

СИСТЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

§ 59. Большое каноническое распределение Гиббса

Рассматривая в § 13 взаимодействие подсистемы с окружающими ее телами (термостатом), мы предполагали, что это взаимодействие состоит только в обмене энергией. В действительности, однако, очень часто взаимодействие подсистемы с окружением не сводится к одному обмену энергией, но включает также и обмен частицами. В процессе взаимодействия подсистема обменивается частицами с окружающей средой. Уходящие и приходящие частицы несут с собой энергию, так что обмен энергией и частицами идет одновременно. В этом случае переменной является не только энергия, но число частиц, имеющих в системе. Для того чтобы характеризовать состояние системы, недостаточно указать полную энергию системы, но необходимо также указать, сколько частиц в ней содержится. Благодаря взаимодействию с окружением, выделенная подсистема может побывать в различных квантовых состояниях, отличающихся при этом числом частиц, содержащихся в системе. Прежде чем перейти к выводу статистического распределения для этого случая, приведем некоторые примеры подсистем с переменным числом частиц.

Допустим, что наша подсистема представляет макроскопическую каплю или кристалл, находящийся в равновесии с паром или расплавом соответственно. Последние играют роль окружения (термостата). Молекулы с поверхности жидкости переходят в пар, а молекулы из пара конденсируются на поверхности жидкости. То же происходит с молекулами на поверхности кристалла. Если систематического перехода частиц из пара в жидкость или обратно не происходит, то в системе установится состояние равновесия, при котором число частиц, переходящих в обоих направлениях, уравнивается.

Другим примером системы с переменным числом частиц может послужить система, в которой происходит равновесная химическая реакция. В ходе химической реакции в выделенной

подсистеме (например, молекулах соединения AB) число частиц изменяется: уменьшается за счет реакции распада $AB \rightarrow A + B$ и увеличивается за счет синтеза $A + B \rightarrow AB$.

В состоянии равновесия между подсистемой и термостатом идет непрерывный обмен энергией и частицами. Условиями равновесия при обмене энергией служило равенство температур и давлений. Дополнительное условие равновесия при обмене частицами будет найдено в дальнейшем.

Перейдем к выводу статистического распределения системы с переменным числом частиц, т. е. распределения вероятностей W_{in} того, что подсистема находится в i -м состоянии и содержит при этом n частиц. Нахождение статистического распределения в этом случае отличается от рассмотренного в § 16 только тем, что число состояний подсистемы с данной энергией $\Omega(\varepsilon_i)$ нужно заменить на число состояний с данной энергией и данным числом частиц $\Omega(\varepsilon_i, n)$. Соответственно число состояний термостата будет $\Omega_0(E_0, N_0)$, причем сумма числа частиц в подсистеме и термостате остается постоянной,

$$N = n + N_0 = \text{const.}$$

Тогда вместо формулы (16,5) получаем

$$w_{in} \approx \Omega_0(E - \varepsilon_i, N - n) \Omega(\varepsilon_i, n),$$

или вместо (16,7)

$$\Omega_0(E - \varepsilon_i, N - n) = e^{\sigma(E - \varepsilon_i, N - n)}. \quad (59,1)$$

Поскольку размеры подсистемы малы, ее энергия и число содержащихся в ней частиц малы по сравнению с энергией и числом частиц во всей замкнутой системе, $\varepsilon_i \ll E$ и $n \ll N$. Поэтому, как и в § 16, мы можем разложить функцию

$$\sigma(E - \varepsilon_i, N - n)$$

в ряд по степеням ε_i и n и ограничиться первыми членами разложения. Это дает

$$w_{in} \approx e^{\sigma(E, N) - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial F_i}\right)_{\varepsilon_i=0} \varepsilon_i - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial n}\right)_{n=0} n} \Omega(\varepsilon_i, n), \quad (59,2)$$

или

$$w_{in} \approx \text{const} \cdot e^{\frac{\varepsilon_i - \mu n}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i, n), \quad (59,3)$$

где символом const обозначена постоянная величина $e^{\sigma(E, N)}$, не зависящая от ε_i и n ; через θ по-прежнему обозначена статистическая температура $\left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \sigma}\right)_{\varepsilon_i=0}$ и

$$\frac{\mu}{\theta} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial n}\right)_{n=0}. \quad (59,4)$$

Производная в формуле (59,4) берется при постоянном значении энергии и внешних параметров. Молекулярный смысл величины μ будет выяснен в следующем параграфе.

Подчеркнем, что в отличие от θ , μ может иметь любой знак. Действительно, в формуле (59,5) суммирование ведется по конечному числу частиц, в отличие от суммирования по бесконечному числу уровней в формуле (16,12).

Значение постоянной может быть найдено из условия нормирования:

$$\sum_i \sum_n \omega_{in} = 1,$$

где суммирование ведется по всем энергетическим уровням и всем возможным числам частиц в системе. Очевидно, имеем

$$\text{const} \cdot \sum_i \sum_n e^{\frac{\mu n - \varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i, n) = 1,$$

поэтому

$$\text{const} = \frac{1}{\sum_i \sum_n e^{\frac{\mu n - \varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i, n)}. \quad (59,5)$$

Искомое распределение вероятностей состояний системы с переменным числом частиц можно окончательно записать в виде

$$\omega_{in} = \frac{e^{\frac{\mu n - \varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i, n)}{\sum_i \sum_n e^{\frac{\mu n - \varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i, n)}. \quad (59,6)$$

Формула (59,6) отличается от формулы (16,13) только тем, что вместо одной переменной, характеризующей состояние системы — энергии, в ней содержится две переменные — энергия ε_i и число частиц в системе n . Мы будем называть распределение вероятностей (59,6) большим каноническим распределением.

Введем обозначение

$$\tilde{Z} = e^{-\frac{\mu n}{\theta}} \sum_i \sum_n e^{\frac{\mu n - \varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i, n).$$

При постоянном числе частиц в системе $n = \bar{n}$ величина \tilde{Z} совпадает с обычной функцией состояний.

С помощью Z распределение вероятностей (59,6) можно записать в стандартном виде:

$$w_{in} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i, n)}{\bar{Z}}.$$

Число состояний системы $\Omega(\epsilon_i, n)$ можно (в квазиклассическом приближении) выразить через объем фазового пространства $\Delta\Gamma$ по формуле (1,26):

$$\Omega(\epsilon_i, n) = \frac{\Delta\Gamma_n}{h^{3n}}, \quad (59,7)$$

где $\Delta\Gamma_n$ — объем фазового пространства системы, содержащей n частиц. Очевидно, что с изменением числа частиц изменяются число степеней свободы $3n$ и величина фазового объема:

$$\Delta\Gamma_n = \Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_{3n} \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_{3n}. \quad (59,8)$$

Тогда для вероятности того, что система находится в энергетическом состоянии, отвечающем элементу фазового объема $d\Gamma_n$, и содержит n частиц, получаем

$$dw_{in} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} d\Gamma_n}{\bar{Z} h^{3n}}. \quad (59,9)$$

Зная распределение вероятностей (59,6) или (59,9), можно находить средние значения всех величин, характеризующих состояние системы с переменным числом частиц.

По общей формуле образования средних находим среднее значение любой величины \bar{L} , зависящей от состояния подсистемы и числа частиц:

$$\bar{L} = \frac{\sum_i \sum_n L e^{\frac{\mu n - \epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i, n)}{\sum_i \sum_n e^{\frac{\mu n - \epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i, n)}. \quad (59,10)$$

В частности, среднее значение числа частиц при произвольном значении энергии системы равно

$$\bar{n} = \frac{\sum_i \sum_n n e^{\frac{\mu n - \epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i, n)}{\sum_i \sum_n e^{\frac{\mu n - \epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i, n)} = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_i \sum_n e^{\frac{\mu n - \epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i, n). \quad (59,11)$$

В системе с переменным числом частиц Z естественно называть функцией состояния или большой суммой (или интегралом) по состояниям.

Удобно ввести величину z , именуемую активностью, равную по определению

$$z = e^{\frac{\mu}{kT}}.$$

С помощью активности Z можно представить в виде

$$\tilde{Z} = \sum_{n=1}^N z^n Z_n, \quad (59,12)$$

где Z_n — статистическая сумма для n частиц.

В классическом приближении можно написать

$$\tilde{Z} = \sum e^{\frac{\mu n}{\theta}} Z_n \simeq \sum e^{\frac{\mu}{\theta}} e^{-\frac{F_n}{\theta}} \simeq e^{\frac{\mu \bar{n} - F}{\theta}} \simeq e^{\frac{\mu N - F}{\theta}}.$$

В следующем параграфе будет показано (см. формулу (60,4)), что $\mu N = \Phi$, где Φ — термодинамический потенциал Гиббса.

Поэтому для Z находим

$$\tilde{Z} = e^{\frac{pV}{\theta}} \quad (59,13)$$

или

$$p = \frac{\theta}{V} \ln \tilde{Z}. \quad (59,14)$$

Аналогично (59,11) можно записать в виде

$$\bar{n} = N = \theta \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \mu} = \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \ln z}. \quad (59,15)$$

Мы должны теперь перейти к установлению физического смысла параметра μ .

В § 17 был выяснен физический смысл формально введенной величины θ и было показано, что она представляет статистическую температуру. Условием статистического равновесия между квазинезависимыми подсистемами, могущими слабо взаимодействовать между собой и обмениваться энергией, служило равенство их температур. Замечательно то, что и формально введенная величина μ оказывается имеющей важный физический смысл, который можно выявить с помощью рассуждений, совершенно аналогичных рассуждениям § 17.

Рассмотрим некоторую систему, находящуюся в состоянии статистического равновесия. Выделим из нее две подсистемы, также находящиеся в состоянии статистического равновесия и слабо взаимодействующие между собой. Это взаимодействие

состоит во взаимном обмене энергией и частицами между обеими подсистемами. Для каждой из них можно написать распределение вероятностей состояний в виде

$$\omega_1 = A_1 e^{\frac{\mu_1 n_1 - \varepsilon_{i1}}{\theta}} \Omega_1$$

и

$$\omega_2 = A_2 e^{\frac{\mu_2 n_2 - \varepsilon_{k2}}{\theta_2}} \Omega_2,$$

где индексом 1 отмечены величины, относящиеся к первой, а индексом 2 — ко второй подсистеме.

Поскольку подсистемы являются квазинезависимыми, к ним можно применять теорему умножения вероятностей, а для вероятности одновременного нахождения первой системы в i -м, а второй — в k -м состояниях можно написать

$$\omega_{12} = \omega_1 \omega_2 = A_1 e^{\frac{\mu_1 n_1 - \varepsilon_{i1}}{\theta_1}} A_2 e^{\frac{\mu_2 n_2 - \varepsilon_{k2}}{\theta_2}} \Omega_1 \Omega_2. \quad (59,16)$$

С другой стороны, обе подсистемы вместе можно считать одной подсистемой с энергией, равной сумме ($\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{k2}$) и числом частиц, равным ($n_1 + n_2$). Поскольку эта подсистема находится в состоянии равновесия, для нее также можно написать большое статистическое распределение в виде

$$\omega_{12} = A e^{\frac{\mu (n_1 + n_2) - (\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{k2})}{\theta}} \Omega. \quad (59,17)$$

Если подсистемы находятся в равновесии друг с другом, то при установлении взаимодействия между ними их состояния не должны изменяться. Это означает, что должно остаться неизменным распределение вероятностей состояний в системе, образованной из двух подсистем. Для этого необходимо, чтобы выражения (59,16) и (59,17) были идентичны. Последнее условие требует, однако, выполнения равенств

$$\theta = \theta_1 = \theta_2 \quad (59,18)$$

$$\mu = \mu_1 = \mu_2. \quad (59,19)$$

Первое из них представляет хорошо знакомое условие равенства температур во всех квазинезависимых подсистемах, входящих в состав равновесной системы. Это условие было получено в § 17 для подсистем, взаимодействие между которыми сводилось к обмену энергией. Второе равенство является существенно новым. Оно показывает, что величина μ , относящаяся, как и θ , к термостату (см. § 17), в состоянии статистического равновесия должна иметь одинаковое значение во всех частях системы

Наряду с условиями постоянства температуры и давления постоянство μ является необходимым условием статистического равновесия в системе. Появление дополнительного условия равновесия связано с тем, что мы рассматриваем теперь подсистемы, могущие обмениваться между собой не только энергией, но и частицами.

Мы будем называть величину μ статистическим парциальным потенциалом термостата. В том случае, когда выделенная нами подсистема сама является макроскопической системой, условия равновесия позволяют относить μ к самой системе, а не к термостату. Действительно, в состоянии равновесия парциальные потенциалы термостата и макроскопической подсистемы должны быть равны. Не имеет, однако, смысла говорить о парциальном потенциале макроскопической подсистемы, например, молекулы. Напомним, что то же самое относилось и к статистической температуре θ . Она также представляет температуру термостата, но для макроскопической системы может быть отождествлена с температурой последней. Нельзя, однако, говорить о температуре отдельной молекулы.

С точки зрения молекулярных представлений условие (59,18) выражает требование, чтобы количества энергии, отдаваемой и получаемой подсистемой, были равны друг другу. Условие устанавливает, что при обмене частицами не только должны быть равны друг другу числа приходящих и уходящих из подсистемы частиц, но также равны и средние энергии, переносимые частицами. Если бы это было не так, например, если бы уходили только быстрые, а приходили только медленные частицы, то состояние равновесия было бы нарушено.

Очень важным и часто встречающимся случаем равновесия является равновесие в системе, находящейся во внешнем поле сил. Если силы допускают потенциал, то энергию, отнесенную к одной молекуле, можно написать в виде

$$v = v_0 + u(x, y, z).$$

Соответственно химический потенциал системы приобретает вид

$$\mu = \mu_0 + u(x, y, z),$$

где величины с индексом «нуль» относятся к системе вне поля. Условие равновесия (59,19) приобретает при этом вид

$$\mu_0 + u(x, y, z) = \text{const.} \quad (59,20)$$

Таким образом, во внешнем поле сил значение μ_0 оказывается переменным от точки к точке.