

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 4 Распределение Гиббса с переменным числом частиц.

лектор: Образовский Е. Г.

22 февраля 2025 г.

Пусть тело в термостате имеет температуру термостата, но находится поначалу само по себе в неравновесном состоянии (характеризуемом каким-то параметром x), а затем переходит к равновесному состоянию. При таком переходе должна возрасти полная энтропия замкнутой системы — тела и термостата:

$$S_{\text{полн}} = S_0 + S, \quad \Delta S_{\text{полн}} \geq 0. \quad (1)$$

Это условие неудобно для расчетов, так как для его использования надо было бы знать энтропию термостата. Используя тот факт, что в течение всего процесса установления равновесия термостат пребывает в равновесном состоянии, можно преобразовать это условие к такому виду, что в него будет входить только температура термостата.

переменное число частиц.

Происходит обмен теплотой между телом и термостатом:

$$\Delta E = \delta Q = -\Delta E_0, \quad (2)$$

причем состояние термостата остается равновесным, так что изменение его энтропии равно

$$\Delta S_0 = -\frac{\delta Q}{T_0}; \quad (3)$$

отсюда

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{полн}} &= \Delta S - \frac{\Delta E}{T_0} = \frac{T_0 \Delta S - \Delta E}{T_0} = -\frac{\Delta(E - T_0 S)}{T_0} = \\ &= -\frac{\Delta F(T_0, V, x)}{T_0} \geq 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Итак, $\Delta F(T_0, V, x) \leq 0$ при $T_0 = \text{const}$, $V = \text{const}$: если тело находится в термостате и над ним не совершается работа, то прочие макроскопические параметры, определяющие состояние тела, приходят к таким значениям, при которых свободная энергия минимальна.

переменное число частиц.

Рассмотрим еще одну задачу: термостат является одновременно и баростатом, тело может изменять объем — найти условия равновесия. Тогда изменение энтропии термостата можно записать в виде

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta E_0 + P_0 \Delta V_0}{T_0} = -\frac{\Delta E + P_0 \Delta V}{T_0}, \quad (5)$$

где изменения энергии и объема системы выражены через изменения этих величин для термостата: $\Delta E = -\Delta E_0$, $\Delta V = -\Delta V_0$. Изменение полной энтропии равно

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{полн}} &= \Delta S - \frac{\Delta E + P_0 \Delta V}{T_0} = -\frac{\Delta(E - T_0 S + P_0 V)}{T_0} = \\ &= -\frac{\Delta \Phi(T_0, P_0, x)}{T_0} \geq 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Итак, $\Delta \Phi(T_0, P_0, x) \leq 0$ при $T_0 = \text{const}$, $P = \text{const}$: если тело находится в термостате-баростате, то прочие макроскопические параметры, определяющие состояние тела, приходят к таким значениям, при которых минимален потенциал Гиббса.

переменное число частиц.

Большое каноническое распределение Пусть тело, находящееся в термостате, может обмениваться с ним не только теплом, но и частицами. Задача состоит в том, чтобы найти вероятность того, что тело содержит заданное число частиц N и находится при этом в определенном состоянии k (энергия которого равна $E_{N,k}$). Объем же тела предполагается фиксированным. Схема решения задачи такова же, как при выводе канонического распределения. Вероятность определяется статистическим весом термостата:

$$w_{N,k} = A e^{S_0(E_{\text{полн}} - E_{N,k}, N_{\text{полн}} - N)}. \quad (7)$$

Используем соотношение $dE = TdS - PdV + \mu dN$, откуда $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\mu/T$. Разложение величины, стоящей в показателе, по относительно малым E и N дает:

$$S_0 = S_0(E_{\text{полн}}, N_{\text{полн}}) - \frac{E}{T} + \frac{\mu}{T} N \quad (8)$$

Тогда распределение вероятности

$$w_{N,k} = \frac{1}{Q} e^{(\mu N - E_{N,k})/T}, \quad (9)$$

где Q — **большая статсумма**:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/T} \sum e^{-E_{N,k}/T}. \quad (10)$$

Полученное распределение называется **большим каноническим распределением Гиббса**.

Флуктуации числа частиц в большом каноническом ансамбле.

Из определения большой статсуммы

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} e^{-\beta F} \quad (11)$$

имеем ряд равенств

$$\bar{N} = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta\mu N} e^{-\beta F} = \frac{1}{\beta Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu} \right), \quad (12)$$

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\beta^2 Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \mu^2} \right) = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \mu} \right) + \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu} \right)^2 \right]. \quad (13)$$

Значит

$$\overline{\Delta N^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 = \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial(\beta\mu)^2} = T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right). \quad (14)$$

Поскольку температура и химический потенциал – величины интенсивные, из последней формулы следует, что $\overline{\Delta N^2} \sim N$, то есть относительные флуктуации числа частиц очень малы.

Тогда большую статсумму можно записать в виде

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} e^{-\beta F} \approx e^{\beta\mu \bar{N}} e^{-\beta F} \delta N = e^{-\beta\Omega}. \quad (15)$$

В последнем равенстве ввели новый термодинамический потенциал

$$\Omega = F - \mu N = -PV \quad (16)$$

и пренебрегли величиной $\ln \delta N \sim \ln N$.

Тогда

$$d\Omega = -SdT - PdV + \mu dN - \mu dN - Nd\mu = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (17)$$

Вычислив $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ получим

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T}. \quad (18)$$

Пример: больцмановский газ.

Рассмотрим идеальный одноатомный больцмановский газ в ящике объема V при температуре T . В качестве системы выберем один уровень с энергией ϵ_k . Среднее число частиц на одном уровне очень мало, поэтому

$$Q_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{(\mu-\epsilon_k)n_k/T} \approx 1 + e^{(\mu-\epsilon_k)/T}. \quad (19)$$

Среднее число частиц на уровне k равно

$$\bar{n}_k = T \left(\frac{\partial \ln Q_k}{\partial \mu} \right)_T \approx e^{(\mu-\epsilon_k)/T}. \quad (20)$$

переменное число частиц.

Полное число частиц:

$$N = \sum_k \bar{n}_k = \sum_k e^{(\mu - \epsilon_k)/T} \approx \int e^{(\mu - \epsilon)/T} \frac{d^3 p V}{(2\pi\hbar)^3} = e^{\mu/T} V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (21)$$

Средняя энергия:

$$\begin{aligned} E &= \sum_k \epsilon_k \bar{n}_k = \sum_k \epsilon_k e^{(\mu - \epsilon_k)/T} = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum_k e^{(\mu - \epsilon_k)/T} \right)_{\mu/T} = \\ &= T^2 \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu/T} = \frac{3}{2} NT. \end{aligned} \quad (22)$$

Химический потенциал бoльцмановского газа при заданном числе частиц N равен

$$\mu = -T \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (23)$$

Пример: адсорбция

Атомы газа могут оседать (адсорбироваться) на поверхности сосуда. Имеется определённое количество M мест на поверхности, на которые может быть адсорбирован атом. Каждое из них может принять не более одного атома. Какая доля возможных мест окажется занята атомами? (Эта доля называется степенью адсорбции). N_0 атомов больцмановского газа занимают объем V , температура T . Энергия адсорбированного атома равна $-\varepsilon$.

Рассмотрим случай $N_0 \gg M$.

Обозначим число адсорбированных атомов N_a , число доступных мест на поверхности M , число атомов в газовой фазе $N_g = N_0 - N_a$, где N_0 – полное число атомов. Свободная энергия адсорбированных атомов равна

$$F_a = -\varepsilon N_a - T \ln \frac{M!}{N_a! (M - N_a)!}, \quad (24)$$

откуда находим химический потенциал адсорбированных атомов

$$\mu_a = \left(\frac{\partial F_a}{\partial N_a} \right)_{T,V} = -\varepsilon + T \ln \frac{N_a}{(M - N_a)}. \quad (25)$$

Приравнявая химическому потенциалу атомов в газовой фазе

$$\mu_g = -T \ln \left[\frac{V}{N_0} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (26)$$

где мы учли, что $N_g = N_0 - N_a \gg N_a$, получим степень адсорбции

$$\alpha(V, T) \equiv \frac{N_a}{M} = \frac{1}{1 + \frac{V}{N_0} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon/T}}. \quad (27)$$

Этот же результат можно получить с помощью большого канонического распределения. Разобьем поверхность на ячейки, которые могут быть либо пусты, либо заняты только одной частицей. Мы можем рассматривать одну ячейку как систему, способную обмениваться энергией и частицами с газом. Степень адсорбции α — отношение числа адсорбированных атомов к числу мест на поверхности — равна среднему числу атомов, находящихся на каждом из возможных мест.

Среднее число заполнения

$$\bar{n}_k = T \left(\frac{\partial \ln Q_k}{\partial \mu} \right)_T = T \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 + e^{(\mu+\varepsilon)/T}) \right)_T = \frac{1}{1 + e^{-(\mu+\varepsilon)/T}}. \quad (28)$$

Подставляя значение химического потенциала больцмановского газа

$$\mu = -T \ln \left[\frac{V}{N_0} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (29)$$

получим такой же результат

$$\alpha(V, T) \equiv \bar{n}_k = \frac{1}{1 + \frac{V}{N_0} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon/T}}. \quad (30)$$

Используя уравнение состояния для газовой фазы

$$PV = N_0 T, \quad (31)$$

можно найти

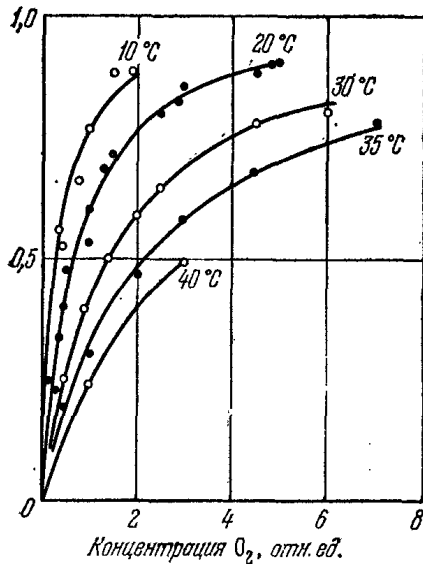
$$\alpha(P, T) = \frac{P}{P + P_0} \quad (32)$$

где

$$P_0 = T^{5/2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon/T}. \quad (33)$$

переменное число частиц.

Изотермы Ленгмюра адсорбции O_2 миоглобином.



Пример: Ионизация

В качестве примера найдем степень ионизации частично ионизованной плазмы $\alpha(T)$ при постоянном давлении.



Пусть при очень низких температурах было N_0 атомов. При повышении температуры часть атомов ионизируется, так что останется N_A атомов и $N_I = N_e = N_0 - N_A$ ионов I и равное число электронов e . Введем степень ионизации $\alpha \equiv N_e/N_0$, которая меняется в пределах $0 \leq \alpha \leq 1$. Число электронов, ионов и атомов выражаются через степень ионизации следующим образом $N_e = N_I = \alpha N_0$, $N_A = (1 - \alpha)N_0$. Если газ достаточно разрежен, то температуры, при которых уже будет заметная степень ионизации, заметно меньше потенциала ионизации I .

Химические реакции.

Условие равновесия $\mu_A = \mu_I + \mu_e$ записывается в виде

$$\begin{aligned} -T \ln \left[\frac{T^{5/2}}{P_e} g_e \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-I/T} \right] - T \ln \left[\frac{T^{5/2}}{P_I} g_I \left(\frac{M_I}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] = \\ = -T \ln \left[\frac{T^{5/2}}{P_A} g_A \left(\frac{M_A}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \end{aligned} \quad (35)$$

где g – статистический вес нормального состояния. Для электронов $g = 2$, для атомов и ионов $g = (2S + 1)(2L + 1)$ (L, S – орбитальный момент и спин атома или иона). Тогда

$$\frac{P_e P_I}{P_A} = T^{5/2} \frac{g_e g_I}{g_A} \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-I/T} = K_p^{-1}(T). \quad (36)$$

Выражая парциальные давления через степень ионизации, получим

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{T^{5/2}}{P} \frac{g_e g_I}{g_A} \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-I/T} \equiv \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} e^{-I/T}. \quad (37)$$

Химические реакции.

Найдем температуру $T_{\text{ион}}$, при которой степень ионизации $\alpha = 1/2$, решая это уравнение методом последовательных приближений для разреженного газа, для которого $T_0 \ll I$:

$$T_{\text{ион}} \approx \frac{2I}{5 \ln(I/T_0)} \quad (38)$$

Оценка T/T_0 для $T \sim Ry \sim m_e e^4 / \hbar^2$

$$\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} = \frac{T^{5/2}}{P} \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sim \quad (39)$$

$$\sim \frac{V}{N} \left(\frac{m_e T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sim \frac{V}{N} \left(\frac{m_e Ry}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sim \frac{V}{Na_B^3} \gg 1, \quad (40)$$

где $a_B = \hbar^2 / m_e e^2$ – боровский радиус.

Оценим производную $d\alpha/dT$ при $T = T_{\text{ион}}$ где $\alpha = 1/2$. Из

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} e^{-I/T} \quad (41)$$

имеем

$$\left. \frac{d\alpha}{dT} \right|_{\alpha=1/2} \sim \frac{I}{T_{\text{ион}}^2} \sim \frac{\ln^2(I/T_0)}{I}. \quad (42)$$

Химические реакции.

Найдем зависимость теплоемкости смеси от температуры при постоянном давлении. Энтальпия равна

$$H = \frac{5}{2} N_I T + \left(I + \frac{5}{2} T \right) N_e + \frac{5}{2} N_A T = \left(I + \frac{5}{2} T \right) \alpha N_0 + \frac{5}{2} N_0 T. \quad (43)$$

Значит

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} (1 + \alpha) N_0 + \left(I + \frac{5}{2} T \right) \frac{d\alpha}{dT} N_0. \quad (44)$$

При $T \ll T_{\text{ион}}$ получим $C_p/N_0 = 5/2$, при $T \approx T_{\text{ион}}$ получим

$$C_p \sim N_0 \ln^2 \frac{I}{T_0}. \quad (45)$$

При $T \gg T_{\text{ион}}$ получим $C_p/N_0 = 5$

Химические реакции.

Количество тепла, поглощенное в результате δN_e актов ионизации, равно

$$Q_P = (\delta H)_P = \delta \left(\frac{5}{2} N_I T + \left(I + \frac{5}{2} T \right) N_e + \frac{5}{2} N_A T \right)_P = \delta N_e \left(I + \frac{5}{2} T \right). \quad (46)$$

Другой способ:

$$K_P(T) = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{5/2} e^{I/T}, \quad (47)$$

отсюда

$$\ln K_P(T) = -\frac{5}{2} \ln T + \frac{I}{T} + \text{Const}, \quad (48)$$

значит

$$\delta Q_P = -T^2 \delta N_e \frac{\partial}{\partial T} \ln K_P = \delta N_e \left(I + \frac{5}{2} T \right). \quad (49)$$

Химические реакции.

Закон действующих масс

Рассмотрим химическую реакцию, уравнение которой символически можно записать так: $\sum \nu_i A_i = 0$, где ν_i - *стехиометрические коэффициенты*. Например, для реакции $2H_2 + O_2 - 2H_2O = 0$ коэффициенты $\nu_{H_2} = 2$, $\nu_{O_2} = 1$, $\nu_{H_2O} = -2$. Для δN_0 актов реакции количества участвующих в ней молекул изменяются на $\delta N_i = -\nu_i \delta N_0$. Если процесс идет при постоянных значениях давления и температуры, то потенциал Гиббса смеси $\Phi = \Phi(T, P, N_1, N_2, \dots)$ изменяется при этом на

$$\delta \Phi = \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \delta N_i = -\delta N_0 \sum \nu_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = -\delta N_0 \sum \nu_i \mu_i. \quad (50)$$

Здесь $\mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial N_i}$ — химический потенциал вещества A_i .

Условие равновесия $\delta \Phi = 0$ сводится к равенству

$$\sum \nu_i \mu_i = 0. \quad (51)$$

Химические реакции.

Если о компонентах реакции можно говорить как об идеальных газах, то $\Phi = \sum_i \Phi_i(T, P, N_i)$. Тогда

$$\mu_i = T \ln P_i + \chi_i(T). \quad (52)$$

Например, для одноатомного газа

$$\mu = T \ln P_i + T \ln \left[\frac{1}{T^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right]. \quad (53)$$

Условие равновесия в таком случае принимает вид

$$T \sum_i \nu_i \left(\ln P_i + \frac{\chi_i}{T} \right) = 0, \quad \text{или} \quad \prod_i (P_i)^{\nu_i} = K_P(T), \quad (54)$$

где $K_P(T) = e^{-\sum_i \nu_i \chi_i / T}$ — константа химического равновесия.

Полученное уравнение называется законом действующих масс.

Химические реакции.

Запишем, наконец, условие равновесия через концентрации

$c_i = N_i/N = P_i/P$, где $N = \sum N_i$.

$$\prod_i (c_i)^{\nu_i} = K_c(T), \quad \text{где} \quad K_c(T) = P^{-\sum \nu_i} e^{-\sum_i \nu_i \chi_i / T}. \quad (55)$$

Зависимость условия равновесия от давления возникает, если полное число частиц в левой части уравнения реакции не равно числу частиц в правой.

Вспомним реакцию ионизации. Для ионизации атома достаточно столкновения двух частиц, а для рекомбинации необходимо тройное столкновение (третья частица унесет энергию, выделяемую при образовании атома). Чем меньше концентрация смеси, тем меньше возможность тройных столкновений. Зависимость константы реакции от давления легко получается приравниванием *скоростей реакций* — чисел образующихся в единицу времени молекул — для реакций, идущих, согласно уравнению, “направо” и “налево”.

Химические реакции.

Подход к изучению реакций с помощью уравнений, выражающих скорости реакций, позволяет не только получить равновесное состояние, но и изучать процесс приближения к нему. Как правило, в процессе изменения веществ имеется “узкое место”, связанное с необходимостью преодоления некоторого потенциального барьера ΔU , перейти через который удастся лишь частицам из “хвоста” распределения по энергиям. В итоге скорость реакции зависит от температуры как $\exp(-\Delta U/T)$ (закон Аррениуса). Иной оказывается зависимость от температуры скорости реакции термоядерного синтеза, в процессе которой дейтоны проходят под кулоновским барьером благодаря туннельному эффекту.

Важную роль играют также реакции, происходящие с постоянным добавлением и удалением веществ. (Так протекают реакции в живых организмах.) Мы этот очень интересный, но очень обширный вопрос оставляем в стороне.

Отметим также, что известны относительно простые реакции, в которых приближение к равновесию происходит путем колебаний.

Химические реакции.

Тепловой эффект реакции В процессе химической реакции выделяется или поглощается тепло. Как его рассчитать? Количество тепла (для определенности рассматриваем процесс, протекающий при постоянном давлении и заданном значении температуры) равно изменению энтальпии смеси ¹ $\delta Q_P = \delta H$ и может быть выражено через изменение потенциала Гиббса, а в конечном счете — через “константу” химической реакции. Учитывая, что $H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T}$, запишем

$$\delta Q_P = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta \Phi}{T}. \quad (56)$$

Для изменения потенциала Гиббса имеем

$$\delta \Phi = -\delta N_0 \sum \nu_i \mu_i = -\delta N_0 \sum \nu_i (T \ln P_i + \chi_i), \quad (57)$$

¹ Реакция - это неравновесный процесс. Изменение энтропии смеси при указанных условиях $dS \geq \delta Q/T$.

$$\delta Q_P = -T^2 \delta N_0 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_P. \quad (58)$$

Изменение условий равновесия с температурой различно для тех реакций, в которых тепло выделяется, и тех, в которых поглощается. В случае если можно считать постоянными теплоемкости газов, задача о выделении тепла решается еще проще: энтальпия выражается как

$$H = \sum N_i (c_{Pi} T + \varepsilon_{0i}), \quad (59)$$

так что

$$\delta Q = -\delta N_0 \sum \nu_i (c_{Pi} T + \varepsilon_{0i}). \quad (60)$$

Если реакция происходит не при постоянном давлении, а при постоянном объеме, то выделяемое тепло определяется приростом энергии.