

Statistical Thermodynamics and Chemical Kinetics

Lecture 2



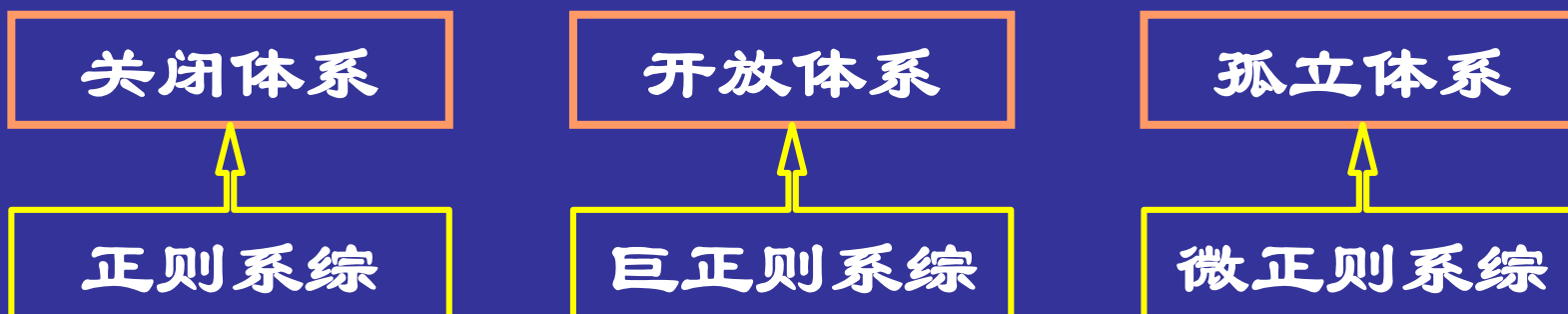
State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

Chapter 3 Ensembles(系综)

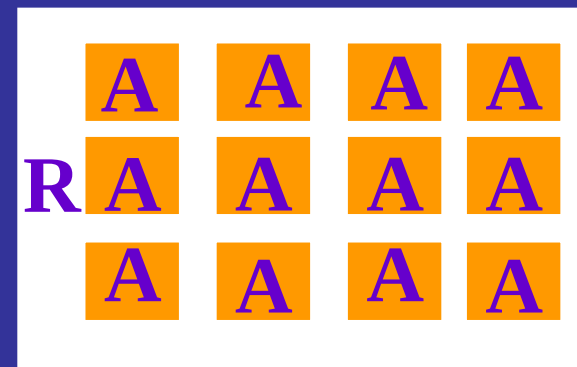
3.1 Concept of Ensemble

- 系综理论是统计力学的高级概念工具。(Gibbs, 1902)
- 系综是数目众多、组成、性质、尺寸和形状完全一样的全同体系的集合。简言之，**系综是全同体系的集合。**
- 系综中每一成员均可为研究之目标体系。
亦可想象地从系综成员在某一瞬间显示的“态”去寻找整个系综的统计分布规律。
- 研究对象与分类：



3.2 正则系综 (Canonical Ensembles)

- ◆ 整个系综包括 $\mathcal{N}$ 个全同成员 A (均为 T 、 V 、 N 给定的封闭体系)和热库 R ， $\mathcal{N}$ 为可任意扩大的大数，指定后即固定。



1) 由于涨落，任一成员的能量状态均处于变化中，如以 $(E_1, E_2, \dots, E_i, \dots)$ 表示成员可能出现的能量状态，依量子论可看作为系综成员的“能级”；

2) $\mathcal{N}$ 个成员均在这一切可及的能量状态中辗转经历，必然出现一定的分布规律。此为系综统计之前提。



- 设在某时刻, 系综中某成员状态处于“能级” E_j , 即为该时刻目标体系的总能量, N 个粒子分配总能量 E_j 的微观态总数为 $\Omega_j = \Omega(E_j, V, N)$, 即为体系处能级 E_j 时的量子态数目(即能级 E_j 的简并态数目)。
- 换言之, 系综中任何成员处于能级 E_j 时即有 Ω_j 个不同的量子态可任意选择。
- 所谓量子态分布是指按成员占据量子态的分布数来表示系综的统计分布律, “能级”分布则以成员的“能级”分布数表示。



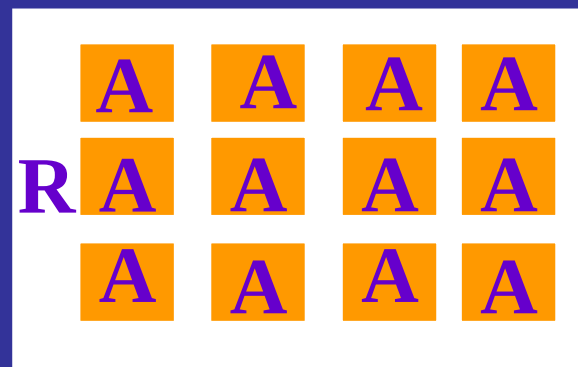
3.2.1 正则分布

- 想象正则系综中各成员的量子态呈现下列一套分布 $\{n_i\}$:

量子态 $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$

分布数 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$

n_i 为集居在量子态 i 上的成员数。



在给定条件下，整个系综 $\mathcal{N}$ 个成员的量子态分布亦肯定存在许多的组合样式， 并满足下列限制条件：

$$\sum_i n_i = \mathcal{N}; \quad \sum_i n_i E_i = \mathcal{N} \bar{E}$$



仅就某一套分布 $\{n_i\}$ ，将 $\mathcal{N}$ 个成员按其所属量子态编组，其可能的组合方式数有：

$$t_x = \mathcal{N}! / \prod_i n_i!$$

则 t_x 极值对应的那套分布 $\{n_i\}$ 就是系综成员的最可几分布。

求最可几分布自然得出系综的分布函数，令

$$f_x = \ln t_x = \ln \{ \mathcal{N}! / \prod_i n_i! \}$$

$$g = \sum_i n_i - \mathcal{N} = 0;$$
$$h = \sum_i n_i E_i - \mathcal{N} \bar{E} = 0$$

拉格朗日
待定乘数法

并设计函数 $f = f_x + \alpha' g + \beta h$ ，其极值条件当为：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_i} \right) = \left(\frac{\partial f_x}{\partial n_i} \right) + \alpha' \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right) + \beta \left(\frac{\partial h}{\partial n_i} \right) = 0$$



由此可推得：
$$n_i = e^{\alpha'} \cdot e^{\beta E_i}$$

即为最可几分布下，正则系综的成员量子态必须满足的分布规律，其形式与玻尔兹曼分布律相似。其中 α' 因与 $\mathcal{N}$ 关联而无明确物理意义， β 与体系平均能量关联而与热平衡温度 T 存在联系。

若定义正则配分函数为：
$$\varphi = \sum_i e^{\beta E_i}$$
 (i 指体系量子态)

$$\mathcal{N} = \sum_i n_i = \sum_i (e^{\alpha'} \cdot e^{\beta E_i}) = e^{\alpha'} \varphi \Rightarrow e^{\alpha'} = \mathcal{N} / \sum_i e^{\beta E_i} = \mathcal{N} / \varphi$$

$$\therefore n_i = e^{\alpha'} e^{\beta E_i} = \mathcal{N} e^{\beta E_i} / \sum_i e^{\beta E_i} \Rightarrow P(E_i) = n_i / \mathcal{N} = e^{\beta E_i} / \varphi$$

$P(E_i)$ 为正则系综中任何成员占据量子态 i 的几率，或是给定体系 (T, V, N) 呈现量子态 i 的几率。



- 如从系综的“能级”分布出发，类似地可推得

$$n_j = e^{a'} \Omega_j e^{\beta E_j}$$

$$\mathcal{N} = \sum_j n_j = e^{a'} \sum_j \Omega_j e^{\beta E_j} \quad \& \quad e^{a'} = \mathcal{N} / \varphi$$

$$\varphi = \sum_j \Omega_j e^{\beta E_j}$$

$$\Rightarrow n_j = \mathcal{N} \Omega_j e^{\beta E_j} / \varphi$$

$$\Rightarrow \mathcal{P}(E_j) = n_j / \mathcal{N} = \Omega_j e^{\beta E_j} / \varphi$$

以上各式，与量子态分布表示等效，差别仅在于 n_j 表示“能级” E_j 的分布数， $\mathcal{P}(E_j)$ 表示成员占据“能级” E_j 的几率， Ω_j 表示该能级的简并态数， α' 、 β 因子同前。



3.2.2 正则配分函数

正则配分函数 φ : 对正则系综一个成员的全部可及量子态之玻尔兹曼因子求和。
由目标体系内部组成及聚集状态等确定。

(1) **定域子体系**: 设粒子间相互作用可忽略, E_i 为目标体系在量子态 i 下全部粒子的能量总和, 即

$(T, V, N \text{ 给定})$

$$E_i = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k(i)$$



$$\varphi = \sum_i e^{\beta E_i} = \sum_i \exp\left[\beta \sum_{k=1}^N \varepsilon_k(i)\right] = \sum_i \prod_{k=1}^N e^{\beta \varepsilon_k(i)}$$

当体系遍历其所有可及量子态时, 体系中各个粒子必然亦遍历其所有可及量子态!



数学上可证明上式中的和积顺序可调换：

$$\varphi = \sum_i \prod_{k=1}^N e^{\beta \varepsilon_k(i)} = \prod_{k=1}^N \sum_{(i)} e^{\beta \varepsilon_k(i)}$$

(see p117, ex.2)

系综成员量子态

单个粒子量子态

定域子体系中粒子配分函数为：

$$q_k = \sum_{(i)} e^{\beta \varepsilon_k(i)}$$

单个粒子的量子态

故对纯组分体系有：

$$\varphi = \prod_{k=1}^N q_k = q^N$$

此可代表单组份理想晶体的正则配分函数。



(2) 离域子体系：将定域子体系的表达式加以全同粒子不可分辨性修正就得：

$$\varphi = \frac{1}{N!} \prod_{k=1}^N \sum_{(i)} e^{\beta \varepsilon_k(i)} = \frac{q^N}{N!}$$

此为单组份经典M-B气体(理想气体)的正则配分函数。



3.2.3 状态性质的正则平均

- 系综统计中，体系宏观物理量均被确认为该状态性质的系综平均。
- 一旦确定了正则分布几率函数，就可依平均值法则确定封闭体系的各种状态性质平均值。

- 正则分布几率函数： $\mathcal{P}(E_i) = e^{\beta E_i} / \varphi$ i 为量子态

- 内能 U :

$$\begin{aligned}\bar{U} = \bar{E} &= \sum_i \mathcal{P}(E_i) E_i = \sum_i \frac{E_i e^{\beta E_i}}{\varphi} = \frac{1}{\varphi} \sum_i E_i e^{\beta E_i} \\ &= \frac{1}{\varphi} \left(\frac{\partial (\sum_i e^{\beta E_i})}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{1}{\varphi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{V,N}\end{aligned}$$



- **熵S**: 由玻尔兹曼熵公式当知, 正则系综中成员出现量子态*i*的几率为 **$P(E_i)$** , 其对应的熵 **$S_i(E_i)$** 可确定为:

$$S_i(E_i) = -k \ln \mathcal{P}(E_i)$$

Gibbs Entropy Formula

$$\bar{S} = \sum_i \mathcal{P}(E_i) S_i(E_i) = -k \sum_i \mathcal{P}(E_i) \ln \mathcal{P}(E_i)$$

$$= -k \sum_i \frac{e^{\beta E_i}}{\varphi} \ln \left(\frac{e^{\beta E_i}}{\varphi} \right) = -k\beta \frac{\sum_i E_i e^{\beta E_i}}{\varphi} + k \frac{\sum_i e^{\beta E_i}}{\varphi} \ln \varphi = -k\beta \bar{U} + k \ln \varphi$$

$$\bar{S} = -k \sum_i \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i$$

Gibbs Entropy Formula– valid for all types of ensembles!



(3) Helmholtz自由能 $\bar{F}$: $\bar{F} = \bar{U} - T\bar{S} = \bar{U} - T(-k\beta\bar{U} + k\ln\varphi) = -kT\ln\varphi = \frac{1}{\beta}\ln\varphi$

$$\therefore \beta\bar{F} = \ln\varphi \Rightarrow \varphi = e^{\beta\bar{F}}$$

(4) μ' : $\because \mu' = \left(\frac{\partial\bar{F}}{\partial N}\right)_{\beta,V} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial N}\right)_{\beta,V} \rightarrow \begin{cases} \mu' = \frac{1}{\beta}\ln q & (\text{定域子}) \\ \mu' = \frac{1}{\beta}\ln(q/N) & (\text{离域子}) \end{cases}$

(5) Gibbs自由能平均值 $\bar{G}$:

$$\bar{G} = N\mu' = \frac{N}{\beta}\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial N}\right)_{\beta,V} \rightarrow \begin{cases} \bar{G} = \frac{N}{\beta}\ln q & (\text{定域子}) \\ \bar{G} = \frac{N}{\beta}\ln(q/N) & (\text{离域子}) \end{cases}$$

(6) 压强 P : $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \Rightarrow \bar{P} = -\left(\frac{\partial\bar{F}}{\partial V}\right)_{\beta,N} = -\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial V}\right)_{\beta,N}$

(7) $P\bar{V}$: $\bar{P}\bar{V} = \bar{G} - \bar{F} = [N\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial N}\right)_{\beta,V} - \ln\varphi]/\beta$ (8) H : $\bar{H} = \bar{U} + \bar{P}\bar{V}$



3.2.4 正则系统的能量涨落

- 涨落是一种微观现象，指平衡体系的各种宏观物理性质将围绕着各自的平均值时刻不断地此起彼伏。 → 涨落理论
- 某物理量A的偏差与散差(偏差的方均值)分别为：

$$\sigma_A = A - \bar{A}; \quad \sigma_A^2 = (A - \bar{A})^2$$

$$\begin{aligned} \overline{\sigma_A^2} &= \overline{(A - \bar{A})^2} = \overline{[A^2 - 2A\bar{A} + (\bar{A})^2]} \\ &= \overline{A^2} - 2\overline{A\bar{A}} + (\bar{A})^2 = \overline{A^2} - (\bar{A})^2 \end{aligned}$$

- 涨落为散差的开方：

$$\sqrt{\sigma_A^2} = \sqrt{A^2 - (\bar{A})^2}$$

- 相对散差与相对涨落：

$$\overline{r_A^2} = \frac{\overline{\sigma_A^2}}{(\bar{A})^2}; \quad \sqrt{r_A^2} = \frac{\sqrt{\sigma_A^2}}{\bar{A}}$$



- 对封闭体系，能量的散差或涨落可利用正则分布函数导出：

$$\because \bar{E} = \sum_i E_i e^{\beta E_i} / \varphi \Rightarrow \varphi \bar{E} = \sum_i E_i e^{\beta E_i} \xrightarrow{\text{对 } \beta \text{ 求偏导}}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{V,N} \varphi + \bar{E} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \sum_i E_i^2 e^{\beta E_i}$$

$$\because \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{V,N} \varphi = \bar{E} \varphi \quad \& \quad \sum_i E_i^2 e^{\beta E_i} = \varphi \sum_i E_i^2 e^{\beta E_i} / \varphi = \varphi \bar{E}^2$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{V,N} \varphi + (\bar{E})^2 \varphi = \varphi \bar{E}^2 \rightarrow \therefore \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \bar{E}^2 - (\bar{E})^2 = \sigma_E^2$$

封闭体系能量的涨落必然伴随体系温度的涨落！



$$\therefore \overline{\sigma_E^2} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \beta} \right)_{V,N} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{V,N} = kT^2 \bar{C}_V \quad (\beta = -1/kT)$$

即为体系能量的散差。

体系能量的涨落当为：

$$\sqrt{\overline{\sigma_E^2}} = \sqrt{kT^2 \bar{C}_V}$$

体系能量的相对散差与相对涨落则分别为：

$$\overline{r_E^2} = kT^2 \bar{C}_V / (\bar{E})^2; \quad \sqrt{\overline{r_E^2}} = \sqrt{kT^2 \bar{C}_V} / \bar{E}$$

以单原子分子气体为例，因 $\bar{E} = \bar{U} = 3NkT/2, \bar{C}_V = 3Nk/2$

$$\therefore \sqrt{\overline{\sigma_E^2}} = \sqrt{3N(kT)^2/2} \quad \& \quad \sqrt{\overline{r_E^2}} = \sqrt{2/3N} \propto 1/\sqrt{N}$$

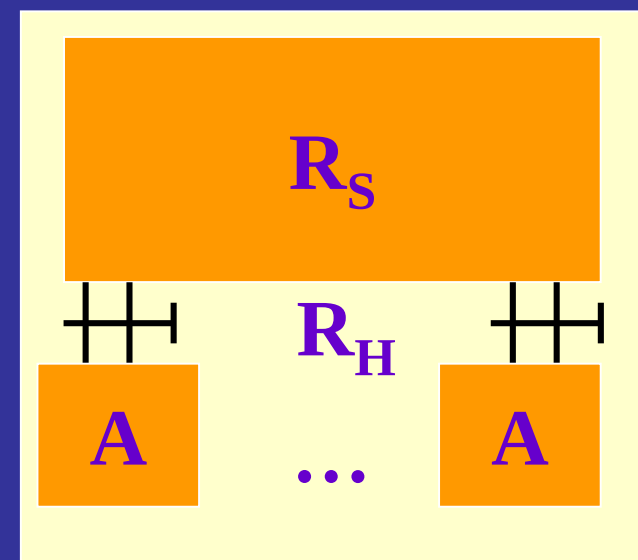
→ 对于1 mol 量级的理想气体体系， $N \sim 10^{24}$ ，
显然，其能量的相对涨落根本无法察觉！

$$\sqrt{\overline{r_E^2}} \sim 10^{-12}$$



3.3 巨正则系综(Grand Canonical Ensemble)

- 研究对象：开放体系，可与环境进行能量和物质交换。
- 由为数极其众多的成员(全同体系)集合构成，每个成员A均与热库(R_H)、物质库(R_S)之间联络。热库维持热平衡，物质库确保成员内部各物质成份的化学位不变。
- 巨正则系综便于处理化学平衡、相平衡乃至界面吸附等多相体系。
- 其根本问题仍然是推导分布函数，其守恒条件为 T 、 V 、 μ' 。



3.3.1 巨正则分布函数

- 设体系仅含一种组份，系综成员总数为 $\mathcal{N}$ ，各成员的能量(E)及粒子数(N)处不断起伏当中。每一成员的可及微观态可看成该系综成员的一个量子态，其能量为 $E_i(N)$ ，以 $n_i(N)$ 表示集居在量子态 i 上的成员分布数。假设在 T, V, μ 给定的条件下，有如下一套量子态分布：

量子态 $E_1(N), E_2(N), \dots, E_j(N), \dots$

分布数 $n_1(N), n_2(N), \dots, n_j(N), \dots$

限制条件为：

$$\sum_N \sum_i n_i(N) = \mathcal{N}; \quad \sum_N \sum_i n_i(N) E_i(N) = \mathcal{N} \bar{E}$$

$$\sum_N \sum_i n_i(N) N = \mathcal{N} \bar{N}$$

成员能量的平均值

成员粒子数 N 的平均值



其可能实现的组合方式数为：

$$t_x = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_N \prod_i n_i(N)!}$$

求其极值当可推得巨正则系综的最可几分布。

可采用拉格朗日待定系数法求 t_x 的极值，分别设函数

$$f_x = \ln t_x \quad \& \quad f = f_x + a' g + \beta h + \alpha k$$

其中

$$g = \sum_N \sum_i n_i(N) - \mathcal{N} = 0$$

系综成员总数不变

$$h = \sum_N \sum_i n_i(N) E_i(N) - \mathcal{N} \bar{E} = 0$$

系综总能量守恒

$$k = \sum_N \sum_i n_i(N) N - \mathcal{N} \bar{N} = 0$$

系综总粒子数守恒



State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

则函数 f 的极值条件为：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_i(N)} \right) = \left(\frac{\partial f_x}{\partial n_i(N)} \right) + a' \left(\frac{\partial g}{\partial n_i(N)} \right) + \beta \left(\frac{\partial h}{\partial n_i(N)} \right) + \alpha \left(\frac{\partial k}{\partial n_i(N)} \right) = 0$$

最终可推得巨正则系综的最可几分布为：

$$n_i(N) = e^{a'} \bullet e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}$$

即为巨正则系综的分布函数。

由
$$\mathcal{N} = \sum_N \sum_i n_i(N) = \sum_N \sum_i e^{a'} \bullet e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}$$

$$\Rightarrow e^{a'} = \frac{\mathcal{N}}{\sum_N \sum_i e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}} = \frac{\mathcal{N}}{\Xi}$$



$$e^{a'} = \frac{\mathcal{N}}{\sum_N \sum_i e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}} = \frac{\mathcal{N}}{\Xi}$$

可见 a' 无明确物理意义, 看似与系综成员总数相关。

定义

$$\Xi(\beta, V, \alpha) = \sum_N \sum_i e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}$$

- $\beta = -1/kT$
- α 因子与系综全体成员粒子数守恒相关: $\alpha = \mu'/kT$

并称之为巨正则配分函数。

$$n_i(N) = \frac{\mathcal{N}}{\Xi} e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}$$

$$\mathcal{P}(E_i, N) = \frac{n_i(N)}{\mathcal{N}} = \frac{e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}}{\Xi}$$

巨正则系综的量子态几率分布函数

为巨正则系综中任一成员出现在量子态 $E_i(N)$ 上的几率。



- 若将具有相同粒子数 N 及相同能量的量子态归并, 并以 $\Omega_j(N)$ 表示巨正则系综成员能级 $E_j(N)$ 的简并态数, 便可写出以能级分布形式表示的巨正则分布函数、配分函数和几率函数, 即

$$n_j(N) = \frac{\mathcal{N}}{\Xi} \Omega_j(N) e^{\beta E_j(N)} \bullet e^{\alpha N}$$

$$\Xi(\beta, V, N) = \sum_N \sum_j \Omega_j(N) e^{\beta E_j(N)} \bullet e^{\alpha N}$$

$$\mathcal{P}(E_j, N) = \frac{n_j(N)}{\mathcal{N}} = \frac{\Omega_j(N) e^{\beta E_j(N)} \bullet e^{\alpha N}}{\Xi}$$

为巨正则系综中任一成员出现在能级 $E_j(N)$ 上的几率。



3.3.2 巨正则配分函数

$$\Xi(\beta, V, \alpha) = \sum_N \left(\sum_i e^{\beta E_i(N)} \right) \cdot e^{\alpha N} \quad \& \quad \varphi(\beta, V, N) = \sum_i e^{\beta E_i(N)}$$

之间的联系颇简单。

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, V, \alpha) &= \sum_N \left(\sum_i e^{\beta E_i(N)} \right) \cdot e^{\alpha N} \\ &= \sum_N \varphi(\beta, V, N) e^{\alpha N} \end{aligned}$$

进一步的演绎取决于正则系综所属的体系。



纯组份定域子体系:

$$\Xi(\beta, V, \alpha) = \sum_N \boxed{\varphi(\beta, V, N)} e^{\alpha N} = \sum_N q^N e^{\alpha N}$$
$$= \sum_{N=0}^{\infty} (q e^{\alpha})^N = 1/(1 - q e^{\alpha})$$

纯组份离域子体系:

$$\Xi(\beta, V, \alpha) = \sum_N \boxed{\varphi(\beta, V, N)} e^{\alpha N} = \sum_N \frac{q^N}{N!} e^{\alpha N}$$
$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(q e^{\alpha})^N}{N!} = \exp(q e^{\alpha})$$

上两式分别将纯理想晶体和理想气体的巨正则配分函数与体系粒子的配分函数进行关联。



3.3.3 状态函数的巨正则平均

从系综成员量子态的巨正则几率分布函数出发 来推导：

$$\mathcal{P}(E_i, N) = \frac{n_i(N)}{\mathcal{N}} = \frac{e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}}{\Xi}$$

$$\Xi(\beta, V, \alpha) = \sum_N \sum_i e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}$$

- 内能

$$\bar{U} = \bar{E} = \sum_N \sum_i \mathcal{P}(E_i, N) E_i(N)$$

$$= \sum_N \sum_i \frac{e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N} \bullet E_i(N)}{\Xi} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha}$$

- 粒子数平均

$$\bar{N} = \sum_N \sum_i \mathcal{P}(E_i, N) \bullet N$$

$$= \sum_N \sum_i \frac{N e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}}{\Xi} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}$$



$$\bar{S} = \sum_N \sum_i \mathcal{P}(E_i, N) \bullet S(E_i, N) = -k \sum_N \sum_i \mathcal{P}(E_i, N) \ln \mathcal{P}(E_i, N)$$

$$= -k \sum_N \sum_i \frac{e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}}{\Xi} \ln \left(\frac{e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}}{\Xi} \right)$$

$$= -k \sum_N \sum_i \frac{e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}}{\Xi} [\beta E_i(N) + \alpha N - \ln \Xi]$$

$$= -k\beta \bar{U} - k\alpha \bar{N} + k \ln \Xi$$

$$\because \sum_N \sum_i \frac{e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}}{\Xi} E_i(N) = \bar{E} = \bar{U}$$

$$\sum_N \sum_i \frac{e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}}{\Xi} N = \bar{N}; \sum_N \sum_i \frac{e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}}{\Xi} \ln \Xi = \ln \Xi$$



- 自由能: $\because \beta = -1/kT$ 且 $\bar{S} = -k\beta\bar{U} - k\alpha\bar{N} + k \ln \Xi$

$$\Rightarrow T\bar{S} = \bar{U} - kT\alpha\bar{N} + kT \ln \Xi$$

$$\Rightarrow \bar{F} = \bar{U} - T\bar{S} = kT\alpha\bar{N} - kT \ln \Xi = -(\alpha\bar{N} - \ln \Xi) / \beta$$

- 化学位 μ' :

$$\mu' = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{N}} \right)_{T,V} = kT\bar{N} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \bar{N}} \right)_{T,V} + kT\alpha - kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \bar{N}} \right)_{T,V}$$

$$\because \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta,V} = \bar{N} \quad = kT\alpha$$

此结果鉴明了 α 因子属性, 即 $\alpha = \mu' / kT = -\beta\mu$



• 吉布斯自由能G: $\bar{G} = \bar{N}\mu' = kT\alpha\bar{N}$

• 压强P: 利用G的定义式 $G=F+PV$ 即有

$$\overline{PV} = \bar{G} - \bar{F} = kT\alpha\bar{N} - (kT\alpha\bar{N} - kT\ln\Xi) = kT\ln\Xi$$

$$\Rightarrow -\beta\overline{PV} = \ln\Xi \Rightarrow \Xi = e^{-\beta\overline{PV}}$$

巨正则系综的
另一表达式

对离域子体系, $\because \Xi = \exp(qe^\alpha)$

$$\& \bar{N} = \left(\partial \ln\Xi / \partial \alpha\right)_{\beta, V} = qe^\alpha$$

$$\therefore \overline{PV} = kT\ln\Xi = \bar{N}kT$$



3.3.4 巨正则系综的涨落

巨正则系综的任何成员都同时产生密度和能量涨落。

(1) 粒子数涨落：

粒子数平均值的散差为

$$\overline{\sigma_N^2} = \overline{N^2} - (\overline{N})^2$$

$$\because \overline{N} = \sum_N \sum_i \frac{N e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}}{\Xi} \Rightarrow \overline{N} \Xi = \sum_N \sum_i N e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}$$

两边对 α 求导

$$\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \Xi + \overline{N} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \sum_N \sum_i N^2 e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}$$



$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} \Xi + \bar{N} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} = \sum_N \sum_i N^2 e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} = \Xi \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} = \bar{N} \Xi$$

$$\sum_N \sum_i N^2 e^{\beta E_i(N)} \bullet e^{\alpha N} = \Xi \bar{N}^2$$

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} + (\bar{N})^2 = \bar{N}^2$$

$$\Rightarrow \sigma_N^2 = \bar{N}^2 - (\bar{N})^2 = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu'}\right)_{\beta, V}$$

当体系平均粒子数降低时，必然伴随粒子化学位的降低，反之亦然。

对理想气体有

$$\therefore \bar{N} = qe^{\alpha} \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} = qe^{\alpha} = \bar{N}$$

$$\therefore \sigma_N^2 = \bar{N}; \quad \sqrt{r_N^2} = \sqrt{\sigma_N^2} / \bar{N} = 1 / \sqrt{\bar{N}}$$

相对涨落



•更有普通意义的关系式：

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu'}\right)_{\beta, V}$$

若依热力学习惯以单位摩尔量表示体系的化学位，

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu'}\right)_{\beta, V} = \frac{1}{(\partial \mu' / \partial \bar{N})_{\beta, V}} = (\tilde{N}_0)^2 / \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T, V}$$

式中 $\tilde{N}_0$ 为Avogadro常数， n 为物质的摩尔数。

μ 可表示为 T 、 V 、 n 的函数，因 μ 是热力学变量的零次齐次函数，据Euler定理，在恒温条件下，当有

$$n \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T, V} + V \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T, n} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T, V} = -\frac{V}{n} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T, n}$$



另由热力学基本关系式

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP = -\tilde{S}dT + (V/n)dP$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_{T,V} = -\frac{V}{n}\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,n} = -\left(\frac{V}{n}\right)^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,n} = \frac{V}{n^2\kappa}$$

其中 κ 为体系的压缩系数:

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V} = (\tilde{N}_0)^2 / \left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_{T,V} = \frac{(\tilde{N}_0 n)^2 \kappa}{V} = \frac{(\bar{N})^2 \kappa}{V}$$

由此而得

$$\overline{\sigma_N^2} = \left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V} = kT\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu'}\right)_{\beta,V} = \frac{kT\kappa(\bar{N})^2}{V} \quad \overline{r_N^2} = kT\kappa/V$$



(2) 能量涨落：巨正则系综中，导致成员能量涨落的因素有：

- a) 粒子数涨落而引起的能量涨落；
- b) 体系与热库接触而引起的能量涨落。

$$\bar{E} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha} = \sum_N \sum_i \frac{e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{\alpha N} \cdot E_i(N)}{\Xi}$$

两边同乘 Ξ $\longrightarrow$

$$\bar{E} \Xi = \sum_N \sum_i e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{\alpha N} \cdot E_i(N)$$

对 β 求偏导 $\longrightarrow$

$$\Xi \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha} + \bar{E} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha} = \sum_N \sum_i E_i^2(N) e^{\beta E_i(N)} e^{\alpha N}$$

$$\therefore \Xi \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha} + (\bar{E})^2 \Xi = \overline{E^2} \Xi$$
$$\left(\because \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha} = \Xi \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha} = \Xi \bar{E} \right)$$



$$\longrightarrow \overline{\sigma_E^2} = \overline{E^2} - (\overline{E})^2 = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_{V,\alpha} = kT^2 \left(\frac{\partial \overline{U}}{\partial T} \right)_{V,\alpha}$$

$$\because \overline{E} = \overline{E}(\beta, V, N)$$

此项并非热容！

$$\longrightarrow d\overline{E} = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_{V,N} d\beta + \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial N} \right)_{V,\beta} d\overline{N} + \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V} \right)_{\beta,N} dV$$

V, α 不变, 对β求导

$$\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_{V,\alpha} = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial N} \right)_{V,\beta} \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \beta} \right)_{V,\alpha} + 0$$

$$\because \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_{V,N} = kT^2 \left(\frac{\partial \overline{U}}{\partial T} \right)_{V,N} = kT^2 \overline{C_V} \quad \& \quad \overline{E} = \overline{N} \overline{\varepsilon} \Rightarrow \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \overline{N}} \right)_{\beta,V} = \overline{\varepsilon}$$

$$\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \beta} \right)_{V,\alpha} = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \beta} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha} \right)_{V,\beta} ; \quad \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V = -\overline{\varepsilon} \quad \alpha = \ln(N/q)$$

玻尔兹曼统计



由上述式子结合可推得

$$\overline{\sigma_E^2} = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha} = kT^2 \overline{C_V} + (\overline{\varepsilon})^2 \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = kT^2 \overline{C_V} + (\overline{\varepsilon})^2 \overline{\sigma_N^2}$$

即为巨正则系综成员能量散差的最终表达式。显然，式中的两项分别对应于体系与热库交换能量以及体系与物质库交换粒子而引起的能量涨落。



3.4 几个有关问题的讨论

3.4.1 系综统计与玻尔兹曼统计的比较

- ◆ 首先，二者在理论方法上是不同的。

玻尔兹曼统计: 寻求描述体系内部粒子能量分布的统计规律(**玻尔兹曼分布律**)

系综统计法: 建立关于体系整体行为的分布函数。

- ◆ 从根本出发点以及最终结果来看，二者无实质性差异。
- ◆ 不论是**正则系综**或**巨正则系综**，其成员内部粒子能量分布必须服从**玻尔兹曼分布律**。
- ◆ 反过来，如想象将一给定 E 、 V 、 N 的**孤立体系**移到一个同温的热库当中，使之成为**关闭体系**，然后通过**正则分布函数**求取其状态性质平均，其结果必与直接由**玻尔兹曼统计**给出的表现值一致。



- 设想将**玻尔兹曼统计**提升到系综的水准来处理，由此建立的系综即称**微正则系综**。其成员为一大群 **E 、 V 、 N** 全同的**孤立体系**。
- 在**微正则系综**中，任何成员的能量均被指定为 **E** 不变。从而对应的微正则配分函数 **Φ** 也自然被确定为

$$\Phi = \sum_i e^{\beta E_i} = e^{\beta E} \sum_i 1 \quad (i \text{ 为量子态})$$

显然有 $\sum_i 1 = \Omega(E, V, N)$ (即体系的微观状态总数)

→ $\Phi = \Omega e^{\beta E}$

→ $\mathcal{P}(E) = e^{\beta E} / \Phi = 1/\Omega$ ---- 微正则几率函数

与**玻尔兹曼统计**定义的完全一样!



纯组份离域子体系**微正则系综**配分函数推导：体系恒温恒容且总能量不变，体系 N 个粒子分配总能量 E 的某一套粒子数分布样式 $\{n_i(v)\}$ 的微观态数为：

$$\Omega_v = \prod_i \frac{\omega_i^{n_i(v)}}{n_i(v)!}$$

且必然满足以下条件 (ε_i , ω_i 为粒子 i 能级的能量和简并度)：

$$E = \sum_i n_i(v) \varepsilon_i \quad N = \sum_i n_i(v) \quad q = \sum_i \omega_i e^{\beta \varepsilon_i} \quad (\text{q-粒子配分函数})$$

则体系的配分函数为：

$$\Phi = e^{\beta E} \sum_v \Omega_v = \sum_v \prod_i \frac{\omega_i^{n_i(v)} e^{\beta \varepsilon_i n_i(v)}}{n_i(v)!} = \sum_v \prod_i \frac{(\omega_i e^{\beta \varepsilon_i})^{n_i(v)}}{n_i(v)!}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_v [N! \prod_i \frac{(\omega_i e^{\beta \varepsilon_i})^{n_i(v)}}{n_i(v)!}]$$

$$= (\sum_i \omega_i e^{\beta \varepsilon_i})^N / N!$$

$$= q^N / N!$$

每一套可及的粒子数分布样式均满足右式，或者说 v 的每一可及变化恰恰代表了多项式求和中的每一独立项！！



体系的微观状态总数：

$$\Omega_{\text{tot}} = \sum_v \Omega_v = \Phi e^{-\beta E} = q^N e^{-\beta E} / N!$$

$$S = k \ln \Omega_{\text{tot}} = -k\beta E + k \ln \Phi = -k\beta E + kN [\ln(q/N) + 1]$$

定域子体系又如何？



State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

3.4.2 其它系综

除正则、巨正则和微正则系综外，还有为处于等温等压条件下的研究对象设立的等温等压系综以及其它等等。

等温等压系综：目标体系为 T 、 P 、 N 给定的热力学体系。其成员的体积 V 和内能 E 发生涨落，体系配分函数 $\Delta(\beta, \gamma, N)$ 按量子态求和定义如下：

$$\Delta(\beta, \gamma, N) = \sum_{V,i} e^{\beta E_{V,i}} \cdot e^{\gamma V} = \sum_V \varphi(T, V, N) \cdot e^{\gamma V} = \sum_j e^{\beta H_j}$$

式中 $E_{V,i}$ 表示成员体积为 V 时第 i 个量子态的内能， $\gamma = \beta P$ ， $H_j = E_{V,i} + PV$ 即为焓。或者令成员第 j 个量子态的焓为 H_j ，等温等压系综地配分函数可表示为体系各量子态(以焓替代能量)的玻尔兹曼因子的求和。



等温等压系综的主要关系式有：

几率分布函数

$$P(H_j) = \frac{e^{\beta H_j}}{\Delta(\beta, \gamma, N)} = \frac{e^{\beta(E_{V,i} + PV)}}{\Delta(\beta, \gamma, N)}$$

Gibbs自由能 $\bar{G} = -kT \ln \Delta(\beta, \gamma, N)$

即等温等压系综的特征函数为Gibbs自由能, $\Delta(\beta, \gamma, N) = e^{\beta \bar{G}}$

注意： 在利用几率分布函数求等温等压系综的各物理量的统计平均时，量子态求和中还必须考虑体系体积V的所有可及变化！

作业： 系综原理 p. 118 6, 7



State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

因此，可令等温等压系综成员的第*i*个量子态的能量和体积分别为 E_i 和 V_i ，则配分函数 $\Delta(\beta, \gamma, N)$ 按量子态求和定义如下：

$$\Delta(\beta, \gamma, N) = \sum_i e^{\beta E_i} \cdot e^{\gamma V_i} = \sum_i e^{\beta H_i}$$

$$\gamma = \beta P, \quad H_i = E_i + PV_i。$$

利用Gibbs熵公式可推得： $\bar{S} = -k\beta\bar{H} + k\ln\Delta$

$$\text{则有：} \bar{G} = \bar{H} - T\bar{S} = -kT\ln\Delta$$



纯组份定域子体系**微正则系综**配分函数推导：

体系恒温恒容且总能量不变，体系 **N** 个粒子分配总能量 **E** 的某一套粒子数分布样式 **$\{n_i(v)\}$** 的微观态数为

$$\Omega_v = N! \prod_i \frac{\omega_i^{n_i(v)}}{n_i(v)!} \quad (\varepsilon_i, \omega_i \text{ 为粒子 } i \text{ 能级的能量和简并度})$$

$$\because E = \sum_i n_i(v) \varepsilon_i, N = \sum_i n_i(v)$$

$$q = \sum_i \omega_i e^{\beta \varepsilon_i} \text{ (粒子配分函数)}$$

则体系的配分函数为：

$$\Phi = e^{\beta E} \sum_v \Omega_v = e^{\beta E} \sum_v N! \prod_i \frac{\omega_i^{n_i(v)}}{n_i(v)!}$$

$$= N! \sum_v \prod_i \frac{(\omega_i e^{\beta \varepsilon_i})^{n_i(v)}}{n_i(v)!} = \left(\sum_i \omega_i e^{\beta \varepsilon_i} \right)^N = q^N$$

$$\Rightarrow \Omega_{\text{tot}} = \sum_v \Omega_v = \Phi e^{-\beta E} = q^N e^{-\beta E}$$

体系的微观状态总数

$$S = k \ln \Omega_{\text{tot}} = -k\beta E + k \ln \Phi = -k\beta E + kN \ln q$$

