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t)}{n(\vec{r}, t)} d\vec{p}$$

$$n = n_0(\vec{r}) + \Phi(\vec{r} - \vec{r}_j) = \frac{\Delta N(\vec{r}, t)}{\Delta V} = n(\vec{r}, t)$$

$$f(r, t) = N \omega(r, t)$$

$$f_1(\vec{r}, t) = N \int \omega(r) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N dp$$

$$n(\vec{r}, t) = \int \frac{n(\vec{r}) f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}}{n(\vec{r}, t)}$$

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{p}, t)}{dt} = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \frac{\partial \vec{p}}{\partial t} = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = 0$$

Ур. Максвелла:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = 0$$

$$\vec{F} = e (\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{v} \times \vec{B}])$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + e (\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{v} \times \vec{B}]) \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = 0$$

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \text{div } \vec{E} = 4\pi j$$

$$\text{rot } \vec{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{j}, \text{div } \vec{B} = 0$$

$$j(\vec{r}, t) = \sum_n e_n \int f_n(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}$$

$$\int (\bar{r}_1 t)^2 \sum_k \epsilon_k \int \bar{v} f_k(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}$$

Умножив уравнение на $\bar{v}$ и интегрировав по $\vec{p}$

$$\frac{\partial W(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial W}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial W}{\partial q_i} \right)$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(F_i \frac{\partial W}{\partial p_i} + V_i \frac{\partial W}{\partial q_i} \right) = 0$$

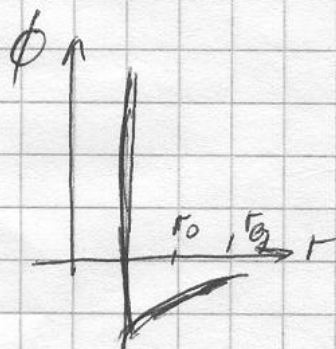
$$\int W(\vec{r}, t) dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N = W_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)$$

$$\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_1} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial \Pi(\vec{r}_i)}{\partial \vec{r}_1} + \sum_{j,k=1}^N \frac{\partial \Phi(\vec{r}_j - \vec{r}_k)}{\partial \vec{r}_1}$$

$$\sum_{i=1}^N \int \frac{\partial \Pi}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial W}{\partial p_i} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N = \frac{\partial \Pi}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial W_1}{\partial \vec{p}_1}$$

$$\sum_{j,k=1}^N \int \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial W}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial \vec{r}_2}{\partial \vec{r}_1} \dots \frac{\partial \vec{r}_N}{\partial \vec{r}_1} d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N = (N-1) \int \frac{\partial \Phi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial W_2}{\partial \vec{p}_1} d\vec{r}_2 d\vec{p}_2$$

$$\frac{\partial W_1}{\partial t} + \vec{V}_1 \frac{\partial W_1}{\partial \vec{r}_1} + \vec{F}_1 \frac{\partial W_1}{\partial \vec{p}_1} = N \int \frac{\partial \Phi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2)}{\partial \vec{p}_1} d\vec{r}_2 d\vec{p}_2$$



$$W_1 \sim \frac{1}{V}$$

$$W_2 \sim \frac{1}{V^2}$$

$$\frac{N}{V} r_0^3 \ll 1 \text{ (близко)}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{V}_1 \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} + \vec{V}_2 \frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} + \vec{F}(\vec{r}_1) \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \vec{F}_2(\vec{r}_2) \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} - \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}_2} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) W_2 =$$

$$= N \int \left(\frac{\partial \Phi_{13}}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\partial \Phi_{23}}{\partial \vec{r}_2} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) W_3 d\vec{r}_3 d\vec{p}_3$$