

Лекция VIII

1. Большое каноническое распределение Гиббса.

Рассмотрим малую часть микроканонического ансамбля (см. (III.1.1)), которая может обмениваться с термостатом не только энергией (тепловой контакт), но и частицами. Энергия этой квазизамкнутой подсистемы зависит от объема, от числа частиц N и квантовых чисел k при фиксированном N . ☒

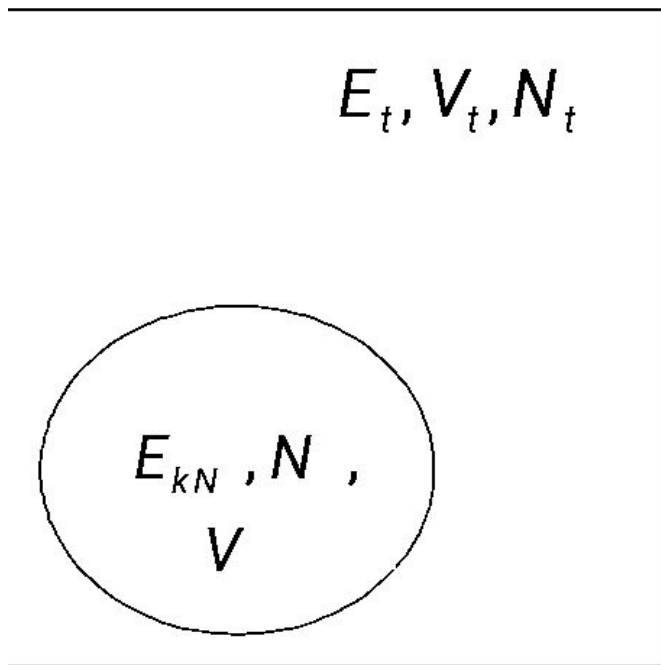


Рис. VIII.1

$$E_0 = E_t + E_{kN}, \quad E_{kN} \ll E_t \ll E_0$$

$$N_0 = N_t + N, \quad N \ll N_t \ll N_0$$

$$V_0 = V_t + V, \quad V \ll V_t \ll V_0$$

Найдем вероятность w_{kN} найти подсистему в квантовом состоянии kN . В соответствии с общими правилами необходимо просуммировать вероятность $w_0 = 1/\Delta\Gamma(E_0, V_0, N_0)$ по всем состояниям термостата, совместным с состоянием подсистемы kN :

$$w_{kN} = \sum_{\substack{\text{по состояниям} \\ \text{термостата с} \\ E_t = E_0 - E_{kN} \\ N_t = N_0 - N}} \frac{1}{\Delta\Gamma(E_0, V_0, N_0)} = \frac{\Delta\Gamma_t(E_0 - E_{kN}, V_t, N_0 - N)}{\Delta\Gamma(E_0, V_0, N_0)} =$$

$$= \frac{\exp\{S_t(E_0 - E_{kN}, V_t, N_0 - N)\}}{\exp\{S(E_0, V_0, N_0)\}}$$
(VIII.1.1)

Здесь и далее используем энергетическую систему единиц, $k_B = 1$. Разлагая энтропию термостата по малым добавкам $E_{kN} \ll E_0$ и $N \ll N_0$, имеем

$$S_t(E_0 - E_{kN}, V_t, N_0 - N) = S_t(E_0, V_t, N_0) - E_{kN} \frac{\partial S_t(E_t, V_t, N_t)}{\partial E_t} -$$

$$- N \frac{\partial S_t(E_t, V_t, N_t)}{\partial N_t} + \dots$$
(VIII.1.2)

Вводя обозначение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}, \quad S = S(E, V, N)$$
(VIII.1.3)

и вспоминая, что $(\partial S/\partial E)_{N,V} = 1/T$, получаем распределение

$$w_{kN} = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\frac{E_{kN} - \mu N}{T}\right\}$$
(VIII.1.4)

Величина μ называется химическим потенциалом, а нормировочная константа Z - большой статистической суммой,

$$Z = \sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_k e^{-\frac{E_{kN}}{T}} \quad (\text{VIII.1.5})$$

Большое каноническое распределение (VIII.1.4) представляют также в форме

$$w_{kN} = \exp \left\{ \frac{\Omega - E_{kN} + \mu N}{T} \right\}, \quad \Omega = -T \ln Z \quad (\text{VIII.1.6})$$

Здесь $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ - термодинамический потенциал.

Отметим, что большое каноническое распределение Гиббса соответствует максимуму информационной энтропии (IV.1.1) при заданных значениях средней энергии E и среднего числа частиц $N = \langle N \rangle$. В этом можно убедиться, используя, как и прежде, метод неопределенных множителей Лагранжа (см. Лекцию IV).

2. Основное термодинамическое тождество для большого канонического ансамбля Гиббса.

Учитывая значения частных производных

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (\text{VIII.2.1})$$

см. равенства (III.3.1), (IV.4.12) и (VIII.1.3), находим дифференциал энтропии:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (\text{VIII.2.2})$$

и основное термодинамическое тождество для систем с переменным числом частиц

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (\text{VIII.2.3})$$

которое можно представить в виде

$$dE = \delta Q + \delta R_{\text{мех}} + \delta R_{\text{хим}}, \quad (\text{VIII.2.4})$$

Таким образом, изменение внутренней энергии тела складывается из тепла $\delta Q = TdS$,

переданного системе, механической работы $\delta R_{\text{мех}} = -PdV$, произведенной над системой

и химической работы

$$\delta R_{\text{хим}} = \mu dN, \quad (\text{VIII.2.5})$$

т.е. вкладом, обусловленным переходом частиц из термостата.

Как следует из (VIII.2.3), химический потенциал

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (\text{VIII.2.6})$$

– это энергия, приходящаяся на каждую частицу, вносимую в систему при неизменных энтропии и объеме.

3. Условия термодинамического равновесия.

Будем исходить из равенства (VIII.2.2) для изменения энтропии тела.

1) При тепловом контакте двух тел, образующих замкнутую систему, $dV_{1,2} = 0$, $dN_{1,2} = 0$,

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2), \quad E = E_1 + E_2, \quad dE_1 = -dE_2 \quad (\text{VIII.3.1})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \quad (\text{VIII.3.2})$$

Отсюда, согласно закону возрастания энтропии замкнутой системы, получаем

$$\Delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta E_1 \geq 0 \quad (\text{VIII.3.3})$$

Если $T_1 > T_2$, то $\Delta E_1 = -\Delta E_2 < 0$, т.е. тепло переходит от более нагретого тела к менее нагретому. В равновесии

$$T_1 = T_2 = T, \quad (\text{VIII.3.4})$$

т.е. температура постоянна по всей системе (“нулевое” начало термодинамики).

2) Механическое равновесие: $dE_{1,2} = 0$, $dN_{1,2} = 0$. Вместо (VIII.3.1) теперь имеем

$$S = S_1(V_1) + S_2(V_2), \quad V = V_1 + V_2, \quad dV_1 = -dV_2 \quad (\text{VIII.3.5})$$

Поэтому условия экстремума энтропии относительно V_1 дает

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_{E_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E_1, N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E_2, N_2} = \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \quad (\text{VIII.3.6})$$

Предполагая, что выполнено условие теплового равновесия (VIII.3.4), получаем

$$P_1 = P_2 = P, \quad (\text{VIII.3.7})$$

Хотя равенство давлений при механическом равновесии формально получено при условии равенства температур, однако реально такое равновесие наступает быстрее, чем выравнивается температура. Примером могут служить ураганы.

3) Химическое равновесие по числу частиц. В этом случае $dE_{1,2} = 0$, $dV_{1,2} = 0$ и

$$S = S_1(N_1) + S_2(N_2), \quad N = N_1 + N_2, \quad dN_1 = -dN_2 \quad (\text{VIII.3.8})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} = -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} \quad (\text{VIII.3.9})$$

Из условия возрастания энтропии в предположении $T_1 = T_2 = T$ получаем

$$\Delta S = \frac{1}{T} (\mu_2 - \mu_1) \Delta N_1 \geq 0 \quad (\text{VIII.3.10})$$

Таким образом, при постоянной температуре частицы переходят из области с большим значением химического потенциала в область с меньшим его значением: $\Delta N_1 > 0$ при $\mu_2 > \mu_1$. В равновесии

$$\mu_2 = \mu_1 = \mu, \quad (\text{VIII.3.11})$$

т.е. химический потенциал постоянен по всей системе. Конечно, химические реакции могут протекать неравновесно, примером могут служить взрывы.

4. Термодинамические равенства для большого канонического ансамбля.

Учитывая определение информационной энтропии (IV.1.1), получаем

$$S = -\sum_{kN} w_{kN} \ln w_{kN} = -\sum_{kN} w_{kN} \frac{\Omega - E_{kN} + \mu N}{T} = \frac{E - \mu N - \Omega}{T}, \quad (\text{VIII.4.1})$$

$$E = \Omega + TS - \mu N, \quad (\text{VIII.4.2})$$

$$\Omega = E - TS - \mu N = F - \mu N. \quad (\text{VIII.4.3})$$

Для дифференциалов термодинамических потенциалов имеем

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (\text{VIII.4.4})$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad (\text{VIII.4.5})$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN, \quad (\text{VIII.4.6})$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (\text{VIII.4.7})$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu, \quad (\text{VIII.4.8})$$

Таким образом, потенциал Ω является функцией независимых переменных T, V, μ .

Все термодинамические величины можно разделить на две группы: экстенсивные, которые пропорциональны размерам системы, и интенсивные, независящие от объема и числа частиц. К первым относятся все термодинамические потенциалы, энтропия, объем и число частиц:

$$E, F, H, G, S, V, N \quad (\text{VIII.4.9})$$

Согласно условиям термодинамического равновесия, интенсивными переменными являются

$$T, P, \mu, \quad (\text{VIII.4.10})$$

см. равенства (VIII.3.4) (VIII.3.7) (VIII.3.10). Интенсивной величиной, очевидно, является отношение любых экстенсивных величин.

Как следует из (VIII.4.7) термодинамический потенциал Гиббса

$$G = G(T, P, N) \quad (\text{VIII.4.11})$$

является функцией интенсивных переменных T, P и числа частиц N . Поскольку G - экстенсивная величина, то ее можно представить в виде

$$G = N\varphi(T, P), \quad (\text{VIII.4.12})$$

где φ - некоторая функция, зависящая только от температуры и давления. С другой стороны, согласно (VIII.4.7)

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P} \quad (\text{VIII.4.13})$$

Поэтому химический потенциал

$$\mu = \varphi(T, P) = \frac{G}{N} \quad (\text{VIII.4.14})$$

- это энергия Гиббса, приходящаяся на одну частицу.

Учитывая соотношение $G = F + PV$,

получаем

$$\Omega = F - \mu N = -PV \quad \text{или} \quad \Omega(T, V, \mu) = -P(T, \mu)V \quad (\text{VIII.4.15})$$

5. Флуктуации числа частиц.

Будем исходить из определения большой статистической суммы

$$Z = e^{-\frac{\Omega}{T}} = \sum_{kN} \exp \left\{ \frac{\mu N - E_{kN}}{T} \right\} \quad (\text{VIII.5.1})$$

Дифференцируя (VIII.5.1) по μ при фиксированных T и V , имеем

$$-\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} e^{-\frac{\Omega}{T}} = \sum_{kN} \frac{N}{T} \exp \left\{ \frac{\mu N - E_{kN}}{T} \right\} \quad (\text{VIII.5.2})$$

Отсюда непосредственно следует, что

$$-\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \overline{N} = N \quad (\text{VIII.5.3})$$

Дифференцируя (VIII.5.2) еще раз, получаем

$$-\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} e^{-\frac{\Omega}{T}} + \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right]^2 e^{-\frac{\Omega}{T}} = \sum_{kN} \frac{N^2}{T^2} \exp \left\{ \frac{\mu N - E_{kN}}{T} \right\}, \quad (\text{VIII.5.4})$$

так что $\overline{N^2} = -T \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} + \overline{N}^2$, и флуктуация частиц равна

$$(\overline{DN})^2 = \overline{(N - \overline{N})^2} = -T \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} = T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (\text{VIII.5.5})$$

Преобразуем производную в правой части (VIII.5.5) следующим образом (см. (VIII.4.8))

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial V \partial \mu} \right) = \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,\mu} \quad (\text{VIII.5.6})$$

Но число частиц – экстенсивная величина, так что

$$N = N(T, V, \mu) = V \cdot n_1(T, \mu) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,\mu} = n_1(T, \mu) = \frac{N}{V} \quad (\text{VIII.5.7})$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{N}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T,V} = N \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{N}{V} \right)_{T,V} = N \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{N}{V} \right)_{T,N} \quad (\text{VIII.5.8})$$

При переходе к последнему равенству было использовано соотношение

$$N = N(T, V, P) = V \cdot n_2(T, P) \quad \Rightarrow \quad \frac{N}{V} = n_2(T, P) \quad (\text{VIII.5.9})$$

т.е. плотность числа частиц (N / V), будучи выражена через температуру и давление, не зависит ни от каких экстенсивных параметров.

Поэтому дифференцирование плотности по давлению при постоянном объеме эквивалентно дифференцированию при постоянном числе частиц. Окончательно из (VIII.5.8) получаем

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\frac{N^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{N^2}{V}\kappa_T, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}, \quad (\text{VIII.5.10})$$

где κ_T - изотермическая сжимаемость. Таким образом, для флуктуации (VIII.5.5) имеем

$$(DN)^2 = T \frac{N^2}{V} \kappa_T \quad (\text{VIII.5.11})$$

Так как квадратичная флуктуация неотрицательна, изотермическая сжимаемость κ_T положительна или равна нулю. Поскольку сжимаемость κ_T является интенсивной величиной, то для относительной флуктуации числа частиц имеем:

$$\delta N = \frac{DN}{N} = \left(\frac{k_B T \kappa_T}{V}\right)^{1/2} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1, \quad (\text{VIII.5.12})$$

Поэтому с учетом (IV.3.7) заключаем, что микроканоническое, каноническое и большое каноническое распределения для макроскопических тел эквивалентны.