

ЗАМЕТКИ ПО ОБЩЕЙ ФИЗИКЕ II

Авторы: Хоружий Кирилл
Примаков Евгений
Гладышева Аня

От: 06.06.2020

Содержание

1	Уравнение состояния	2
1.1	Тепловое расширение тел	2
1.2	Внутренняя энергия идеального газа	2
2	Второе начало термодинамики	2
3	Термодинамические потенциалы	3
3.1	Уравнение Майера	3
3.2	Условия термодинамической устойчивости	4
4	Поверхностное натяжение	5
5	Фазовые переходы	5
6	Ликбез по газу Ван-дер-Ваальса	6
7	Реальные газы	7
8	Адиабатические процессы в газах	8
9	ЛикБез по распределениям	9
10	Распределение Больцмана и Гиббса	10
11	Статистика классических систем	10
12	Статистический вес	13
12.1	Энтропия	13
12.2	Распределение Гиббса-Больцмана	13
12.3	Квантовая теплоемкость	14
13	Процессы переноса в газах	15

1 Уравнение состояния

Таблица 1: Коэффициенты

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \left| \quad \gamma = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \left| \quad \beta_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right.$$

1.1 Тепловое расширение тел

В окрестности минимума потенциальной энергии разложим ее в ряд

$$V(r) = V(d) + \frac{1}{2}Bx^2 + \frac{1}{3}Cx^3 \dots,$$

где $x = r - d$.

При $C = 0$, $\bar{x} = 0$. Если раскладывать дальше:

$$\bar{x}^2 \approx \frac{kT}{B}, \quad \bar{x} = -\frac{C}{B^2}kT.$$

Для общего удлинения цепочки:

$$\bar{r} = d(1 + \alpha T).$$

В итоге

$$\alpha = \frac{\bar{r} - d}{d} \frac{1}{T} = -\frac{C}{B^2 d} k$$

1.2 Внутренняя энергия идеального газа

STM. Теплоемкость C_V является функцией только температуры.

Доказательство. Рассмотрим *адиабатический* процесс Джоуля-Томпсона. Газ прошел от P_1 до P_2 :

$$\delta A + dU = 0, \quad A = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

$$(\text{на опыте}) PV = \nu RT \Rightarrow T_1 = T_2$$

$$\text{таким образом: } \Rightarrow U = U(T)$$

□

EQ. Уравнение политропы:

$$PV^\gamma = \text{const}, \quad \text{где } \gamma = \frac{c - c_P}{c - c_V} \quad (1)$$

2 Второе начало теродинамики

Формулировка Клаузиуса. Невозможен круговой процесс, *единственным* результатом которого был бы переход тепла от тела более холодного к телу более нагретому (невозможна машина Клаузиуса).

Формулировка Томпсона (Кельвина). Невозможен круговой процесс, *единственным* результатом которого было бы совершение работы за счёт теплоты, взятой от одного какого-либо тела (невозможна машина Томсона).

THR. Формулировки эквивалентны.

△. Пусть существует машина Томпсона. Преобразуем её работу в тепло переданное термостату с более высокой температурой. Получили машину Клаузиуса.

Пусть существует машина Клаузиуса. Пусть есть 2 резервуара: $T_2 < T_1$. Запустим тепловую машину, пусть она произвела работу $A = Q_1 - Q_2$. Далее машиной Клаузиуса перегоним тепло Q_2 от холодильника к нагревателю. Получили машину Томпсона. □

Теорема₁ Карно. КПД любых идеальных машин, работающих по циклу Карно между двумя заданными термостатами, равны и не зависят от конкретного устройства машин и вида рабочего тела.

Теорема₂ Карно. КПД любой тепловой машины, работающей между двумя резервуарами, не может превышать КПД машины Карно, работающей между теми же резервуарами.

Δ_1 . Пусть это не так. Запустим две машины Карно K_a и K_b : $\nu_1 > \nu_2$. Есть два резервуара P_1 и P_2 : $T_1 > T_2$. Пусть K_a : $1 \rightarrow 2$, K_b : $2 \rightarrow 1$, использует работу A_b . Сделаем так, чтобы $A_a = A_b$. Тогда

$$Q_{b1} = \frac{\eta_a}{\eta_b} Q_a 1.$$

Тогда P_1 получит ΔQ_1 , P_2 потеряет $\Delta Q_2 = \Delta Q_1$

$$\Delta Q_1 = \frac{\eta_a - \eta_b}{\eta_b} Q_a > 0, \quad \Delta Q_2 = (1 - \eta_b) Q_{b1} - (1 - \eta_a) Q_{a1} = \Delta Q_1 > 0.$$

Противоречие с вторым началом. $\Rightarrow \eta_a \leq \eta_b$, но поменяв местами K_a и K_b получим, что $\eta_a = \eta_b$. □

Δ_2 . Аналогично предыдущему доказательству запустим машину Карно K $2 \rightarrow 1$ и более эффективную машину M $1 \rightarrow 2$. Аналогично придём к $\eta_M \leq \eta_K$. □

Неравенство Клаузиуса. Учитывая, что равенство возможно только для обратимого процесса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (2)$$

Δ . По второй теореме Карно $\nu \leq \nu_K$, тогда $1 + Q_2/Q_1 \leq 1 - T_2/T_1$. Частный случай:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Общо рассмотрим контакт с n термостатов температуры T_i . Есть T_0 резервуар и n машин Карно, осуществляющих перекачку тепла Q_{0i} . Для каждой машины

$$\frac{Q_{0i}}{T_0} + \frac{Q'_i}{T_i} = 0$$

Далее подбираются теплоты Q'_i так чтобы полностью компенсировать "расход" T_i . Тогда $Q_0 = T_0 \sum_{i=1}^n Q_i/T_i$. Формально из адиабатичности системы $A = Q_0$, но по второму началу термодинамики $A \leq 0$. Далее рассматривается бесконечно много резервуаров. □

Энтропия. Рассматривается обратимый круговой процесс из 1 в 2, через неравенство Клаузиуса:

$$S_2 - S_1 = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} \quad (3)$$

В замкнутой системе энтропия не убывает.

3 Термодинамические потенциалы

3.1 Уравнение Майера

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \quad (4)$$

Стоит заметить, что

$$C_P > C_V > 0. \quad (5)$$

Доказательство. Распишем $U(T, V)$.

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

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P, \quad (6)$$

получим, Q.E.D. □

Таблица 2: Термодинамические потенциалы

$U_{(S,V)}$		$dU = +TdS - PdV$
$H_{(S,P)}$	$= U + PV$	$dH = +TdS + VdP$
$F_{(T,V)}$	$= U - TS$	$dF = -SdT - PdV$
$G_{(T,P)}$	$= U + PV - TS$	$dG = -SdT + VdP$

3.2 Условия термодинамической устойчивости

Рассмотрим систему тело (P, T, V) + термостат (P_0, V_0, T_0) . Из неравенства Клаузиуса:

$$0 = dU + \delta A - \delta Q = dU + P_0 dV - \delta Q \geq dU + P_0 dV - T_0 dS \equiv dZ,$$

где введено обозначение $Z = Z(V, S) = U + P_0 V - T_0 S$.

Экстремальность: Частные производные по V и S ноль. Считая процесс квазистатическим находим, что $P = P_0, T = T_0$.

Минимальность: Зная, что $d^2 Z \geq 0$, получаем $d^2 U \geq 0$, что доводит до:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V > 0 \quad (7)$$

$$X \equiv \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0. \quad (8)$$

Из (7), получим:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \text{ т. е. } \boxed{C_V > 0}.$$

Из (8), получим:

$$X = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V > 0,$$

далее рассмотрим $P \equiv P(V, T)$

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

Из последних двух уравнений получим:

$$\boxed{X = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0}.$$

Уже зная, что $C_V > 0$, получаем, что $\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0}$. Пожинаем плоды: $\beta_T > 0, C_P > C_V, \gamma > 1$.

4 Поверхностное натяжение

Формула Лапласа:

$$p_{in} - p_{out} = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (9)$$

Термодинамика поверхности

Работа сил поверхностного натяжения при уменьшении площади на $d\Pi$:

$$\delta A = -\sigma d\Pi \quad (10)$$

Формулировка первого начала для квазистатических процессов:

$$TdS = dU - \sigma d\Pi$$

Внутренняя энергия поверхности

$$dF = -TdS + \sigma d\Pi$$

Так как $F = U - TS$:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\Pi}$$

Представим свободную энергию в виде $F = \sigma\Pi$. Тогда:

$$U = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \cdot \Pi \quad (11)$$

5 Фазовые переходы

Химический потенциал $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}$. Тогда

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

Интенсивные величины не зависят от числа частиц в системе, а экстенсивные пропорциональны этому числу, поэтому можно записать:

$$\Phi = \Phi(P, T, N) = N \cdot f(P, T)$$

То есть $\mu = \frac{\Phi}{N}$. Таким образом, химический потенциал есть термодинамический потенциал в расчете на одну частицу.

Поскольку $d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN$ и $\Phi = \mu N$:

$$d\mu = -sdT + vdP,$$

где s и v - энтропия и объем в расчете на одну частицу.

Рассмотрим двухфазную систему, помещенную в жесткую адиабатическую оболочку. Совершим бесконечно малый процесс, в котором фазы находятся в тепловом и механическом равновесии:

$$dU_1 = TdS_1 - PdV_1 + \mu_1 dN_1$$

$$dU_2 = TdS_2 - PdV_2 + \mu_2 dN_2$$

Понятно что $dU_1 = -dU_2$, $dV_1 = -dV_2$ и $dN_1 = -dN_2$. Тогда:

$$TdS = (\mu_1 - \mu_2)dN$$

Энтропия в состоянии равновесия имеет максимум, значит

$$\mu_1 = \mu_2$$

Из того, что $d\mu_1 = d\mu_2$ можно получить уравнение **Клапейрона - Клаузиуса** :

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}}, \quad (12)$$

где $q = s_1 - s_2$. Кстати тут важно, что энтропия именно удельная, иначе бы это не работало

Зависимость давления насыщенного пара от температуры

Из уравнения Клапейрона-Клаузиуса можно получить (газ идеальный, $v_1 \gg v_2$):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{kT^2} P,$$

тогда

$$P = P_0 \exp \left(\frac{q}{kT_0} - \frac{q}{kT} \right). \quad (13)$$

Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью

Пренебрегая зависимостью давления насыщенного пара от температуры:

$$P = P_0 - \frac{gh}{v_1}$$

Найдем h . Для разницы давлений под поверхностью и над поверхностью жидкости:

$$\Delta P = \rho_2 gh = \frac{gh}{v_2} = \sigma K,$$

где K - кривизна поверхности, v_1 и ρ_1 - удельный объем и плотность пара v_2 и ρ_2 - удельный объем и плотность жидкости. В итоге:

$$P = P_0 + \frac{v_2}{v_1 - v_2} \sigma K \quad (14)$$

Если нельзя пренебречь изменением плотности пара с высотой, то есть $P = P_0 \exp \left(-\frac{\mu gh}{RT} \right)$:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\mu v_2}{RT} \cdot (P - P_0 - \sigma K) \quad (15)$$

Если $\frac{\mu v_2}{RT} \cdot |P - P_0| \ll 1$ и $|\sigma K| \gg |P - P_0|$:

$$P = P_0 \exp \left(\frac{\mu v_2}{RT} \sigma K \right). \quad (16)$$

6 Ликбез по газу Ван-дер-Ваальса**0) Уравнение газа Ван-дер-Ваальса**

$$\left(P + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) (V - b\nu) = \nu RT \quad \text{или} \quad P = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{a\nu^2}{V^2} \quad (17)$$

1) Связь с критическими значениями

$$V_{cr} = 3b, \quad P_{cr} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{cr} = \frac{8a}{27Rb} \quad (18)$$

2) Безразмерная форма¹

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \left(\varphi - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau \quad (19)$$

3) Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

$$U(V, T) = C_V T - \frac{a\nu}{V} \quad (20)$$

4) Энтропия газа Ван-дер-Ваальса

$$\Delta S = \nu c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} \quad (21)$$

5) Политропа газа Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b)^{C_{P_{id}}/C_V} = \text{const}, \quad T(V - b)^{R/C_V} = \text{const}. \quad (22)$$

¹Где $\varphi = V/V_{cr}$, $\pi = P/P_{cr}$, $\tau = T/T_{cr}$.

Доказательство. Находится [здесь](#) и чуть ниже. □

7 Реальные газы

Вывод уравнения газа Ван-дер-Ваальса Есть два момента которые хотелось бы учесть: конечный размер молекул и притяжение.

Во-первых пусть молекула – шарик, тогда ограничение объёма на одну молекулу пропорционально количеству вещества на характерный размер молекулы. Тогда

$$V = V - \nu b.$$

Во-вторых учтём притяжение молекул. Так как они нейтрально заряжены в целом и наиболее ощутимым может быть именно электростатическое взаимодействие, то будем считать их примерно диполями, соответственно $E \sim 1/x$. Тогда сила притяжения на одну молкулу со стороны всех остальных $\sim \sum_1^N x_i^{-1} \sim \nu/V$ (считая равномерно распределенными по пространству), тоесть пропорциональна n . Частота соударений также пропорциональна n . Тогда $\Delta p \sim n^2$. Тогда давление на стенку можно записать в виде (17).

Другие уравнение состояния

$$P(V - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) - \text{уравнение Дитеричи}; \quad (23)$$

$$\left(P + \frac{a}{T(V + c)^2}\right)(V - b) = RT - \text{уравнение Клаузиуса}; \quad (24)$$

$$PV = RT \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots\right) - \text{уравнение Камерлинг-Оннеса}, \quad (25)$$

где B_i – вириальный коэффициент, зависящий от температуры.

Критические значения

Рассмотрим всё на грани фолы (и получим *спинодаль*):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \text{ тогда } -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0, \text{ соответственно } P_{ext} = \frac{(V - 2b)a}{V^2}. \quad (26)$$

Также можно найти² *критическую точку*:

$$\frac{dP_{ext}(V)}{dV} = 0, \text{ что равносильно } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Отсюда легко найти (18).

Правило Максвелла

Поскольку $d\mu = -sdT + vdP$, при $T = const$:

$$d\mu = vdP \Rightarrow \mu = Pv - \int Pdv.$$

В начале и в конце горизонтального участка изотермы химические потенциалы должны быть равны, из этого можно получить:

$$\int_{v_1}^{v_2} PdV = P(v_2 - v_1),$$

где v_1 и v_2 - объем жидкости и пара в расчете на одну молекулу. Из этого следует, что площади должны быть равны.

Внутренняя энергия и энтропия

²Такое условие задаёт квадратичную форму. По критерию Сильвестра для положительной определенности требуем положительность каждого из миноров.

Рассмотрим внутреннюю энергию, как $U(T, V)$. С учётом (6), получим

$$dU = C_V dT + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV.$$

Подставив сюда (17), считая $C_V = \text{const}$, получим (20):

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV, \text{ или } U = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (27)$$

Аналогично найдём S , учитывая, что $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV.$$

8 Адиабатические процессы в газах

Дросселирование газа

Считая P_1 и P_2 постоянными, получим, что работа в левой части $A_1 = P_1 V_1$, в правой части $A_2 = P_2 V_2$. Тогда при $\delta Q = 0$,

$$A_1 - A_2 = (U_2 + \dots) - (U_1 + \dots).$$

Таким образом $H_1 = U_1 + P_1 V_1 = H_2$.

Уравнение Бернулли

Вдоль линии тока:

$$u + \frac{P}{\rho} + gh + \frac{v^2}{2} = \text{const}. \quad (28)$$

Или:

$$i + gh + \frac{v^2}{2} = \text{const}, \quad (29)$$

где i - удельная энтальпия.

Скорость истечения газа из отверстия

Применим уравнение Бернулли:

$$i_1 + \frac{v_1^2}{2} = i_2 + \frac{v_2^2}{2}$$

Считая скорость v_1 внутри баллона пренебрежимо малой:

$$v_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2)}$$

Допустим теперь, что газ идеальный и что зависимость C_V от температуры можно пренебречь. Значит:

$$i = \frac{C_p T}{\mu}$$

Подставив это в выражение для v и выразив T через P через уравнение адиабаты, получим в итоге:

$$v_2 = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_p T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]} \quad (30)$$

Дифференциальный эффект Джоуля Томпсона

Рассмотрим энтальпию, как функцию температуры и давления. Отсюда найдём $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$. Далее исполь-

зуем $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$, $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$. Таким образом, получаем³

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P} \left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right). \quad (31)$$

Тогда для газа Ван-Дер-Ваальса:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \left(\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}\right) \quad (32)$$

Знак эффекта меняется при *температуре инверсии*:

$$T_{inv} = \frac{2a}{Rb} \frac{(V-b)^2}{V^2}. \quad (33)$$

Интегральный эффект Джоуля Томпсона

Газ в состоянии 2 разреженный (т.е. почти идеальный газ). Соответственно запишем сохранение энтальпии, подставим (17), уравнение и.г., и получим:

$$(C_V + R)(T_2 - T_1) = \frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}. \quad (34)$$

Тогда температура инверсии:

$$T_{inv} = \frac{2a}{Rb} \frac{V_1 - b}{V_1}. \quad (35)$$

9 ЛикБез по распределениям

1) Биномиальное распределение⁴

$$W_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}. \quad (36)$$

2) Распределение Пуассона⁵

$$W(n, \bar{n}) = \frac{\bar{n}^n}{n!} \exp -\bar{n}. \quad (37)$$

2) Распределение Гаусса⁶

$$W(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (38)$$

3) Распределение⁷ v

$$1D \quad f_1(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (39)$$

$$2D \quad f_1(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{2/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (40)$$

$$3D \quad f_1(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (41)$$

4) Характерные скорости

$$v_{in\ max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad \langle v^2 \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (42)$$

³там не совсем частная, а Δ

⁴Дисперсия $\sigma^2 = \bar{n}(1-p)$, $\bar{n} = pN$.

⁵Где \bar{n} – среднее количество частиц в рассматриваемом объеме.

⁶Где $x = n - n_{max}$, $\sigma = \sqrt{Npq}$.

⁷ $F_1(|v|) = 2f_1(v)$, $F_2(|v|) = 2\pi v f_2(v)$, $F_3(|v|) = 4\pi v^2 f_3(v)$. $F(v)dv = dW = F(\varepsilon)d\varepsilon$, $dv = dE/\sqrt{2mE}$.

5) Интегралы

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha \cdot \xi^2) d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (43)$$

10 Распределение Больцмана и Гиббса

1) Распределение Больцмана

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \quad (44)$$

2) Распределение Максвелла-Больцмана

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^6\gamma = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2 + \varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r})}{kT}\right) d^6\gamma \quad (45)$$

Распределение Больцмана

Для молекул газа, описываемых **классической механикой**, можно ввести распределение молекул по **фазовому пространству**. Пусть dN – среднее число молекул, с r степенями свободы, в элементе объёма $dp dq = dp_1 \dots dp_r dq_1 \dots dq_r$. Или:

$$dN = n(p, q) d\tau, \quad \tau = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^r}, \quad n(p, q) = \exp \frac{\mu - \varepsilon(p, q)}{T}$$

Для поля внешних сил, введём объемную силу f (на одну частицу). Для слоя газа толщиной dz , площадью S , в элементе объёма $dN = nS dz$ частиц. Условие механического равновесия для них:

$$f_z dN + P(z) dS - P(z dz)S = 0 \rightsquigarrow \frac{\partial P}{\partial z} = f_z n$$

Откуда получаем барометрическую формулу, aka распределение Больцмана:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

11 Статистика классических систем

Теорема Лиувилля

Пусть рассматриваемая макроскопическая система имеет s степеней свободы. То есть положение точек системы описывается s координатами, тогда её состояние в данный момент определяется s координатами q_i и соответствующих им s скоростей p_i (в статистике принято использовать импульсы).

Мысленно выделим из замкнутой макро-системы весьма малую, но всё ещё макроскопическую **подсистему**, которая уже не будет замкнутой системой. Решим задачу об эволюции подсистемы статистически:

Обозначим $\Delta p \Delta q$ некоторый малый участок фазового объёма пространства подсистемы (с соответствующими p_i, q_i и $\Delta p_i, \Delta q_i$). В течении достаточно большого времени T фазовая траектория много раз пройдёт через всякий такой $\Delta p \Delta q$. Пусть Δt – та часть T , в течение которой траектория находилась в данном $\Delta p \Delta q$. Введём вероятность наблюдения системы в данном участке: $\omega = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}$.

А для бесконечно малых: $d\omega = \rho(p_1, \dots, p_s, q_1, \dots, q_s) dp dq$, где ρ – функция всех координат и импульсов системы, **функция статистического распределения**. Также можно вычислить статистически **среднее значение** любой величины $f(p, q)$: $\bar{f} = \int f(p, q) \rho(p, q) dp dq$. Усреднение с помощью ρ освобождает от необходимости следить за зависимостью от времени величины $f(p, q)$, однако, если бы мы знали $f = f(t)$, то $\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt$.

В выделенных макроскопических подсистемах с окружающими взаимодействуют лишь частицы, находящиеся на границе, однако таких частиц мало, по сравнению с частицами в объёме всей подсистемы, тогда можно считать такие подсистемы **квазизамкнутыми** – замкнутыми в течении небольшого промежутка времени. Тот факт, что различные подсистемы слабо взаимодействуют друг с другом, приводит к тому, что можно считать их **независимыми**, то есть $\rho_{12} = \rho_1 \rho_2$, а также $\bar{f}_1 \bar{f}_2 = \overline{f_1 f_2}$

Рассмотрим колебания величины f с течением времени. Введём величину характеризующую в среднем ширину интервала этого изменения: $\Delta f = f - \bar{f}$, или $\langle (\Delta f)^2 \rangle = \bar{f}^2 - \bar{f}^2$ – корень из которой называется **среднеквадратичной флуктуацией** величины f . И чем меньше отношение $\langle (\Delta f)^2 \rangle / \bar{f}$ (относительная флуктуация), тем более вероятно нахождения f в ничтожном отклонении от своего среднего значения.

И так, мы наблюдаем в течении длительного времени некоторую подсистему. Разделим этот промежуток времени на очень большое количество одинаковых маленьких интервалов, разделённых моментами времени t_1, t_2, \dots , в каждый момент подсистема изобразится точкой фазового пространства A_1, A_2, \dots . В пределе совокупность таких точек будет пропорциональна $\rho(p, q)$. Чтобы не утруждаться рассмотрением одной подсистемы в разные моменты времени можно ввести **статистический ансамбль** – большое число совершенно одинаковым образом устроенных подсистем находящихся в момент времени t в состояниях A_1, A_2, \dots . В каждый последующий момент времени все точки будут распределены в пространстве согласно функции распределения $\rho(p, q)$.

Формально, передвижения фазовых точек можно рассматривать как стационарное течение "газа" в $2s$ -мерном фазовом пространстве. Применим к нему известное уравнение непрерывности, выражающее собой неизменность числа фазовых точек.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0. \quad \text{Для стационарного течения: } \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$$

Обобщение последнего выражения на случай $2s$ -мерного пространства (где x_i – координаты q и импульсы p):

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0 \rightsquigarrow \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] = 0 \rightsquigarrow \sum_{i=1}^s \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] + \rho \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0. \quad (46)$$

Зная уравнения механики в форме Гамильтона: $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$, $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \rightsquigarrow \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \rightsquigarrow \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}$. Поэтому второй член уравнения 46 тождественно обращается в нуль. Первый же член – ни что иное, как полная производная от функции распределения по времени. Таким образом:

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0.$$

Таким образом мы получили **теорему Лиувилля**: функция распределения постоянна вдоль фазовых траекторий подсистемы. Полученный результат получен для квазизамкнутых подсистем.

Из теоремы Лиувилля следует, что ρ должна выражаться через комбинации p и q , которые при движении подсистемы как замкнутой остаются постоянной. Это – механические инварианты или интегралы движения. Можно сказать, что ρ сама есть интеграл движения.

Сумим число интегралов движения от которых может зависеть функция распределения, зная, что $\rho_{12} = \rho_1 \rho_2 \rightsquigarrow \ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2$. Следовательно логарифм функции распределения должен быть аддитивным интегралом движения. Таких независимых интеграл в механике существует всего семь: энергия, три компоненты вектора импульса и три компоненты момента импульса. Единственная аддитивная комбинация этих величин – линейная, тогда для a -ой подсистемы:

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) + \gamma P_a(p, q) + \delta M_a(p, q) \quad (47)$$

Коэффициент α_a – просто нормировочная постоянная. Постоянные же $\beta, \gamma, P\delta$ – всего семь независимых значений, которые могут быть определены по семи же постоянным значениям аддитивных интегралов движения замкнутой подсистемы.

Таким образом приходим к выводу: значения аддитивных интегралов движения полностью определяют статистические свойства замкнутой системы. Эти интегралы заменяют собой невообразимое множество данных, которое бы требовалось при механическом подходе.

Для того чтобы в дальнейшем исключить из рассмотрения момент и импульс, будем представлять себе систему заключённую в твёрдый ящик и пользоваться системой координат в которой ящик покоится. В таких условиях момент и импульс вообще не будут интегралами движения, что позволяет перейти к формуле:

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) \rightsquigarrow \text{микроканоническое распределение: } \rho = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \quad (48)$$

Иногда, не как выше, интересно рассматривать эволюцию систему на сравнимых с временем релаксации системы промежутках времени, для больших систем такое возможно, так как наряду с полным статистическим равновесием всей замкнутой системы существуют, так называемые, **неполные равновесия**. Время релаксации растёт с увеличением размеров системы, в силу этого отдельные малые части системы сами по себе приходят в равновесное состояние системы значительно быстрее, чем происходит установление равновесия между различными малыми частями. Это значит, что каждая малая часть системы описывается своей функ-

цией распределения. В таком случае говорят, что системы находятся в **неполном равновесии**. С течением времени неполное равновесие постепенно переходит в полное, причем параметры β, γ, δ для каждой маленькой части, медленно изменяясь, со временем в конце концов становятся одинаковыми вдоль всей замкнутой системы.

Наличие неполных равновесий позволяет ввести понятие о **макроскопических состояниях** системы.

Распределение Гиббса

Поскольку статистические распределения подсистем должны быть по самому определению статистического равновесия стационарными, то мы, прежде всего, заключаем, что матрицы ω_{mn} всей подсистем диагональны. Это утверждение связано с пренебрежением взаимодействия систем друг с другом, точнее можно сказать, что недиагональные элементы ω_{nm} стремятся к нулю по мере уменьшения роли взаимодействия, то есть по мере увеличения числа частиц в подсистемах. Тогда имеем формулу среднего значения какой-либо величины $\bar{f} = \sum \omega_n f_{nn}$.

Далее найдём логарифм функции распределения для квазизамкнутой подсистемы а: $\ln \omega_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^a$. Для математической формулировки этого "квантового микроканонического распределения" надо применить следующее.

Имея в виду "почти непрерывность" энергетического спектры макроскопических тел, введём понятие о числе квантовых состояний замкнутой системы, "приходящийся" на определённый малый интервал значений её энергии, $d\Gamma$.

Если рассматривать замкнутую систему с квазизамкнутыми подсистемами, то число $d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a$. Теперь мы можем сформулировать микроканоническое распределение, написав для вероятности $d\omega$ нахождения системы в каком-либо из $d\Gamma$ состояний:

$$d\omega = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a. \quad (49)$$

Нашей цель – нахождение вероятности нахождения системы в некотором определённом квантовом состоянии с энергией E_n , то есть в макроскопически описанном состоянии. Пусть $\Delta\Gamma'$ – статистический вес макроскопического состояния среды, обозначим как $\Delta E'$ интервал значений энергии среды, соответствующий интервалу квантовых состояний. Имеем:

$$\omega_n = \text{const} \cdot \delta(E + E' - E^{(0)}) d\Gamma d\Gamma' \rightsquigarrow \omega_n = \text{const} \cdot \int \delta(E_n + E' - E^{(0)}) d\Gamma', \quad (50)$$

где, $E, d\Gamma$ и $E', d\Gamma'$ относятся соответственно к телу и среде, $E^{(0)}$ заданное значение замкнутой энергии системы; положим $d\Gamma = 1, E = E_n$ и проинтегрировав по $d\Gamma'$.

Пусть $\Gamma'(E')$ – полное число квантовых состояний среды с энергией не большей E' . Поскольку подынтегральное выражение зависит только от E' , можно перейти к интегрированию по dE' : $d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} dE'$. Зная определение энтропии: $\frac{d\Gamma'}{dE'} = \frac{\exp(S'(E'))}{\Delta E'}$, где $S'(E')$ – энтропия среды от её энергии.

Таким образом:

$$\omega_n = \text{const} \cdot \int \frac{e^{S'}}{\Delta E'} \delta(E' + E_n - E^{(0)}) dE' \stackrel{E' \rightarrow E^{(0)} - E_n}{\rightsquigarrow} \omega_n = \text{const} \cdot \left(\frac{e^{S'}}{\Delta E'} \right). \quad (51)$$

Учтём теперь, что вследствие малости тела его энергия E_n мала по сравнению с $E^{(0)}$, $\Delta E'$ относительно очень мало меняется при незначительном изменении E' , поэтому в ней можно просто положить $E' = E^{(0)}$, не зависящую от E_n постоянную. В экспоненциальном же множителе $e^{S'}$ надо разложить энтропию по степеням E_n сохранив линейный член: $S'(E^{(0)} - E_n) = S'(E^{(0)}) - E_n \frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}}$. Производная от энтропии по энергии S' есть не что иное, как $1/T$, где T – температура системы (температуры тела и среды считаются одинаковыми из-за равновесия).

Таким образом, получаем окончательно распределение Гиббса:

$$\boxed{\omega_n = A \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right)} \quad \bar{f} = \sum_n \omega_n f_{nn} = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T}}. \quad (52)$$

12 Статистический вес

Состояние $(\mathbf{r}, \mathbf{v}) + (\text{вн. ст. св.})$ формирует элементарную ячейку $d^6\gamma = d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} = dx dy dz \cdot dv_x dv_y dv_z$. Запишем для N частиц произведение N фазовых пространств

$$d^{6N}\Gamma = d^6\gamma_1 \times \dots \times d^6\gamma_N.$$

Таким образом **микросостояние** — точка $\mathbf{R}^{(6N)} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N)$ в ФП. Тогда динамика систему \equiv движение точки в ФП.

Определим **макросостояние**, как *множество микросостояний (область в ФП), определяемое малым числом параметров*.

Определим **статистический вес** Γ , как *число микросостояний, реализующих макросостояние системы (объем области в ФП)*.

Все доступные микросостояния замкнутой системы равновероятны.

Тогда **вероятность** обнаружить систему в некотором состоянии прямо пропорционально его *статическому весу* Γ . Соответственно, состояние **термодинамического равновесия** — состояние с **максимальным статистическим весом**.

Иногда можно свести динамику N частиц, к динамике одной частицы. Стоит учесть, что частицы независимы (корреляции малы) — отсутствуют "коллективные" явления.

Получим значение для Γ :

$$N = \sum_{i=1}^M N_i = \text{const}, \quad E = \sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i = \text{const}.$$

Пусть частицы **различимы**⁸, в ячейке любое N_i . Тогда получим классическое значение Больцмана, считая g_i — вероятность нахождения в i ячейке.

$$\Gamma = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!} \cdot g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdot \dots \cdot g_M^{N_M} \approx \prod_{i=1}^M \left(\frac{g_i N}{N_i} \right)^{N_i} \quad (53)$$

Пусть частицы **неразличимы**⁹ (фермионы). Есть фермионы — верен "запрет Паули" есть бозоны, для которых нет запрета. Считая, что на уровне g_i ячеек:

$$\Gamma_i = g_i \cdot (g_i - 1) \cdot (g_i - 2) \cdot \dots \cdot (g_i - N_i + 1) / N_i! = g_i! / N_i! (g_i - N_i)!$$

Учитывая, что $g_i \gg N_i$, получим¹⁰

$$\Gamma \approx \frac{g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdot \dots \cdot g_M^{N_M}}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_M!} \approx \exp(N) \cdot \prod_{i=1}^M \left(\frac{g_i}{N_i} \right)^{N_i}. \quad (54)$$

12.1 Энтропия

Дабы уйти от гнёта больших чисел перейдём к:

$$\tilde{S} = \ln \Gamma = - \sum_{i=1}^M N_i \left(\ln \frac{N_i}{g_i} - 1 \right).$$

12.2 Распределение Гиббса-Больцмана

Продифференцируем происходящее. $dN = \sum dN_i = 0$, $dE = d(\sum \varepsilon_i N_i) = \sum \varepsilon_i dN_i = 0$, $d\tilde{S} = - \sum \ln \frac{N_i}{g_i} dN_i = 0$.

Всё это можно взять с произвольными коэффициентами, сложить и вынести dN_i :

$$\sum_{i=1}^M \left(\lambda + \beta \varepsilon_i - \ln \frac{N_i}{g_i} \right) dN_i = 0$$

Тогда

$$N_i = \text{const} \cdot g_i \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right), \quad \text{или}^{11} \quad \omega(\varepsilon) = \frac{1}{Z} \cdot g_k \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (55)$$

⁸Что применимо к состоянию ядер в кристалле и состоянию электронов в атомах газа.

⁹Например, атомы идеального газа. Также в приближении Стирлинга похоже на Γ для бозонов.

¹⁰Забавный факт: $\Gamma_{\text{разл}} = N! \cdot \Gamma_{\text{неразл}}$.

где используется нормировочный множитель $Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$ — **статсумма**, g_k — статвес уровня.

def 12.1 (Теплота). Изменение энергии за счёт перераспределения частиц по состояниям (ячейкам фазового пространства).

Тогда для энтропии верно, что (**ДОПИСАТЬ/ДОДЕЛАТЬ**)

$$d\tilde{S} = -\lambda \sum dN_i + \sum \beta \varepsilon_i dN_i = \beta dE = \beta \delta Q = \frac{\delta Q}{kT}, \text{ или } \boxed{S = k \ln \Gamma}.$$

Стоит заметить, что **статсумма**:

$$Z(T, V) = \sum_{\text{эн}} g_k \exp -\frac{\varepsilon_k}{kT} = \sum_{\text{сост}} \exp -\frac{\varepsilon_i}{kT}$$

Далее см. **пример №1**. Получаем:

$$\boxed{\bar{\varepsilon}(T) = (i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{кол}}) \cdot \frac{1}{2}kT}. \quad (56)$$

Есть жесткие молекулы, для них всё знаем в "линейном" и "нелинейном" случае.

12.3 Квантовая теплоемкость

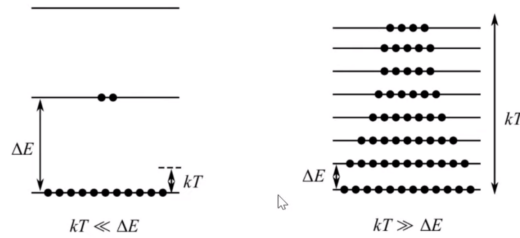


Рис. 1: Замороженная vs. полностью возбужденная степень свободы

Для¹² **вращения** запишем, что

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad g_l = 2l+1, \quad l = 0, 1, \dots, \infty.$$

Для **гармонических колебаний**:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad g_n = 1, \quad n = 0, 1, \dots, \infty.$$

Введем **характеристическую температуру**

$$\theta = \frac{\Delta E}{k}, \quad \theta_{\text{вращ}} = \frac{\hbar}{kI} \sim \frac{1}{mr^2}, \quad \theta_{\text{кол}} = \frac{\hbar\omega}{k} \sim \sqrt{\frac{\kappa}{m}}.$$

Пример №1

Рассмотрим двухатомную молекулу. Она описывается набором параметров $x, y, z, \varphi_1, \varphi_2, \xi$ — 6 степеней свободы.

$$\varepsilon = \left(\frac{m\dot{x}}{2} + \frac{m\dot{y}}{2} + \frac{m\dot{z}}{2}\right) + \left(\frac{I_2\omega_1^2}{2} + \frac{I_1\omega_2^2}{2}\right) + \frac{m^*\dot{\varepsilon}^2}{2} + \frac{k\xi^2}{2}$$

Далее найдём $\bar{\varepsilon}$. Найдём среднюю энергию по вращательным степеням свободы.

$$\text{Получим}^{13} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{mq^2}{2} \cdot \exp\left(-\frac{mq^2}{2kT}\right) dq}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mq^2}{2kT}\right) dq} = \frac{1}{2}kT, \Rightarrow \boxed{\frac{\overline{mq^2}}{2} = \frac{kT}{2}}.$$

¹²Важно: $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

Таким образом получаем (56). В частности для двухатомной молекулы получаем $\frac{7}{2}kT$.

13 Процессы переноса в газах

Длина свободного пробега, время свободного пробега:

$$l = \frac{1}{n\sigma}, \quad \tau = \frac{1}{n\bar{v}\sigma} \quad (57)$$

Закон Фурье:

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla(T) \quad (58)$$

Сила вязкого трения (закон Ньютона):

$$F_x/S = -\eta \frac{du_x}{dy} \quad (59)$$

Коэффициент¹⁴ диффузии:

$$j = \frac{N^\uparrow - N^\downarrow}{\tau} \approx -\frac{1}{3}\bar{v}l \frac{dn}{dx} \Rightarrow D = \frac{1}{3}\bar{v}l, \text{ или } D \sim \frac{T^{3/2}}{P\sqrt{m}} \quad (60)$$

Коэффициент теплопроводности:

$$\kappa = \frac{1}{3}\bar{v}lnc_V = C_V D \quad (61)$$

△. Рассмотрим тепловой поток:

$$q = \frac{\varepsilon(x-l)N^\uparrow - \varepsilon(x+l)N^\downarrow}{\tau} = -N^\uparrow \frac{2l}{\tau} \frac{d\varepsilon(x)}{dx} = -\frac{1}{3}n\bar{v}lc_V \frac{dT}{dx}$$

□

Коэффициент вязкости:

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}l = \rho D \quad (62)$$

△. Вязкость – перенос тангциальной компоненты импульса в направлении, перпендикулярном скорости течения. Тогда

$$p_z^\uparrow = mu(x-l)N^\uparrow, p_z^\downarrow = mu(x+l)N^\downarrow$$

Тогда сила трения на верхний слой со стороны нижнего (на единицу площади) равна

$$F_z = \frac{\Delta p_z}{\tau} = -N^\uparrow \frac{2lm}{\tau} \frac{du(x)}{dx} = -\frac{1}{3}mn\bar{v}l \frac{du}{dx}$$

□

Формула¹⁵ Сазерленда

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{S}{T}\right) \quad (63)$$

Ослабление потока частиц в газе:

$$j(x) = j_0 \exp\left(-\frac{x}{l}\right) \quad (64)$$

Распределение молекул по длинам свободного пробега:

$$dW(x) = \exp\left(-\frac{x}{l}\right) \frac{dx}{l} \quad (65)$$

¹⁴ $l \sim 1/(n\sigma)$, $n \sim P/T$, $\bar{v} \sim \sqrt{T/m}$

¹⁵Из ЗСИ и ЗСЭ.

Закон Фика:

$$D = \frac{1}{3} \frac{\overline{v_{\text{отн}}}}{(n_1 + n_2)\sigma_{12}}, \quad \boxed{j = -D\nabla n} \quad \begin{aligned} j_1 &= -Dn\nabla(c_1) + nc_1\mathbf{u} \\ j_2 &= -Dn\nabla(c_2) + nc_2\mathbf{u} \end{aligned} \Rightarrow \mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = n\mathbf{u} \quad (66)$$

Уравнение диффузии (с конвекцией):

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}} \quad \frac{\partial(nc_1)}{\partial t} + \nabla \cdot (nc_1\mathbf{u}) = \nabla \cdot (nD\nabla(c_1)) \quad (67)$$

\triangle . Число частиц, поступивших в dV в единицу времени, равно

$$(j_1(x, t) - j_1(x + dx, t))dS = -\frac{\partial j_1}{\partial x}dV.$$

Таким образом приходим к уравнению баланса: $\frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial j_1}{\partial x} = 0$.

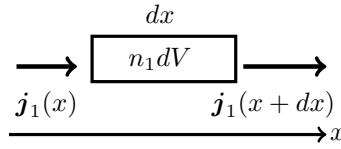


Рис. 2: К выводу уравнения диффузии.

Воспользовавшись (66), получим

$$\frac{\partial(nc_1)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(nD \frac{\partial c_1}{\partial x} \right).$$

При $u \neq 0$:

$$j_1 = n \left(-D \frac{\partial c_1}{\partial x} + c_1 u \right)$$

Приходим к уравнению (67). □

Уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad \mathbf{j} = n\mathbf{u} \quad (68)$$

Уравнение теплопроводности:

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{nC_P^{(1)}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}} \quad \rho C_V^{(m)} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla(T)) \quad (69)$$

\triangle □

При постоянных характеристиках вещества, придём к более простой форме:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T, \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (70)$$

Уравнение¹⁶ теплового баланса:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} = 0 \quad (71)$$

Задача о расплывании облака:

$$n(x, t) = \frac{\text{const}}{\sqrt{2Dt}} \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) \quad (72)$$

¹⁶Где q – тепловой поток, u – энергия объёма dV .

		формула	\approx	шары
диффузия	D_{12}	$\bar{v}_{\text{отн}}/((n_1 + n_2)\sigma_{12})$	1/3	1/3
самодиффузия	D_s	$\bar{v}\lambda$...	$\sqrt{2}/3$
вязкость	η	$\rho\lambda\bar{v}$	1/3	$1/(2\sqrt{2})$
теплопроводность	κ_1	$nC_v^{(1)}\lambda\bar{v}$	1/3	$5/(4\sqrt{2})$
связь		$\frac{\eta}{\rho} = \frac{3}{4}D_s = \frac{5}{2}\frac{\kappa_1}{nC_v}$		

Закон Эйнштейна-Смолуховского

$$\begin{aligned} 1D: \quad \overline{r^2} &= r_0^2 + 2Dt \\ 2D: \quad \overline{r^2} &= r_0^2 + 4Dt \\ 3D: \quad \overline{r^2} &= r_0^2 + 6Dt \end{aligned} \quad (73)$$

Δ . 1) Сила торможения $\mathbf{F}_T = \mathbf{v}/B$, где B – подвижность частицы. В частном случае шариков: $B = 1/(6\pi R\eta)$.

2) Флуктуационная сила \mathbf{X} со стороны молекул среды: $\overline{\mathbf{X}} = 0$.

Тогда уравнение¹⁷ движения частицы:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{X} - \frac{1}{B} \frac{d\mathbf{r}}{dt}.$$

Умножая почленно на \mathbf{r} и усредняя, получим¹⁸:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \overline{r^2}}{dt^2} + \frac{1}{2B} \frac{d \overline{r^2}}{dt} = \overline{mv^2} + \overline{\mathbf{rX}}.$$

Далее учтём, что $\overline{\mathbf{rX}} = 0$, $\overline{mv^2}/2 = 3kT/2$ (другой множитель для другой размерности!). Таким образом:

$$\left(\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} + \frac{1}{2B} \frac{d}{dt} \right) \overline{r^2} = 3kT,$$

решение которого

$$\overline{r^2} = r_0^2 + 6kTBt + C \exp\left(-\frac{t}{mB}\right).$$

При достаточно больших $t \gg mB$, получим (73). □

Связь подвижности и коэффициента диффузии (формула Эйнштейна):

$$D = kTB \quad (74)$$

Δ . Из определения подвижности $\mathbf{u} = B \cdot \mathbf{F}$. Под действием \mathbf{F} возник поток: $j_x^{(F)} = nu_x = nBF_x$. Пусть \mathbf{F} – пот. сила, тогда по распределению Больцмана

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right).$$

Тогда x -компонента диффузионного потока равна (по закону Фика)

$$j_x^{(D)} = -D \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{D}{kT} n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\partial U}{\partial x} = -n \frac{D}{kT} F_x.$$

В равновесии $j_x^{(D)} + j_x^{(F)} = 0$. Получаем формулу Эйнштейна (74). □

Броуновское движение, как случайные блуждания:

$$\boxed{\dots} \quad (75)$$

Скорость диффузии и теплопроводности:

$$L \sim \sqrt{Dt}, \quad L \sim \sqrt{at} \quad (76)$$

¹⁷Уравнение, учитывающее детерминированные и случайные силы называется уравнение Ланжевена.

¹⁸Учтём, что $\mathbf{r} \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2 (\mathbf{r})^2}{dt^2} - \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2$.

Эффузия разреженного газа

def 13.1 (Эффузия). Эффузия – медленное истечение газа через малые отверстия.

Истечение характеризуется *числом Кнудсена* $\text{Kn}\lambda/L$, где λ – длина свободного пробега, L – характерный размер системы. При $\text{Kn} \gg 1$ столкновениями между молекулами в окрестности отверстия можно пренебречь. Такое течение называется *свободным молекулярным течением*.

Эффект Кнудсена:

$$jS = \frac{1}{4}Sn\bar{v} = Sn\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (77)$$

\triangle . Сравняем потоки через отверстие. В некотором приближении: $\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}$. □

Блуждание тяжелой молекулы:

$$\overline{(M\Delta v)^2} \sim N \cdot \overline{(mv_0)^2}, \quad \lambda \sim \frac{\bar{v}}{v_0} \frac{1}{n\sigma}, \quad \lambda' \sim N\lambda \quad (78)$$

Движение макроскопической частицы:

$$\mathbf{u} = b\mathbf{F}_T, \quad \boxed{M\frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\frac{\mathbf{u}}{b} + \tilde{\mathbf{F}}(t)} \quad (79)$$

Закон Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi R^4}{5\eta l}(P_1 - P_2) \quad (80)$$