

第 13 章 相倚子系统的统计热力学

思考题解答

1. 比较系综理论和独立子系统的统计热力学理论。

解：系综理论较之独立子系统的统计热力学理论更具普遍意义，它使用标本系统按系统能级或量子态的分布来代替分子的分布，使用系统的配分函数来代替分子的配分函数，在统计力学三个基本假定的基础上，应用最概然分布方法和撷取最大项方法，可得到相倚子系统的宏观性质与在一定微观模型基础上的分子微观特性的联系。独立子系统是相倚子系统的一个特例，独立子系统的统计热力学可视为系综理论中的一个特例。

2. 比较麦克斯韦—玻耳兹曼分布与吉布斯正则分布，能否从后者导出前者。

解：麦克斯韦—玻耳兹曼分布以 $\frac{N_j}{N} = e^{\beta \epsilon_j} / q$ 表示独立子系统中粒子处于 j 量子态的概率，式中 $q = \sum_i e^{-\epsilon_i / (kT)}$ 为子配分函数。吉布斯正则分布以 $\frac{\bar{N}_l}{\bar{N}} = \frac{e^{\beta \epsilon_l}}{Z}$ 表示正则系综中标本系统处于微观状态 l 的概率，式中 $Z = \sum_h e^{\beta E_h}$ 为正则配分函数。

两种分布处理的对象不同，前者是系统，后者是系综，但它们的形式非常相似。考虑到系综中的标本系统之间互相独立，如果将标本系统类比为独立子，那么系综可看作一个超级的独立子系统，两种分布形式相似就不难理解了。

如将吉布斯分布应用于独立子系统，可以导出麦克斯韦—玻耳兹曼分布。设有由 N 个可区别的独立子所组成的系统，系统能量与每个独立子的能量间有下列关系： $E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_N$ 。代入正则配分函数

式, 得

$$\begin{aligned} Z &= \sum_h e^{\beta E_h} = \sum_h e^{\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N)_h} \\ &= \sum_1 e^{\beta \varepsilon_1} \sum_2 e^{\beta \varepsilon_2} \dots \sum_N e^{\beta \varepsilon_N} \\ &= \left(\sum_i e^{\beta \varepsilon_i} \right)^N = q^N \end{aligned}$$

如果 N 个独立子互相不可区别, 则还应除以 $N!$ 。现在来求第 i 个独立子处于能量为 ε_i 的量子态上的概率 N_i/N 。按正则分布的式(13-15),

$P_j = e^{\beta E_j} / Z$, E_j 是系统处于系统量子态 j 时的能量, P_j 则是相应的概率。

为求 N_j/N , 此式应对另外 $N-1$ 个粒子的各种可能的量子态求和,

每一个粒子的 $e^{\beta \varepsilon_i}$ 求和就是 q , 由此可得

$$\frac{N_j}{N} = \frac{e^{\beta \varepsilon_i} q^{N-1}}{Z} = \frac{e^{\beta \varepsilon_i} q^{N-1}}{q^N} = \frac{e^{\beta \varepsilon_i}}{q}$$

这就是麦克斯韦—玻耳兹曼分布。

3. 在导出正则分布时, 我们将系综看作一个超级的系统, 因而出现超级宏观状态和超级微观状态等术语。它们与系统的宏观状态和系统的微观状态之间有什么不同的特点, 有什么联系。

解: 首先, 系综的超级微观状态是以系综中的每一个标本系统处于一定的系统的微观状态为特征, 一定的超级微观状态对应着系统的大量不同的微观状态。各种可能的超级微观状态的总和则构成了系综的超级宏观状态, 它按出现的可能性大小, 概括了系统的所有可能的微观状态。从这个意义上, 系综的超级宏观状态与系统的宏观状态是互相对应的。然而, 在实际操作上, 并不需要研究所有可能的超级微观状态, 只要是标本系统按系统的微观状态的分布符合最概然分布, 就足以代表系综的超级宏观状态, 也就代表了系统的宏观状态。

4. 什么是涨落现象, 如何去度量它, 如何从理论上研究它。

解: 任一力学量 B 的微观量 B_i 在系综平均值 $\langle B \rangle$ 附近的波动, 称为涨落现象, 可以用方差 $\sigma_B^2 = \langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2$ 来度量。由于

$\langle B^2 \rangle = \sum_j B_j^2 P_j$, $\langle B \rangle = \sum_j B_j P_j$, 因此研究涨落现象须在理论上导出

标本系统在不同微观状态 j 上出现的概率。在正则系综中可以据正则分布求得标本系统能量、压力等的涨落, 在巨正则系综中还能由巨正则分布研究标本系统粒子数的涨落。

5. 维里展开或集团展开的物理意义是什么。它有什么限制。

解: 维里展开或集团展开方法由于采用了梅逸函数, 它仅在很小的分子间距时才有非零值, 在处理 n 个分子时, 则只有当这 n 个分子相互间距离在很小的范围内才有意义, 因此可看作形成了 n 个分子集团。当将位形配分函数展开, 可分解为涉及一个、二个、三个……分子的项, 而由于引入梅逸函数, 可认为它们分别代表了单个分子、二分子集团、三分子集团……, 因而将这种展开称为集团展开。由此可以得到维里方程 $p = \frac{RT}{V_m} (1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots)$, 维里系数 B 、 C 、 D ……分别代表二分子集团、三分子集团、四分子集团……的贡献, 它们在理论上都可以由位能函数 ε_p 计算。

随着密度增加, 维里方程收敛趋缓甚至会发散, 所以它不能适用于高压气体或液体。

6. 径向分布函数的物理意义是什么, 在相倚子系统的统计热力学中, 它起什么作用。

解: 径向分布函数的物理意义是: 与一指定分子相距 r 处, 流体分子的局部数密度与平均数密度之比。它具有坚实的统计力学基础, 可以实验测定, 也可以由分子间位能函数从理论上求得。借助系综理论, 径向分布函数能够与流体的热力学函数及状态方程关联, 通过它, 可以从理论上研究热力学性质和状态方程。

7. 计算机分子模拟与统计力学有什么关系, 它可以解决哪些问题。

解: 计算机分子模拟可为模型系统的统计系综提供大量的标本系统, 据以研究模型系统的宏观性质与其组成分子的微观性质间的联系。它一方面可以为建立与改进模型系统的统计力学理论提供可靠的检验和依据, 另一方面可以直接提供在各种条件尤其是极端条件下模型系

统的实验数据，包括热力学性质和传递性质数据。