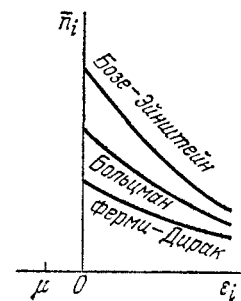


Бозе — Эйнштейна и Больцмана показано на отдельном рис. 74. Интересный характер вырождения при  $T = 0$  имеет бозе-газ. Химический потенциал бозе-газа при  $T = 0$  должен обращаться в нуль. Для доказательства предположим, что при  $T = 0$  химический потенциал в нуль не обращается ( $\mu < 0$ ). Тогда при  $T = 0$  мы получили бы по формуле (82.10) бесконечное значение для  $\bar{n}_1$  (напомним, что  $\epsilon_1 = 0$ ). А это при конечном числе частиц  $N$  невозможно. Это и доказывает, что при  $T = 0$  должно быть  $\mu = 0$ . Но тогда, как видно из формулы (82.10), все числа заполнения  $\bar{n}_i$  при  $T = 0$  обратятся в нуль, за исключением числа  $\bar{n}_1$ . Значит, при приближении к абсолютному нулю бозе-частицы все более и более будут накапливаться на нижнем квантовом уровне  $\epsilon_1 = 0$  и, наконец, все они окажутся на нем при  $T = 0$ . Это явление получило название бозе-эйнштейновской конденсации. Разумеется, такая «конденсация» не имеет ничего общего с конденсацией пара в жидкость.

Для применения распределений (82.9) и (82.10) к конкретным вопросам надо знать выражения для энергий  $\epsilon_i$  и соответствующих им чисел квантовых состояний  $Z_i$ . Это будет сделано в надлежащих местах нашего курса при изучении конкретных явлений.

Рис. 74.



### § 83. Термодинамический смысл химического потенциала

1. Начнем сначала с некоторых общих соотношений *термодинамики систем с переменным числом частиц*. Если число частиц  $N$  в системе может изменяться, то в формуле (45.2) надо добавить член  $\mu^* dN$ , учитывающий изменение внутренней энергии газа за счет изменения числа частиц. Вместо (45.2) следует писать

$$dU = T dS - P dV + \mu^* dN. \quad (83.1)$$

Такой же член добавится в правых частях формул (45.3), (45.6), (45.7). Величина  $\mu^*$  в термодинамике и называется *химическим потенциалом*. Из этого определения следует

$$\mu^* = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V, S} = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T, P} = \left( \frac{\partial I}{\partial N} \right)_{P, S}. \quad (83.2)$$

Все термодинамические величины можно разделить на *интенсивные* и *экстенсивные*. *Интенсивные величины* — это такие величины, которые зависят только от внутреннего состояния тел, но не от их размеров. К ним относятся, например, температура и давление. *Экстенсивные величины* — это величины, которые изменяются пропорционально массе системы, если при этом внутреннее

состояние ее не меняется. Примерами таких величин являются внутренняя и свободная энергия, энтропия, термодинамический потенциал и пр. Найдем общий вид зависимости некоторых из этих величин от числа  $N$  частиц в системе. Начнем с термодинамического потенциала  $\Phi$ . Для систем с переменным числом частиц он является функцией  $T$ ,  $P$  и  $N$ , т. е.  $\Phi = \Phi(T, P, N)$ . Сохраняя  $T$  и  $P$  неизменными, увеличим число частиц в  $\alpha$  раз. Тогда  $\Phi$  возрастет в такое же число раз, а потому  $\alpha\Phi = \Phi(T, P, \alpha N)$ . Выберем теперь  $\alpha$  так, чтобы  $\alpha N = 1$ , т. е.  $\alpha = 1/N$ . Тогда

$$\Phi = N\Phi(T, P, 1). \quad (83.3)$$

Отсюда

$$\mu^* = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial N}\right)_{T, P} = \Phi(T, P, 1). \quad (83.4)$$

$$\Phi = \mu^*(T, P) N. \quad (83.5)$$

*Химический потенциал  $\mu^*$  может быть, таким образом, истолкован как термодинамический потенциал, отнесенный к одной частице.*

Через остальные термодинамические функции химический потенциал не может быть истолкован столь просто. Например, для свободной энергии можно написать  $\Psi = \Psi(T, V, N)$ . При увеличении  $N$  в  $\alpha$  раз в такое же число раз увеличивается не только  $\Psi$ , но и  $V$ , т. е.  $\alpha\Psi = \Psi(T, \alpha V, \alpha N)$ . Полагая снова  $\alpha = 1/N$ , получаем

$$\Psi = N\Psi\left(T, \frac{V}{N}, 1\right), \quad (83.6)$$

Число частиц  $N$  стоит не только в качестве множителя, но и под знаком функции  $\Psi\left(T, \frac{V}{N}, 1\right)$ . Поэтому  $\mu^* = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial N}\right)_{T, V} \neq \Psi\left(T, \frac{V}{N}, 1\right)$ .

Термодинамическое определение  $\mu^*$  не однозначно. Величины  $U$  и  $S$  определены с точностью до произвольных аддитивных постоянных  $U_0$  и  $S_0$ , а следовательно,  $\Psi$  и  $\Phi$  — с точностью до линейной функции температуры  $U_0 - S_0 T$ . Если бы  $U_0$  и  $S_0$  не зависели от числа частиц  $N$ , то их наличие никак не сказалось бы на величине  $\mu^*$ . Но  $U_0$  и  $S_0$  могут зависеть от  $N$ . В этом случае в выражении для  $\mu^*$  появится в качестве слагаемого произвольная линейная функция температуры. Для однозначности определения надо фиксировать начала отсчета энергии и энтропии.

2. Переходя к статистикам Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна, будем пользоваться выражениями для энтропии (82.5) и (82.6). Входящие в них постоянные не существенны, так как они не зависят от числа частиц  $N$ . Для конкретности вычислим химический потенциал  $\mu^*$  ферми-газа. Удобнее всего воспользоваться свободной энергией  $\Psi$ . Будем изменять число частиц в системе  $N$ , сохраняя  $T$  и  $V$  неизменными. Найдем соответствующее приращение

свободной энергии  $d\Psi$ . Поскольку объем  $V$  остается неизменным, а частицы между собой не взаимодействуют, то при изменении  $N$  энергетические уровни  $\varepsilon_i$  и соответствующие им числа  $Z_i$  меняться не будут. Будут меняться только числа заполнения  $N_i$ . Поэтому для приращения энтропии из (82.5) получаем

$$dS = -k \sum_i \ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} dN_i.$$

В состоянии равновесия имеет место соотношение (82.7), из которого следует  $\ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} = \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}$  (так как  $A = e^{-\frac{\mu}{kT}}$ ). Таким образом,

$$dS = -k \sum_i \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} d\bar{N}_i.$$

Сумма  $\sum \varepsilon_i d\bar{N}_i$  дает приращение внутренней энергии  $dU$ . Кроме того,  $\sum dN_i = d\sum N_i = dN$ . В результате получим

$$T dS = -\mu dN + dU,$$

или

$$d\Psi = \mu dN.$$

Отсюда

$$\mu^* = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{T, V} = \mu. \quad (83.7)$$

То же справедливо и в статистике Бозе — Эйнштейна. Мы доказали, таким образом, что в распределениях (82.9) и (82.10) величина  $\mu$  есть химический потенциал в термодинамическом смысле.

## § 84. Теорема Нернста

1. В 1906 г. термодинамика обогатилась новым фундаментальным законом, открытым Нернстом (1864—1941) эмпирическим путем. Этот закон получил название *тепловой теоремы Нернста*. Теорема Нернста не может быть логически выведена из остальных начал термодинамики, а потому ее часто называют *третьим началом термодинамики*. Мы не будем останавливаться на первоначальной формулировке теоремы, данной самим Нернстом. Она представляет только исторический интерес. Приведем сразу современную расширенную формулировку теоремы, принадлежащую в основном Планку.

Содержание теоремы Нернста сводится к двум утверждениям. Первое утверждение состоит в том, что *при приближении к абсолютному нулю энтропия стремится к определенному конечному пределу*. Поэтому имеет смысл говорить об энтропии тела при абсолютном нуле температуры. Нетривиальность этого утверждения станет