ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Первое начало термодинамики в частном случае параметров давление-объем и для других сопряженных термодинамических параметров. Внутренние и внешние термодинамически параметры, примеры. Выражения для элементарной работы и приращения количества теплоты через функцию распределения.
2. Второе начало термодинамики: формулировки Клаузиуса и Томсона. Математическое следствие второго начала для обратимых и необратимых процессов. Теорема Карно и цикл Карно. Статистическая природа второго начала, парадокс Лошмидта.
3. Поведение энтропии в необратимом термодинамическом процессе, примеры. Смешение двух порций различных идеальных газов в теплоизолированном сосуде. Парадокс Гиббса и путь к его решению на примере идеального газа.
4. Термодинамические потенциалы, взаимосвязь между ними. Соотношения Максвелла. Формулировка первого начала термодинамики для газов через энтальпию. Свободная энергия и принцип максимальной работы. Критерии устойчивости состояния. Связь свободной энергии со статистическим интегралом.
5. Уравнение Ван-дер-Ваальса: идея получения, физический смысл вводимых параметров. Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса. Основные отличия статистических интегралов для моделей идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса.
6. Примеры случайных величин в статистической физике. Распределения Максвелла и Больцмана, их связь с распределением Гиббса. Барометрическая формула. Методика определения числа Авогадро из распределения Больцмана в опытах Перрена.
7. Примеры случайных величин в статистической физике. Распределения Максвелла и Больцмана, их связь с распределением Гиббса. Распределение модуля скорости молекулы идеального газа, вычисление его давления методами молекулярно-кинетической теории.
8. Уравнение Лиувилля для функции распределения канонических переменных. Стационарные решения уравнения Лиувилля: микроканоническое и каноническое распределения Гиббса.
9. Теорема о равнораспределении, ее доказательство для канонического распределения и применение для вычисления внутренней энергии системы.
10. Энтропия Больцмана-Гиббса для наборов дискретных и непрерывных случайных величин. Доказательство эквивалентности энтропии Больцмана-Гиббса и термодинамической энтропии для случая канонического распределения Гиббса.
11. Энтропия Больцмана-Гиббса для наборов дискретных и непрерывных случайных величин. Тождественность частиц и сопутствующая коррекция выражения для энтропии идеального газа. Сравнение значений энтропии идеального газа в приближении точечных и неточечных частиц.
12. Статистический интеграл и его связь со свободной энергией. Вывод уравнения состояния идеального газа и выражения для его внутренней энергии из его статистического интеграла.
13. Статистический интеграл и его связь со свободной энергией. Зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояния между частицами. Вывод уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса из его статистического интеграла для модели упругих шариков.
14. Зернение фазового пространства и сопутствующая коррекция выражения для энтропии. Уравнение Лиувилля и зависимость энтропии Больцмана-Гиббса от времени.

15. Оценка времени и длины свободного пробега молекулы в газе. Явления переноса: диффузия, теплопроводность и вязкость, элементарный расчет соответствующих коэффициентов.
16. Броуновское движение как частный случай задачи о случайном блуждании. Зависимость среднего квадрата смещения частицы от времени. Методика определения числа Авогадро из анализа броуновского движения в опытах Перрена.
17. Парциальные плотности вероятности для внутренних термодинамических параметров. Условная энтропия. Формула Эйнштейна для оценки флуктуаций термодинамических параметров в изолированной системе. Микронарушения второго начала термодинамики.
18. Парциальные плотности вероятности для внутренних термодинамических параметров. Формула для оценки флуктуаций термодинамических параметров в неизолированной системе. Зависимость относительных флуктуаций от числа частиц, примеры.
19. Идея получения цепочки уравнений ББГКИ из уравнения Лиувилля. Уравнение для одночастичной функции распределения, его отличие от уравнения Лиувилля. Приближение времени релаксации.
20. Идея получения цепочки уравнений ББГКИ из уравнения Лиувилля. Гипотеза молекулярного хаоса и кинетическое уравнение Больцмана. Формулировка H-теоремы и ее связь со вторым началом термодинамики.

Это полная хуйня, за достоверность не ручаюсь.

Было перекатано со Страпоновича, слайдов Григорьева и конспектов одногруппа

Тк в наш год новые вопросы и лекции, то это 1-й вариант. Далее можно исправлять/дописывать. Прикреплю редактируемый формат для самсунга.

(соболезную, что вы на 2-м потоке)

① Перв нач термодин в частн случ парам давлен – объем и для др. сопряж термод. пар. Внутр и внеш термод. парам, примеры. Выр для элем раб и приращ кол-ва тепл через ф. рас

Т/д парам

внеш

$a_i \ (i=\overline{1,r})$

опред сост не вход в сист тел

газ под порш. внеш – давл атм

внутр

$b_i \ (i=\overline{1,r})$

опр движ составл частиц и внеш пар.

газ под порш. Внут – объем

Опр: 1-е нач т/д устан, что внут энерг сист явл однозн ф-цией ее сост, измен только под влиян внеш. возд., и явл мат выр зак. сохр и превр энергии примен к т/д сист.

в p,V: $\delta Q = dU + p\,dV + \mu\,dN$ в общ. сл.: $\delta Q = dU + \delta A$

Для др сопряж: $\exists a_i, (i=\overline{1,r})$ – набор внеш. т/д пар $\Rightarrow \omega(z, a_1, \dots, a_r)$

$\exists T = a_1 \Rightarrow \mathcal{H}(z, a_2, \dots, a_r) = \mathcal{H}(z, a')$. $U = \langle \mathcal{H}(z, a') \rangle =$

$= \int \mathcal{H}(z, a')\, \omega(z, a)\, dz \Rightarrow$

$dU = \int \delta \mathcal{H}(z, a')\, \omega(z, a)\, dz + \int \mathcal{H}(z, a')\, \delta\omega(z, a)\, dz$ δ-диф, соотв изм a_i при фикс z

$\Rightarrow \delta \mathcal{H}(z, a') = \sum_2^r \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_i} da_i \Rightarrow$

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

$A_i = -\int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_i}(z, a')\, \omega(z, a)\, dz = \langle B_i(z) \rangle$ A_i – ср внут т/д пар по опр.

$dU = -\sum A_i da_i + dJ$, где $dJ = \int \mathcal{H}(z, a')\, \delta\omega\, dz$. При том же dQ,

$da_2 = \dots = da_r = 0$, $da_1 \neq 0$: $dU = dJ$. Но при пост всех внеш пар, кроме $a_1 = T$ внеш. работы нет: $dA = 0 \Rightarrow dU = dQ \Rightarrow dJ = dQ \Rightarrow dU = -\sum A_i da_i + dQ$

Выр для приращ. кол-ва теплоты: $dU = d\int \mathcal{H}(x, \bar\lambda)\, \omega(x, T, \bar\lambda)\, dx$

$\bar\lambda = (\lambda_2, \dots, \lambda_n)$ – набор внеш пар без T, x – канон коорд

$\delta A = \bar\Lambda\, d\bar\lambda$, $\bar\Lambda = \langle \frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \rangle$

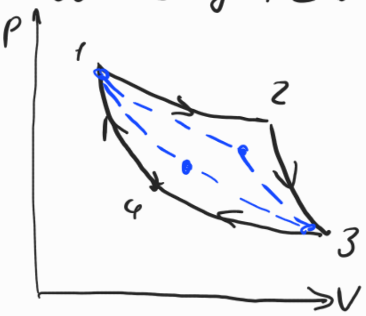
② 2-е нач термод: формул. Клаузиуса и Томсона. Мат след. 2-го нач для обратим и необрат. проц. Теор и цикл Карно. Стат. природа 2-го нач., парадокс Лошмидта

Томсон: не сущ. веч двиг 2-го рода. (циклич. маш, котор забир. теплоту от горяч тела и полн. превр. её в работу)

Клаузиус: нереализуем самопроизв проц. перехода тепла от холод тела к горяч

Мат следств: $\exists\, dS=\frac{\delta Q}{T}$ – полн диф. Энтроп изолир сист либо увел (необр проц), либо неизм (обр. проц):
$\Delta S \geq \int_{I}^{II}\frac{\delta Q}{T}$ – необр. $\Delta S=\int_{I}^{II}\frac{\delta Q}{T}$ – обрат.

Теор Карно: КПД $\forall$ тепл маш не м.б > КПД обр. цикла Карно, имеющ. те же T_{max}, T_{min}:



1-2, 3-4 – изотерм, 2-3, 4-1 – адиаб $\eta=1-\frac{T_2}{T_1}$

Док-во: возьмем маш, раб по необр ц. Карно
Тк необр проц. нельзя изобр, т.к p-разное, то возьмем среднее $p=F/S$. На 1-2-3 давл меньше, на 3-4-1 давл больше (тк порш. двиг быстрее)

Площ. вн. пунктира – работа $\Rightarrow A_{необ} < A_{об} \Rightarrow \eta_{необ} < \eta_{к}$

Парадокс Лошмидта: осн. на Н-теор, где $H \overset{def}{=} \int f(v,t) \log f(v,t) dv$
$\frac{dH}{dt}<0 \Rightarrow \frac{dS}{dt}\geq 0$. Парадокс: если законы механ. симметр. отн. времени, то верно и для статфиза $\Rightarrow$ сущ. , где $\frac{dS}{dt}\leq 0$, что и привод к противор., тк $\frac{dS}{dt}\geq 0$

③ Поведен энтропии в необр т/д проц. примеры ...

Энтр. для ИГ: $\delta Q = dU + pdV$, $U = \nu C_v T \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = \nu C_v \frac{dT}{T} + p\frac{dV}{T}$

тк для ИГ $pV = \nu RT$, то $dS = \nu C_v \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$. интегрир и пол:

$S = \nu(C_v \ln T + R\ln V) + S_0$

повед в необр. проц:

$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$. Пример: расшир ИГ в пустоту:

$S_1 = \nu C_v \ln T + \nu R \ln V_0 + S_0$

$S_2 = \nu C_v \ln T + \nu R \ln 2V_0 + S_0$ $\Rightarrow \Delta S = \nu R \ln 2 > 0$

Смеш. 2-х газов:

$$\Delta S = \nu_1 R \ln 2V - \nu_1 R \ln V + (\nu_2 R \ln 2V - \nu_2 R \ln V) = (\nu_1 + \nu_2) R \ln 2 > 0$$

Парадокс Гиббса: при смеш. один. газов $\Delta S = 2\nu R \ln 2 > 0$, но сост не измен $\Rightarrow \Delta S = 0$.

Решение: Если все частицы различ, то можем перестановки $M = N!$ перестан. $M = N! \approx N^N$: $S_{об} = k\ln M \approx kN\ln N$ – обменная неопр. мера неопр. Если неразлич, то:

$S_{част} = kN\ln V + \frac{3}{2}kN\ln T + S_0 - S_{об} = kN\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}kN\ln T + S_0$, но $N/V = n$ – число част $\Rightarrow S_{част} = \frac{3}{2}kN\ln T - kN\ln n + S_0$

④ Т/д потенц., взаимосвязь. Соотн. Максвелла...

Т/д потенциал – ф-ция, котор при диф по одному т/д парам дает другой т/д парам

Вывод: для равновес (и т/д пар- p, V, S, T): $dU = TdS - pdV$

U – ф-ция сост → dU – полн диф $\Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$

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

H – энтальпия

F – свобод энерг

G – энерг Гиббса

$$\begin{tikzcd}
\boxed{\begin{gathered} dU = TdS - pdV \\ T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{gathered}} \arrow[r, "H=U+pV"] \arrow[d, "F=U-TS"] & \boxed{\begin{gathered} dH = TdS + Vdp \\ T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \end{gathered}} \arrow[d, "G=H-TS"] \\
\boxed{\begin{gathered} dF = -SdT - pdV \\ S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{gathered}} \arrow[r, "G=F+pV"] & \boxed{\begin{gathered} dG = -SdT + Vdp \\ S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \end{gathered}}
\end{tikzcd}$$

Соотн. Максвелла:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

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

$$\begin{tikzcd}
\boxed{\begin{gathered} dU = TdS - pdV \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \end{gathered}} \arrow[r, "H=U+pV"] \arrow[d, "F=U-TS"] & \boxed{\begin{gathered} dH = TdS + Vdp \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \end{gathered}} \arrow[d, "G=H-TS"] \\
\boxed{\begin{gathered} dF = -SdT - pdV \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{gathered}} \arrow[r, "G=F+pV"] & \boxed{\begin{gathered} dG = -SdT + Vdp \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{gathered}}
\end{tikzcd}$$

1-е нач через энтальпию: $\delta Q = dU + pdV = dH - Vdp$

принц. макс раб: $(\delta A)_T = (TdS - dU)_T = (-dF - SdT)_T = -(dF)_T \Rightarrow$

$\Rightarrow A_T = -(\Delta F)_T$. В необр. проц: $TdS > dU + \delta A \Rightarrow A_T < -(\Delta F)_T$

кр. уст: если св энерг $= \min$, то сист устойчива

уст к сжат: p, T: $G = F + pV - \min$

$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \ \delta^2 G = \ldots$

$\left[\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \right.$

p, S: $H = U + pV \to \min$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p, \ \delta^2 H = \ldots$

$\left[\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0 \right.$

уст к теплопер: V, T: $F = U - TS \Rightarrow \min$

$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \ \delta^2 F = \ldots$

$\left[\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \right.$

p, T: $G = H - TS \Rightarrow \min$

$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \ \delta^2 G = \ldots$

$\left[\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0 \right.$

Связь со стат инт: $F = -kT \ln z$, где $z = \int e^{-\frac{H(z)}{kT}} dz$

5 Ур-е Ван-дер-Ваальса: идея получ, физ смысл.

∢ газ как мн-во тверд упруго сталкив. шариков. При ИГ: $pV=\nu RT$

Учтем объем шариков $-\nu b$, учтем отталкив. шариков (давление): p_i

Вычислим p_i: ∃ F - сила притяж молек; если $r<r_{вз}$

расст вдаимод

∢ молек. на границе:

на неё действ все молек, наход в полусф. ⇒

$\Rightarrow f(0)=F\gamma n\frac{2}{3}\pi r_{вз}^3$, где n - плотн. част, $\gamma=\langle\cos\alpha\rangle$

выделим слой толщ. $r_{вз}$ и посчит силу, действ на слой площ S

$f(r_{вз})=0 \Rightarrow f(r_{вз})<f<f(0)$, $f=\beta f(0)=\beta\gamma F\frac{2}{3}\pi r_{вз}^3$, $\beta<1$

$f'=fn S r_{вз}=\frac{2}{3}\pi\beta\gamma F n^2 r_{вз}^4 S \quad |:S \Rightarrow p_i=Cn^2=C\frac{\nu^2}{V^2}=\frac{\nu^2 a}{V^2}$

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

внутр энерг и энтроп: $p=\frac{\nu RT}{V-\nu b}-\frac{\nu^2 a}{V^2}$

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V=C_V \Rightarrow dU=C_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p=T\left(\frac{\nu R}{V-\nu b}\right)-\frac{\nu RT}{V-\nu b}+\frac{\nu^2}{V^2}a=\frac{\nu^2 a}{V^2}$$

$dU=C_V dT+\frac{\nu^2 a}{V^2}dV \Rightarrow U=\int C_V(T)dT-\frac{\nu^2 a}{V}$ при $a=b=0$: $U=\int C_V(T)dT$

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

$$\frac{dU}{T}=C_V\frac{dT}{T}+\frac{\nu^2 a}{TV^2}dV,\ \frac{p}{T}dV=\nu R\frac{dV}{V-\nu b}-\frac{\nu^2 a}{TV^2}dV \Rightarrow dS=C_V\frac{dT}{T}+\nu R\frac{d(V-\nu b)}{V-\nu b}$$

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

стат инт - ???

⑥ Примеры сл. вел. в стат. ф. Распр. Максвелла и Больцмана; их связь с Гиббсом. Барометр. форм. Методика опр числа Авогадро из распр Больцмана в опытах Перрена

$w(\xi)$ — ф-ция плот. вероят. $E[f(\xi)] \equiv \langle f(\xi) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) w(\xi) d\xi$ — МО

$P(\xi \in [\xi_1, \xi_2])$. Два важ. част. сл.: $\langle \xi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi w(\xi) d\xi$ — среднее

$\sigma_\xi^2 = \langle (\xi - \langle \xi \rangle)^2 \rangle = \langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2 \geq 0$ — дисперсия

Максвелл:

$$w(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{Z_K} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + \dots + v_z^2)}{2kT}\right) \quad Z_K = \int \exp\left(-\frac{\Pi(\vec{v})}{kT} d\vec{v}\right)$$

Больцман:

$$w(x,y,z) = \frac{1}{Z_\Pi} \exp\left(-\frac{\Pi(x,y,z)}{kT}\right),\ \Pi(x,y,z) \text{ — потенц. эн.}$$

Канон. Гиббс:

$w(X) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H(X)}{kT}\right)$, где $H(X)$ — гамильтониан, X — набор обобщ. коорд всех ч. в вещ-ве

связь: $H = K(\bar{p}) + \Pi(\bar{q})$, $K = \sum \frac{\bar{p}_i^2}{2m}$

$$w(z) = C \exp\Big(-\frac{1}{kT}\big(\underbrace{\sum \frac{\bar{p}_i^2}{2m}}_{\text{макс.}} + \underbrace{\Pi(q)}_{\text{больц.}}\big)\Big)$$

баром. форм.: $p(x) = p(0) \exp\left(-\frac{mgx}{kT}\right)$ — опр. на высоте от x

опыт:

част. со ср диам d и плотн ρ взвеш. в жид с чуть меньш. плот $\rho_0 \Rightarrow m a_z = mg - \rho_0 g V \Rightarrow a_z = g\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)$

Применим распр. Больцмана:

$$n(x,y,z) \sim w(x,y,z) \sim \exp\left(-\frac{m a_z z}{kT}\right) \Rightarrow \ln(n(x)) = -\frac{m \cdot a}{kT} x \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \{N_0 k = R\} \Rightarrow \ln(n(x)) = \frac{N_0 mg}{RT} x \Rightarrow N_0 = \frac{RT \ln(n(x))}{mgx}$$ дальше

из опытов и считаем

7) Примеры сл. вел. в стат. ф. Распр. Максвелла и Больцмана, их связь с Гиббсом. Распр. мод. скор. молек. идеал. газа, выч. его давл. методами МКТ

$w(\xi)$ – ф-ция плот. вероят. $E[f(\xi)] \equiv \langle f(\xi)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)\, w(\xi)\, d\xi$ – МО

$P(\xi\in[\xi_1,\xi_2])$. Два важ. част. сл.: $\langle \xi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\xi\, w(\xi)\, d\xi$ – среднее

$\sigma_\xi^2 = \langle(\xi-\langle\xi\rangle)^2\rangle = \langle\xi^2\rangle - \langle\xi\rangle^2 > 0$ – дисперсия

Максвелл: $\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$

$$w(v_x,v_y,v_z) = \frac{1}{Z_K}\exp\left(-\frac{m(v_x^2+\dots+v_z^2)}{2kT}\right) \qquad Z_K = \int \exp\left(-\frac{\Pi(\vec v)}{kT}d\vec v\right)$$

Больцман:

$$w(x,y,z) = \frac{1}{Z_\Pi}\exp\left(-\frac{\Pi(x,y,z)}{kT}\right),$$ $\Pi(x,y,z)$ – потенц. эн.

Канон. Гиббс: $Z = \int_\infty \exp(-\beta H)dX$

$$w(X) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{H(X)}{kT}\right),$$ где $H(X)$ – гамильтониан, Z – набор обобщ. коорд. всех ч. в вещ-ве

связь: $H = K(\vec p)+\Pi(\vec q)$, $K=\sum\frac{\vec p_i^2}{2m}$

$$w(z) = C\exp\left(-\frac{1}{kT}\underbrace{\sum\frac{\vec p_i^2}{2m}}_{\text{макс.}} + \underbrace{\Pi(q)}_{\text{больц.}}\right)$$

$$w(v_x,v_y,v_z) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{m(v_x^2+\dots+v_z^2)}{2kT}\right), \quad \frac{1}{Z} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$$

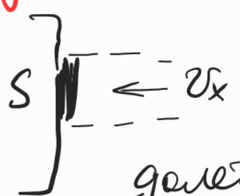
$\Downarrow$

$$w(\vec v) = w(v_x)\,w(v_y)\,w(v_z)$$

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

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2}\cdot 4\pi\cdot\frac{1}{\sigma^3}\exp\left(-2\cdot\frac{v^2}{\sigma^3}\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\cdot\frac{1}{\sigma^3}\exp\left(-\frac{v^2}{2\sigma^2}\right)$$

давление:



Импульс – $2m_0v_x$. Пусть $\Delta n(v_x)$ – число молек в ед. объема, скор $\in[v_x, v_x+\Delta v_x]$. Тогда $\sum_{v_x}\Delta n(v_x) = n$. За Δt до стенки долетят только из цилиндра. Их число $\Delta N(v_x) = \Delta n(v_x)\, v_x \Delta t S$

Измен. движ. молек за Δt получ. умнож. числа молек на изм. движ.:

$2m_0v_x\Delta N(v_x) = 2m_0v_x^2\Delta n(v_x)\Delta t S$. По 2 з. Ньют. $f\Delta t = \Delta(mv) \Rightarrow$

$\Rightarrow f(v_x)\Delta t = 2m_0v_x^2\Delta n(v_x)\Delta t S \Rightarrow f = \sum_{v_x<0} 2m_0 v_x^2\Delta n(v_x)S \quad |:S$

$p = \sum 2m_0v_x^2\Delta n(v_x)$, $\Delta n(v_x) = n\,w(v_x)\Delta v_x \Rightarrow p = 2m_0n\int_{-\infty}^0 v_x^2 w(v_x)\,dv_x$

$\Rightarrow p = m_0n\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 w(v_x)\,dv_x = m_0n\langle v_x^2\rangle = m_0 nkT$

⑧ Ур-е Лиувилля для ф-ции распр канон. перемен...

Опр: фаз пр-во – пр-во, коорд которого – канон коорд: обобщ коорд импульсы

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

Ур-я движ: $\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$, $\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ $i = \overline{1,n}$. $\exists X = (q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$

Вероятн. быть в каком-либо сост – $P(X \in \Omega) = \int_\Omega \omega(X, t) dX$

Вывод ур-я Лиув. основ на наблюд за вер. того, что сост сист X будет принад к группе сост Ω. $\exists$ есть большое число реализ наших сист. В момент t кажд отобр точкой в фаз пр-ве, а "плотн облака" соотв знач $\omega(X, t)$. Вероятн $P(X \in \Omega)$ измен, т.к измен сост кажд сист и точки вход и выход из Ω.

Эволюцию показ $\frac{dX}{dt}$, причем $\frac{dX}{dt} = \frac{d}{dt}(q_{1, \dots n}, p_{1, \dots n}) = \left(\frac{\partial H(X)}{\partial p_1}, \dots, -\frac{\partial H(X)}{\partial q_n} \right) \equiv v(X)$ (*)

$\exists \Sigma$ – граница Ω, $\overline{n}$ – внеш норм. Вект. потока плот вер $\omega(X,t) \frac{dX}{dt}$:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \int_\Omega \frac{\partial \omega(X,t)}{\partial t} dX = -\oint_\Sigma \left(\omega(X,t) \frac{dX}{dt} \overline{n} \right) d\Sigma = -\int_\Omega \mathrm{div}_X \left(\omega(X,t) \frac{dX}{dt} \right) dX$$

из Остр-Гаусса

$$\mathrm{div}_X \left(\omega(X,t) \frac{dX}{dt} \right) = \left(\frac{\partial \omega(X,t)}{\partial X} \frac{dX}{dt} \right) + \omega(X,t) \frac{d}{dt} (\mathrm{div}_X X) = \left(\frac{\partial \omega}{\partial X} \cdot \frac{dX}{dt} \right)$$

в силу произв Ω: $\int_\Omega \left[\frac{\partial \omega}{\partial t} + \left(\frac{\partial \omega}{\partial X} \frac{dX}{dt} \right) \right] dX = 0 \Rightarrow$

$\Rightarrow \frac{d\omega}{dt} = \frac{\partial \omega}{\partial t} + \left(\frac{\partial \omega}{\partial X} \frac{dX}{dt} \right) = 0$ и сохр вдоль тректор.

Тк (*): $\frac{\partial \omega}{\partial t} + \sum_1^n \left(\frac{\partial \omega}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \omega}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0$ – ур-е Лиувилл.

Опр Т/д: Т/д сист (если не трогать) придет в сост, при кот её макропар не измен. Интуитивно это соотв $\partial \omega / \partial t = 0$. Но част. не ост. $\Rightarrow$ ищем. стац. реш. ур-Лиув.: $\forall$ф-ция гам. явл реш, т.е $\omega(X) = f(H(X))$

Док-во:

1) $\frac{\partial \omega}{\partial p_i} = f'(H) \frac{\partial H}{\partial p_i}$ 2) $\frac{\partial \omega}{\partial q_i} = f'(H) \frac{\partial H}{\partial q_i}$ 3) подстав и получ $\boxtimes$

В курсе 2 случая (распр Гиббса)

1) изолир сист с зад объемом: $\omega(X) = \frac{1}{W} \delta(H(X) - E_0)$

2) неизолир – " — " — : $\omega(X) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H(X))$

$\delta(x) = 0 \ \forall x \neq 0$, $\delta(x) = \infty$, $x = 0$, $\int_a^b \delta(x) dx = 1$, $\forall a < 0, b > 0$

⑧ микроканон: в изолир. сист $H(x)=const$ и $=E_0$ - полн эн.

1) сост, для котор $H(x)\neq E_0$ невозм.

2) сост, для котор $H(x)=E_0$ равновер.

$\omega(x)=\frac{1}{W}\delta(H(x)-E_0)$, где $W=\int_{\infty}\delta(H(x)-E_0)dX$ ← число микросост с эн E_0

$\langle f\rangle=\frac{1}{W}\int_{\Omega_{E_0}}f(x)dx$, где $\Omega_{E_0}=\{\forall X: H(X)=E_0\}$ - средние

канонич: в неизол. сист $H(x)\neq const$. Если сист окруж термостат, то $\omega(x)=\frac{1}{Z}\exp(-\beta H(x))$, где $Z=\int_{\infty}\exp(-\beta H(x))dx$

Это уже приближ, тк разреш $\forall H$. Z - для расчета свобод энерг F ($F=U-TS$ - из т/д билет 4)

β - одинак для $\forall$ сист в том же термост

$\beta=\frac{1}{kT}$

⑨ Теор о равнораспределении, ее док-во для канон распр и ...

Если $w(X) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{H(X)}{kT}\right)$, то $\left\langle \xi_a \frac{\partial H}{\partial \xi_b}\right\rangle = kT\delta_{ab}$ $\forall (\xi_a, \xi_b) \in X$

Док-во: инт сначала по $d\xi_b$, а потом по ост $d\{X|\xi_b\}$

$$\left\langle \xi_a \frac{\partial H}{\partial \xi_b}\right\rangle = \frac{1}{Z}\int_\infty d\{X|\xi_b\}\int_{-\infty}^{+\infty} \xi_a \underbrace{\frac{\partial H}{\partial \xi_b}\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)}_{= -kT\frac{\partial}{\partial \xi_b}\left(\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)\right)} d\xi_b \ominus$$

инт по частям, $d\xi_a = \delta_{ab} d\xi_b$

$$\ominus \frac{kT}{Z}\int_\infty d\{X\backslash\xi_b\}\left[\underbrace{\delta_{ab}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)d\xi_b}_{=\delta_{ab}} - \underbrace{\xi_a\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)\Big|_{-\infty}^{+\infty}}_{=0}\right] = kT\delta_{ab}$$

расчет ср эн.

$$\left\langle \xi_a \frac{\partial H}{\partial \xi_b}\right\rangle = kT\delta_{ab}$$

Пусть $H(X) = \alpha\xi^n + H(X\backslash\xi)$. Т.е есть степ. своб. ξ, вход в гамильтон. как степ ф-ция. Тогда $\langle H(X)\rangle = \langle\alpha\xi^n\rangle + \langle H(X\backslash\xi)\rangle$. Вычисл 1-е слаг:

$$\langle\alpha\xi^n\rangle = \frac{1}{n}\langle\xi\cdot n\alpha\xi^{n-1}\rangle = \frac{1}{n}\left\langle\xi\frac{\partial H}{\partial\xi}\right\rangle = \frac{kT}{n}$$

Говорят, что на кажд степ своб n-го пор приход ср эн $\frac{kT}{n}$. Это утв – теор о равнораспр эн.

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

(11) Энтропия Больцмана-Гиббса для наборов дискр и непр сл. в. Док-во эквивалентности ...

Дискр. сл: $S = -k \sum_{1}^{W} p_i \ln p_i = -k \langle \ln p \rangle$ p-вер n-го событ

Непр сл: $S = -k \langle \log w \rangle = -k \int_{\infty} w_x \log w_x \, dx$

Эквив: $dS_1 = \frac{\delta Q}{T}$ $dS_2 = d(-k \langle \ln w \rangle)$

$\exists \, w = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H(x,\lambda)}{kT}\right)$, $Z = \int \exp\left(-\frac{H(x,\lambda)}{kT}\right) dx$

$$dS_2 = d\left(-k \int_{\infty} w \ln w \, dx\right) = -k \int \delta w \ln w \, dx - k \int \underset{=0}{dx} =$$

$$= -k \int \delta w \left(\ln(Z^{-1}) - \frac{H}{kT}\right) dx - k \int dx = k \int dx \, \delta w \ln(Z^{-1}) +$$

$$+ k \int \frac{H}{kT} \delta w \, dx = \frac{1}{T} \int H \delta w \, dx = \frac{\delta Q}{T} = dS_1$$

(11) Энтропия Больцмана-Гиббса для наборов дискр и непр сл. в. Тождеств. частиц и сопутств корректн для выр. для энтр ИГ

Дискр. сл: $S = -k\sum_1^N p_i \ln p_i = -k\langle \ln p\rangle$ p-вер n-го событ

Непр сл: $S = -k\langle \log \omega\rangle = -k\int_\infty \omega_x \log \omega_x dx$

Из зернист фаз пр-ва имеем, что мин. размер ячейки в фаз пр-ве для 3-х мерн. случ будет $\Delta z = h^{3N}$, h-пост Планка (элем. яч. фаз пр-ва) - из квант неопр Гейзенберга (нельзя абс точно одновр зафикс знач всех канон перем x)

в итоге, число разл. макросост: $W_\Omega = \frac{1}{N!}\int_\Omega \frac{dx}{h^{3N}}$

Скорр. опр энтр:

$S = k\ln W_\Omega = -k\int \omega_x \ln(\omega_x h^{3N} N!)dx = -k\langle \ln(\omega_x h^{3N} N!)\rangle$

Просто газ в сосуде, V, без пот энерг:

$\omega(x) = \frac{1}{Z}\prod \exp\left(-\frac{|p_i|^2}{2mkT}\right) \Rightarrow \ln \omega = -\ln Z - \sum \frac{|p_i|^2}{2mkT}$

$\langle -k\ln\omega\rangle = k(\ln Z + \frac{3}{2}N)$ $\quad$ $\exists N! \sim (N/e)^N$. Тогда

$-k\langle \ln(h^{3N}N!)\rangle \approx -kN(\ln N + 3\ln h - 1)$ $\quad$ $Z = V^N \cdot (2\pi mkT)^{3N/2}$

вместе:

$S = kN\cdot\left(\frac{3}{2}\ln T + \ln V - \ln N\right) + Ns_0$

(12) Стат. инт. и его связь со св. энерг. Вывод ур-я состоян. ИГ.

$w(x) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right)$, где $Z = \int \exp\left(-\frac{H(x)}{kT}\right) dx$ – стат инт

$S = -k\langle \ln w \rangle + S_0 = k\langle \ln Z + \frac{H}{kT} \rangle + S_0 = k \ln Z + \frac{U}{T} + S_0$

$F = U - TS = -kT \ln Z - TS_0$. Для многих задач $S_0 = 0 \Rightarrow$

$F = -kT \ln Z$, где $Z = \int \exp\left(-\frac{H(x)}{kT}\right) dx$ – стат инт

Объем-внеш, те $Z = Z(V, T)$

полез. форм:

$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = -\frac{F}{T} + kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$

$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$ $\quad U = F + TS = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$

$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{2U}{T} + kT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V$

Z для одноат ИГ: $Z = \int \exp\left(-\frac{H(x)}{kT}\right) dx$

- просто газ, без пот эн.:

$H(r_1, \ldots, p_1, \ldots) = \sum \frac{|p_i|^2}{2m}$, но разреш r огр объемом

- канон распр Гиббса:

$w(r_1 \ldots, p_1 \ldots) = \frac{1}{Z} \prod \exp\left(-\frac{|p_i|^2}{2mkT}\right)$

- инт по dX распад на пр. инт:

$Z = \prod \int \exp\left(-\frac{|p_i|^2}{2mkT}\right) dp_i \cdot \int_V dr_i = (2\pi mkT)^{3N/2} V^N \equiv Z_N^{(ug)} = \left(Z_1^{(ug)}\right)^N$

$\Rightarrow F^{(ug)} = -kT \ln Z_n^{(ug)} = -NkT \ln Z_1^{(ug)} = -NkT\left(\frac{3}{2}\ln T + \ln V + \frac{3}{2}\ln(2\pi mk)\right)$

$\Rightarrow$

$\Rightarrow p^{(ug)} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{kTN}{V} \Rightarrow pV = kTN = \nu RT$

$\Rightarrow S^{(ug)} = -\frac{F}{T} + NkT\left(\frac{\partial \ln Z_1^{(ug)}}{\partial T}\right)_V = Nk\left(\frac{3}{2}\ln T + \ln V + \frac{3}{2}(1 + \ln(2\pi mk))\right)$

$\Rightarrow U^{(ug)} = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z_1^{(ug)}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}NkT$

(13) Стат. инт. и его связь со св. энерг. Завис энерг межмолек..

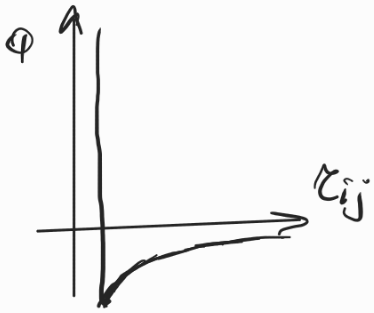
$w(x)=\frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)$, где $Z=\int\exp\left(-\frac{H(x)}{kT}\right)dx$ - стат инт

$S=-k\langle\ln w\rangle+S_0=k\langle\ln Z+\frac{H}{kT}\rangle+S_0=k\ln Z+\frac{U}{T}+S_0$

$F=U-TS=-kT\ln Z-TS_0$. Для многих задач $S_0=0\Rightarrow$

$F=-kT\ln Z$, где $Z=\int\exp\left(-\frac{H(x)}{kT}\right)dx$ - стат инт

Объем - внеш, те $Z=Z(V,T)$



$\exists\,\Phi(r_{ij})$ - энерг парн. взаимод частиц

$H(x)=\sum\frac{(p_i)^2}{2m}+\sum\Phi(r_{ij})$, $r_{ij}=|r_i-r_j|$

$$Z=\underbrace{\prod\int\exp\left(-\frac{|p_i|^2}{2mkT}\right)dp_i}_{Z_N^{(ug)}/V^N}\cdot\int\prod\exp\left(-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}\right)dr\ldots$$

$Z=Z_N^{(ug)}Q_N$, где $Q_N=\int\prod\exp\left(-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}\right)\frac{dr}{V^N}$ - конфигур. инт

$$F=-kT\ln Z=\underbrace{-kT\ln Z_N^{(ug)}}_{F^{(ug)}}\underbrace{-kT\ln Q_N}_{+\Delta F}$$

Q_N в лин прибл:

$\exists\ \exp\left(-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}\right)=1+f_{ij}$, где $\int f_{ij}(\rho)\frac{d\rho}{V}\sim\frac{r_{b3}^3}{V}\ll 1$ - мал. парам.

$$Q_N=\int\prod\exp\left(-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}\right)\frac{dr}{V^N}$$

$$Q_N=\int\prod(1+f_{ij})\frac{dr}{V^N}\approx\int\left(1+\sum f_{ij}\right)\frac{dr}{V^N}=1+\sum\int f_{ij}\frac{dr}{V^N}=1+\frac{N(N-1)}{2}\int f_{12}\frac{dr_1dr_2}{V^2}$$

$\exists\ r_1=R-\rho/2$, $r_2=R+\rho/2$, $r_2-r_1=\rho$ и $|J|=1$

$$\int f_{12}\frac{dr_1dr_2}{V^2}=\int f_{12}(\rho)\frac{dR\,d\rho}{V^2}=\frac{4\pi}{V}\int_0^{+\infty}\rho^2f_{12}(\rho)d\rho$$

Т.е. $Q_N\approx 1+\frac{N^2}{V}I(T)$, где $I(T)=\int_0^\infty 2\pi\rho^2\left[\exp\left(-\frac{\Phi(\rho)}{kT}\right)-1\right]d\rho$

поправки $\Delta F,\Delta S,\Delta p$:

$\Delta F=-kT\ln Q_N\approx -kT\frac{N^2}{V}I(T)$

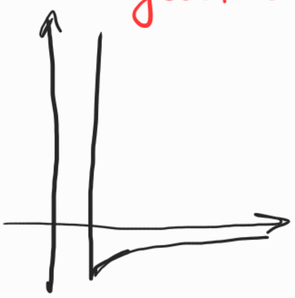
$\Delta S=-\left(\frac{\partial\Delta F}{\partial T}\right)_V=k\frac{N^2}{V}(I(T)+TI'(T))$

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

$$I(T)=\int_0^\infty 2\pi\rho^2\left[\exp\left(-\frac{\Phi(\rho)}{kT}\right)-1\right]d\rho$$

(13)

модель абс упр. шар:



отталк абс жестк: $\Phi(r_{ij})=+\infty$, $f_{ij}=-1$ при $r_{ij}<d$

притяж слабое: $f_{ij}=\exp\left(-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}\right)-1\approx-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}$

инт $I(T)$ разбив на 2: $I(T)=I_1+I_2(T)$

$I_1=\int_0^d 4\pi\rho^2(-1)d\rho=-\frac{4\pi d^3}{3}\equiv-\beta$

$I_2(T)=\int_d^{+\infty}4\pi\rho^2\left(-\frac{\Phi(\rho)}{kT}\right)d\rho\equiv\frac{\alpha}{kT}>0$

Тогда найдем p с попр $\Delta p=-kTN^2I(T)/V^2$:

$p=\frac{NkT}{V}-\frac{kTN^2}{V^2}\left(\frac{\alpha}{kT}-\beta\right)$ или $p+\frac{\alpha N^2}{V^2}=\frac{NkT}{V}\left(1+\frac{N\beta}{V}\right)$

Тк $1+x\approx(1-x)^{-1}$ при $x\ll1$:

$\left(p+\frac{\alpha N^2}{V^2}\right)\left(1-\frac{N\beta}{V}\right)=\frac{NkT}{V}$ или $\left(p+\frac{\alpha V^2}{N^2}\right)(V-N\beta)=NkT$

14 Зернение фаз пр-ва и сопут. коррекц. вопр. для энтр.. -

Дискр. сл: $S = -k\sum_1^W p_i \ln p_i = -k\langle \ln p \rangle$ p-вер n-го событ

Непр сл: $S = -k\langle \log w \rangle = -k\int_\infty w_x \log w_x\, dx$

Из зернения фаз пр-ва имеем, что мин. размер ячейки в фаз пр-ве для 3-х мерн. случ будет $\Delta z = h^{3N}$, h-пост Планка (элем. яч. фаз пр-ва) - из квант неопр Гейзенберга (нельзя абс точно одновр зафикс знач всех канон перем x)

в итоге, число разл. макросост: $W_\Omega = \frac{1}{N!}\int_\Omega \frac{dx}{h^{3N}}$

Скорр. опр энтр:

$S = k\ln W_\Omega = -k\int w_x \ln(w_x h^{3N} N!)dx = -k\langle \ln(w_x h^{3N} N!)$

Просто газ в сосуде, V, без пот энерг:

$w(x) = \frac{1}{Z}\prod \exp\left(-\frac{|p_i|^2}{2mkT}\right) \Rightarrow \ln w = -\ln Z - \sum\frac{|p_i|^2}{2mkT}$

$\langle -k\ln w\rangle = k(\ln Z + \frac{3}{2}N)$ $\quad \exists N! \sim (N/e)^N$. Тогда

$-k\langle \ln(h^{3N}N!)\rangle \approx -kN(\ln N + 3\ln h - 1)$ $\quad Z = V^N (2\pi mkT)^{3N/2}$

вместе:

$S = kN\left(\frac{3}{2}\ln T + \ln V - \ln N\right) + Ns_0$

Ур-е Лиувилля: $\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_1^n\left(\frac{\partial w}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial w}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right) = 0$

$\exists$ нач сост изв абс. точно. Разв. абс. предсказ:

$w(x, t=0) = \delta(x - x_0) \Rightarrow w(x,t) = \delta(x - x_s(t))$, где $x_s(t)$ - реш. ур-ей Гамильтона с усл $x_s(0) = x_0$

$\exists$ нач сост равновер. выбир из W - набор абс точ изв знач. нач неопр сохран: варианты развив абс предсказ, в $\forall$ мом. сист равновер нах. в W разл. сост. $S = k\ln W$ не увел

$\exists$ нач сост равновер распр в обл Ω занятой фаз. объем сохр: нач $w(x, t=0) = \begin{cases} 1/Vol[\Omega], & x\in\Omega \\ 0, & x\notin\Omega \end{cases}$

эти знач сохр вдоль траект в фаз пр-ве, обл Ω деформ, но не растет! $S = k\ln Vol[\Omega] = const$

Возр. ли энтроп. вообще? $S = -k\langle \ln w\rangle = -k\int \underbrace{(w\ln w)}_{=f(w)}dx$..

14

$$\frac{dS}{dt} = -k\frac{d}{dt}\int f(\omega)dX = -k\int\frac{df}{d\omega}\left(\frac{\partial\omega}{\partial t}\right)_X dX$$ здесь не диф $X(t)$ только по явн t

из ур. Лиув: $\frac{d\omega}{dt}=0$ получ $\left(\frac{d\omega}{dt}\right)_X = -\sum\left(\frac{\partial\omega}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial\omega}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}\right)$

$$\frac{df}{d\omega}\sum\left(\frac{\partial\omega}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial\omega}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}\right) = \sum\left(\frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}\right)$$

$$\Delta \int\frac{\partial f}{\partial p_{1x}}\frac{\partial H}{\partial q_{1x}}dX = \int d\{X|p_{1x}, q_{1x}\}\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial f}{\partial p_{1x}}dp_{1x}}_{=0}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial H}{\partial q_{1x}}dq_{1x} = 0 \Rightarrow \text{Нет}$$

(15) Оценка времени и длины св. пробега молек в газе...

Случ блужд: Марковский процесс — след. перемещ. не зав от пред
сам прост модель: одномер зад, в котор все перемещ. δx — случ, но распр одинак, причем $\langle \delta x \rangle = 0$, $D[\delta x] \equiv \sigma_{\delta x}^2$

Полн пер.: $\Delta x = \sum \delta x_i$, сред: $\langle \Delta x \rangle = \sum \langle \delta x_i \rangle = 0$,

дисперс: $D[\Delta x] = \langle (\Delta x)^2 \rangle = \sum D[\delta x_i] = N \sigma_{\delta x}^2$ число отрез $N = \frac{t}{\tau_0}$
где τ_0 — время своб. проб. $\Rightarrow$

$$D[\Delta x](t) = \frac{\sigma_{\delta x}^2}{\tau_0} t \equiv 2Dt, \text{ где } D = \frac{\sigma_{\delta x}^2}{2\tau_0} \text{ — коэф диф}$$

свобод пробег:

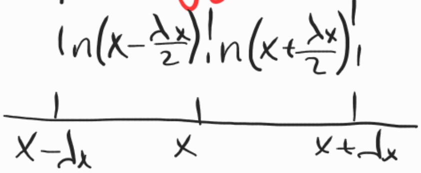
Δ "среднестат" молек, движ с $v_{отн} = \langle v \rangle \sqrt{2}$. Впереди на раст $L = v_{отн} T$ она гипотетич заденет все молек, центры котор леж. ближе, чем диам молек d к оси ее движ. Число: $N(L) = n \pi d^2 L$, n — конц.

Ср вр. свобод. проб τ_0 из того, что $N(v_{отн} \tau_0) = 1 \Rightarrow$
$\Rightarrow \tau_0 = \frac{1}{\pi d^2 n v_{отн}} \Rightarrow$ ср. длина св пробега:

$$\lambda = \langle v \rangle \tau_0 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$$

диффуз	теплопров	вязкость
перед. кол-ва примеси между обл с высок и низк конц.	передача кин. эн. между обл с высок и низ темп	перед. импульса между сл жид (газа) тек с разн скор.

диффуз:



Δ в 1-D зад. вообраз стенку с площ. S. через нее за τ_0 пройдут все молек примеси, леж правее и лев. нее ближе, чем на x-длину св. пр. λ_x и движ в нуж напр.

$\Delta N_{\rightarrow} \approx \frac{1}{2} n\left(x - \frac{\lambda_x}{2}\right) S \lambda_x$ и $\Delta N_{\leftarrow} \approx \frac{1}{2} n\left(x + \frac{\lambda_x}{2}\right) S \lambda_x$ $n(x)$ — зав конц

суммар поток:

$$j_x = \frac{\Delta N_{\rightarrow} - \Delta N_{\leftarrow}}{S\tau_0} \approx \frac{1}{2} \frac{\lambda_x}{\tau_0} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \lambda_x = -\underbrace{\frac{\lambda_x^2}{2\tau_0}}_{\equiv D} \frac{\partial n}{\partial x}$$

$\equiv D$ — коэф дифф

15

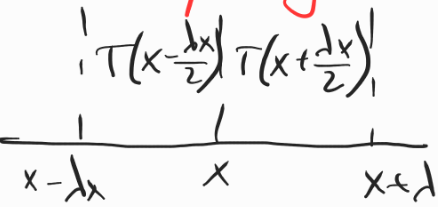
подст j_x в ур непр: $\frac{\partial n}{\partial t}+\frac{\partial j_x}{\partial x}=0 \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t}-D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}=0$ – ур дифф.

3d: $j=-D\,\mathrm{grad}\,n$

Из Стратановича: $\lambda_x=\lambda\frac{\langle|v_x|\rangle}{\langle v\rangle}$, где $\langle v\rangle=\ldots=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$,

$\langle|v_x|\rangle=\ldots=\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$ $\Rightarrow D=\frac{\lambda_x^2}{2\tau_0}=\frac{1}{4}\frac{\lambda^2}{2\tau_0}=\frac{1}{8}\lambda\langle v\rangle=\frac{1}{8}\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_{\text{газ}}}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

теплопровод:



$\Delta N_{\rightarrow}=\Delta N_{\leftarrow}\equiv\Delta N\approx\frac{1}{2}n_0 S\lambda_x$, но не равн пот тепл

Т на кажд част прих энерг $E_0(T)=c_V T/N_A \Rightarrow$

$\Rightarrow \Delta Q_{\rightleftarrows}=\Delta N\frac{c_V}{N_A}T\left(x\mp\frac{\lambda_x}{2}\right)$

сумм. поток. тепла:

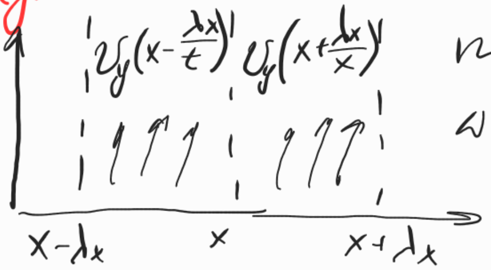
$$j_{Qx}=\frac{\Delta Q_{\rightarrow}-\Delta Q_{\leftarrow}}{S\tau_0}\approx-\frac{\lambda_x^2}{2\tau_0}\frac{c_V n_0}{N_A}\frac{\partial T}{\partial x}=-\underbrace{\frac{\lambda_x^2}{2\tau_0}\rho c_V^{(уд)}}_{\equiv\varkappa}\frac{\partial T}{\partial x}$$ – коэф тепл.

подст j_{Qx} в ЗСЭ для $w_Q=n_0E_0(T)=\rho c_V^{(уд)}T$

$\frac{\partial w_Q}{\partial t}+\frac{\partial j_{Qx}}{\partial x}=0\Rightarrow\frac{\partial w_Q}{\partial t}-\varkappa\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}=0$ – ур. е теплопр

3d: $j_Q=-\varkappa\,\mathrm{grad}\,T$

вязк:



x-потоки част → и ← равны, но не равн потоки переносим. или y-импульсов.

$\Delta N_{\rightarrow}=\Delta N_{\leftarrow}\equiv\Delta N\approx\frac{1}{2}n_0 S\lambda_x$

$\Delta p_{y\rightleftarrows}=\Delta N\cdot m_0 v_{y0}\left(x\mp\frac{\lambda_x}{2}\right)$

сум. пот. y-имп: $(j_{p_y})_x=\frac{\Delta p_{y\rightarrow}-\Delta p_{y\leftarrow}}{S\tau_0}\equiv\frac{dF_{xy}}{dS}\approx-\underbrace{\frac{\lambda_x^2}{2\tau_0}\rho}_{=\eta}\frac{\partial v_y}{\partial x}$ – коэф вяз.

$\frac{\partial F_{xy}}{\partial S}=-\eta\frac{\partial v_y}{\partial x}$

3d: $\frac{\partial F_{ij}}{\partial S_i}=-\eta\frac{\partial v_j}{\partial x_i}$

⑯ Броун. движ. как частн. сл. зад о случ блужд. ...

Опр: Броун движ - случ. блужд мелк. частиц в жидк или газе, обусловл. случ соудар.

Теор Эйнш. - Смолуховского: коэф. вяз трен. сферич част. радиуса r_0 согл. ур-ям классич. гидромех:

$\gamma = F_{тр}/v = 6\pi\eta r_0$ (η - коэф. вязк из 15)

Случ. блужд. броун. част и вязк имеют одну и ту же молек. природу. Коэф. диф. случ. блужд =

$D = RT/\gamma N_A$ (знач R измер после договор: 1 моль = 2 грамма H_2)

причем диф? Стохаст ур. Ланжевена:

$m\ddot{r} = F - \gamma v + R$, где F - регул. сила, R - случ. Тогда:

$\langle|\dot{r}|^2\rangle(t) \to const = \frac{3kT}{m}$ и $\langle|r|^2\rangle(t) = 6\frac{RT}{\gamma N_A}t$

вместо этого мож. ∆ ур PDF для коорд бр. част $\omega(r,t)$

$\frac{\partial\omega}{\partial t} - \frac{RT}{\gamma N_A}\Delta\omega + \frac{\nabla(F\omega)}{\gamma} = 0$ при $F=0$ - ур-е диф для $\omega(r,t)$

Опыт П: изготовил мельчайш (0,2-5 мкм) шарики из особ древес. смолы, разделил по размерам. Наблюд хаотич движ, фокусир на различ слои. Удалось подтв, что сред кв. смещ. лин. раст. со вр. Измерил коэф. диф и получил:

$N_A = \frac{RT}{\gamma D} = \frac{RT}{2\pi\eta r_0 D} \approx 70{,}5\cdot 10^{22}$

Измерил также концентр. шариков на разн. высотах, и гипотеза о применим распр. Больцм. привела к схож рез

17) Парциал. плотн. вер для внут т/д парам. Усл. энтр. Ф-ла Эйнштейна для оц. флуктуац. т/д пар. в изолир сист.

парц. плот:

Идея: фиксир первые n перем, от котор завис распр, ост случ. Для этой сист счит энтроп:

ф. Эйнштейна: $$w(\vec{\Lambda})=\exp\left(\frac{S(\vec{\Lambda})-S}{k}\right)$$ ← только для изолир сист

перейдем от канон перемен X к совокуп $(\vec{\Lambda},\Sigma)$, где $\vec{\Lambda}$ - небольш. число n макропарам, Σ - дополняющ. "$6N-n$": $w(X)=w(\vec{\Lambda},\Sigma)$. Тк $w(\vec{\Lambda},\Sigma)=w(\vec{\Lambda})w(\Sigma)$, то:

$$S=-k\langle \ln w\rangle=-k\int\left[\ln w(\vec{\Lambda})+\ln w(\Sigma|\vec{\Lambda})\right]w(\vec{\Lambda})\,w(\Sigma|\vec{\Lambda})\,d\vec{\Lambda}\,d\Sigma=$$

$$\equiv S_{\vec{\Lambda}}+\underbrace{\int S(\vec{\Lambda})\,w(\vec{\Lambda})\,d\vec{\Lambda}}_{\text{условн энтроп}}$$, где

а) $S_{\vec{\Lambda}}=-k\int w(\vec{\Lambda})\ln w(\vec{\Lambda})\,d\vec{\Lambda}$ - энтроп, связ только с "беспор" $\vec{\Lambda}$

б) $S(\vec{\Lambda})=-k\int w(\Sigma|\vec{\Lambda})\ln w(\Sigma|\vec{\Lambda})\,d\Sigma$ - част. усл. энтр при зад $\vec{\Lambda}$

в микрокан. ансамб $w(X)\equiv w(\vec{\Lambda},\Sigma)=1/W$ для $\forall X: H(X)=E_0$

расчит усл. част. энтроп.:

$$S(\vec{\Lambda})=-k\int w(\Sigma|\vec{\Lambda})\ln w(\Sigma|\vec{\Lambda})\,d\Sigma=-k\int\left(\ln w(X)-\ln w(\vec{\Lambda})\right)w(\Sigma|\vec{\Lambda})\,d\Sigma$$

$$k\int w(\Sigma|\vec{\Lambda})\ln w(\vec{\Lambda})\,d\Sigma=k\ln w(\vec{\Lambda})\int w(\Sigma|\vec{\Lambda})\,d\Sigma=k\ln w(\vec{\Lambda})$$

$$-k\int w(\Sigma|\vec{\Lambda})\ln w(X)\,d\Sigma=k\ln W\int_{H(X)=E_0} w(\Sigma|\vec{\Lambda})\,d\Sigma=S$$

в итоге: $k\ln w(\vec{\Lambda})=S(\vec{\Lambda})-S\Rightarrow$ то, что хотим

микронарушен:

в равновесн. сост: $S(\vec{\Lambda})\to\max$, но флуктуац $\vec{\Lambda}$ привод к отклон S от max. - частн. пример.

характерный масштаб уменьш ΔS порядка k (большие - слишком маловероят), но такие микронар. кратковр, а в долгоср перспект энтроп всё равно не убыв

18 Парциал. плотн. вер для внут т/д парам. Ф. для оценки в неизолир т/д системе

идея: для неизолир - аналог 17, но расшир до изолир с термост

Ф. Эйнш: $w(\bar{\Lambda}) = \exp\left(\frac{S(\bar{\Lambda}) - S}{k}\right)$ — только в изолир.

канон распр Гиббса: $w(x) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{H(x)}{kT}\right)$, $\ln w(x) = -\ln Z - \frac{H(x)}{kT}$

$$Z = \int_\infty \exp\left(-\frac{H(x)}{kT}\right)dx$$

найдем PDF $w(\bar{\Lambda})$ при пом част. усл. энтр.

$S(\bar{\Lambda}) = -k\int(\ln w(x) - \ln w(\bar{\Lambda}))\,w(\Sigma|\bar{\Lambda})\,d\Sigma =$ H — гамильт.

$= k\ln Z + k\ln w(\bar{\Lambda}) + \frac{1}{T}\underbrace{\int H(\bar{\Lambda},\Sigma)\,w(\Sigma|\bar{\Lambda})\,d\Sigma}_{\equiv U(\bar{\Lambda})}$ — усл внут эн.

Введем усл своб энерг: $F(\bar{\Lambda}) = U(\bar{\Lambda}) - TS(\bar{\Lambda})$

$w(\bar{\Lambda}) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{F(\bar{\Lambda})}{kT}\right) = \exp\left(\frac{F - F(\bar{\Lambda})}{kT}\right)$ равновес $\bar{\Lambda}$ соотв $F(\bar{\Lambda}) \to \min$

Флуктуируют парам и сист и терм: $\Delta U_{терм} = -\Delta U$, $\Delta V_{терм} = -\Delta V$...
но флукт. терм принебреж (тк он оч. большой)
Флукт энтр. терм: $T\Delta S_{терм} = \Delta U_{терм} + p\Delta V_{терм} = -\Delta U - p\Delta V$
Совокуп. сист + термост изолир => форм. Эйншт.

$w(\Delta) \sim \exp\left(\frac{\Delta S + \Delta S_{терм}}{k}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta U + p\Delta V - T\Delta S}{kT}\right)$ Оценим ΔU методом трап:

$\Delta U = \int_{равн}^{откл} TdS - pdV \approx \left(T + \frac{\Delta T}{2}\right)\Delta S - \left(p + \frac{\Delta p}{2}\right)\Delta V$

$\Rightarrow w(\Delta) \sim \exp\left(-\frac{\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V}{2kT}\right)$

(V,T) предст: $\Delta p \approx \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T$; $\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V$

в итоге:

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

Пример завис от Чичигиной: флуктуаць. числа частиц в выдел. объеме убыв с числом частиц как $1/\sqrt{N}$

(19) Идея получ цепочки ур-ей ББГКИ из ур Лиув. Ур-е для
Боголюбова - Борна - Грина - Кирквуда - Ивона
одночастич. ф распр., ...

PDF для всех частиц: $\omega(r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N, t)$

Перенормир получ N-частич ф. распр. $f_N(\dots) = V^N \omega(\dots)$

с усл нормировки: $\int f_N(\dots) \frac{dr_1 \dots dr_N}{V^N} dp_1 \dots = 1$

Маргинализир. f_N, чтобы получ s-частич ф-ции распр

$$f_s(r_1, \dots, r_s, p_1, \dots, p_s, t) = \int f_N(r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N, t) \frac{dr_{s+1} \dots dr_N}{V^{N-s}} dp_{s+1} \dots dp_N$$

с усл нормир: $\int f_s(\dots) \frac{dr_1 \dots dr_s}{V^s} dp_1 \dots dp_s = 1$

ур-е Лиув для f_N при $H = \sum \left(\frac{|p_i|^2}{2m} + \Pi(r_i) \right) + \sum \varphi(r_{ij})$:

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum \left[\frac{p_i}{m} \frac{\partial f_N}{\partial r_i} - \left(\nabla \Pi(r_i) + \sum \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_i} \right) \frac{\partial f_N}{\partial p_i} \right] = 0$$

Применим операц $\mathcal{L}[\bullet] = \int (\bullet) \frac{dr_{s+1} \dots dr_N}{V^{N-s}} dp_{s+1} \dots dp_N$

1) $\mathcal{L}\left[\frac{\partial f_N}{\partial t}\right] = \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{L}[f_N] = \frac{\partial f_s}{\partial t}$

2) $\mathcal{L}\left[\frac{p_i}{m} \frac{\partial f_N}{\partial r_i}\right] = \begin{cases} \frac{p_i}{m} \frac{\partial f_s}{\partial r_i}, & i \le s \\ 0, & i > s \end{cases}$

3) $\mathcal{L}\left[\nabla \Pi(r_i) \frac{\partial f_N}{\partial p_i}\right] = \begin{cases} \nabla \Pi(r_i) \frac{\partial f_s}{\partial p_i} & i \le s \\ 0 & i > s \end{cases}$

4) $\mathcal{L}\left[\frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_i} \frac{\partial f_N}{\partial p_i}\right] = \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_i} \frac{\partial f_s}{\partial p_i}$, $i, j \le s$ или 0 при $i > s$ или

5) $\mathcal{L}\left[\frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_i} \frac{\partial f_N}{\partial p_i}\right] = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial p_i} \int \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_i} f_{s+1}(r_1, \dots, r_s, r_j, p_1, \dots, p_s, p_j, t) dr_j dp_j$

(1)+(2)+(3)+(4) сократят суммир с N до S, (5) - новое слаг в п ч.

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + \sum^{s} \left(\frac{\partial H_s}{\partial p_i} \frac{\partial f_i}{\partial r_i} - \frac{\partial H_s}{\partial r_i} \frac{\partial f_s}{\partial p_i} \right) = \frac{N-s}{V} \sum^{s} \frac{\partial}{\partial p_i} \int \frac{\partial \varphi(r_{i,s+1})}{\partial r_i} f_{s+1}(\dots r_{s+1}, \dots, p_{s+1}) dr_{s+1} dp_{s+1}$$

где $H_s = \sum^{s} \left(\frac{|p_i|^2}{2m} + \Pi(r_i) \right) + \sum^{s} \varphi(r_{ij})$ - s-частич гамильтон.

19 1-частич ф-ция распр: $f(r, p, t)$ опис статистику $\forall$ частицы
проинт f по r/V – получим распр p

$$w(p, t) = \int f(r, p, t)\frac{dr}{V}$$

проинт f по p – получим распр r: $w(r, t) = \frac{1}{V}\int f(r, p, t)\,dp$

концентр: $n(r, t) = \frac{N}{V}\int f(r, p, t)\,dp$

ур-е для 1-част ф.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m}\frac{\partial f}{\partial r} - \frac{\partial \Pi(r)}{\partial r}\frac{\partial f}{\partial p} = \frac{N}{V}\frac{\partial}{\partial p}\int \frac{\partial \Phi(|r-r_2|)}{\partial r} f_2(r, r_2, p, p_2, t)\,dr_2\,dp_2$$

приближ бу взаимод: Если в п.ч $\Phi = 0$, то получ переносное ур-е: знач f сохр вдоль траект и т/д равновес не достиг.

релаксац. приближе: знаем, что $f \to$ к максвелл-больц. распред $f_{МБ}$. Если сист наход "уже почти" в равновес, то можем искусственно созд п.ч под наши ожид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m}\frac{\partial f}{\partial r} - \frac{\partial \Pi(r)}{\partial r}\frac{\partial f}{\partial p} = -\frac{f - f_{МБ}}{\tau_{рел}}, \text{ где}$$

$$f_{МБ} \sim n(r)\exp\left(-\frac{|p-p_0|^2}{2mkT(r)}\right)$$ В этом случ

$$(f - f_{МБ}) \sim \exp(t/\tau_{рел}),$$ где $\tau_{рел}$ – время релаксации

20) Идея получ цепочки ур-ей ББГКИ из ур Лиув Гипотеза молек хаоса и кинет ур-е Больцмана

Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона

одночастич. ф распр., ...

PDF для всех частиц: $w(r_1, \dots r_N, p_1, \dots, p_N, t)$

Перенормир получ N-частич ф. распр. $f_N(\dots) = V^N w(\dots)$

с усл нормировки: $\int f_N(\dots) \frac{dr_1 \dots dr_N}{V^N} dp_1 \dots = 1$

Маргинализир. f_N, чтобы получ s-частич ф-ции распр

$$f_s(r_1, \dots, r_s, p_1, \dots, p_s, t) = \int f_N(r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N, t) \frac{dr_{s+1} \dots dr_N}{V^{N-s}} dp_{s+1} \dots dp_N$$

с усл нормир: $\int f_s(\dots) \frac{dr_1 \dots dr_s}{V^s} dp_1 \dots dp_s = 1$

ур-е Лиув для f_N при $H = \sum\left(\frac{|p_i|^2}{2m} + \Pi(r_i)\right) + \sum \varphi(r_{ij})$:

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum\left[\frac{p_i}{m}\frac{\partial f_N}{\partial r_i} - \left(\nabla \Pi(r_i) + \sum \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_i}\right)\frac{\partial f_N}{\partial p_i}\right] = 0$$

Применим операц $\mathcal{L}[\cdot] = \int (\cdot) \frac{dr_{s+1} \dots dr_N}{V^{N-s}} dp_{s+1} \dots dp_N$

1) $\mathcal{L}\left[\frac{\partial f_N}{\partial t}\right] = \frac{\partial}{\partial t}\mathcal{L}[f_N] = \frac{\partial f_s}{\partial t}$

2) $\mathcal{L}\left[\frac{p_i}{m}\frac{\partial f_N}{\partial r_i}\right] = \begin{cases} \frac{p_i}{m}\frac{\partial f_s}{\partial r_i}, & i \le s \\ 0, & i > s \end{cases}$

3) $\mathcal{L}\left[\nabla \Pi(r_i) \frac{\partial f_N}{\partial p_i}\right] = \begin{cases} \nabla \Pi(r_i) \frac{\partial f_s}{\partial p_i} & i \le s \\ 0 & i > s \end{cases}$

4) $\mathcal{L}\left[\frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_i} \frac{\partial f_N}{\partial p_i}\right] = \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_i} \frac{\partial f_s}{\partial p_i}$, $i, j \le s$ или 0 при $i > s$ или

5) $\mathcal{L}\left[\frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_i} \frac{\partial f_N}{\partial p_i}\right] = \frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial p_i}\int \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_i} f_{s+1}(r_1, \dots, r_s, r_j, p_1, \dots, p_s, p_j, t) dr_j dp_j$

(1)+(2)+(3)+(4) сократят суммир с N до S, (5) – новое слаг в п ч

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + \sum^{s}\left(\frac{\partial H_s}{\partial p_i}\frac{\partial f_i}{\partial r_i} - \frac{\partial H_s}{\partial r_i}\frac{\partial f_s}{\partial p_i}\right) = \frac{N-s}{V}\sum^{s}\frac{\partial}{\partial p_i}\int \frac{\partial \varphi(r_{i,s+1})}{\partial r_i} f_{s+1}(\dots r_{s+1}, \dots, p_{s+1}) dr_{s+1} dp_{s+1}$$

где $H_s = \sum^{s}\left(\frac{|p_i|^2}{2m} + \Pi(r_i)\right) + \sum^{s}\varphi(r_{ij})$ – s-частич гамильтон.

20 1-частич ф-ция распр: $f(r,p,t)$ опис статистику $\forall$ частицы
проинт f по r/V – получим распр p

$$w(p,t)=\int f(r,p,t)\frac{dr}{V}$$

проинт f по p – получим распр r: $w(r,t)=\frac{1}{V}\int f(r,p,t)dp$
концентр: $n(r,t)=\frac{N}{V}\int f(r,p,t)dp$

ур-е для 1-част ф.

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{p}{m}\frac{\partial f}{\partial r}-\frac{\partial \Pi(r)}{\partial r}\frac{\partial f}{\partial p}=\frac{N}{V}\frac{\partial}{\partial p}\int\frac{\partial \Phi(|r-r_2|)}{\partial r}f_2(r,r_2,p,p_2,t)\,dr_2\,dp_2$$

гипотеза молек хаоса: частицы некоррелированы до столкновения: $f_2(r,r_2,p,p_2,t)\approx f(r,p,t)f(r_2,p_2,t)$

кинет ур-е Больц:

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{p}{m}\frac{\partial f}{\partial r}-\frac{\partial \Pi(r)}{\partial r}\frac{\partial f}{\partial p}=\frac{N}{V}\int\left[f(r,p',t)f(r,p_2',t)-f(r,p,t)f(r,p_2,t)\right]B(\{p\},\Omega)\,d\Omega\,dp_2$$

инт в п.ч – интеграл столкновений $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{ст}$ и опис все парн столкновительные процессы: 2 частицы, имевш. импульсы p,p_2, после столк приобр имп p',p_2' импульсы до столк опр импульсы после. За конкрет вид. преобр отвеч ф-ция $B(p,p_2,p',p_2';\Omega)$, где Ω – доп парам. задачи рассеяния

формулир H-теор

Больцман ввел H-функционал: $H(t)=\int f(r,p,t)\ln f(r,p,t)\,dr\,dp$
посчитал $dH/dt=\int\frac{\partial f}{\partial t}\ln f\,dr\,dp$
Потом $dH/dt=\int\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{ст}\ln f\,dr\,dp=\ldots$
В послед переходе инт. вычисл через все 4 раз импульса по очер. и введено: $f'=(..p')$, $f_2=(..p_2)$, $f_2'=(..p_2')$

Итог:

$$\frac{dH}{dt}\leq 0$$

связь: слабокор. част $\Rightarrow f_N(r,..p..,t)\approx\prod^N f(r_i,p_i,t)$

$$S=-\frac{k}{V^N}\left\langle\ln\frac{f_N}{V^N}\right\rangle\approx-kN\left[\frac{H}{V}-\ln V\right]$$