

Расчет смешанной производной второго порядка по T и Σ дает тождество

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V, \Sigma}.$$

Если учесть, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_{T, V} = \frac{1}{T} \frac{\delta Q_{T, V}}{\partial \Sigma} = \frac{rd\Sigma}{T\delta\Sigma} = \frac{r}{T},$$

то приходим к уравнению, связывающему две характеристики одного и того же явления:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V, \Sigma} = -\frac{r}{T}.$$

Так как $r \geq 0$, то σ убывает с ростом температуры.

Еще несколько примеров на применение термодинамических функций даны в задачах к данной главе.

§ 13. ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

13.1. Химический потенциал. Основное термодинамическое равенство-неравенство для систем с переменным числом частиц

До сих пор нами рассматривались системы, имеющие постоянное число частиц. Изучение химических реакций, фазовых превращений и многих других явлений связано с применением термодинамики к объектам с переменным числом частиц. Для описания системы такого рода необходимы добавочные параметры N_k , задающие число частиц каждого сорта в системе.

Энергия системы не остается постоянной, если число частиц изменяется. Появляется еще один способ изменения энергии системы дополнительно к работе и теплообмену. Это следует учесть в выражении для первого начала термодинамики. Оно принимает вид

$$dU = \delta Q - \delta A + \sum_k \mu_k dN_k. \quad (13.1)$$

Добавочные слагаемые $\mu_k dN_k$ определяют приращение энергии в связи с изменением числа частиц всех возможных сортов. Коэффициенты μ_k получили название химических потенциалов. Очевидно, что они имеют смысл удельных, т. е. приходящихся на одну частицу, энергий, приносимых в систему частицами разных сортов (при условии $\delta Q = 0$ и $\delta A = 0$). Эти величины являются внутренними параметрами системы.

Формулировка второго начала термодинамики при переходе к системам с переменным числом частиц не изменяется. Следует помнить, однако, что энтропия, как и все другие термодинамические функции, в таких системах зависит от всех чисел N_k . Основное термодинамическое равенство-неравенство для систем с переменным числом частиц записывается так:

$$TdS \geq dU + \delta A - \sum_k \mu_k dN_k. \quad (13.2)$$

Для простой системы, состоящей из частиц одного сорта, имеем:

$$TdS \geq dU + PdV - \mu dN. \quad (13.3)$$

Если система описывается независимыми переменными S , V и N_k , то согласно (13.2)

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, V, N_{i \neq k}}, \quad (13.4)$$

т. е. химический потенциал есть энергия, которую приносит в систему одна частица k -го сорта при постоянных энтропии, объеме и числе частиц других сортов.

Приращение свободной энергии системы при независимых параметрах T , V и N_k равно

$$dF = -SdT - PdV + \sum_k \mu_k dN_k \quad (13.5)$$

и

$$\mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_{i \neq k}}. \quad (13.6)$$

Аналогично для переменных T , P , N_k используем термодинамический потенциал Гиббса (12.4):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dN_k,$$

а

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{i \neq k}}. \quad (13.7)$$

Таким образом, химический потенциал может быть выражен через другие термодинамические функции.

13.2. Зависимость термодинамических функций от числа частиц

Рассмотрим систему, состоящую из частиц одного сорта. Все термодинамические потенциалы обладают свойством аддитивности, и поэтому они являются однородными функциями первого порядка относительно всех аддитивных переменных. Напомним, что однородная относительно аргументов x , y , z , ... функция первого порядка определяется соотношением

$$f(\alpha x, \alpha y, \alpha z, \dots) = \alpha f(x, y, z, \dots).$$

Она может быть представлена в виде

$$f = x\varphi\left(\frac{y}{x}; \frac{z}{x}; \dots\right).$$

Обратимся к термодинамическим функциям U , F и G , можно записать для простой системы:

$$U = N\varphi\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \quad (13.8)$$

$$F = N\Psi\left(T, \frac{V}{N}\right), \quad (13.9)$$

$$G = Nf(T, P). \quad (13.10)$$

Учитывая (13.10), из (13.7) имеем:

$$\mu = \frac{G}{N}. \quad (13.11)$$

Таким образом, в переменных T , P , N химический потенциал не зависит от числа частиц в системе и равен удельному термодинамическому потенциалу Гиббса из расчета на одну частицу.

Это положение допускает обобщение на случай, когда имеется несколько сортов частиц в системе. Согласно определению однородной функции

$$\alpha G(T, P, N_1, N_2, \dots) = G(T, P, \alpha N_1, \alpha N_2, \dots).$$

Продифференцируем это равенство по α :

$$G(T, P, N_1, N_2, \dots) = \sum_i \frac{\partial G}{\partial (\alpha N_i)} \frac{\partial (\alpha N_i)}{\partial \alpha} = \sum_i N_i \frac{\partial G}{\partial (\alpha N_i)}.$$

Полагая теперь $\alpha = 1$, получаем:

$$G = \sum_i N_i \frac{\partial G}{\partial N_i}.$$

С другой стороны, производная от термодинамического потенциала по числу частиц N_i есть химический потенциал μ_i . Отсюда

$$G = \sum_i N_i \mu_i. \quad (13.12)$$

13.3*. Большой термодинамический потенциал Гиббса

При изучении систем с переменным числом частиц часто используется термодинамическая функция

$$\Upsilon = U - ST - \sum_i \mu_i N_i, \quad (13.13)$$

которая называется большим термодинамическим потенциалом Гиббса. Учитывая (13.12), (12.3) и (12.4), большой термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\Upsilon = F - G = -PV. \quad (13.14)$$

Найдем полный дифференциал функции Υ для простой системы

$$\Upsilon = U - ST - \mu N: \quad (13.15)$$

$$d\Upsilon = dU - SdT - TdS - \mu dN - Nd\mu. \quad (13.16)$$

Согласно основному термодинамическому равенству (13.3)

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

Подставляя дифференциал внутренней энергии в (13.16), получаем:

$$d\Gamma = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (13.17)$$

Таким образом, большой термодинамический потенциал Гиббса есть характеристическая функция в переменных T , V и μ . Очевидным образом из (13.17) вытекают соотношения:

$$S = -\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial T}\right)_{V, \mu}; \quad P = -\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial V}\right)_{T, \mu}; \quad N = -\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\mu}\right)_{T, V}. \quad (13.18)$$

В заключение найдем связь между изменениями основных интенсивных характеристик системы T , P и μ в равновесном процессе. Это соотношение потребуется в дальнейшем. Используя (13.14) вместо (13.13), запишем:

$$U = \sum_i \mu_i N_i + ST - PV.$$

Отсюда

$$dU = \sum_i N_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dN_i + SdT + TdS - VdP - PdV.$$

Исключая из этого равенства TdS с помощью (13.2), получаем уравнение

$$\sum_i N_i d\mu_i + SdT - VdP = 0. \quad (13.19)$$

§ 14. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ КАНОНИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

14.1. Термодинамические величины как средние по каноническому распределению

Уже говорилось, что в статистической физике макроскопические величины рассматриваются как средние по внутреннему микроскопическому движению. Каноническое распределение описывает системы с постоянной температурой и внешними параметрами. Для таких объектов справедливо правило: *все внутренние термодинамические параметры системы являются средними значениями соответствующих физических величин по ансамблю с каноническим распределением вероятностей.*

Члены ансамбля представляют собой исследуемую макроскопическую систему в различных возможных для нее состояниях. Если с i -м состоянием сопряжено значение L_i физической величины L , то среднее значение \bar{L} согласно (5.4) будет равно

$$\bar{L} = \sum_i W_i L_i,$$

где W_i — вероятность осуществления i -го состояния. Суммирование производится по всем возможным квантовым состояниям системы. Так как все квантовые состояния с одной и той же энергией равновероятны, то, согласно каноническому распределению (7.16), вероят-