

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

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

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 $N = \bar{n}$, то

$$N = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Phi, \quad (15.7)$$

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

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.

4.2. Найти формулу связи термического и калорического уравнений состояния для произвольной простой системы.

Решение.

Из основного термодинамического равенства следует:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV.$$

Перейдем в этом отношении к переменным V и T . Подставляя в него

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

имеем:

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right]; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

Находя двумя способами смешанную производную второго порядка и приравнивая результаты, получаем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

4.3. Плотность энергии равновесного электромагнитного излучения в полости зависит только от температуры. Давление излучения равно одной трети от плотности энергии. На основании этих данных записать термическое и калорическое уравнение состояния. Используя связь между уравнениями (см. задачу 4.2), установить зависимость плотности энергии от температуры.

О т в е т. $\tilde{u} = \sigma T^4$, $\sigma = \text{const}$. (Это известный закон Стефана — Больцмана.)

4.4. Показать, что из термического уравнения состояния Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

следует:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

4.5. Показать, что энергия электрического поля в среде, введенная в электродинамике, должна рассматриваться как свободная энергия системы (диэлектрик во внешнем электрическом поле).

Решение.

Согласно данным задачи 3.6 основное термодинамическое равенство для системы (диэлектрик во внешнем поле) имеет вид

$$Td\tilde{S} = d\tilde{U} - \vec{E}d\vec{D}.$$

\tilde{S} и \tilde{U} — удельные (на единицу объема) энтропия и энергия. С помощью этого отношения найдем изменение удельной свободной энергии:

$$d\tilde{F} = -SdT + \vec{E}d\vec{D}$$

(см. формулу (12.6), где следует положить $dV = 0$; $\Lambda = -\vec{E}$, $\lambda = \vec{D}$). Отсюда

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \vec{D}} = \vec{E}$$

$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \vec{D}} \right)$ — вектор с компонентами $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial D_x}$; $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial D_y}$; $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial D_z}$. Интегрируя последнее равенство, получаем:

$$\tilde{F} = \int \vec{E} d\vec{D} + \tilde{F}_0 = \frac{D^2}{2\epsilon\epsilon_0} + \tilde{F}_0.$$

\tilde{F}_0 — свободная энергия при отсутствии поля. Свободная энергия есть функция температуры. При интегрировании предполагается, что диэлектрическая проницаемость ϵ не зависит от индукции \vec{D} (но может зависеть от температуры).

Слагаемое

$$\frac{D^2}{2\epsilon\epsilon_0} = \frac{1}{2} \vec{E} \vec{D}$$

есть часть свободной энергии, связанная с электрическим полем в диэлектрике. Оно совпадает с плотностью энергии электрического поля. (Отсюда видно, что уравнения Максвелла справедливы, если допустить постоянство температуры и объема всех тел и неизменность их электрических (и магнитных) свойств.)

4.6. Записать основное термодинамическое равенство для системы: диэлектрик во внешнем электрическом поле, если в качестве внешнего параметра использовать вектор поляризации вещества \vec{p} (дипольный момент единицы объема) или напряженность поля \vec{E} .

Решение.
Поскольку

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{p},$$

имеем для элементарной работы:

$$\delta \tilde{A} = - \vec{E} d\vec{D} = - d \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \right) - \vec{E} d\vec{p}. \quad (1)$$

Первое слагаемое есть работа возбуждения поля в вакууме, оно будет иметь место и при отсутствии диэлектрика.

Теперь основное термодинамическое равенство принимает вид

$$Td\tilde{S} = d\tilde{U} - d \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \right) - \vec{E} d\vec{p}. \quad (2)$$

Удобно вместо внутренней энергии ввести функцию

$$\tilde{U}_c = \tilde{U} - \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2.$$

При этом

$$Td\tilde{S} = d\tilde{U}_c - \vec{E} d\vec{p}.$$

Величина \tilde{U}_c определяет внутреннюю энергию поляризованного вещества без энергии возбуждения поля в вакууме, т. е. учитывает только ту часть энергии, которая непосредственно связана с раздвижением зарядов и ориентацией дипольных моментов молекул.

Пусть теперь внешним параметром будет \vec{E} . Для перехода к новой переменной добавим и вычтем в формулах (1) и (2) слагаемое $(-\vec{p} d\vec{E})$. Получаем:

$$\delta \tilde{A} = - d \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \vec{p} \vec{E} \right) + \vec{p} d\vec{E},$$

$$Td\tilde{S} = dU - d \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \vec{p} \vec{E} \right) + \vec{p} d\vec{E}.$$

Введем функцию

$$\tilde{U}_\Pi = \tilde{U} - \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 - \vec{p} \vec{E}.$$

Слагаемое $(-\vec{p} \vec{E})$ есть потенциальная энергия диполя с моментом \vec{p} во внешнем электрическом поле. Тогда

$$Td\tilde{S} = d\tilde{U}_\Pi + \vec{p} d\vec{E}.$$

Если диэлектрик изотропен и однороден и поле однородно, то векторы \vec{E} и \vec{p} коллинеарны. В этом случае можно не учитывать векторный характер указанных величин и написать:

$$Td\tilde{S} = d\tilde{U}_\Pi + p dE.$$

Умножив последнее равенство на объем, выполним переход от удельных характеристик к параметрам, описывающим систему как целое:

$$TdS = dU_\Pi + \pi dE. \quad (3)$$

Здесь π — полный дипольный момент образца. Соотношение (3) справедливо лишь при постоянном объеме. Если объем изменяется, то следует добавить в правую часть слагаемое PdV и считать все внутренние параметры зависящими от объема:

$$TdS = dU_\Pi + PdV + \pi dE. \quad (4)$$

При использовании выражений типа (4) следует изменить определения термодинамических функций. В частности, термодинамический потенциал положим равным

$$G = U_\Pi - TS + PV.$$

Легко показать, что

$$dG = -SdT + VdP - \pi dE.$$

Из последнего равенства следует тождество

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T, P} = -\left(\frac{\partial \pi}{\partial P}\right)_{T, E}.$$

Это соотношение связывает явление электрострикции (изменение объема при изменении внешнего поля) и пьезоэффект (возбуждение электрической поляризации при изменении механического состояния вещества).

4.7. Используя аналогию между электрическими и магнитными величинами в электродинамике, записать соотношения для магнетика во внешнем магнитном поле, подобные тем, которые были составлены для диэлектрика в задаче 4.6.

4.8. Рассмотреть явление охлаждения при адиабатическом размагничивании парамагнитного вещества.

Решение.

По аналогии с формулой (4) задачи 4.6 имеем:

$$TdS = dU_\Pi + PdV + IdH,$$

где

$$U_\Pi = U - \frac{1}{2} \mu_0 VH^2 - IH,$$

H — напряженность магнитного поля и I — дипольный магнитный момент всего образца. Очевидно, что

$$dU_\Pi = TdS - PdV - IdH.$$

Отсюда следует тождество

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

Найденное соотношение служит теоретической основой явления охлаждения при адиабатическом размагничивании вещества, с помощью которого удалось приблизиться к абсолютному нулю. Обратим внимание, что

$$\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_{H, V} = \left(T \frac{\partial I}{\delta Q}\right)_{H, V} = \left(T \frac{\partial I}{C dT}\right)_{H, V} = \frac{T}{C_{H, V}} \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{H, V},$$

где $C_{H, V}$ — теплоемкость при постоянном объеме и напряженности магнитного поля. Поэтому справедливо равенство

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S, V} = - \frac{T}{C_{H, V}} \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{H, V}.$$

Согласно закону Кюри, найденному экспериментально, магнитная восприимчивость $\chi = \frac{\gamma}{T}$, где $\gamma = \text{const}$. Поэтому

$$I = \chi \mu_0 H V = \gamma \mu_0 \frac{H V}{T}$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{H, V} = - \gamma \mu_0 \frac{H V}{T^2}.$$

В итоге получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S, V} = \gamma \mu_0 \frac{H V}{C_{H, V} T} > 0.$$

При низких температурах $C_V \sim T^3$. Поэтому при уменьшении магнитного поля температура резко понижается. (Однако достичь температуры $T = 0$ таким образом нельзя. Вблизи абсолютного нуля χ перестает зависеть от температуры, и производная $\frac{\partial I}{\partial T}$ стремится к нулю при $T \rightarrow 0$.)

Опыт по охлаждению вещества с помощью адиабатического размагничивания ставится следующим образом. Немного парамагнетика (например, железоаммониевых квасцов) помещается между полюсами сильного электромагнита. Образец омывается жидким гелием. За счет хорошего контакта достигаются изотермические условия при намагничивании. В магнитном поле магнитные моменты отдельных частиц ориентируются одинаково. Этим достигается известное упорядочение в системе и, следовательно, уменьшение энтропии (см. переход $1 \rightarrow 2$ на рис. 23).

Если удалить жидкий гелий, то вокруг образца создается пустота. Образуется адиабатическая оболочка. Если теперь выключить магнитное поле, то вещество размагничивается в адиабатических условиях. Энтропия при этом остается постоянной, а температура падает (переход $2 \rightarrow 3$ на рис. 23).

Но постоянной является только энтропия образца в целом. Энтропия же системы магнитных моментов при разупорядочивании

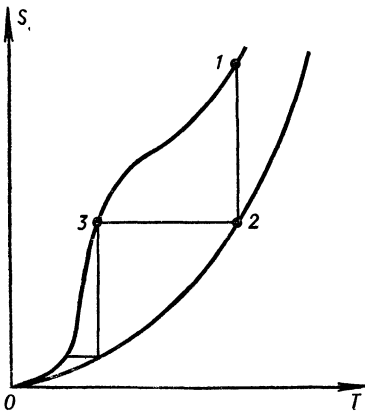


Рис. 23

их ориентации должна возрасти. На столько же убывает энтропия «немагнитной» подсистемы. При этом происходит передача теплоты от «немагнитной» подсистемы к «магнитной» подсистеме. За счет этого и происходит охлаждение.

Новейшее видоизменение этого метода основано на эффекте адиабатического размагничивания системы атомных ядер. Этим способом достигнуты температуры до 10^{-6} К.

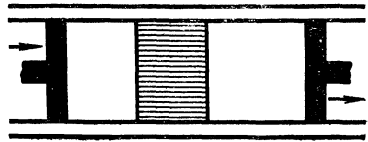


Рис. 24

4.9. Методом термодинамических функций исследовать изменение температуры газа при прохождении им скачкообразного изменения давления (эффект Джоуля — Томсона).

Решение.

Чтобы процесс был равновесным, газ прогоняется через пористую перегородку (рис. 24), по обе стороны которой давление различно ($P_2 < P_1$).

Пусть левый поршень из некоторого начального положения передвинулся вплотную к перегородке. При этом была совершена работа

$$A_1 = P_1 (0 - V_1) = -P_1 V_1,$$

если сжатие происходило изобарически. Другой поршень вначале стоял возле перегородки, а в конце процесса переместился так, что газ занял объем V_2 . Если расширение газа было изобарическим, то работа равна

$$A_2 = P_2 (V_2 - 0) = P_2 V_2.$$

Допустим также, что вся система была помещена в адиабатическую оболочку, поэтому полная работа связана с изменением внутренней энергии как

$$\Delta U = -A$$

или

$$U_2 - U_1 = - (A_1 + A_2) = P_1 V_1 - P_2 V_2.$$

Отсюда следует, что в процессе Джоуля — Томсона

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1,$$

т. е. что этот процесс изоэнтальпический.

Согласно (12.14)

$$dH = TdS + VdP.$$

Перейдем к переменным T и P . Дифференциал энтропии в этих переменных равен

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT.$$

После подстановки

$$dH = \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right] dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT.$$

При изоэнтальпическом процессе $dH = 0$ и отношение изменений давления и температуры равно

$$\left[\frac{\partial T}{\partial P} \right]_H = - \frac{V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}. \quad (1)$$

Правая часть найденного равенства определяет эффект. Ее следует преобразовать так, чтобы в ней фигурировали непосредственно измеряемые величины. Нетрудно видеть, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

Из тождества (12.12) следует:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Изменяя запись левой части и подставляя выражения для производных от энтропии, получаем:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{1}{C_P} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right].$$

Для идеального газа выражение в квадратных скобках оказывается равным нулю. Для газа Ван-дер-Ваальса производная $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ вычислена в задаче 5.7. С точностью до малых членов первого порядка

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{1}{C_P} \left(\frac{2a}{RT} - b \right).$$

Отсюда видно, что при $T < \frac{2a}{Rb}$ эффект отрицателен и может быть использован для охлаждения газа.

4.10. Дано выражение для свободной энергии системы:

$$F = C_V T (1 - \ln T) - \frac{a}{V} - RT \ln (V - b).$$

Найти термическое и калорическое уравнения состояния.

О т в е т.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}; \quad U = C_V T - \frac{a}{V}.$$