7.09.23г.

Практика.

Первый принцип термодинамики и политропические процессы.

I пр. термод.: $\{ dU = đA^* + đQ^* \}$

С одним внешн. параметром V: $đQ^* = dU + p\,dV$

Распишем U, если незав. пер. T и V: $U = U(T,V)$

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

$$\Rightarrow \quad đQ^* = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p\,dV$$

Теплоёмкость: $c = \dfrac{đQ^*}{dT} \iff đQ^* = c\,dT$

При постоянном объёме: $c_V = \left(\dfrac{\partial Q^*}{\partial T}\right)_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

При постоянном давлении: $c_p = \left(\dfrac{\partial Q^*}{\partial T}\right)_p = c_V + \left[\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

1) Идеальный газ: $pV = RT$ $\qquad V = \dfrac{RT}{p} \qquad \dfrac{\partial V}{\partial T} = \dfrac{R}{p}$

$U \neq U(V)$ — разреженный газ $\quad \Rightarrow \{ c_p = c_V + R \}$ — соотношение Роберта-Майера.

$U = U(T)$: $\{ U = c_V T \}$

Политропический процесс: $c = const$

Идеальный газ: рассм-м интервал температур где $c_V = const$

$$(c - c_V)\,dT = \left[\frac{đQ^*}{dT} - c_V\right] dT = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{=0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT$$

$-c_V$

$$= p\,dV = \frac{RT}{V}\,dV$$

$$(c - c_V)\,dT = \frac{RT}{V}\,dV$$

$$\frac{(c - c_V)}{R}\,\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V}$$

$$\frac{c - c_V}{R}\ln T = \ln V \quad \to \quad T^{\frac{c - c_V}{R}} = const \cdot V$$

$$\left\{ V \cdot T^{\frac{c_V - c}{R}} = const \right\} \qquad (V \cdot T^{\alpha} = const)$$

$$\alpha = \frac{c_V - c}{R}$$

$$T = \frac{pV}{R} \quad \Rightarrow \quad V \cdot \left(\frac{pV}{R}\right)^{\frac{c_V - c}{R}} = const$$

$$p^{\frac{c_V - c}{R}} \cdot V^{\frac{c_V - c}{R} + 1} = const \quad \uparrow \frac{R}{c_V - c}$$

$$p^{\frac{c_V - c}{R}} \cdot V^{\frac{c_V - c + R}{R}} = const \iff p \cdot V^{\frac{(c_V - c + R)}{R} \cdot \frac{R}{c_V - c}} = const$$

$$\left\{ p \cdot V^{\frac{c_p - c}{c_v - c}} = const \right\} \qquad n = \frac{c_p - c}{c_v - c} \text{ - показатель политропы.}$$

$$n = \frac{c_v + R - c}{c_v - c}$$

$$n(c_v - c) = c_p - c \iff n c_v - nc = c_p - c$$

$$n c_v - c_p = c(n-1) \Rightarrow c = \frac{n c_v - c_p}{n-1}$$

$$\left\{ c = \frac{n c_v - c_v - R}{n-1} = \frac{c_v(n-1) - R}{n-1} = c_v - \frac{R}{n-1} = c_v + \frac{R}{1-n} \right\}$$

При изотермическом процессе $dT = 0$: $c \to \infty \Rightarrow n \to 1$

Адиабатический (теплоизолир.) $\delta Q^* = 0$: $c = 0 \Rightarrow n = \frac{c_p}{c_v} = \gamma$ – показатель адиабаты.

Изохорический: $c = c_v \Rightarrow n \to \infty$

Изобарический: $c = c_p \Rightarrow n = 0 \Rightarrow p = const$

№1. Изменение состояния задаётся: $p^2 V = const$. Чему равно c - ? Что происходит с газом при расширении?

$p^2 V = const \quad \uparrow \frac{1}{2} \quad p V^{1/2} = const \Rightarrow n = \frac{1}{2}$

$$c = c_v + \frac{R}{1 - 1/2} = c_v + 2R$$

№2. Газ Ван-дер-Ваальса: $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ (учит. слабое притяжение между молекулами)

(a, b - коэф. Ван-дер-Ваальса)

Найти ур-е политроп. процесса?

$$U = c_v T - \frac{a}{V}$$

$$(c - c_v)\,dT = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - c_v\right] dT =$$

$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT$$

$$(c - c_v)\,dT = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(-\frac{a}{V}\right) = +\frac{a}{V^2}$$

$$(c - c_v)\,dT = \left[\frac{a}{V^2} + p\right] dV = \frac{RT}{(V-b)}\,dV$$

$$\frac{(c - c_v)}{R}\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V - b} \iff \frac{c - c_v}{R}\ln T = \ln(V - b) + \ln[const]$$

$$\Rightarrow \left\{ (V - b) \cdot T^{\frac{c_v - c}{R}} = const \right\};$$

$$T = \frac{\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)}{R}; \qquad (V-b)\,T^{\frac{c_V-c}{R}} = const$$

$$(V-b)\cdot\left[\frac{\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)}{R}\right]^{\frac{c_V-c}{R}} = const$$

$$(V-b)^{\frac{c_V-c}{R}+1}\left(p+\frac{a}{V^2}\right)^{\frac{c_V-c}{R}} = const$$

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)^{\frac{c_V-c}{R}}(V-b)^{\frac{c_V-c+R}{R}} = const \quad \uparrow^{\frac{R}{c_V-c}}$$

$$\left\{\left(p+\frac{a}{V^2}\right)\cdot(V-b)^{\frac{c_V-c+R}{c_V-c}} = const\right\}$$

Д/З: 1) к №1 → ответить, охлажд./нагрев газ при расширении?

2) для ВдВ рассм-ть частные процессы и какие получаются ур-я для процессов?

3) посчитать $C_p - C_V$ для ВдВ.

№1) $pV^{1/2} = const$

$$p = \frac{RT}{V} \Rightarrow \frac{RT}{V}\cdot V^{1/2} = const \Leftrightarrow \frac{RT}{V^{1/2}} = const \Leftrightarrow \frac{T^2}{V} = const$$

При увеличении $V \to T$ увеличивается.

№2) Получили:

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)\cdot(V-b)^{\frac{c_V-c+R}{c_V-c}} = const \quad (*)$$

Изохорный: $c = c_V \Rightarrow n = \frac{c_V-c+R}{c_V-c} \to \infty \to (V-b) = const.$

Адиабат: $c = 0 \Rightarrow n = 1+\frac{R}{c_V} \to \left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{1+\frac{R}{c_V}} = const$

Изотерма: $c = \infty \Rightarrow n = \lim\limits_{c\to\infty}\frac{\frac{c_V}{c}-1+\frac{R}{c}}{\frac{c_V}{c}-1} = 1. \to \left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b) = const.$

№2/3) Что будет при изобарическом процессе?

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\cdot\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}$$

$$T = \frac{1}{R}\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{R}\left(p+\frac{a}{V^2}\right) + \frac{1}{R}(V-b)\left(-\frac{2a}{V^3}\right) = \frac{1}{R}\left[-\frac{2a}{V^3}(V-b)+p+\frac{a}{V^2}\right] =$$

$$= \frac{1}{R}\left[-\frac{2a}{V^3}\cdot(V-b)+\frac{RT}{(V-b)}\right] = \frac{1}{R}\left[\frac{RT\cdot V^3 - 2a(V-b)^2}{V^3(V-b)}\right]$$

$$\Rightarrow C_p - C_V = \left[\frac{a}{V^2}+p\right]\cdot\frac{RV^3(V-b)}{RTV^3-2a(V-b)^2} = \frac{RT}{\cancel{(V-b)}}\cdot\frac{RV^3\cancel{(V-b)}}{RTV^3-2a(V-b)^2} =$$

$$= \frac{R}{1-\frac{2a}{RTV^3}(V-b)^2}$$

$$\Rightarrow c_p - c_v = \frac{R}{1-\frac{2a}{RTV^3}(V-b)^2}$$

$\Rightarrow$ Изобарного процесса не может быть (из-за $\frac{a}{V^2}$?)
В изобарном процессе $c = const$. Если смотреть (*) → то при $c = const$ не м.б. $p = const$.
Данный процесс – неполитропический. $\Rightarrow$ При $p = const \to c \neq const$

14.09.23г.

№3) $c_p = c_v + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$U = c_v T - \frac{a}{V} \to \frac{\partial U}{\partial V} = \frac{a}{V^2} \Leftrightarrow \left(p + \frac{a}{V^2}\right) = \frac{RT}{(V-b)}$

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{R} - \frac{a}{RV^2} + \frac{2ab}{RV^3} = \frac{(pV^3 - aV + 2ab)}{V^3}\cdot\frac{1}{R}$

$$\Rightarrow c_p - c_v = \frac{RT}{(V-b)}\cdot\frac{RV^3}{V^3\left(p+\frac{a}{V^2}-\frac{2a}{V^2}\right)+2ab} = \frac{R}{1-\frac{2aV}{V^3RT}(V-b)+\frac{2ab}{V^3RT}(V-b)} =$$

$$= \frac{R}{1-\frac{2a}{RTV^3}(V-b)^2} = \frac{R}{1-\frac{2a}{RTV}\left(1-\frac{b}{V}\right)^2} \to \text{не политропа.}$$

Основная ф-ла 2 з. термодинамики. Основное ур-е термодинамики.

2 з. термодинамики:

$$\left\{ dS = \frac{\delta Q^*}{T} \right\}$$

$\delta Q^* = dU + \delta A \to T dS = dU + \delta A = dU + \mathcal{X} dx$

$dA = p dV$; в общем случае

$dA = \mathcal{X} dx$

$$\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T + \mathcal{X}\right] = \left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial T}\right)_x$$

$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{\mathcal{X}}{T} dx$, если $S = S(T, x)$, $U = U(T, x)$

$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_x = \frac{1}{T}$ $\qquad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T dx$

$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_U = \frac{\mathcal{X}}{T}$ $\qquad dS = \frac{1}{T}\cdot\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T dx + \frac{\mathcal{X}}{T} dx$

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x}_{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x} dT + \underbrace{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T + \mathcal{X}\right]}_{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T} dx$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T + \mathcal{X}\right]\right\} = \frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T\right\}$$

$$-\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T + \mathcal{X}\right] + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial T} + \frac{\partial \mathcal{X}}{\partial T}\right] = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial T}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T + \mathcal{X}\right] = \left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial T}\right)_x$$

Как получить? $C_{\mathcal{X}} - C_x = -T \cdot \dfrac{\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)^2_{\mathcal{X}}}{\left(\frac{\partial x}{\partial \mathcal{X}}\right)_T}$

$$C_{\mathcal{X}} = \left(\frac{\partial Q^*}{\partial T}\right)_{\mathcal{X}} = \left(\frac{dU + \mathcal{X}\,dx}{dT}\right)_{\mathcal{X}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{X}} + \mathcal{X}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\mathcal{X}} \ominus$$

$$C_x = \left(\frac{\partial Q^*}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T dx$$

$$\Rightarrow C_{\mathcal{X}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T \frac{dx}{dT} + \mathcal{X}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\mathcal{X}}$$

$$C_x = \left(\frac{dU}{dT}\right)_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x$$

$$C_{\mathcal{X}} - C_x = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T \left(\frac{dx}{dT}\right)_{\mathcal{X}} + \mathcal{X}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\mathcal{X}} = T \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial T}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\mathcal{X}}$$

Преобразование:

$$\mathcal{X} = \mathcal{X}(T, x) \Rightarrow d\mathcal{X} = \left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial x}\right)_T dx$$

$$d\mathcal{X} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial x}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\mathcal{X}} = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial T}\right)_x = -\left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial x}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\mathcal{X}}$$

(?)

$$\Rightarrow C_{\mathcal{X}} - C_x = -T \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\mathcal{X}} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\mathcal{X}} = -T\,\frac{\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\mathcal{X}}}{\left(\frac{\partial x}{\partial \mathcal{X}}\right)_T}$$

д/з: №1) диэлектрик с $V = const$, где $x = \mathcal{D}$; $\mathcal{X} = -\frac{V}{4\pi}E$, т.к.

$dA = -\frac{V}{4\pi}E\,d\mathcal{D}$ → вычислить $C_E - C_{\mathcal{D}} = ?$

и рассм-ть случай $\mathcal{D} = \varepsilon(T)E$

где $\varepsilon = 1 + \frac{4\pi\alpha}{T}$

$C_E - C_{\mathcal{D}}$ - ?

$$C_E - C_{\mathcal{D}} = \left\{ d\mathcal{X} = -\frac{V}{4\pi}dE \right\} = \frac{-T \cdot E^2 \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon(T)}{\partial T}\right)^2}{-\frac{4\pi}{V} \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{D}}{\partial E}\right)_T} = \frac{VTE^2}{4\pi\varepsilon(T)} \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon(T)}{\partial T}\right)^2 > 0$$

Частный случай, когда: $\varepsilon = 1 + \frac{4\pi\alpha}{T} = \frac{4\pi\alpha + T}{T}$

$$\frac{\partial \varepsilon(T)}{\partial T} = -\frac{4\pi\alpha}{T^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)^2 = \frac{16\pi^2\alpha^2}{T^4}$$

$$\Rightarrow C_E - C_{\mathcal{D}} = \frac{VTE^2 \cdot T}{4\pi \cdot (4\pi\alpha + T)} \cdot \frac{16\pi^2\alpha^2}{T^4} = \frac{VT^2E^2 \cdot 16\pi^2\alpha^2}{4\pi \cdot T^4(4\pi\alpha + T)} =$$

$$= \frac{VE^2 \cdot 4\pi\alpha^2}{T^2(4\pi\alpha + T)}$$

21.09.23г.

Характеристические функции

а) $dU(S,V) = TdS - pdV$

б) $F = F(T,V) = U - TS$ — свободная энергия

$$\Rightarrow \quad dF = -SdT - pdV$$

в) $\Phi = \Phi(T,p) = F + pV$ → потенциал Гиббса.

$$d\Phi = -SdT + Vdp$$

г) $I(S,p) = U + pV$ → энтальпия

$$dI = TdS + Vdp$$

Смысл введения:

б) пример с F: есть T и V, известно F → найти S и p.

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

$$dF = -SdT - pdV$$

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

Аналогично:

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

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

Из св-ва смешанных производных:

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

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

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

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

Соотношения взаимности

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

№1 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ — квазистатич. процесс.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left\{ C_p = \left(\frac{\delta Q^*}{dT}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \to \frac{T}{C_p} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p ; \quad V(T,p) = V(T(S,p),p)\right.$$

$$\left. \to \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p}_{T/C_p} \right\} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{T}{C_p}$$

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

№2.

$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$ — ? S → адиабатический процесс. **Магнетики.**

напр-ть магн. поля.

$p = \mathcal{X}$; $V = x$ — внешний параметр.

обобщ. сила.

при $V = const$:

$$\delta A = -\frac{V}{4\pi} H\, dB \quad \begin{cases} B = x \\ -\frac{V}{4\pi} H = \mathcal{X} \end{cases}$$

$\Rightarrow$ Проводим аналогии: $p \leftrightarrow H\cdot\left(-\frac{V}{4\pi}\right)$, $V \leftrightarrow B$ → подставить в ф-лу из №1:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \leftrightarrow -\frac{4\pi}{V}\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_H$$

$$\Rightarrow \left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{TV}{4\pi C_H}\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_H \right\}$$

парамагнетики: $B = \mu H = \left\{ \mu(T) = 1 + \frac{4\pi\alpha_m}{T} \right\} = H\left(1 + \frac{4\pi \alpha_m}{T}\right)$

$$\Rightarrow \left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = + \frac{TVH}{4\pi C_H}\cdot\frac{4\pi\alpha_m}{T^2} = \frac{VH\alpha_m}{C_H T} \right\}$$

$dH < 0 \to dT < 0$, т.к. $\frac{\partial T}{\partial H} > 0$

Д/З: 1) $\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S$ из магн. $H \leftrightarrow E$, $B \leftrightarrow D$, $\mu \leftrightarrow \varepsilon$, $\alpha_m \leftrightarrow \alpha$

2) вывести ф-лу $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T\alpha}{\beta C_V}$

$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$; $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ + медл. квазист. процесс.

Домашняя работа

практически, медленно квазист. расшир. в-во в теплоизолир. объеме.

№2. Док-ть: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T\alpha}{\beta C_V}$, где $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ → $\beta > 0$

$V\uparrow \to \alpha > 0$

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

Ур-е состояния какого-то в-ва:

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

~ перекрестным ~ перемещением S и V

$$C_V = \left(\frac{\delta Q^*}{d\tau}\right)_V = \tau\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_V = \frac{\tau}{C_V}$$

$$p = p(\tau, V(S,\tau)) \Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_\tau}_{= -\left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_p} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\tau \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_\tau}_{\left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_V}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V = \frac{-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\tau}{\left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_p}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_S = -\frac{\tau}{C_V}\cdot\left(-\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\tau}{\left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_p}\right) = \frac{\tau}{C_V}\frac{\left(-\frac{1}{V\beta}\right)}{\left(\frac{1}{V\alpha}\right)} = -\underbrace{\frac{\tau\alpha}{\beta C_V}}$$

Отсюда видно, что при адиабат. процессе температура уменьш.

Можно было по-другому:

$$V = V(\tau, p) \to V = const \to dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p d\tau + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\tau dp = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\tau}$$

Адиабата идёт круче изотермы.

28.09.23г.

Равновесное э/м. излучение.

1) Из опытов известно, что для давления на стенках:

$$p = \frac{1}{3}w(\tau)$$

И внутр. энергия:

$$U = w(\tau)\cdot V$$

Как меняется $w(\tau)$ - ? Выводили ф-лу:

$$\frac{1}{\tau}\left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_\tau + X\right] = \left(\frac{\partial X}{\partial \tau}\right)_x$$

$x = V \to X = p$ ~ самый простой случай

$$\frac{1}{\tau}\left[\left(\frac{\partial}{\partial V}[w(\tau)\cdot V]\right)_\tau + p\right] = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V$$

$$\frac{1}{\tau}\left[w(\tau) + p\right] = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial w(\tau)}{\partial \tau}\right)_V$$

$$\frac{w(\tau)}{\tau} + \frac{p}{\tau} = \frac{1}{3}\frac{dw(\tau)}{d\tau} \quad /\cdot\tau \quad \to w + \underbrace{p}_{\frac{1}{3}w} = \frac{\tau}{3}\frac{dw}{d\tau}$$

$$\frac{4}{3}w(\tau) = \frac{\tau}{3}\frac{dw}{d\tau} \quad \to 4\int\frac{d\tau}{\tau} = \int\frac{dw}{w}$$

$$\ln C + 4\ln\tau = \ln w \quad \to \quad w = C\cdot\tau^4 \quad \text{~ з-н Стефана-Больцмана.}$$

$$\Rightarrow \boxed{w = \sigma\tau^4}$$

2) Чему равна S - ? (энтропия.)

$$\tau dS = dU + X dx \equiv dU + p\,dV \quad \to dS = \frac{1}{\tau}dU + \frac{p}{\tau}dV$$

$$dS = \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV\right\} + \frac{p}{T}dV$$

$$U = w(T)\cdot V \quad ; \quad p = \frac{1}{3}w(T)$$

$$dS = \frac{1}{T}\left\{V\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)\cdot dT + w(T)\, dV\right\} + \frac{w(T)}{3T}dV$$

$$dS = \frac{1}{T}\left\{4V\sigma T^3 dT + \sigma T^4 dV\right\} + \frac{\sigma T^4}{3T}dV$$

$$dS = 4V\sigma T^2 dT + \underbrace{\sigma T^3 dV + \frac{1}{3}\sigma T^3 dV} = \underbrace{4V\sigma T^2}_{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} dT + \underbrace{\frac{4}{3}\sigma T^3}_{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} dV =$$

$$= \frac{4}{3}\sigma\left(3VT^2 dT + T^3 dV\right) =$$

$$= \frac{4}{3}\sigma\, d\left(VT^3\right)$$

$$\Rightarrow \left\{S = \frac{4}{3}\sigma\cdot VT^3\right\} + C$$

Существует принцип Нернста: который говорит, что

при $T \to 0 \Rightarrow S \to 0$

$$\Rightarrow \left\{S = \frac{4}{3}\sigma\cdot VT^3\right\}$$

3) Рассмотрим адиабатический процесс:

$S = const \Rightarrow VT^3 = const \rightarrow$ перейти в p, V

$$p = \frac{1}{3}\sigma T^4 \rightarrow T^4 = \frac{3p}{\sigma} \rightarrow T^3 = \left(\frac{3p}{\sigma}\right)^{3/4}$$

$$V\cdot\left(\frac{3p}{\sigma}\right)^{3/4} = const \rightarrow Vp^{3/4} = const \quad \uparrow^{4/3} \quad pV^{4/3} = const$$

Для идеального газа:

$pV^{\gamma} = const$, где $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\sigma T^4\cdot V\right)_V = 4\sigma T^3\cdot V$$

Соотношение Роберта-Майера: $C_p = C_V + R$

$$p = const \rightarrow T = const \rightarrow \frac{dQ}{\underset{\to 0}{dT}} \to \infty \Rightarrow C_p \to \infty$$

$\Rightarrow \frac{4}{3}$ — это не $\frac{C_p}{C_V}$

Д/З: Посчитать для такого э/м излучения F - ? Φ - ? I - ? учеб.
$S = \frac{4}{3}\sigma VT^3$

Домашняя работа

1) $F = U - TS = \sigma T^4 V - T\cdot\frac{4}{3}\sigma T^3 V = \sigma VT^4 - \frac{4}{3}\sigma VT^4 = -\frac{1}{3}\sigma VT^4$

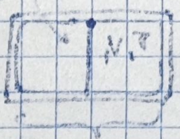
2) $\Phi = F + pV = -\frac{1}{3}\sigma VT^4 + \frac{1}{3}\sigma VT^4 = 0 \Rightarrow \Phi \equiv 0$

3) $I = U + pV = \sigma V T^4 + \frac{1}{3}\sigma V T^4 = \frac{4}{3} V \sigma T^4$

5.10.23г.

$\Phi = 0$ при любой температуре! Это получилось при предположении $S(T=0)=0$ (принцип Нернста)

$\Phi = \mu N \Rightarrow \mu = 0$



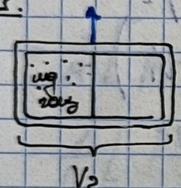
Необратимые процессы.

В нач. сост. система в равновесии. Меняем параметры воздействия. Потом смотрим какие будут параметры в равновесном состоянии.

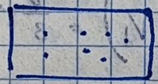
Принцип возрастания энтропии:

От неполн. термод. равновесия к полному - необр. процесс. В сост. полн. равновесия энтропия достигает экстремального максимального значения.

№1.



убираем перегородку тогда работа не соверш. → поперёк.



Энтропия ид. газа:

$S = C_V \ln T + R \ln V + const$

U - ? Как изменится энтропия?

$TdS = dU + \underbrace{p\,dV}_{=0}$

$S_1 = C_V \ln T + R \ln V_1 + const$; $S_2 = C_V \ln T + R \ln V_2 + const$

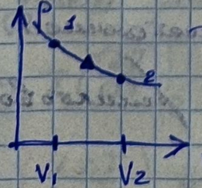
$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ → энтропия возросла

Т.к. система теплоизолир.: $\Delta Q^* = 0$; $U = const$ =>

по I нач. т/д: $dU = 0$

Для ид. газа: $U = C_V T \Rightarrow T = const$.

Для такого процесса можно придумать эквивалентный обратимый процесс.



→ Изотермический процесс: $pV = const$

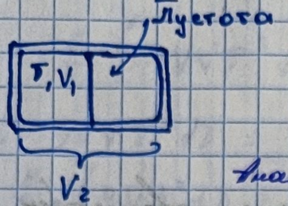
Эквивалентный в "...", т.к. др. процесс соверш. работу.

$dU = 0$

Из I нач. т/д: $dQ^* = p\,dV \Leftrightarrow TdS = p\,dV$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{p}{T} > 0$$ → тот же качественный результат возрастания энтропии.

№2. Рассм-м аналогичный процесс равновесного э/м. излучения.



Что будет с T и S?

$$S = \frac{4}{3}\sigma V T^3$$

Аналогично $\Delta U = 0 \Rightarrow U = const = \sigma V T^4$

$$\sigma V_1 T^4 = \sigma V_2 T_2^4 \Rightarrow V_1 T^4 = V_2 T_2^4 \Rightarrow T_2^4 = \frac{V_1}{V_2} T^4$$

$$T_2 = T\sqrt[4]{\frac{V_1}{V_2}}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = T\sqrt[4]{\frac{V_1}{V_2}} - T = T\left(\sqrt[4]{\frac{V_1}{V_2}} - 1\right) < 0$$

$$\Delta S = \frac{4}{3}\sigma\left(V_2 T_2^3 - V_1 T^3\right) = \frac{4}{3}\sigma\left(V_2 \cdot T^3\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{3/4} - V_1 T^3\right) =$$

$$= \frac{4}{3}\sigma T^3\left(\sqrt[4]{V_1^3 \cdot V_2} - V_1\right) = \frac{4}{3}\sigma T^4\left(V_1\sqrt[4]{\frac{V_2}{V_1}} - V_1\right) =$$

$$= \frac{4}{3}\sigma T^4 V_1\left(\sqrt[4]{\frac{V_2}{V_1}} - 1\right) > 0$$

По-другому, через T и U:

$$T^4 = \frac{U}{\sigma V} \to T = \left(\frac{U}{\sigma V}\right)^{1/4}$$

$$\Delta T = \left(\frac{U}{\sigma V_2}\right)^{1/4} - \left(\frac{U}{\sigma V_1}\right)^{1/4} = \left(\frac{U}{\sigma}\right)^{1/4}\left(\frac{1}{\sqrt[4]{V_2}} - \frac{1}{\sqrt[4]{V_1}}\right) =$$

$$= \left(\frac{U}{\sigma}\right)^{1/4}\left(\frac{\sqrt[4]{V_1} - \sqrt[4]{V_2}}{\sqrt[4]{V_1 V_2}}\right) < 0$$

$$S = \frac{4}{3}\sigma V T^3 = \frac{4}{3}\frac{\sigma V T^4}{T} = \frac{4}{3}\sigma V \cdot \left(\frac{U}{\sigma V}\right)^{3/4} = \frac{4}{3}\sigma \cdot \sqrt[4]{\frac{V \cdot U^3}{\sigma^3}} =$$

$$= \frac{4}{3}\cdot\sqrt[4]{\sigma V \cdot U^3}$$

$$\Delta S = \frac{4}{3}\sqrt[4]{\sigma V_2 U^3} - \frac{4}{3}\sqrt[4]{\sigma V_1 U^3} = \frac{4}{3}\sqrt[4]{\sigma U^3}\left(\sqrt[4]{V_2} - \sqrt[4]{V_1}\right) > 0$$

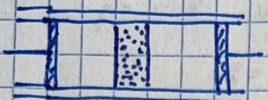
Какой эквивалентный процесс на пл-ти p, V?

$$p = \frac{1}{3}\sigma T^4 \to pV = \frac{1}{3}\sigma V T^4 \Rightarrow pV = const$$

Но! Это теперь не изотерма! А кривая постоянной энергии.

По сути в реальном мире — расширение реликтового излучения.

№3. Процесс Джоуля-Томпсона — просачивание через пористую перегородку.



$p_1 > p_2$

$\Delta p \ll p$

Получаем из лекции:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_I = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}$$

1) Идеальный газ: $\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_I = ?$

$$pV = RT \to V = \frac{RT}{p} \to \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_I = \frac{T\cdot\frac{R}{p} - V}{C_p} = 0 \to \text{эффекта нет.}$$

2) Нужно учесть взаимодействие: исп-м модель Ван-дер-Ваальса

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial}{\partial V}\left[\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)\frac{1}{R}\right] = \frac{1}{R}\left[(V-b)\cdot\left(-\frac{2a}{V^3}\right) + \left(p+\frac{a}{V^2}\right)\right] =$$

$$= \frac{1}{R}\left[p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right] = \frac{1}{R}\left[p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right] =$$

$$= \frac{1}{R}\left[\frac{pV^3 - aV + 2ab}{V^3}\right]$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = \frac{RV^3}{pV^3 - aV + 2ab} = \frac{R}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} \ldots$$

Лучше по-другому: просто дифф-м.

$$-\frac{2a}{V^3}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (V-b) + \left(p+\frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3}(V-b)} = \frac{R(V-b)}{RT - \frac{2a}{V^3}(V-b)^2} \approx$$

учтём малость констант → вычеркиваем квадраты.

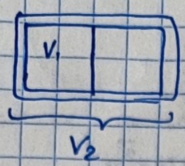
$$\Rightarrow T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx \frac{V-b}{1 - \frac{2a}{RTV}} \approx \{\text{в ряд}\} \approx (V-b)\left(1 + \frac{2a}{RTV}\right) \approx V + \frac{2a}{RT} - b$$

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_I \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$$

м.б. числитель > 0. Изначально $\Delta p < 0 \Rightarrow \Delta T < 0$ при $\frac{2a}{RT} > b$

$$\Rightarrow T < \frac{2a}{Rb}.$$

Д/з: Что будет при совершении расшир. газа ван-дер-Ваальса (№1 ?)

Д/р: 

Для газа Ван-дер-Ваальса:

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

$$U=c_VT-\frac{a}{V}$$

Что будет с T и S?

Теплоизолированная система: $\delta Q^*=0$

$$dU=\delta A^*+\delta Q^*=0 \Rightarrow U=const$$

$$\Rightarrow c_VT_1-\frac{a}{V_1}=c_VT_2-\frac{a}{V_2} \Leftrightarrow T_1-\frac{a}{c_VV_1}=T_2-\frac{a}{c_VV_2}$$

$$\Rightarrow T_2=T_1+\frac{a}{c_VV_2}-\frac{a}{c_VV_1}$$

$$\Delta T=T_2-T_1=\frac{a}{c_V}\left[\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right]=\frac{a}{c_V}\left[\frac{V_1-V_2}{V_1V_2}\right]<0$$

$\Rightarrow$ температура уменьшится.

Выражение для энтропии:

$$dS=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V&=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{c_V}{T}\\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T&=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}\end{aligned}\right\}\Rightarrow \text{можно получить}$$

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

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

$$\ln\frac{V_2-b}{V_1-b}=\ln\frac{V_2}{V_1}+\ln\frac{1-\frac{b}{V_2}}{1-\frac{b}{V_1}}=\ln\frac{V_2}{V_1}+\ln\left(1-\frac{b}{V_2}\right)-\ln\left(1-\frac{b}{V_1}\right)=$$
$$=\left\{\ln(1+x)\approx x-\frac{x^2}{2}\right\}\approx\ln\frac{V_2}{V_1}-\frac{b}{V_2}+\frac{b}{V_1}=\ln\frac{V_2}{V_1}+b\frac{V_2-V_1}{V_2V_1}$$

$$\ln\frac{T_2}{T_1}=\ln\frac{T_1+\frac{a}{c_V}\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)}{T_1}=\ln\left[1+\frac{a}{c_VT_1}\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)\right]\approx$$
$$\approx\frac{a}{c_VT_1}\cdot\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$$

$$\Delta S\approx\frac{a}{T_1}\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)+Rb\frac{V_2-V_1}{V_2V_1}\approx\underbrace{\frac{a}{T_1}\left(\frac{V_1-V_2}{V_1V_2}\right)}_{<0}+\underbrace{Rb\frac{V_2-V_1}{V_2V_1}}_{>0}$$

12.10.23г.

Разбираем д/з: для газа ВдВ:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad ; \quad U = c_V T - \frac{a}{V}$$

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = c_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b} dV$$

$$\Rightarrow \Delta U = c_V T_2 - \frac{a}{V_2} - c_V T_1 + \frac{a}{V_1} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta T = \frac{a}{c_V}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = -\frac{a}{c_V} \cdot \frac{(V_2 - V_1)}{V_1 V_2} < 0$$

$$\Rightarrow S = c_V \ln T + R \ln(V-b) + \text{const}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \underbrace{c_V \ln \frac{T_2}{T_1}}_{<0} + \underbrace{R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}}_{>0}$$ – Если V_2 сущ. $> V_1$, причем в модели $b \ll V$

малое слагаемое

Как понять, что с ΔS?

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{a}{c_V V_2} - \frac{a}{c_V V_1}$$

Из внутр. энергии выразим T_1 и T_2:

$$U + \frac{a}{V} = c_V T \quad \rightarrow \quad T = \frac{U}{c_V} + \frac{a}{c_V V}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\frac{1}{c_V}\left[U + \frac{a}{V_2}\right]}{\frac{1}{c_V}\left[U + \frac{a}{V_1}\right]} = \frac{1 + \frac{a}{V_2 U}}{1 + \frac{a}{V_1 U}}$$ – д.б. малой вел. по сравн. с 1.

$$\Rightarrow \underline{\Delta S > 0}$$

Процесс Джоуля-Томсона

В данном процессе сохраняется энтальпия $I = U + pV \Rightarrow$ т.е. можно расм-ть эквив. процесс с $I = \text{const}$.

$$dI = T\,dS + V\,dp$$

Что будет с S -? $\quad dI = 0 \quad \Rightarrow \quad T\,dS + V\,dp = 0$

$$dS = -\frac{V\,dp}{T} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\Delta S}{\Delta p}\right)_T = -\frac{V}{T} < 0$$

$$\Delta p < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S > 0$$

Тепловые двигатели

– д-н совершить мех. работу за счёт полученного тепла.

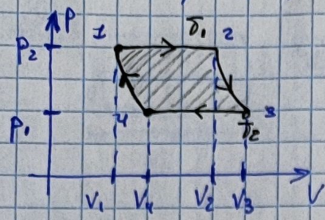
$$\eta = \frac{A}{Q_{пол.}}$$ – работа соверш. в цикл. процессе; $Q_{пол.}$ – получ. тепло.

Из. 1 нр. т/д: $\quad Q^* = \Delta U + A$

Циклич. процесс: $\quad \Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad A = Q_{пол} - Q_{отд}$

$$\eta = \frac{Q_{пол} - Q_{отд}}{Q_{пол}} = 1 - \frac{Q_{отд}}{Q_{пол}}$$

№1. Рассмотрим равновесное э/м излучение. (экзотич. случай)



$pV^{4/3} = const$ ~ адиабата $\Rightarrow p = \frac{const}{V^{4/3}}$

$p = \frac{1}{3}\sigma T^4$ $T = const \Rightarrow p = const$ — изотерма

$\frac{1}{3}\sigma T^4 V^{4/3} = const$ $\uparrow^{3/4}$

$VT^3 = const$ ~ адиабата

Что с η - ?

$\eta = 1 - \frac{Q_{отд}}{Q_{пол.}}$

$dQ^* = dU + pdV = 4\sigma T^3 V dT + \sigma T^4 dV + p dV$

$U = \sigma T^4 V \Rightarrow dU = 4\sigma T^3 V dT + \sigma T^4 dV$

$\Delta A_{12} = p_2 (V_2 - V_1)$ $\Delta U_{12} = \sigma T_1^4 (V_2 - V_1)$ $p_2 = \frac{1}{3}\sigma T_1^4$

$\Delta A_{34} = p_1 (V_4 - V_3)$ $\Delta U_{34} = \sigma T_2^4 (V_4 - V_3)$ $p_1 = \frac{1}{3}\sigma T_2^4$

На адиабате: $dQ^* = \frac{dS}{T}$ $\Rightarrow$ на адиабат. тепло не получ.

$Q_{12} = \sigma T_1^4 (V_2 - V_1) + \frac{1}{3}\sigma T_1^4 (V_2 - V_1) = \frac{4}{3}\sigma T_1^4 (V_2 - V_1) = Q_{пол.}$

$Q_{34} = \frac{1}{3}\sigma T_2^4 (V_3 - V_4) + \sigma T_2^4 (V_3 - V_4) = \frac{4}{3}\sigma T_2^4 (V_3 - V_4) = Q_{отд}$

$$\eta = 1 - \frac{T_2^4 (V_3 - V_4)}{T_1^4 (V_2 - V_1)}$$

Из уравнения адиабаты: $VT^3 = const$

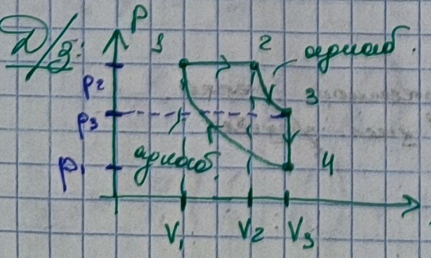
$V_3 T_2^3 = V_2 T_1^3 \rightarrow V_3 = V_2 \frac{T_1^3}{T_2^3}$

$V_4 T_2^3 = V_1 T_1^3 \rightarrow V_4 = V_1 \frac{T_1^3}{T_2^3}$

$$\eta = 1 - \frac{T_2^4 \cdot \frac{T_1^3}{T_2^3}}{T_1^4} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

~ ф-ла Карно. (1-я теорема Карно) спр-во, когда процесс обратимый

Д/З:



$pV = RT$

Ур-е адиаб: $pV^{\gamma} = const$; η - ?

! В спр. числ. с.р. — задание аналог. практике.

Домашняя работа:

$dQ^* = dU + pdV$; $U = c_V T$

$dQ^* = c_V dT + pdV$

$$Q_{12} = C_V(T_2 - T_1) + p_2(V_2 - V_1) = C_V\left(\frac{p_2V_2}{R} - \frac{p_2V_1}{R}\right) + p_2(V_2 - V_1) =$$
$$= \frac{C_V p_2}{R}(V_2 - V_1) + p_2(V_2 - V_1) = p_2(V_2 - V_1)\left(\frac{C_V}{R} + 1\right)$$

$$Q_{34} = C_V(T_4 - T_3) = C_V\left(\frac{p_1V_3}{R} - \frac{p_3V_3}{R}\right) = \frac{C_V V_3}{R}(p_1 - p_3)$$ → отдаёт тепло

$$|Q_{34}| = \frac{C_V V_3}{R}(p_3 - p_1)$$

Исп-ие уравнения адиабаты:

$$p_2V_2^{\gamma} = p_3V_3^{\gamma} \rightarrow p_3 = p_2\frac{V_2^{\gamma}}{V_3^{\gamma}}$$
$$p_1V_3^{\gamma} = p_2V_1^{\gamma} \rightarrow p_1 = p_2\frac{V_1^{\gamma}}{V_3^{\gamma}}$$

КПД:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{отд}}{Q_{пол}} = 1 - \frac{\frac{C_V V_3}{R}\left(p_2\frac{V_2^{\gamma}}{V_3^{\gamma}} - p_2\frac{V_1^{\gamma}}{V_3^{\gamma}}\right)}{p_2(V_2 - V_1)\left(\frac{C_V}{R} + 1\right)} = 1 - \frac{\frac{C_V V_3}{R V_3^{\gamma}}(V_2^{\gamma} - V_1^{\gamma})}{(V_2 - V_1)\left(\frac{C_V}{R} + 1\right)} =$$
$$= 1 - \frac{(V_2^{\gamma} - V_1^{\gamma})\cdot\frac{C_V}{R}\cdot R}{(V_2 - V_1)\cdot V_3^{\gamma-1}\cdot C_p} = 1 - \frac{(V_2^{\gamma} - V_1^{\gamma})}{\gamma(V_2 - V_1)V_3^{\gamma-1}}$$

26.10.23.

Распределение Максвелла

$$dw_{\vec{v}} = \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right\}}_{f(\vec{v})} dv_x\, dv_y\, dv_z$$

1) Система наход. в равнов. с термост.
2) T дост. высокая. (выше T вырожд.) $\Rightarrow f(\vec{v})$ – плотность вер-ти.
3) Нерелятивистский случай.

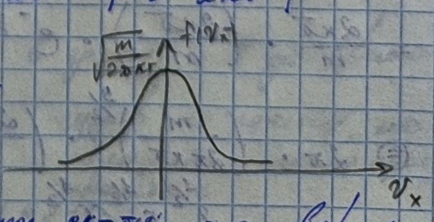
№1. Пусть не интересует проекция на v_y и v_z:

$$f(v_x) = \iint\limits_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}\, dv_y\, dv_z \ominus$$

Интеграл Пуассона: $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$

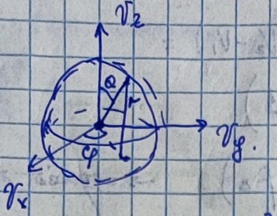
$$\ominus \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\cdot\sqrt{\frac{\pi\, 2kT}{m}}\cdot\sqrt{\frac{\pi\, 2kT}{m}}\cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} =$$
$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\cdot\frac{\pi\cdot 2kT}{m}\cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2kT}\right\}$$

Сразу видно $\langle v_x\rangle = 0$ ←



№2. Не интересует направление, а модуль ск-сти: т.е. вер-ть, что модуль: $[v, v+dv]$

Перейдём в сфер. сист. коорд. в пр-ве ск-тей:



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

$$v_z = v\cos\theta$$
$$v_x = v\sin\theta\cos\varphi$$
$$v_y = v\sin\theta\sin\varphi$$

$$J = v^2\sin\theta$$

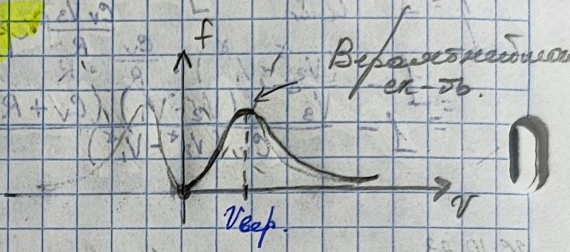
$$dw_{\vec{v}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} dv_x\, dv_y\, dv_z$$

$$dv_x\, dv_y\, dv_z = v^2 \sin\theta\, dv\, d\theta\, d\varphi$$

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

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 2\pi \cdot \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} \cdot v^2 \cdot \left[-\cos\theta\Big|_0^{\pi}\right] =$$

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



$$\Rightarrow dw_v = \underbrace{4\pi v^2 f_0(v)}_{f(v)}\, dv$$

№3. Среднее значение модуля ск-ти.

$$f(v) = 4\pi v^2 f_0(v)$$

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v \cdot 4\pi v^2 f_0(v)\, dv = \int_0^\infty 4\pi v^3 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv =$$

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

$$= \int_0^\infty 2\pi z \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mz}{2kT}}\, dz =$$

$$\cancel{\int_0^\infty u e^{\frac{mu}{2kT}}\, du =}$$

$$\int_0^\infty z e^{-\frac{mz}{2kT}}\, dz = \left\{ \begin{array}{l} u = z \to du = dz \\ dv = e^{-\frac{mz}{2kT}} dz \to v = -\frac{2kT}{m} e^{-\frac{mz}{2kT}} \end{array} \right\} =$$

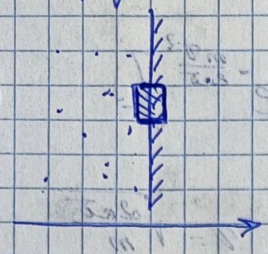
$$= \left(-\frac{2kT}{m}\right) z \cdot e^{-\frac{mz}{2kT}}\Big|_0^\infty + \int_0^\infty \frac{2kT}{m} e^{-\frac{mz}{2kT}}\, dz =$$

$$= \frac{2kT}{m} \cdot \left(-\frac{2kT}{m}\right) \cdot e^{-\frac{mz}{2kT}}\Big|_0^\infty = \cancel{4}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2$$

$$= 2\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 = 2\pi \cdot \left(\frac{m^{3/2}}{2^{3/2}\pi^{3/2}k^{3/2}T^{3/2}}\right) \cdot \frac{4k^2T^2}{m^2} =$$

$$= 2\pi \cdot \frac{2^{1/2} k^{1/2} T^{1/2}}{m^{1/2}\pi^{3/2}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

№4. Представим есть сосуд с ид. газом. У стенки.



Дано: T, $n = \frac{N}{V}$, $S = 1$.

Найти ср. число ударов в ед. вр. о площадку ед. площади о стенки этого сосуда.

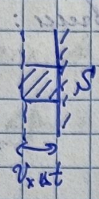
Важно по сути только движ. по x.

Сколько молекул с $v_x, v_x + dv_x$ и ударятся за Δt?

Откуда долетят молекулы до стенки за Δt.

$v_x \Delta t = x$ => все частицы, которые будут в объёме:

$$v_x \Delta t \cdot S$$



=> Число частиц:

$n \cdot f(v_x)\, dv_x$ — ср. число частиц в ед. объёма с $v_x, v_x + dv_x$.

В нужном нам объёме; в ед. вр. и ед. площ.

$$N = \int_0^\infty n \cdot f(v_x)\, v_x\, dv_x = n \int_0^\infty \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\, v_x\, dv_x =$$

$$= n\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\, d(v_x^2) = n\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{2kT}{m}\right) e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\Big|_0^\infty =$$

$$= n \cdot \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot \frac{kT}{m} = n \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = n \cdot \frac{1}{4}\langle v\rangle$$

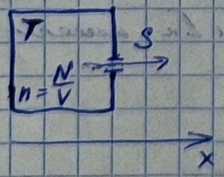
Д/З: 1) Представим в стенке есть ещё малое отверстие внизу. S → полное число молекул будет убывать. По какому закону уменьш. число частиц? Считаем, что распр. Максвелла сохраняется.

2) Найти $v_{вер}$ в №2.

3) Найти наиб. вероятное знач. кин. энергии молекул в газе при темп. T.

Домашняя работа.

№1.

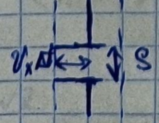


Число частиц пролет. через отверстие

$$\Delta N = n \cdot v_x S \Delta t$$

Число молекул влетает в ед. пл. и в ед. времени.

$N_{ст} = \frac{n}{4}\langle v\rangle$ — удар. о стенку, но в принципе могли просто пролететь



$$-\frac{dN}{dt} = n \cdot \frac{S}{4}\langle v\rangle = \frac{N S \langle v\rangle}{4V}$$

=> $\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{\langle v\rangle}{4V} S t}$ → $N = N_0 e^{-\frac{\langle v\rangle S}{4V} t}$

№2 Найти $v_{вер}$ - ?

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

$$f'(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left[2v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} - v^2 \cdot \frac{2mv}{2kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\right] =$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v\left[2 - \frac{v^2 m}{kT}\right] = 0$$

$$\Rightarrow v_1 = 0 \quad ; \quad 2 - \frac{v^2 m}{kT} = 0 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\Rightarrow v_{вер} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

№3. Найти наиболее вероятное значение кинет. энергии:

$$dW_v = 4\pi v^2 f_0(v)\, dv$$

$$\Rightarrow f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \cdot \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} =$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{mv^2}{2} \cdot \frac{2}{m} \exp\left\{-\frac{E_k}{kT}\right\} =$$

$$= 4\pi \cdot \frac{2}{m}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} E_k\, e^{-\frac{E_k}{kT}}$$

$$\frac{mv^2}{2} = E_k \rightarrow v^2 = \frac{2E_k}{m}$$

$$v = \sqrt{\frac{2E_k}{m}}$$

$$dv = \sqrt{\frac{2}{m}}\, \frac{dE_k}{2\sqrt{E_k}}$$

$$\Rightarrow f(E_k) = A \cdot E_k \cdot \frac{1}{\sqrt{E_k}} e^{-\frac{E_k}{kT}} = A \cdot \sqrt{E_k}\, e^{-\frac{E_k}{kT}}$$

$$f'(E_k) = A\left(\frac{1}{2\sqrt{E_k}} e^{-\frac{E_k}{kT}} - \frac{\sqrt{E_k}}{kT} e^{-\frac{E_k}{kT}}\right) = A \cdot e^{-\frac{E_k}{kT}}\left(\frac{1}{2\sqrt{E_k}} - \frac{\sqrt{E_k}}{kT}\right) = 0$$

$$\Rightarrow E_k^{вер} = \frac{kT}{2}$$

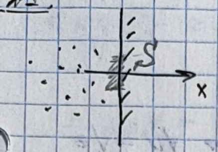
$$\Rightarrow E_k^{вер} = \frac{kT}{2}$$

2.11.23г.

$$\frac{mv_{вер}^2}{2} = \frac{m}{2} \cdot \frac{2kT}{m} = kT \neq E_k^{вер}$$

Было бы одно и то же, если бы v и E_k имели линейную зависимость.

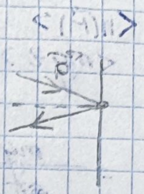
№1.



Как найти давление (среднее) на стенку?

$$\frac{dp_x}{dt} = F_x = pS \qquad p = \frac{F}{S}$$

$$\cancel{m\frac{dv_x}{dt} = pS \to p = \frac{m}{S}\frac{dv_x}{dt}}$$



$$N_{ст} = \frac{n}{4}\langle v \rangle$$

$$\Delta p_x = \Delta p\, S\, \Delta t$$

$n \cdot f(v_x)\, dv_x$ ~ число частиц в ед. объёма с v_x, $v_x + dv_x$

Сталкив. абс. упруго со стенкой.

$\Delta p_x = 2mv_x$ → передаёт такой импульс каждая частица стенке.

$S v_x \Delta t$ → объём из которого долет. частицы до стенки.

II з-н Ньютона

$$\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = F_x = P \Rightarrow P = \frac{\Delta p_x}{\Delta t S} \quad ; \Delta p_x = 2mv_x \cdot n f(v_x)\, dv_x \cdot S v_x \Delta t$$

$$P = \int_0^{\infty} \frac{2mv_x}{\Delta t\, S} \cdot S v_x \Delta t \cdot n f(v_x)\, dv_x =$$

$$= 2mn\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^{+\infty} v_x^2 \exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2kT}\right\} dv_x$$

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{x_0^2}} dx = \left\{ \begin{array}{l} u = x \Rightarrow du = dx \\ dv = x e^{-x^2/x_0^2} dx \Rightarrow v = -\frac{x_0^2}{2} e^{-\frac{x^2}{x_0^2}} \end{array} \right\} =$$

$$= -x\frac{x_0^2}{2} e^{-x^2/x_0^2}\Big|_0^{\infty} + \frac{x_0^2}{2}\int_0^{\infty} e^{-x^2/x_0^2} dx = \frac{x_0^2}{2} x_0 \frac{\sqrt{\pi}}{2} =$$

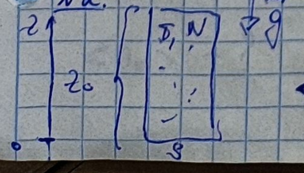
$$= \sqrt{\left(\frac{2kT}{m}\right)^3} \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \cdot 2mn\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} = nkT$$

Распределение Больцмана по координате

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = \frac{N}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U}{kT}} dx\,dy\,dz} \cdot e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}}$$

№2.



Средн. знач. потенц. энергии молекулы этого газа?

$\langle mgz \rangle = ?$

Элементарный объём в нашем случае:

$$dV = S\,dz$$

$$\langle mgz \rangle = \frac{mg}{\int_0^{z_0} e^{-\frac{mgz}{kT}}\,dz} \cdot \int_0^{z_0} z\, e^{-\frac{mgz}{kT}}\,dz = \left\{ \begin{array}{l} u = z \to du = dz \\ dv = e^{-\frac{mgz}{kT}}\,dz \to v = -\frac{kT}{mg} e^{-\frac{mgz}{kT}} \end{array} \right.$$

$$= \frac{mg}{-\frac{kT}{mg} e^{-\frac{mg}{kT}z}\Big|_0^{z_0}} \cdot \left[-\frac{kT}{mg} e^{-\frac{mgz}{kT}} \cdot z \Big|_0^{z_0} + \frac{kT}{mg}\int_0^{z_0} e^{-\frac{mgz}{kT}}\,dz \right] =$$

$$= \frac{mg}{-\frac{kT}{mg}\left(e^{-\frac{mgz_0}{kT}} - 1\right)} \cdot \left(-\frac{kT}{mg} e^{-\frac{mgz_0}{kT}} \cdot z_0 - \left(\frac{kT}{mg}\right)^2 e^{-\frac{mgz}{kT}}\Big|_0^{z_0} \right) =$$

$$= \frac{mg}{\frac{kT}{mg}\left(1 - e^{-\frac{mgz_0}{kT}}\right)} \cdot \left(-\frac{kT}{mg} e^{-\frac{mgz_0}{kT}} \cdot z_0 - \left(\frac{kT}{mg}\right)^2 \left[e^{-\frac{mgz_0}{kT}} - 1 \right] \right) =$$

$$= \frac{mg}{H\left(1 - e^{-\frac{z_0}{H}}\right)} \cdot \left(-H z_0 e^{-\frac{z_0}{H}} - H^2 e^{-\frac{z_0}{H}} + H^2 \right) ⊜$$

* 1) Удобно ввести обозн. $\frac{kT}{mg} = H$

2) Рассм-ть пред сл. $z_0 >> H$ и $z_0 << H$

$$\cancel{⊜ \frac{mg}{\left(1 - e^{-\frac{z_0}{H}}\right)} \cdot \left(H - z_0 e^{-\frac{z_0}{H}} - H e^{-\frac{z_0}{H}} \right) = \frac{mg}{\left(1 - e^{-\frac{z_0}{H}}\right)} \cdot \left[H - e^{-\frac{z_0}{H}} (H + z_0) \right]}$$

Домашняя работа.

$$⊜ \frac{(mg)^2}{kT\left(1 - e^{-\frac{mgz_0}{kT}}\right)} \cdot \left(-z_0 \frac{kT}{mg} e^{-\frac{mgz_0}{kT}} + \left(\frac{kT}{mg}\right)^2 \left(1 - e^{-\frac{mgz_0}{kT}}\right) \right) =$$

$$= \left\{ \frac{kT}{mg} = H \right\} = \frac{mg}{H\left(1 - e^{-\frac{z_0}{H}}\right)} \cdot \left[-z_0 H e^{-\frac{z_0}{H}} + H^2 - H^2 e^{-\frac{z_0}{H}} \right] =$$

$$= \frac{mg}{H\left(1 - e^{-\frac{z_0}{H}}\right)} \left[H^2 \left(1 - e^{-\frac{z_0}{H}}\right) - H z_0 e^{-\frac{z_0}{H}} \right] =$$

$$= mgH - \frac{mg z_0 e^{-\frac{z_0}{H}}}{\left(1 - e^{-\frac{z_0}{H}}\right)}$$

Предельные случаи:

1) $z_0 >> H$: $e^{-\frac{z_0}{H}} \to 0$

$$\langle mgz \rangle \approx mgH \approx mg \cdot \frac{kT}{mg} = kT$$

2) $z_0 << H$; разложим exp. в ряд:

$$e^{-\frac{z_0}{H}} \approx 1 - \frac{z_0}{H} + \frac{z_0^2}{2H^2} - \ldots$$

$$\langle mgz\rangle \approx mgH - \frac{mgz_0\left(1-\frac{z_0}{H}+\frac{z_0^2}{2H^2}\right)}{\left(1-1+\frac{z_0}{H}-\frac{z_0^2}{2H^2}\right)} = mgH - \frac{mgz_0\left(1-\frac{z_0}{H}+\frac{z_0^2}{2H^2}\right)}{\frac{z_0}{H}\left(1-\frac{z_0}{2H}\right)} =$$

$$= mgH - mgH\cdot\frac{\left(1-\frac{z_0}{H}+\frac{z_0^2}{2H^2}\right)}{\left(1-\frac{z_0}{2H}\right)} =$$

$$= mgH\left[\frac{1-\frac{z_0}{2H}-1+\frac{z_0}{H}-\frac{z_0^2}{2H^2}}{\left(1-\frac{z_0}{2H}\right)}\right] = mgH\,\frac{\frac{z_0}{2H}-\frac{z_0^2}{2H^2}}{1-\frac{z_0}{H}} =$$

$$= mgz_0\,\frac{\left(\frac{1}{2}-\frac{z_0}{2H}\right)}{\left(1-\frac{z_0}{H}\right)} = \frac{1}{2}\,mgz_0$$

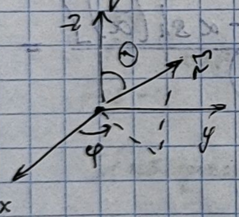
9.11.23г.

Если есть полярная молекула с собственным $\vec{p}_0$ – дип. моментом. Помещаем газ с пол. молекулами в электрич. поле.

От полож. молекулы ~~...~~ пот. энергия не зависит, зависит от угла.

$$dW_{\vec{r}} = \frac{1}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U(r)}{kT}}\,dV}\cdot e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}}\,dV$$

Перейдём в пр-ве x, y, z к полярным координатам (сфер.)



$U = U(\theta,\varphi)$

dW, если $\theta,\ \theta+d\theta$; $\varphi,\ \varphi+d\varphi$

Якобиан: $J = r^2\sin\theta$

$$dW = \frac{1}{\iiint e^{-\frac{U(\theta,\varphi)}{kT}}\,r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi}\,e^{-\frac{U(\theta,\varphi)}{kT}}$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} e^{-\frac{U(\theta,\varphi)}{kT}}\,r^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\,dr$$

$$dW_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} e^{-\frac{U(\theta,\varphi)}{kT}}\,r^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\,dr}\cdot\int_0^{\infty} e^{-\frac{U(\theta,\varphi)}{kT}}\,r^2\sin\theta\,d\varphi\,d\theta\,dr =$$

$$= \frac{1}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} e^{-\frac{U(\theta,\varphi)}{kT}}\sin\theta\,d\theta\,d\varphi}\cdot e^{-\frac{U(\theta,\varphi)}{kT}}\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$$

№1. Полярные молекулы с $\vec{p}_0$, $\vec{E}$. Найти среднее знач. дип. момента в проекции на $\vec{E}$.

$\vec{E}$ по z.

$\langle p_\parallel\rangle$ – ?

$U = -p_0E\cos\theta$

$$\langle p_{\parallel} \rangle = \frac{1}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} e^{+\frac{p_0 E \cos\theta}{kT}} \sin\theta \, d\varphi \, d\theta} \cdot \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} p_{\parallel} \, e^{+\frac{p_0 E \cos\theta}{kT}} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi =$$

$$= \frac{2\pi}{2\pi \int_0^{\pi} e^{\frac{\cos\theta}{\alpha}} \sin\theta \, d\theta} \cdot \int_0^{\pi} p_0 \, e^{\frac{\cos\theta}{\alpha}} \sin\theta \cos\theta \, d\theta \circleddash$$

$$\int_0^{\pi} e^{\frac{\cos\theta}{\alpha}} \sin\theta \, d\theta = -\int_0^{\pi} e^{\frac{\cos\theta}{\alpha}} d(\cos\theta) = -\alpha \cdot e^{\frac{\cos\theta}{\alpha}} \Big|_0^{\pi} =$$

$$= -\alpha\left(e^{-\frac{1}{\alpha}} - e^{\frac{1}{\alpha}}\right) = \alpha\left(e^{\frac{1}{\alpha}} - e^{-\frac{1}{\alpha}}\right) = 2\,\mathrm{sh}\left(\frac{1}{\alpha}\right)\alpha$$

Перепутал обозначения

$$-\int_0^{\pi} e^{\frac{\cos\theta}{\alpha}} \cos\theta \, d(\cos\theta) = \left\{ \cos\theta = z \right\} =$$

$$= -\int_1^{-1} e^{\frac{z}{\alpha}} z \, dz = \int_{-1}^{1} e^{\frac{z}{\alpha}} z \, dz = \left\{ \begin{aligned} u &= z \to du = dz \\ dv &= e^{\frac{z}{\alpha}} dz \to v = \alpha e^{\frac{z}{\alpha}} \end{aligned} \right\} =$$

$$= \alpha e^{\frac{z}{\alpha}} z \Big|_{-1}^{1} - \alpha \int_{-1}^{1} e^{\frac{z}{\alpha}} dz = \alpha\left(e^{\frac{1}{\alpha}} + e^{-\frac{1}{\alpha}}\right) - \alpha^2 e^{\frac{z}{\alpha}} \Big|_{-1}^{1} =$$

$$= \alpha\left(e^{\frac{1}{\alpha}} + e^{-\frac{1}{\alpha}}\right) - \alpha^2\left(e^{\frac{1}{\alpha}} - e^{-\frac{1}{\alpha}}\right) = 2\alpha\,\mathrm{ch}\left(\frac{1}{\alpha}\right) - 2\alpha^2\,\mathrm{sh}\left(\frac{1}{\alpha}\right)$$

$$\circleddash \frac{p_0 \cdot 2\alpha\left[\mathrm{ch}\left(\frac{1}{\alpha}\right) - \alpha\,\mathrm{sh}\left(\frac{1}{\alpha}\right)\right]}{2\alpha\,\mathrm{sh}\left(\frac{1}{\alpha}\right)} = \frac{p_0 \alpha\left[\mathrm{ch}\left(\frac{1}{\alpha}\right) - \alpha\,\mathrm{sh}\left(\frac{1}{\alpha}\right)\right]}{\mathrm{sh}\left(\frac{1}{\alpha}\right)} =$$

$$= p_0\left[\mathrm{cth}\left(\frac{1}{\alpha}\right) - \alpha\right] = \left\{ \alpha = \frac{kT}{p_0 E} \right\}$$

В классе обозначали: $\alpha = \frac{p_0 E}{kT} \to \frac{1}{\alpha}$

$$\Rightarrow \langle p_{\parallel} \rangle = p_0 \left[\mathrm{cth}\,\alpha - \frac{1}{\alpha}\right]$$

$$\Rightarrow \langle p_{\parallel} \rangle = p_0 \cdot \left[\mathrm{cth}\left(\frac{p_0 E}{kT}\right) - \frac{kT}{p_0 E}\right]$$

Каноническое распр-е Гиббса в термостате.

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(p,q)}{\theta}}, \quad \text{где } \theta = kT$$

$$dW(p, q) = \rho(p, q) \, dp \, dq$$

$$dp = dp_{1x} \, dp_{2x} \ldots dp_{Nx} \, dp_{1y} \ldots$$

Z - статистический интеграл → из условия нормировки

частицы одинаковые неотличимы тожд. точки ← $\frac{1}{N!}\int \rho \, dp \, dq = 1$

$$\frac{1}{N!}\int \frac{1}{Z} e^{-\frac{\mathcal{H}(p,q)}{\theta}}\, dp\, dq = 1.$$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} Z_{кл} = \frac{1}{N!}\int e^{-\frac{\mathcal{H}}{\theta}}\, dp\, dq$$

Другая форма записи канонического распределения:

$$\rho(p,q) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \exp\left\{\frac{F - \mathcal{H}(p,q)}{\theta}\right\}$$

$$\Rightarrow F = -kT \ln \frac{Z_{кл}}{N!\,(2\pi\hbar)^f}$$

↳ из принципа неопр-ти Гейзенберга.

Гамильтониан с точки зрения механики. Возьмём идеальный газ из одноатомных молекул: ← простейший шаг каждой из частиц

$$\mathcal{H}(p,q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} U_i$$

Газ находится в опр-м объёме → как это представить физически? Где стенки поставить. энергия → ∞

$$\Rightarrow Z_{кл} = \int e^{-\frac{\mathcal{H}}{\theta}}\, dp\, dq = \qquad =$$

$$= \int \prod_{i=1}^{3N} \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m\theta}\right\} \cdot \prod_{i=1}^{N} \exp\left\{-\frac{U_i}{\theta}\right\} dp\, dq =$$

$$= \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m\theta}\right\} dp_i \cdot \prod_{i=1}^{N} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{U_i}{\theta}\right\} dx_i\, dy_i\, dz_i =$$

Интеграл Пуассона: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$

$$= \prod_{i=1}^{3N} \sqrt{\frac{\pi}{1/2m\theta}} \cdot V^N = (2m\theta\pi)^{\frac{3N}{2}} \cdot V^N = (2\pi m kT)^{\frac{3N}{2}} \cdot V^N$$

Д/з: 1) Посчитать F → подставить $Z_{кл}$ и для $N!$ прим. ф-лу Стирлинга.

2) Посчитать давление p, S, U — ?

3) Для №3 рассм-ть 2 пред. случая

$\frac{p_0 E}{kT} \ll 1$ — слаб. поле и $\frac{p_0 E}{kT} \gg 1$ — сильное поле

Домашняя работа.

№3.

$$\langle p_{\parallel} \rangle = p_0 \left[cth\left(\frac{p_0 E}{kT}\right) - \frac{kT}{p_0 E} \right]$$

1) $\frac{p_0 E}{kT} << 1 \iff \alpha << 1$

$$cth\,\alpha = \cancel{\frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} \simeq \frac{1+\alpha+\frac{\alpha^2}{2} + 1 - \alpha + \frac{\alpha^2}{2}}{1+\alpha+\frac{\alpha^2}{2} - 1 + \alpha - \frac{\alpha^2}{2}}} \simeq$$

$$= \cancel{\frac{2+\alpha^2}{2\alpha} \simeq \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{2}} ; \quad cth\,\alpha \simeq \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{3}\alpha + \dots$$

$$\Rightarrow \langle p_{\parallel} \rangle = p_0 \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3} - \frac{1}{\alpha} \right] = p_0 \cdot \frac{\alpha}{3} = p_0 \cdot \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{p_0 E}{kT}\right)$$

2) $\frac{p_0 E}{kT} >> 1 \Rightarrow \alpha >> 1.$

$$cth\,\alpha = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} \simeq 1.$$

$$\langle p_{\parallel} \rangle \approx p_0 \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \simeq p_0$$

№1. $F - ?$

$$F = -kT \cdot \ln \frac{Z_{кл}}{N!\,(2\pi\hbar)^f} ; \quad Z_{кл} = (2\pi m k T)^{\frac{3N}{2}} \cdot V^N$$

Ф-ла Стирлинга: $\ln N! \simeq N \ln N - N$

$$F = -kT\left[\ln Z_{кл} - \ln N! - \ln(2\pi\hbar)^f\right] =$$

$$= -kT\left[\ln (2\pi m k T)^{\frac{3N}{2}} \cdot V^N - N \ln N + N - \ln(2\pi\hbar)^f\right] =$$

$$= -kT\left[N \ln\left[(2\pi m k T)^{3/2} \cdot V\right] - N \ln N + N - \ln(2\pi\hbar)^f\right] =$$

$$= -kT\left[N \ln V + N \ln(2\pi m k T)^{3/2} - N \ln N + N - \ln(2\pi\hbar)^f\right]$$

$$N \ln\left(\frac{V}{N}\right) \qquad f = 3N$$

$p - ?$ $S - ?$ $U - ?$

$$F = U - TS = -NkT \ln\left[\frac{V(2\pi m k T)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3}\right] - NkT$$

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

2) $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk \ln V + \frac{3N}{2} k \ln(2\pi m k T) + \frac{3N}{2} kT \cdot \frac{2\pi m k}{2\pi m k T} -$

$$- Nk \ln N + Nk - 3Nk \ln(2\pi\hbar) =$$

$$= Nk \ln V + \frac{3N}{2} k \ln(2\pi m k T) + \frac{5}{2} Nk - Nk \ln N - 3Nk \ln(2\pi\hbar) =$$

$$= Nk \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3Nk}{2} \ln(2\pi m k T) + \frac{5}{2} Nk - 3Nk \ln(2\pi\hbar) \;(=)$$

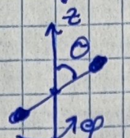
3) $U = F + TS = -kT\frac{3N}{2} \ln(2\pi m k T) + \cancel{kTN \ln \dots} - kTN +$

$$+ \frac{3NkT}{2} \ln(2\pi m k T) + \frac{5}{2} NkT = \frac{3}{2} NkT$$

$$(=)\; kN \ln \frac{V(2\pi m k T)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3} + \frac{5}{2} Nk$$

16.11.23г.

Двухатомный идеальный газ из жёстких молекул.



m, I – момент инерции молекулы

Считаем классические хар-ки

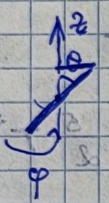
Молекулы стат. независимы:

$$Z_{кл} = Z_1^N = \int e^{-\frac{H}{\Theta}} dp\, dq$$

$$Z_1 = \int e^{-\frac{H_1(p_1, q_1)}{\Theta}} dp_1\, dq_1 = \left\{ q_1 = \{x, y, z, \theta, \varphi\} \right\}$$

Какие обобщённые импульсы?

$$H_1 = \frac{m(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)}{2} + \frac{I\omega^2}{2} = \frac{m(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)}{2} + \frac{I\dot{\theta}^2}{2} + \frac{I\sin^2\theta\,\dot{\varphi}^2}{2} =$$



$$= \frac{m(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)}{2} + \frac{I(\dot{\theta}^2+\sin^2\theta\,\dot{\varphi}^2)}{2}$$

$p_i = \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_i}$, если $U = 0$

$p_x = m\dot{x} = mv_x$

$p_y = m\dot{y} = mv_y$

$p_z = m\dot{z} = mv_z$

$$p_\varphi = \frac{\partial H}{\partial \dot{\varphi}} = \frac{I}{2}\sin^2\theta \cdot 2\dot{\varphi} = I\sin^2\theta\,\dot{\varphi}$$

$$p_\theta = \frac{\partial H}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta}$$

$$H_1 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{I\sin^2\theta\,\dot{\varphi}^2}{2} =$$

$$= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{I^2\sin^4\theta\,\dot{\varphi}^2}{2I\sin^2\theta} =$$

$$= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I\sin^2\theta}$$

$$Z_1 = \int\!\!\cdots\!\!\int e^{-\left(\frac{p_x^2}{2mkT}+\frac{p_y^2}{2mkT}+\frac{p_z^2}{2mkT}\right)} e^{-\frac{p_\theta^2}{2IkT}} e^{-\frac{p_\varphi^2}{2I\sin^2\theta\cdot kT}} dp_x\,dp_y\,dp_z\,dp_\varphi\,dp_\theta\cdot dx\,dy\,dz\,d\varphi\,d\theta =$$

$$= V\cdot 2\pi\,(2\pi mkT)^{3/2}\cdot\sqrt{2\pi IkT}\cdot\int_0^\pi \sqrt{2\pi I\sin^2\theta\cdot kT}\,d\theta =$$

$$= 2\pi\cdot V\,(2\pi mkT)^{3/2}\cdot(2\pi IkT)\int_0^\pi \sin\theta\,d\theta =$$

$$= 2\pi V\,(2\pi mkT)^{3/2}\,(2\pi IkT)\,(-\cos\theta)\Big|_0^\pi =$$

$$= 4\pi V\,(2\pi mkT)^{3/2}\,(2\pi IkT) \qquad I = \frac{1}{8\pi^2 kT}$$

В соответствии с ТРРЭПСС: 1ат. газ $\to$ 3ст. св.

2ат. газ $\to$ 5ст. св.

На каждую ст. св. в среднем $\frac{kT}{2}$

$I\downarrow$ (приближаем молекулы), но $\omega\uparrow \to \infty \Rightarrow$ переход превращения к 1 ат. газу невозможен. Это лишь качественный переход.

$$Z_{кл.} = (8\pi^2 I k\tau)^N V^N (2\pi m k\tau)^{\frac{3N}{2}}$$

$$F = -k\tau \ln \frac{Z_{кл}}{N!(2\pi\hbar)^{5N}}$$

$$F = -k\tau\left[\ln \frac{(8\pi^2 I k\tau)^N V^N (2\pi m k\tau)^{\frac{3N}{2}}}{(2\pi\hbar)^{5N}} - N\ln N + N\right] =$$

$$= -k\tau N \ln \frac{(8\pi^2 I k\tau)\cdot V (2\pi m k\tau)^{3/2}}{N\cdot(2\pi\hbar)^5} - Nk\tau$$

1) $p = \left(-\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\tau = +k\tau N\cdot\frac{1}{V} = \to p = nk\tau$

2) $S = \left(-\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V = +Nk + kN \ln \frac{(8\pi^2 I k\tau) V (2\pi m k\tau)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^5} +$

$$+ k\tau N\cdot \frac{1}{\frac{(8\pi^2 I k)\cdot V(2\pi m k)^{3/2}\tau^{5/2}}{N\cdot(2\pi\hbar)^5}} \cdot \frac{(8\pi^2 I k)\cdot V (2\pi m k)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^5}\cdot\frac{5}{2}\tau^{3/2} =$$

$$= +Nk + \frac{5}{2}Nk + kN\ln\frac{(8\pi^2 I k\tau) V (2\pi m k\tau)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^5} =$$

$$= +\frac{7}{2}Nk + kN\ln\frac{(8\pi^2 I k\tau) V (2\pi m k\tau)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^5}$$

3) $U = F + \tau S = -Nk\tau + \frac{7}{2}Nk\tau = \frac{5}{2}Nk\tau$

4) $C_V = \frac{5}{2}Nk$

$$Z = \frac{1}{N!}(Z_1)^N$$

Проверка д/з:

1) $F = -k\tau \ln \frac{(4\pi)^N V^N (2\pi m k\tau)^{\frac{3N}{2}} (2\pi I k\tau)^N}{N!\,(2\pi\hbar)^{5N}} \simeq$

$\simeq -Nk\tau \ln \frac{V 4\pi (2\pi m k\tau)^{3/2} (2\pi I k\tau)}{N(2\pi\hbar)^5} - Nk\tau$

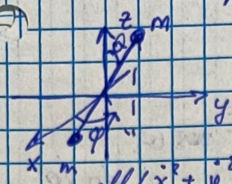
2) $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N} = -\frac{F}{\tau} + \frac{5}{2}Nk$

3) $U = F + S\tau = \frac{5}{2}Nk\tau$

4) $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_{V,N} = \frac{5}{2}Nk$.

21.11.23 ~~Совместная практика~~

Сначала про двухатомную молекулу:



$$M = 2m$$

$$I = \frac{ml^2}{2}$$

$$L = \frac{M(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)}{2} + \frac{1}{2} I \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} I \dot{\varphi}^2 \sin^2\theta$$

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2M} + \frac{p_{\theta_i}^2}{2I} + \frac{p_{\varphi_i}^2}{2I\sin^2\theta_i}$$

Беск. глубокая потенц. яма:

$$U = \begin{cases} 0, & \vec{r}_i \in V \\ \infty, & \vec{r}_i \notin V \end{cases}$$

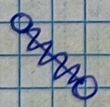
$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{5N} N!} \int e^{-\left(\sum_{i=1}^{N} \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2Mk\theta} + \frac{p_{\theta_i}^2}{2Ik\theta} + \frac{p_{\varphi_i}^2}{2I\sin^2\theta_i k\theta}\right)} e^{-\sum_{i=1}^{N} U(x_i, y_i, z_i)} dp\, dq$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{5N} N!} \Big[\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2Mk\theta}} dp_x\, dp_y\, dp_z \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\theta^2}{2Ik\theta}} e^{-\frac{p_\varphi^2}{2Ik\theta \sin^2\theta}} dp_\varphi\, dp_\theta \cdot d\theta\, d\varphi \cdot V \Big]^N =$$

$$= \{\text{считали ранее}\} =$$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f N!} (2\pi M k\theta)^{\frac{3N}{2}} (4\pi)^N \cdot (2\pi I k\theta)^N V^N$$

№2. Что будет с C_V и U, если перейти от мат. точек к шарикам с пружинкой?

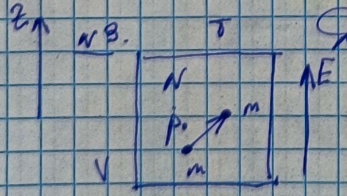


На каждую колеб. ст. св. $\longrightarrow \sim k\theta$

$$\Rightarrow U = \frac{5}{2} N k\theta + N k\theta = \frac{7}{2} N k\theta$$

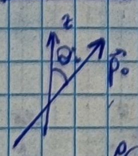
$$\Rightarrow C_V = \frac{7}{2} N k$$

№3. Дипольные молекулы. Найти поляризацию через потенциал Гиббса?



$$\langle p \rangle - ?$$

$$p_z = \sum_{i=1}^{N} p_0 \cos\theta_i \quad ; \quad \rho(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H}{k\theta}}$$



$$\langle p_z \rangle = \int \left(\sum_{i=1}^{N} p_0 \cos\theta_i\right) \cdot e^{-\frac{H}{k\theta}} dp\, dq \cdot \left(\frac{1}{Z (2\pi\hbar)^f \cdot N!}\right) \ominus$$

сократ. вер-ти → перестановка тождественных частиц не меняет состояние.

где $Z = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^f} \int e^{-\frac{H}{k\theta}} dp\, dq$

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2M} + \frac{p_{\theta_i}^2}{2I} + \frac{p_{\varphi_i}^2}{2I\sin^2\theta_i} - \sum_{i=1}^{N} p_0 E \cos\theta_i =$$

Введём обозначение: $= H_0 - \sum_{i=1}^{N} p_0 E \cos\theta_i$

$$\Rightarrow \langle p_z \rangle = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^f Z} \int \left(\sum_{i=1}^{N} p_0 \cos\theta_i \right) e^{-\frac{H_0}{k\sigma} + \sum_{i=1}^{N} \frac{p_0 E}{k\sigma}\cos\theta_i} \, dp\, dq$$

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^f} \int e^{-\frac{H_0}{k\sigma} + \sum_{i=1}^{N} \frac{p_0 E}{k\sigma}\cos\theta_i} \, dp\, dq.$$

Дифф-м по параметру:

$$\frac{\partial Z}{\partial E} = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^f} \cdot \int e^{-\frac{H_0}{k\sigma}} \cdot \left(\sum_{i=1}^{N} p_0 \cos\theta_i \right) \left(\frac{1}{k\sigma} \right) e^{\sum_{i=1}^{N} \frac{p_0 E}{k\sigma}\cos\theta_i} \, dp\, dq$$

$$\langle p_z \rangle = \frac{k\sigma}{Z} \frac{\partial Z}{\partial E} = k\sigma \frac{\partial}{\partial E} (\ln Z) = -\frac{\partial F}{\partial E}$$

$$\cancel{Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^f} \iiint e^{-\frac{H_0}{k\sigma}} dp \, e^{\sum_{i=1}^{N} \frac{p_0 E}{k\sigma}\cos\theta_i}}.$$

$$\alpha = \frac{p_0 E}{k\sigma}$$

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^f} \left[\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2Mk\sigma}} dp_x\, dp_y\, dp_z \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{-\frac{p_\theta^2}{2Ik\sigma} - \frac{p_\varphi^2}{2I\sin^2\theta\, k\sigma}} dp_\varphi\, dp_\theta \cdot V \right]^N \cdot \int e^{\sum_{i=1}^{N} \alpha\cos\theta_i} \cdot d\varphi\, d\theta$$

$$\frac{1}{N!(2\pi\hbar)^f} \left[V \cdot \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2Mk\sigma}} dp_x\, dp_y\, dp_z \cdot \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{-\frac{p_\theta^2}{2Ik\sigma} - \frac{p_\varphi^2}{2I\sin^2\theta\, k\sigma}} dp_\varphi\, dp_\theta \cdot \int e^{\sum \alpha\cos\theta} \sin\theta\, d\varphi\, d\theta \right] =$$

Должно получиться:

$$Z = Z_0 \left(\frac{\operatorname{sh}\alpha}{\alpha} \right)^N = Z_0 \left(\frac{\operatorname{sh}\frac{p_0 E}{k\sigma}}{\frac{p_0 E}{k\sigma}} \right)^N$$

$Z_0 \hookrightarrow$ без поля

Для одной частицы:

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{5N}} \left[\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2Mk\sigma}} dp_x\, dp_y\, dp_z \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\theta^2}{2Ik\sigma}} dp_\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\varphi^2}{2Ik\sigma\sin^2\theta}} dp_\varphi \, e^{+\alpha\cos\theta} d\theta \cdot V \right]^N$$

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{5N}} (2\pi M k\sigma)^{\frac{3N}{2}} (2\pi I k\sigma)^{\frac{N}{2}} (2\pi)^N (2\pi I k\sigma)^{N/2} \int_0^{\pi} \sin\theta\, e^{\alpha\cos\theta} d\theta \cdot V^N$$

$$\frac{e^{\alpha}-e^{-\alpha}}{\alpha}=\frac{2\,sh\,\alpha}{\alpha}$$

$$\Rightarrow Z = Z_0\left(\frac{sh\,\alpha}{\alpha}\right)^N$$

$$\frac{\partial Z}{\partial E} = Z_0\cdot N\cdot\left(\frac{sh\frac{p_0E}{k\theta}}{\frac{p_0E}{k\theta}}\right)^{N-1}\cdot\left[\frac{\frac{p_0E}{k\theta}\cdot ch\frac{p_0E}{k\theta}\cdot\frac{p_0}{k\theta}-sh\frac{p_0E}{k\theta}\cdot\frac{p_0}{k\theta}}{\left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)^2}\right]=$$

$$= Z_0\cdot N\cdot\left(\frac{sh\frac{p_0E}{k\theta}}{\frac{p_0E}{k\theta}}\right)^{N}\cdot\frac{cth\frac{p_0E}{k\theta}\cdot\frac{p_0E}{k\theta}\ \ldots - E}{1}$$

$$\langle p_z\rangle = \frac{k\theta}{Z}\frac{\partial Z}{\partial E} = \frac{k\theta}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\alpha}\frac{\partial\alpha}{\partial E} = \frac{k\theta}{Z}\frac{p_0}{k\theta}\frac{\partial Z}{\partial\alpha} =$$

$$= \frac{p_0}{Z_0\left(\frac{sh\alpha}{\alpha}\right)^N}\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(Z_0\left(\frac{sh\alpha}{\alpha}\right)^N\right) = \frac{p_0N}{\left(\frac{sh\alpha}{\alpha}\right)^N}\cdot\left(\frac{sh\alpha}{\alpha}\right)^{N-1}\left(\frac{ch\alpha}{\alpha}-\frac{sh\alpha}{\alpha^2}\right)$$

$$= p_0N\left(\frac{ch\alpha}{sh\alpha}-\frac{1}{\alpha}\right)\to p_0\underbrace{\left(\frac{N}{V}\right)}_{n}\left(cth\,\alpha-\frac{1}{\alpha}\right)$$

Получили ту же формулу:

$$\langle p_z\rangle = p_0\,n\left(cth\,\alpha-\frac{1}{\alpha}\right)$$

Флуктуации.

Флуктуации энергии: $\langle H\rangle$

Хотим найти дисперсию:

$$\langle (H-\langle H\rangle)^2\rangle = \langle (H^2-2H\langle H\rangle+\langle H\rangle^2)\rangle = \langle H^2\rangle-\langle H\rangle^2$$

Можно док-ть соотношение:

$$\langle H^2\rangle-\langle H\rangle^2 = k\theta^2\frac{\partial\langle H\rangle}{\partial\theta}$$ → из распр-я Гиббса

Д/З 1 — док-ть

№1. $\langle H^2\rangle = \frac{1}{Z}\int H^2 e^{-\frac{H}{k\theta}}dp\,dq$; $\langle H\rangle = \frac{1}{Z}\int H e^{-\frac{H}{k\theta}}dp\,dq$

$$Z = \int e^{-\frac{H}{k\theta}}dp\,dq$$

$$\frac{\partial\langle H\rangle}{\partial\theta} = -\frac{1}{Z^2}\int H e^{-\frac{H}{k\theta}}dp\,dq\cdot\frac{\partial Z}{\partial\theta} + \frac{1}{Z}\int\frac{H^2}{k\theta^2}e^{-\frac{H}{k\theta}}dp\,dq =$$

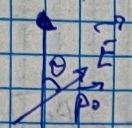
$$\frac{\partial Z}{\partial\theta} = \int\frac{H}{k\theta^2}e^{-\frac{H}{k\theta}}dp\,dq$$

$$= \frac{1}{k\theta^2}\cdot\underbrace{\frac{1}{Z}\int H^2(p,q)e^{-\frac{H}{k\theta}}dp\,dq}_{\langle H^2\rangle} - \frac{1}{Z}\int H e^{-\frac{H}{k\theta}}dp\,dq\cdot\frac{1}{Zk\theta^2}\int H e^{-\frac{H}{k\theta}}dp\,dq$$

23.11.23.

№1. Полярные двухатомные молекулы.

Гамильтониан:



$$\mathcal{H} = \mathcal{K} - E\sum_{i=1}^{N} p_0 \cos\theta_i$$

кин. энергия; полярный угол отдельной молекулы.

$$Z_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\,dy\,dz \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x\,dp_y\,dp_z \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mathcal{H}}{k\theta}}\, dp_\theta$$

$$\int_0^{\pi} e^{\frac{p_0 E\cos\theta}{k\theta}} \sin\theta\, d\theta = \left\{ \alpha = \frac{p_0 E}{k\theta} \right\} = 2\,\mathrm{sh}(\alpha)\cdot\frac{1}{\alpha}$$

$$Z_1 = 4\pi V (2\pi m k\theta)^{3/2} (2\pi I k\theta)\, \frac{\mathrm{sh}\left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)}{\frac{p_0E}{k\theta}}$$

$\to 1$ при $E \to 0$

$$Z_{кл} = Z_1^N = (4\pi V)^N (2\pi m k\theta)^{\frac{3N}{2}} (2\pi I k\theta)^N \cdot \left[\frac{\mathrm{sh}\left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)}{\left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)}\right]^N$$

Свободная энергия:

$$F = -k\theta \ln\left\{\frac{(4\pi V)^N (2\pi m k\theta)^{\frac{3N}{2}} (2\pi I k\theta)^N \cdot \mathrm{sh}^N\left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)}{N!\,(2\pi\hbar)^{5N} \cdot \left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)^N}\right\} =$$

$$= -k\theta\left[N\ln\left\{\frac{4\pi V (2\pi m k\theta)^{3/2} (2\pi I k\theta)\cdot \mathrm{sh}\frac{p_0E}{k\theta}}{(2\pi\hbar)^5 \left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)}\right\} - N\ln N + N\right] =$$

$$= -k\theta\left[N\ln\frac{\mathrm{sh}\frac{p_0E}{k\theta}}{\left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)} + N\ln\left\{\frac{4\pi V(2\pi m k\theta)^{3/2}(2\pi I k\theta)}{(2\pi\hbar)^5}\right\} - N\ln N + N\right] =$$

$$= -k\theta N \ln\frac{\mathrm{sh}\frac{p_0E}{k\theta}}{\left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)} + F_0$$

Как вычислить средний продольный дипольный момент? Исходим из канонического распр. Гиббса

$$p_\parallel = \sum_{i=1}^{N} p_0 \cos\theta_i$$

$$\langle p_\parallel \rangle = \frac{1}{N!}\int \left(\sum_{i=1}^{N} p_0\cos\theta_i\right)\cdot \frac{1}{Z} e^{-\frac{\mathcal{H}}{k\theta}}\, dV_{10N}$$

$$Z = \frac{1}{N!}\int e^{-\frac{\mathcal{H}}{k\theta}}\, dV_{10N}$$

Удобно вычислять через производную:

$$\frac{\partial Z}{\partial E} = -\frac{1}{N!}\frac{1}{k\theta}\int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} e^{-\frac{\mathcal{H}}{k\theta}}\, dV_{10N}$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} = -\sum_{i=1}^{N} p_0\cos\theta_i \to \text{сравниваем с } \langle p_\parallel\rangle$$

$$\langle p_\parallel\rangle = \frac{k\theta}{Z}\frac{\partial Z}{\partial E} = \left\{ Z = \frac{1}{N!}(Z_1)^N \right\} = \frac{k\theta}{\cancel{\frac{1}{N!}}(Z_1)^N}\cdot \cancel{\frac{1}{N!}}\cdot N Z_1^{N-1}\frac{\partial Z_1}{\partial E} =$$

23.11.23г.

$$= \frac{k\theta N}{Z_1}\cdot\frac{\partial Z_1}{\partial E} \circledast$$

$$\frac{\partial Z_1}{\partial E} = 4\pi V(2\pi m k\theta)^{3/2}(2\pi I k\theta)\frac{-\frac{p_0}{k\theta}sh\left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)+\frac{p_0^2E}{k\theta^2}\cdot ch\left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)}{\left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)^2} =$$

$$= 4\pi V(2\pi m k\theta)^{3/2}(2\pi I k\theta)\cdot\frac{sh\left(\frac{p_0E}{k\theta}\right)}{\frac{p_0E}{k\theta}}\cdot\frac{\left[cth\frac{p_0E}{k\theta}\cdot\frac{p_0^2E}{k^2\theta^2}-\frac{p_0}{k\theta}\right]}{\frac{p_0E}{k\theta}} =$$

$$= Z_1\cdot\left[cth\frac{p_0E}{k\theta}\cdot\frac{p_0}{k\theta}-\frac{1}{E}\right]\ldots$$

$$\circledast\; Nk\theta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial E}$$

Рассм-м в случае слабых полей $\alpha \ll 1$.

$$sh\alpha \approx \alpha + \frac{\alpha^3}{6}+\ldots$$

1) $Z_1 \approx 4\pi V(2\pi m k\theta)^{3/2}(2\pi I k\theta)\cdot\frac{\left(\alpha+\frac{\alpha^3}{6}\right)}{\alpha} =$

$$= Z_0 + 4\pi V(2\pi m k\theta)^{3/2}\cdot(2\pi I k\theta)\cdot\frac{\alpha^2}{6} = Z_0\left(1+\frac{\alpha^2}{6}\right)$$

2) $F = F_0 - Nk\theta\cdot\ln\left(1+\frac{\alpha^2}{6}\right) \approx F_0 - Nk\theta\cdot\frac{\alpha^2}{6}$

3) $S = \left(\frac{\partial F}{\partial\theta}\right)_V =$

$$= S_0 + \frac{\partial}{\partial\theta}\left(Nk\theta\cdot\frac{1}{6}\frac{p_0^2E^2}{k^2\theta^2}\right) = S_0 + \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{N}{6}\frac{p_0^2E^2}{k}\cdot\frac{1}{\theta}\right) =$$

$$= S_0 - \frac{N}{6}\frac{p_0^2E^2}{k}\cdot\frac{1}{\theta^2} = S_0 - \frac{Nk}{6}\alpha^2$$

Д/З: 1) Проверить $\langle p_{\parallel}\rangle$ при $\alpha \ll 1$

Домашняя работа $\qquad \alpha = \frac{p_0E}{k\theta} \to \partial E = \frac{k\theta}{p_0}\partial\alpha$

№1. $\langle p_{\parallel}\rangle = k\theta N\cdot\frac{\partial \ln Z_1}{\partial E} = k\theta N\cdot\frac{p_0}{k\theta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\alpha} =$

$$= p_0N\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln Z_0\left(1+\frac{\alpha^2}{6}\right) = p_0N\frac{\partial}{\partial\alpha}\left[\ln Z_0 + \ln\left(1+\frac{\alpha^2}{6}\right)\right] =$$

$$= p_0N\frac{\partial}{\partial\alpha}\left[\ln\left(1+\frac{\alpha^2}{6}\right)\right] \approx p_0N\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\frac{\alpha^2}{6}\right) = \frac{p_0N\alpha}{3} = \frac{NEp_0^2}{3k\theta}$$

Флуктуации параметров.

№1. Ищем флуктуацию $p_{\parallel}$ дипольных молекул.

$$p_{\parallel} = \sum_{i=1}^{N} p_0 \cos\theta_i$$

$$\langle p_{\parallel}^2 \rangle = \frac{1}{N!} \int \left(\sum_{i=1}^{N} p_0 \cos\theta_i \right)^2 \cdot \frac{1}{Z} e^{-\frac{\mathcal{H}}{k\theta}} \, dV_{1ON}$$

$$\text{где } Z = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{\mathcal{H}}{k\theta}} \, dV_{1ON}$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{K} - E \sum_{i=1}^{N} p_0 \cos\theta_i$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} = -\sum_{i=1}^{N} p_0 \cos\theta_i \to \left(\sum_{i=1}^{N} p_0 \cos\theta_i \right)^2 = + \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} \right)^2$$

$$\langle p_{\parallel}^2 \rangle = \frac{1}{N!} \frac{1}{Z} \int + \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} \right)^2 \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}}{k\theta}} \, dV_{1ON}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial E} = -\frac{1}{N!} \frac{1}{k\theta} \int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} e^{-\frac{\mathcal{H}}{k\theta}} \, dV_{1ON}$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial E^2} = -\frac{1}{N!} \frac{1}{k\theta} \left(\int \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial E^2} e^{-\frac{\mathcal{H}}{k\theta}} \, dV_{1ON} - \int \frac{1}{k\theta} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} \right)^2 e^{-\frac{\mathcal{H}}{k\theta}} \, dV_{1ON} \right) =$$

$$= + \frac{1}{N!} \frac{1}{(k\theta)^2} \int \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} \right)^2 e^{-\frac{\mathcal{H}}{k\theta}} \, dV_{1ON}$$

$$\langle p_{\parallel}^2 \rangle = + \frac{1}{N!} \frac{1}{Z} \cdot N! (k\theta)^2 \frac{\partial^2 Z}{\partial E^2} = + \frac{(k\theta)^2}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial E^2}$$

$$D_{p_{\parallel}} = \langle p_{\parallel}^2 \rangle - \langle p_{\parallel} \rangle^2 = \frac{(k\theta)^2}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial E^2} - \frac{(k\theta)^2}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial E} \right)^2 =$$

$$= \frac{(k\theta)^2}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial E^2} - \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial E} \right)^2 \right) = (k\theta)^2 \cdot \frac{Z \frac{\partial^2 Z}{\partial E^2} - \left(\frac{\partial Z}{\partial E} \right)^2}{Z^2} =$$

$$= (k\theta)^2 \cdot \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\frac{\partial Z}{\partial E}}{Z} \right) = (k\theta)^2 \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial E} \right) =$$

$$= \left\{ Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N \right\}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial E} = \frac{N}{N!} Z_1^{N-1} \frac{\partial Z_1}{\partial E} \Rightarrow \frac{\partial Z / \partial E}{Z} = \frac{N}{N!} \frac{Z_1^{N-1} \cdot \frac{\partial Z_1}{\partial E}}{Z_1^N} \cdot N! =$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial E^2} = \frac{N}{N!} [(N$$

$$= \frac{N}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial E}$$

$$D_{p_{\parallel}} = (k\theta)^2 \cdot N \cdot \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\frac{\partial Z_1}{\partial E}}{Z_1} \right) = (k\theta)^2 \cdot N \cdot \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln Z_1 = \langle \delta p_{\parallel}^2 \rangle =$$

$$= k\theta \frac{\partial}{\partial E} \underbrace{N k\theta \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_1}_{\langle p_{\parallel} \rangle} = k\theta \frac{\partial \langle p_{\parallel} \rangle}{\partial E}$$

В классе:

$$\langle p_\parallel^2\rangle = \frac{(kT)^2}{z_1^2} N\left[(N-1)\left(\frac{\partial z_1}{\partial E}\right)^2 + z_1\frac{\partial^2 z_1}{\partial E^2}\right]$$

$$\langle \delta p_\parallel^2\rangle = \langle p_\parallel^2\rangle - \langle p_\parallel\rangle^2 = \frac{(kT)^2 N}{z_1^2}\left(z_1\frac{\partial^2 z_1}{\partial E^2} - \left(\frac{\partial z_1}{\partial E}\right)^2\right)$$

Д/З: 1) $\frac{p_0E}{kT}\to 0$ что с $\langle \delta p_\parallel^2\rangle$

2) $\frac{p_0E}{kT}\gg 1$ что с $\langle \delta p_\parallel^2\rangle$

7.12.23г.

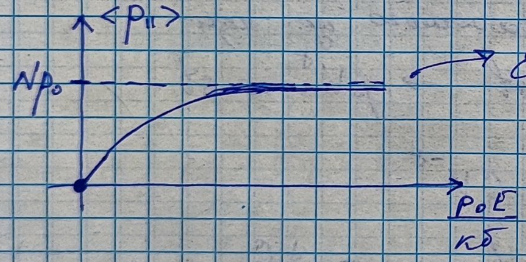
1) $\langle \delta p_\parallel^2\rangle = kT\,\frac{\partial\langle p_\parallel\rangle}{\partial E}$

$\langle p_\parallel\rangle = \left\{\text{при } \frac{p_0E}{kT}\to 0\right\} = \frac{NEp_0^2}{3kT}$

$\Rightarrow \langle \delta p_\parallel^2\rangle = kT\cdot\frac{Np_0^2}{3kT} = \frac{Np_0^2}{3}$

→ Если $E=0$ $\langle p_\parallel\rangle=0$, т.к. они хаотически ориентированы. Но они флуктуирующие есть всегда. Хаотически каждые-то диполи всё равно встряхнуты по θT.

2) $\frac{p_0E}{kT}\gg 1$.



→ Если считать произвольно.

$\langle \delta p_\parallel^2\rangle\to 0$

Квазитермодинамическая теория флуктуаций

Для случайной величины x:

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle x^2\rangle}}\exp\left\{-\frac{x^2}{2\langle x^2\rangle}\right\}$$

x - любой независимый параметр

$\rho = C\exp\left\{-\frac{A^*_{min}}{kT_0}\right\}$; $A^*_{min} = \frac{1}{2}(\Delta S\Delta T - \Delta p\Delta V)$

флуктуации (отклонения от среднего)

Выберем в качестве незав. переменных p, S. Хотим выразить другие флуктуации через них.

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

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

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

$$= \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_p \Delta S^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p^2$$

$$\rho \sim \exp\left\{-\frac{1}{2k\tau}\left[\underbrace{\left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_p}_{>0} \Delta S^2 - \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}_{<0} \Delta p^2\right]\right\} \approx$$

$$= \exp\left\{-\frac{\left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_p \Delta S^2}{2k\tau} + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \frac{1}{2k\tau} \Delta p^2\right\}$$

$$\langle \Delta S^2 \rangle = \frac{k\tau}{\left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_p} \qquad \langle \Delta p^2 \rangle = -\frac{k\tau}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}$$

Вблизи равновесия:

$$\tau = \tau(S,p) \approx \tau_0 + \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_p\Big|_{\tau_0} \Delta S + \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_S\Big|_{\tau_0} \Delta p$$

$$\langle \Delta S^2 \rangle \approx$$

Найти отн. флуктуации давления:

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta p^2 \rangle}}{p} = \left\{ p = nk\tau = \frac{N}{V} k\tau \right\} = \frac{1}{p}\sqrt{-k\tau \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}$$

$$V = \frac{Nk\tau}{p}$$

Для одноатомного ид. газа:

при $S = \text{const} \rightarrow pV^\gamma = \text{const}$

$$p = \frac{C}{V^\gamma} = CV^{-\gamma}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma C \cdot \frac{1}{V^{\gamma+1}} = -\frac{\gamma C}{V^{\gamma+1}}$$

$$pV = Nk\tau \rightarrow p = \frac{Nk\tau}{V}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{Nk\tau}{V}\right)_S = \left\{ p \cdot \left(\frac{Nk\tau}{p}\right)^\gamma = \text{const} \quad \frac{\tau^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{const} \uparrow^{\frac{1}{\gamma-1}} \right\}$$

В классе:

$$V = V(S,p), \quad \tau = \tau(S,p)$$

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

$$\Delta \tau = \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_S \Delta p = \left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta p.$$

$$\Rightarrow R_{min}^* = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_p (\Delta S)^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2\right]$$

$$\rho \sim \exp\left(-\frac{\left(\frac{\partial \tau}{\partial S}\right)_p}{2k\tau} \Delta S^2 + \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{2k\tau} \Delta p^2\right)$$

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

$$\langle \Delta S^2 \rangle = kT\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left\{ S = \frac{dQ}{T} = c_p\,dT \right\} = kT\cdot\frac{c_p}{T} = kc_p$$

Для идеал. газа:

$$pV^\gamma = const \to p = \frac{const}{V^\gamma} \to \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma\,\frac{const}{V^{\gamma+1}}$$

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta p^2 \rangle}}{p} = \frac{\sqrt{kT\gamma\,\frac{const}{V^{\gamma+1}}}}{p} = \frac{\sqrt{\gamma kT\,\frac{pV^\gamma}{V^{\gamma+1}}}}{p} = \left\{ pV = NkT \to kT = \frac{pV}{N} \right\} =$$

$$= \sqrt{\gamma\,\frac{pV}{N}\cdot\frac{p}{V}\cdot\frac{1}{p^2}} = \sqrt{\frac{\gamma}{N}}$$

Д/з: 1) Посчитать корреляцию

$$\langle \Delta p \Delta V \rangle = ?$$

Домашняя работа

№1. $\langle \Delta p \Delta V \rangle =$ [illegible]

Незав. перемен. p, V

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

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \Delta p + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \Delta V$$

$$A^*_{min} = \frac{1}{2}\left\{ \Delta p^2 \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right) + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)\Delta p \Delta V + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)\Delta p \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)\Delta V^2 + \Delta p \Delta V \right\} - ?$$

Если незав. $p, T \to V = V(p, T)$

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

$$\langle \Delta p \Delta V \rangle = \left\langle \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \Delta p^2 \right\rangle + \Big\langle \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \underbrace{\Delta T \Delta p}_{\to 0\,?} \Big\rangle =$$

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

11. В переменных p и S:

$$\langle \Delta p \Delta V \rangle = \langle \Delta p \left(\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p \right) \ominus$$

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

$$\ominus \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \underbrace{\langle \Delta p \Delta S \rangle}_{0} + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \langle \Delta p^2 \rangle \overset{\text{см. консп.}}{=} -k\tau \frac{\partial V}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial V} = -k\tau$$

Чем больше T, тем больше флуктуации.

Квантовая стат. физика. Идеальный газ с тождественными частицами.

Распределение Бозе:

$$\langle N_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{k\tau}} - 1}$$

квант. числа

Распределение Ферми:

$$\langle N_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{k\tau}} + 1}$$

$$\langle N \rangle = \sum_{\vec{k}} \langle N_{\vec{k}} \rangle$$

Рассмотрим идеальный газ - отсутствует силовое взаимодействие между частицами.

Среднее значение энергии:

$$U = \sum_{\vec{k}} \underbrace{\varepsilon_{\vec{k}}}_{\text{эн. кв. сост.}} \langle N_{\vec{k}} \rangle$$

Из условия нормировки находится большой термодинам. потенциал:

$$\Omega = \pm k\tau \sum_{\vec{k}} \ln\left(1 \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_{\vec{k}}}{k\tau}}\right)$$

В реальных системах $\varepsilon_{\vec{k}}$ расположены очень близко, можно сделать переход:

$$\varepsilon_{\vec{k}} \to \varepsilon$$

$$\langle N \rangle = \int \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k\tau}} \mp 1} \cdot g \frac{d\vec{p}\, d\vec{r}}{(2\pi\hbar)^3}$$

→ число сост-ий в элемент. объеме

→ объем элементарной ячейки

Считаем, что внешнее поле отсутствует

$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ переходим к сферич. с.к.

$$\langle N \rangle = \int \frac{g}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k\tau}} \mp 1} \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot p^2 \sin\Theta \; d\varphi\, d\Theta\, dp =$$

⑥

21. $= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \int \frac{g_0 p^2 dp}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k\theta}} \mp 1} = \frac{4\pi g_0 V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\frac{\frac{p^2}{2m}-\mu}{k\theta}} \mp 1}$

Другие величины:

$$U = \int \varepsilon \cdot \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k\theta}} \mp 1} g \frac{d\vec{p}\, d\vec{r}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{gV\, 4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon(p) p^2 dp}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k\theta}} \mp 1} =$$

$$= \frac{4\pi g V}{2m (2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{p^4 dp}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k\theta}} \mp 1} = \frac{2\pi g V}{m (2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{p^4 dp}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k\theta}} \mp 1}$$

$$\Omega = \pm k\theta \int \ln\left(1 \mp e^{\frac{\mu-\varepsilon}{k\theta}}\right) g \frac{d\vec{p}\, d\vec{r}}{(2\pi\hbar)^3} = \pm \frac{4\pi k\theta g V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \ln\left(1 \mp e^{\frac{\mu-\varepsilon}{k\theta}}\right) p^2 dp$$

№1 Найти ур-е состояния в случае релятив. газа.

$\varepsilon = p \cdot c = \quad \Rightarrow \quad d\varepsilon = c\, dp \quad \rightarrow \quad dp = \frac{d\varepsilon}{c}$

$\varepsilon = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - m_0 c^2 \qquad p^3 = \frac{\varepsilon^3}{c^3}$

$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \qquad p^2 = \frac{\varepsilon^2}{c^2}$

$\Omega = -pV$, преобразуем интеграл.

$$\Omega = \pm \frac{4\pi V g k\theta}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \underbrace{\ln\left(1 \mp e^{\frac{\mu-\varepsilon}{k\theta}}\right)}_{u} \underbrace{p^2 dp}_{dv} = \left\{ \begin{array}{l} u = \ln\left(1 \mp e^{\frac{\mu-\varepsilon}{k\theta}}\right) \\ du = \frac{1}{1 \mp e^{\frac{\mu-\varepsilon}{k\theta}}} \cdot \left(\pm \frac{1}{k\theta}\right) e^{\frac{\mu-\varepsilon}{k\theta}} \cdot d\varepsilon \\ dv = p^2 dp \rightarrow v = \frac{p^3}{3} \end{array} \right\} =$$

$$= \pm \frac{4\pi V g k\theta}{(2\pi\hbar)^3} \left[\underbrace{\frac{1}{3} p^3 \cdot \ln\left(1 \mp e^{\frac{\mu-pc}{k\theta}}\right) \Big|_0^\infty}_{\to 0} \mp \frac{1}{k\theta} \int_0^\infty \frac{e^{\frac{\mu-pc}{k\theta}}}{1 \mp e^{\frac{\mu-pc}{k\theta}}} \cdot \frac{p^3}{3} \cdot c\, dp \right] =$$

$$= -\frac{4\pi V g k\theta}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{c}{3k\theta} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{pc-\mu}{k\theta}} \mp 1} \cdot p^3 dp =$$

$$= -\frac{4\pi V g c}{(2\pi\hbar)^3 3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k\theta}} \mp 1} \cdot \frac{\varepsilon^3}{c^3} \cdot \frac{d\varepsilon}{c} = -\frac{4\pi V g}{3c^3 (2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k\theta}} \mp 1}$$

$$U = \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k\theta}} \mp 1} d\varepsilon \Rightarrow \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k\theta}} \mp 1} = \frac{(2\pi\hbar)^3 c^3 U}{4\pi g V}$$

$$\Omega = -\frac{4\pi g V}{3c^3(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{(2\pi\hbar)^3\cdot c^3 U}{4\pi g V} = -\frac{1}{3}U = -pV$$

$$pV = \frac{1}{3}U$$

для нерелят. $pV = \frac{2}{3}U$

Д/З: $\langle N\rangle = \int_0^\infty \rho(\varepsilon)\,d\varepsilon$ можно подставить $p^2 dp = \frac{m\,d\varepsilon}{p} = \frac{m\,d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}\cdot 2m\varepsilon$

$\rho(\varepsilon)$ — ? — плотность распр-я числа частиц по энергиям.

и построить графики в случае $kT \ll \varepsilon_F$

и когда $T \to 0$

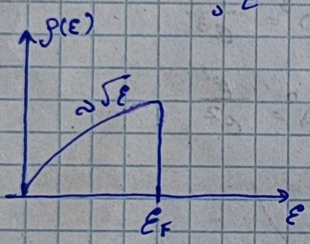
$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ $d\varepsilon = \frac{2p\,dp}{2m}$

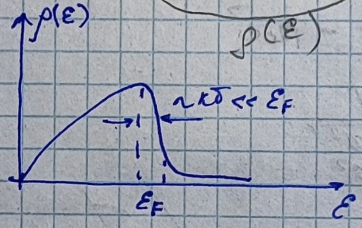
$p = \sqrt{2m\varepsilon}$ $p^2 dp =$

Домашняя работа:

$$\langle N\rangle = \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty \frac{p^2\,dp}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\mp 1} = A\int_0^\infty \frac{2m\varepsilon}{2\sqrt{\varepsilon}}\frac{\sqrt{2m}\,d\varepsilon}{\left(e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\mp 1\right)} = Am\sqrt{m}\int_0^{+\infty}\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\mp 1} =$$

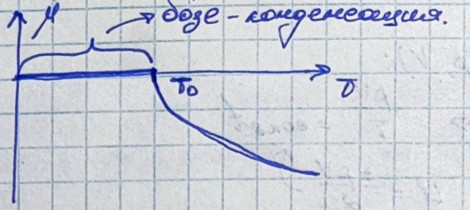
$$= \frac{4\pi g V m\sqrt{2m}}{8\pi^3\hbar^3}\int_0^{+\infty}\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\mp 1} = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\underbrace{\int_0^{+\infty}\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\mp 1}}_{\rho(\varepsilon)}$$





Вырожденный конденсированный бозе-газ.

Для Бозе частиц (−)



$T = T_0 \Rightarrow \mu = 0$

Безразмерные переменные:

$x = \frac{\varepsilon}{kT_0} \Leftrightarrow \varepsilon = x k T_0$

только $T=0$

$$\left.\begin{matrix} T = T_0 \\ \mu = 0 \end{matrix}\right\| \Rightarrow \langle N \rangle = \frac{g m^{3/2} V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}(kT_0)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}\,dx}{e^x - 1} \quad (a)$$

Внутренняя энергия:

$$U = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} \langle N_{\vec{k}} \rangle \Rightarrow U = \underbrace{\frac{g m^{3/2} V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}}_{A}(kT)^{5/2} \int_0^{+\infty} \frac{x^{3/2}\,dx}{e^x - 1} \quad (b)$$

$T < T_0$: $\Rightarrow$ U справ., т.к. $\varepsilon = 0 \Rightarrow \sum \varepsilon \langle N \rangle = 0 \quad (T < T_0)$

$T < T_0$: $\quad U = A(kT)^{5/2} b = \langle N \rangle \frac{b}{a} \frac{(kT)^{5/2}}{(kT_0)^{3/2}}$

$\langle N \rangle = A(kT_0)^{3/2} a \Rightarrow A = \frac{\langle N \rangle}{(kT_0)^{3/2} a}$

$$\Rightarrow \quad U = \langle N \rangle \frac{b}{a} \frac{(kT)^{5/2}}{(kT_0)^{3/2}}, \quad T < T_0$$

Теплоёмкость:

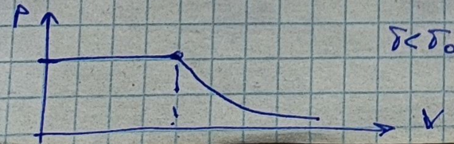
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, \langle N \rangle}\Bigg|_{T<T_0} = \langle N \rangle \frac{kb}{a T_0^{3/2}} \cdot \frac{5}{2} T^{3/2}$$

- $\Rightarrow \quad C_V = \frac{5}{2}\frac{kb}{a}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \langle N \rangle \qquad T \to 0 \Rightarrow C_V \to 0$ (соотв. III нач. т/д.)

$$(dS)_V = \left(\frac{đQ^*}{T}\right)_V = \frac{C_V\,dT}{T}$$

- $\Rightarrow \quad S = \int_0^T \frac{C_V\,dT}{T} = \int_0^T \frac{5kb}{2a}\frac{T^{1/2}}{T_0^{3/2}}\langle N \rangle dT = \frac{5kb\langle N \rangle}{2a T_0^{3/2}} \cdot \frac{2}{3} T^{3/2} = \frac{5}{3}\frac{kb}{a}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\langle N \rangle = \frac{2}{3} C_V$
- $U = \langle N \rangle \frac{kb}{a}\frac{T^{5/2}}{T_0^{3/2}} = \langle N \rangle \frac{kb}{a}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \cdot T \Rightarrow S = \frac{5}{3}\cdot\frac{U}{T}$
- $F = U - TS = U - \frac{5}{3}U = -\frac{2}{3}U$
- $pV = \frac{2}{3}U$ (перепис.) $\Rightarrow p = \frac{2U}{3V}$

$$p = \frac{2U}{3V} = \frac{2}{3}\cdot\frac{kb}{a}\frac{T^{5/2}}{T_0^{3/2}}\cdot\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{2}{3}\frac{kb}{a}\frac{T^{5/2}}{T_0^{3/2}}\cdot\frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\cdot\frac{V}{V}(kT_0)^{3/2} a = \text{const}$$



$T < T_0$

$\langle N \rangle = \text{const} \sim \uparrow V \cdot T_0^{3/2} \downarrow \Rightarrow$ давление объемно

1

Адиабатический: в (τ, V):

$$S = const \Rightarrow V\tau^{3/2} = const \Rightarrow \tau^{3/2} = \frac{const}{V}$$

Адиабат. в (p, V):

$$S = \frac{5}{3}\frac{U}{\tau} \Rightarrow \frac{pV}{\tau} = const$$

$$pV = \frac{2}{3}U \Rightarrow U = \frac{3pV}{2}$$

$$\Rightarrow pV\cdot\left(\frac{V}{const_1}\right)^{2/3} = const_2 \qquad \Rightarrow \boxed{pV^{5/3} = const}$$

$$\frac{5}{3}\frac{U}{\tau} = const \to \frac{pV}{\tau(V)} = const$$

$$U = \frac{3pV}{2} \qquad \tau = \frac{const}{V^{2/3}}$$