а при низких температурах

$$C_V = 3Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

По мере приближения температуры к абсолютному нулю теплоемкость тела стремится к нулю, как это требует третье начало термодинамики. Однако рассмотренная простейшая теория колебаний решетки не способна объяснить экспериментальный результат: $C_V \sim T^3$ при $T \to 0$. При достаточно больших температурах теория приводит к практически постоянной, не зависящей от температуры теплоемкости. Это подтверждается опытными данными.

§ 15*. КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА ДЛЯ СИСТЕМ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

15.1*. Вывод распределения

Каноническое распределение Гиббса (см. § 7) обобщается на системы с переменным числом частиц. Предположим, что исследуемая система и термостат находятся не только в тепловом, но еще и в диффузионном контакте, т. е. обмениваются не только энергией, но и частицами. Оба вида взаимодействия происходят одновременно и имеют неупорядоченный, хаотический характер. Весь комплекс в целом считается замкнутым и находящимся в состоянии термодинамического равновесия. Внешние параметры системы постоянны, температура термостата не меняется, сохраняется полное число частиц N и суммарная энергия комплекса E.

Основные этапы вывода, выполняемого в § 7.1, повторяются. Вследствие слабости взаимодействия между частями энергия всей сложной системы равна сумме энергий подсистем. С той же точностью сумма числа частиц в системе и термостате равна N. Допустим еще, что в условиях термодинамического равновесия вероятность состояния системы полностью определяется заданием энергии ε и числа частиц n. Состояния при одних и тех же значениях ε и n считаются равновероятными. Система и термостат квазинезависимы по отношению друг к другу.

Требуется определить вероятность $W(\varepsilon, n)$ того, что система обладает энергией ε и числом частиц n. Применяя закон микроканонического распределения ко всей сложной системе и используя сделанные допущения, приходим к выводу, что

$$W(\varepsilon, n) \sim \Omega(\varepsilon, n)\,\Omega_T(E - \varepsilon, N - n), \qquad (15.1)$$

где Ω_T — число состояний термостата. Сумма

$$\sum_{\varepsilon}\sum_{n}\Omega(\varepsilon, n)\,\Omega_T(E - \varepsilon, N - n)$$

дает полное число состояний комплекса. Поэтому нормированное распределение (15.1) имеет вид

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n)\,\Omega_T(E-\varepsilon, N-n)}{\sum\limits_{\varepsilon}\sum\limits_{n}\Omega(\varepsilon, n)\,\Omega_T(E-\varepsilon, N-n)}. \tag{15.2}$$

Введем вспомогательную функцию σ:

$$\sigma(E-\varepsilon, N-n) = \ln\Omega_T(E-\varepsilon, N-n).$$

Допустим, что $\varepsilon \ll E$ и $n \ll N$. Тогда функцию σ можно разложить в ряд Тейлора по малым параметрам ε и n. С точностью до линейных членов

$$\sigma(E-\varepsilon, N-n) = \sigma(E, N) - \frac{\partial\sigma}{\partial E}\varepsilon - \frac{\partial\sigma}{\partial N}n. \tag{15.3}$$

Введем обозначения:

$$\beta = \frac{\partial\sigma}{\partial E}; \quad \gamma = \frac{\partial\sigma}{\partial N}.$$

После подстановки (15.3) в формулу (15.2) получаем:

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n)\,e^{-\beta\varepsilon-\gamma n}}{\sum\limits_{\varepsilon}\sum\limits_{n}\Omega(\varepsilon, n)\,e^{-\beta\varepsilon-\gamma n}}. \tag{15.4}$$

Для выяснения физического смысла параметров полученного распределения (15.4) обратим внимание на то, что согласно формуле Больцмана (6.10) вспомогательная функция σ пропорциональна энтропии термостата:

$$\sigma(E, N) = \frac{1}{k}S(E, N).$$

Используем теперь основное термодинамическое равенство (13.3) для систем с переменным числом частиц:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{\Lambda}{T}d\lambda - \frac{\mu}{T}dN.$$

(Энергия E отождествляется с внутренней энергией термостата U.) Отсюда следует, что

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}; \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}.$$

Таким образом,

$$\beta = \frac{1}{kT}; \quad \gamma = -\frac{\mu}{kT}.$$

После подстановки найденных значений для β и γ в распределение (15.4) получаем выражение

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n)\,e^{\frac{\mu n-\varepsilon}{kT}}}{\sum\limits_{\varepsilon}\sum\limits_{n}\Omega(\varepsilon, n)\,e^{\frac{\mu n-\varepsilon}{kT}}}, \tag{15.5}$$

которое называется каноническим распределением Гиббса для систем с переменным числом частиц или большим каноническим распределением.

15.2*. Свойства канонического распределения для систем с переменным числом частиц

Изучаемая система с термодинамической точки зрения находится в состоянии с фиксированными значениями температуры и химического потенциала. Эти же величины определяют систему в статистическом смысле: от μ и T зависит распределение, средние и наиболее вероятные значения энергии и числа частиц и т. д.

Большое каноническое распределение может быть формально применено и к отдельной микрочастице, если ее рассматривать как квазинезависимую подсистему. Понятно, что в этом случае T и μ характеризуют совокупность микрочастиц в системе, играющей роль термостата.

В полной аналогии со статистической суммой Z канонического распределения Гиббса во всех приложениях большого канонического распределения важную роль играет так называемая большая статистическая сумма по состояниям

$$\Phi = \sum_{\varepsilon}\sum_{n}\Omega(\varepsilon, n)\, e^{\frac{\mu n-\varepsilon}{kT}}. \tag{15.6}$$

Она служит нормировочным множителем в распределении вероятностей (15.5), поэтому без нее нельзя обойтись при вычислении термодинамических величин.

Методы вычисления термодинамических функций с помощью большого канонического распределения такие же, как при использовании обычного канонического распределения. В частности, можно вывести некоторые полезные формулы. Если $N = \overline{n}$, то

$$N = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Phi, \tag{15.7}$$

$$U = kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\Phi + \mu N. \tag{15.8}$$

Доказать справедливость (15.7) и (15.8) мы предоставляем самому читателю.

Большое каноническое распределение широко применяется при исследовании фазовых превращений, явлений, протекающих на поверхности тел, и т. д. Далее оно используется для нахождения распределения частиц по состояниям в квантовых идеальных газах.

Задачи к главе IV

4.1. Записать выражения для свободной энергии, термодинамического потенциала Гиббса и энтальпии идеального газа. Результат выразить через соответствующие характеристические переменные.