Физика. Семестр 2.

Лекции. 07.02.2011.

Молекулярная физика. Термодинамика

(раздел IV).

Учебники: Сивухин: т.2, т.3.

Ипатова: т.1, в конце т.2.

Доп. литература: БКФ т.V Рейф.

БКФ т.II Парсел.

Матвеев т.2.

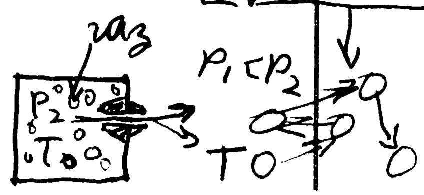
Глава 1. Статистический метод описания макросистем.

Главное свойство систем:
→ состоят из очень большого числа частиц. (это и есть def).

e.g. ауд.422. Воздух. студентов нет

$n=10^{19}$ частиц на $см^3$. $\boxed{\text{тут хаос}}$

характеризуются: хаос



Максвел впервые вывел распре-
деления по скоростям молекул.

Если мы не хотим описывать каждую частицу, то следим за внешними проявлениями: P, V, T:

$\boxed{P, V, T}$ P(V, T) это термодинамический подход!
V(P, T)

у-я состояния и т.д. 1.2

Но! И молекулярная физика и термодинамика - разделы статистической физики.

статистическая

молекулярная термодинамика. 2

Главное в этом - законы теории вероятности.

§ 1. Основные понятия теории вероятности.

1.1. Статистический ансамбль – это набор одинаковых независимых систем, находящихся в одинаковых состояниях.

1.2. Эргодическая гипотеза – среднее по ансамблю совпадает со средним по времени.

e.g. кидаем 10 костей 2 раза
кидаем 1 кость 20 раз.
результаты ~ совпадут.

$N \to \infty$ (N – число систем).

2. Вероятность.

из N экспериментов выпало N_i значений.

$\frac{N_i}{N}$ – частота появления.

$\lim\limits_{N\to\infty} \frac{N_i}{N} = P_i$ – вероятность появления i события.

Эксперимент 1. кость : $N=100$

$P_5 = 0,17$ 5 выпало 17 раз

$P_2 = 0,15$. 2 выпало 15 раз.

3. Теорема о сложении вероятностей.

Вероятность суммы несовместных событий (либо X_i либо X_k) равна сумме вероятностей этих событий: $P(i+k) = P_i + P_k$.

Эксперимент 1: (продолжение) ищем либо 5 либо 2:

Вышло 33, т.е. $P = 0,33 \approx P_5 + P_2$

$$\lim_{N \to \infty} \frac{N_i + N_k}{N} \to P_{i+k} = P_i + P_k.$$

4. Нормировка вероятности.

Суммарная вероятность всех возможных событий равна 1. ВАШ КЭП.

$$\sum_i P_i = \lim \sum_i \frac{N_i}{N} = \frac{\lim \sum N_i}{N} = \frac{N}{N} = 1.$$

5. Теорема умножения вероятностей.

Вероятность одновременного появления 2-х статистически независимых (совместимых) событий равна произведению вероятностей этих событий.

X_i и есть X_k; X_i не исключает X_k

Из N числа событий: $N_i = P_i N$ выпало X_i

и уже из них выпало X_k:

$$N_{ik} = P_k \cdot N_i = P_k P_i N$$

$$P_{ik} = \lim \frac{N_{ik}}{N} = P_i \cdot P_k$$

§2 Средние значения

d принимает дискретный ряд значений

Картошка: $\ominus_d$ сферическая

диаметр измеряют с точностью до см.

$N_1 - d_1$ | Студенты её сортируют

$N_2 - d_2$ | по диаметру.

$$\frac{N_1}{N} d_1 + \dots \frac{N_2}{N} d_2 \,; \quad \langle d \rangle = \sum_{i=1}^{m} \frac{N_i}{N} d_i$$ – среднее значение.

$$MO[d] = \lim_{N\to\infty} \sum_{i=1}^{m} \frac{N_i}{N} d_i$$ – математическое ожидание величины (d).

Мы будем $\langle d \rangle$ и $MO[d]$ считать равными. (для простоты).

p.s. $MO[d] = \sum_{i=1}^{m} P_i d_i$

Среднее значение ф-и $f(X)$:

x_i выпадает с P_i $\quad f(x_i)$

...

x_k выпадает с P_k $\quad f(x_k)$

$$\langle f(x) \rangle = \frac{N_i[f(x_i)] + \dots + N_k[f(x_k)]}{N}$$

<u>Свойства среднего.</u>

1. $\langle c \cdot f(x) \rangle = c \langle f(x) \rangle$.
2. $\langle f(x) + g(x) \rangle = \langle f(x) \rangle + \langle g(x) \rangle$
3. среднее от произведения $2^х$ функций статистически независимых переменных.

$f(a)$ $\quad a - P_i$

$q(b)$ $\quad b - P_k$.

$$\langle f(a) \cdot q(b) \rangle = \sum_{k=1}^{m} \sum_{i=1}^{m} P_{ik}\, f(a)\, q(b) = \sum_{k=1}^{m} \sum_{i=1}^{m} P_i P_k f(a) q(b) =$$

$$= \sum_k P_k\, q(b) \cdot \sum_i P_i f(a) = \langle f(a) \rangle \cdot \langle q(b) \rangle.$$

$$\langle d \rangle = \sum_i \frac{N_i}{N} d_i = \sum P_i d_i$$

$$\langle f \rangle = \sum_i \frac{N_i}{N} f(x) = \sum P_i f(x_i)$$

средние по времени:

один опыт: Δt

N $\qquad$ T

$$\left.\begin{matrix} \Delta t \\ T \end{matrix}\right\} N = \frac{T}{\Delta t}$$

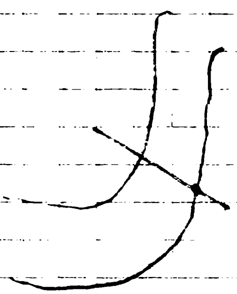
N_i $\qquad$ t_i $\qquad$ $N_i = \frac{t_i}{\Delta t}$

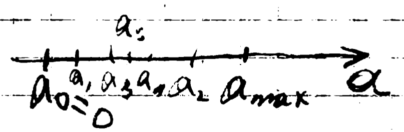
$$\langle d \rangle = \sum \frac{N_i}{N} d_i = \sum \frac{\Delta t_i t_i}{T \Delta t} d_i = \frac{1}{T} \sum_i t_i d_i = \sum P_i d_i$$

§3 Непрерывное распределение вероятности.

Задача: измерить профиль реки Невы.

$h_{max} = 24$ метра (около Финбана).





$$\Delta a = \frac{a_{max} - a_0}{N}$$

$\underline{\underline{N}}$ опытов: Вероятность ΔP того что глубина находится в пределах Δa пропорциональна Δa.

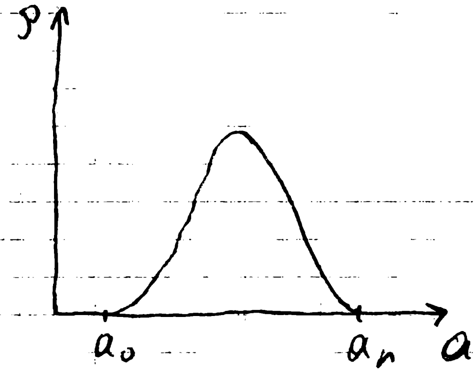
$\Delta P = \rho(a)\,\Delta a.$

$\rho(a) = \frac{\Delta P}{\Delta a}$

$\rho(a) = \lim\limits_{\Delta a \to 0} \frac{\Delta P}{\Delta a} = \frac{dP}{da}$ – плотность вероятности.

$$dP = \rho\, da.$$

$\rho(a)$



Все формулы §2 справедливы, если вместо Σ писать $\int$

э.ч. $\int\limits_{a_0}^{a_n} \rho\, da = 1.$; $\langle a \rangle = \int\limits_{a_0}^{a_n} a \cdot \rho(a)\, da.$

$$\langle f(a) \rangle = \int\limits_{a}^{a_m} f(a)\rho(a)\, da.$$

$$\langle f(t) \rangle = \frac{1}{T} \int f(t)\, dt$$

§4 Флуктуации в состоянии равновесия.

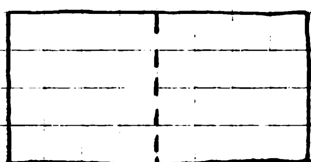
Def: Макросостояния.

Микросостояния.

Макросостояние системы описывается величинами характеризующими её в целом. (P,V,T,N,W)

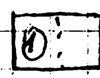
Микросостояния (конфигурации) - характеризуется тем, что нам известны состояния всех частиц образующих систему.

Микросостояние - частица находится в конкретной половине



л. часть п. часть

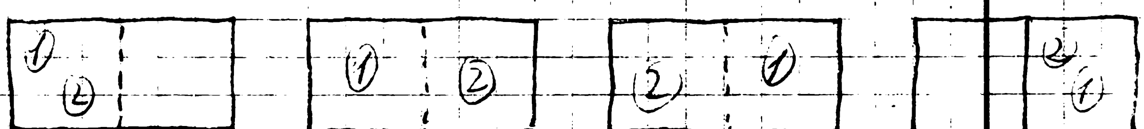
$N=1$, но 2 конфигурации:



или

Число конфигураций это 2^n.

$N=2$



Макросостояние - частица в половине сосуда.

Если N=3, то конфигураций 8

Если N=4, то конфигураций 16.

Макро		Микросост.				C(Л)	Pn	примечания
слева	справа	1я	2я	3я	4я			
4	0	л	л	л	л	1	$1 \cdot \frac{1}{16} = \frac{1}{16}$	упорядочение (все лев)
3	1	л	л	л	П	4	$\frac{4}{16}$	
		л	л	П	л			
		л	П	л	л			
		П	л	л	л			
2	2	л	л	П	П	6	$\frac{6}{16}$	неупоряд. (смеш. конф.)
		л	П	П	л			
		П	П	л	л			
		П	л	П	л			
		П	л	л	П			
		л	П	л	П			
1	3	П	П	П	л	4	$\frac{4}{16}$	
		П	П	л	П			
		П	л	П	П			
		Л	П	П	П			
0	4	П	П	П	П	1	$\frac{1}{16}$	упорядоч. (все прав)

C_n - число способов реализации макросост.

лево	право

Вероятность микросостояний: $\frac{1}{2^n}$

$$P_{\text{макросостояния}} = \underbrace{\text{стат. вес}}_{C(n)} \cdot \underbrace{P_{\text{микросост}}}_{\frac{1}{2^n}}$$

(термодинам. вероятность)

$N = 80$ $\quad P_{\text{микро}} = \frac{1}{2^n} \approx 10^{-24}$

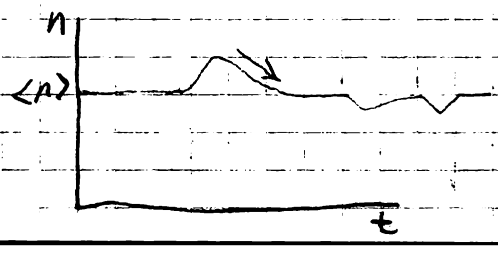
80	0

Камера снимает 10^6 кадров/сек.

$t = 10^{18}$ секунд. Это нереально.

Обратимый процесс - если прямой и обратный идут с одной вероятностью.

Если прямой > вероятнее обратного - не обратимый



стремление к равновесию - процесс необратимый.

Энтропия — логарифм стат. веса.

Относительная флуктуация аддитивной величины.

$$X = \sum_{i=1}^{Ч} x_i \longrightarrow \text{число студентов в группе.}$$

↳ число Политехников.

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^{Ч} \langle x_i \rangle$$

$\Delta X = x - \langle x \rangle$ — флуктуация, т.е. отклонение от среднего.

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta X)^2 \rangle}}{\langle X \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1)$$

1) $\langle x \rangle = \sum_{i=1}^{Ч} \langle x_i \rangle \sim N$

$$\Delta X = X - \langle X \rangle \Rightarrow \langle \Delta X \rangle = \langle X \rangle - \langle X \rangle = 0$$

$$\Delta X_i = X_i - \langle X_i \rangle \Rightarrow \langle \Delta X_i \rangle = \langle X_i \rangle - \langle X_i \rangle = 0$$

$$\Delta X = X - \langle X \rangle = \sum X_i - \langle X \rangle = \sum \Delta X_i + \underbrace{\sum \langle X_i \rangle - \langle X \rangle}_{0}$$

$X \to \sum X_i$ $\qquad$ $X_i = \Delta X_i + \langle X_i \rangle$.

$$\Rightarrow \Delta X = \sum_{i=1}^{N} \Delta X_i$$

$$(\Delta X)^2 = \left(\sum_{i=1}^{N} \Delta X_i\right)^2 = \sum_{i=1}^{N} (\Delta X_i)^2 + \sum_{i \neq k} (\Delta X_i \Delta X_k)$$

$$\langle \Delta X^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} (\Delta X_i)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i \neq k} (\Delta X_i \Delta X_k) \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} (\Delta X_i)^2 + \sum_{i \neq k} \Delta X_i \Delta X_k$$

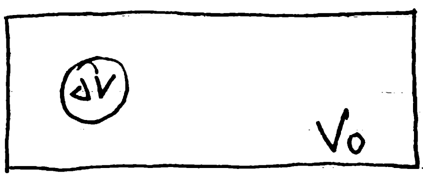
? ?

$$\sqrt{\langle(\Delta X)^2\rangle} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}\langle(\Delta x_i)^2\rangle} \sim \sqrt{N} \longrightarrow (1)$$

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta X^2\rangle}}{\langle X\rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

§5 Биномиальное распределение. 14.02.10.

$$P_{\text{макросост}} = C(n)\cdot P_{\text{микросост}}.$$



В объёме V_0 с N частиц выделим объём ΔV с n частиц из N.

($N-n$ сидит ($V_0-\Delta V$))

Ищем вероятность того, что n частиц находится в объёме ΔV.

1) одна частица сидит в ΔV: $p=\frac{\Delta V}{V_0}$

одна частица в объёме $V=V_0-\Delta V$: $q=\frac{V_0-\Delta V}{V_0}$

$$p+q=1;\quad q=1-p.$$

Вероятность микросостояния при котором n частиц сидят в ΔV, а $(N-n)$ сидят в $V=V_0-\Delta V$ находится сл-

следующим образом:

p = вероятность того, что одна в ΔV.

$$P = \underbrace{p \cdot p \cdot p \cdots p}_{n \text{ штук}} \cdot \underbrace{q \cdot q \cdot q \cdots q}_{N-n \text{ штук}} = p^n q^{N-n}$$

Число способов реализации макросостояния что n в ΔV

$$\underbrace{1^я \cdot 2^я \cdot 3^я \cdots n^я}_{в\ \Delta V} \cdot \underbrace{(n+1)^я \cdot (n+2)^я \cdots N^я}_{в\ V_0} \quad (*)$$

Количество перестановок – $n!$

число размещений: $A_N^n = \frac{N!}{(N-n)!}$

число сочетаний: $C_N^n = \frac{N!}{(N-n)!\,n!}$

число способов записи $(*)$ – $N!$

если мы возьмем число частиц в ΔV то макросостояние не изменится! т.е. $n!$ минимее и $(N-n)$ частиц в V_0 тоже не меняют!

$\Rightarrow$ число способов записи: $\frac{N!}{(N-n)!\,n!} = C_N^n$

Тогда ответ на нашу задачу: $P(n) = C_N^n p^n q^{N-n}$

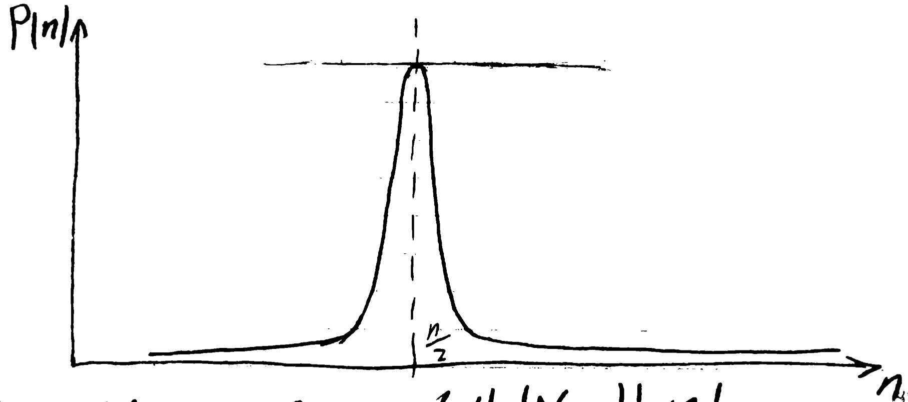
стат. вес. $\longrightarrow$ C_N^n вероятность биномиальное, т.к. C_N^n – бин. коэфф.

$$(a+b)^N = \sum_{n=0}^{N} C_N^n a^n b^{N-n}$$

e.g. $\Delta V = \frac{V_0}{2}$

$$p = q = \frac{1}{2}$$

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{1}{2^N} =$$



1) $n \ll N$

$$\frac{P(n+1)}{P(n)} = \frac{N!\,(N-n)!\,n!}{(n+1)!\,(N-n-1)!\,N!} =$$

$$\cancel{= N(N-1)\ldots N} = \frac{(N-n)}{(n+1)} = \frac{N-n}{n+1} \quad (A)$$

При $n \ll N$; $(A) \gg 1$.

не 2) $n \approx N$ $(A) \ll 1$

!

3) $n = \frac{N}{2}$ $(A) \approx 1$

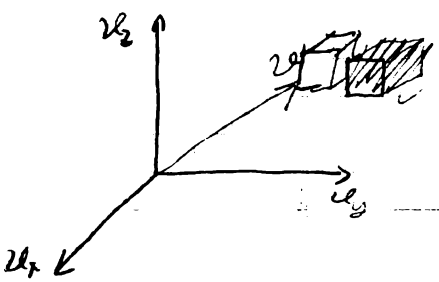
§6 Фазовое пространство.

Это n-мерное пространство:

$$\underbrace{x, y, z, m\vartheta_x}_{\text{координаты}}, \underbrace{m\vartheta_y, m\vartheta_z}_{\text{импульсы}}$$

$$\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$$

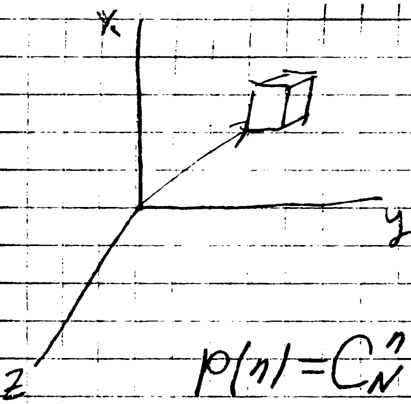
n_v из N имеют скорости в диапазоне от $v \div v \div \Delta v$.



$$\Delta v = \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

$$P(n_v) = C_N^{n_v} \cdot q^{n_v} \cdot m^{N-n_v} \quad (1)$$

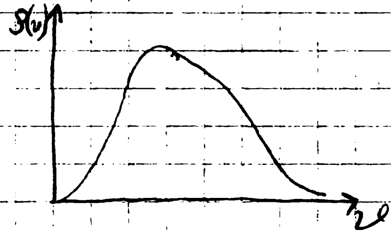
q - вероятность того, что одна частица имеет скорость в интервале $v \div v+\Delta v$, m - имеет другую v.



какова вероятность того, что:

n из N имеют координаты от $\vec{r}$ до $\vec{r}+d\vec{r}$

$$P(n)=C_N^n\, p^n q^{N-n} \quad (2)$$



ЗСЭ: $\sum W = const.$

10 МэВ

Учитывая стат. нез. поведения частиц в пространстве координат и пространстве скоростей мы можем найти вероятность того, что:

n из N в ΔV и одновременно: n_v из N частиц имеют скорости от $v \div v+dv$ следующим образом:

$$\underbrace{P(n, n_v)}_{P_{полн}} = P(n)\,P(n_v) = \underbrace{C_N^n\, C_N^{n_v}}_{\substack{\text{стат. вес} \\ G}}\, \underbrace{p^n q^{N-n} \varphi^{n_v} m^{N-n_v}}_{P_{микро}} \quad (3)$$

G - стат вес в фазовом пр-ве. (6 координат)

$\Delta\Omega = \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \Delta x \Delta y \Delta z \cdot m^3$

Больцман предложил ввести понятие энтропии как:

$S = K \cdot \ln G$; K – постоянная Больцмана. $[K] = \frac{Эрг}{K}$ $[T] = K.$

$[S] = \frac{Эрг}{K}$ Энтропия – от греческого превращение.

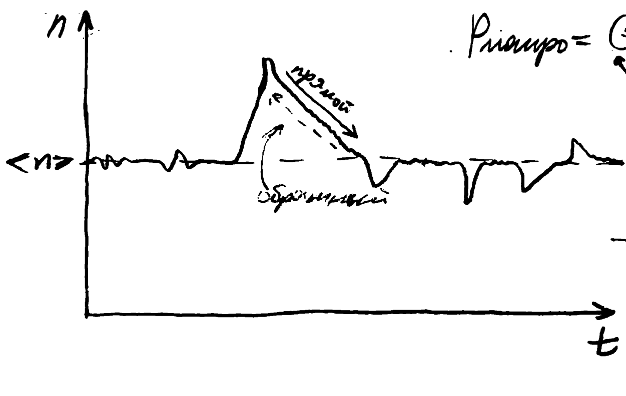
Это логарифм числа способов реализации макросостояния.

Иногда энтропию определяют как:

$S = \ln G$ – тогда $[T] = Эрг = [E]$

§7. Закон возрастания энтропии. (Второе начало термодинамики)

(54) $\langle n \rangle = \frac{N}{2}$



$P_{макро} = G \cdot P_{микро}$

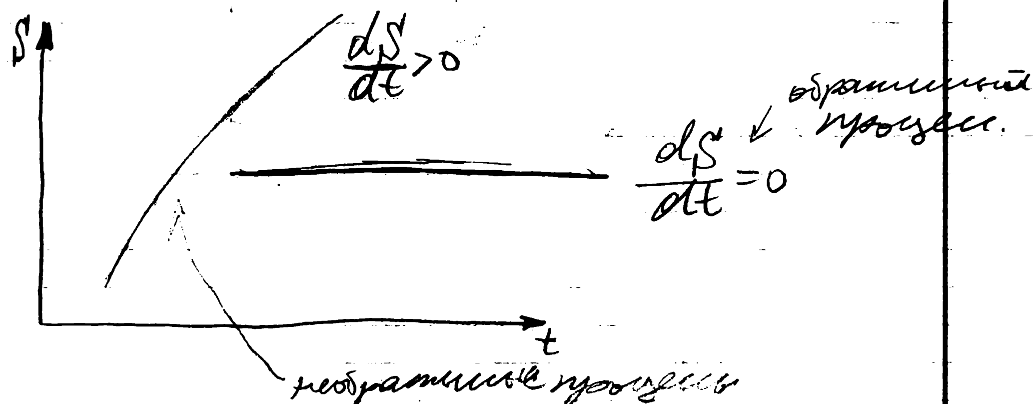
G_{max} в состоянии равновесия.

$\longrightarrow G_{max}$

$\downarrow$

$S_{max}.$

⇒ Если замкнутая система в некоторый момент времени находится в произвольном макросост., то можно в рамках в следующий момент времени будет постоянным возрастанием энтропии.



$S = S(W, V)$ "Тепловая смерть" Вселенной – энтропия растёт, тогда она достигнет максимума и расти уже не будет.

Замкнута ли наша Вселенная? ХЗ ⍨. Так что не доказать, что закон ↑ S действует у нас.

Глава 2: Термодинамика

§8 Внутренняя энергия.

E

N

$T \quad V \, S$

ЗС

ЗСЭ

ЗСИ

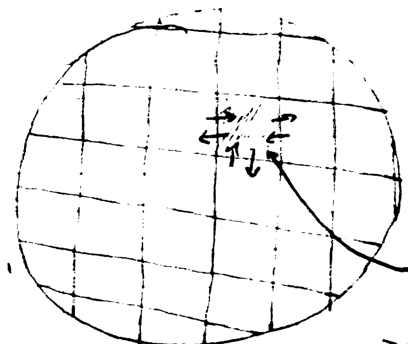
ЗСМИ.

ц-ин.

$\vec{P} = \sum_i m_i \vec{v}_i = 0$

$\vec{L} = \sum_i [\vec{r}_i \times m_i \vec{v}_i] = 0.$

$E_0 = E + E_{кин.}$ | вн. эн. $E = \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} + E_{пот.}$



Квазизамкнутая

(квазиизолированная)

$N_i, E_i, G_i, S_i = k \ln G_i, V_i$

→ аддитивность.

→ $N = \sum N_i$; $W = \sum W_i$ ←

→ $V = \sum V_i$; $G = \prod G_i$; $S = \sum S_i$ ←

$S = S(W, V)$ т.е. S, V и W — ф-и друг друга.

$W = W(S, V)$

$V = V(W, S)$

$E_{пов} \sim N^2$

$E_{объёма} \sim N^3$

$E_{пов} < E_{объёма}$

Рассматриваем мы лишь газ внутри баллона, по этому нас будут интересовать лишь VV! на $\vec{P}$, а не подобн.

§9 Абсолютная температура. Направленность теплообмена

ЗС: находятся в сост. теплового равновесия.

1	2
E_1, V_1, S_1	E_2, V_2, S_2

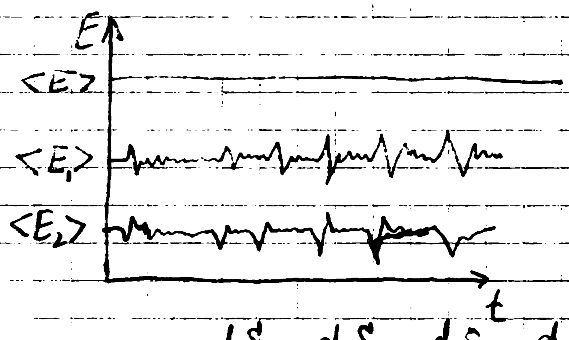
Есть 2 подсистемы: 1, 2.

∢ случай, когда $V = const$, $E = E_1 + E_2 = const$ (1)

$$E = E(S, \underbrace{V}_{const}) \Rightarrow E = E(S) \Rightarrow S = S(E).$$

$V = V_1 + V_2$ – const (2)

Равновесное сост: $S = MAX \Rightarrow S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2)$



IF $E_1 \uparrow$ then $E_2 \downarrow$

Because: $E_1 + E_2 = const.$

$$S(E) = S(E_1 + E_2)$$

$$MAX\ S: \frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2}\underbrace{\frac{dE_2}{dE_1}}_{-1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} = const$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \qquad \left.\frac{dS}{dE}\right|_{V=const} = \frac{1}{T} \quad (*)$$

Мин

$[S] = [k] = \frac{Дж}{К}$

$[E] = K$; $[T] = K$.

Закон возрастания $S \Rightarrow dS \geq 0$

это место

$(*)$ $T > 0$ при $T \to 0$ $\frac{dS}{dE} \to \infty$

$T = t^\circ C + 273{,}15$

Фаренгейт: F°

лёд плавится: $32^\circ F$
кипение воды $212^\circ F$ $\Big\}$ $\Delta F = 180^\circ$

$t^\circ C = \frac{5}{9}(t^\circ F - 32)$

$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$

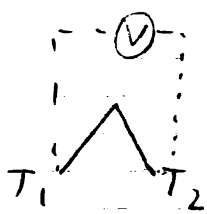
1) Изм. V при изм T.

2) P T

3) термопары

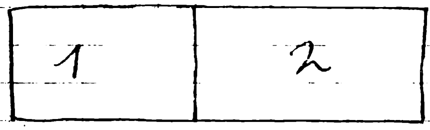
4) $T < 4K$ угол п/п

5) $T > 1500K$ оптич.



$\mathcal{E} = \alpha(T_1 - T_2)$

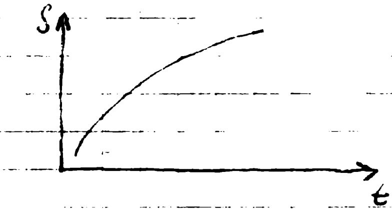
Направленность теплообмена.



ЗС: $U = U_1 + U_2 = const.$

$V = V_1 + V_2 = const$

V_1		V_2
S_1		S_2
U_1		U_2
T_1	$<$	T_2



$\frac{dS}{dt}>0$ $\quad \frac{dS_1}{dt}+\frac{dS_2}{dt}>0$ $\quad S = S_1 + S_2$ растёт

$$\frac{dS_1}{dU_1}\cdot\frac{dU_1}{dt}+\frac{dS_2}{dU_2}\cdot\frac{dU_2}{dt}>0;\quad \frac{dU}{dt}=0=\frac{dU_1}{dt}+\frac{dU_2}{dt}$$

$$\frac{dU_1}{dt}=-\frac{dU_2}{dt}$$

$$\frac{dS_1}{dU_1}\cdot\frac{dU_1}{dt}-\frac{dS_2}{dU_2}\cdot\frac{dU_1}{dt}>0$$

$$\frac{dU_1}{dt}\left(\frac{dS_1}{dU_1}-\frac{dS_2}{dU_2}\right)>0$$

$$\frac{dU_1}{dt}\Big(\underbrace{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}}_{>0}\Big)>0;\quad \Rightarrow \frac{dU_1}{dt}>0.$$

т.е. тепло идёт от горячего к холодному.

§10 Давление. Условие механического равновесия.

$P=\frac{F}{S}$; Задача: найти внутреннее давление, т.е. силу действующую на стенку сосуда ~~или~~ на площадку внутри V в сост. равновесия.

равн: $S = const$, $E = E_{кин} + E_{пот}$.

$$E = \underbrace{\sum_i \frac{m_i v_i^2}{2}}_{f(v)} + \underbrace{E_{пот}(r)}_{f(r)}$$

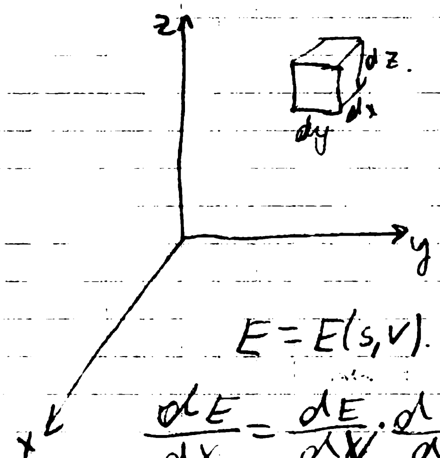
$$\vec F = -Grad\, E_{пот} = -\frac{dE_{пот}}{dr} \cdot \frac{\vec r}{r}$$

$$E_{пот} + B = \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} \qquad F = -grad\, E = \left(\vec i \frac{dE}{dx} + \vec j \frac{dE}{dy} + \vec k \frac{dE}{dz}\right)$$

$$\vec F = -grad\, E$$

$$\vec F = \vec i F_x + \vec j F_y + \vec k F_z.$$

$$F_x = -\frac{dE}{dx};\quad F_y = -\frac{dE}{dy};\quad F_z = -\frac{dE}{dz}$$



$F_x = \frac{dE}{dx}$ делить на площадку $dy\,dz$.

F_y на $dx\,dz$

F_z на $dx\,dy$.

$E = E(S, V)$. равновесие: S - const.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dV} \cdot \frac{dV}{dx} = \frac{dE}{dV} \cdot dy\,dz$$

$$F_x = -\frac{dE}{dx} = -\frac{dE}{dV} \cdot dy\,dz.$$

$$F_z = -\frac{dE}{dV} \cdot dx\,dy$$

$$F_y = -\frac{dE}{dV} \cdot dx\,dz$$

$$P = -\frac{dE}{dV}\Big|_S$$

21.02.2011

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial W}\right)_V ; \quad p = -\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_S ; \quad T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_V$$

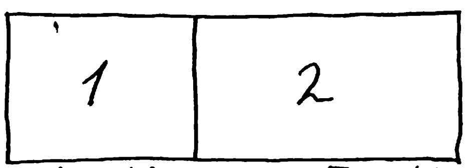
$$W = W(S,V) \quad ; \quad dW = dW|_S + dW|_V = \left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_V dS$$

$$dW|_S = -p\,dV \quad ; \quad dW|_V = T\,dS$$

$dW = TdS - pdV$ (*) - основное термодинамическое тождество.

Справедливо для обратимых процессов.

$\Rightarrow$ Выясним условие механического равновесия при термодинамическом равновесии.



E_1, V_1, S_1, T_1 $\qquad$ E_2, V_2, S_2, T_2

З. С.: $E = E_1 + E_2 = const$

$V = V_1 + V_2 = const$

$S = S_1 + S_2 = max$

$T_1 = T_2 = T$

$S = S(E,V)$ $\qquad$ ← без $S = const$

$$\frac{dS}{dV_1} = 0 = \frac{dS_1}{dV_1} + \frac{dS_2}{dV_2} = \frac{dS_1}{dV_1} + \frac{dS_2}{dV_2}\cdot\overbrace{\frac{dV_2}{dV_1}}^{-1}$$

$$dV = dV_1 + dV_2 = 0 \; ; \; dV_1 = -dV_2$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}$$

из (*) мы имеем: $dS = \frac{dE + pdV}{T}$ (V)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV \quad (VV)$$

По смыслу $(V)=(VV)$

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E=\frac{P}{T} \Rightarrow \frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2}$$, но, т.к.

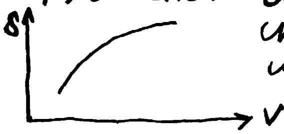
$T_1=T_2$, то $P_1=P_2$.

$\Longrightarrow$ В состоянии термодинамического равновесия давление сохраняется неизменным.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E=\frac{P}{T}$$

$T>0$ всегда.

if $P>0$ then $\frac{dS}{dV}>0$



стабильные состояния

if $P<0$ then $\frac{dS}{dV}<0$

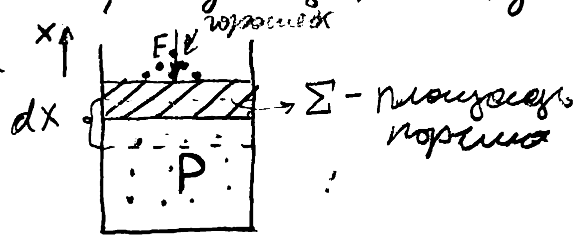
метастабильные состояния.
Они неустойчивы

---

§11 Работа и количество тепла.

Выясним смысл термодинамических соотношений, входящих в т/д тождество.

1. Работа



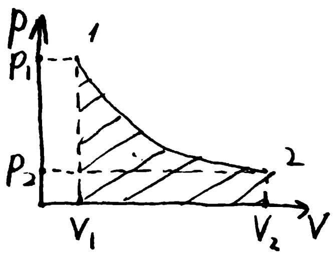
$$dA' = (\bar{F}\, d\bar{l}) = -F\,dx$$

$$F = P \cdot \Sigma$$

$$dA' = -P\underbrace{\Sigma\, dx}_{dV} = -P\,dV \quad (1)$$

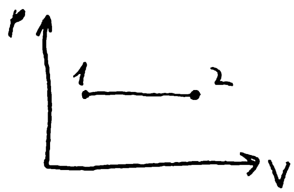
dA' - работа внешних сил над системой

(2) $dA = P\,dV$ - работа системы против внешних сил.



$$A_{12} = \int_1^2 dA = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV$$

e.g.: изобарический:

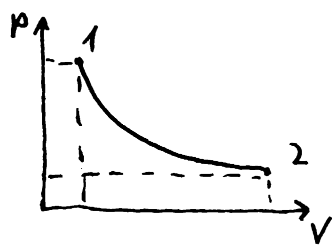


$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = P(V_2 - V_1).$$

изотермический $m = \mu$

$$PV = RT$$

$$P = \frac{RT}{V}$$



$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\Rightarrow dA$ - функция процесса.

W и S - функции состояния

2. Кол-во тепла

$$dW\Big|_{\text{без. сов. раб.}} = TdS$$

процесс изменения E без совершения работы ~~и др. ...~~ - теплообмен.

кол-во тепла - кол-во E:

$dQ = TdS$; $dQ > 0$ - энергия сообщается системе.
$dQ < 0$ - отдаёт тепло система

(3) $dQ = TdS$ - теплообмен.

Q - функция процесса.

~~Изобарический~~ Изохорический: $dA = 0$
$dE = TdS = dQ$

Адиабатический: $dQ = 0$

$[Q] = 1$ кал $= 4{,}18$ Дж.

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

энтропия показывает ценность подаренного тепла с учётом температуры тела.

$\Delta T = 1K$

$T_0 = 3K$ $\qquad$ $T_0 = 300K$

$\Delta S_2 > \Delta S_1$

эта формула Клаузиуса

$$dE \to dA,\ dQ$$

Нельзя говорить о запасе тепла или работы в системе. Можно говорить лишь о запасе энергии в системе. Но эта энергия может изменяться либо совершением работы, либо без неё.

§12. Первое начало термодинамики.

Из §11: $\underbrace{dE}_{\text{ф-я состояния}} = \underbrace{\underbrace{TdS}_{dQ} - \underbrace{PdV}_{dA}}_{\text{ф-и процесса}}$ (*)

$$TdS = dE + PdV$$

$$\delta Q = dE + \delta A \quad (1)$$ – первое начало.

Тепло сообщённое системе идёт либо на изм. внутренней W, либо на совершение работы.

"Не возможен вечный двигатель первого рода".

Невозможен циклический процесс,

единственным результатом которого было бы производство работы без каких либо изменений в окр. телах.

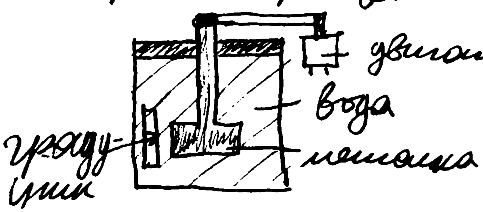
Закон сохранения энергии для тепловых процессов.

$E = E_{пот} + E_{кин} = конст.$
для консерв. и гироскоп.

$E_2 - E_1 = \underset{dQ}{\Delta E}$ – для диссипативных сил

Джоуль:

1кал = 4,18 Дж.



(он знал $W_{мех}$ и ΔT.)

$dQ = TdS$ – обратим.

$dQ < TdS$

$dS > \frac{dQ}{T}$ – необратим.

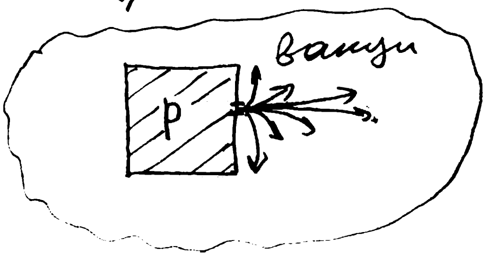
Н-во Клаузиуса:

$dS \geq \frac{dQ}{T}$ (2)

e.g. необр: З. С. → ▭ ← тут х.р. ← dQ

но! В результате хода х.р. $dS>0$

необр: процесс Джоуля-Томсона (расширение газа в вакуум).



$dQ=0$
$dS>0$
$\Rightarrow dS > \frac{dQ}{T}$

$$\boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}}$$

§13 Теплоёмкость газов

$$\lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = C \qquad C = \frac{dQ}{dt} \ (1)$$

1 ед. массы: $C_{уд} = \frac{C}{m}$

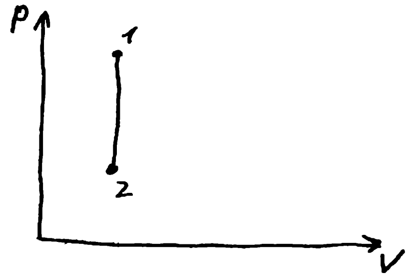
1 ед. моль: $C_{мол} = \frac{C}{\mu}$

1 моль одноатомного газа.

$(PV = RT)$

1. Изохорический: $V = const$, $\frac{P}{T} = const$

Гей-Люссак.



$$dE = TdS - P\underbrace{dV}_{0}$$

$$dA = PdV = 0$$

$$dE = C_V dT - P\underbrace{dV}_{0}$$

$$|\underbrace{dE}_{CdT} = dQ - \underbrace{dA}_{0}|$$

$$\Rightarrow dE = C_V dT \quad (2)$$

$\Rightarrow$ энергия – ф-я состояния.

$$C_{V\mu} = \frac{dE}{dT}$$

$$E = \frac{i}{2} kT \cdot N_A = \frac{i}{2} RT$$

одн. $i=3$

$$C_{V\mu} = \frac{3}{2} R.$$

$C_{V\mu} = \frac{3}{2} R$ для одноатомного

и $C_{V\mu} = \frac{i}{2} R \quad (3)$

$$dE = C_V dT \underset{dQ}{=} T dS$$

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

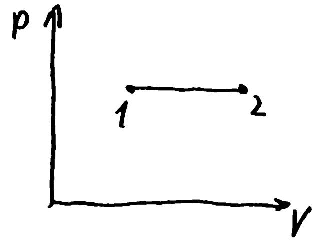
$$\Delta S_{12} = \int_1^2 dS = C_V \int_{T1}^{T2} \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{12} = \frac{i}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1}$$

2. Изобарический процесс.

$$P = const$$

$$\frac{V}{T} = const$$



$$dQ = dE + \overset{const}{P}\,dV = d(\underbrace{E+PV}_{W\text{ - энтальпия}})$$

$$E = \frac{i}{2}RT\ ;\ PV = RT$$

$$i=3 \Rightarrow E+PV = \frac{5}{2}RT$$

$$dQ = d\left(\frac{5}{2}RT\right) = \frac{5}{2}R\,dT.$$

$$C_p\Big|_{\mu} = \frac{dQ}{dT} = \frac{5}{2}R;\quad C_{p\mu} - C_{V\mu} = R\ (4);\quad C_p = \frac{i+2}{2}R$$

(4) – у-е Роберта Майера.

$$dA = PdV:\ A_{12} = P(V_2 - V_1)$$

$\frac{C_{p\mu}}{C_{V\mu}} = \gamma$ – коэффициент Пуассона.

$$\gamma = \frac{5}{3}\Big|_{i=3};\qquad \gamma = \frac{i+2}{i}\ (5).$$

Изменение энтропии:

$$dS = \frac{dQ}{dT} = \frac{C_p\,dT}{T}$$

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 dS = C_p\int_{T1}^{T2}\frac{dT}{T} = C_p \ln\frac{T_2}{T_1}$$

3. Изотермический процесс ($T = const$)

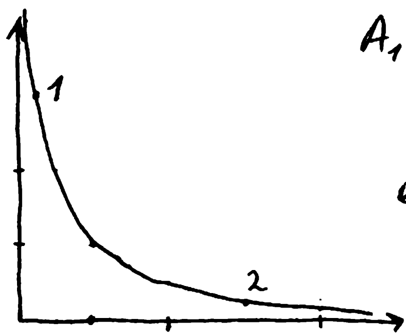
$$dQ = dE + p\,dV$$

$$dQ = C\,dT\ ; \quad C_T = \frac{dQ}{dT} \to \infty$$

$$dE = C_V\,dT = 0$$

$$dQ = P\,dV \Rightarrow T\,dS = P\,dV = dA$$

$$PV = RT = const;$$



$$A_{12} = \int_1^2 \frac{RT}{V}\,dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$dA = T\,dS$$

$$\Delta S = \frac{1}{T}\int_1^2 dA = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4. адиабатический процесс ($dQ = 0$)
- быстро
- теплоизолирован.

$$C = \frac{dQ}{dT} = 0 \qquad dE = dQ - dA$$

$$dE = -dA.$$

Работа совершается за счёт внутренней энергии.

$$C_v\,dT = -P\,dV \qquad C_v\,dT + P\,dV = 0$$

получим у-е Пуассона.

$$pV = RT; \quad p = \frac{RT}{V}; \quad T = \frac{pV}{R}.$$

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0; \quad \frac{C_V dT}{T} + R\frac{dV}{V} = 0$$

$$d(C_V \ln T + R \ln V) = 0$$

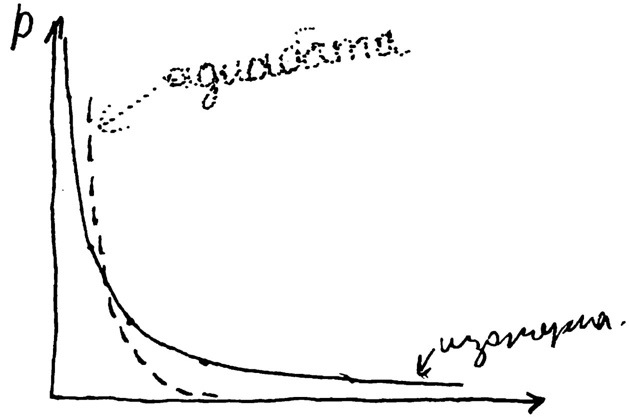
$$d\left(\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V\right) = 0.$$

у-я (6) адиабаты: $\begin{cases} TV^{\frac{R}{C_V}} = const. \text{ - это у-е адиабаты} \\ TV^{\gamma - 1} = const; \; pV^{\gamma} = const. \end{cases}$

$$R = C_p - C_V \qquad TV^{\frac{C_p - C_V}{C_V}} = const.$$

$$TV^{\gamma-1} = const.$$

$$\frac{pV}{R} V^{\gamma - 1} = const; \quad pV^{\gamma} = const \text{ - у-е Пуассона.}$$



$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} > 1$$

5. Политропические процессы.

$C = const$; $pV^n = const$; n – показатель политропы.

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$$

процесс	n
изохор	∞
изобар	0
изотерм	1
адиаб.	γ

6. Теплоёмкость многоатомных газов.

$$E_{вн} = E_{пост} + E_{вр} + E_{колеб}.$$

Из механики: $E_{пост} = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$; $i = 3$

$E_{вр} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{I}{2}(\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2)$ $\quad i = 3$

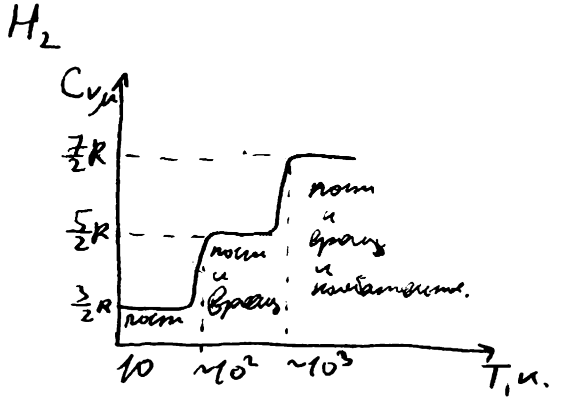
$E_{колеб} = \frac{m v_x^2}{2} + \frac{kx^2}{2}$: по „x" ; $i_{кол} = 2i$

$E_{пост} \Rightarrow \frac{i}{2} RT$

$E_{вр} \Rightarrow \frac{i}{2} RT$

$E_{колеб} \Rightarrow 2 \cdot \frac{i}{2} RT$

$dE = C_v dT$; $C_v = (\underbrace{\tfrac{i}{2} R}_{поступ} + \underbrace{\tfrac{i}{2} R}_{вр} + \underbrace{2 \cdot \tfrac{i}{2} R}_{кол}$



„Замёрзшая" молекула.

Двухатомная: $\to \underline{i=5}$

§ 14. Максимальная работа цикла Карно.

С помощью тел, находящихся в тепловом равновесии невозможно совершить работу.

Нагреватель T_1

$\Downarrow dQ$ $\qquad T_1 > T_2$

Холодильник - T_2

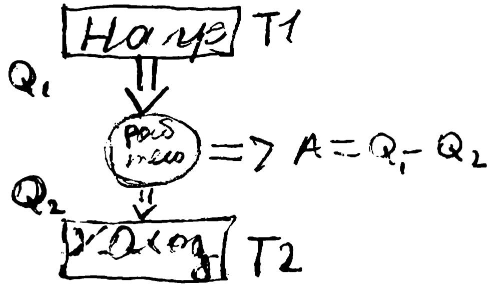
от $\downarrow$ $dS_1 = \frac{dQ}{dT_1}$

к $\downarrow$ $dS_2 = \frac{dQ}{dT_2}$

$\Delta S = dS_2 - dS_1 = dQ\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

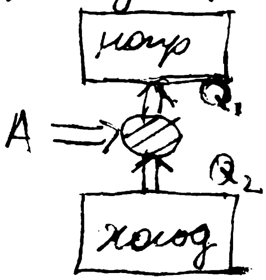
$\Delta S > 0.$

тепловая машина.



$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (1)$$

холодильная машина.



Макс. A − ?

I начало т/д   Всегда $dQ = dE + dA$ (1)

для обратимых процессов

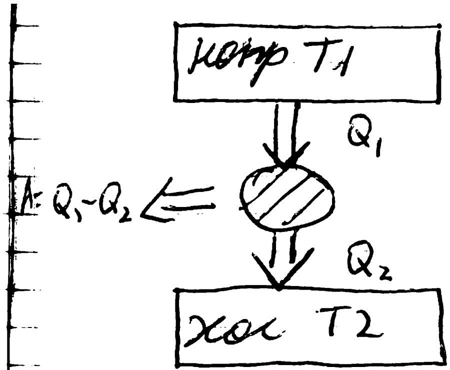
$$TdS = dE + dA_{обр} \quad (2)$$

(1) − (2)

$$dQ - TdS = dA - dA_{обр}$$

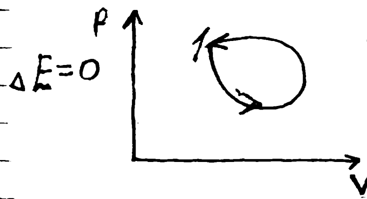
⚠ необр процессы < 0 $dA_{необр} < dA_{обр}$

К этому выводу пришёл Карно.



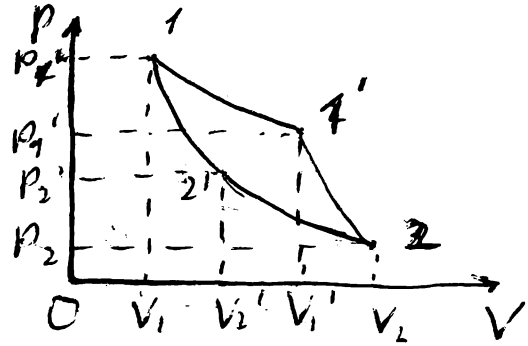
Для осуществления превращения действ. двигателя и получения Amax необходимо:

1. рабочее тело, в котором происходят обратимые процессы.
2. Циклический процесс.
   чтобы E самого тела не менялась.
3. Исключить потери энергии на теплообмен.



$\Longrightarrow$ возможны 2 процесса:

1. адиабатный
2. изотермический



$\Rightarrow$ т.к. цикл состоит из обратимых процессов, то:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

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

и КПД:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = $$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad (2)$$

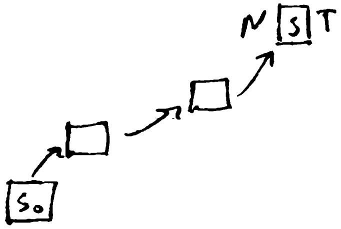
$$\eta_{MAX} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

1 теорема Карно: КПД определяется лишь T холодильника и нагревателя.

2 теорема Карно: КПД необратимых процессов меньше КПД обратимых.

§15 Третье начало термодинамики.

$$dS = \frac{dQ}{T}; \qquad S - S_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{dQ}{T} \underset{V=const}{=} \int_{T_0}^{T} \frac{C_v\,dT}{T} =$$



$$dQ = C_v\,dT$$

$$\hookrightarrow C_v = \frac{i}{2}R$$

$T_0 \to 0.$

$$= C_v \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T} = C_v \ln\frac{T}{T_0}\Big|_{T_0 \to 0} = -\infty$$

т.е. невозможно найти интеграл.

Утверждение Нернста:

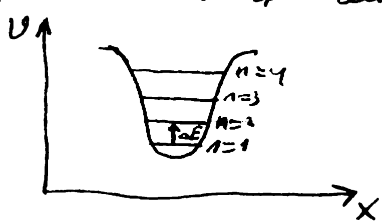
$$\int_{T_0}^{T} \frac{dQ}{T} = \int_{T_0}^{T} \frac{C_v\,dT}{T}$$ не расходится. $\Leftrightarrow$

т.е. C_v нельзя выносить за интеграл

Теорема Нернста: $S|_{T_0 \to 0} \to 0$

$$S|_{T_0 \to 0} = S_0 \to 0$$

Квантово механическое понятие



состояния дискретны.

$\Delta E = kT$
$T = 300K$

$\Delta E = 30$ мэВ

$T_0 \to 0 \to$ основное состояние.

т.е. при T_0 системы находятся в единственном основном состоянии

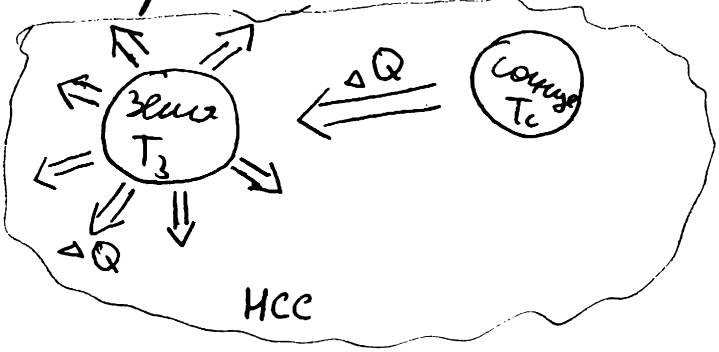
$G = 1 \Rightarrow \ln G = 0 \Rightarrow S = 0.$

или же: $\underline{\lim\limits_{T\to 0} S = 0}$

$\Delta S \geq 0$ – когда энтропия достигнет максимума, то всё:
"тепловая смерть Вселенной" (см. ран…
Но! Замкнута ли наша Вселенная?
Похоже нет. Так что всё отлично.

Неравновесная стационарная система. (НСС)

рассмотрим Землю и Солнце:



$T_c = 6\,000K.$ $\Rightarrow T_c > T_3$
$T_3 = 300K$

Земля получает от солнца: $\Delta S_1 = \frac{\Delta Q}{T_c}$

Земля отдаёт $\Delta S_2 = \frac{\Delta Q}{T_3}$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_c} - \frac{\Delta Q}{T_3} = \frac{\Delta Q T_3 - \Delta Q T_c}{T_c T_3} = \Delta Q\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_3}\right) < 0!!!$$

$\Rightarrow \Delta S < 0$ т.е. это негэнтропия.

$\Rightarrow$ на Земле ΔS растёт, но Земля ΔS уменьшает в округе.

$\Rightarrow$ Солнце уменьшает энтропию.

$\Rightarrow$ именно по этому стало возможно зарождение жизни.

Пригожин получил нобелевскую премию за создание нелинейной термодинамической системы. (Родился в Москве, вырос в Америку).

Основная его идея: изменение энтропии открытой системы складывается за счёт процессов, происходящих внутри системы (диссипации) и за счёт обмена с окружением.

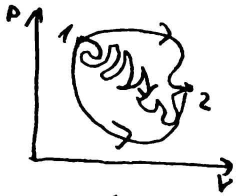
$$\Delta S_{\text{откр. систем.}} = \underbrace{\Delta S}_{\substack{\Downarrow \\ \text{диссипация (рассеяние) энергии}}} + \underbrace{\Delta S}_{\text{обмен с окружением}}$$

§ 16. Термодинамические функции.

только для обратимых процессов

ТД ф-я	дифференциал функции	ТД параметры
$E(S,V)$ внутренняя энергия	$dE = TdS - PdV$	$-P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$; $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$
$W(S,P)$ энтальпия (теплосодержание)	$dW = VdP + TdS$	$V = \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S$; $T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P$
$F(V,T)$ свободная энергия.	$dF = -PdV - SdT$	$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$; $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_T$
$\Phi(P,T)$ термодинамический потенциал Гиббса	$d\Phi = VdP - SdT$	$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T$; $S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P$

Наряду с вн. энергией, можно ввести ещё несколько ф-ий сост.

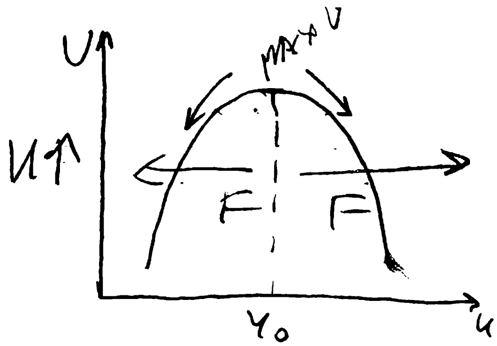


$$\Delta E = E_1 - E_2$$

$$E(S,V),\quad dE = dE\Big|_S + dE\Big|_V = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS$$

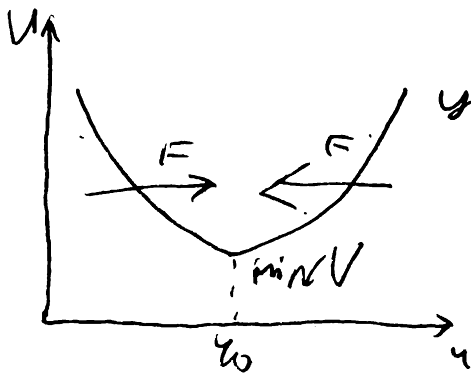
$$U = U(r)$$

$$\vec{F} = -\operatorname{grad} U = -\left(\vec{i}\,\frac{dU}{dx} + \vec{j}\,\frac{dU}{dy} + \vec{k}\,\frac{dU}{dz}\right)$$



$$\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0} = 0$$

$dU \Big|$ <0 $r>r_0$ неуст.; >0 $r<r_0$



уст. равн.

$$\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r_0} = 0$$

$\dfrac{dU}{dr}\Big|$ >0 $r>r_0$; <0 $r<r_0$

энтальпия: $p = const$.

$$dQ = dE + pdV \underset{\uparrow p = const}{=} d(E + pV) = dW$$

$W = E + pV$.

энтальпия — ф-я сост. системы, которая в квазистат. ~~расс~~ процессе при $p = const$ равна кол-ву тепла полученного телом.

$$p \neq const \Rightarrow dW = dE + PdV + VdP =$$

$$= TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP.$$

$$dW = dW|_S + dW|_P = \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P dS$$

Свободная энергия:

работа dA' производимая над телом при $T = const$, может быть вычислена как:

$$dA' = dE - dQ = dE - TdS = d(E - TS) =$$
$$= dF$$

$F = E - TS$

Свободная энергия – это ф-я состояния именно изменение которой в квазистатическом процессе при $T = const$. даёт работу производимую над системой.

Если $T \neq const$:

$$dF = dE - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

т.к. $F(V,T)$ $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) dT$

$\Phi(p,T)$ – ?

$$dF = -pdV - SdT$$

$$d(pV) = pdV + Vdp \Rightarrow pdV = d(pV) - Vdp$$

$$dF = -d(pV) + Vdp - SdT$$

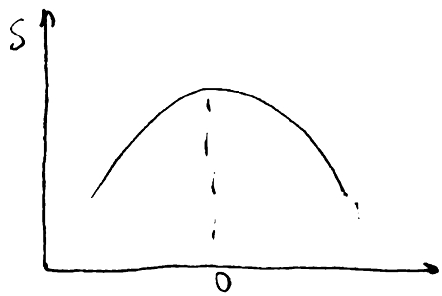
$$d(\underbrace{F + pV}_{\varphi}) = Vdp - SdT$$

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p dT.$$

§ 17. Критерий термодинамического равновесия.

Неравн. сост.
$\Downarrow$ ← необратимые.
равн. сост.

Критерий Гиббса: при всех возможных ~~состояниях~~ изменениях не выходящих на сост. системы энтропия равна 0.



max S

При всех возможных ~~состояниях~~ изменениях состояния системы вариации вн. эн. нулевые или положительна

MIN E

При необратимых процессах

н/о $dQ < TdS$. $\quad$ 1. $dQ = dE + dV \cdot p$

$dE + pdV < TdS$

$\underline{dE + pdV - TdS < 0}$ (*).

Н-во Клаузиуса.

а) постоянные S и V $\quad$ (*) $\to \underline{dE < 0}$

=> состояние определено не только V и не ~~только~~ S!

Ведь из $E(S, V)$ при $S = const$; $V = const$ следует, что $dE = 0$.

А тут $dE < 0$.

б) постоянные p, S: (*) $\to d(E + pV) < 0 \Rightarrow \underline{dW < 0}$.

В системе самопроизвольно происходят лишь процессы с уменьшением энтальпии.

в) пост: V, T: (*) $\to d(E - TS) < 0 \Rightarrow \underline{dF < 0}$.

г) пост. p, T: (*) $\to d(E + pV - TS) < 0 \Rightarrow \underline{d\Phi < 0}$

<u>OFTOP</u>: $\mathcal{E} = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial t}\right)$

1887 год - Ле-Шателье. Браун: принцип:

Если на систему в м/д равновесии действует сила, то в системе возн. сила пол. зн.

Graz. przejścia:

1 | 2

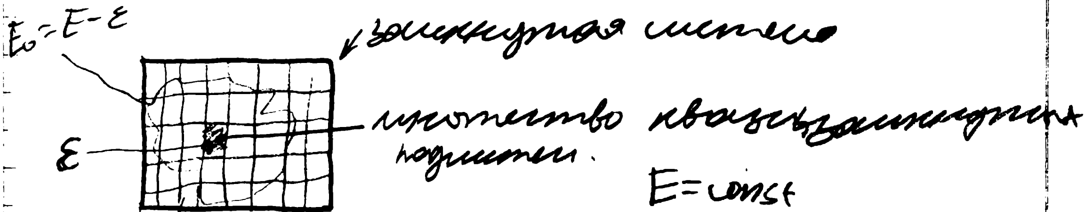
woda $\rightleftarrows$ par.

Глава № 3

Статистическое распределение

§18 Распределение Гиббса

Гиббс 1901г



совокупность квазизамкнутых подсистем именуется каноническим ансамблем Гиббса

Найдем вероятность того, что подсистема, являющаяся частью большой системы, имеет энергию ε

$\varepsilon \ll E$

$\varepsilon \ll E_0$

подсистема замкнута

$V = const$

$$\rho_{макро} = G \cdot \rho_{микро}.$$

и одновременно с этим, оставив на частицы энергию $E_0 = E - \varepsilon$.

$$P(\varepsilon) \sim G(E) = G_0(E_0) \cdot G(\varepsilon) =$$

$$= G(E-\varepsilon) \cdot G(\varepsilon) \qquad (1)$$

$S = k \cdot \ln G$ - энтропия. $\Rightarrow G = e^{\frac{S}{k}}$

$$G_0(E-\varepsilon) = e^{S_0(E-\varepsilon)/k}$$

$$S_0(E-\varepsilon) \underset{\substack{\text{разложим} \\ \text{по тейлору}}}{=} S(E) - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)\Big|_V \varepsilon + \ldots = S(E) - \frac{\varepsilon}{T}$$

т-ра

системы.

$$G_0(E-\varepsilon) = e^{\frac{S}{k}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

$$P(\varepsilon) = const \cdot e^{\frac{S}{k}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot G(\varepsilon)$$

$P = const \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot G(\varepsilon) \quad (2)$ - это ответ на наш вопрос. Это и есть вероятность.

~~Это~~ Ф-ла (2) - каноническое распределение Гиббса.

В рамках классической физики все энергетические спектры непрерывны.

из §3: $\rho(x) = \frac{dP}{dx}$ $\quad dP = \rho dx$

Учитывая тот факт, что в классике энергия меняется непрерывно ф-лу 2, для случая непрерывного распределения вероятности, мы запишем:

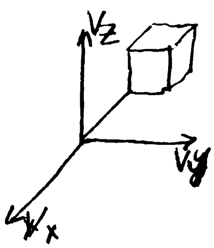
$$dP = \mathrm{const}\, e^{-\frac{E}{kT}}\, dG(E) \quad (3)$$ и это Гиббс.

$(3) \neq d(2)$ – она получена из логики, а не дифференцированием.

Из §6: $dG \sim d\Phi$ ← фазовый объём

$\uparrow$ стат. вес – число микросост. для реализ. макросост.

$$\left.\begin{aligned} &V \div V+dV \\ &E \div E+dV \end{aligned}\right\}$$ пусть частица, если $dV\uparrow$, то $dG\uparrow$.



Даже в классике это работает.

Соотношение неопределённости Гейзенберга:

$$\begin{aligned} &x \div x+\Delta x \;\} \text{ частица} \\ &p_x \div p_x+\Delta p_x \;\} \text{ импульс} \end{aligned}$$

$\Rightarrow \Delta x \cdot \Delta p_x \sim h$ – его соотношение.
т.е. нет траектории нет.
мы не знаем точно x и p

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \sim h$$
$$\Delta z \cdot \Delta p_z \sim h$$
$$\overline{\Delta V \cdot \Delta \Omega \sim h^3}$$

$$dP = const \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot d\Phi(\varepsilon) \quad (4)$$

это тоже Гиббса

Далее только непрерывные распределения,

т.е. ф-ла (3) и (4)

Условие нормировки: $\int dP = 1$ (3)

стат. сумма.

$$const \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\,G(\varepsilon) = 1$$

$$const = \frac{1}{Z} = \frac{1}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\,G(\varepsilon)}$$

$$const = \frac{1}{Z}, \quad Z = \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\,G(\varepsilon) \quad (5)$$

(4) в ур. нормировки:

$$const \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\,\Phi(\varepsilon) = 1$$

$$const = \frac{1}{Z}; \quad Z = \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\,\Phi(\varepsilon) \quad (6)$$

(5) $\to$ (3) = (7)

$$dP = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\,G(\varepsilon) \quad (7)$$

(6) → (4) = (8)

$$dP = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma(\varepsilon) \quad (8)$$

из §3. $dP = \rho(x)dx$

$$\langle f(x)\rangle = \int f(x)\rho(x)\,dx$$

$$\langle L\rangle = \int L\,dP$$

(7) и (8) равноправны просто по задание определения

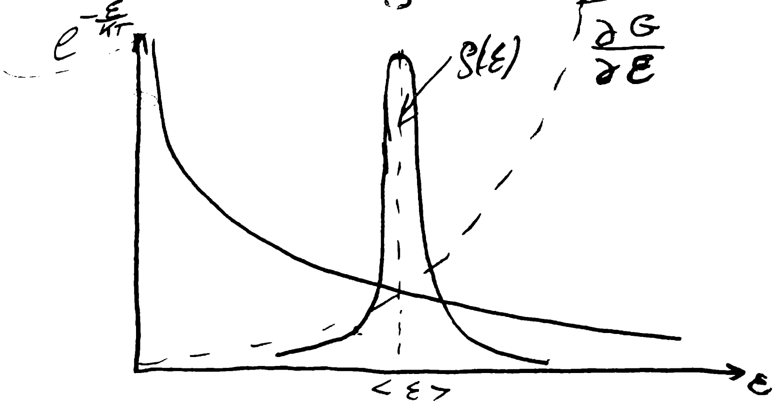
из 7 $\langle L\rangle = \frac{1}{Z}\int L e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma(\varepsilon)$

$$dP = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma(\varepsilon) =$$

$$d\Gamma(\varepsilon) = \underbrace{\frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon}}_{\text{плотность состояния}} \cdot d\varepsilon$$

$$= \underbrace{\frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon}}_{\rho(\varepsilon)} d\varepsilon = \rho(\varepsilon)\,d\varepsilon$$

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} \quad (9)$$



$\frac{\partial \sigma}{\partial E} \uparrow$ (фотон) $E \uparrow$

В распределении (9) мы имели резкий экстремум $\rho(\varepsilon)$.
=> т.е. среднее состояние самое вероятное.

---

§19 Распределение Максвела.

1860 год – ~~распределение~~ распределение максвела.
(он написал его постулируя в литературу)

Применим распределение Гиббса к свободному идеальному газу (который свободен от внешнего возд.).

I одноатомный идеальный газ:

$$\varepsilon = \frac{m v^2}{2} = \frac{m}{2}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) : \varepsilon = \varepsilon(v)$$

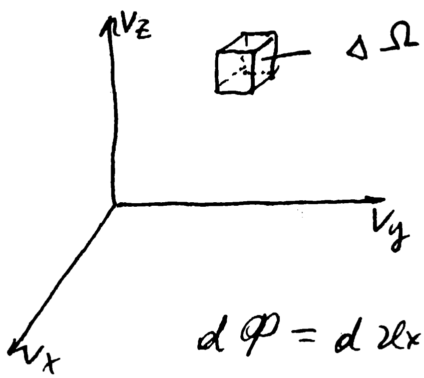
В случае идеального газа можно применить распределение Гиббса и можно считать, что для его молекул квазинепрерывная система.

В этом случае:

$$dP = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varphi(\varepsilon) \quad (1)$$

$$Z = \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varphi(\varepsilon)$$

используем распред. Гиббса (6) и (8):



$$\Delta\Omega = \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z.$$

$$d\varphi = dv_x dv_y dv_z.$$

распределение Максвелла: $dP = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dv_x dv_y dv_z$

$$Z = \iiint\limits_{v_x v_y v_z} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \quad (2)$$

$v^2 = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$

$$dP = \frac{e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z}{\iiint e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z}$$ – распред. максвелла.

возьмём пределы интегрирования $-\infty \div +\infty$, интеграл сходится.

В вое время дор. мат. Таблиц:

интеграл Пуассона:

$$J(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Используя интеграл Пуассона мы найдём стат. сумму:

(2) →

Учитывая характер подынтегрального выражения мы можем записать как произв. интегралов! Только в этом случае!

$$(2) \to \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} dv_x}_{\alpha=} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m v_y^2}{2kT}} dv_y}_{\alpha=\frac{m}{2kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m v_z^2}{2kT}} dv_z =$$

ибо под интегралом будут экспоненты.

$$\alpha = \frac{m}{2kT}$$

$$\Downarrow$$

$$\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}$$

$$= \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2} \quad !!!$$

мы вычислили стат. сумму для распр. Максвелла:

(1):

$$dP=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \quad (4)$$

Учитывая тот факт, что $e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}$

распишем ф-лу 4:

(4)-я: $$dP=\underbrace{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x}\cdot\underbrace{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y}\cdot\underbrace{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z}$$

$$dP=dP(v_x)\cdot dP(v_y)\cdot dP(v_z) \quad (5)$$

поведение частицы по осям v_x, v_y, v_z независимы!

=> это доказывает частичное распределение молекул по величинам скорости.

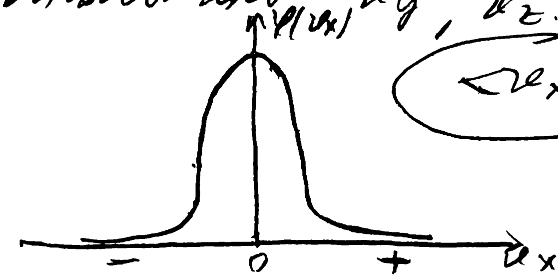
$$dP(v_x)=\varphi(v_x)dv_x$$

$$dP(v_y)=\varphi(v_y)dv_y$$

$$dP(v_z)=\varphi(v_z)dv_z$$

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

аналогично v_y, v_z.



$\langle v_x\rangle=0$!

$\langle v_y \rangle = 0; \quad \langle v_z \rangle = 0.$

$\langle \bar{v} \rangle = 0.$

из §4: (о флуктуации):

$\Delta \bar{v} = \bar{v} - \underbrace{\langle \bar{v} \rangle}_{0}$

$\Rightarrow \Delta \bar{v} = \bar{v}$

т.е. флуктуации v такие же как сами v.

физ. иллюстрация: Броуновское движение. (Brown)

молекулы газа обладают флуктуирующей скоростью.

Очень жидкое молоко: мелкие шарики бегают по воде.

15.03.11

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{1/2} e^{-\frac{m v_x^2}{2KT}}$$

$$dP = dP(v_x)\, dP(v_y)\, dP(v_z)$$

§20 Теорема о равномерном распределении

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z ;$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_x \rangle + \langle \varepsilon_y \rangle + \langle \varepsilon_z \rangle$$

$$(*):\quad \langle \varepsilon_x \rangle = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_x\, \varphi(v_x)\, d v_x = \frac{m}{2}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} v_x^2\, e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}}\, d v_x$$

$$y(\alpha) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\, dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\frac{dy}{d\alpha} = -\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2}\, dx = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \; ; \quad \alpha = \frac{m}{2\pi kT}$$

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{m}{2}\, \frac{1}{2}\, \frac{\pi^{1/2}}{2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} = \frac{kT}{2}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT. \qquad ; \quad \langle \varepsilon_y \rangle = \langle \varepsilon_z \rangle = \frac{kT}{2}$$

Для вращения: $\varepsilon = \frac{J\omega^2}{2}$

и тогда

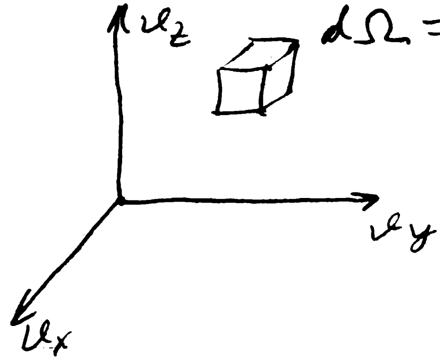
$\langle \varepsilon_\varphi \rangle = \frac{kT}{2}$

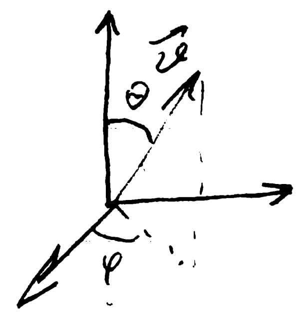
Если отдельная классической статистической системы находится в равновесии при температуре T, то на каждую квадратичную слагаемую выраженницо для энергии соответствует среднее значение $\frac{kT}{2}$.

§21 Распределение Максвелла по модулю скорости.

$$dP = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \underbrace{dv_x dv_y dv_z}$$

$$d\Omega = dv_x\, dv_y\, dv_z.$$



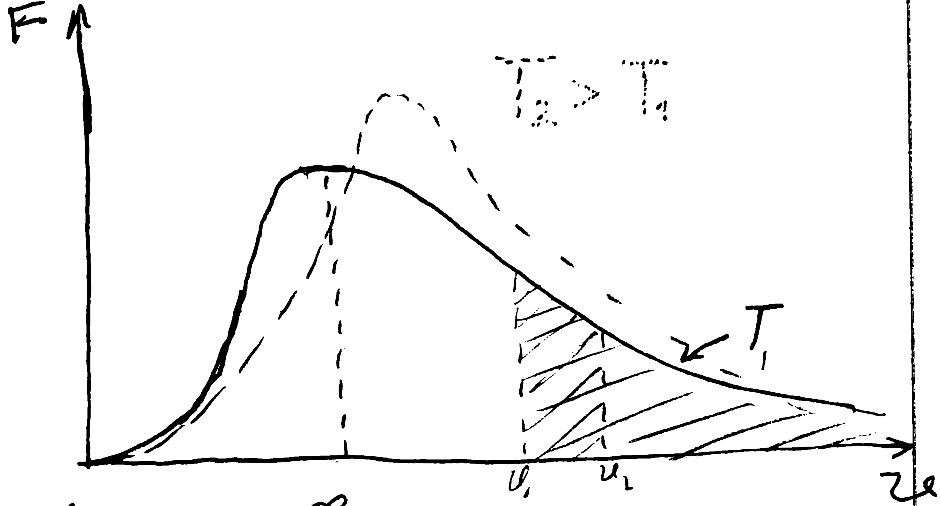


$$d\Omega = 4\pi v^2 dv$$

$$dP = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = F(v)\, dv \quad (1)$$

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \quad (2)$$

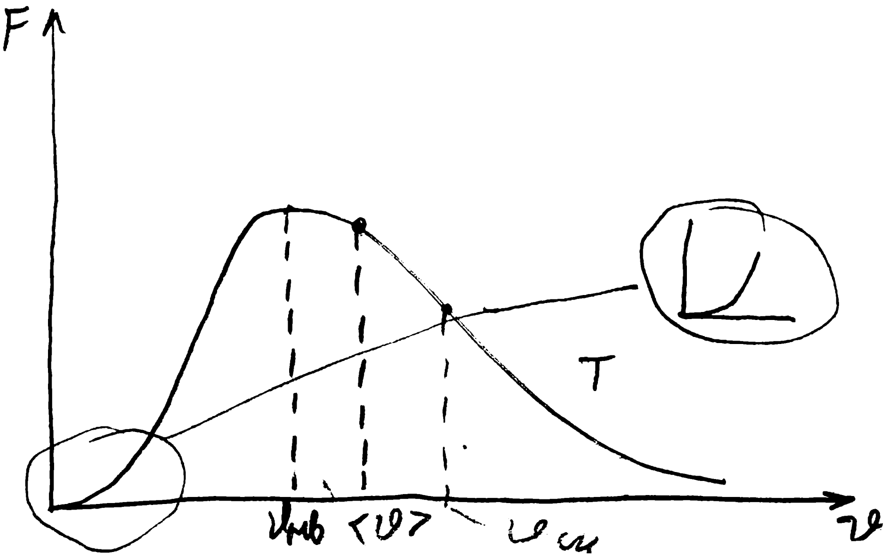
Максвелловская ф-я распред. по скорости



$$\int_0^\infty dP = 1 = \int_0^\infty F(v)\,dv = 1.$$

т.е. площадь по графику равна 1.

$$dP\Big|_{v_1 \le v \le v_2} = \int_{v_1}^{v_2} F(v)\,dv \;;\quad dP\Big|_{v \ge v_1} = \int_{v_1}^{\infty} F(v)\,dv.$$



$\frac{dF}{dv} = 0$ - что бы найти экстремум.

$$\frac{dF}{dv} = \underbrace{4\pi\left(\frac{m}{2\pi k}\right)^{3/2}}_{\neq 0}\left\{2v\, \overbrace{e^{-\frac{mv^2}{2kT}}}^{e^{-\frac{mv^2}{2kT}}} - v^2\frac{m}{2kT}2v\right\} = 0$$

$$v\left(1 - \frac{v^2 m}{2kT}\right) = 0$$

$$\cancel{\frac{v^2 m}{2kT} = 1}, \quad \cancel{v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}}$$

$$\left.\frac{dF}{dv}\right|_{v=0} = 0 \quad \text{и} \quad \left.\frac{dF}{dv}\right|_{v=v_{нв}} = 0$$

наиболее вероятно.

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \text{или} \quad v = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

Теперь найдём среднюю скорость:

$$\text{def}: \langle v \rangle = \int_0^\infty v F(v)\, dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, v\, dv = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}}$$

$$y_1(\alpha) = \int_0^\infty e^{-\alpha x}\, dx = -\frac{1}{\alpha} e^{-\alpha x}\Big|_0^\infty = \frac{1}{\alpha}$$

$$\frac{dy_1}{d\alpha} = -\int_0^\infty e^{-\alpha x}\, x\, dx = -\frac{1}{\alpha^2}$$

$$\frac{d\varphi_1}{d\alpha} = \int_0^\infty e^{-\alpha x}\, x\, dx = \frac{1}{\alpha^2}$$

$$\int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, v\, dv = \frac{1}{2}\int_0^\infty e^{-\frac{mx}{2kT}}\, x\, dx =$$

$$v^2 = x \; ; \; v\, dv = \frac{dx}{2}$$

$$\alpha = \frac{m}{2kT}$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2$$

$$\langle v \rangle = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2 = \sqrt{\frac{8}{\pi}\,\frac{kT}{m}}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}.$$

$$v_{кв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

среднеквадратичная

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 F(v)\, dv$$

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, v^2\, dv$$

$$\frac{d^2 y(\alpha)}{d\alpha^2} = \frac{d}{d\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2}\, dx = \frac{d}{d\alpha}\left(\frac{4}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}\right)$$

$$\frac{d^2 y}{d\alpha^2} = -\int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2}\, dx = -\frac{\cancel{1}}{2}\,\frac{3}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}$$

По скольку подинтегральная ф-я чётная, что $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = 2\int\limits_{0}^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx$

$$\Rightarrow \langle \upsilon^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2}$$

$\alpha = \frac{m}{2kT}$

$$\Rightarrow \langle \upsilon^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\langle \upsilon^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m u^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad \Rightarrow \langle \upsilon^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

$$\downarrow$$

$$\frac{m}{2} \langle \upsilon^2 \rangle$$

---

§22 Экспериментальное исследование распределения по скоростям.

продолжение §21:

Распределение Максвела в приведёной форме:

$$\upsilon = \frac{\upsilon}{\upsilon_{нв}};$$

$$dP(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2\, du \quad (6).$$

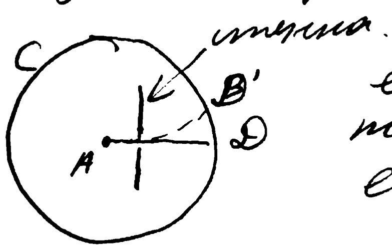
И распределение Максвелла по энергиям:

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2}; \quad dP(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon \quad (7)$$

параграфа 22 ещё нет...
он не существует...

→ А вот теперь 22 появился

1920 год Штерн. – опыт



если C не крутился, то D.
если крутится, то D'.

И, ибо скорости разные на цилиндре получили нарост.

P.S. Нить A – ~~Cu~~ серебро.

Сивухин §76.

1955 Миллер. Куш.

§23. Распределение Максвелла-Больцмана.

Учтём, что газ находится во внешнем силовом поле.

$U = U(x, y, z)$

$$\mathcal{E} = \underbrace{\frac{mv^2}{2}}_{f(v)} + \underbrace{U(x, y, z)}_{f(r)}$$

$$dP = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\mathcal{E}}{kT}} d\Phi$$

$$d\Phi = dv_x\, dv_y\, dv_z\, dx\, dy\, dz$$

скорость от $(v; v+dv)$ и координата $(r; r+dr)$.

(1) $$dP = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\left(\frac{mv^2}{2} + U(x,y,z)\right)}{kT}} dv_x\, dv_y\, dv_x\, dx\, dy\, dz$$

Стат. сумма [illegible]

$$\int dP = 1 = \frac{1}{Z} \int e^{-\frac{\mathcal{E}}{kT}} d\Phi$$

$$Z = \int e^{-\frac{\mathcal{E}}{kT}} \Phi$$

$$Z = \iiiint\!\!\iint \underbrace{e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}}_{\text{ф-я от } v} \underbrace{e^{-\frac{U}{kT}}}_{\text{ф-я от } q} dv_x\, dv_y\, dv_z\, dx\, dy\, dz.$$

$$= \underbrace{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} dv_x\, dv_y\, dv_z}_{\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2} \text{ см. §19}} \cdot \iiint e^{-\frac{U}{kT}} dx\, dy\, dz.$$

$$\Rightarrow \quad Z = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2} \cdot \iiint e^{-\frac{U}{kT}} dx\, dy\, dz.$$

$$(2) \quad dP = \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{kT}} dv_x\, dv_y\, dv_z}_{\text{распределение Максвелла}} \underbrace{\frac{e^{-\frac{U}{kT}} dV}{\int e^{-\frac{U}{kT}} dV}}_{\text{распределение Больцмана}}.$$

(2) — распределение Максвелла-Больцмана.

§19 — свободный идеальный газ.

$$\Downarrow$$

$$U = 0$$

$$\frac{e^{-\frac{U}{kT}} dV}{\int e^{-\frac{U}{kT}} dV} = \frac{dV}{V}$$

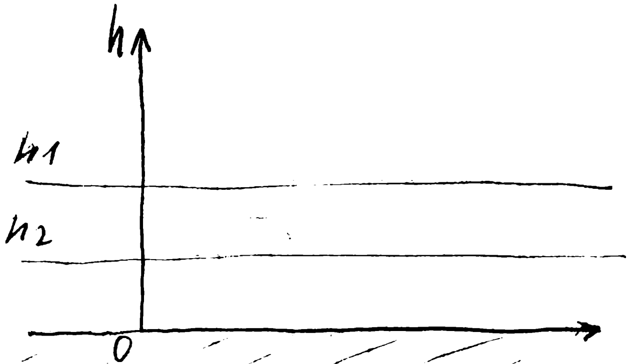
$$dP_{\text{больцмана}} = \frac{e^{-\frac{V}{kT}}dV}{\int e^{-\frac{V}{kT}}dV} \quad (3)$$

N – число атомов $\quad V=V_1$; $V=V_2$

$$dN_1 = N\cdot dP_1 = N\cdot e^{-\frac{V_1}{kT}}dV \cdot \frac{1}{Z}$$

$$dN_1 = N dP_2 = \frac{1}{Z} N e^{-\frac{V_2}{kT}} dV.$$

$$V = mgh.$$



$$dN_1 = \frac{1}{Z} N e^{-\frac{mgh_1}{kT}} dV$$

$$dN_2 = \frac{1}{Z} N e^{-\frac{mgh_2}{kT}} dV$$

$$n_1 = \frac{dN_1}{dV}, \quad n_1 = \frac{1}{Z} N e^{-\frac{mgh_1}{kT}}$$

$$n_2 = \frac{dN_2}{dV}; \quad n_2 = \frac{1}{Z} N e^{-\frac{mgh_2}{kT}}$$

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{mg(h_1-h_2)}{kT}}$$

$h_2 \to 0$; $n_2 \to n_0$ – концентрация частиц там, где потенциальное поле тяготения нулевым.

$h_1 \to h$

$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$ (4) (§79 Савельев)

описывает распределение по высоте в изотермической атмосфере

$P = P_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$ (5)

Барометрическая формула.

когда мы идем наверх:

$\uparrow h$ $(\downarrow mgh)$ $\downarrow v$ $\downarrow \frac{dN}{N}$ медл.

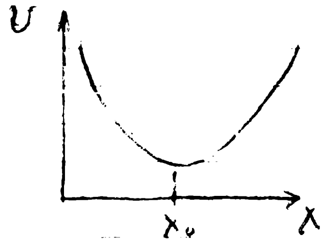
$\uparrow \frac{dN}{N}$ быстрых

(4): $h \to \infty$; $n \to 0$, $n \neq 0$!

(4) говорит о том, что планеты теряют атмосферу.

§28.03. 16:00.

§24 Теплоёмкость твёрдых тел.



[illegible]

$x_0 = 0$; $U = \frac{\beta x^2}{2}$

β — [illegible]

$$\varepsilon_x = \frac{m v_x^2}{2} + \frac{\beta x^2}{2} \qquad \varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$$

$$\varepsilon_y = \frac{m v_y^2}{2} + \frac{\beta y^2}{2}$$

$$\varepsilon_z = \frac{m v_z^2}{2} + \frac{\beta z^2}{2}$$

одномерный осциллятор ([illegible] x):

$$dP_{\text{больц}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} \cdot e^{-\frac{\beta x^2}{2kT}} \, dv_x \, dx \quad (1).$$

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} dv_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta x^2}{2kT}} dx = \frac{2\pi kT}{\sqrt{m\beta}}$$

$$J(\alpha)=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx=\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$ – интеграл Пуассона.

$$\frac{dJ}{d\alpha}=-\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2}\,dx=-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

$$\langle \varepsilon_x\rangle=\int e_x\,\underset{(1)}{dP}=\frac{\sqrt{m\beta}}{2\pi kT}\iint_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{mv_x^2}{2}+\frac{\beta x^2}{2}\right)\cdot$$

$$\cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\cdot e^{-\frac{\beta x^2}{2kT}}\,dv_x\,dx=\frac{\sqrt{m\beta}}{2\pi kT}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{mv_x^2}{2}e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\,dv_x\cdot$$

$$\cdot\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta x^2}{2kT}}\,dx}_{\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_1}};\ \alpha_1=\frac{\beta}{2kT}}+\frac{\sqrt{m\beta}}{2\pi kT}\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\beta x^2}{2}e^{-\frac{\beta x^2}{2kT}}\,dx}_{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_1^3}};\ \alpha_1=\frac{\beta}{2kT}}\cdot\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\,dv_x}_{\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_2}};\ \alpha_2=\frac{m}{2kT}}=$$

$$=\frac{\sqrt{m\beta}}{2\pi kT}\cdot\frac{m}{2}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{\pi 2kT}{m}\right)^3}\cdot\sqrt{\frac{\pi 2kT}{\beta}}+$$

$$+\frac{\sqrt{m\beta}}{2\pi kT}\cdot\frac{\beta}{2}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\left(\frac{2kT}{\beta}\right)^{3/2}\cdot\sqrt{\frac{\pi 2kT}{m}}=$$

$$=\frac{kT}{2}+\frac{kT}{2}=kT$$

$\langle\varepsilon_x\rangle=kT$

$\langle\varepsilon_y\rangle=kT$

$\langle\varepsilon_z\rangle=kT$

$< \varepsilon > = 3kT$

Моль: $E = N_a < \varepsilon > = 3 N_a k T = 3RT.$

$dE = C_v \, dT$

$\boxed{C_{V\mu} = 3R}$ (2)

Джоуль – Томсон
(2 разных господина)

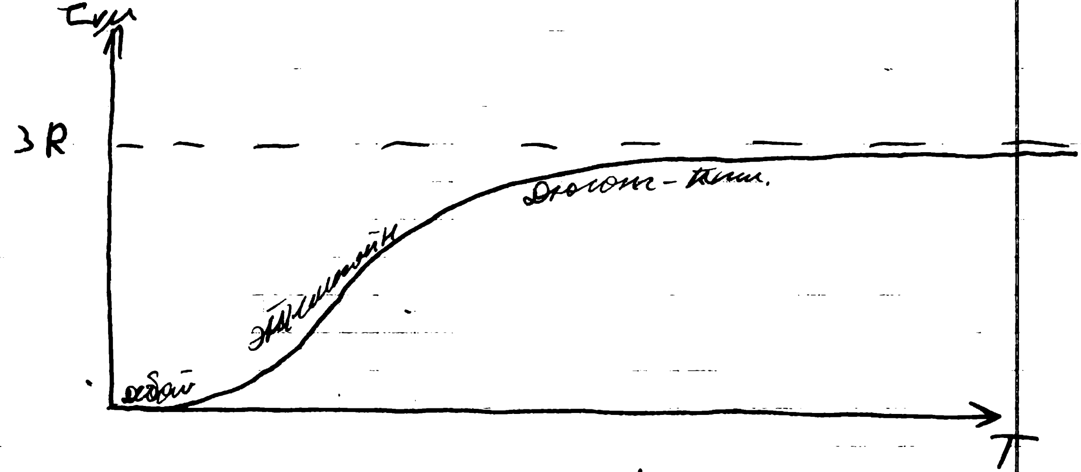
молярная теплоёмкость твёрдых тел есть
$3R$.

$3R = 25 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot K}$

$T > T_{\text{дебая}}$.

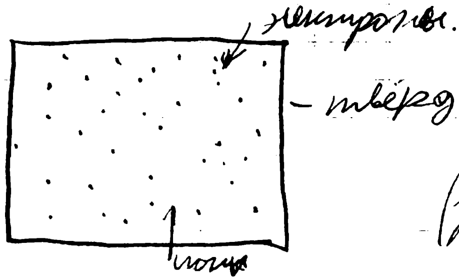
при $T > T_{\text{дебая}}$
молярная теплоёмкость
$\boxed{C_v = 3R}$

$T_{\text{дебая}}$	элемент
270 K	W – вольфрам
340 K	Cu – медь
467 K	Fe – железо
370 K	Ge – германий
660 K	Si – кремний.

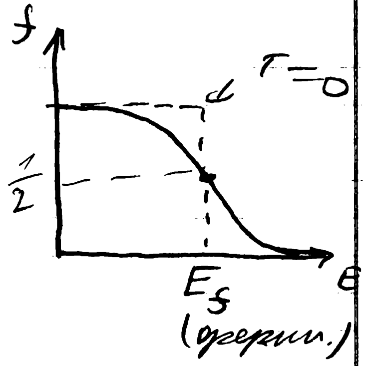


Эйнштейн: $C_{V\mu} \sim e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$

$T_Э \sim \frac{\hbar\omega}{k}$ при малых T: $\sim T^3$



(~~электроны~~ решетка за ~~[illegible]~~)



$E_F \approx 1эВ$.

$KT = 1 эВ$

$T^* = 11600\ K$.

$C_{V\mu} = 3R = 6 \frac{кал}{моль\cdot К}$

ϑ	Pb	Au	Ag	Al
6,47	5,94	5,99	6,11	5,51

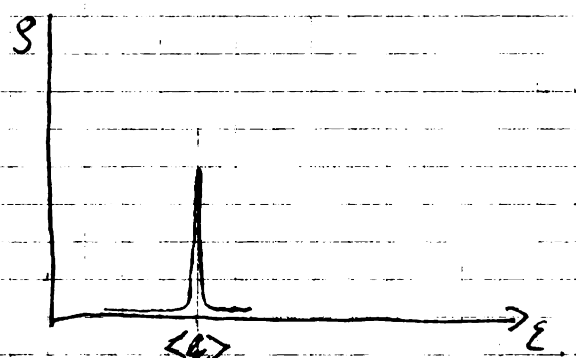
$C_{эл}$ $T = 300\,K$.

§ 25. Свободная энергия в распределении Гиббса.

$$F = \underset{\langle E \rangle}{E} - TS.$$

§ 18: $$dP = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} dG(E) = \underbrace{\frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} \frac{\partial G}{\partial E}}_{\rho(E)} dE.$$

$$dP = \rho(E)\, dE$$



$$dP = \rho(E)\, dE.$$

$$dP = \rho(E)\, dG(E) \quad (1)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (2)$$

$$\int dP = 1 = \int f(\varepsilon)\, dG(\varepsilon) \cong f(\langle\varepsilon\rangle)\,\Delta G(\langle\varepsilon\rangle) \quad (*)$$

$$\ln(*) : 0 = \ln f(\langle\varepsilon\rangle) + \underbrace{\ln \Delta G(\langle\varepsilon\rangle)}_{S/k}$$

$$\ln f(\langle\varepsilon\rangle) = -\ln Z - \frac{\langle\varepsilon\rangle}{kT}$$

$$-\ln Z - \frac{\langle\varepsilon\rangle}{kT} + \frac{S}{k} = 0. \qquad \langle\varepsilon\rangle = E$$

$$-\ln Z - \frac{E}{kT} + \frac{S}{k} = 0$$

$$-kT\ln Z = E - TS$$

$$\Rightarrow \underset{\text{т/д}}{F} = -kT\ln \underset{\text{стат. сумма}}{Z}. \quad (3)$$

Это одна из самых важных ф-л функций связывающих 2 подхода.

$$f(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

Из ф-лы 3: $-\ln Z = \frac{F}{kT}$; $\frac{1}{Z} = e^{+\frac{F}{kT}}$

$$f(E) = e^{\frac{-(E-F)}{kT}}$$

$$f(\varepsilon) = e^{-\frac{\varepsilon - F}{kT}} = e^{\frac{F-\varepsilon}{kT}} \quad (4)$$

$$dP = e^{\frac{F-\varepsilon}{kT}} \, dG(\varepsilon) \quad (5).$$

Получим у-е состояния идеального газа.

§16: $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$. идеальный газ:

$F = -kT \ln Z$.

N

§18: $Z = \iiint e^{-\left(\frac{m_1 v_1^2}{2kT} + \frac{m_2 v_2^2}{2kT} + \dots + \frac{m_n v_n^2}{2kT}\right)}$

6 N-мерный интеграл.

$m_1 = \dots = m_n$.

$dv_{1x} \cdot dv_{1y} \cdot dv_{1z} \cdot dv_{2x} \cdot \ldots \cdot dv_{Nz} \cdot dx_1 dy_1 \cdot dz_1 \cdot \ldots \cdot dz_n$

$$= \left(\iiint e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z\right)^N \cdot$$

$$\cdot \left(\int dx\,dy\,dz\right)^N$$

$$Z = \Psi^N(T) \cdot V^N$$

$$\Psi(T) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$$

$$F = -kT\ln Z = -kTN\ln\Psi(T) - N\ln V \cdot kT$$

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

$$PV = NkT \quad ; \quad N = N_A\frac{m}{\mu}$$

$$PV = \underbrace{N_A k}_{R} \cdot \underbrace{\frac{m}{\mu}}_{\nu} T$$

$$\Rightarrow \quad PV = \nu RT \quad (6)$$

§ 26. Реальные газы.

У-е Ван-дер-Ваальса.

$m = \mu$: $pV = RT$

одна моль: $V_0 = \frac{4}{3}\pi r_0^3 \approx 4\cdot 10^{-24}$ см^3

$1\,\text{Å} = 10^{-8}$ см.

$n = 2{,}7\cdot 10^{19}$ частиц/см^3

$2V_0 = 4\cdot 10^{-4}$ см^3

$V = (1 - 10^{-4})$ см^3 $\quad$ 1 атм

10^3 атм.

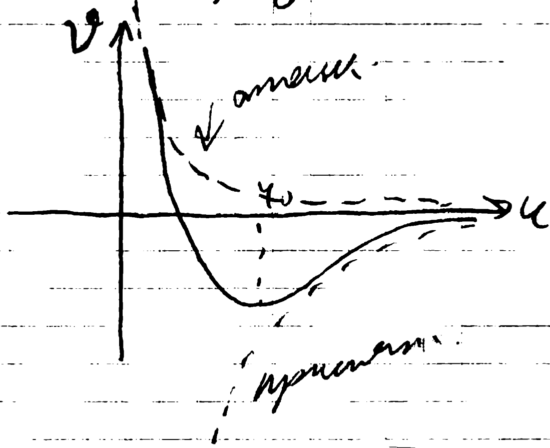
$p = nkT$.

$V_0 = 10^{-1}\ \text{м}^3$;

$P = RTV^{-1}$

$P = f(V^n)$
$n = -1, \ldots$

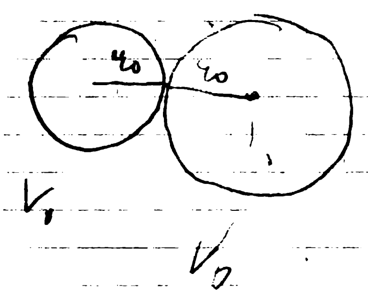
Леннард и Джонс:



$\cancel{U = \frac{a}{r^{12}}}$

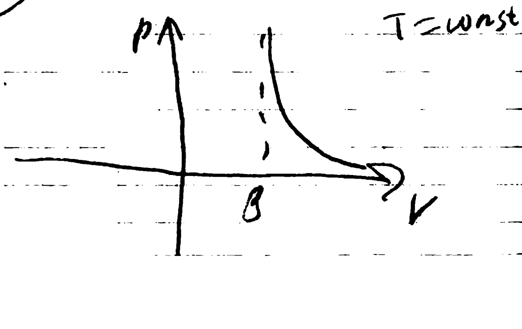
$U = \underbrace{\frac{a_1}{r^{12}}}_{\text{отталк.}} - \underbrace{\frac{a_2}{r^6}}_{\text{притяж.}}$

1. Учет отталкивания.

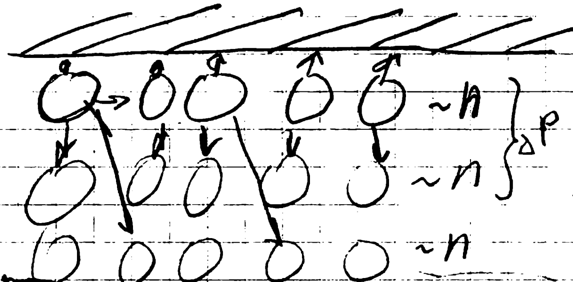


$V_0' = \frac{4}{3}\pi(2r_0)^3 = 8V_0.$

$N_a \to V = N_a 8 V_0 = B$



$p(V-b)=RT$ (1).



$p-\Delta p$, где $\Delta p \sim n^2 = \left(\frac{N}{V}\right)^2 = \frac{a}{V^2}$

(1) $\rightarrow p=\frac{RT}{V-b} \Rightarrow p=\frac{RT}{V-b}-\Delta p$

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

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

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

$m=\mu$, $a, b=const$.

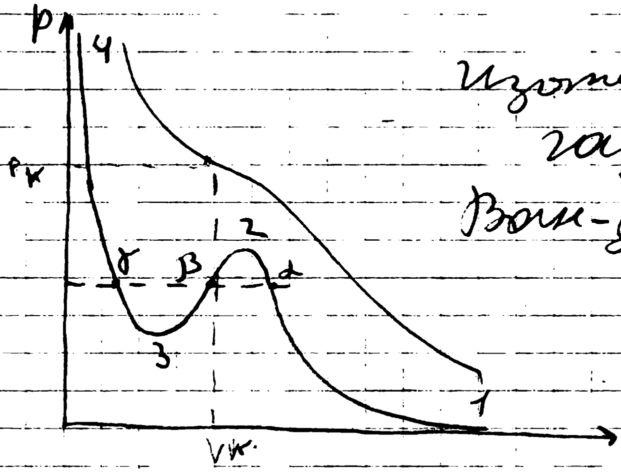
$\nu=\frac{m}{\mu}$; $\left(p+\frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V-\nu b)=R\nu T$ (3)

§ 27 Изотермы реального газа.

$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$ (1). $\quad a, b=const$, $\quad m=\mu$.

$$pV^3-(RT+pb)V^2+aV-ab=0 \quad (2).$$

Изотерма: $T=const$.



Изотерма
газа
Ван-дер-Ваальса

1→2 состояние пара и газа.

3→4 состояние насыщенного пара и жидкости

2→3 не реализуемо.

Нестабильное сост.

метастабильные сост.

$\left\{\begin{array}{l} \alpha - 2 \text{ – переохлаждённый (пересыщенный) пар} \\ \gamma - 3 \text{ – перегретая жидкость.} \end{array}\right.$

α–2 – камера Вильсона.

γ–3 – пузырьковая камера.

при $T = T_к$ и $p = p_к$

$(2) \rightarrow p_к(V - V_к)^3 = 0 \quad (3)$

$V_к = 3b$; $p_к = \frac{a}{27b^2}$; $T_к = \frac{8a}{27Rb}$

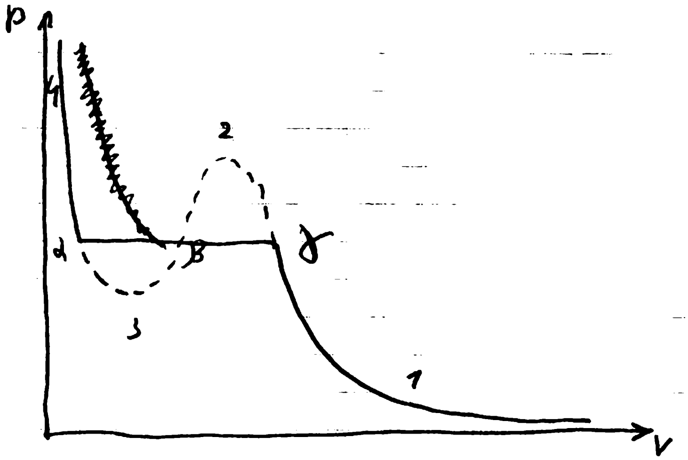
28.03.2011

$$\varphi = \frac{V}{V_к}; \quad \pi = \frac{p}{p_к}; \quad \tau = \frac{T}{T_к}$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau \quad (4).$$

<u>Изотерма реального газа.</u>

$T = const$



Re: $1 - \alpha - \gamma - 4$

коэффициент сжимаемости:

$$\varkappa = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T$$

для устойчивого состояния $\varkappa < 0$.

и.г. идеальный газ.

$$pV = RT; \quad V = \frac{RT}{p}: \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2}$$

$$\varkappa = -\frac{1}{V}\frac{RT}{p^2} = -\frac{1}{p}$$

1→2 ; γ→4 устойчивые.

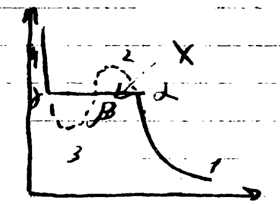
$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0 \qquad \chi_T < 0$$

$\left.\begin{matrix} \gamma \to 3 \\ \alpha \to 2 \end{matrix}\right\}$ метастабильные. $\chi_T < 0$.

3→2 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0 \Rightarrow \chi_T > 0$

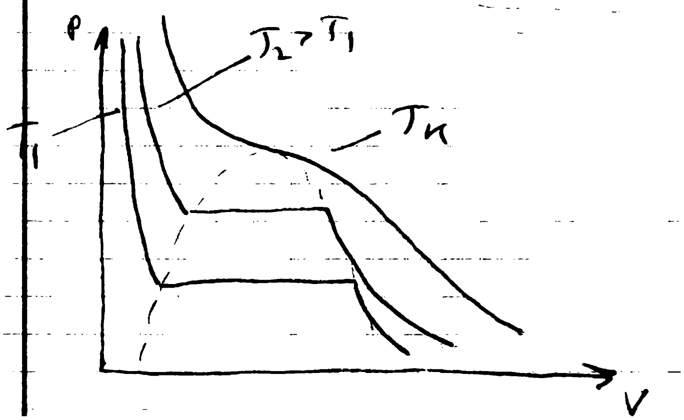
не устойчивое состояние.
его никогда не бывает.

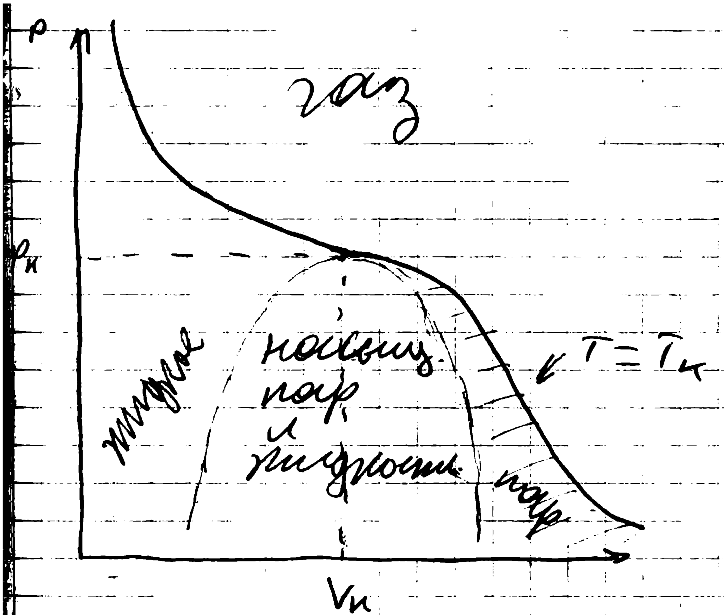
правило Максвела (правило рычага).



$$m_ж \cdot \gamma x = m_п \cdot \alpha x$$

в α - только пар
в γ - только жидк
что в X!





Насыщ. пар — пар, нах. в услови. равн. со своей жидкостью

Критические состояния.

1) $T > T_к$ ← только газ.

2) $P_{н.пара} < P_{критич.}$

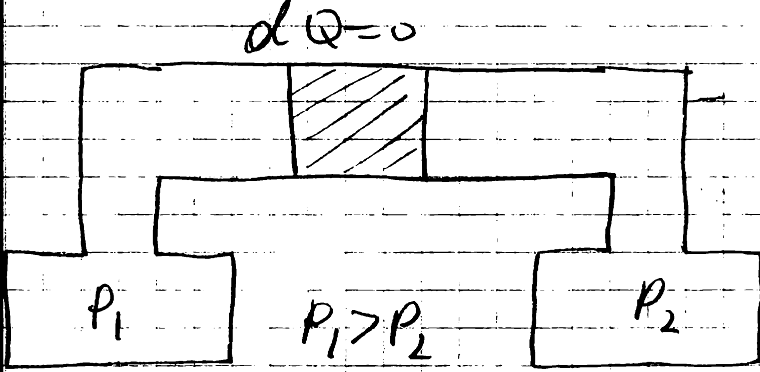
3) $T = T_к$; $P = P_к$, $V = V_к$. (точка перегиба) $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_к} = 0$

$\chi_T \to \infty$

4) Критическая опалесценция (очень велико время установления равновесия)

$\tau_{столкнов} \simeq \tau_{флуктуации}$.

§28 Эффект Джоуля-Томсона.



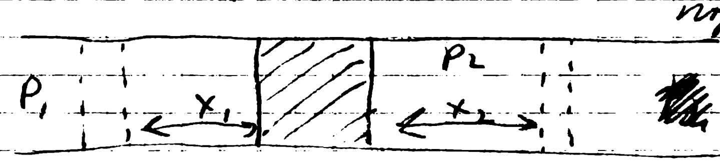
Процесс Джоуля-Томсона — это дросселирование газа, без совершения работы, через пористую перегородку.

Он адиабатичен → быстро → теплоизоляция

Сифоны газированных напитков: газ. через мелкое отв-ие резко расширяется, и ~~кристаллизуется~~ сублимирует, превращаясь в сухой лёд (тв).

e.g. идеальный газ ($m=\mu$)

$PV=RT$. тут можно понимать поршень



~~[illegible]~~ площадь поршней ~~[illegible]~~ Σ

$dQ = dE + \underbrace{PdV}_{dA}$ | $dQ=0$

$A_1 = P_1 \Sigma \cdot x = P_1 \cdot V_1$

$A_2 = P_2 \Sigma x_2 = P_2 V_2$

$dE = -pdV.$

$(E_2 - E_1) = P_1 V_1 - P_2 V_2$

$(E_1 + P_1 V_1) = (E_2 + P_2 V_2)$

$W_1 = W_2$ — это процесс, характеризующийся постоянной энтальпией.

Нач. 2. $dE = dQ + dA = 0$

$C_V dT = 0$

$dT = 0.$

ид. газ: $E = \frac{i}{2} RT$; $PV = RT$.

$W = \frac{i+2}{2} RT$; т.к. $W_1 = W_2 \Rightarrow T_1 = T_2$.

т.е. нету эффекта Джоуля-Томсона для идеального газа.

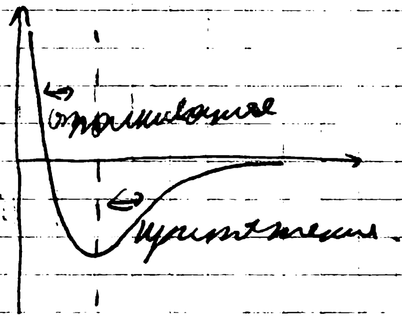
<u>Реальные газы.</u>

$E = E_K + E_p$; $dE = \underbrace{dE_{кин}}_{c_V dT} + \underbrace{dE_{пот}}_{}$ $\quad dE_{пот} = -c_V dT$ (?)

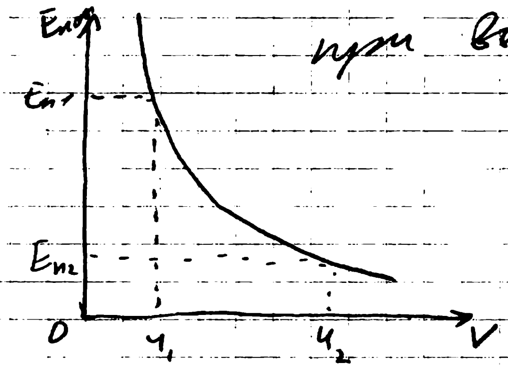
$dQ = dE + dA.$

адиаб: $\left.\begin{matrix} dQ = 0 \\ dA = 0 \end{matrix}\right\} \Rightarrow dE = 0.$

т.е. происходит расширение газа.



отталкивание:



при высоких P и T

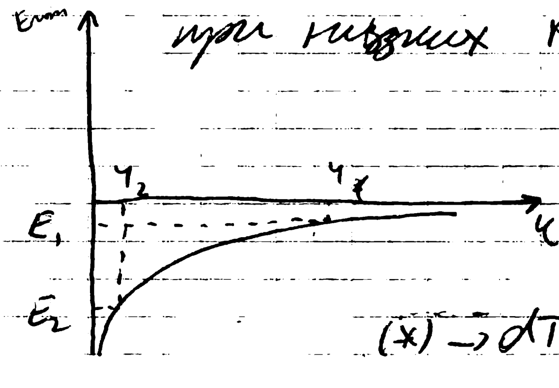
$dE_{пот} < 0$; $E_{п2} < E_{п1}$; $r_2 > r_1$.

⊖

(*) → $dT > 0$ — нагрев.

притяж. — отрицательный эффект Джоуля-Томсона

при низких P и T.



$r_1 > r_2$

$E_1 > E_2$.

$dE_{пот} > 0$.

(*) → $dT < 0$

⊕

положительный эффект.

Температура инверсии - та точка, где эффект с + на - идёт или наоборот.

$T_{инв}$. $\quad T > T_{инв}$ } (−)

$P_{инв}$. $\quad P > P_{инв}$ }

$T < T_{инв}$ } (+)

$P < P_{инв}$ }

e.g.

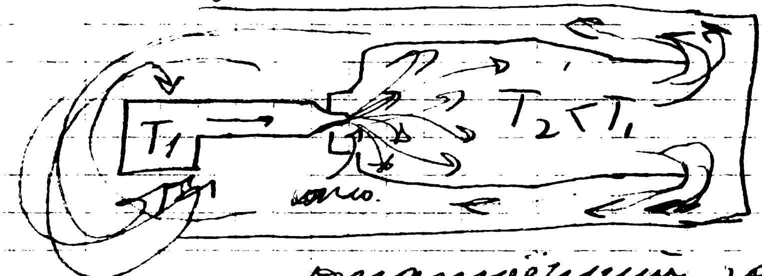
критические

	$T_к$ (K)	$P_к$ (10^5 Па)	$T_{инв}$ (K)
H_2	33,2	13,3	205
N_2	126,1	33,4	620
O_2	154,4	50,3	900
He_4	5,2		40

§29 Методы получения низких температур и жидких газов.

1. Испарение.
2. Эффекты Джоуля-Томсона.
Метод противотока.

Линде
1895

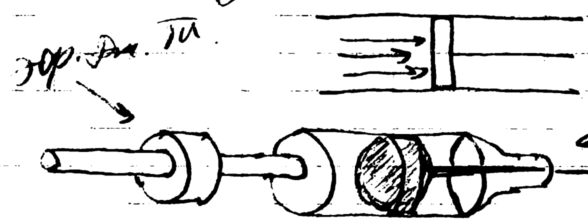


Охлаждённый газ охлаждает стенки трубы и возвращается в узел.

=> Так устроен жидкий азот.

3. адиабатическое расширение с совершением работы.

$$dE = \underset{0}{dQ} - p\,dV$$



← детандр

детандр имеет поршень.

этим способом получили жидкий He.

Клод 1902 г

Ткип (P = 1атм).

$N_2 \Rightarrow 77K$.

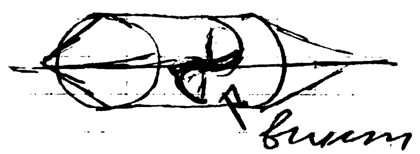
$O_2 \Rightarrow 90K$.

$H_2 \Rightarrow 20K$

$He_4 \Rightarrow 4{,}2K$.

турбодетандр; он предложил не поршень, а турбину!

это Капица был:

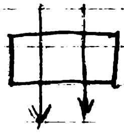


производство чугуна и стали.

4. адиабатическое размагничивание парамагнитных солей.

$Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_2 \cdot 24H_2O$ –

железоаммонийные квасцы.



кусочек этого УГ до температ. T отводим.

потом выключим поле H.

потом $T \to T_{\text{норм}}$.

$H \to 0$; $dQ = 0$.

$dS = \frac{dQ}{T}$; $dS = 0$, ибо $dQ = 0$

$S = \underbrace{S_T}_{\text{температ. звук.}} + S_M$ — магнитного.

$dS_T = -dS_M$ (*)

$\uparrow H$ $\quad dS_M < 0$; $dS_T > 0$ — рост температуры

$\downarrow H$ $\quad dS_M > 0$, $dS_T < 0$ — магнитный хаос. $\downarrow T$.

так получили ~ 1 мК.

§ 30 Фазы и фазовые переходы.

Фаза вещества — это макроскопическая физически однородная часть вещества, отделённая от остальных частей вещества границами раздела.

Условия равновесия фаз:

это частный случай т/д равновесия.

=> 1. $T_1 = T_2$

$\begin{array}{cc} m_1 & m_2 \\ \boxed{1} & \boxed{2} \end{array}$ $m = m_1 + m_2 = const.$

=> 2. $P_1 = P_2$ — физическое равновесие.

$$\Phi = F + PV = E - TS + PV\;; \quad \Phi = \Phi(P, T).$$

min: $d\Phi = -S\,dT + V\,dP \quad (1)$

$m = m_1 + m_2 = const.$

$\varphi = \dfrac{\Phi}{m}$ — термодинамический потенциал.

$$\varphi_2 = \varphi_2 / m_2\;; \quad \Phi = \Phi_1 + \Phi_2 = m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2$$

В двухкомпонентной системе Φ минимален.

Стремление т/д равновесия характеризуется стремлением к минимуму т/д потенциала.

$$\Phi = \varphi_1 m_1 + (m - m_1)\varphi_2 = min$$

ибо $m = const.$

$$\frac{d\Phi}{dm_1} = 0 = \varphi_1 - \varphi_2$$

=> 3. $\varphi_1 = \varphi_2$ — условие равенства т/д потенциалов.

итого есть 3 условия равновесия.

$$s = \frac{S}{m}; \; v = \frac{V}{m} \qquad \text{уд. } \varphi = s\,dT + v\,dP \; (2)$$

удельн.

из 3х условий следует, что при

всех фазовых переходах (и фазовых

превращениях) $\Phi(P,T)$ непрерывна.

2-производные S! это энтропия

фазовый переход 1 рода:

$\frac{\partial \varphi}{\partial T}$ и $\frac{\partial \varphi}{\partial P}$ изменяются скачком.

Фазовый переход 2 рода:

$\varphi, \frac{\partial \varphi}{\partial T}, \frac{\partial \varphi}{\partial P}$ непрерывны.

но! $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}, \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2}, \frac{d^2 \varphi}{dP\,dT}$ меняются скачком.

Ф/п I рода:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -s \; ; \; \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_T = v$$

$1 \to 2$

s_1, s_2

$(s_2 - s_1) = \frac{q}{T}$; q - удельная теплота фазового перехода.

$$q_{1,2} = T(s_2 - s_1) \; (3)$$

Ф/п II рода.

φ, s, v – непрерывна.

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \text{ удельн.}$$

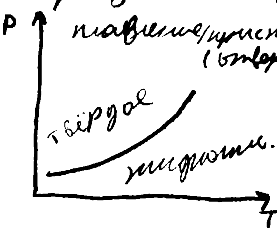
$$dS = \frac{dQ}{T}\Big|_p = \frac{C_p dT}{T}$$ т.е. скачок C_p удельной.

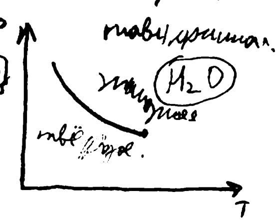
$$\frac{dS}{dT} = \frac{C_p}{T} \; ; \quad \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \text{ разрыв.}$$

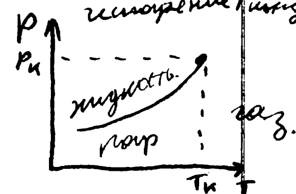
разр. $$\varkappa = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \; ; \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right); \quad \alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \text{ — разр.}$$

Фазовые диаграммы.

для фазовых переходов первого рода.

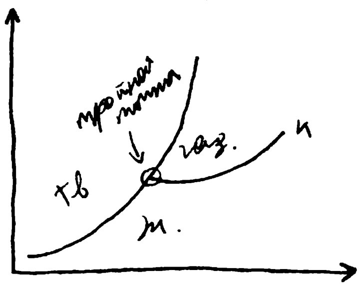




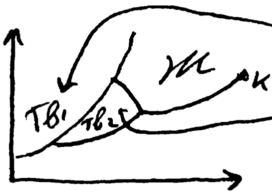


сублимация – тв. в газ.
десублимация – наоборот.
тройная точка.
тчк в равновесии 3 фазы.

тройная точка H_2O: $\begin{cases} 0{,}01\ ^\circ C \\ 4{,}2 \text{ мм.рт.ст.} \end{cases}$



полиморфизм: наличие нескольких равновесных фаз (и шир.: тв/ж/г)



неупорядоченно
монокл.
ромбич.

Sn олово

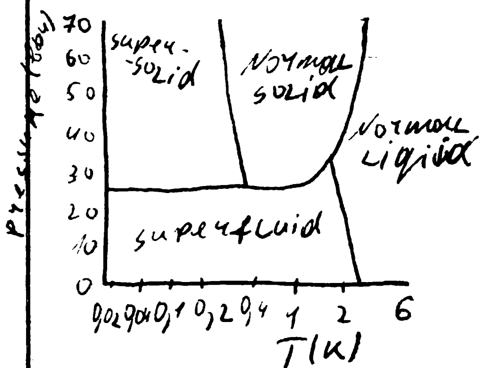
$p = 1$ атм
$t^\circ > 13{,}2\ ^\circ C$ белое олово.
$t^\circ < 13{,}2\ ^\circ C$ серое олово.

„Оловянная чума"

-33 °C — рассыпаются пуговицы из олова.

1912 год — Роберт Скотт — покорение южного полюса.
Банки с топливом были запаяны оловом. (печаль)

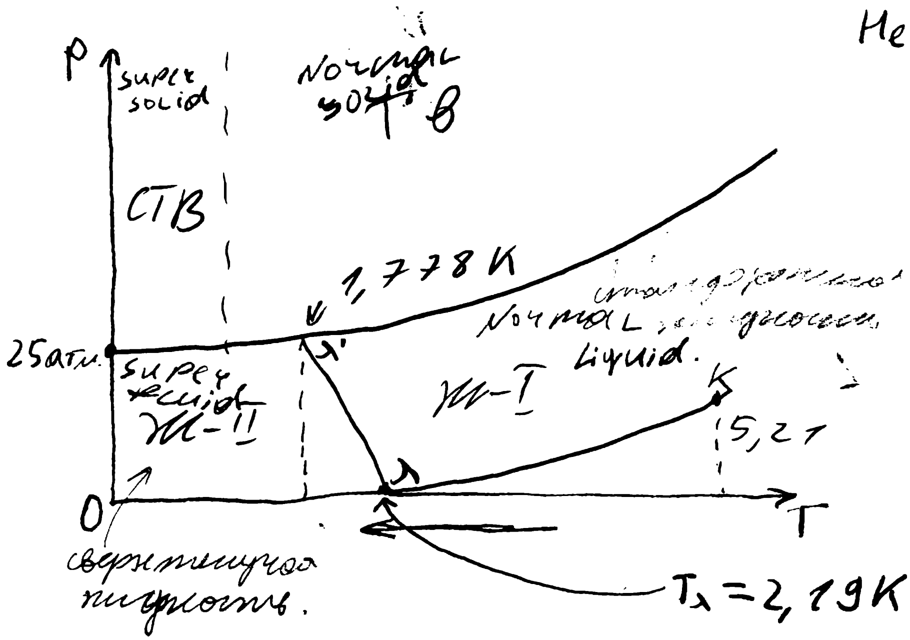
Фазовые переходы 2 рода:



фазовая диаграмма жидкого и твёрдого гелия.

Физика. Семестр 2.
Часть 2.

He^4 **Лекция 1**

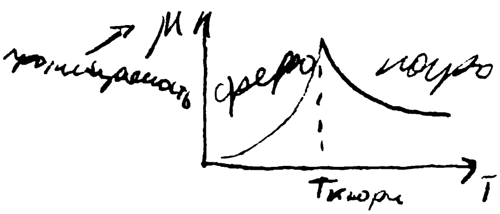


$T_\lambda = 2,19K$

$P_\lambda = 38$ мм Hg.

Фазовые переходы 2 рода:

имеют место в ферромагнетиках, парамагнетиках.



$T \approx 2$ К. $P \approx 25$ А	⇒ ТВ Гелий.
supersolid $T \to 0$ К $P \to 25$ А.	

supersolid – кристаллическая модификация гелия, которая обладает св. текуч.

§31 Ур-е Клапейрона-Клаузиуса.

из §30: $P_1 = P_2$ $\qquad \varphi = \dfrac{\Phi}{m}$

$T_1 = T_2$ $\qquad v = \dfrac{V}{m}$

$\varphi_1 = \varphi_2$ $\qquad \Delta = \dfrac{S}{m}$

1	2
φ_1	φ_2

$$d\varphi = v\,dP - \Delta\,dT$$

$v_1 dP - \Delta_1 dT = v_2 dP - \Delta_2 dT$; $dP(v_2 - v_1) = dT(\Delta_2 - \Delta_1)$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{v_2 - v_1}; \qquad q_{12} = T(\Delta_2 - \Delta_1)$$

удельная теплота фазового перехода

$$(2): \quad \frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

– ур-е Клапейрона-Клаузиуса.

$q_{12} > 0$ if тепло поглощ.

e.g. (испарение жидкости)

e.g. для конденсации $q_{12} < 0$.

Что дает ур-е 2?

e.g. испарение: (ж) 1 | 2 (пар)

$q_{12} > 0$; $\rho_ж > \rho_{газа}$

$v_ж < v_{газа}$, $\frac{dP}{dT} > 0$

с увеличением P растёт температура фазового перехода.

e.g. плавление: (т) 1 | 2 (ж)

$q_{12} > 0$;

как правило: $\rho_ж < \rho_{тв}$ кроме H_2O

$v_т < v_ж$ $\frac{dP}{dT} > 0$

исключение: H_2O.

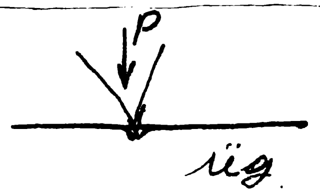
⚠ $q_{12} > 0$ $\rho_{льда} < \rho_{воды}$ => $v_{льда} > v_{воды}$

=> $\frac{dP}{dT} < 0$ =>

↑P ↓ $T_{перехода}$.

конькобежцы:

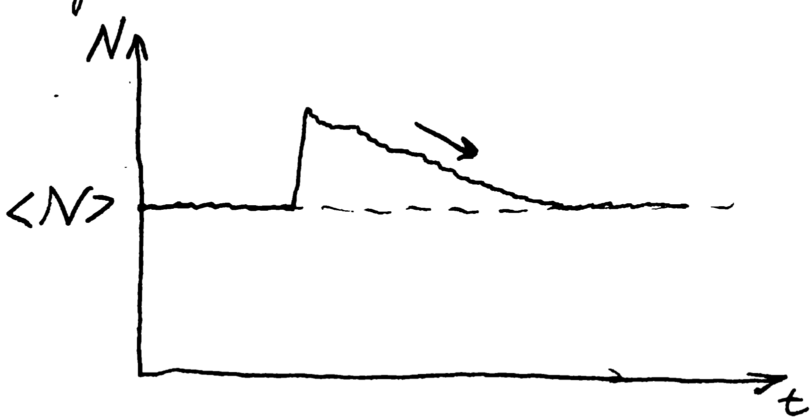
(лёд под коньком тает!)



Демонстрации:

§32 Явления переноса. (Макроскопическое описание)

Физическая кинетика.
Объект её исследования — явления переноса.

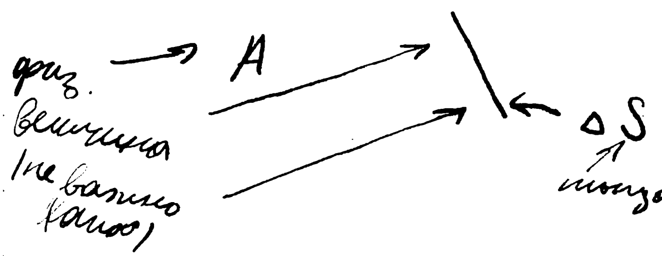


→ перенос в-ва — диффузия.

→ перенос тепла — теплопроводность

→ перенос импульса — вязкость (динамическая вязкость)

→ это не обратимые процессы, за счёт которых система приходит в равновесное состояние.



За время Δt через ΔS проходит ΔA. (площадка $\perp \vec{A}$)

Потоком физической величины A именуется: $\frac{\Delta A}{\Delta t} = \Phi$

Аналог: сантехническая труба:
поток - сколько воды вытекло из трубы за Δt

$\frac{\Phi}{\Delta S}$ - плотность потока величины A через площадку S, перпендикулярно распространению A.

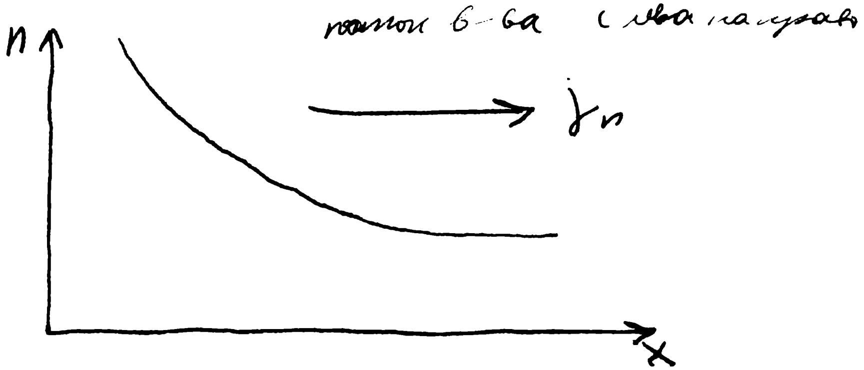
поток → $j_A = \frac{\Delta A}{\Delta t \Delta S}$ (1)

р-рим все 3 случая:

I. Диффузия.

(Не перемешивание!)

одномерный случай:



if $\frac{dn}{dx}<0 \longrightarrow j_n$

if $\frac{dn}{dx}>0 \longleftarrow j_n$

if $\frac{dn}{dx}=0 \quad j_n=0$

Всё это дело наблюдал Фик.

З-н Фика: $j=-D\frac{dn}{dx}$ (2)

D - коэффициент диффузии.

В у-е (2) $j=\frac{\Delta N}{\Delta t\cdot\Delta S}$

для $V=1$: $N=n$ ед. объёма.

Концентрац. поток: $j_n=\frac{\Delta n}{\Delta t\Delta S}$

$$\frac{\Delta n}{\Delta t \Delta S} = -D\frac{dn}{dx};$$

ед. объёма (з-н Фика):

$$\Delta n = -D\frac{dn}{dx}\Delta t \Delta S \quad (3)$$

$[D] = ?$

(2)

$$[j] = [D]\cdot\left[\frac{dn}{dx}\right]$$

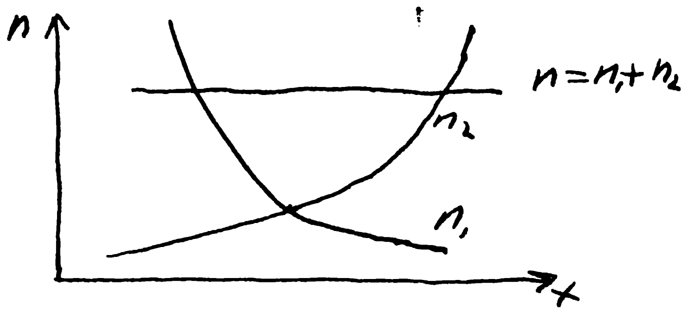
$$\frac{1}{с\cdot см^2} = [D]\frac{1}{см^4}$$

$$\Rightarrow [D] = \frac{см^2}{с} = \frac{l^2}{t}$$

L - ? за время t ? (т.е. сколько пройдёт частица за время t):

$$D \sim \frac{l^2}{t}, \Rightarrow l \approx \sqrt{\frac{D}{t}}$$

⚠



только для этого справедлив з-н Фика.

$\Rightarrow$ общее $P = const$.

Диффуз „1" в смесь „1+2".

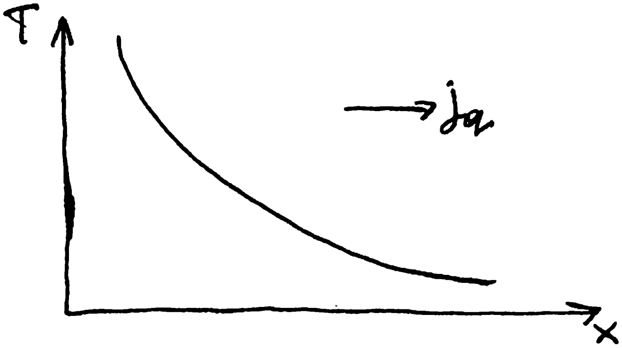
Как это реализовать?

Воздух: N_2 и O_2.

Диффузия азота / кислорода в воздушной смеси.

или же: $N_2 \leftrightarrow CO$.

II Теплопроводность:



Фурье вывел эмп. закономерность:

if $\frac{dT}{dx} < 0 \Rightarrow j_q \rightarrow$

if $\frac{dT}{dx} > 0 \Rightarrow j_q \leftarrow$

if $\frac{dT}{dx} = 0 \Rightarrow j_q = 0$.

без перепада давлений!

⚠ $P = const$.

Фурье:

$$j_q = -\varkappa \frac{dT}{dx} \quad (4)$$

"КАППА".

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t \Delta S} = -\varkappa \frac{dT}{dx}; \quad \Delta Q = -\varkappa \frac{dT}{dx} \Delta t \Delta S \; (*) \quad (5)$$

за счёт переноса ΔQ отнимет:

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{C}$$ – теплоёмкость.

Для единицы V:

$C = C_{\text{удельное}} \cdot \rho$; $C_{\text{удельное}} = \frac{C}{m}$

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{\rho C_{\text{удельное}}}$$

$$\frac{(*)}{\rho \cdot C_{\text{удельное}}} : \quad \frac{\Delta Q}{\rho \cdot C_{\text{удельное}}} = -\varkappa \cdot \frac{1}{\rho C_{\text{удельное}}} \frac{dT}{dx} \Delta t \Delta S$$

$$\Delta T = -\frac{\varkappa}{\rho C_{\text{уд}}} \frac{dT}{dx} \Delta t \Delta S \quad (6)$$

$$\chi = \frac{\varkappa}{\rho C_{\text{уд}}}$$ – "ХИ"

$$\Delta T = -\chi \frac{dT}{dx} \Delta t \Delta S \; (6) \Leftrightarrow$$ (для ед. V)

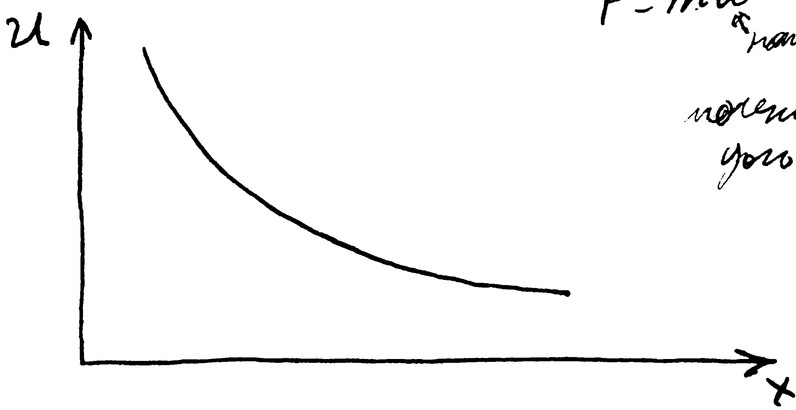
$$\chi = \frac{\varkappa}{\rho C_{\text{уд}}} \quad (7)$$

У-е (6) – как бы у-е диффузии T.

χ – коэффициент температуро-проводности.

III Вязкость.

(внутреннее трение).



$p = mu$ ← направл. скорость молекулы вдоль оси X.

$$j_p = -\eta \frac{du}{dx} \qquad (8)$$

η — "эта".

η – коэффициент динамической вязкости.

$p = mu$.

Для ед. V: $p = \rho \cdot u$.

$$\frac{\Delta p}{\Delta t \Delta S} = -\eta \frac{du}{dx} \Rightarrow \Delta p = -\eta \frac{du}{dx} \Delta t \Delta S \quad (9)$$

ед. объёма: $\Delta p = \rho \Delta u$;

$$\Delta u = -\eta \frac{1}{\rho} \frac{du}{dx} \Delta t \Delta S$$

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (10)$$

$$\Delta u = -\nu \frac{du}{dx} \Delta t \Delta S \quad (11)$$

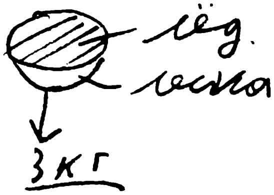
$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

$\rho_в > \rho_л$

$v_2 < v_1$

$q_{12} > 0$

$\frac{dP}{dT} < 0$

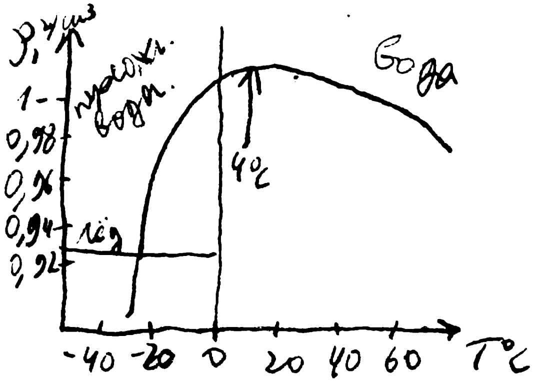


$\Delta P = 25$ атм.

$$\frac{dP}{dT} = -135 \text{ атм/град.}$$

$\Delta T \approx 0{,}2\ °C$

Аномалия плотности воды.



1) $j_n = -D\frac{dn}{dx}$; $\frac{\Delta N}{\Delta t \Delta S} = -D\frac{dn}{dx}$; $\Delta N = -D\frac{dn}{dx}\Delta S \Delta t \to$

$\to \Delta n V = -D\frac{dn}{dx}\Delta S \Delta t$ $\quad [D] = \frac{см^2}{с}$

2) $j_q = -\varkappa\frac{dT}{dx}$; $\frac{\Delta Q}{\Delta t \Delta S} = -\varkappa\frac{dT}{dx}$; $\Delta Q = -\varkappa\frac{dT}{dx}\Delta t \Delta S \to$

$\to \frac{\Delta Q}{\rho c_{уд}} = \Delta T \cdot V = -\frac{\varkappa}{\rho c_{уд}}\frac{dT}{dx}\Delta S \Delta t$; $\quad [\varkappa] = \frac{Дж}{К \cdot с \cdot см}$

$\chi = \frac{\varkappa}{\rho c_{уд}}$

$\chi = D$

$[\chi] = \frac{см^2}{с}$

3) $j_p = -\eta\frac{du}{dx}$; $\frac{m\Delta u}{\Delta t \Delta S} = -\eta\frac{du}{dx}$; $\frac{m\Delta u}{\rho} = \Delta u V = -\frac{\eta}{\rho}\frac{du}{dx}$.

$\cdot \Delta t \Delta S$; $\Delta u \cdot V = -\nu\frac{du}{dx}\Delta S \Delta t$

$[\eta] = \frac{г}{с \cdot см}$

$\nu = \frac{\eta}{\rho}$

$[\nu] = \frac{см^2}{с}$

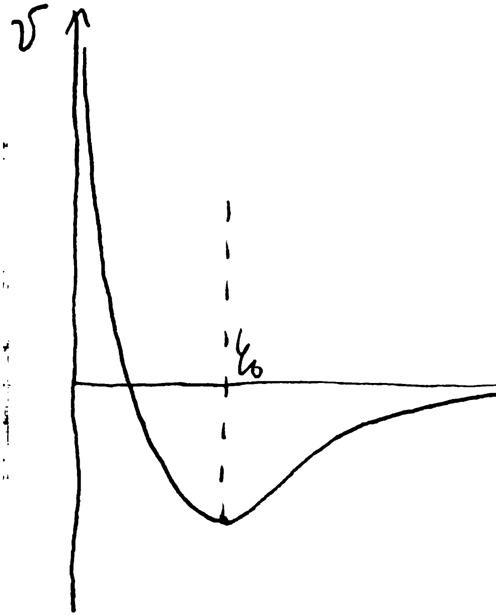
$$\boxed{\Rightarrow \quad D = \frac{\varkappa}{\rho c_{уд}} = \frac{\eta}{\rho}}$$

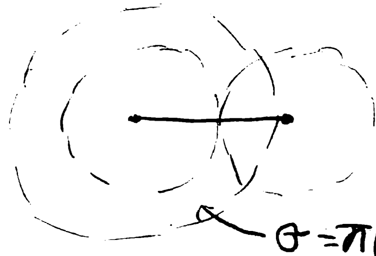
по смыслу они совпадают.

Это получение уравнений [illegible] явлений.

§ 33. Длина свободного пробега.

1) к газу





$\sigma = \pi (2r_0)^2 = 4\pi r_0^2$ зона запрета.

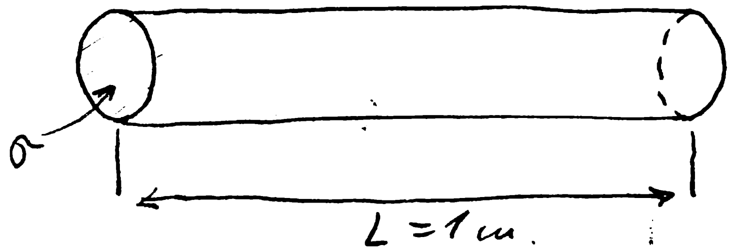
$$\underbrace{\frac{\lambda}{\langle v \rangle}}_{} = \tau \quad (1)$$

λ – пробег

$\langle v \rangle$ – ср. скорости

τ – ср. длит. свободн. пробега.

Нам нужно оценить λ, зная σ.



$n \cdot \sigma \cdot 1$ – число столкновений.

$\Rightarrow \lambda \sim \frac{1}{n\sigma}$

Более точно:

откуда $\sqrt{2}$?
надо брать не среднюю скорость, а относит.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma} \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\, P\sigma}$$

$O \xrightarrow{\bar v_1} \quad O \rightarrow \bar v_2 \Rightarrow \overline{v_{отн}} = \bar v_2 - \bar v_1 \neq 0 \leftarrow$ только
$= 0$ – нету.

$$\langle v_{отн}^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - \underbrace{\langle \vec{v}_2 \rangle}_{0} \cdot \underbrace{\langle \vec{v}_1 \rangle}_{0} \cdot 2.$$

$$\langle v_{отн}^2 \rangle = 2 \langle v^2 \rangle$$

$$\langle v_{отн} \rangle \sim \sqrt{2} \cdot \langle v \rangle$$

$n = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$

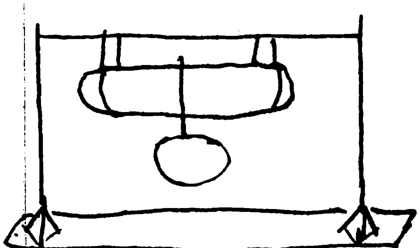
$\langle v \rangle = 5 \cdot 10^4$ см/с

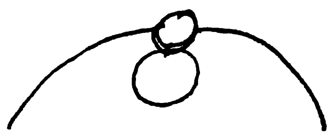
$P = 1$ АТМ. $T = 300$ K.

$\tau = 2 \cdot 10^{-10}$ с ; $\lambda = 10^{-5}$ см

$P = 1$ мм. рт. ст. $\Rightarrow \lambda = 10^{-3}$ см.

$p = 10^{-5}$ мм Hg $\Rightarrow \lambda = 100$ см





леска «прошла» сквозь лёд.

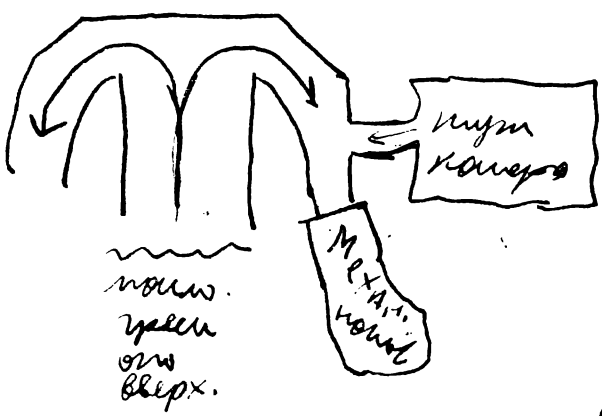
$\lambda \geq L$

Вакуум — такое состояние газа, при котором длина свободного пробега частицы ≈ размерам сосуда

классич. вакуум ($L = 10$ см)

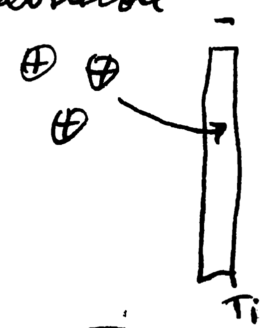
Вакуум	Давление	Насосы	Вакуумметр.
низкий (λ<L)	1 мм Hg	механ.	
средний (λ≈L)	10^{-3} мм Hg	турбомо-нные диффузионн. ТМН	термопарные
высокий λ>L	10^{-7} мм Hg	ТМН ионные. ионно-геттерные	ионизационные.
сверхвысокий λ>>L	<10^{-9} мм Hg	Ti сублиматор NEG криогенные	магнитные диффузионные.

Диффузионный.



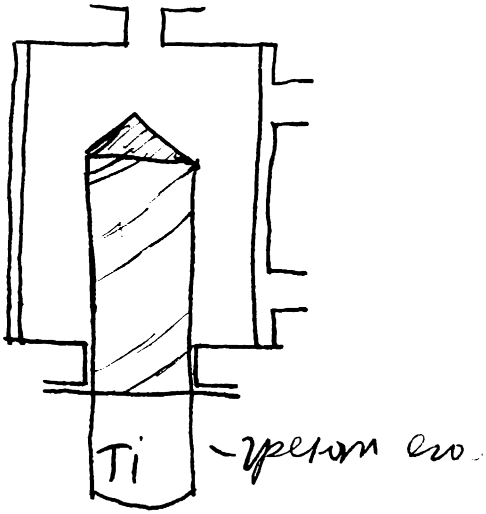
ТУРбовентиляционные насосы.

ионные

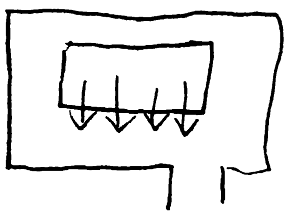


см. презентацию.

Ti сублиматор:

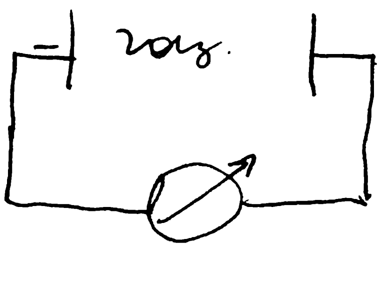


NEG – не испаряемые геттеры



его греют, а потом охлаждают и он всасывает.

Ионизационный вакуумметр.

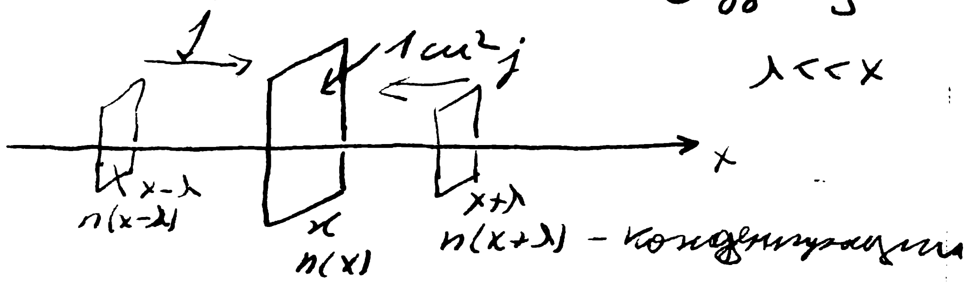


до 10^{-11} степени.

Лекция № 17. 11.04.2011

§34. Явления переноса в газах.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2}\, P\sigma}; \qquad D = \frac{\varkappa}{\rho c_{уд}} = \frac{\eta}{\rho}$$



Поток – кол-во в-ва прошедшее через площадку за единицу времени.

Частицы идут слева и с права. Суммарный поток через площадку x: разность потоков слева и с права.

$$j = \underset{\frac{1}{м^3}}{n} \cdot \underset{м/с}{v} = \frac{1}{см^2 \cdot с}$$ – плотность потока

v – средняя скорость.

$$j = -D\frac{dn}{dx} = \underset{\rightarrow}{j} - \underset{\leftarrow}{j}$$

$$j = n(x-\lambda)\cdot v - n(x+\lambda)\cdot v = v\{n(x) - \frac{dn}{dx}\lambda - n(x) - \frac{dn}{dx}\lambda\}$$

$$n(x\pm\lambda) = n(x) \pm \frac{dn}{dx}\cdot\lambda \pm \bar{o}$$

$j = -2v\frac{dn}{dx}\lambda$; $j \sim v\frac{dn}{dx}\lambda$

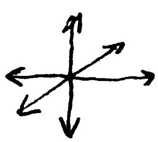
$j = -D\frac{dn}{dx}$; $D \sim \lambda\cdot v$, где v – средняя скорость; $v \triangleq \langle v \rangle$.

$D = \frac{1}{3}\cdot\lambda\cdot\langle v\rangle$ (1)

// мотивировка $\frac{1}{3}$:

// $D = 2\lambda v$ – из наших рассуждений

// Как движутся молекулы?



в доль одной оси

движения по оси.

Но! у оси 2 направления.

в нужное нам идёт $\frac{1}{6}$.

$2\cdot\frac{1}{6} = \frac{1}{3}$.

// по нормальному мы должны интегрировать.

// это оценка порядка величины.

// наша модель главным образом даёт пропорциональность. Коэффициент не так важен.

// на экзамене выводить не нужно $\frac{1}{3}$.

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\ ;\ \lambda \sim T$$

$$\langle v\rangle \sim \sqrt{T}$$

$$D \sim T^{3/2}\Big|_{V=const}$$ – коэффициент диффузии.

$$D \sim \frac{1}{p}\Big|_{T=const}$$

$\varkappa$ – теплопроводности:

$$\varkappa = \rho\, c_{уд}\cdot D$$

$$\varkappa = \frac{1}{3}\lambda\rho\, c_{уд}\langle v\rangle \quad (2).$$

$$\cancel{\rho\cdot c_{уд} = n\cdot m\cdot c}$$

масса част.

$$\lambda\rho = \frac{1}{\sqrt{2}\cdot n\cdot\sigma}\, n\cdot m = \frac{m}{\sqrt{2}\,\sigma} = const.$$

– попереч. сеч. част.

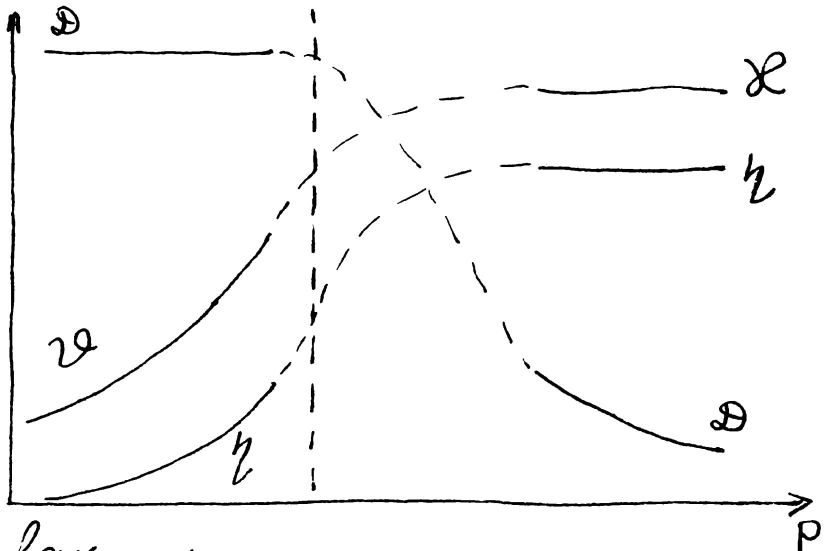
$C_{yy} = const.$

$\Rightarrow \quad \varkappa \sim \sqrt{T}\Big|_{p=const}; \quad \varkappa = const(p)\Big|^{T=const.}$ от давления не зависит.

$\eta = \rho \cdot D$ – коэффициент вязкости.

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda \rho \langle v \rangle (3).$$

$\Rightarrow \quad \eta \sim \sqrt{T}\Big|_{p=const.}; \quad \eta = const(p)\Big|_{T=const.}$



Вакуум

$\lambda = const$
$\approx L$

$\Rightarrow \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = const.$

И в области вакуума:

$D = const$

$\varkappa \sim p$

$\eta \sim p$

$\varkappa \sim P$ в вакууме.

т.е. он падает.

Этот факт используется в сосудах Дьюара. (колба-термос).

тут зеркальные поверхности, чтобы не было излучения.

// Важная оговорка.

$P = const$

$P = nkT$

$T = const$

$n = const.$

$$n = n_2 + n_1 = const$$

но! $n_1(x)$ и $n_2(x)$ не const.

а $n(x) = const$.

$\Rightarrow n_1 \ll n_2$; P определяется лишь n_2 $\Leftarrow$

а) самодиффузии

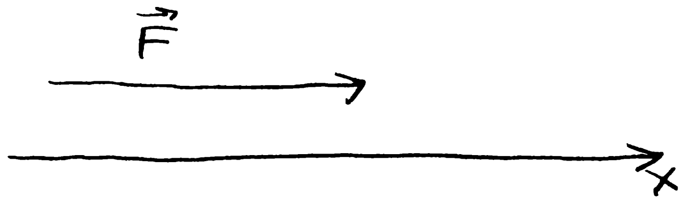
$CO - N_2 \quad \mu(CO) = \mu(N_2) = 28.$

ф-ла 1: коэффициент самодиффузии.

в-во	$\varkappa$
H_2	20
воздух	2
CO_2	1,5

у H_2 > воздух
по тому, что т. легч.

§ 35. Подвижность частиц в газе.



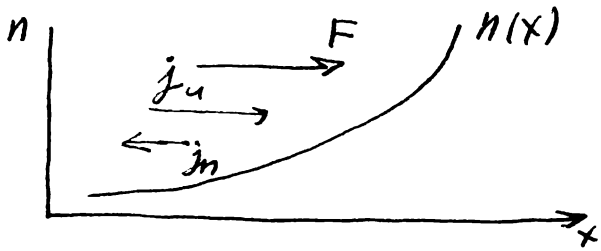
$$\vec{u} = B \cdot \vec{F} \quad (1)$$

↖ подвижность.

B - величина пропорциональности силы и скорости.

Если это заряд, то $\vec{F} = q\vec{E}$

$$\Rightarrow \vec{v} = q \cdot B \cdot \vec{E}$$



$\underset{\rightarrow}{j_u} = n \cdot u = n \cdot B \cdot F$ — поток за счёт действия силы.

Создаётся неоднородность концентрации и возвращающий концентрационный поток получается:

$$\underset{\leftarrow}{j_n} = -D\frac{dn}{dx}$$

и в установившемся (стационарном режиме) суммарный поток будет 0, т.е.:

$$\underset{\leftarrow}{j_n} = \underset{\rightarrow}{j_u}; \quad n \cdot B \cdot F + D\frac{dn}{dx} = 0 \ (2)$$

Каков профиль $n(x)$ — ?

$n(x) = n_0 \cdot e^{-\frac{U(x)}{kT}}$ — самый общий случай.

$F(x) = -\frac{dU(x)}{dx}$ — из механики. (сила есть минус градиент потенциала).

$U(x) = -F \cdot x$; if $F = const$.

$n(x) = n_0 \cdot e^{\frac{Fx}{kT}}$

=> тогда мы можем вычислить величину диффузионного потока

$$j_n = -D\frac{dn}{dx} = -D\underbrace{n_0 e^{\frac{Fx}{kT}}}_{n}\cdot\frac{F}{kT}$$

$$\cancel{j_n = -D\frac{F}{kT}\cdot n} \quad j_u = -j_n = D\frac{dn}{dx}$$

$$BnF = Dn\frac{F}{kT}$$

$$D = k\cdot T\cdot B \quad (3).$$

это связь между коэффициентом подвижности и диффузии.

$D = k\cdot T\cdot B$ — ф-ла Эйнштейна.

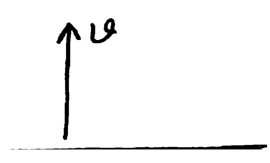
Альберт Эйнштейн получил это для газов.

§ 36 Диффузия в твёрдых телах.

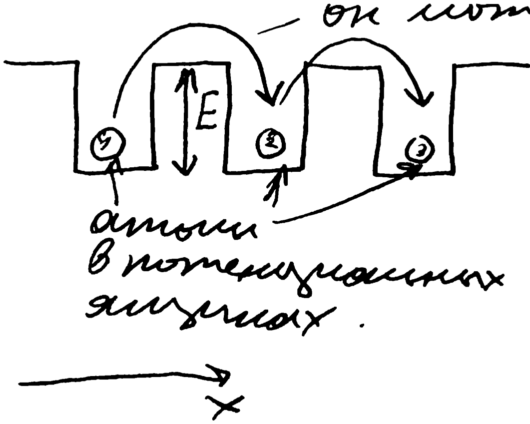
скорость диффузии в них мала.

Даже очень мала.

позолотка: напыляют Au на др. метал.



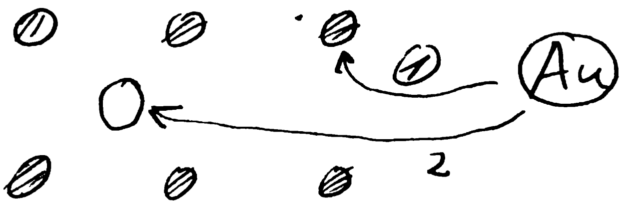
Диффузия в них описывается так:



— он может передвинуться лишь так.

атомы в потенциальных ямках.

E — энергия активации (энергия переноса).



① т.е. Au на место ⊘ — твёрдый раствор ~~...~~ замещения

② — твёрдый раствор внедрения.

$W \sim e^{-\frac{E}{kT}}$ — вероятность того, что перескочит.

$\mathcal{D} \sim W \sim e^{-E/kT}$

\ коэффициент диффузии.

$\mathcal{D} \uparrow$ с $T \uparrow$; обычно $E = 1$ эВ.

$kT_{300K} = 30$ мэВ $\approx 0{,}03$ эВ.

$\frac{E}{KT}$ при комнатной $T = 300$ К.

$\frac{E}{KT} = 30$; $\quad D \sim e^{-30}$

<u>если Au в Pb:</u>

20°C: $\quad D = 4 \cdot 10^{-10}$ м²/с

300°C: $\quad D \sim 1 \cdot 10^{-5}$ м²/с $\quad$ рост $D \cdot 10^{5}$

<u>если Zn в Cu</u>

20°C до 300°C $\quad D$ возрастет в 10^{14} раз

www. physics.spb.stu.ru