

### § 60. Основное термодинамическое равенство и вычисление парциальных потенциалов

Для выяснения термодинамических свойств системы с переменным числом частиц необходимо прежде всего найти основное термодинамическое равенство для таких систем. Последнее можно получить наиболее просто следующим образом.

Поскольку величины, входящие в основное термодинамическое равенство (24,5) — энергия, энтропия и объем, — обладают аддитивными свойствами, это равенство может быть написано не только для величин  $E$ ,  $\sigma$  и  $V$ , но также и для удельных значений этих величин, отнесенных к единице массы или к одной частице.

Пусть в системе содержится  $N$  частиц. Тогда энергию, энтропию и объем, приходящиеся на одну частицу, можно записать в виде  $E/N$ ,  $\sigma/N$  и  $V/N$ . Записав основное термодинамическое равенство для удельных величин, отнесенных к одной частице, имеем

$$d\left(\frac{E}{N}\right) = \theta d\left(\frac{\sigma}{N}\right) - p d\left(\frac{V}{N}\right).$$

Совершенно очевидно, что последнее равенство будет иметь место независимо от того, по какой причине изменяется удельное значение энергии и других величин — из-за изменения самих величин или из-за изменения числа частиц в системе. Поэтому в равенстве можно считать  $N$  переменной величиной и написать

$$\frac{dE}{N} - \frac{E dN}{N^2} = \theta \frac{d\sigma}{N} - \theta \sigma \frac{dN}{N^2} + pV \frac{dN}{N^2} - \frac{p dV}{N},$$

откуда

$$dE = \theta d\sigma - p dV + \left(\frac{E - \theta\sigma + pV}{N}\right) dN.$$

Обозначив

$$\mu = \frac{E - \theta\sigma + pV}{N}, \quad (60,1)$$

получаем

$$dE = \theta d\sigma - p dV + \mu dN. \quad (60,2)$$

Отсюда следует, что имеют место равенства

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\sigma, V}; \quad \frac{\mu}{\theta} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{E, V}. \quad (60,3)$$

Сравнение формул (60,3) и (59,4) убеждает нас в тождественности величины  $\mu$ , определенной формулой (60,1), и парциального потенциала. Первое из равенств (60,3) показывает, что парциальный потенциал равен производной от энергии по числу частиц. С точки зрения практического вычисления парциальных

потенциалов особенно важно равенство (60,1), которое показывает, что парциальный потенциал  $\mu$  представляет термодинамический потенциал Гиббса, отнесенный к одной частице:

$$\mu = \frac{E - \theta\sigma + pV}{\theta} = \frac{\Phi(p, T)}{N}. \quad (60,4)$$

Последнее оправдывает название парциального потенциала. Парциальный потенциал  $\mu$  удобнее всего выражать как функцию давления и температуры по формуле (60,4).

Формула (60,2) представляет основное термодинамическое равенство, написанное для системы с переменным числом частиц.

Заметим еще, что, переходя в (60,2) от энергии к свободной энергии обычным способом, т. е. вычитая из обеих частей (60,2) дифференциал  $d(TS)$ , можем написать

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN, \quad (60,2')$$

откуда

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}. \quad (60,3')$$

Полученные соотношения без труда могут быть обобщены на случай систем, содержащих частицы различных сортов. В дальнейшем мы будем рассматривать статистические свойства систем с переменным числом частиц и нам понадобятся конкретные выражения парциальных потенциалов. Они могут быть получены для газов и кристаллов.

С помощью (37,11) находим для парциального потенциала идеального одноатомного газа

$$\mu = -\frac{5}{2} kT \ln kT + kT \ln p - kTj, \quad (60,5)$$

где величина  $j$ , часто именуемая химической постоянной, равна

$$j = \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Аналогично для двухатомного газа можно получить

$$\mu = -\frac{7}{2} kT \ln kT + kT \ln p - kTj + kT \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) + \epsilon_0, \quad (60,6)$$

где химическая постоянная  $j$  и нулевая энергия  $\epsilon_0$  равны

$$j = \ln \left[ \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^2} \right]; \quad \epsilon_0 = \frac{h\nu}{2}.$$

В случае кристаллов, по определению парциального потенциала, имеем

$$\mu = \frac{F + pV}{N} = \frac{F}{N} + pv,$$

где  $F$  дается формулами (53,7) и (53,8), а  $v$  обозначает объем, приходящийся на одну частицу в кристалле. При низкой температуре  $T \ll \theta_c$ ,

$$\mu = -\frac{\pi^4 kT}{5} \left(\frac{T}{\theta_c}\right)^3 + pv. \quad (60,7)$$

Аналогично при высокой температуре,  $T \gg \theta_c$ ,

$$\mu = -3kT \ln \frac{T}{\theta_c} - kT + pv. \quad (60,8)$$

В последние формулы входит произведение  $pv$ , содержащееся в уравнении состояния кристалла, которое выражается через трудноизмеримые величины. Однако ввиду малости объема  $v$ , приходящегося на одну частицу, в большинстве случаев можно опустить малое слагаемое  $pv$ .

В заключение воспользуемся найденным значением парциального потенциала для того, чтобы записать распределение Максвелла в форме распределения Гиббса с переменным числом частиц. Для этого выразим  $\mu$  не через давление, а через объем системы. Получим

$$\mu = kT \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{\hbar^2}{2\pi m} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{(kT)^{3/2}} \right], \quad (60,9)$$

откуда

$$\frac{N}{V} \left( \frac{1}{2\pi m kT} \right)^{3/2} = \frac{1}{h^3} e^{\frac{\mu}{kT}}.$$

Подставляя это в распределение Максвелла (9,3), получаем

$$dn = e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \frac{d\Gamma}{h^3}. \quad (60,10)$$

Заметим, что парциальный потенциал идеального газа — весьма большая отрицательная величина.

Если газ находится во внешнем поле сил, то

$$\mu = kT \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{\hbar^2}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \right] + u(x, y, z)$$

и вместо (60,10) можно написать распределение Максвелла — Больцмана

$$dn = e^{\frac{\mu + u - \varepsilon}{kT}} \frac{d\Gamma}{h^3}. \quad (60,11)$$