Восточно-Сибирский государственный
университет технологий и управления

Лекция 16

Квантовые статистики. Состояния вещества. Неравновесные процессы

Кафедра «Физика»

План лекции

1. Термодинамические потенциалы
2. Реальные газы
3. Фазовые переходы
4. Явления переноса
5. Квантовые статистики

Термодинамические потенциалы

Функция состояния – функция однозначно определяемая состоянием термодинамической системы, и не зависящая от того, как система пришла в это состояние

- Внутренняя энергия
- Энтальпия
- Свободная энергия
- Потенциал Гиббса
- Химический потенциал

Внутренняя энергия U

$$\delta Q = dU + \delta A \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \delta A = PdV$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$\delta Q_V = dU$$

Теплота, подведенная телу при изохорическом процессе равна **изменению внутренней энергии**

$$\delta A_Q = -dU$$

При отсутствии теплообмена, работа тела равна **убыли внутренней энергии**

Свободная энергия F

$$\delta A = -dU + TdS$$

$$\delta A_T = -d(U - TS) = -dF$$

$$dF = -SdT - PdV$$

Работа тела при изотермическом процессе равна **убыли свободной энергии**

$$F = U - TS$$

Энтальпия H

$$H = U + PV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$\delta Q_P = dH$$

Теплота подведенная телу при изобарическом процессе равна **измерению энтальпии**

Потенциал Гиббса Φ

$$\Phi = U + PV - TS = H - TS = F + PV$$

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

$$\delta A_{T,P} - PdV = -d\Phi$$

Работа газа при постоянном давлении и температуре равна **убыли потенциала Гиббса**

Химический потенциал μ

Определяет изменение внутренней энергии при изменении числа частиц системы, если энтропия и объем постоянны

$$dU(s,V,N) = \frac{\partial U}{\partial S}dS + \frac{\partial U}{\partial V}dV + \frac{\partial U}{\partial N}dN = TdS - PdV + \mu dN$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN$$

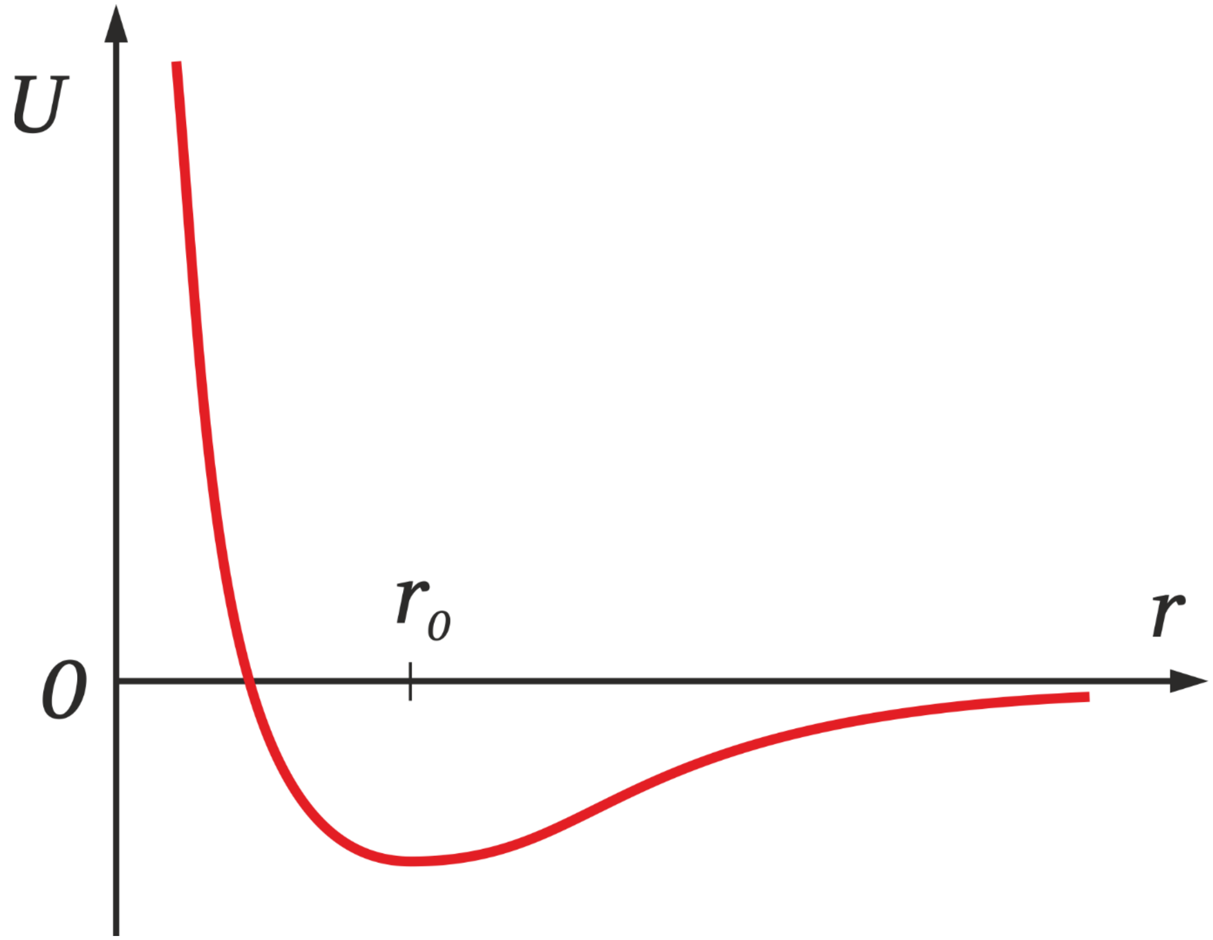
Условия равновесия

Равновесное состояние:

- При $Q = 0$ соответствует максимуму энтропии
- при $T, V = const$ – минимуму свободной энергии
- при $T, P = const$ – минимум потенциала Гиббса

Реальные газы

- Собственные размеры молекул
- Взаимодействие между молекулами



Уравнение Ван-дер-Ваальса

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

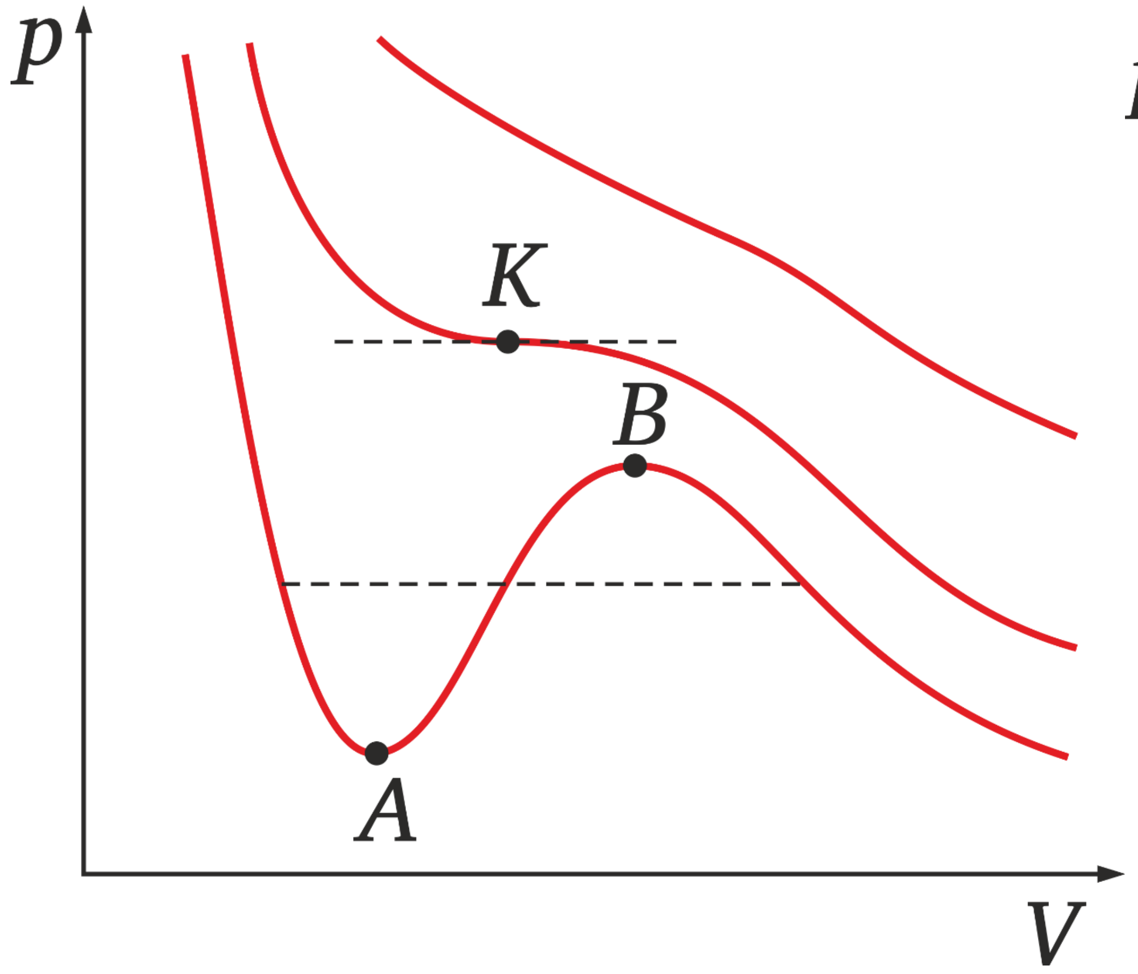
$\frac{a}{V_{\text{моль}}^2}$ – внутреннее давление

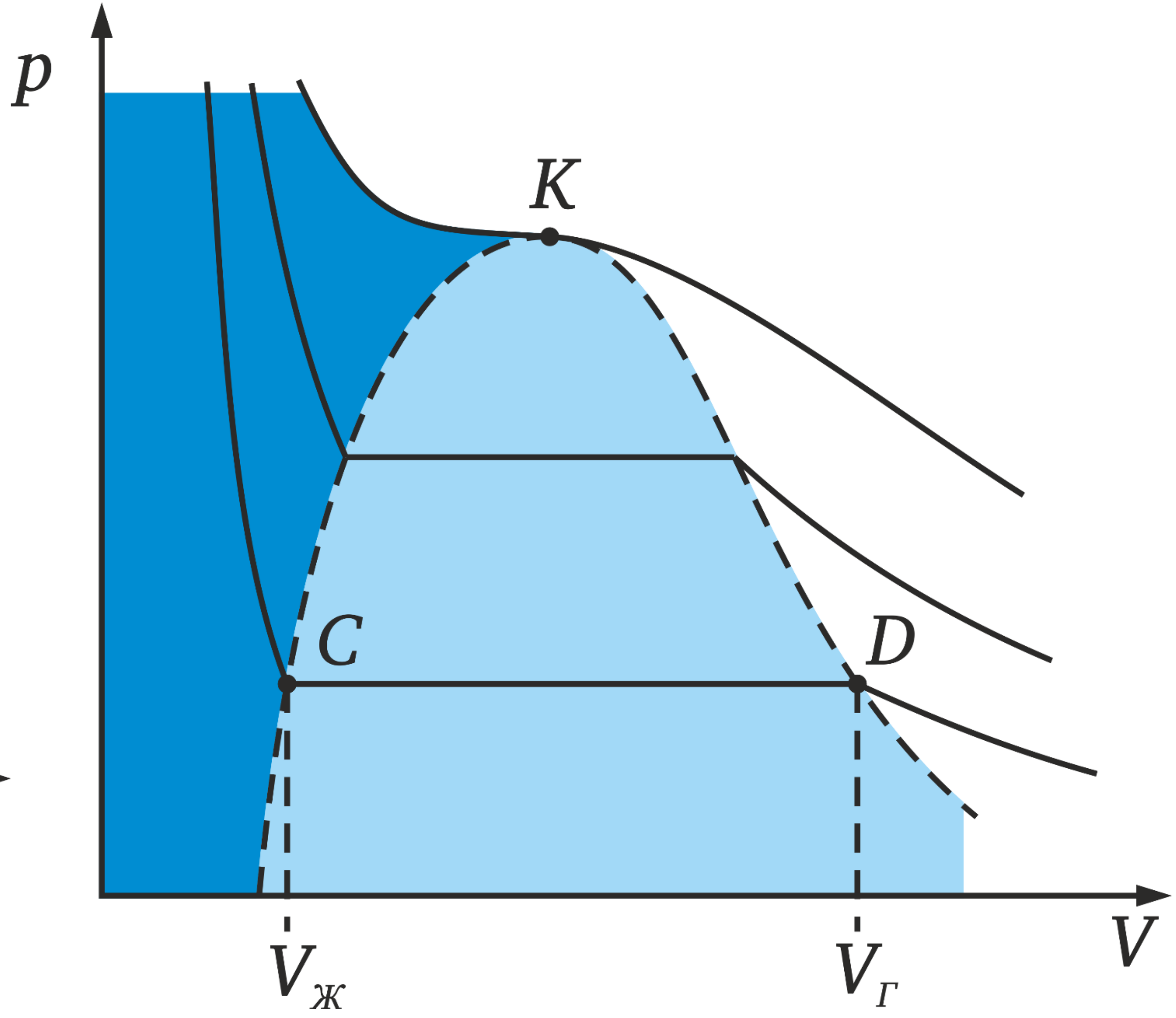
$V_{\text{моль}} = \frac{\mathrm{V}}{\nu}$

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

$$U_{\text{моль}} = C_V T - \frac{a}{V_{\text{моль}}}$$

Изотермы Ван-дер-Ваальса





Фазовые переходы

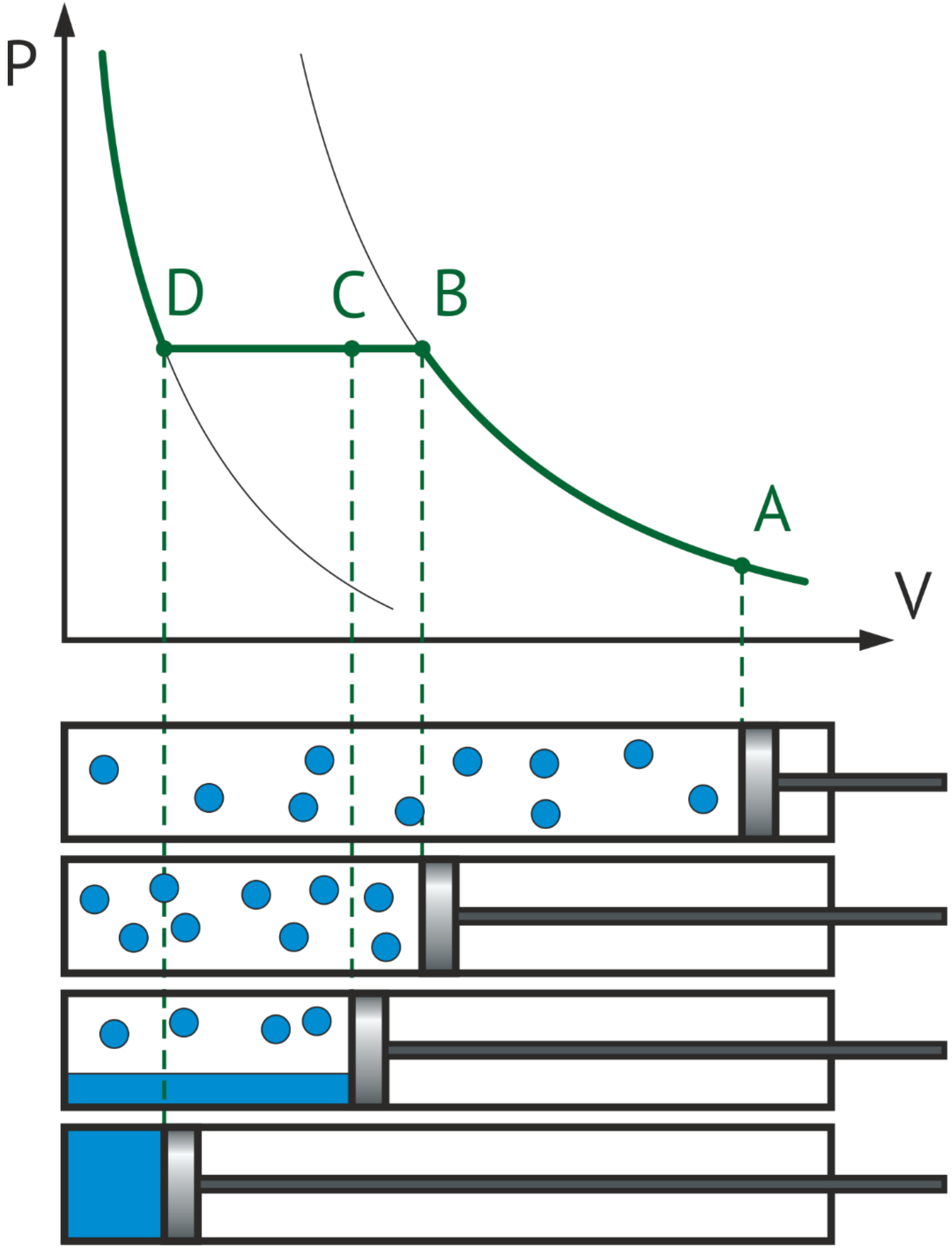
Фаза – физически однородная часть вещества

Фазовый переход 1-го рода – скачкообразное изменение плотности, внутренней энергии, концентрации (сопровождаются теплообменом)

Фазовый переход 2-го рода – скачкообразное изменение теплоемкости, коэффициент теплового расширения, ε, μ и др. (без теплообмена)

AB – изотерма газа

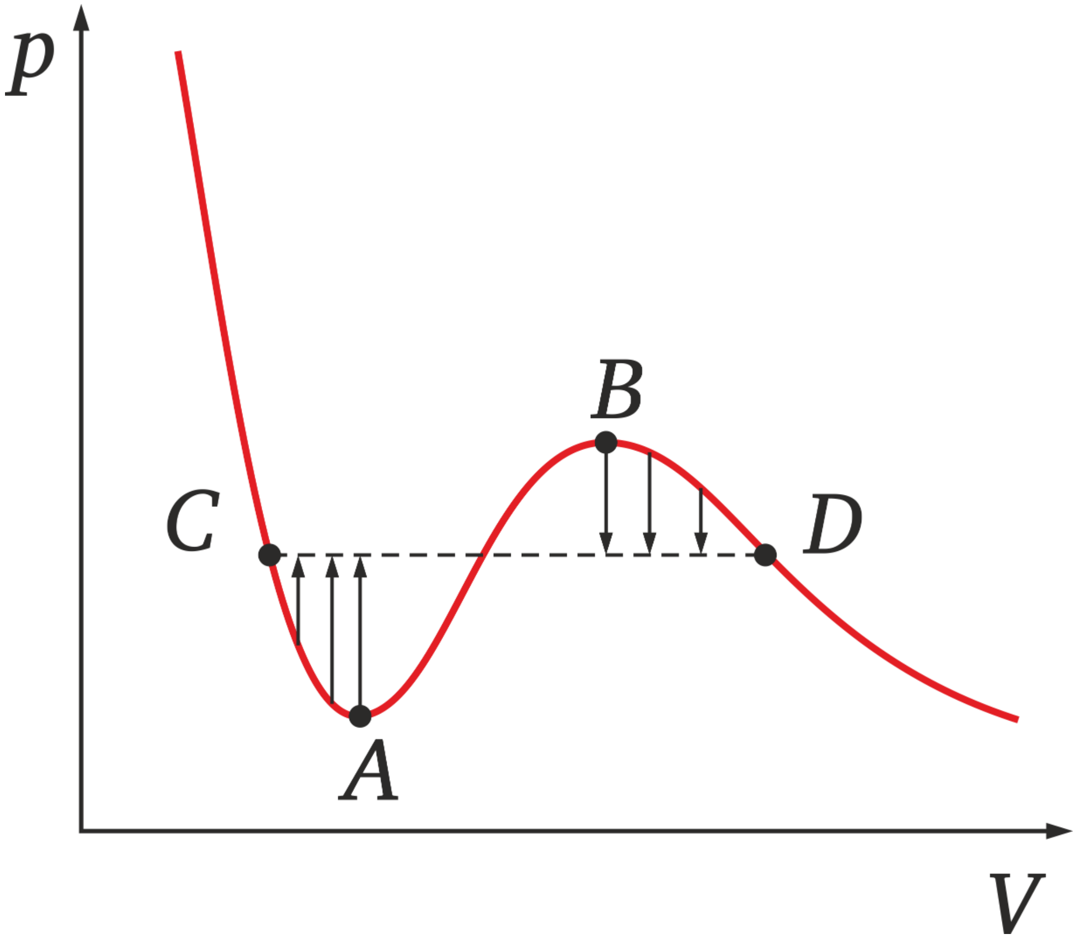
BD – равновесие между газом и жидкостью



Метастабильные состояния

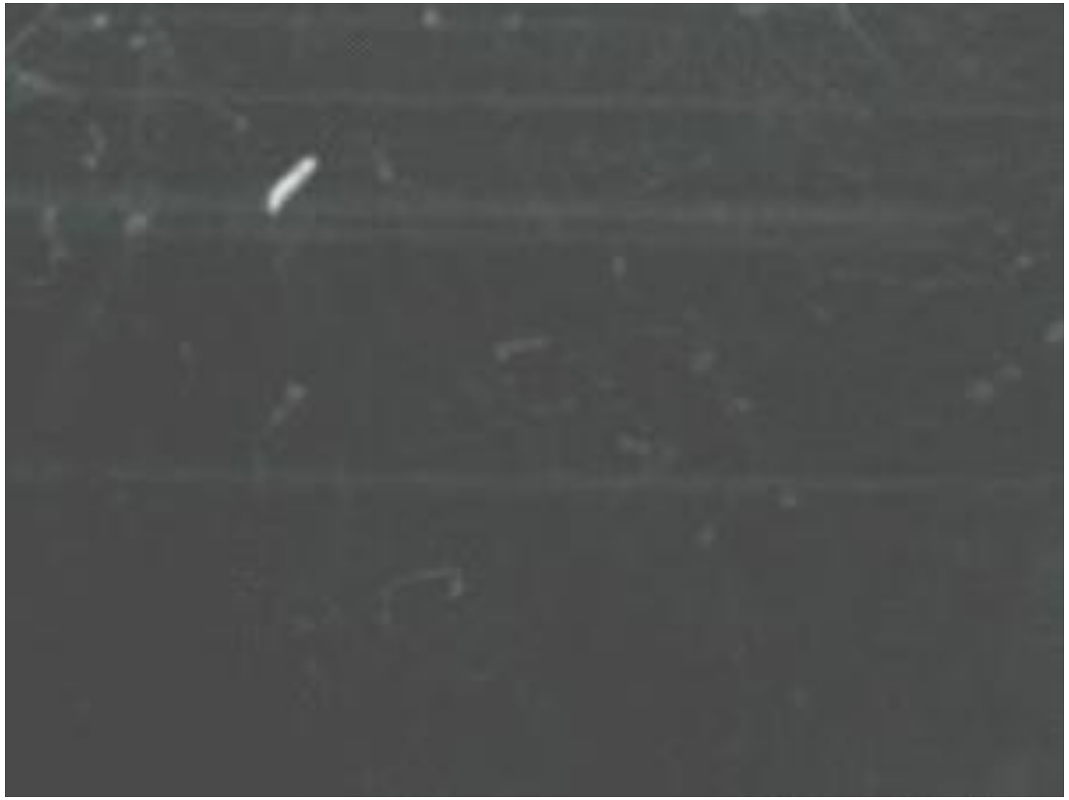
BD – пересыщенный пар

CA – перегретая жидкость



Методы регистрации частиц

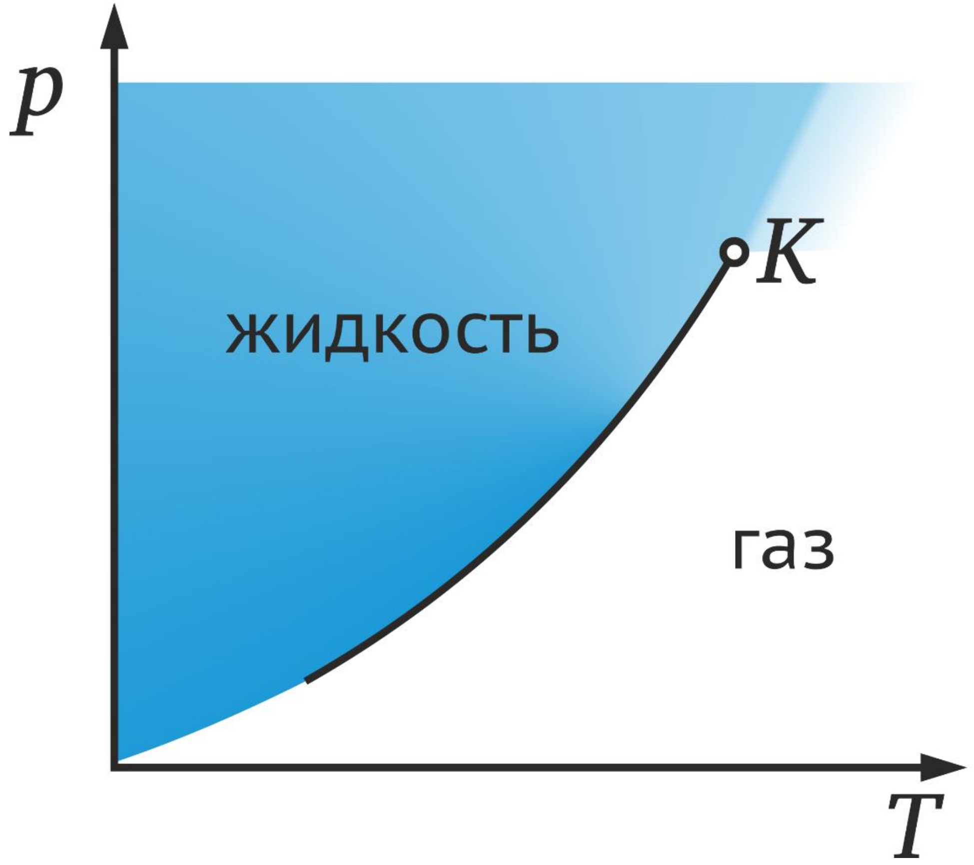
- Пузырьковая камера
- Камера Вильсона



Уравнение Клапейрона-Клаузиса

К – критическая точка

$$\frac{dp}{dT} > 0$$



Уравнение Клапейрона-Клаузиса

V_{m1} – удельные объем фазы 1

q_{12} – теплота расширения

$$\eta = \frac{dA}{q_{12}} = \frac{dp\,(V_{m2} - V_{m1})}{q_{12}} =$$

$$= \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V_{m2} - V_{m1})}$$

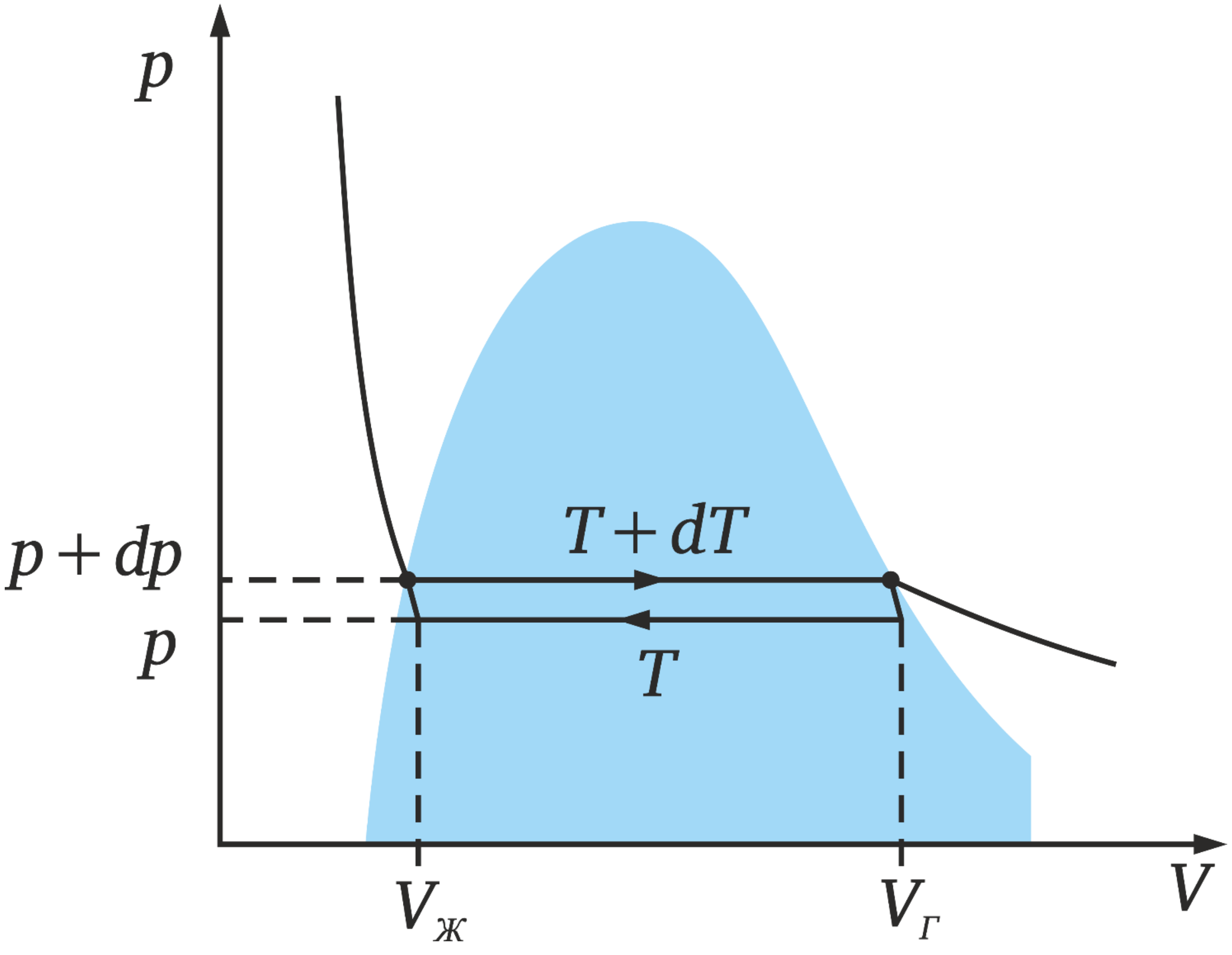
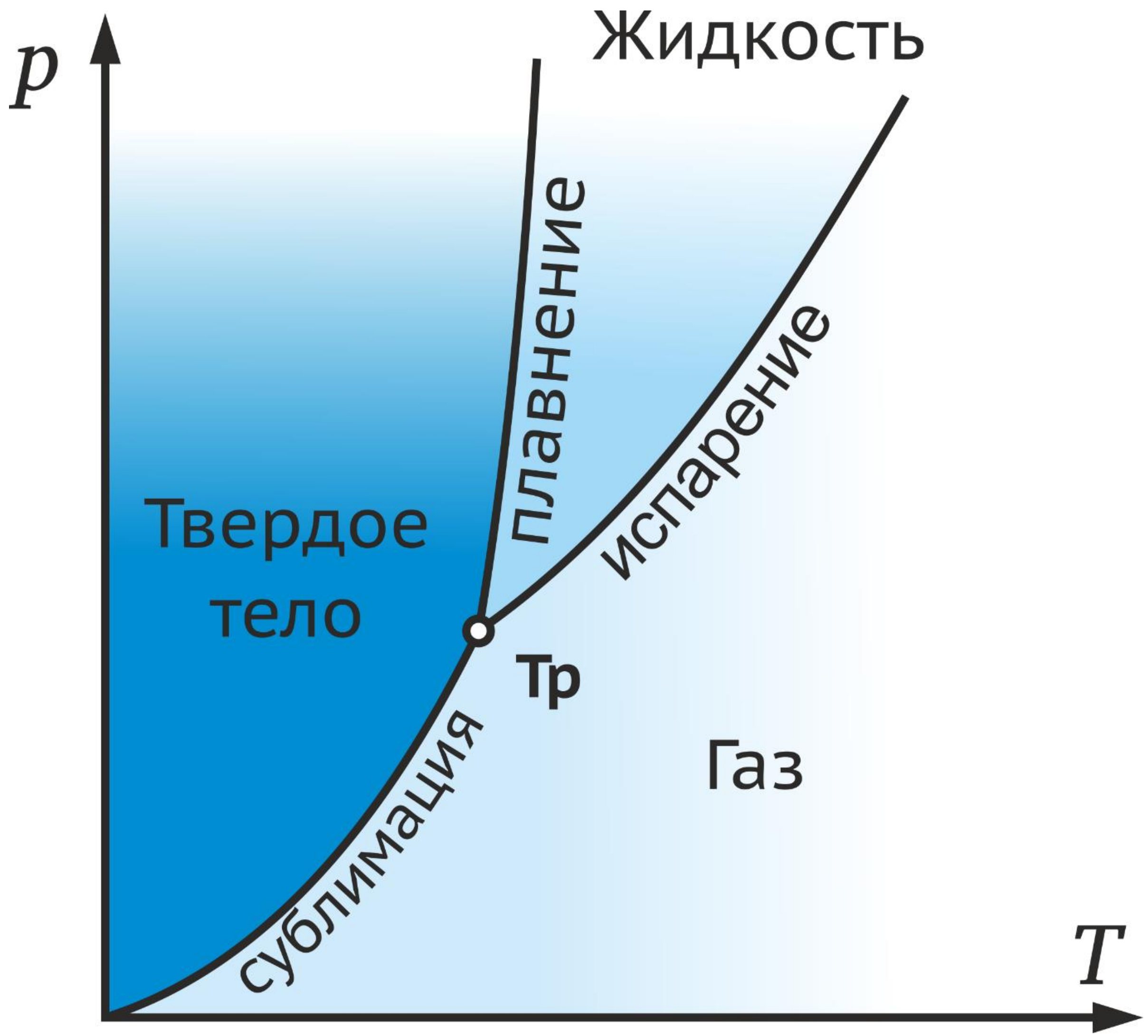


Диаграмма состояний

Испарение – процесс перехода жидкости в газ (пар)

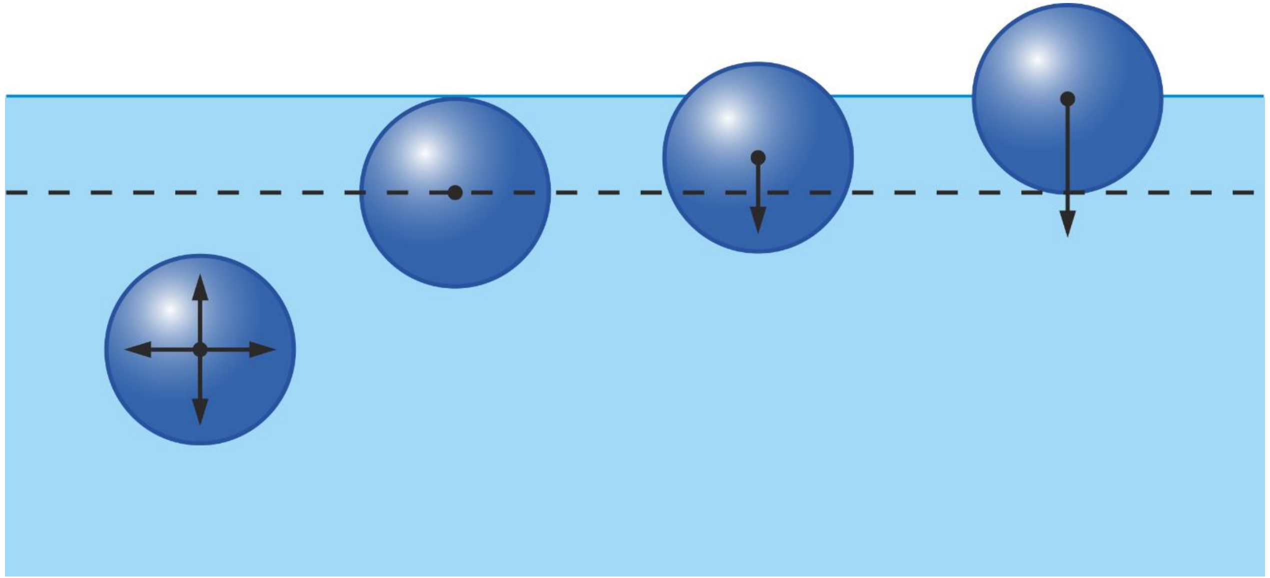
Конденсация – процесс перехода газа (пара) в жидкость

Сублимация (возгонка) – процесс перехода из твердого состояния сразу в газообразное



Поверхностное натяжение

Радиус действия молекулярных сил
$r_0 \approx 10^{-7}$см



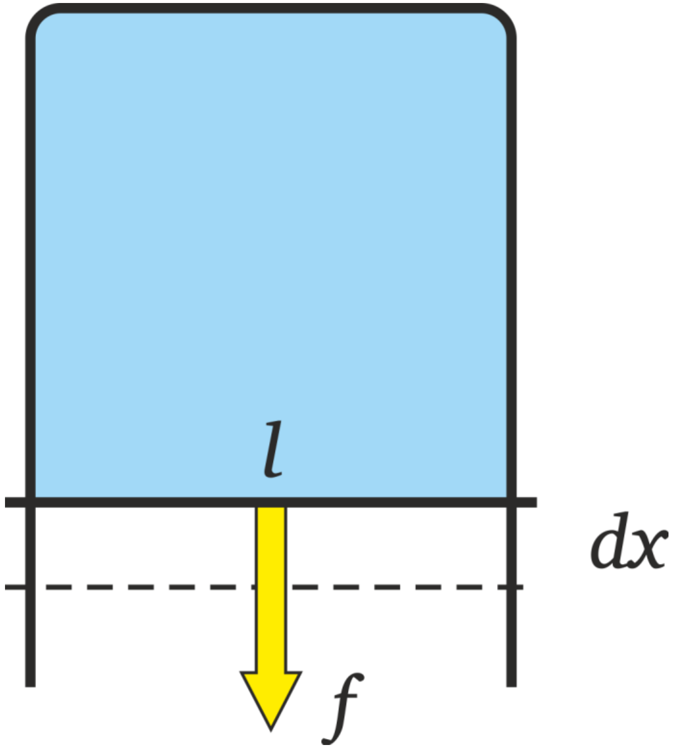
Поверхностное натяжение

α – сила поверхностного натяжения, приходящаяся на единицу длины контура (**поверхностное натяжение**)

$F = U - TS$ – свободная энергия

$$dA = -\alpha dS = -df$$

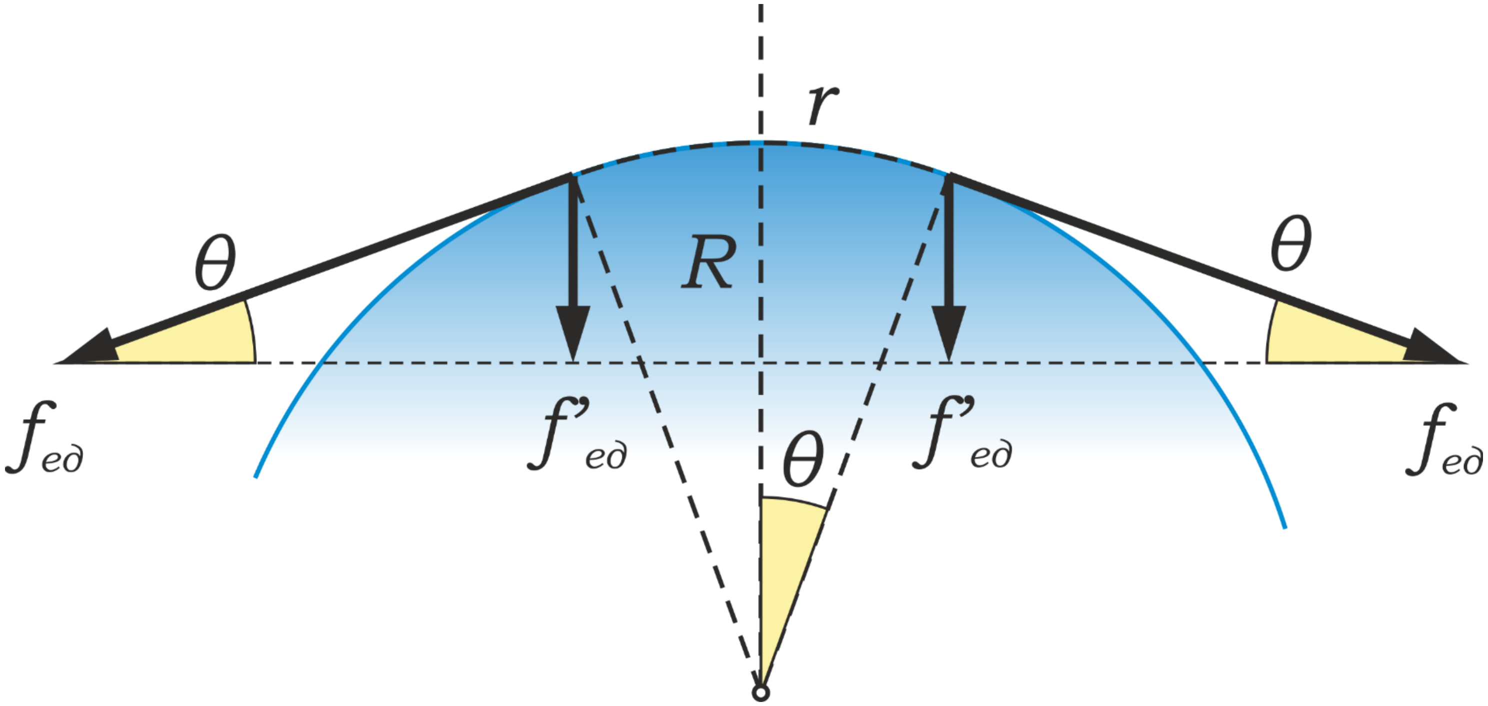
$$\alpha = \frac{df}{dS}$$



Давление под изогнутой поверхностью

$$\Delta p = f'_{\text{ед}} \cdot \frac{2\pi r}{\pi r^2} = \frac{2\alpha}{R}$$

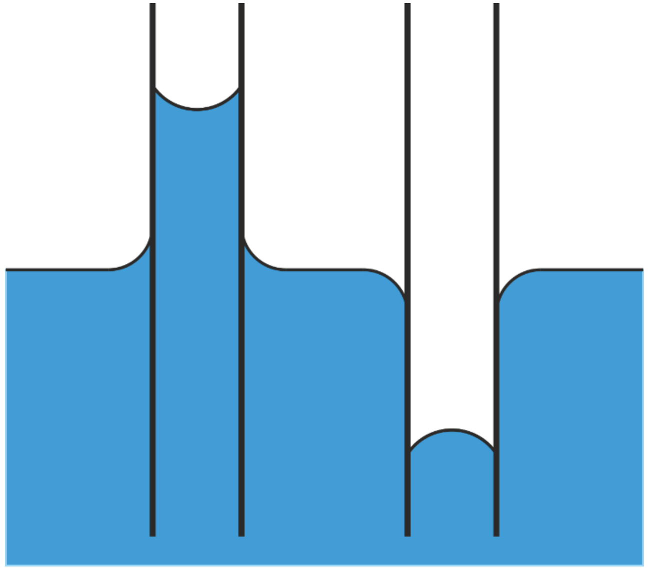
$$f'_{\text{ед}} = f_{\text{ед}} \cdot \theta = \alpha \cdot \frac{r}{R}$$

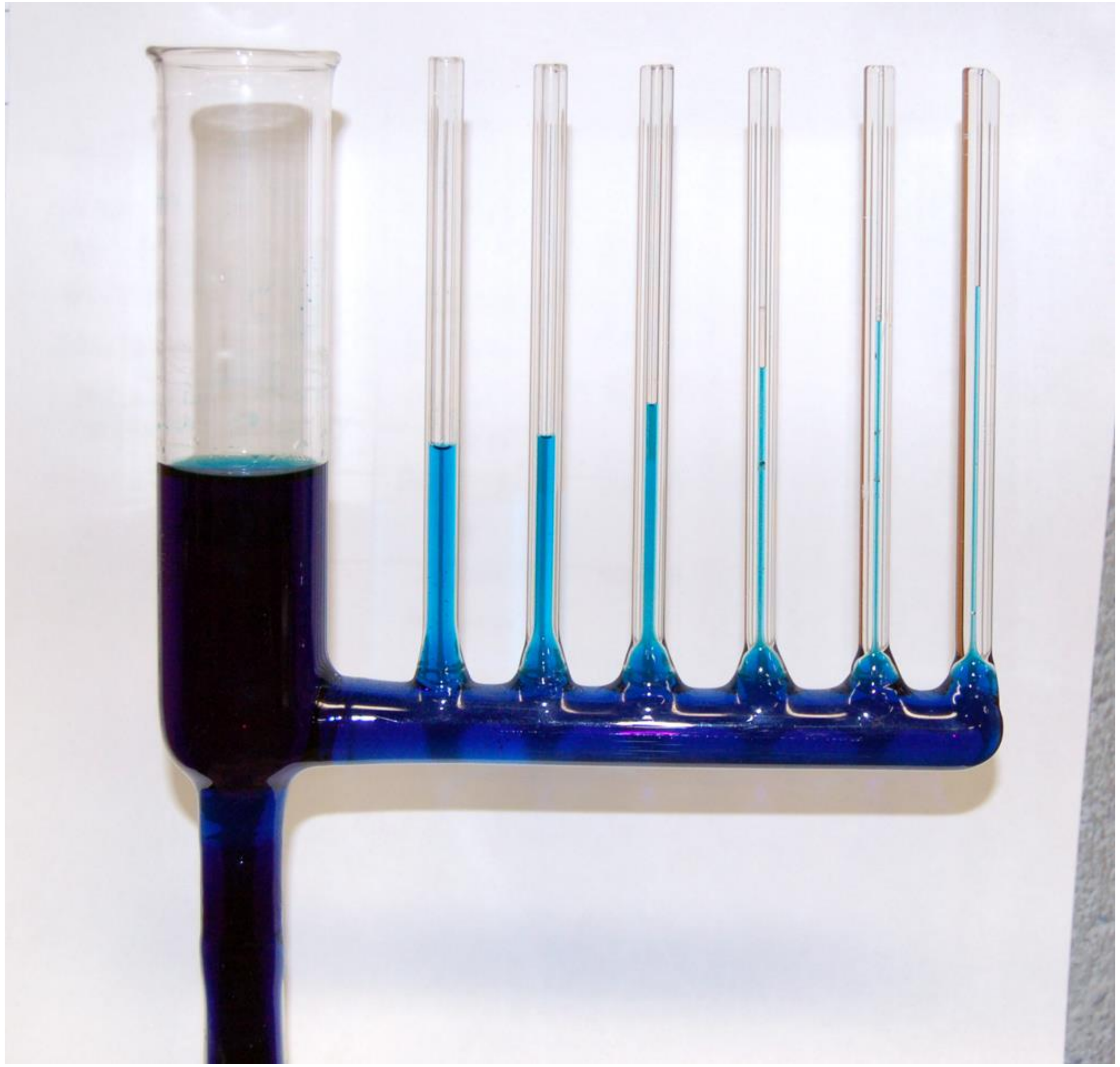


Давление под изогнутой поверхностью

$$\Delta p = f'_{\text{ед}} \cdot \frac{2\pi r}{\pi r^2} = \frac{2\alpha}{R}$$

$$f'_{\text{ед}} = f_{\text{ед}} \cdot \theta = \alpha \cdot \frac{r}{R}$$



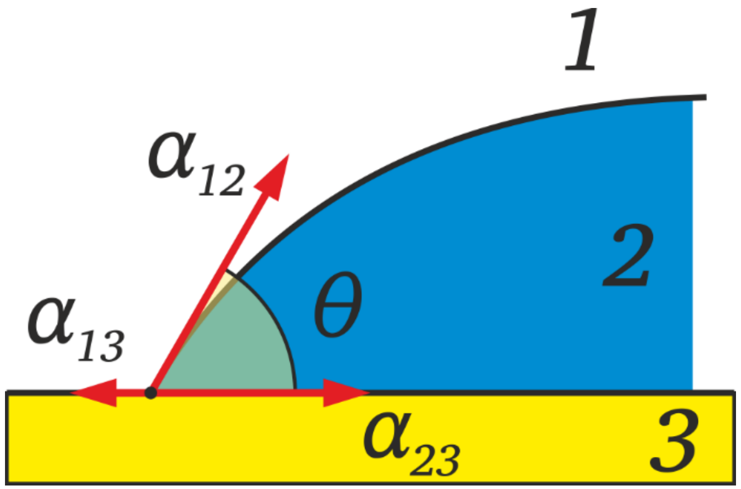


Явления на границе двух сред

$$\alpha_{13} = \alpha_{12}\cos\theta + \alpha_{23}$$

$$\cos\theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{23}}{\alpha_{12}}$$

θ – **краевой угол**



Явления на границе двух сред

$$\alpha_{13} = \alpha_{12}\cos\theta + \alpha_{23}$$

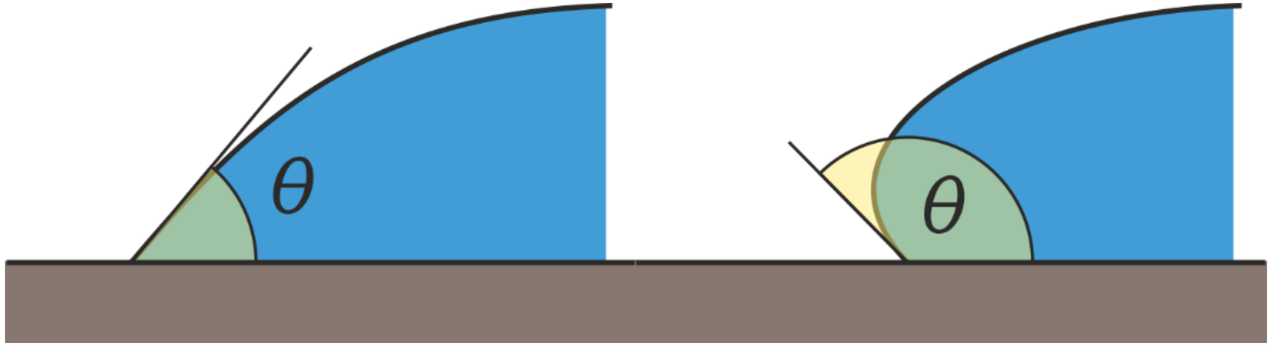
$$\cos\theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{23}}{\alpha_{12}}$$

θ – **краевой угол**

Смачивание $\theta > \frac{\pi}{2}$

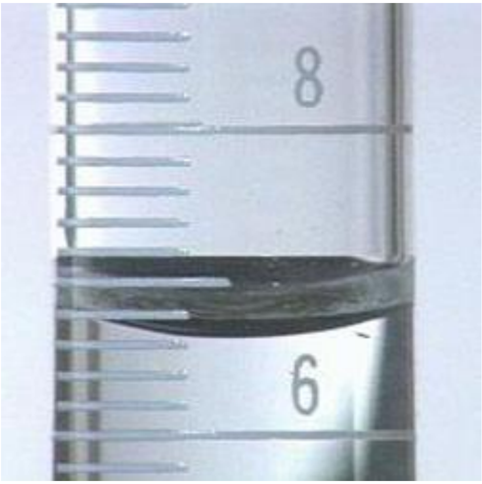
Полное смачивание $\theta \to 0$

Несмачивание $\theta < \frac{\pi}{2}$



Капиллярные явления

Мениск – искривлённая свободная поверхность жидкости в месте её соприкосновения с поверхностью твёрдого тела



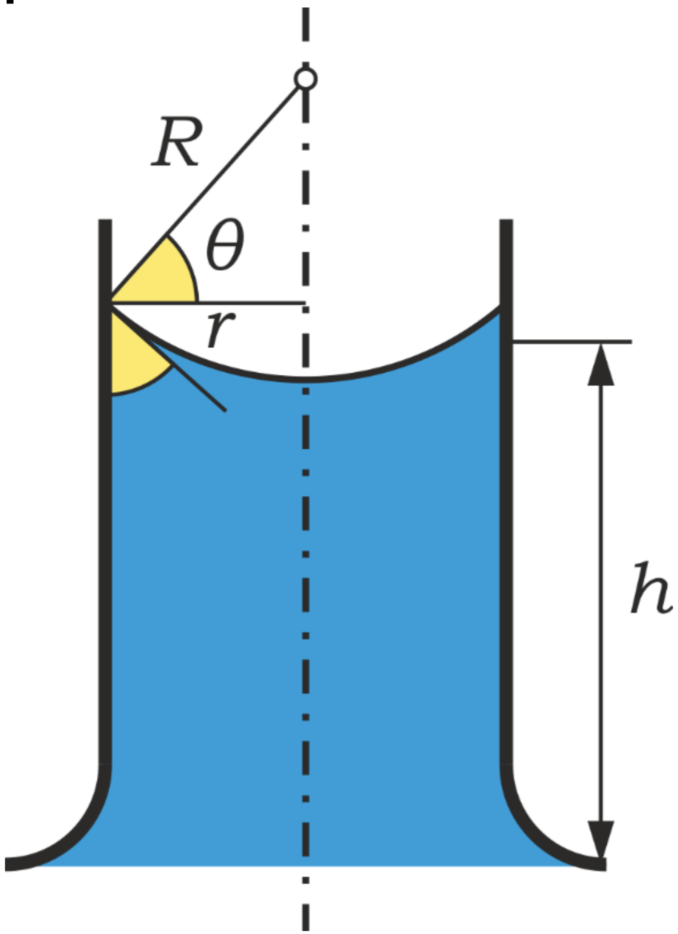
Капиллярные явления

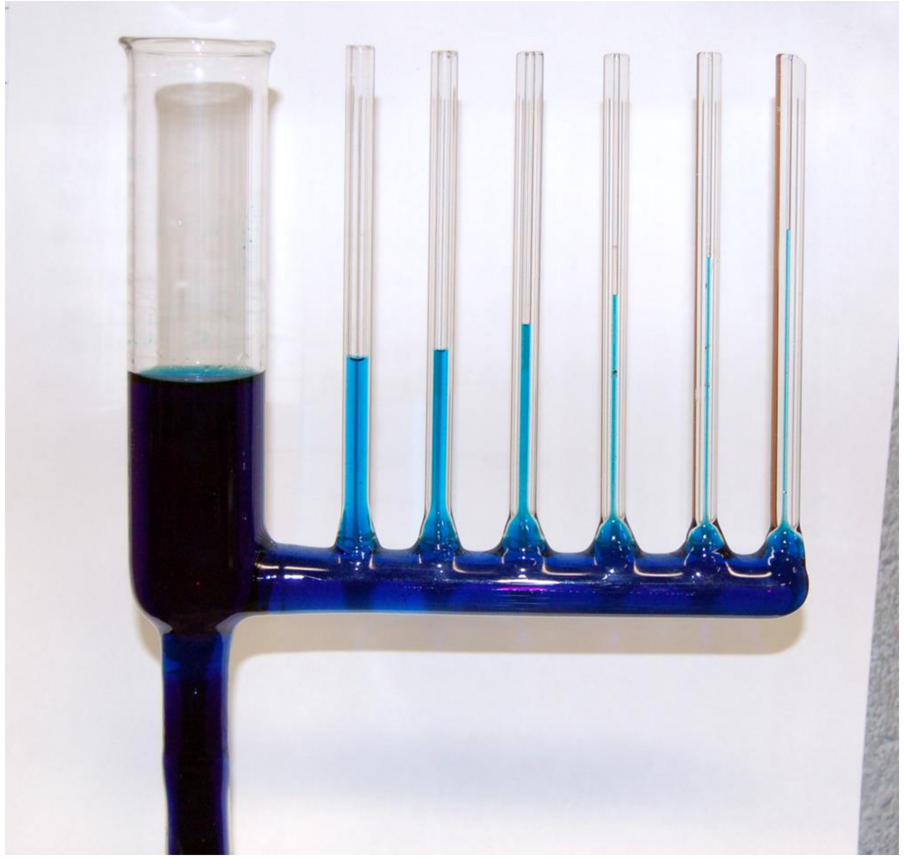
r – радиус капилляра

$$\Delta p = \frac{2\alpha \cos\theta}{r}$$

$$\rho g h = \frac{2\alpha \cos\theta}{r}$$

$$h = \frac{2\alpha \cos\theta}{\rho g r}$$





Явления переноса

- Диффузия
- Внутреннее трение
- Теплопередача
  - Теплопроводность

Диффузия

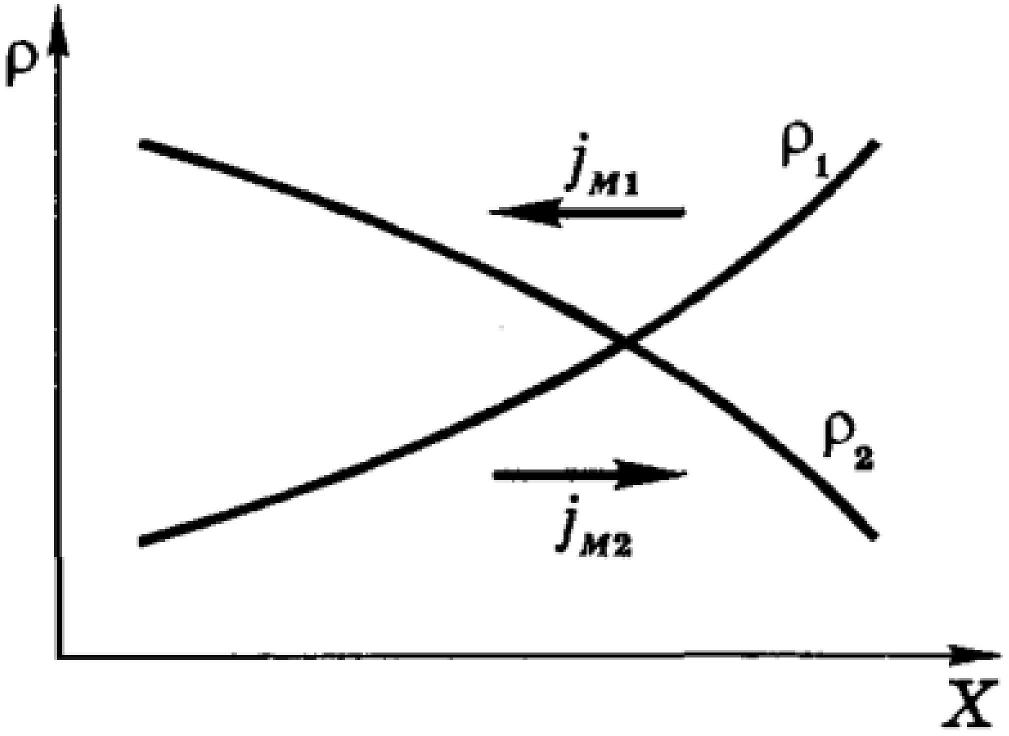
— процесс взаимного проникновения молекул или атомов одного вещества между молекулами или атомами другого

Плотность потока массы

$$j_M = -D\ \frac{\partial \rho}{\partial x} = \left[\frac{\text{кг}}{\text{с} \cdot \text{м}^2}\right]$$

D – коэффициент диффузии

$\frac{\partial \rho}{\partial x}$ – градиент плотности



Внутреннее трение

– одно из явлений переноса, свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой

Сила внутреннего трения

$$F = \eta \left|\frac{\partial u}{\partial x}\right|$$

η – коэффициент вязкого трения (вязкость)

$\frac{\partial u}{\partial x}$ – градиент скорости

Внутреннее трение

– процесс передачи импульса

Плотность потока импульса

$$j_p = -\eta \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right| = \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \right]$$

Теплопередача

- Лучистый теплообмен
- Конвекция (естественная, принудительная)
- Теплопроводность
  - Передача тепла за счет движения отдельный молекул, когда макроскопические потоки вещества отсутствуют

Теплопроводность

– процесс переноса энергии от более нагретых частей тела к менее нагретым телам

Плотность потока энергии (тепла)

$$j_Q = -\chi \frac{\partial T}{\partial x} = \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}\right]$$

χ – коэффициент теплопроводности

Общее уравнение переноса

Плотность потока молекул

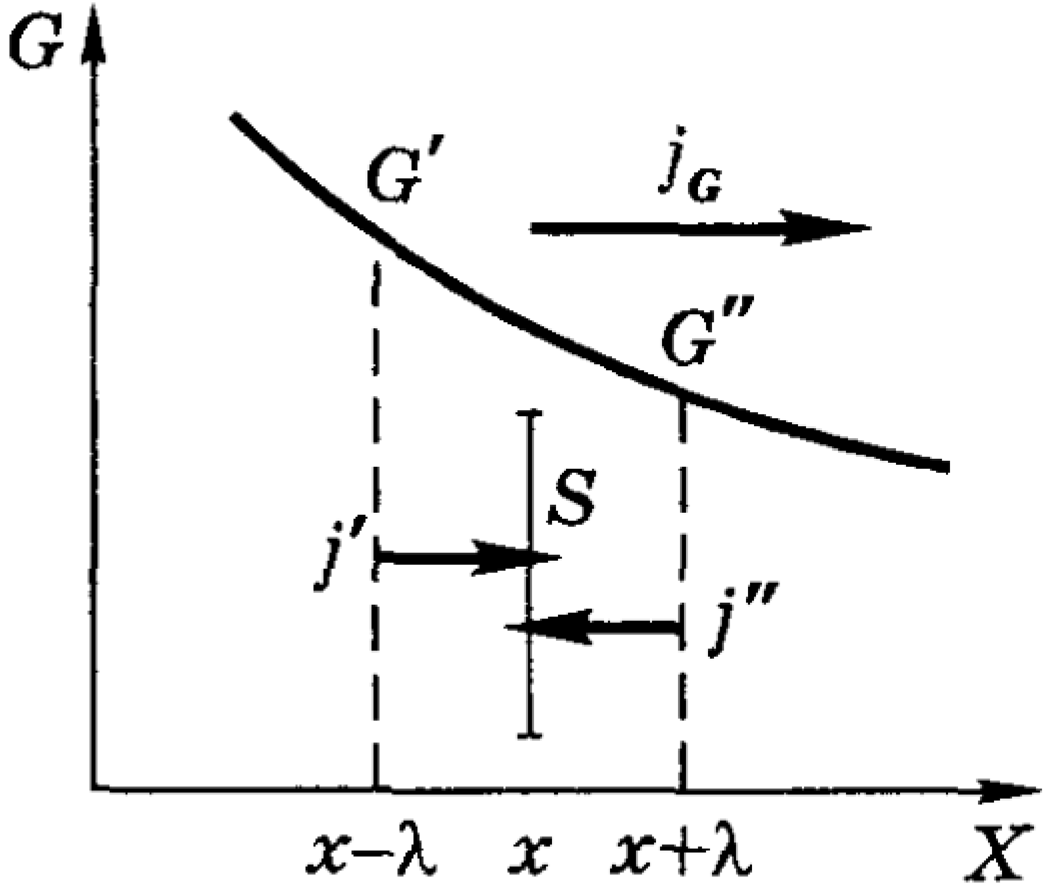
$$j = \frac{dN}{Sdt} = \frac{1}{6}\,\bar{v}n$$

Плотность потока величины G

$$j_G = jG' - jG''$$

$$= \frac{1}{6}\bar{v}n(G' - G'')$$

$$G' - G'' = -\frac{\partial G}{\partial x}dx = -\frac{\partial G}{\partial x}2\lambda$$



Общее уравнение переноса

$$G' - G'' = -\frac{\partial G}{\partial x}dx = -\frac{\partial G}{\partial x}2\lambda$$

$$\boldsymbol{j_G = -\frac{1}{3} \cdot n \cdot \overline{v} \cdot \lambda \frac{\partial G}{\partial x}}$$

Коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{3} \cdot n \cdot \lambda$$

Коэффициент вязкости

$$\eta = \frac{1}{3} \cdot n \cdot \lambda\rho$$

Коэффициент теплопроводности

$$\chi = \frac{1}{3} \cdot n \cdot \lambda \cdot \rho \cdot c_V$$

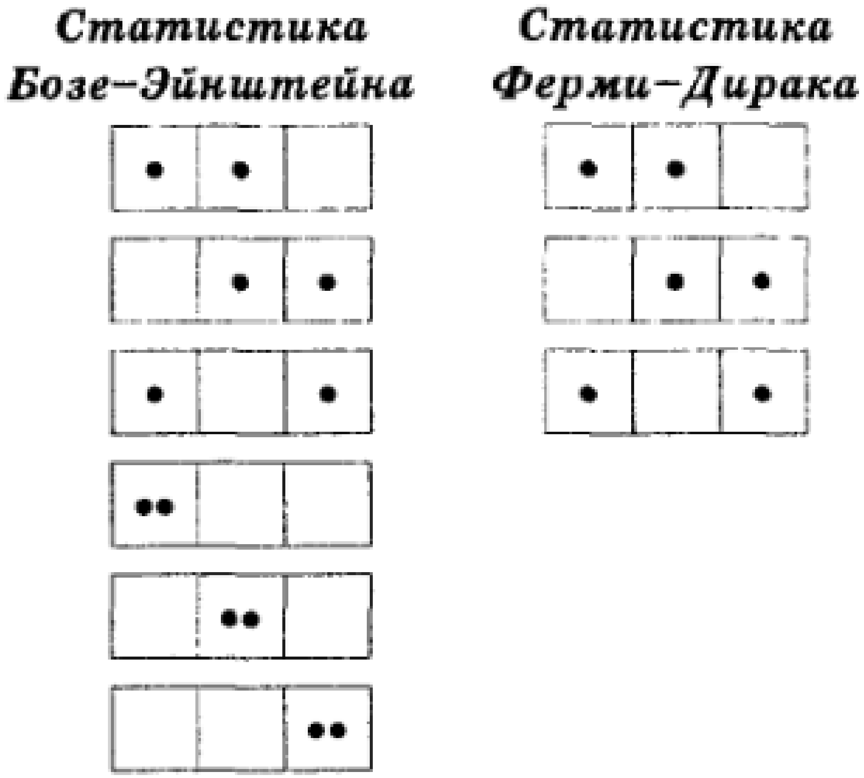
Квантовые статистики

Распределение **Ферми-Дирака**

- Фермионы, частицы с полуцелым спином

Распределение **Бозе-Эйнштейна**

- Бозоны, частицы с целым спином



Фазовое пространство

6-мерное пространство

$$x, y, z, p_x, p_y, p_z$$

$$dx \cdot dp_x \geq h$$

Каждому отдельному состоянию соответствует **фазовая ячейка** объемом

$$\delta\Lambda = \delta x \cdot \delta y \cdot \delta z \cdot \delta p_x \cdot \delta p_y \cdot \delta p_z \approx h^3$$

Число фазовых ячеек

$$dZ = \frac{d\Lambda}{\delta\Lambda} = \frac{4\pi p^2 dp \cdot V}{h^3} = \frac{4\pi}{h^3} p^2 dp$$

Фазовое пространство

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

$$dZ = \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon = \alpha\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon$$

f – функция заполнения (число частиц в каждой ячейке)

Число частиц в заданном интервале энергий $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$

$$dn = \gamma f dZ$$

Распределение Ферми-Дирака

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon - \mu)}{kT}} + 1}$$

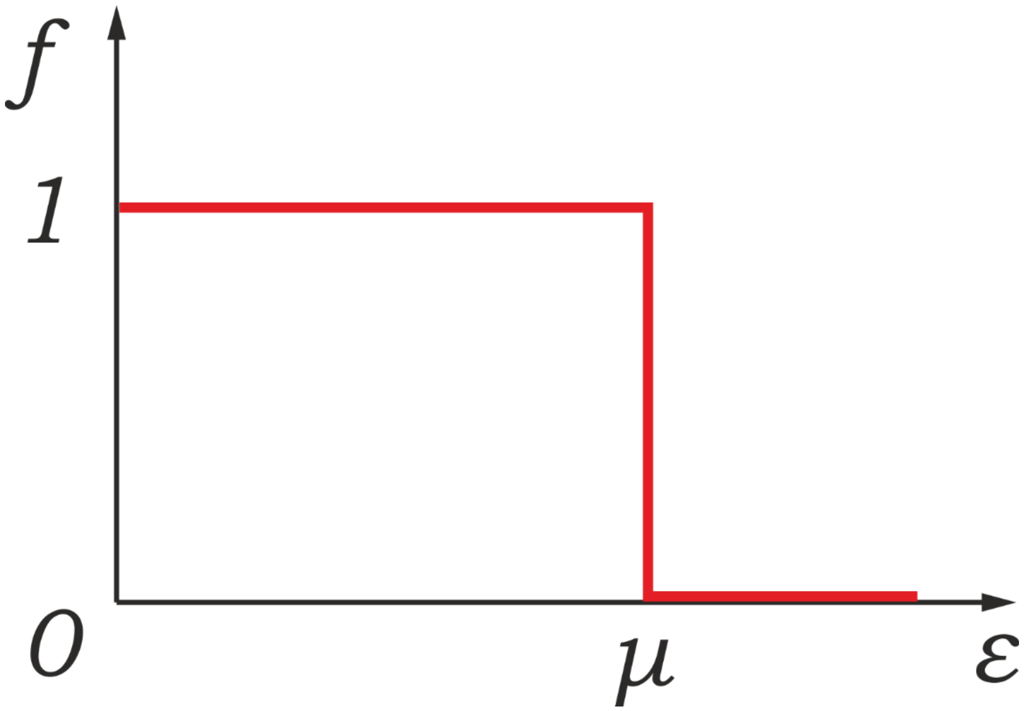
- $f(\varepsilon) \leq$

Распределение Ферми-Дирака

При $T = 0$

$f(\varepsilon \le \mu) = 1, \quad f(\varepsilon > \mu) = 0$

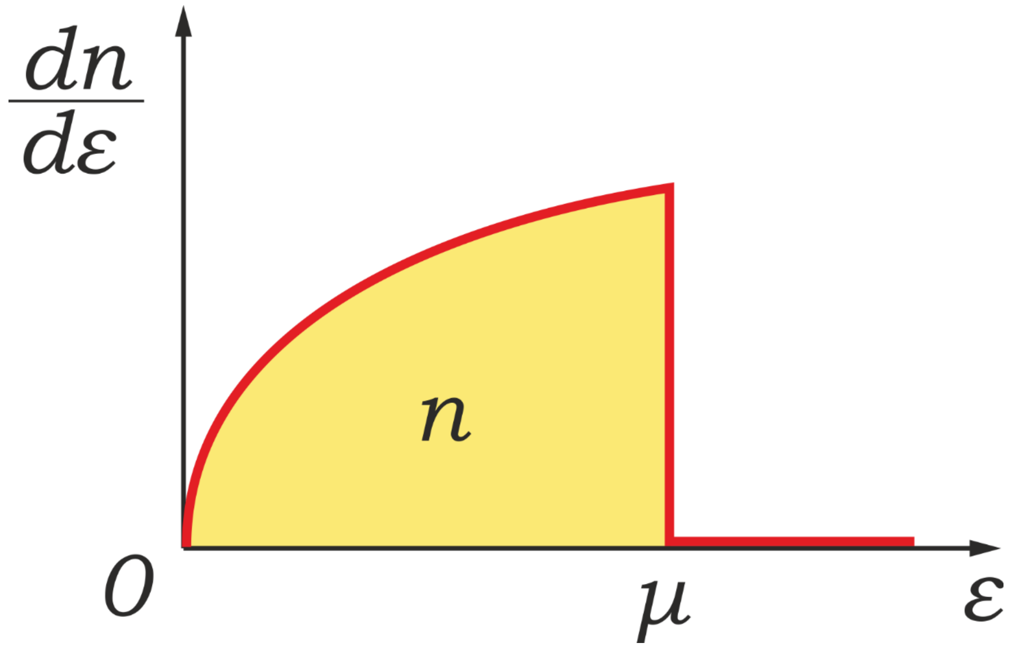
Энергия (уровень) Ферми $\boldsymbol{\varepsilon_F}$ – максимальная энергия свободных электронов при $T = 0$



Распределение Ферми-Дирака

$$dn = \gamma f dZ = 2\alpha \cdot 1 \cdot \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

Концентрация свободных электронов



$$n = \int_0^\mu dn = \frac{4}{3}\alpha\mu^{3/2}$$

Энергия Ферми

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3}$$

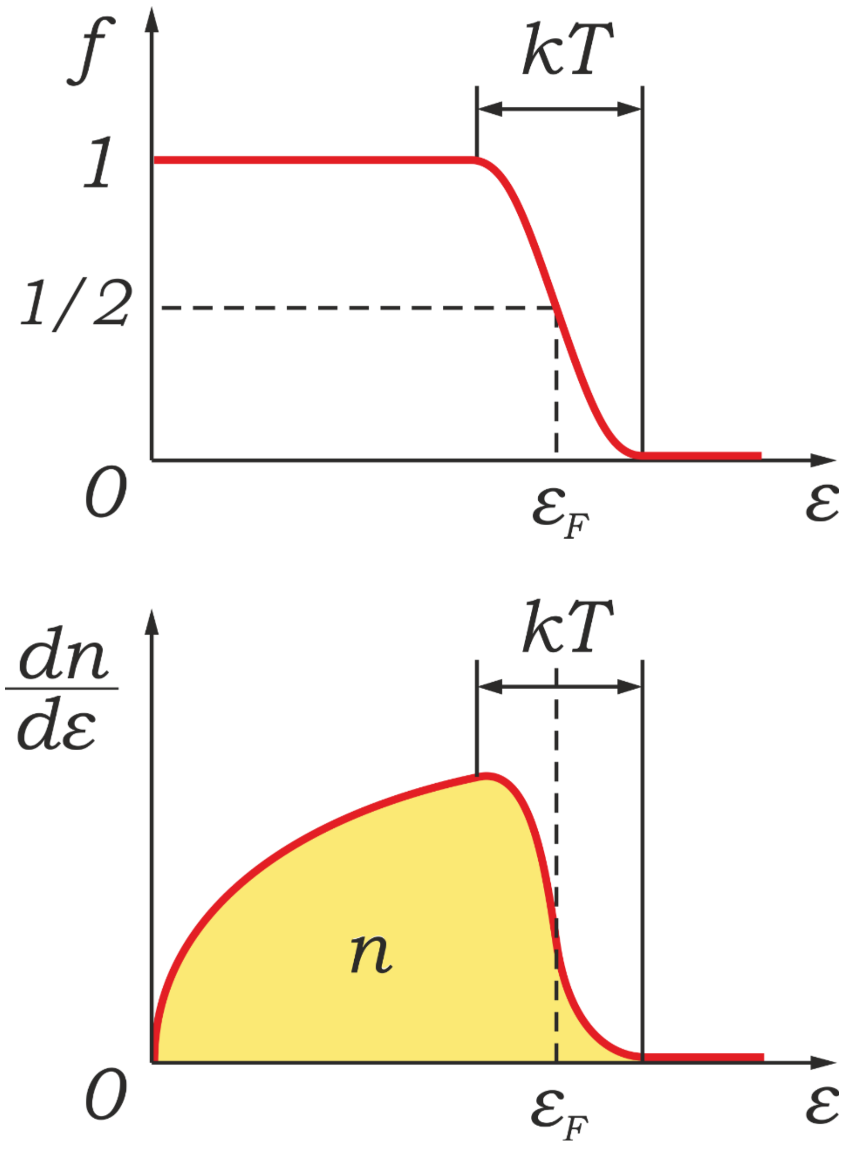
Энергия Ферми при $T > 0$

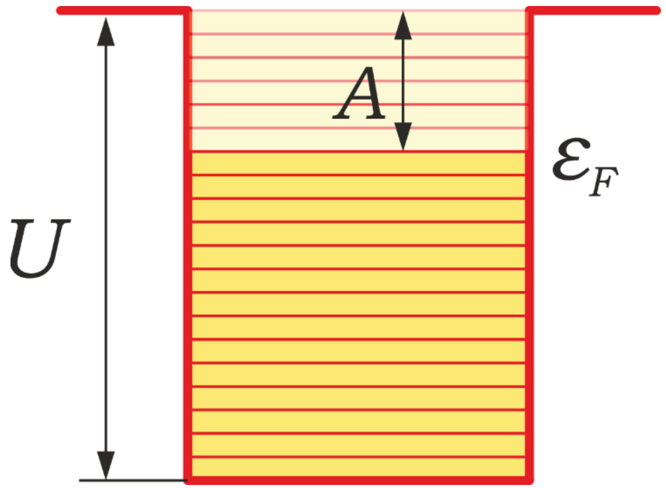
kT – тепловая энергия

U – глубина потен. ямы

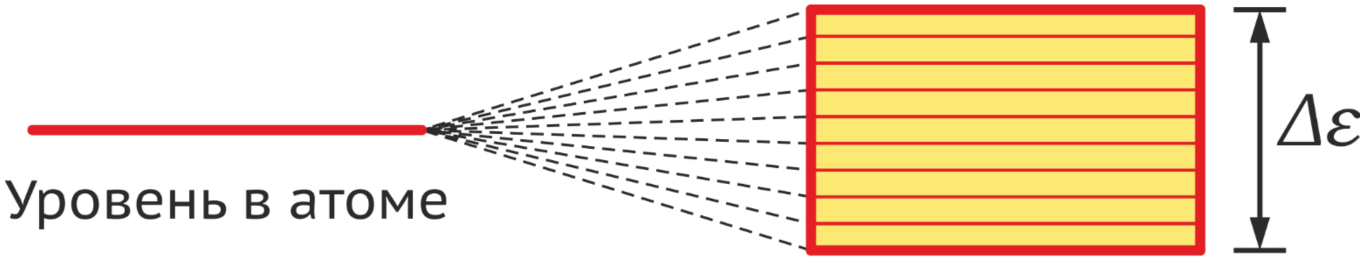
A – работа выхода

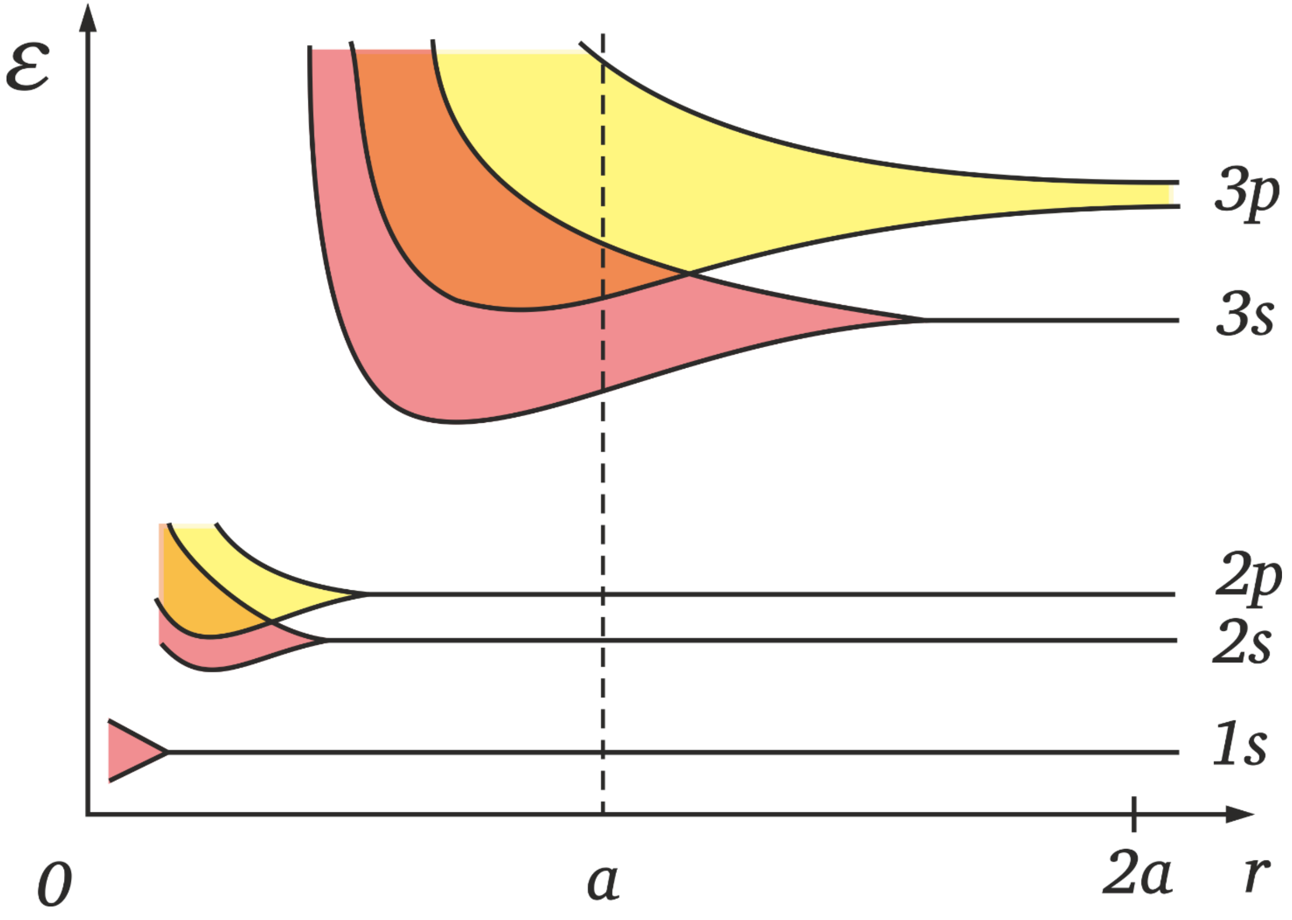
Уровень Ферми – энергия, при которой вероятность встретить частицу равна 1/2





Зонная теория

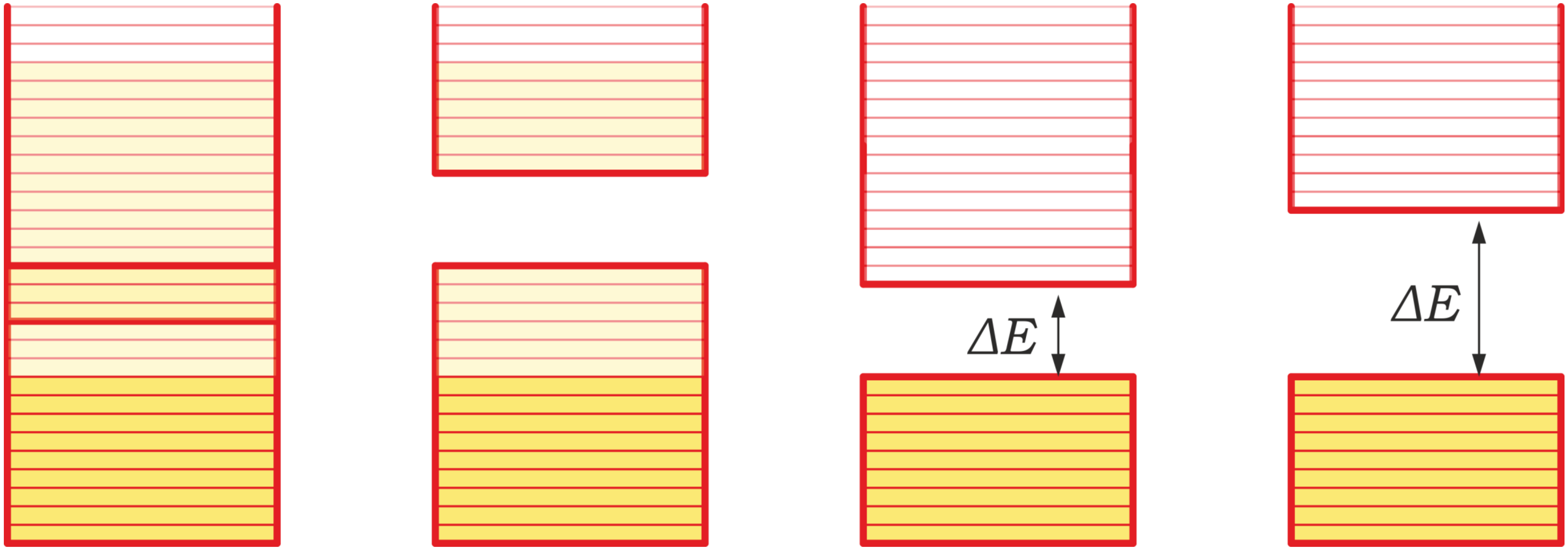




Уровни электрона
в атоме Na

Зонная теория

$$T = 0$$



Проводник　　Проводник　　Полупроводник　　Изолятор

Электропроводность

Для металлов

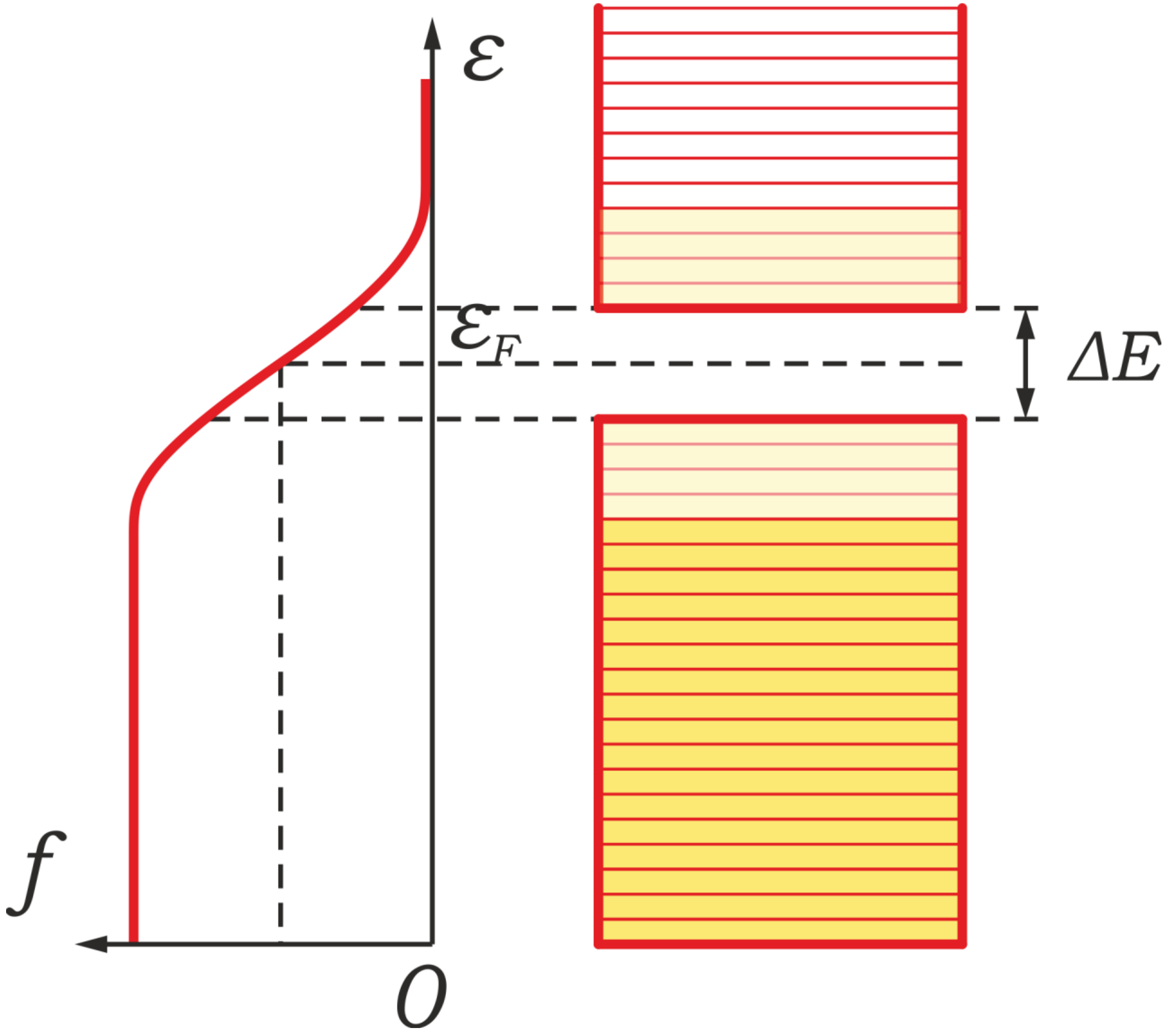
$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}, \quad \sigma \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$$

n – концентрация электронов

τ – время релаксации

Для полупроводников

$$\sigma \sim f(\varepsilon) \quad \sigma \sim e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$



Распределение Бозе-Эйнштейна

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

$$\varepsilon = h\nu \quad p = \frac{h\nu}{c}$$

$$dZ = \frac{4\pi}{h^3} p^2 dp = \frac{4\pi^2}{c^3} \nu^2 d\nu$$

$$dn = 2f \cdot dZ = \frac{8\pi^2 \nu^2}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\frac{(\varepsilon - \mu)}{kT}} - 1}$$

Распределение Бозе-Эйнштейна

$$dn = 2f \cdot dZ = \frac{8\pi^2\nu^2}{c^3}\frac{d\nu}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}} - 1}$$

Энергия излучения во всех частотах

$$u = \int_0^\infty \varepsilon dn = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \int_0^\infty \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu = T^4 \int_0^\infty x^3 F(x) dx$$

$R = \sigma T^4$ Закон Стефана-Больцмана

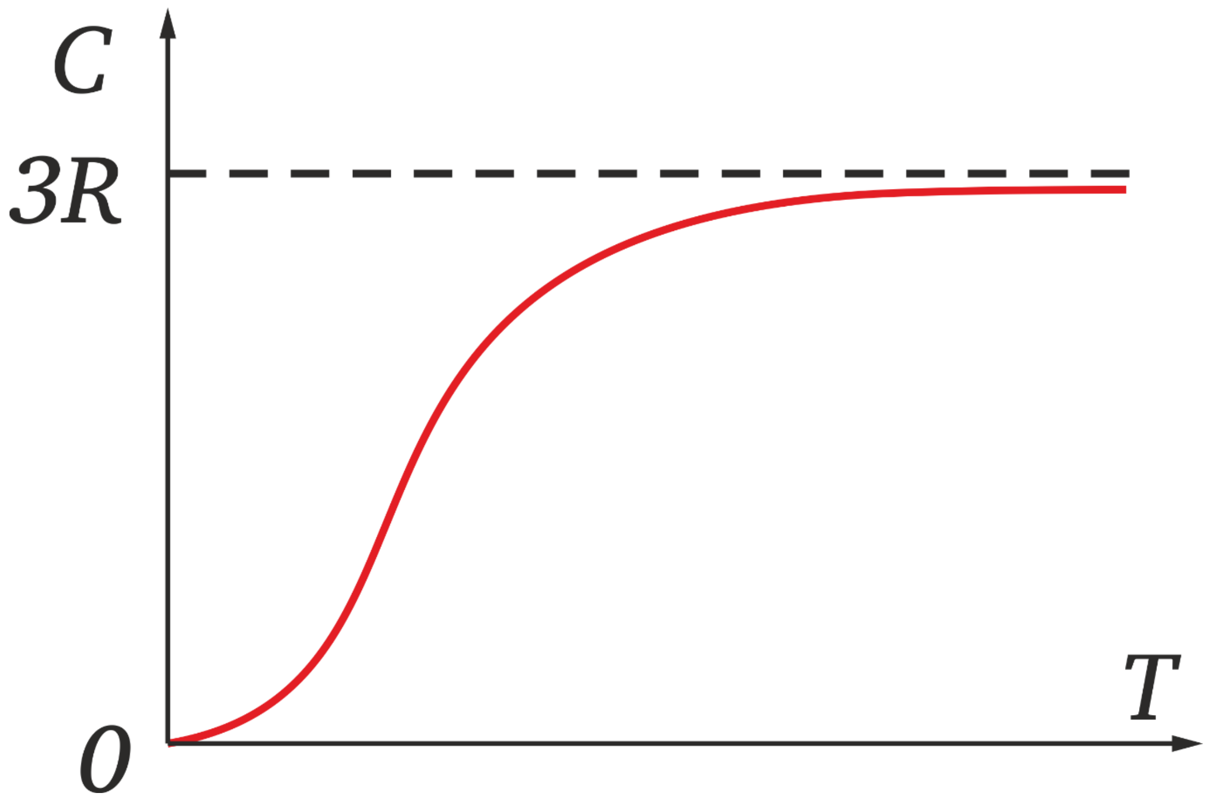
Теплоемкость твердого тела

$$U = \frac{i}{2} RT$$

Закон Дюлонга-Пти

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R = const$$

Фонон – квазичастица, квант упругого колебания атомов



Теплоемкость твердого тела

$$dn = \mathbf{3} f \cdot dZ =$$

$$= \frac{\mathbf{12}\pi^2\nu^2}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}} - 1}$$

$$u = \int_0^{\nu_{max}} \varepsilon dn =$$

$$= \frac{3}{2} \frac{k^4 T^4}{\hbar^3 \pi^2 v^3} x^3 F(x) dx$$

Температура Дебая Θ

$$h\nu_{max} = k\Theta$$

Если $T \ll \Theta$

$$u = \frac{\pi^2 k^4 T^4}{\hbar^3 v^3}$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2 k^4 \boldsymbol{T^3}}{\hbar^3 v^3}$$