

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

**ДО ВИКОНАННЯ ПРАКТИЧНИХ РОБІТ**

**З ДИСЦИПЛІНИ "МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ  
ПРОЦЕСІВ В РАДІОЕКОЛОГІЇ "**

для студентів 4 курсу

Напрямок підготовки – Екологія, охорона навколишнього  
середовища та збалансоване природокористування

Спеціалізація - Радіоекологія

**Одеса  
2013**

Методичні вказівки до виконання практичних робіт з дисципліни "МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ В РАДІОЕКОЛОГІЇ" для студентів 4 курсу денної форми навчання за напрямом підготовки «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», спеціалізацією радіоекологія.

Худинцев М.М., Зеленін С.В. — Одеса, ОДЕКУ, 2013, с. 35, укр. мова.

Відповідальний редактор: Герасимов О. І., доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри загальної і теоретичної фізики ОДЕКУ.

## ЗМІСТ

Вступ .....	4
1 Загальні теоретичні положення .....	5
2 Термодинаміка лінійних необоротних процесів. Лінійний закон. Співвідношення взаємності Онзагера .....	10
3 Термоелектричні явища. ....	13
4 Нелінійна термодинаміка. Універсальний критерій еволюції Гленсдорфа-Пригожина .....	17
5 Фізична кінетика. Броунівський рух. Рівняння Ланжевена .....	19
6 Формула Ейнштейна для середнього квадрата швидкості броунівської частинки . . . . .	20
7 Броунівський рух осцилятора .....	22
8 Рівняння Фокера-Планка .....	24
9 Процеси релаксації . Часткові функції розподілу.....	27
10 Вираз термодинамічних величин за допомогою часткових функцій розподілу .....	32
11 Ланцюжок рівнянь для часткових функцій розподілу.....	33
12 Список використаних джерел .....	35

## Вступ

Дисципліна “Моделювання фізико-хімічних процесів в радіоекології” належить до професійно-практичного (професійно-орієнтованого) циклу підготовки спеціалістів за спеціальністю «радіоекологія».

Дисципліна належить до професійно-практичного циклу та посідає вибіркове місце у підготовці спеціалістів.

Дисципліна базується на загальних фундаментальних дисциплінах (фізика, вища математика), а також на спеціальних курсах (радіоекологія, фізична кінетика). Теоретичною основою курсу є курс вищої математики, курс диференціальних рівнянь і курси загальної фізики та хімії, а також відповідні спеціальні курси. У подальшому використовується безпосередньо у науковій, науково-практичній роботі, а також у виконанні курсових та дипломних проектів.

Мета дисципліни – навчити студентів будувати математичні моделі фізичних або хімічних процесів з використанням наведених в курсі математичних методів на основі роботи з літературою і консультацій викладачів.

Предмет дисципліни – природно-наукові моделі фізичних, хімічних, біологічних, екологічних систем, їхнє моделювання за допомогою сучасних теоретичних, експериментальних та розрахункових методів.

Практичний блок робочої програми складається з двох змістовних практичних модулів. Передбачено також виконання курсового проекту та модуль наукової роботи студентів. У практичній частині курсу студент має розв’язати надані задачі. На перший практичний модуль виносяться задачі та питання, які розглядаються у розділах 1-3 даних методичних вказівок (задачі 1-7), на другий відповідно завдання із розділів 4-8 (задачі 8-14). За кожний практичний модуль студент може отримати максимально 25 балів.

# 1. Загальні теоретичні положення

## 1.1. Локальна рівновага і основне рівняння термодинаміки нерівноважних процесів

У термодинамічних рівноважних системах температура  $T$  і хімічний потенціал  $\mu$  постійні уздовж усієї системи :

$$\text{grad}T = 0, \quad \text{grad}\mu = 0$$

Якщо ці умови не виконуються, у системі виникають необоротні процеси маси, енергії, електричного заряду і так далі.

У нерівноважній термодинаміці приймають, що, хоч у цілому стан системи нерівноважний, окремі її невеликі частини рівноважні (квазірівноважні), але мають термодинамічні параметри такі, що повільно змінюються протягом часу і від точки до точки.

Вважаємо, що фізично елементарний об'єм  $V_0$ , з одного боку, містить велике число частинок ( $V_0 \ll V$ ,  $V_0$  – об'єм на одну частинку), а з другого боку, неоднорідності макроскопічних параметрів  $a_i(\mathbf{r})$  на довжині  $l$  малі у порівнянні з величиною цих параметрів.

$$1 \cdot \left[ \left| \frac{\partial a_i}{\partial X} \right| \right] \ll a_i, \quad \text{тобто}$$

$$v_0^{1/3} \ll 1 \ll \left| \frac{1}{a} \frac{\partial a_i}{\partial X} \right|^{-1} \quad (1.1)$$

Час  $\tau$  зміни термодинамічних параметрів підпорядковується нерівності:

$$\tau_1 \ll \tau \ll \tau_L \quad (1.2)$$

$\tau_1$ - час релаксації у фізично малих рівноважних частинах;  $\tau_L$  - час, за який установлюється рівновага в усій системі.

Стан фізично елементарного об'єма в околиці точки  $\mathbf{r}$  у момент часу  $t$  описується локальною ентропією ( $S$  - ентропія одиниці маси) :

$$S = S[e(\mathbf{r}, t), v(\mathbf{r}, t), c_1(\mathbf{r}, t) \dots \dots c_n(\mathbf{r}, t)] ,$$

яка визначається рівнянням Гіббса:

$$Tds = de + Pdv - \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i \quad (1.3)$$

де  $e(\mathbf{r}, t)$ - локальна густина внутрішньої енергії;  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ - питомий об'єм;  $c_i(\mathbf{r}, t)$ - локальні концентрації різних компонентів.

Рівняння (1.3) є основним рівнянням нерівноважної термодинаміки.

Швидкість виникнення ентропії у одиниці об'єма (виробництва ентропії), дорівнює:

$$\sigma = \frac{d(\rho \cdot s)}{dt} = \sum_i \frac{\partial(\rho \cdot s)}{\partial a_i} \frac{\partial a_i}{\partial t} \quad (1.4)$$

Величини  $\frac{\partial(\rho \cdot s)}{\partial a_i} \equiv X_i$  - звуться термодинамічними силами, а величини  $\frac{\partial a_i}{\partial t} \equiv I_i$  - термодинамічними потоками. Таким чином, вираз (1.4) можна записати у вигляді:

$$\sigma = \sum_i I_i X_i \quad (1.5)$$

Позначимо, що для різних фізичних процесів термодинамічні сили  $X_i$  і термодинамічні потоки  $I_i$  можуть, взагалі кажучи, бути об'єктами різної геометричної природи - скалярами, векторами, тензорами і т.п.

Ентропія всієї нерівноважної системи :

$$S = \int_V \rho \cdot s \cdot dV \quad (1.6)$$

## 1.2. Рівняння балансу і закони збереження різних величин.

Для визначення термодинаміки нерівноважної системи рівняння (1.3) необхідно доповнити рівняннями балансу (маси, внутрішньої енергії та ін.), а також рівняннями, які пов'язують потоки  $I_i$  цих величин з термодинамічними силами  $X_i$ .

Усяка екстенсивна величина  $B(x, y, z, t)$  макроскопічної системи підкоряється рівнянню балансу:

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -div I_{B,\Pi} + \sigma_B, \quad (1.7)$$

де  $I_{B,\Pi}$  - густина повного потоку величини  $B = \rho b$  ( $\rho$  - густина речовини;  $b$  - величина  $B$ , віднесена до маси),  $\sigma_B$  - зміна величини  $B$  за рахунок її джерела, віднесеного до об'єму.

Закон збереження маси, наприклад, має вигляд гідродинамічного рівняння неперервності :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -div \rho u, \quad (1.8)$$

де  $u$  - масова швидкість в даній точці  $x, y, z$  у момент часу  $t$ .

Густина повного потоку  $I_{B,\Pi}$  :

$$I_{B,\Pi} = B_u + I_B \quad (1.9)$$

де  $I_{B,\Pi}$  - неконвективна частина потоку.

Таким чином, рівняння балансу :

$$\frac{\partial(\rho b)}{\partial t} = -div(\rho b u + I_B) + \sigma_B \quad (1.10)$$

### Практична частина. Задача 1.

Частинна похідна у формулі (1.10) визначає зміну величини  $B = \rho b$  в даній нерухомій точці простору. Виразіть цю похідну через повну (субстанціальну) похідну величини  $B$ , віднесену до рухомої у просторі "частинки" речовини і переписіть з урахуванням знайденого рівняння (1.8) та (1.10).

**Рішення:**

$$\frac{dB}{dt} = \frac{\partial B}{\partial t} + (u, \nabla)B \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \cdot \operatorname{div} u \quad (1.12)$$

$$\rho \frac{db}{dt} = -\operatorname{div} I_B + \sigma_B \quad (1.13)$$

Рівняння балансу ентропії :

$$\rho \frac{dS}{dt} = -\operatorname{div} I_S + \sigma \quad (1.14)$$

де  $I_S$ - густина потоку ентропії,  $a$  - локальна швидкість виникнення ентропії.

Отож з рівняння (1.3) витікає :

$$\rho \frac{dS}{dt} = \frac{\rho}{T} \frac{de}{dt} + \frac{\rho P}{T} \frac{dV}{dt} - \sum_i \frac{\rho \mu_i}{T} \frac{dc_i}{dt} \quad (1.15)$$

Зіставляючи (1.15) з (1.14), ураховуючи (1.5) в явному вигляді можна визначити  $I_S$  та  $\sigma$ .

## Практична частина. Задача 2

Знайти рівняння балансу ентропії з явним виглядом для  $I_S$  та  $\sigma$  в однорідному твердому тілі, у котрому є градієнт температури.

### Вказівка.

Нехай  $e(x,y,z,t)$  - питома внутрішня енергія. Зміною об'єму тіла внаслідок теплового розширення будемо нехтувати; потік частинок у випадку твердого тіла також виключено з (1.15), маємо :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{de}{dt} = \frac{c_v}{T} \frac{dT}{dt} \quad (1.15a)$$



За законом збереження енергії (відповідно до (1.13) при  $\sigma_B = 0$ ):

$$\rho \frac{de}{dt} = -\text{div} I_Q, \quad (1.15b)$$

де  $I_Q$  - густина потоку теплоти. Із (1.15 a) і (1.15 b) одержуємо :

$$\rho \frac{dS}{dt} = -\frac{1}{T} \text{div} I_Q \quad (1.16)$$

Враховуючи, що:

$$\text{div} \frac{I_Q}{T} = \frac{1}{T} \text{div} I_Q - \frac{1}{T^2} (I_Q, \nabla T) \quad (1.17)$$

**Рішення :**

$$I_S = \frac{1}{T} I_Q, \quad (1.18)$$

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} (I_Q, \nabla T) = \sum_i I_i X_i, \quad (1.19)$$

де  $X_i = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial X_i}$  компонента термодинамічної сили, яка відповідає  $i$ -ій компоненті потоку  $I_Q$  ( $i=1,2,3$ ).

### Практична частина. Задача 3.

Знайти вираз для виробництва ентропії при хімічних реакціях в гомогенній системі, яка складається з  $p$  речовин (кожна речовина складається із  $N_i$  частинок сорту  $i$  ( $i=1,2, \dots, n$ ), між котрими можуть протікати  $r$  хімічних реакцій.

**Вказівка.**

Зміна числа  $d_j N_i$  частинок сорту  $i$  за проміжок часу  $dt$  в реакції  $j$  ( $j = 1,2, \dots, r$ ):

$$d_j N_i = v_{ij} I_j dt \quad (1.20)$$

де  $v_{ij}$  - стехіометричний коефіцієнт речовини  $i$  у реакції  $j$ ;  $I_j$  - швидкість реакції за номером  $j$ .

$$I_j = \frac{d\varepsilon_j}{dt}, \quad (1.21)$$

де  $d\varepsilon_j = \frac{d_j N_i}{v_{ij}}$  - визначає ступінь розвитку реакції;  $\varepsilon_j$  - ступінь повноти реакції за номером  $j$ .

$$dN_i = \sum_{j=1}^r d_j N_i = \sum_{j=1}^r v_{ij} d\varepsilon_j -$$

зміна числа частинок  $i$ -го сорту при всіх реакціях в закритій системі.

Для рішення задачі треба скористатися формулами (1.3), (1.21).

**Рішення:**

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r I_j A_j, \quad (1.22)$$

де  $A_j = \sum_{i=1}^r \mu_i v_{ji}$  - хімічна спорідненість реакції  $j$ .

## 2. Термодинаміка лінійних необоротних процесів. Лінійний закон. Співвідношення взаємності Онзагера.

При малих відхиленнях від рівноваги термодинамічні сили і потоки зв'язані лінійно:

$$I_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (2.1)$$

де  $L_{ik}$  - - кінетичні коефіцієнти. Число феноменологічних параметрів  $L_{ik}$  можна зменшити, якщо врахувати міркування часової та просторової симетрії. В області лінійності необоротних процесів :

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (2.2)$$

Співвідношення (2.2) називається співвідношенням взаємності Онзагера.

З урахуванням (2.1) формула (1.5) набирає вигляду :

$$\sigma = \sum_{ik} L_{ik} X_i X_k \quad (2.3)$$

#### Практична частина. Задача 4.

Знайти умову, яку накладено на матрицю кінетичних коефіцієнтів  $L_{ik}$ .

#### Вказівка.

Скористайтесь критерієм позитивної визначеності квадратичної форми.

#### Практична частина. Задача 5.

Припустимо, що швидкість зміни змінних  $X(t)$  і  $Y(t)$  пов'язана з їх відхиленням від середнього значення співвідношеннями :

$$\frac{\partial \Delta X(t)}{\partial t} = a\Delta X + b\Delta Y, \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial \Delta Y(t)}{\partial t} = c\Delta X + d\Delta Y \quad (2.5)$$

Одержати рівняння, яке задовольняють коефіцієнти  $a, b, c, d$ ; іншими величинами, які входять до шуканого рівняння, будуть тільки  $\overline{\Delta X^2}$ ,  $\overline{\Delta Y^2}$ , і  $\overline{\Delta X \Delta Y}$ .

### Рішення:

Помножимо рівняння (2.4) на  $\Delta Y(t)$  та усереднимо, а (2.5) - на  $\Delta X(t)$  та усереднимо:

$$\overline{\Delta Y(t) \frac{\partial \Delta X(t)}{\partial t}} = a \overline{\Delta Y \Delta X} + b \overline{\Delta Y^2}. \quad (2.6)$$

$$\overline{\Delta X(t) \frac{\partial \Delta Y(t)}{\partial t}} = c \overline{\Delta X^2} + d \overline{\Delta X \Delta Y}. \quad (2.7)$$

1) Покажемо, що ліві частини рівнянь (2.6), (2.7) рівні внаслідок інваріантності відносно звернення часу. Припускаємо, що статистичний характер флуктуації не змінюється при зверненні часу, тобто  $X(t) = X(-t)$  і  $Y(t) = Y(-t)$  мають такі самі статистичні властивості, що і  $X(t)$ ,  $Y(t)$ .

Доведемо, насамперед, співвідношення :

$$\overline{\Delta X(t) \Delta Y(t + \tau)} = \overline{\Delta Y(t) \Delta X(t + \tau)} \quad (2.8)$$

Із інваріантності статистичних властивостей відносно звернення часу випливає, що такі середні значення не залежать від часу  $t$ , отож можна записати :

$$\overline{\Delta X(t) \Delta Y(t + \tau)} = \overline{\Delta X(t - \tau) \Delta Y(t)} \quad (2.9)$$

Заміняючи  $\tau$  на  $-\tau$  в правій частині (2.9) (внаслідок інваріантності по відношенню до звернення часу) одержуємо потрібне співвідношення (2.8).

Якщо від обох частин (2.8) відняти величину  $\overline{\Delta X(t)\Delta Y(t)}$ , поділити обидві частини на  $\tau$  і перейти до границі малих  $\tau$ , одержимо :

$$\overline{\Delta Y(t) \frac{\partial \Delta X(t)}{\partial t}} = \overline{\Delta X(t) \frac{\partial \Delta Y(t)}{\partial t}} \quad (2.10)$$

2) Отже,

$$a\overline{\Delta Y\Delta X} + b\overline{\Delta Y^2} = c\overline{\Delta X^2} + d\overline{\Delta X\Delta Y} \quad (2.11)$$

Це співвідношення представляє собою окремий випадок співвідношень Онзагера. Якщо  $\overline{\Delta X\Delta Y} = 0$  і  $\overline{\Delta X^2} = \overline{\Delta Y^2}$ , тоді наведене співвідношення (2.11) зводиться до типового співвідношення Онзагера :

$$b = c \quad (2.12)$$

### 3. Термоелектричні явища.

З експериментів відомо три термоелектричних явища в ізотропних тілах:

1) *Ефект Зеебека*. У місці сполучення двох різних провідників, які мають різницю температур  $dT$ , виникає ЕРС  $\varepsilon = \alpha_{12}dT$ ;  $\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$  - коефіцієнт термо ЕРС між даними провідниками;  $\alpha$  - коефіцієнт диференціальної термоЕРС даного провідника.

2) *Ефект Пельтьє*. При проходженні електричного струму у термічно однорідній системі у місці з'єднання двох різних провідників виділяється або поглинається теплота (теплота Пельтьє), яка пропорційна силі струму.

3) *Ефект Томсона*. При проходженні електричного струму у провіднику з градієнтом температури, крім Джоулевої теплоти виділяється

додаткова кількість теплоти (теплота Томсона), пропорційна градієнту температури і силі струму .

### Практична частина. Задача 6.

На основі рівняння лінійної термодинаміки необоротних процесів (1.3) дати теоретичне пояснення термоелектричним явищам.

#### Вказівка:

Для теоретичного пояснення цих явищ знайдемо локальну швидкість виникнення ентропії  $\sigma$  в неоднорідному провіднику при проходженні по ньому градієнта температури. Розглянемо рівняння (1.3) і (2.2):

$$TdS = de + PdV - \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i \quad (1.3)$$

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (2.2)$$

При наявності електричного поля за умовами рівноваги залишається постійним уздовж провідника електрохімічний потенціал :

$$\bar{\mu} = \mu - e\varphi$$

( $\varphi$  - електричний потенціал;  $E = -grad\varphi$ ).

Таким чином, для метала рівняння (1.3) можна переписати у вигляді :

$$TdS = dE - (\mu - F\varphi)dN, \quad (3.1)$$

де  $S$  - ентропія метала,  $F = eN_a$  - стала Фарадея;  $N_a$  - стала Авогадро.

$$\mu/F = \mu/eN_a = \varepsilon/e$$

де  $\varepsilon = \mu/N_a$  - хімічний потенціал, розрахований на 1 електрон:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dE}{dt} - \frac{1}{T} (\mu - F\varphi) \frac{\partial N}{\partial t} \quad (3.2)$$

де  $N$  - число моль рухомих зарядів в 1г;  $N_a N$  - число носіїв заряду в 1г метала;  $-\rho N_a N e$  - заряд одиниці об'єму;  $\rho$  - масова електронна густина.

За законом збереження заряду :

$$-\frac{\partial}{\partial t} (-\rho N_a N e) = \text{div} J;$$

$$\rho \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{F} \text{div} J \quad (3.3)$$

За законом збереження енергії:

$$\rho \frac{\partial E}{\partial t} = -\text{div} I + J E - \varphi \cdot \text{div} J \quad (3.4)$$

де  $I$  - тепловий потік;  $J E$  - електрична енергія, яку одержує кожна одиниця об'єму в одиницю часу.

Підставивши (3.3) і (3.4) у (3.2), одержуємо :

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \text{div} I_s = \sigma, \quad (3.5)$$

де  $I_s = \frac{1}{T} \left[ I + \frac{\xi J}{e} \right]$  - густина потоку ентропії.

$$\sigma = \frac{1}{T} \left[ -\frac{1}{T} (I \nabla) T + J \left( E + T \nabla \frac{\xi}{T e} \right) \right], \quad (3.6)$$

де  $\sigma$  - локальний приріст ентропії в одиницю часу.

Оскільки  $\sigma = \sum_i I_i X_i$ , у нашому випадку згідно (3.6) :

$$I_1 = I, I_2 = J; \quad (3.7)$$

$$X_1 = -\frac{1}{T^2} \nabla T \quad X_2 = \frac{1}{T} \left( E + T \nabla \frac{\xi}{T} \right) \quad (3.8)$$

Згідно формулі (2.1), порівнюючи (3.6), (3.7), і (3.8), можна записати :

$$I = L_{11} \left[ -\frac{1}{T^2} \nabla T \right] + L_{12} \frac{1}{T} \left[ E + T \nabla \frac{\xi}{T} \right] \quad (3.9)$$

$$J = L_{21} \left[ -\frac{1}{T^2} \nabla T \right] + L_{22} \frac{1}{T} \left[ E + T \nabla \frac{\xi}{T} \right] \quad (3.10)$$

Вирішуючи рівняння (3.9), (3.10) відносно  $I$  та  $E$ , одержуємо :

$$I = -k \cdot \nabla T - \Pi J \quad (3.11)$$

$$E = \frac{1}{\sigma} J - \alpha \nabla T - \nabla \frac{\xi}{T} \quad (3.12)$$

### Практична частина. Задача 7.

Записати в явному вигляді коефіцієнти  $k$ ,  $\Pi$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha$ . Проаналізуйте їх залежність від температури, збудуйте зразкові графіки. Переконайтесь, що із співвідношення Онзагера  $L_{12} = L_{21}$  випливає, що  $\Pi = \alpha T$  (це співвідношення зветься другим співвідношенням Томсона).

**Рішення:**

$$k = \frac{1}{T^2} \left[ L_{11} - \frac{L_{12} L_{21}}{L_{22}} \right] \quad (3.13)$$

$$\Pi = -\frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (3.14)$$

$$\sigma = \frac{L_{22}}{T} \quad (3.15)$$

$$\alpha = -\frac{L_{12}}{L_{22}} \frac{1}{T} \quad (3.16)$$



### Вказівка:

Розгляньте термоелектричні явища на основі одержаних рівнянь (3.11), (3.12), (3.4).

а) Для пояснення ефекту Зеебека запишіть вираз для ЕРС, яка виникає у колі, складеному із двох різних провідників з різною температурою. Переконайтеся, що

$$\varepsilon = \oint \alpha dt = \int_{T_2}^{T_1} (\alpha_1 - \alpha_2) dT \approx (\alpha_1 - \alpha_2)(T_1 - T_2)$$

б) Ефект Пельтьє впливає із (3.11) при  $\nabla T = 0$  (термічно однорідна система ).

в) Підставивши в (3.4) вираз для  $I$  і  $E$  із (3.11), (3.12), отримайте вираз для зміни енергії  $\frac{\partial E}{\partial T}$  та покажіть, що внаслідок термічної неоднорідності системи дійсно виділяється додаткова теплота.

## 4. Нелінійна термодинаміка. Універсальний критерій еволюції Гленсдорфа-Пригожина.

Розглянемо системи, які віддалені від рівноваги. Зустрічаються ситуації трьох типів. По-перше, припущення про локальне урівноваження може бути недійсним, тобто співвідношення Онзагера  $L_{ij} = L_{ji}$  не виконуються. По-друге, локальне урівноваження може зберігатися, але властивості системи неперервно змінюються в міру відхилення від рівноваги. У цьому випадку система зберігає ряд властивостей лінійних систем, зокрема, залишається справедливою теорема про мінімум виробництва ентропії в просторі та часі, які можуть бути тільки відкритими, далекими від рівноваги системами - дисипативними системами.

Повне виробництво ентропії в системі дорівнює :

$$P = \int_V \sigma dV = \int_V \sum_i I_i X_i dV, \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \int_V \sum_i I_i \frac{\partial X_i}{\partial t} dV + \int_V \sum_i \frac{\partial I_i}{\partial t} X_i dV = \frac{\partial_x P}{\partial t} + \frac{\partial_I P}{\partial t} \quad (4.2)$$

Перший доданок (4.2) означає швидкість зміни виробництва ентропії, яка зумовлена зміною термодинамічних сил, а другий - зумовлений зміною потоків.

Гленсдорф і Пригожин показали, що величина  $\frac{\partial_x P}{\partial t}$  в нелінійній області задовольняє нерівність загального характеру :

$$\frac{\partial_x P}{\partial t} \leq 0, \quad (4.3)$$

Ця нерівність є узагальненням принципу мінімальності виробництва ентропії.

### **Практична частина. Задача 8.**

Покажіть, що в області лінійних процесів обидва доданки у (4.2) однакові.

#### **Вказівка:**

Запишіть вираз для  $\frac{\partial_x P}{\partial t}$  та скористуйтесь лінійним законом (2.1) і співвідношенням Онзагера (2.2).

### **Практична частина. Задача 9.**

Покажіть справедливість критерію (4.3) для процесу теплопровідності у твердому тілі з постійним об'ємом і заданими температурами на межі.

#### **Вказівка:**

Для рішення задачі скористаємось співвідношенням (1.19), одержаним в задачі 2 :

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} (I_Q, \nabla T) = \sum_i I_i X_i,$$

де  $I_Q$  - густина потоку теплоти. Маємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial_X P}{\partial t} &= \int_V \sum_i I_i \frac{\partial X_i}{\partial t} dV = \int_V \left( I_Q, \frac{\partial}{\partial t} \nabla T^{-1} \right) dV = \\ &= \int_V \operatorname{div} \left( \frac{\partial}{\partial t} T^{-1}, I_Q \right) dV - \int_V \frac{\partial}{\partial t} T^{-1} \operatorname{div} I_Q dV \end{aligned} \quad (4.4)$$

Далі перетворіть перший інтеграл у (4.4) за теоремою Остроградського - Гауса та переконайтеся, що він дорівнює нулю. Значення  $\operatorname{div} I_Q$  для нашої задачі знайдіть із рівнянь (1.15 a) і (1.15 b) вказівки 1 до задачі 2.

**Рішення:**

$$\frac{\partial_X P}{\partial t} = - \int_V \frac{\rho c_V}{T^2} \left[ \frac{\partial}{\partial t} T \right]^2 dV \leq 0 \quad (4.5)$$

## 5. Фізична кінетика. Броунівський рух. Рівняння Ланжевена.

Розглянемо сферичну броунівську частинку у просторово однорідному середовищі. Середовище (рідина, газ) будемо вважати рівноважним. Припустимо, що при переміщуванні зі швидкістю  $\mathbf{v}$  відносно середовища на частинку діє стоксівська сила тертя  $\mathbf{F}_{\text{тр}} = -\gamma \cdot \mathbf{v}$ , де  $\gamma = 6\pi a \eta$ ;  $\eta$  - коефіцієнт зсувної в'язкості середовища. Крім того на броунівську частинку діє випадкова сила  $\mathbf{f}(t)$  - рівнодійна сил взаємодії частинки, яка перебуває у спокої з молекулами середовища. Таким чином, результуюча сила :

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{тр}} + \mathbf{f}(t) = -\gamma \cdot \mathbf{v} + \mathbf{f}(t) \quad (5.1)$$

Для неоднорідного середовища в зовнішньому полі  $u(r)$ :

$$F = -\gamma \cdot v - \nabla u(r) + f(t) \quad (5.2)$$

### Практична частина. Задача 10.

Виходячи з виразу (5.1) записати рівняння Ньютона для швидкості броунівської частинки та знайти його розв'язок. Швидкість броунівської частинки в початковий момент часу  $t = 0$  вважати відомою:  $v(0) = v_0$ .

**Рішення:**

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{\gamma t}{m}} + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\frac{\gamma(t-t')}{m}} f(t') dt' \quad (5.3)$$

$t_v = \frac{m}{\gamma}$  - час релаксації швидкості;  $v(t)$  - одна з компонент вектора швидкості  $v(t)$ .

### 6. Формула Ейнштейна для середнього квадрата швидкості броунівської частинки.

В розглянутому випадку трансляційного броунівського руху можна виділити ряд характерних часів та масштабів опису. Так, час релаксації швидкості  $\tau$  має величину порядку  $10^{-8}$  с. Другий характерний час пов'язан з випадковою силою, яка зумовлена безладними хаотичними ударами молекул середовища об поверхню броунівської частинки. Характерний час флуктуації (кореляції) випадкової сили  $\tau_f$  складає  $10^{-11} \dots 10^{-12}$  с.

Часова кореляційна функція випадкової сили характеризує швидкість її зміни і визначається формулою :

$$K_f(t, t') = \overline{f(t)f(t')} - \overline{f(t)}\overline{f(t')} \quad (6.1)$$

і внаслідок часової однорідності залежить тільки від різниці часу :

$$K_f(t, t') = K_f(t' - t) \quad (6.2)$$

У докладному часовому масштабі (тобто  $\Delta t \leq \tau_f$ ) характеристики  $\overline{f(t)} = \text{const}$  і конкретний вид  $K_f((t' - t)/\tau_f)$  нам не потрібні. У більш грубій часовій шкалі  $\Delta t \gg \tau_f$ :

$$\begin{cases} K_f(t' - t) = C\delta(t - t') \\ \overline{f(t)} = 0 \end{cases} \quad (6.3)$$

тобто випадкова сила з являється дельта - корельованою (такий закон кореляції називається "білим шумом");  $C$  - інтенсивність джерела випадкової сили.

Враховуючи (6.3), з (5.3) знаходимо :

$$v(t) = v(0) \cdot e^{-\gamma t/m} = v(0) \cdot e^{-t/\tau_v} \quad (6.4)$$

$$v(t) - \overline{v(t)} = \frac{1}{m} \int_0^t e^{-(t-t')/\tau_v} \cdot f(t') dt' \quad (6.4')$$

### Практична частина. Задача 11.

Визначити дисперсію швидкості  $D_{v(t)}$  і кореляційну функцію швидкості  $K_v(t_1, t_2)$  броунівської частинки. Дослідити асимптотичну поведінку  $D_{v(t)}$  і  $K_v(t_1, t_2)$  на границі великих ( $t \gg t_v$ ) та малих ( $t \ll t_v$ ) часових масштабів.

#### Вказівка:

1. Дисперсія швидкості і кореляційна функція швидкості визначається формулами:

$$m^2 D_{v(t)} = m^2 \overline{(v(t) - \overline{v(t)})^2} \quad (6.5)$$

$$K_v(t_1, t_2) = \overline{(v(t_1) - \overline{v(t_1)})(v(t_2) - \overline{v(t_2)})} \quad (6.6)$$

2. Для визначення інтенсивності джерела випадкової сили слід використати теорему про рівнорозподіл на границі  $t \gg \tau_v$ :

$$\frac{\overline{mv^2(t)}}{2} = \frac{k \cdot T}{2} \quad (6.7)$$

**Рішення:**

$$D_{V(t)} = \frac{kT}{m} [1 - e^{-2t/\tau_v}] \quad (6.8)$$

$$K_v(t_1, t_2) = mkT [1 - e^{2t_1/\tau_v}] \cdot e^{-(t_1+t_2)/\tau_v} \quad (6.9)$$

На малих проміжках часу  $t \ll t_v$ :

$$D_{V(t)} = \frac{2kT}{m\tau_v} t = \frac{2\gamma \cdot kT}{m^2} t \quad (6.10)$$

## 7. Броунівський рух осцилятора.

Розглянемо броунівський рух гармонічного осцилятора. При цьому у рівнянні Ланжевена з'являється додатковий лінійний за зміщенням член:

$$F(x) = -\frac{du}{dx} = -\alpha \cdot x,$$

І відповідно:

$$m \frac{\partial^2}{\partial t^2} x + \gamma \frac{\partial}{\partial t} x + \alpha \cdot x = f(x) \quad (7.1)$$

(будемо розглядати рівняння лише для одної із компонент вектора зміщення).

## Практична частина. Задача 12.

Виходячи з рівняння (7.1), отримайте формулу для середнього значення координати, швидкості, дисперсії координати, дисперсії швидкості і середнього квадрата зміщення броунівського осцилятора. Проаналізуйте поведінку позначених величин у аперіодичному і коливальному режимах. Побудуйте приблизні графіки залежності функцій  $\overline{x(t)}$ ,  $\overline{v(t)}$ ,  $D_{x(t)}$ ,  $D_{v(t)}$  від часу.

### Вказівка:

Аперіодичний режим відповідає випадку чисто дійсних корнів характеристичного рівняння, яке витікає із (7.1), коливальний - випадку комплексних корнів.

### Рішення:

$$\overline{x(t)} = C_1 \cdot \exp(\Gamma_1, t) + C_2 \cdot \exp(\Gamma_2, t) \quad (7.2)$$

де

$$\Gamma_{1,2} = -\frac{1}{\tau_V} \{1 \pm [1 - (2\omega_0 \tau_V)^2]^{1/2}\} \quad (7.3)$$

$$C_{1,2} = \pm \frac{\Gamma_{1,2} x_0 - v_0}{\Gamma_2 - \Gamma_1} \quad (7.4)$$

$$\overline{v(t)} = C_1 \Gamma_1 \cdot \exp(\Gamma_1, t) + C_2 \Gamma_2 \exp(\Gamma_2, t) \quad (7.5)$$

$$\begin{aligned} \left[ \overline{x(t) - x(0)} \right]^2 &= C_1^2 [\exp(\Gamma_1, t) - 1]^2 + 2C_1 C_2 [\exp(\Gamma_1, t) - 1] \times \\ &\times [\exp(\Gamma_2, t) - 1] + C_2^2 [\exp(\Gamma_2, t) - 1]^2 + 2kTG(t) \end{aligned} \quad (7.6)$$

де

$$\begin{aligned} G(t) &= \frac{1}{m^2(\Gamma_1 - \Gamma_2)^2} \left\{ -\frac{1}{2\Gamma_1} [1 - \exp(2\Gamma_1 \cdot t)] + \right. \\ &+ \frac{2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} (1 - \exp((\Gamma_1 + \Gamma_2)t)) - \frac{1}{2\Gamma_2} [1 - \exp(2\Gamma_2 t)] \left. \right\} \end{aligned} \quad (7.7)$$

$$D_{x(t)} = \overline{[x(t) - \overline{x(t)}]^2} = 2kT\gamma G(t) \quad (7.8)$$

$$\begin{aligned} D_{v(t)} &= \overline{[v(t) - \overline{v(t)}]^2} = \\ &= \frac{2kTg}{m^2(\Gamma_1 - \Gamma_2)^2} \left\{ -\frac{\Gamma_1}{2} [1 - \exp(2\Gamma_1 t)] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2\Gamma_1\Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} [1 - \exp((\Gamma_1 + \Gamma_2)t)] - \frac{\Gamma_2}{2} [1 - \exp(2\Gamma_2 t)] \right\} \end{aligned} \quad (7.9)$$

## 8. Рівняння Фокера-Планка.

У загальному вигляді рівняння Фокера-Планка можна подати у вигляді

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial j_i}{\partial y_i} = 0, \quad (8.1)$$

де  $j_i = a_i(y, t)f(y, t) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y_k} [b_{ik}(y, t)f(y, t)] \quad (8.2)$

$$a_i = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int (z_i - y_i) W(z, y | \tau, t) dz \quad (8.3)$$

$$b_{ik} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int (z_i - y_i)(z_k - y_k) W(z, y | \tau, t) dz \quad (8.4)$$

$W(z, y | \tau, t)$  - густина імовірності переходу із точки  $y$  в точку  $z$  за час  $\tau$ ,  $t$  - час виходу із точки  $y$ .

$f(y, t)$  - функція розподілу броунівської частинки у 6-ти вимірному фазовому просторі її координат і компонент швидкості:

$$f(y, t) \equiv f(r, v, t)$$



$y, z$  - точки у 6-вимірному фазовому просторі. (Під повторенням розуміється підсумування).

У найбільш простому випадку вільної броунівської частинки рівняння Фокера-Планка для конфігураційної функції розподілу  $\omega$  зводиться до звичайного рівняння дифузії :

$$\frac{\partial \omega(r, t)}{\partial t} - D \Delta \omega(r, t) = 0 \quad (8.5)$$

У випадку, коли на частинку додатково діє постійна зовнішня сила (наприклад, сила тяжіння  $F_g = -mg$  рівняння Фокера-Планка у цьому випадку має вигляд :

$$\frac{\partial \omega(r, t)}{\partial t} - D \Delta \omega(r, t) + \tau_v g \nabla \omega(r, t) = 0, \quad (8.6)$$

з умовою нормування:

$$\int dr \omega(r, t) = 1 \quad (8.7)$$

з початковою умовою:

$$\omega(r, t_0) = \delta(r - r_0) \quad (8.8)$$

та межевою умовою:

$$\omega|_{r \rightarrow \pm \infty} = 0; \nabla \omega|_{r \rightarrow \pm \infty} = 0 \quad (8.9)$$

### Практична частина. Задача 13.

Виходячи із рівняння (8.5), одержуйте формулу для середнього квадрата зміщення броунівської частинки. Розглянути окремо два випадки - одновимірний і тривимірний броунівський рух.

**Вказівка :**

Для розв'язання рівняння (8.5) перейти до Фур'є уявлення конфігураційної функції розподілу.

$$\omega(x, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega_k(t) e^{ikx} d^d x$$

$d = 1$  - у випадку одного виміру;

$d = 3$  - у випадку трьох вимірів.

**Рішення:**

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2D(t - t_0), d = 1$$

$$\overline{(r - r_0)^2} = 6D(t - t_0), d = 3$$

**Практична частина. Задача 14.**

Одержати формулу для середнього квадрата зміщення броунівської частинки у зовнішньому полі.

**Вказівка:**

У рівнянні (8.6) зробити заміну змінних

$$r' = r - r_0 - gt_v(t - t_0)$$

**Рішення:**

$$\overline{(x - x_0)^2} = (2D + (gt_v)^2)(t - t_0), \quad d = 1$$

$$\overline{(r - r_0)^2} = (6D + (gt_v)^2)(t - t_0), \quad d = 3$$

## 9. Процеси релаксації. Часткові функції розподілу

### 9.1. Для одноатомних газів

У одноатомних газах (без внутрішніх степенів вільності, тобто є лише поступальні ступені вільності) *релаксація* відбувається в два етапи.

На першому етапі за короткий проміжок часу, порядку часу зіткнення молекул те, початкове, навіть сильно нерівноважний, стан хаотизується таким чином, що стають несуттєвими деталі початкового стану і виявляється можливим так зване "скорочений опис" нерівноважного стану системи, коли не вимагається знання ймовірності розподілу всіх частинок системи по координатам і імпульсам, а достатньо знати розподіл однієї частки по координатам і імпульсам в залежності від часу, тобто одночасткових функцію розподілу молекул. (Всі інші функції розподілу більш високого порядку, що описують розподілу по станам двох, трьох і т. д. часток, залежать від часу лише через одночасткових функцію).

Одночасткових функція задовольняє кінетичному рівнянню Больцмана, яке описує процес *релаксації*. Цей етап називається кінетичним і є дуже швидким процесом *релаксації*.

На другому етапі за час порядку часу вільного пробігу молекул і в результаті всього декількох зіткнень в макроскопічно малих обсягах системи встановлюється локальне рівновагу; йому відповідає локально-рівноважний, або квазірівноважне, розподіл, яке характеризується такими ж параметрами, як і при повному рівновазі системи, але залежними від просторових координат і часу. Ці малі обсяги містять ще дуже багато молекул, а оскільки вони взаємодіють з оточенням лише на своїй поверхні, їх можна вважати приблизно ізольованими. Параметри локально-рівноважного розподілу в процесі *релаксації* повільно прагнуть до рівноважних, а стан системи зазвичай мало відрізняється від рівноважного. Час *релаксації* для локального рівноваги  $t_p \gg t_0$ . Після встановлення локального рівноваги для опису *релаксації* нерівноважного стану системи служать рівняння гідродинаміки (рівняння Нав'є - Стокса, рівняння теплопровідності, дифузії і т. п.). При цьому передбачається, що термодинамічні параметри системи ( щільність, температура і т. д.) і масова швидкість (середня швидкість перенесення маси) мало змінюються за час  $t$  і на відстані  $l$ . Цей етап *релаксації* називається гідродинамічним. Подальша *релаксація* системи до стану повного статистичного рівноваги, при якому вирівнюються середні швидкості часток, середня температура, середня концентрація і т. д., відбувається повільно в результаті дуже великого числа зіткнень.

Такі процеси (в'язкість, теплопровідність, дифузія, електропровідність і т. п.) називаються повільними. Відповідне час *релаксації*  $t$  залежить від розмірів  $L$  системи і велике в порівнянні з  $t$  :  $t_0 \approx t(l/L) \gg t$ , що має місце при  $l \ll L$ , тобто для не сильно розріджених газів.

## 9.2. Для багатоатомних газів

В багатоатомних газах (з внутрішніми ступенями свободи) може бути сповільнений обмін енергією між поступальними і внутрішніми ступенями свободи, і виникає процес *релаксації*, пов'язаний з цим явищем. Швидше за все - за час порядку часу між зіткненнями - встановлюється рівновага по поступальним степеням вільності; таке рівноважний стан можна охарактеризувати відповідною температурою. Рівновага між поступальними та обертальними степенями вільності встановлюється значно повільніше. Збудження коливальних степенів вільності може відбуватися лише при високих температурах. Тому в багатоатомних газах можливі багатоступінчасті процеси *релаксації* енергії коливальних і обертальних степенів свободи.

## 9.3. Для сумішей газів

У сумішах газів з сильно розрізняються масами молекул уповільнений обмін енергією між компонентами, внаслідок чого можливе виникнення стану з різними температурами компонент і процеси *релаксації* їх температур. Наприклад, в плазмі сильно розрізняються маси іонів і електронів. Швидше за все встановлюється рівновага електронної компоненти, потім приходить в рівновагу іонна компонента, і значно більший час потрібно для встановлення рівноваги між електронами та іонами, тому в плазмі можуть тривалий час існувати стани, в яких іонні і електронні температури різні а, отже, відбуваються процеси *релаксації* температур компонент.

## 9.4. Для рідин

В рідинах втрачає сенс поняття часу і довжини вільного пробігу частинок (а отже, і кінетичного рівняння для одностаткової функції розподілу). Аналогічну роль для рідини відіграють величини  $t_1$  і  $l_1$  - час і довжина кореляції динамічних змінних, що описують потоки енергії або

імпульсу;  $t_1$  і  $l_1$  характеризують загасання в часі і в просторі взаємного впливу молекул, тобто кореляції. При цьому повністю залишається в силі поняття гідродинамічного етапу *релаксації* і локально-рівноважного стану. У макроскопічно малих об'ємах рідини, але ще досить великі в порівнянні з довжиною кореляції  $l_1$ , Локально-рівноважний розподіл встановлюється за час порядку часу кореляції  $t_1$  ( $t_p \gg t_1$ ) в результаті інтенсивної взаємодії між молекулами (а не парних зіткнень, як в газі), але ці обсяги, як і раніше можна вважати приблизно ізольованими. На гідродинамічному етапі *релаксація* в рідині термодинамічні параметри і масова швидкість задовольняють таким же рівнянням гідродинаміки, як і для газів (за умови малості зміни термодинамічних параметрів і масової швидкості за час  $t_1$  на відстані  $l_1$ ). Час *релаксації* до повного термодинамічної рівноваги  $t_p \gg t_1 \left( \frac{L}{l_1} \right)^2$  (Так само, як в газі і твердому тілі) можна оцінити за допомогою кінетичних коефіцієнтів. Наприклад, час *релаксації* концентрації в бінарній суміші в об'ємі  $L^3$  порядку  $t_p \gg L^2/D$ , де  $D$  - коефіцієнт дифузії, час *релаксації* температури  $t_p \gg L^2/c$ , де  $c$  - коефіцієнт теплопровідності, і т. д. Для рідини з внутрішніми степенями вільності молекул можливе поєднання гідродинамічного опису поступальних степенів вільності з додатковими рівняннями для опису *релаксації* внутрішніх степенів вільності (релаксаційна гідродинаміка).

## 9.5. Для твердих тіл і квантових рідин

В твердих тілах, як і в квантових рідинах, *релаксацію* можна описувати як *релаксацію* в газі квазічастинок. В цьому випадку можна ввести час і довжину вільного пробігу відповідних квазічастинок (за умови малості збудження системи).

Наприклад, в кристалічних ґратках при низьких температурах пружні коливання можна трактувати як газ фононів. Взаємодія між фононами приводить до квантових переходів, тобто до зіткнень між ними. *Релаксація* енергії в кристалічних ґратках описується кінетичним рівнянням для фононів. В системі спінових магнітних моментів ферромагнетика квазічастинками є магнони. Релаксацію (наприклад, намагніченості) можна описувати кінетичним рівнянням для магنونів. *Релаксація* магнітного моменту у феромагнетика відбувається в два етапи: на першому етапі за рахунок відносно сильної обмінної взаємодії встановлюється рівноважне значення абсолютної величини магнітного моменту.

## 9.6. Часткові функції розподілу

Розглянемо динамічну функцію  $b(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , яка характеризує дану багаточасткову систему;  $x_j \equiv (r_j, p_j)$ . Більша частина фізично важливих динамічних функцій володіє такою властивістю, що  $b_s(x_1, x_2, \dots, x_n) \equiv 0$  для  $s$ , перевищуючих 2 чи 3. Так, наприклад, гамільтоніан системи частинок з парною взаємодією можна записати у вигляді

$$H(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{j=1}^N H_1(x_j) + \sum_{j < n=1}^N \sum H_2(x_j x_n), \quad (9.1)$$

де  $H_1(x_j) \equiv H_j^c + V_j^F$  ( $H_j^c$  – кінетична енергія  $j$ -ої частинки;  $V_j^F$  – потенціальна енергія  $j$ -ої частинки у зовнішньому полі);  $H_2(x_j x_n) = V_{jn}$  – енергія міжчасткової взаємодії. Таким чином,  $H$  являється сумою лише одночасткових і двочасткових членів.

Припускаючись симетричність динамічної функції  $b(x_1, x_2, \dots, x_n)$  відносно перестановки будь-яких двох змінних, помітимо, що будь-яку функцію цього типу можна подати у наступній формі:

$$b(x_1, \dots, x_N) = b_0 + \sum_{j=1}^N b_1(x_j) + (2!^{-1}) \sum_{j=1}^N \sum b_2(x_j x_n) + \dots + (s!^{-1}) \sum_{j=1}^{s-1} \sum_{j=s}^s b_s(x_{j_1}, x_{j_2}, \dots, x_{j_s}) + \dots + b_n(x_1, \dots, x_N) \quad (9.2)$$

Розглянемо тепер процес усереднення таких функцій. Нехай  $F(x_1, \dots, x_N) \equiv F(q, p)$  – функція розподілу системи, що розглядається.

Визначимо зведену одночасткову функцію розподілу  $f_1(x_1)$ :

$$f_1(x_1) = N \int dx_2 \dots dx_N * F(x_1, \dots, x_N). \quad (9.3)$$

зведену  $s$ -часткову функцію розподілу  $f_s(x_1, \dots, x_s)$ ,  $s < N$

$$f_s(x_1, \dots, x_s) = \frac{N!}{(N-s)!} \int dx_{s+1} \dots dx_N F(x_1, \dots, x_s, x_{s+1}, \dots, x_N) \quad (9.4)$$

Умова нормування зведених розподілів:

$$\int dx_1 \dots dx_s f_s(x_1, \dots, x_s) = \frac{N!}{(N-s)!} \quad (9.5)$$

### Практична частина. Задача 15.

Виразіть середнє від динамічної функції  $b$  через функції розподілу.

#### Вказівка:

Середнє значення визначається виразом

$$\langle b \rangle = \int b(x_1, \dots, x_N) F(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \quad (9.6)$$

Скористайтесь виразом (9.2) для  $b$  та, підставивши його в (9.6), виділіть члени, які містять вклади вигляду (9.3)-(9.4).

#### Рішення:

$$\langle b \rangle = \sum_{s=c}^N (s!^{-1}) \int dx_1 \dots dx_s b_s(x_1, \dots, x_s) f_s(x_1, \dots, x_s) \quad (9.7)$$

У просторово-однорідній системі внаслідок трансляційної інваріантності часткових функцій розподілу  $s$ -часткова функція розподілу ефективно залежить від  $s-1$  координат. Зокрема,  $f_1$  не залежить від  $r$ , а  $f_2$  залежить тільки від різниці  $r_1 - r_2$ :

$$f_1(r, p) = \pi \varphi(p) \quad (9.8)$$

$$f_2(r_1, r_2, p_1, p_2) = f_2(r_1 - r_2, p_1 - p_2) \quad (9.9)$$

$$\int dp_1 dp_2 f_2 = n'_2(r_1 - r_2) = n^2 [1 + v(r_1 - r_2)] \quad (9.10)$$

де  $u(r)$  – радіальна кореляційна функція,  $n$  – густина,  $n_2$  – парна конфігураційна функція розподілу.

Розглянемо класичну систему взаємодіючих точкових частинок з парною взаємодією. Двочасткова функція розподілу у цьому випадку:

$$f_2(r_1, r_2, p_1, p_2) = n'_2(r_1, r_2) * \varphi(p_1) * \varphi(p_2) \quad (9.11)$$

де  $\varphi(p)$  - розподіл Максвелла:

$$\varphi(p) = (2\pi mkT^{-3}) \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \quad (9.12)$$

Функцію  $n'_2(r_1, r_2)$  можна подати у вигляді:

$$n'_2(r_1, r_2) = n^2 n_2(|r_1 - r_2|) \equiv n^2 n_2(r_{12}) \quad (9.13)$$

де  $n_2(r_{12})$  - називається парним розподілом.

## 10. Вираз термодинамічних величин за допомогою часткових функцій розподілу

Усі термодинамічні величини які первісно вводяться як середні від термодинамічних функцій по фазовому простору легко можуть бути виражені через часткові функції розподілу.

Розглянемо внутрішню енергію системи із розрахунку на одну частинку  $e(T, n) = E/N$ :

$$e(T, n) = N^{-1} \int d^N q d^N p H(q, p) F(q, p) \quad (10.1)$$

де  $F(q, p)$  – функція розподілу у фазовому просторі і  $H(q, p)$  – гамільтоніан.

### Практична частина. Задача 16.

Припускаючи, що гамільтоніан має вигляд (9.1) (зовнішнє поле відсутнє  $V_j^F = 0$ ), виразіть  $e(T, N)$  через парну конфігурацію функцію розподілу.

#### Вказівка:

1. Підставивши у (10.1) вираз для гамільтоніану (9.1), виділіть при інтегруванні часткові функції розподілу (9.3) – (9.4). Скористайтесь далі виразами (9.8), (9.10). Переконайтесь, що  $e(T, n)$  приймає вигляд:



$$e(T, n) = \int dp H^0(p) \varphi(p) + \frac{1}{2} N^{-1} \int dr_1 dr_2 V(r_1 - r_2) n'_2(r_1, r_2)$$

2. Враховуючи систему однорідною, про інтегруйте перший член (10.2), використовуючи в якості  $\varphi(p)$  розподіл Максвелла (9.12).

В другому члені скористуйтеся співвідношенням (9.13)

**Рішення:**

$$e(T, n) = \frac{3}{2} k_B T + \frac{1}{2} n \int dr V(r) n_2(r) \quad (10.3)$$

## 11. Ланцюжок рівнянь для часткових функцій розподілу.

Розглянемо систему взаємодіючих частинок з гамільтоніаном вигляду (9.1), якщо припустити, що число частинок  $N$  і об'єм системи – кінцеві. Рівняння еволюції часткових функцій розподілу мають вигляд:

$$\begin{aligned} \partial_t f_s(x_1, \dots, x_s) = & \sum_{j=1}^s L_j^0 f_s(x_1, \dots, x_s) + \sum_{j=1}^s L_j^F f_s(x_1, \dots, x_s) + \\ & \sum_{j < n=1}^s \sum L'_{jn} f_s(x_1, \dots, x_s) + \\ & \sum_{j=1}^s \int dx_{s+1} L'_{js+1} f_{s+1}(x_1, \dots, x_s) \end{aligned} \quad (11.1)$$

$$\text{де } L_j^0 = j * \nabla_j, \quad (11.2)$$

$$L_j^F = (\nabla_j V_j^F) \partial_j - (\partial_j V_j^F) \nabla_j \quad (11.3)$$

$$L'_{jn} = (\nabla_j V_{jn}) \partial_{jn}, \quad (11.4)$$

при цьому ввели такі позначення:

$$\begin{aligned} \partial_t &= \frac{\partial}{\partial t} ; & \partial_j &= \frac{\partial}{\partial p_j}; \\ \nabla_j &= \frac{\partial}{\partial r_j} ; & \partial_{jn} &= \frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_n} \end{aligned} \quad (11.5)$$

у випадку рівноважної системи ланцюжок рівнянь (11.1) для конфігураційних часткових функцій розподілу приймає вигляд:

$$-k_B T \nabla_1 n_s(r_1, \dots, r_s) = \sum_{n=2}^s (\nabla_1 V_{1n}) n_s(r_1, \dots, r_s) + n \int ds_{s+1} (\nabla_1 V_{1s+1}) n_{s+1}(r_1, \dots, r_{s+1}) \quad (11.6)$$

$$-k_B T \nabla_1 n_1(r_1) = n \int dr_2 (\nabla_1 V_{1s+1}) n_2(r_1, r_2) s = 1 \quad (11.7)$$

Зв'язок між конфігураційною  $n_s$  та повною  $f_s$  частковими функціями розподілу визначається виразами:

$$f_s(r_1, p_1, \dots, r_s, p_s) = n'_s(r_1, \dots, r_s) \varphi(p_1) \dots \varphi(p_s) \quad (11.8)$$

$$n'_s(r_1, \dots, r_s) = n^s n_s(r_1, \dots, r_s) \quad (11.8')$$

## 12.Перелік джерел

1. Потемкин В.Г. Система инженерных и научных расчетов МАТЛАБ 5.x: – В 2-х т. Том 1. 366 с., Том 2. 304 с. – М.: Диалог-МИФИ, 1999. – с.276.
2. Тихонов А.Н., Костомаров Д.П. Вводные лекции по прикладной математике: Учеб. Пособие. М.:Наука, 1984. – с.280.
3. Самарский А.А. Введение в численные методы: Учеб. Пособие. М.:Наука, 1982. – с.175.
4. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике. Часть 1 и 2. М.:Мир, 1990. – с.515.
5. Жаблон К., Симон Ж.-К. Применение ЭВМ для численного моделирования в физике. М.:Наука, 1983. – с.323.
6. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972. – с.376.
7. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: Изд-во МГУ, 1989. - с.280.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976. - с.480.
9. Хуанг К Статистическая механика. М.: Мир, 1966. - с.305.
10. Задачи по термодинамике и статистической физике. Под ред. П. Ландсберга. М.: Мир, 1974. – с.250.

Методичні вказівки  
до виконання практичних робіт з дисципліни  
"МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ  
В РАДІОЕКОЛОГІЇ"

Укладачі: Худинцев М.М., Зеленін С.В.

Підписано до друку \_\_\_\_ 2013р. Формат 60x84/16 Папір офс.  
Ум. друк. арк. Тираж \_\_\_\_ прим. Замовлення \_\_\_\_

Надруковано з готового оригінал макета

---

Одеський державний екологічний університет  
65016, Одеса, вул. Львівська, 15

---