

Отметим, что формула (114,3) может быть получена и непосредственно из распределения Гиббса. Согласно последнему распределению N частиц газа, рассматриваемых одновременно, по различным квантовым состояниям определяется выражением

$$\exp \left\{ \frac{\Omega + \mu N - \sum \varepsilon_k}{T} \right\},$$

где $\sum \varepsilon_k$ есть сумма энергий отдельных частиц. Для получения искомой вероятности ω_N надо просуммировать это выражение по всем состояниям частиц, приходящимся на заданный объем V . Производя суммирование по состояниям каждой частицы независимо, мы должны одновременно разделить результат на $N!$ (ср. § 41), так что получается

$$\omega_N = \frac{e^{\Omega/T}}{N!} \left(\sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^N = \frac{e^{\Omega/T}}{N!} \left(\sum_k n_k \right)^N.$$

Но стоящая здесь сумма есть не что иное, как среднее значение \bar{N} числа частиц в рассматриваемом объеме. Поэтому находим: $\omega_N = \text{const} \cdot \bar{N}^N / N!$, после чего из условия нормировки находим $\text{const} = \exp(-\bar{N})^1$, приходя снова к формуле (114,3).

§ 115. Флуктуации в растворах

Флуктуации термодинамических величин в растворах могут быть вычислены тем же методом, с помощью которого были рассмотрены в § 112 флуктуации в телах, состоящих из одинаковых частиц. Соответствующие вычисления значительно упрощаются, если заранее учесть следующие соображения.

Рассмотрим некоторую малую часть раствора, содержащую заданное число N молекул растворителя, и поставим себе целью вычислить среднюю флуктуацию числа n молекул растворенного вещества в этой части, или, что то же, флуктуацию концентрации $c = n/N$ в ней. Мы должны рассмотреть для этого наиболее полное равновесие раствора, возможное при данном неравновесном значении n (ср. примечание на стр. 366). Задание концентрации не мешает установлению равновесия между данной малой частью и остальным раствором по отношению к обмену энергией между ними и по отношению к изменению их объемов. Первое означает (см. § 9), что температура остается постоянной вдоль всего раствора, а второе означает то же самое для давления (§ 12). Таким образом, для вычисления среднего квадрата $\langle (\Delta c)^2 \rangle$

¹⁾ То есть $\Omega = -PV = -\bar{N}T$ — в соответствии с уравнением состояния идеального газа.

достаточно рассматривать флуктуации концентрации, происходящие при неизменных температуре и давлении.

Этот факт уже сам по себе означает, что флуктуации концентрации, с одной стороны, и флуктуации температуры и давления—с другой, статистически независимы, другими словами¹⁾,

$$\langle \Delta T \Delta c \rangle = 0, \quad \langle \Delta c \Delta P \rangle = 0. \quad (115,1)$$

Минимальная работа, необходимая для изменения числа n на Δn при постоянных давлении и температуре, согласно (96,1) равна $R_{\min} = \Delta\Phi - \mu' \Delta n$, где μ' —химический потенциал растворенного вещества. Разлагая $\Delta\Phi$ по степеням Δn , имеем

$$\Delta\Phi \approx \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n} \right)_{P,T} \Delta n + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial n^2} \right)_{P,T} \frac{(\Delta n)^2}{2} = \mu' \Delta n + \left(\frac{\partial\mu'}{\partial n} \right)_{P,T} \frac{(\Delta n)^2}{2},$$

так что

$$R_{\min} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\mu'}{\partial n} \right)_{P,T} (\Delta n)^2.$$

Подставляя это выражение в общую формулу (112,1) и сравнивая с формулой распределения Гаусса (110,5), получим для искомого среднего квадрата флуктуации числа n

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \frac{T}{\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n} \right)_{P,T}}, \quad (115,2)$$

или, разделив на N^2 , для среднего квадрата флуктуации концентрации

$$\langle (\Delta c)^2 \rangle = \frac{T}{N \left(\frac{\partial\mu'}{\partial c} \right)_{P,T}}. \quad (115,3)$$

Последний, как и следовало (ср. стр. 372), обратно пропорционален количеству вещества (N) в данной малой части раствора.

Для слабых растворов $\partial\mu'/\partial n = T/n$, и формула (115,2) дает

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = n. \quad (115,4)$$

Обратим внимание на аналогию (которую и следовало ожидать) с формулой (113,1) для флуктуаций числа частиц в идеальном газе.

¹⁾ Более строго в этом можно убедиться способом, указанным в примечании на стр. 372. С помощью термодинамического соотношения $dE = T dS - P dV + \mu' dn$ (при $N = \text{const}$) переписываем формулу (96,1) в виде

$$dR_{\min} = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV + (\mu' - \mu'_0) dn.$$

Отсюда видно, что если выбрать в качестве величин x_i следующие: $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, $x_3 = \Delta n$, то термодинамически взаимными с ними будут: $X_1 = \Delta T/T$, $X_2 = -\Delta P/T$, $X_3 = \Delta\mu'/T$. Равенства (115,1) следуют тогда из $\langle x_3 X_1 \rangle = 0$, $\langle x_3 X_2 \rangle = 0$.