

热力学统计物理



劉川

北京大学物理学院

VERSION 1.0.1

开篇说明

这是我热力学与统计物理课程的讲义草稿，分为热力学和统计物理两个部分。这里采用的是比较传统的讲法，即将热力学和统计物理分开讲。实际上，现在比较流行的讲法是把两个部分揉在一起讲，把统计物理作为微观基础而把热力学作为统计物理的应用。当然，如果要揉在一起讲，这个讲义必须重新安排，也许等我有空再说吧，其实将两个部分分开讲也有它的好处，真的，不仅仅是因为没有时间（约等于懒惰）。

本讲义的结构基本与汪志诚先生的热力学统计物理教材（第二版）的结构相同。根据实际情况，我对部分内容做了调整。

热力学部分主要是简化了热力学基本理论的讲述，因为这些内容往往在普通物理热力学中都有所涉及。所以本课程主要是起到一个总结和深化的作用。与此同时，我适当加重了关于相变和化学反应方面的内容，特别是关于溶液的讨论。从某种意义上说，这种调整是必须的，因为现在的普通物理的热学中已经加入了大量^{●●}的原先属于热力学的内容。所以在这个课程中显然没有必要将这些内容再重复一次。但是，适当的理论概括和总结是必须的。

在统计物理部分，我适当的简化了近独立子系的内容，增加了普遍的系综理论的内容。另外，关于涨落的理论也放在系综理论中去讲述，关于布朗运动的内容则完全略去了。另外略去的内容还有汪志诚先生书中关于量子霍尔效应、超流液氦的理论。对于将布朗运动的内容略去，我必须深刻的反省和忏悔。尽管我总是要求学生课外阅读，但恐怕还是有相当数量的学生对此无动于衷。为了说明我对于布朗运动的重视，我将概率论和随机过程的一些简单介绍放在了附录中，可以供同学们参考，也算是我的一项亡羊补牢之举。至于说量子霍尔效应、超流液氦的内容，我认为还是不讲比较好。因为在这个课程中不太容易将这些内容真正讲清楚。当然，我仍然建议学生们可以阅读一下这些内容。增加的内容主要在系综理论的部分，特别是关于自旋模型及其相变的统计理论（主要是平均场近似的理论）。关于临界现象的统计理论是近代统计物理的重要组成部分，因此我认为有必要加强。

另外一项我加入的内容是关于热力学和统计物理的简单历史。这些内容有些取自王竹溪先生的书，有些则是从另一些历史资料中截取的。加入这一部分的目的主要是使同学们了解这门学科的产生、发展的过程，从这些重要历史发展中可以看到科学内在的一些规律。这一点其实很有必要，特别是考虑到现在的教科书或讲义（包括本讲义）都不可能按照原先历史的顺序来讲述。

这个讲义可以供本课程的同学、教师免费下载。作者本人（也就是刘川！）对于讲义中的所有内容保有版权。未经作者本人许可，不允许将本讲义的全部或部分翻印后以任何

方式销售给任何人；也不允许将其外传给非本课程的学生和教师；不允许将本讲义的部分或全部放在网络上。

本讲义是一个草稿，其中不乏各种错误。有些错误已经在课程的授课过程中改正了，但还有一些没有改正，欢迎大家指正。另外，讲义中的别字更是数不胜数。对于优美的祖国语言的这种摧残，我本人深表歉意，力争在下次修改时尽量更正。所以，这个讲义的版本在不断地更新中，我无法在每次更改时都通知读者，对此我深表歉意。

本文利用中文 L^AT_EX 进行排版，讲义的源文件恕不予公布。短期内，作者没有将本讲义正式出版的企图，主要是因为这个讲义还十分的简略，而且漏洞百出。考虑到正式出版会浪费大量宝贵的纸张和消费者的金钱，破坏森林，污染环境，得不偿失。所以，我觉得还是选择更为环保的方式让它在虚拟时空中流通吧。希望这种虚伪的谦虚也能够使我进步，在听取广泛意见的基础上不断改善，希望这个讲义能够对于读者有所帮助，这就足以告慰我四只眼睛瞪着屏幕不知疲倦地码字所付出的劳动了。

在最后一段，一般总要对一些人表示致谢。如果读者觉得有些肉麻，请在您的眼睛看见我要致谢谁之前，赶快翻过这一页吧。我想我首先要感谢我在北大理论物理所的所有同人，特别是林宗涵先生。他在课程的安排及讲授方面对我的影响是深刻的、多方面的。在我的家人方面，我首先要感谢我的妻子韦丹，她对我的支持一直是我内心最大的感动。同时，也应该感谢我三岁的儿子，感谢他在我打字时没有经常地切断我计算机的电源，从而使这份讲义得以保存下来。

刘川，二零零二年仲夏



时隔十年年后又一次教热力学统计物理。借机会更新了新的 L^AT_EX 的版本，本讲义目前用 X_gL^AT_EX 排版。目前版本号为 1.1。

刘川，二零一二年十二月



目录

第一部分	热力学	1
第一章	热力学的基本规律	2
1	热力学体系及平衡态的描写	2
2	准静态过程和功	4
3	热力学第一定律	5
4	理想气体及其卡诺循环	6
5	热力学第二定律和熵	10
5.1	热力学第二定律	10
5.2	卡诺定理和绝对热力学温标	12
5.3	克劳修斯不等式和熵	14
5.4	熵增加原理	17
6	热力学基本微分方程	18
第二章	均匀系的平衡性质	21
7	麦克斯韦关系和勒让德变换	21
8	热力学函数和特性函数	23
9	磁性介质的热力学理论	26
10	平衡热辐射场的热力学理论	28
第三章	单元系的复相平衡	31
11	平衡判据	31
12	单元复相系的相平衡	32
12.1	单元复相系的相平衡条件	33
12.2	平衡的稳定性条件	34
12.3	相图和克拉珀龙方程	35

12.4	范氏气体的气液两相的转变	38
12.5	曲面分界时的平衡条件和液滴的形成	41
13	相变的朗道理论	43
13.1	二级相变的朗道理论	43
13.2	一级相变的朗道理论	44
13.3	三临界点的朗道理论	45
第四章	多元系的相和化学平衡	48
14	多元均匀系的热力学基本方程	48
15	多元系的复相平衡及相律	50
16	化学反应	52
17	混合理想气体	53
17.1	混合理想气体的热力学性质	53
17.2	理想气体的化学平衡	55
18	理想溶液	55
19	热力学第三定律	58
第二部分	统计物理	61
第五章	近独立子系的最概然分布	62
20	经典力学中运动状态的描述	62
21	量子力学中运动状态的描述	64
22	粒子的状态与 μ -空间体积元的对应关系	66
23	近独立子系的运动状态的描述与统计法	66
24	等概率原理	69
25	微观态的数目	69
26	玻耳兹曼分布	71
27	玻色分布和费米分布	73
第六章	玻耳兹曼统计	76
28	热力学公式	76
29	玻耳兹曼关系	79
30	经典极限与能均分定理	80

30.1	经典极限	80
30.2	能均分定理	81
31	经典理想气体	83
31.1	单原子分子理想气体的热力学函数	83
31.2	麦克斯韦速度分布律	85
31.3	理想气体的热容量	86
32	二能级系统与顺磁性	90
第七章	玻色和费米统计	93
33	热力学公式	93
34	理想玻色气体	95
34.1	非相对论性理想玻色气体	95
34.2	玻色爱因斯坦凝聚	97
35	黑体辐射	98
36	固体的热容量	101
37	理想费米气体	104
37.1	弱简并的理想费米气体	104
37.2	强简并的理想费米气体	105
第八章	系综理论	109
38	系综理论的基本概念	110
39	微正则系综	112
40	正则系综与巨正则系综	114
41	近独立子系的平均分布	115
42	热力学公式	119
43	涨落的准热力学理论	121
44	自旋模型及其相变	123
44.1	自旋模型的微观机制及其求解	123
44.2	易兴模型的平均场近似	126
44.3	临界点附近的涨落与关联	128
44.4	临界现象中的普适性	130
45	实际气体的状态方程	131

第九章	非平衡态统计	136
46	玻耳兹曼微分积分方程	137
47	玻耳兹曼 H 定理	141
48	细致平衡条件与平衡分布	143
49	输运现象	144
49.1	玻耳兹曼方程的驰豫时间近似	144
49.2	流体的粘滞现象	145
49.3	金属的电导率	146
49.4	金属的热导率	147
附录 A	概率与随机过程	149
1	概率、随机变量与分布函数	149
2	常见的概率分布函数	150
2.1	二项式分布	150
2.2	Poisson 分布	150
2.3	高斯正态分布	151
3	随机过程	151
4	Markov 过程	152
5	Fokker-Planck 方程	152

第一部分

热力学

第一章

热力学的基本规律

本章提要

- 热力学基本概念 (1) 和功 (2)
- 热力学第一定律、热容量 (3)
- 热力学第二定律 (5)

1 热力学体系及平衡态的描写

热力学体系（或简称为**体系**或**系统**）是指一个宏观的系统，它一般由大量的微观粒子组成。在没有外界影响的条件下，若体系的各部分的宏观性质在长时间内不发生变化，我们称体系处于**平衡态**。热力学系统的平衡态一般可以用一些宏观（经典）的变数来加以描述，这些变数一般包括：**几何变数**（长度、面积、体积、形变等），**力学变数**（力、压强、胁强等），**电磁变数**（电场强度、电极化强度、磁场强度、磁化强度等），**化学变数**（各个组元的浓度、各个相的物质的摩尔数、化学势等）等。这些变数统称为热力学体系的**态变量**（state variables）。描述一个热力学体系的所有态变量组成的参数空间称为该热力学体系的**状态空间**，或简称**态空间**。态空间中的任意一个点都对应于该热力学体系的一个平衡态。

热力学体系中物理性质均匀的一个宏观的部分称为一个**相**。热力学系统可以按照相的多少分为**单相系**，即仅有一个相的系统（例如液态的水）和**复相系**，即具有多于

一个相的系统（例如冰水混合物）。还可以按照化学组元的多少来分，分为单元系，即仅含有一种化学组元的系统（例如化学纯的水）和多元系，即具有多个化学组元的系统（例如盐水、空气等）。¹

¶ 热力学体系处于平衡态需要满足一些所谓平衡条件。这些条件一般包括：热平衡条件，力学平衡条件，相平衡条件，化学平衡条件等等。热平衡条件确定了温度这一物理量的存在。这个事实在公理化热力学中被神圣化，²被称为热力学第零定律：

定律0（热力学第零定律）若体系A与体系B处于热平衡，体系B与体系C处于热平衡，那么体系A必定与体系C处于热平衡。

热平衡的这种传递性说明处在热平衡的体系具有某种共同的物理量，这一点直观上是很容易理解的。从这一事实出发，Carathéodory首先严格地证明了：相互处于热平衡的体系具有一个共同的物理量，称之为温度，每一个体系的温度是该体系其他态变量的函数，也就是说：温度 θ ，以及体系的其他态变量 x_1, x_2, \dots, x_n 满足一个函数关系：[1]

$$F(\theta, x_1, x_2, \dots, x_n) = 0. \quad (1.1)$$

这个关系被称为该热力学体系的状态方程，或物态方程。我们所熟知的理想气体的状态方程，Van der Waals气体状态方程，铁磁体的Curie-Weiss定律等等，都是热力学体系状态方程的例子。

热力学体系的态变量的函数称为态函数。按照定义，一个态函数只依赖于系统所处的状态而不依赖于系统如何到达该状态的过程。³所以热力学第零定律实际上是从宏观上说明了温度这一态函数以及状态方程的存在。从微观上讲，我们知道温度实际上是构成热力学体系的微观粒子的热运动剧烈程度的体现。

¶ 在热力学范畴内状态方程的获得只能靠实验。以常见的PVT系统为例，⁴可以通过测量膨胀系数 α 、压强系数 β 和压缩系数 κ 来决定状态方程。这三个系数的定义是：

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1.2)$$

¹如果在有外界影响下系统的性质长时间不发生改变，我们称这样的状态为一个稳恒态。例如：在恒定外电场下有电流通过的导体，这时导体的宏观性质也长时间不变，但是这只是一个稳恒态，不是一个平衡态。

²这个称呼首先是Fowler提出的。其实热力学第零定律的提出远远晚于热力学第一和第二定律。

³当然，一个态函数也可以被取为态变量，这主要看以那些态变量为独立变量。例如在体系的状态方程中，可以把温度表达成其它态变量的函数，也可以把压强表达成温度和其他态变量的函数。

⁴所谓PVT系统是指一个热力学体系，它的状态完全由它的压强 p ，体积 V 和温度 T 来描写。典型的例子是流体以及各向同性的固体。

注意，这三个系数不是独立的。利用偏导数的基本性质，容易证明：

$$\alpha = \kappa\beta p . \quad (1.3)$$

所以，只要知道了其中任意两个，第三个就完全确定了。从实验上讲，压强系数 β 比较难于测量，原因是在温度改变了以后，实验上很不容易保持体积不变。所以一般都采用测量膨胀系数 α 和压缩系数 κ 的方法确定物态方程。在统计物理的范畴内，状态方程可以通过设定微观模型，然后利用标准的统计物理的方法得到（参见第 28 节，第 33 节，第 42 节）。

2 准静态过程和功

¶ 过程是状态随时间的改变。如果一个过程进行的无限缓慢，以至于在过程的每一时刻，系统都处于平衡态，这样的过程称为 **准静态过程**（Quasi-static process）。准静态过程在热力学的讨论中起着非常重要的作用，它既可以是某个具体过程的近似，也可以是为了理论上的方便所引入的一种工具。由于在准静态过程中系统始终处于平衡态，因此一个准静态过程可以用热力学系统状态空间中的一条曲线来描写。例如大家熟悉的理想气体的 **等温过程** 就可以用 PV 图中的一条曲线描写。

¶ 准静态过程的方便之处是：在一无穷小的准静态过程中，外界对系统所做的微功 dW 可以用系统的态变量 Y 以及与 Y 共轭的态变量 y 的微分来表达： $dW = Ydy$ 。特别要注意的是，我们用了符号 d 而不是 d 来表示一个微小的准静态过程中的微功是要强调这个物理量与该微小的准静态过程有关。它不是一个与过程无关的量。例如，理想气体在一个微小的等温过程和一个微小的等压过程中的微功就不同。与过程无关的微分量一定是系统的某个态函数的微分，我们用符号 d 来表示，例如体积的变化 dV ，温度的变化 dT 等等。在准静态过程的微功 $dW = Ydy$ 中的 Y 称为 **广义力** 而与之共轭的变量 y 称为 **广义位移**。

在本课程中我们主要利用下列体系的微功表达式：

- **流体的膨胀压缩功**：设流体的压强为 p ，体积变化为 dV ，则 **外界对流体** 所做的微功为：⁵

$$dW = -pdV . \quad (1.4)$$

- **磁性介质中的功**：当磁感应强度 \mathbf{B} 有一变化 $d\mathbf{B}$ 时，磁场 \mathbf{H} 所做的微功为：⁶

$$dW = \frac{V}{4\pi} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} . \quad (1.5)$$

⁵有些书中采用系统对外界做功的说法，这样微功的定义会与我们这里的约定差一个符号。

⁶我们将使用高斯单位制。关于国际单位制与高斯制之间的转换，参见电动力学的书籍。[12]

- 电介质中的功：当电感应强度 \mathbf{D} 有一变化 $d\mathbf{D}$ 时，电场 \mathbf{E} 所做的微功为：[4]

$$dW = \frac{V}{4\pi} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} . \quad (1.6)$$

- 二维表面扩张收缩功：当一个二维表面的面积 A 发生一个微小变化 dA 时，外界对表面所做的微功为：

$$dW = \sigma dA , \quad (1.7)$$

其中 σ 为该表面的 **表面张力**。

- ¶ 推而广之，一个普遍的无穷小准静态过程中外界对体系所做的微功的形式为：

$$dW = \sum_{i=1}^r Y_i dy_i , \quad (1.8)$$

其中 y_i 称为该系统的（热力学）**广义坐标** 而 Y_i 称为相应的 **广义力**， r 称为该热力学体系的自由度。

3 热力学第一定律

¶ **热力学第一定律** 就是 **能量守恒定律**，它指出能量可以通过某些方式（比如做功）从一种形式转换到另一种形式，但在转换的过程中能量的数量不变。

历史上，许多人（包括象达芬奇这样的牛人）都曾幻想建造一种不需要任何动力的，不断地自动做功的机器，这种机器被称为 **第一类永动机**。这些图谋 最终都以失败而告终。原因就在于它违反了自然界的最基本规律。⁷热力学第一定律的另一种表述形式为：

定律 1 （热力学第一定律）第一类永动机是不可能造成的。

从历史的无数次失败中，人们逐渐认识到，第一类永动机是不可能造成的。从 1775 年起，巴黎科学院宣布不再接受关于永动机的发明。这一方面说明当时还是有许多这样的尝试，使得要将这些尝试证伪耗费了大量的时间和精力，另一方面也说明当时人们已经清楚地认识到永动机的尝试是徒劳的。

⁷比较有趣的是，在孩子们的世界里，特别是一些夸张的卡通片里，还可以看到一些明显违反能量守恒定律的场面，这也许是某种永动机情结在作祟吧。

¶ 热力学第一定律实际上确定了系统的一个态函数 - 内能 - 的存在。热量则是由内能的变化及功的差决定的。⁸在体系经历的任何一个无限小过程中，

$$dU = \delta Q + \delta W , \quad (1.9)$$

其中 δW 为该无限小过程中外界对体系所做的功， δQ 为该过程中体系所吸收的热量， dU 为体系内能的变化。当该过程是准静态过程时， δW 可以用上一节的公式计算。

¶ 热容量⁹的定义是指热力学体系在某一特定过程中（因此它的数值与过程有关）升高单位温度时所吸收的热量：

$$C_y = \lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \frac{Q_y}{\Delta\theta} , \quad (1.10)$$

其中 Q_y 是体系保持某一参量 y （例如压强、体积、磁场、电场等等）不变，而温度改变 $\Delta\theta$ 时所吸收的热量。最常用的是定容（体积不变）热容量和定压（压强不变）热容量。对于一个简单的 PVT 系统，当体积不变时，外界所做功为零（假定体系没有电磁功等的贡献），所以定容热容量 C_V 为：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V , \quad (1.11)$$

当压强不变时，外界所做功为 $-p\Delta V$ ，所以定压热容量 C_p 为：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_p , \quad (1.12)$$

其中函数 H 称为系统的焓（enthalpy），它的定义为：

$$H \equiv U + pV . \quad (1.13)$$

很显然，焓与内能一样也是态函数。

4 理想气体及其卡诺循环

¶ 对理想气体的定义，我们暂时有两条要求：（1）理想气体的内能只是温度的函数而与体积无关；（2）理想气体的状态方程为：

$$PV = nRT , \quad (1.14)$$

⁸这个定义是 Carathéodory 首先提出的，其目的是从根本上摆脱热质说的影响。舍弃热质说之后该如何定义热量这个概念呢？Carathéodory 提出可以首先定义绝热过程：如果一个体系在一个过程中内能的改变只是由于机械的、电磁的、化学的因素的改变引起的，就称为绝热过程。那么，一个非绝热过程就是体系的内能改变不仅仅是由于机械的、电磁的、化学的因素改变引起的。体系内能的变化量与上述机械的、电磁的、化学等因素的改变对体系所做的功的差就被定义为体系所吸收的热量。

⁹热容量（heat capacity）这个名称显然还带有浓厚的热质说的影响。

其中 P , V , T 分别为理想气体的压强, 体积, (理想气体温标下的) 温度。 R 为理想气体常数, n 为摩尔数。这两个要求中的第一条又被称为 **焦耳定律**, 是焦耳在 1854 年实验中发现和总结出来的。焦耳当时认为这是实际气体所遵从的定律, 实际上它只是气体在无限稀薄的极限下 (这时就是理想气体) 才成立的定律。实际上, 在建立了热力学第二定律后, 我们对理想气体的定义可以只取上面的第二条, 第一条可以由第二条出发利用热力学关系导出。¹⁰ 容易证明, 理想气体的热容量也只是温度的函数。比如, 理想气体的定容热容量为:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V = \frac{dU}{d\theta} . \quad (1.15)$$

对于定压热容量, 利用状态方程, 我们有:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_p + nR . \quad (1.16)$$

利用偏微分换元公式:¹¹

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p , \quad (1.17)$$

注意到对理想气体, 上式中的第二项为零, 于是我们得到:

$$C_p - C_V = nR . \quad (1.18)$$

这说明理想气体的定压和定容热容量的差是一个常数。但需要指出的是, 理想气体的热容量本身在很宽的温度范围内并不是常数, 只有在较小的温度范围以内才近似可以看成常数。更为详尽的讨论请参看统计物理部分的第 31.3 小节。

历史 1.1 在历史上, 理想气体的状态方程是建立在三个独立的实验定律基础上的。首先研究这一问题的是英国物理学家玻意耳 (Robert Boyle)。玻意耳生于 1627 年 1 月 25 日, 1691 年 12 月 30 日在伦敦去世。玻意耳一生未婚。玻意耳是个典型的实验物理学家, 他一生做了大量的物理实验, 内容涉及许多方面, 特别是关于空气的力学性质 (当时称空气的可压缩性为空气的弹性)。1660 年他把他的实验结果编纂成书《涉及空气弹性及其效果的新物理 - 力学实验》。这本书当时受到了不少基督徒的非难, 认为书中必定有诈。玻意耳本人是个相当虔诚的教徒, 为了“洗清罪名”, 他又仔细地研究了气体的体积随压强的变化关系 (在温度保持不变的前提下, 尽管玻意耳没有明确意识到这点)。结果他发现了著名的玻意耳定律。这个定律的重大意义在于, 它是人们在经典力学定律后发现的第一个物理定律。近 17 年以后, 法国物理学家马略特 (E. Mariotte) 也独立发现了同一规律。

¹⁰这个结论成立需要一个前提假设: 即认为所谓的热力学温标与理想气体温标重合, 否则还不一定。相关讨论可参见刘全慧、沈抗存《热物理教与学随笔集》, 科学出版社, 2010 年; 赵凯华, 《大学物理》20(12):1, 2001; 赵凯华, 《大学物理》24(3):3, 2005。

¹¹注意到体积 V 是温度 θ 和压强 p 的函数, 即 $V = V(\theta, p)$, 因此体系的内能可以写成: $U(\theta, V) = U(\theta, V(\theta, p))$ 。利用偏微商的链式法则 (chain rule), 我们立刻可以得到这个换元公式。

玻意耳还是近代化学的开创者之一。由于他年轻时对宗教所犯下的“罪行”，他晚年主要致力于调和宗教与科学的矛盾，还专门捐款反对无神论。

另外两个气体定律比玻意耳定律在时间上要晚不少。其原因在于，另外两个定律（Gay-Lussac 定律和 Charles 定律）都涉及到温度的测量。在玻意耳时期，温度的测量是十分定性的。只有在 1714 年（Daniel Fahrenheit 改进了水银温度计并且制定了华氏温标）后，温度的测量才可能比较准确。查理定律发现于 1787 年而盖-吕萨克定律发现于 1802 年。¹² 在这三个实验定律的基础上，克拉珀龙（Émile Clapeyron, 1834）建立了理想气体的状态方程。

历史 1.2 焦耳对于气体内能对体积的依赖关系做了许多工作。在 1854 年，他做了气体自由膨胀过程中温度改变的实验，这是一个等内能过程。¹³ 温度随体积的偏微商：

$$\lambda = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U, \quad (1.19)$$

被称为 **焦耳系数**。焦耳系数直接与内能对体积的偏微商联系在一起：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -\lambda C_V, \quad (1.20)$$

其中 C_V 为气体的定容热容量。焦耳实验的结果是，气体自由膨胀前后的温度没有改变。所以，焦耳系数为零，从而气体的内能只是温度的函数而与体积无关。实际上，这个实验结果并不是对实际气体成立的。只是由于当时的实验测量不够精确，因此没有能够测出温度的改变。现在我们知道，只有理想气体才有这样的结果，即只有当实际气体的密度无限稀薄时，焦耳系数才趋于零。

后来，焦耳与汤姆孙（也就是开尔文）合作又做了气体的 **节流实验**。在这个过程中，气体通过多孔塞由容器的一端进入另一端，容器两端的压强不相等。这是一个等焓过程。类似地，可以定义焦耳-汤姆孙系数（简称 **焦汤系数**），来刻画温度随压强地变化：

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\mu C_p, \quad (1.21)$$

如果是理想气体，它的焦汤系数为零。一般的实际气体，焦汤系数不为零。这可以由焦耳系数不为零，或由于它不满足理想气体状态方程。在工业上，焦汤效应被广泛用来进行气体的液化。

¹²其实盖-吕萨克定律更应当称为 Amontons 定律。它是 Guillaume Amontons 在 1700 年左右发现的，尽管非常不准确（同样因为温度测量）。盖-吕萨克研究的其实是查理定律。

¹³因为在自由膨胀过程中，气体不对外做功，同时，这个过程一般进行的足够快，一般可以认为是绝热的。所以，气体的内能在这个过程中保持不变。

¶ 在历史上起了非常重要作用的是理想气体的准静态 **绝热过程**。根据热力学第一定律，在一个微小的绝热过程中： $dU + pdV = 0$ ，利用热容量的关系，可以写成：

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0, \quad (1.22)$$

其中 $\gamma = C_p/C_V$ 为定压热容量与定容热容量之比。在 γ 近似为常数时，上式可以积分出：

$$pV^\gamma = C. \quad (1.23)$$

这就是理想气体的绝热过程方程。需要指出的是：即使是理想气体的 γ 值，如果在较宽的温度区间上看也并不是一个常数。如果温度变化的范围不大，那么理想气体的 γ 值可以 **近似** 看成常数。

历史 1.3 在历史上，法国数学家、物理学家拉普拉斯 (Laplace) 是第一个提出可以用测量声速的方法来测量 γ 的数值的人。他从牛顿 (Newton) 的声速公式出发，认为：

$$c_s^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S, \quad (1.24)$$

其中 p 是气体的压强， ρ 是气体的密度。拉普拉斯认为，在声波的传播中，气体的膨胀和压缩进行的很快，所以可以近似认为是 **绝热的**。这是对于原先牛顿公式唯一的改动，牛顿以前的公式中压强对于密度的微商是在 **等温的** 情形下来计算的。如果上面的偏导数改在绝热的情形下来计算，简单的推导指出：

$$c_s^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_S = \gamma \frac{p}{\rho}. \quad (1.25)$$

因此，测量声速 c_s 就可以知道 γ 的数值。拉普拉斯的计算结果与实验吻合得很好，这在当时被认为是热质说的成功范例而广泛炫耀。

历史 1.4 著名的 **卡诺循环** (Carnot cycle) 是由法国物理学家卡诺 (N.L. Sadi Carnot) 在 1824 年提出的。当时蒸汽机已经被广泛地应用于各个行业。但是所有蒸汽机的效率都很低。于是，如何提高蒸汽机的效率成为当时时髦的行当。卡诺 (1796.6.1 - 1832.8.24) 在 1824 年发表了她的著名论文《谈谈火的动力和能发动这种动力的机器》，他证明了 (尽管他的证明是错的) 著名的 Carnot 定理 (下一节要讲到)，为热力学第二定律的建立起到了开创性的关键作用。

¶ Carnot 循环由一个热机工作于两个恒温热源之间的两个等温和两个绝热过程组成，参见示意图 1.1(a)。在 PV 曲线上，一个 Carnot 循环如图 1.1 (b) 所示。经过简单的计算 (参见一般普通物理热学教科书) 就可以证明，以理想气体为工作物质的 Carnot 热机的 **效率** 由下式给出：

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.26)$$

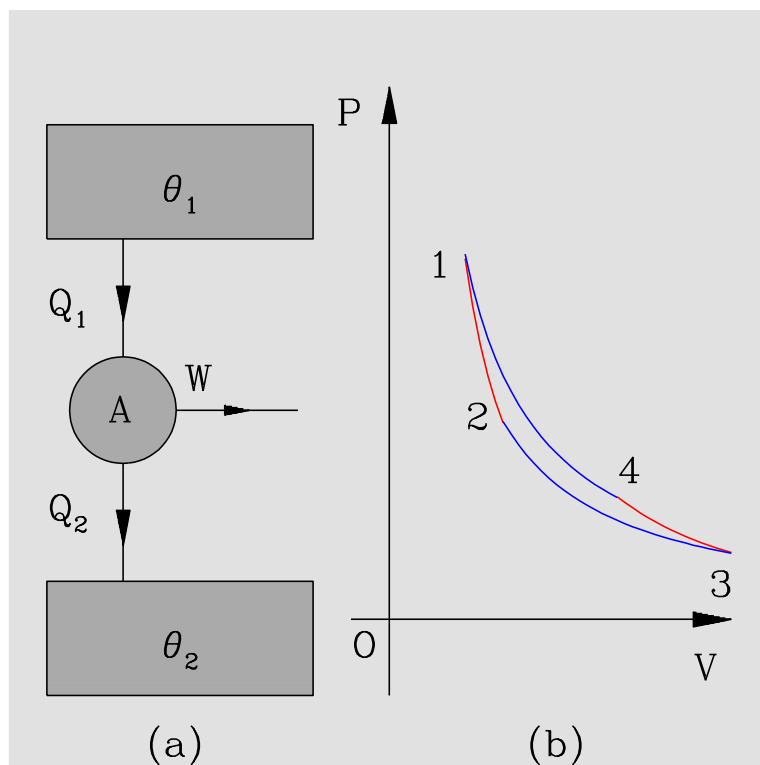


图 1.1: (a) 一个 Carnot 热机的示意图，它工作于两个恒温热源之间；(b) 卡诺循环在 PV 图上的表示，它由两条等温线（蓝色）和两条绝热线（红色）围成。

这说明循环的效率只依赖于高温热源和低温热源的温度（这里取了理想气体温标）。这个结论实际上是更为一般的 Carnot 定理的特例，在下一节中，利用热力学第二定律，我们将证明该效率与工作物质也无关。

5 热力学第二定律和熵

5.1 热力学第二定律

李白曰：“君不见黄河之水天上来，奔流到海不复还；君不见高堂明镜悲白发，朝如青丝暮成雪。”这第一句话，描写了一个纯力学的过程，实际上是可逆的；第二句话则是描述了人生这个热力学过程。李白在感叹，这个过程具有某种可悲的不可逆性。这种不可逆性在自然界和人类社会中具有相当的普遍性。当然，人实在是太复杂了。所以我们还是研究简单一些的例子。

如果把一个高温物体与一个低温物体接触，经过一段时间二者会达到热平衡。常识告诉我们：这个过程也具有不可逆性。也就是说，如果不施加外部的影响，热是不会自动地从一个温度较低物体流向另一个温度较高的物体的；否则电冰箱和空调生产厂家就全部倒闭了。这些事实说明，制造所谓 **第二类永动机** 的尝试也将是徒劳的。所谓第二类永动机是指，从单一的大热源吸热而把它完全转化为功的机器。如果这是可能的话，人类可以尝试使海洋的温度降低一个很小的量而获得几乎是用之不竭的能量。¹⁴但是这种尝试也象第一类永动机一样，总是以失败而告终。这使人们逐渐认识到：冥冥之中，一定是有某个新的物理规律在起作用。这个规律实际上就是热力学第二定律。最先提出热力学第二定律的是德国物理学家克劳修斯（Rudolph Clausius）和英国物理学家开尔文（Lord Kelvin, 原名 William Thomson）。热力学第二定律实际上是确定了体系的一个新的态函数 - **熵**。

定律 2 热力学第二定律:

- Clausius 表述: 不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化
- Kelvin 表述: 不可能从单一热源吸热把它变为有用功而不产生其他影响, 即第二类永动机是不可能的

¶ 热力学第二定律的上述两种表述在逻辑上是完全等价的。要证明这一点，可以参照图 1.2 所示。在图 1.2 的 (a) 中，我们假定热力学第二定律的开尔文表述不正确，也就是说，我们可以制造某个热机（在图中，我们把这个假想的热机记为 B ），它从某个单一热源 θ_1 吸热 W 并把它完全变成有用功。于是，我们可以利用这部分功来带动另一个卡诺热机 A ，使得热机 A 从另一个低温热源 $\theta_2 < \theta_1$ 吸热 Q_2 而向热源 θ_1 放热 Q_1 。这样一来，两个热机联合作用的结果是热量 Q_2 从低温热源被吸收并传递给高温热源 θ_1 并且没有引起其它变化，这直接与热力学第二定律的克劳修斯表述矛盾。

在图 1.2 的 (b) 中，我们假定热力学第二定律的克劳修斯表述不正确，也就是说，我们有某种方法使得热量 Q_2 可以从低温热源 θ_2 传递到高温热源 θ_1 而且不引起其它变化。我们可以取一个可逆卡诺热机，让它工作于高温热源 θ_1 和低温热源 θ_2 之间，并且在低温热源处正好放出热量 Q_2 。于是，两个热机联合作用的结果是，我们从单一热源 θ_1 吸收了热量 $Q_1 - Q_2$ 并把它完全转化成有用功且没有产生其它影响，这与热力学第二定律的开尔文表述矛盾。

因此我们证明了热力学第二定律的克劳修斯表述和开尔文表述在逻辑上是完全等价的。

¹⁴还可以设想在炎热的夏天，让我们的居室的温度降低几度，这些能量还可以带动家里的电视、电脑、洗衣机等等。

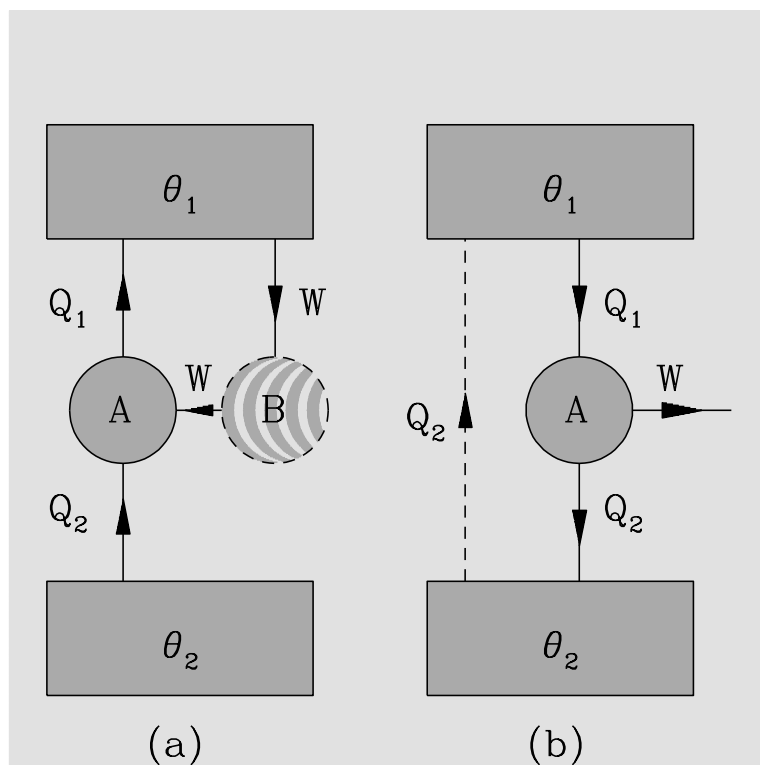


图 1.2: 证明热力学第二定律的 Kelvin 表述与 Clausius 表述等价。

5.2 卡诺定理和绝对热力学温标

¶ 承认了热力学第二定律，我们可以来证明著名的 **卡诺定理**：

定理 1.1 (Carnot, 1824) 所有工作于两个恒温热源之间的热机，以可逆热机的效率为最大，并且所有可逆热机的效率都相等，它只与两个恒温热源的温度有关，与工作物质无关。

要证明这个定理，我们可以采用类似于上面的想法。设想有高温热源 θ_1 和低温热源 θ_2 。我们取两个卡诺热机 A 和 B ，其中 A 是 **可逆** 卡诺热机。这两个热机分别从高温热源吸热 Q_{1A} 和 Q_{1B} 而在低温热源放热 Q_{2A} 和 Q_{2B} 。它们的效率分别为：

$$\eta_A = \frac{W_A}{Q_{1A}} = 1 - \frac{Q_{2A}}{Q_{1A}}, \quad \eta_B = \frac{W_B}{Q_{1B}} = 1 - \frac{Q_{2B}}{Q_{1B}}. \quad (1.27)$$

我们现在要证明 $\eta_A \geq \eta_B$ 。

假定卡诺定理不对, 即 $\eta_A < \eta_B$, 为了方便起见, 我们假设 $Q_{1A} = Q_{1B}$ 。¹⁵ 由此可知 $W_B > W_A$ 。于是我们可以利用热机 B 输出的功来推动热机 A 来进行逆向循环。由于热机 A 是可逆热机, 它逆向循环必定从低温热源吸收热量 Q_{2A} 而在高温热源放出热量 $Q_{1A} = Q_{1B}$ 。同时, 由于 $W_B > W_A$, 所以热机 B 除了推动热机 A 逆向循环以外, 还可以净向外界输出功 $W_B - W_A > 0$ 。于是, 两个热机联合作用的结果是, 我们实现了从单一热源 θ_2 吸收热量并把它完全变成有用功, 同时没有带来其它变化, 这与热力学第二定律的开尔文表述矛盾。因此, 必定有 $\eta_A \geq \eta_B$ 。显然如果热机 B 也是可逆的, 我们可以类似地证明 $\eta_B \geq \eta_A$ 。所以, 所有可逆热机的效率必定相等, 它只与两个热源的温度有关, 与工作物质无关。这就证明了卡诺定理。

¶ 利用这一定理, 可以定义所谓的 **绝对热力学温标**。假定一个可逆热机工作于两个热源之间, 它们的温度在某一指定温标内分别为 θ_1 和 θ_2 , 按照 Carnot 定理,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2), \quad (1.28)$$

其中 Q_1 和 Q_2 分别为从高温热源吸收的热及向低温热源放出的热。现在考虑另一个可逆热机, 它工作于一个温度为 θ_3 的高温热源及 θ_1 之间。它从 θ_3 的高温热源吸收热 Q_3 而向热源 θ_1 放出热 Q_1 。按照 Carnot 定理, 我们又有:

$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1), \quad (1.29)$$

现在将两个热机联合工作, 其净效果等效于一个单一的热机, 它工作于高温热源 θ_3 和低温热源 θ_2 之间, 在 θ_3 的高温热源吸收热 Q_3 并在 θ_2 的低温热源放出热 Q_2 。于是, Carnot 定理再次告诉我们,

$$\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2). \quad (1.30)$$

从上述三式中, 我们可以推得:

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)}. \quad (1.31)$$

由 θ_3 的任意性可知, 上式只有在函数 F 取下列形式时方能成立:

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}. \quad (1.32)$$

于是, Carnot 定理指出可逆热机的效率中:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}. \quad (1.33)$$

¹⁵ 这并不影响普遍性。如果在一个循环中两个热机从高温热源的吸热不相等, 我们总可以调整两个热机做循环次数的比例使得在某一特定次循环后, 两者从高温热源吸收的热量相等

现在我们可以定义新的温标 T ，称之为 **绝对热力学温标**，或 Kelvin 温标，或简称为绝对温标。它与上面的函数 $f(\theta)$ 成比例。于是，Carnot 定理可改写成：

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.34)$$

其中 T_1 和 T_2 分别为高温热源和低温热源的绝对热力学温度。注意，上面的定义并没有把绝对热力学温标完全确定，因为我们只要求 T 与 $f(\theta)$ 成比例，而比例系数还没有确定。通常，可以选水的三相点的绝对热力学温度为 $273.15K$ 。这样，绝对热力学温标就完全确定了。把卡诺定理的结论与上节的理想气体的卡诺循环的结论进行比较，我们发现绝对热力学温标与理想气体温标是完全一致的。

5.3 克劳修斯不等式和熵

¶ 现在我们将卡诺定理的结果推广到系统所经历的任意一个循环过程，便可以推导出著名的 **克劳修斯 (Clausius) 不等式**。

定理 1.2 (Clausius, 1854) 在任意循环过程中，

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (1.35)$$

其中等号仅对可逆循环过程成立。

这个定理的证明可以通过把任意一个可逆循环过程用许多 Carnot 循环来逼近从而得到证明。参见图 1.3。

克劳修斯不等式的另一个证明的方法是假设体系与 n 个热源接触，温度分别为 T_1, T_2, \dots, T_n ，并且分别从这 n 个热源吸收热量 Q_1, Q_1, \dots, Q_n （当 $Q_i < 0$ 时意味着在该热源放出热量）。构造另一个热源 T_0 ，并使 n 个可逆 Carnot 热机工作于 T_0 和 T_1, T_2, \dots, T_n 之间，参见图 1.4。这些可逆卡诺热机分别从热源 T_0 吸收热量 $Q_{01}, Q_{02}, \dots, Q_{0n}$ 而在热源 T_1, T_2, \dots, T_n 分别放出热量 Q_1, Q_2, \dots, Q_n 。于是，当体系和这些可逆卡诺热机经过一个联合的循环以后，净效果是我们从单一热源 T_0 吸收了热量：

$$Q_0 \equiv \sum_{i=1}^n Q_{0i} = \sum_{i=1}^n \frac{T_0}{T_i} Q_i, \quad (1.36)$$

其中上面第二个等式利用了卡诺定理。根据热力学第二定律的开尔文表述， $Q_0 \leq 0$ 。由于 $T_0 > 0$ ，所以我们得到：

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (1.37)$$

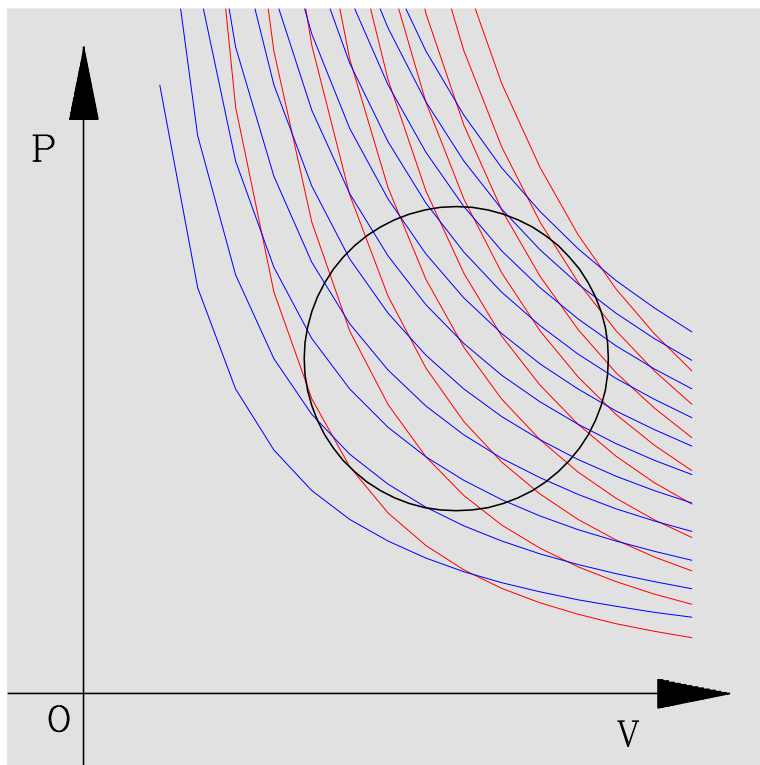


图 1.3: 用许多微小的 Carnot 循环来逼近任意一个循环。

显然如果系统经历的是一个可逆过程，我们可以把上面的 Q_i 换成 $-Q_i$ 并得到同样的不等式。所以对于可逆过程必定有：

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 . \quad (1.38)$$

最后，如果系统经历一个任意的循环过程（可以与无穷多个热源接触），则只要将上面的求和取极限换成积分即可。这样我们就证明了克劳修斯不等式。

¶ 当过程是可逆的时候，由积分与路径的无关性，说明可以定义一个态函数——熵 (Entropie)：

$$S - S_0 = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dU - dW}{T} . \quad (1.39)$$

其微分表达是：

$$TdS = dQ = dU - dW . \quad (1.40)$$

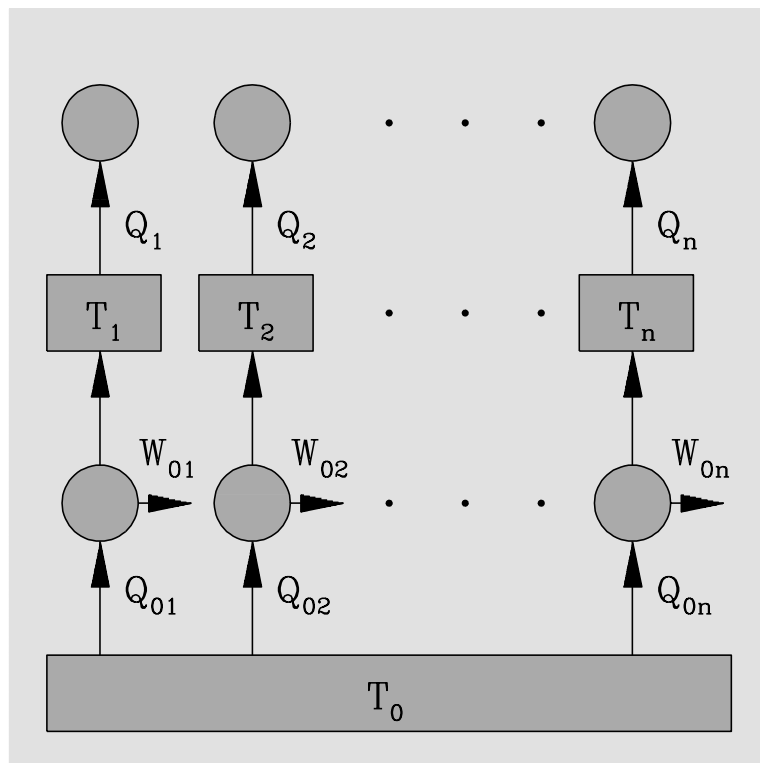


图 1.4: Clausius 不等式的证明: 用许多 Carnot 热机与任意一个循环联合运行。

注意, 虽然熵是通过可逆过程定义的, 但是它是态函数, 与过程无关。从数学意义上讲, 态函数熵的存在说明: 虽然 $dU - \delta W$ 并不是一个全微分, 但是乘上一个积分因子后就变成了全微分, 这个积分因子就是 $1/T$, 而相应的全微分就定义了态函数熵。

例题 1.1 理想气体的熵函数。

对于理想气体, 我们有: $dU = C_V dT$, $pV = nRT$ 。所以我们有:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + nR \frac{dV}{V}, \quad (1.41)$$

将上式积分 (注意理想气体的热容量也只是温度的函数) 得到:

$$S(V, T) = \int \frac{C_V}{T} dT + nR \log V + S_0, \quad (1.42)$$

其中 S_0 为一积分常数。如果用压强和温度来表达, 理想气体的熵为:

$$S(p, T) = \int \frac{C_p}{T} dT - nR \log p + S_0, \quad (1.43)$$

当温度的变化范围不大以至于理想气体的热容量可以看成常数时，以上两式可以简化为：

$$\begin{aligned} S(V, T) &= C_V \log T + nR \log V + S_0, \\ S(p, T) &= \int C_p \log T - nR \log p + S_0, \end{aligned} \quad (1.44)$$

✕

5.4 熵增加原理

¶ 根据前面关于熵的讨论，我们可以得到一个非常著名的原理——熵增加原理：

定理 1.3 当体系由一个平衡态经绝热过程到达另一个平衡态时，体系的熵永不减少。如果过程是可逆的，它的熵不变；如果过程是不可逆的，它的熵增加。

熵增加原理的证明是十分简单的。假定体系在任意一个微小的过程（可以是可逆的或不可逆的）中吸收的热量为 dQ ，温度为 T ；我们将初态与终态间用另一个可逆的准静态过程连接起来，在可逆准静态过程中吸收的热量为 $dQ_{r.p.}$ 。按照克劳修斯不等式有：

$$\frac{dQ}{T} - \frac{dQ_{r.p.}}{T} \leq 0. \quad (1.45)$$

但是根据熵的定义，在可逆准静态过程中 $dQ_{r.p.} = TdS$ ，于是我们得到：

$$dQ \leq TdS, \quad (1.46)$$

其中等号对应于可逆过程而不等号对应于不可逆过程。所以，如果过程是绝热的，我们得到 $dS \geq 0$ ，这就是熵增加原理。

¶ 需要指出的是，实际上有许多理由相信熵增加原理的应用范围远远比我们这里所讲的要宽泛。它在非平衡态统计中将起十分重要的作用。因此，我们可以认为它是自然界中与热力学第二定律等价的一个基本原理。

例题 1.2 理想气体的绝热自由膨胀过程。

在这个过程中，理想气体的体积从 V_1 绝热自由膨胀到 V_2 ，我们来计算这个过程中的熵的改变。由于理想气体的内能没有改变（绝热所以 $Q = 0$ ，自由膨胀所以 $W = 0$ ，因此 $\Delta U = 0$ ）而理想气体的内能只是温度的函数，所以在此过程中理想气体的温度也不变。利用理想气体的熵的表达式 (1.42)，我们得到：

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 = nR \log \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.47)$$

由于 $V_2 > V_1$ ，所以在这个绝热过程中熵的改变大于零，与熵增加原理一致。 ✕

例题 1.3 最大功问题。

为了简单起见, 考虑两个相同的物体, 它们具有相同的热容量 C_V , 并假设热容量为常数。开始时, 两个物体分别具有温度 T_1 和 $T_2 < T_1$ 。我们同时假设两个物体的体积是不变的。我们想知道, 这两个物体所能够向外输出的最大功是多少。这类问题有时又被称为最大功原理。很显然, 当两个物体最终具有相同温度时, 它们将不能对外输出任何功, 否则将与热力学第二定律的开尔文表述矛盾。因此, 要求出最大的功, 我们可以假设终态两个物体具有相同的温度 T_f 。应当注意的是, T_f 的数值与两个物体所经过的过程有关。按照热力学第一定律, 两个物体对外输出的功为:

$$W = C_V(T_1 - T_f) + C_V(T_2 - T_f) = C_V(T_1 + T_2 - 2T_f) , \quad (1.48)$$

另一方面, 两个物体所构成的体系的总的熵变为:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \log \frac{T_f^2}{T_1 T_2} . \quad (1.49)$$

按照熵增加原理, $\Delta S \geq 0$, 所以我们有: $T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$, 并且等号只有当过程为可逆过程时才成立。因此我们得到体系所能输出的最大功为可逆过程中的功, 这个可逆过程最终达到的温度为 $\sqrt{T_1 T_2}$ 。这个过程中输出的最大功为:

$$W_{\max} = C_V(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}) . \quad (1.50)$$

✕

6 热力学基本微分方程

¶ 考虑热力学体系所经历的一个微小的准静态过程, 热力学第一定律和热力学第二定律结合可以写成:

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^r Y_i dy_i , \quad (1.51)$$

其中 dU 是体系内能的微分改变, T 为体系的绝对温度, dS 为体系的熵的微分改变, dW 为外界对体系所做的功。在准静态过程中, 这个功可以用体系的态变量 (广义力和广义位移) 表示。这就是热力学中最核心、最重要的方程, 它被称为 **热力学基本微分方程**, 它是平衡态热力学的基础。

¶ 下面我们对于熵的定义和热力学基本微分方程给出几点评论。

- 我们虽然是借助克劳修斯不等式中的等号情形, 也就是对应于可逆过程的情形, 定义了态函数熵。但是, 千万不要忘记熵是一个 **态函数**。一旦系统的初态和末态给

○ ○ ○

定，那么系统在两个状态间的熵的差也就完全给定了。这个熵差并不依赖于系统如何从初态变化到末态。具体到一个无穷小的过程，我们有：

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} .$$

其中等号对应于可逆过程，大于号对应于不可逆过程。但是，在初态末态（只要都是平衡态）给定的情形下， dS 是固定的，不管这个无穷小过程是可逆还是不可逆。因此，上面这个式子的正确理解应当是：可逆过程中的 $(\delta Q)_{r.p.} = TdS$ ，而不可逆过程中的 $(\delta Q)_{i.p.} < (\delta Q)_{r.p.} = TdS$ 。也就是说，无论是可逆过程还是不可逆过程，它们的 dS 是相同的，是不依赖于过程的量。真正依赖于过程的量是 δQ ，不可逆过程中的 δQ 要小。

- 按照热力学第一定律，无论是可逆还是不可逆过程，我们都有： $\delta Q = dU - \delta W$ 。由于 dU 也是完全微分，也是不依赖于过程的量。因此，真正依赖于过程的量也可以等价地认为是 δW 。因此， $(\delta Q)_{i.p.} < (\delta Q)_{r.p.}$ 也可以表述为： $(\delta W)_{i.p.} > (\delta W)_{r.p.}$ 。
- 我们前面讨论元功的时候曾经提到过（见第 2 节），原则上只有在无穷小的准静态过程（因而是可逆过程）中的元功可以用系统的状态参量及其微分的形式给出。一个一般的不可逆过程中的元功原则上是无法计算的，因为在过程中系统可能根本不处于平衡态，因此也就无法用系统的态参量描写。以一个简单的 PVT 系统为例，我们有： $(\delta W)_{r.p.} = -pdV$ ，和 $(\delta W)_{i.p.} > -pdV$ 。¹⁶
- 综合以上的讨论，对于一个 PVT 系统的无穷小过程，只要它的初态和终态都是平衡态，我们就一定有：

$$dU = TdS - pdV , \quad (1.52)$$

如果过程是一个准静态（可逆）过程， p 就是系统的压强，如果不是，那么 p 应当理解为一个“假想的”准静态过程中的压强。这就是一个 PVT 系统的热力学基本微分方程，它结合了热力学第一和第二定律。如前所述，由于不可逆过程中的功一般不能用 $-pdV$ 来表达，因此，对于一个无穷小的不可逆过程，我们不能写： $dU \leq TdS - pdV$ ；而应该写为： $dU \leq TdS + \delta W$ 。这一点在不少教材中都表述得不够清楚。

¶ 在本章最后我们指出，本讲义对于热力学第二定律和熵的引入是采用了比较符合历史发展的做法，即借助于卡诺循环和卡诺定理来定义熵。这种方法显然并不是逻辑上最为优美的。事实上也存在其他更为公理化的方法来引入熵。例如，通过热力学第二定律的普朗克表述或 Carathéodory 表述也可以证明熵这个态函数的存在 [1]。

¹⁶当然，这个时候的功可以写成 $(\delta W)_{i.p.} = -p_{\text{ext}}dV$ 其中 p_{ext} 表示外界施加的压强。但是如果系统甚至都可能不处于平衡态，压强 p_{ext} 与流体的其他状态参量可以没有任何关系。因此，从计算系统热力学性质的角度讲，这个表达式并没有什么太大的意义。

相关的阅读

本章是热力学基本理论的一个简单的叙述。由于许多概念在普通物理热学中都有过讨论，所以我们这里的论述是比较简略的。如果读者希望看到更为详尽的讨论，我推荐王竹溪先生的《热力学》[1]。如果读者觉得这里的论述还是过于冗长，Plischke 和 Bergerson 的第一章可以做为一个不错的浓缩版[9]。多数英文的教科书都是将热力学揉和在统计物理中讲述，只有一些比较古老（或者说经典）的书中，例如[5]，是仅仅讲述热力学的内容的。如果读者对于偏导数的运算不十分清楚的话，可以参考王竹溪的《热力学》[1]中的有关总结。

第二章 均匀系的平衡性质

本章提要

- 麦克斯韦关系、勒让德变换 (7)
- 热力学函数、特性函数 (8)
- 磁性介质、电介质热力学 (9)
- 热辐射场的热力学 (10)

7 麦克斯韦关系和勒让德变换

我们首先讨论由两个独立参数描写的简单 PVT 系统。这时，外界对体系的功只有膨胀压缩功，按照热力学基本微分方程：

$$dU = TdS - pdV \quad (2.1)$$

这个方程可以看成是内能以熵和体积为独立变数 $((S, V))$ 时的标准微分表达式。因为内能是态函数，所以 dU 是一个全微分。这意味着，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (2.2)$$

这种类型的关系称为 **麦克斯韦** (Maxwell) **关系**，或简称 **麦氏关系**。它体现了态函数的全微分应满足的性质。

¶ 有时有必要把热力学基本微分方程用其他独立参数表达。这可以通过 **勒让德变换** (Legendre transform) 来方便地实现。¹ 比如说, 如果想用 (S, p) 做独立变数, 我们有:

$$d(U + pV) \equiv dH = TdS + Vdp, \quad H = U + pV, \quad (2.3)$$

其中 $H = U + pV$ 为体系的 **焓**。类似地, 我们还可以利用勒让德变换, 将热力学基本微分方程换成以 (T, V) 或 (T, p) 为独立变数的微分方程:

$$d(U - TS) \equiv dF = -SdT - pdV, \quad F \equiv U - TS, \quad (2.4)$$

$$d(U + pV - TS) \equiv dG = -SdT + VdP, \quad G \equiv U - TS + pV. \quad (2.5)$$

这里我们引入了另外两个态函数: 体系的亥姆霍兹 **自由能** (Helmholtz free energy) $F = U - TS$ 和体系的 **吉布斯函数** (Gibbs free energy) $G = U + pV - TS$ 。这些热力学函数被统称为 **热力学势**。² 由于热力学势全都是态函数, 我们可以得到一组麦氏关系:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \end{cases} \quad (2.6)$$

Maxwell 关系的重要意义在于, 它能够把一些不容易测量的偏微商与一些可以直接测量的偏微商 (与物态方程和热容量联系着的偏微商) 联系起来。

¶ 如果要在内能 U 的微分方程中也以 (T, V) (而不是 (S, V)) 为独立变数, 我们就必须把熵的微分表达式带入:

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \right] dV, \quad (2.7)$$

于是我们得到:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (2.9)$$

¹ 熟悉分析力学的读者应当记得: 当我们从一个力学体系的拉各朗日量变换到哈密顿量时, 采用的就是勒让德变换。

² **自由能** 的名称源于下列事实: 考虑一个等温过程, 很容易证明在等温过程中, 体系所能对外做的最大功等于体系自由能 (而不是内能) 的减少。因此称之为自由能以区别于内能, 因为内能中有一部分不能完全变成功输出, 而自由能的减少量可以完全变成功输出。类似地, 可以证明在等温等压过程中, 体系所能对外做的最大非体积膨胀功等于体系吉布斯函数 (又称为吉布斯自由能) 的减少。

其中在得到第二个式子时，我们利用了 Maxwell 关系： $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 。运用理想气体状态方程，我们立刻发现，对理想气体而言， $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ，即理想气体的内能只是温度的函数。这印证了我们前面（见第 4 节开头的讨论）提到的一个事实：在认定理想气体温标与热力学温标等同的前提下，定义理想气体只需要理想气体状态方程就足够了，满足理想气体状态方程的体系的内能必定只是温度的函数。

类似地，对于体系的定压热容量我们可以得到：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \quad (2.10)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.11)$$

另外，利用偏微分的换元公式：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (2.12)$$

我们可以证明：

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.13)$$

这个式子把定压和定容热容量的差与物态方程相关的量联系起来。我们还可以用膨胀系数 α 和压缩系数 κ 来等价地表达为：

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa}. \quad (2.14)$$

由于上式等号右边的量总是大或等于零的，³ 因此我们发现 C_p 总是不小于 C_V 的。对理想气体而言，我们得到大家熟知的关系： $C_p - C_V = nR$ 。

8 热力学函数和特性函数

对于一个一般的 PVT 系统，如果我们有了它的物态方程：

$$V = V(p, T), \quad (2.15)$$

那么由焓的微分关系：

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp, \quad (2.16)$$

我们可以积分得到体系的焓：

$$H = H_0 + \int C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp, \quad (2.17)$$

³在下一章中我们会看到，压缩系数 κ 是大或等于零的，这是平衡的稳定性的要求，见第 12.2 节。

有了焓及物态方程，内能便也得到了。事实上，我们只需要知道 C_p 在某个给定压强的值。这是因为 C_p 对于压强的偏微商满足：

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p, \quad (2.18)$$

其中我们再次利用了麦氏关系。于是，定压热容量对压强的依赖关系完全由物态方程所决定。也就是说：

$$C_p = C_{p_0} - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp, \quad (2.19)$$

其中积分是沿着固定温度 T 进行的。体系的熵函数也可以从定压热容量及物态方程求出。这时，我们利用：

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp, \quad (2.20)$$

求积分便可以得到熵。有了态函数 H 和 S ，均匀系的热力学平衡性质就完全确定了。所以，在 PVT 系统中，只要实验上测定了 **物态方程** $V = V(p, T)$ 和在某一个固定压强 p_0 下的 **定压热容量** 作为温度的函数 $C_p(p_0, T)$ ，就可以完全确定该 PVT 体系的所有热力学函数和热力学性质。

¶ Massieu 曾经证明了，在独立变量的适当选取下，只要已知一个热力学函数，就可以把一个均匀系的热力学平衡性质完全确定，这样的函数（以及与之对应的适当选取的独立变量）称为 **特性函数**。我们很容易证明，内能 U 是以熵 S 和体积 V 为独立变量的特性函数。因为假定内能作为熵和体积的函数形式 $U(S, V)$ 为已知，那么由热力学基本微分方程知：

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \quad (2.21)$$

所以温度 T 和压强 p 作为 S 和 V 的函数形式也知道了。如果从中消去熵 S ，我们便得到了物态方程，即体积 V 作为温度 T 和压强 p 的函数；如果从中消去 V ，我们便得到熵 S 作为温度 T 和压强 p 的函数。将体积 V 和熵 S 作为温度 T 和压强 p 的函数代入内能，我们就得到了内能作为温度 T 和压强 p 的函数。有了内能和熵的表达式，体系的热力学平衡性质就完全确定了。所以我们说：内能 U 是以熵 S 和体积 V 为独立变量的特性函数。

显然，特性函数与独立变量的选取有关。对于一个 PVT 体系而言，可以证明相应于独立变量 (S, p) ， (T, V) 和 (T, p) 的特性函数分别为体系的焓 H ，亥姆霍兹自由能 F 和吉布斯函数（或称吉布斯自由能） G 。

¶ 对单元均匀系而言，每摩尔的吉布斯函数称为 **化学势**（chemical potential） μ ：

$$G(T, p) \equiv n\mu(T, p), \quad (2.22)$$

其中 n 为摩尔数。⁴ 这是一个非常重要的物理量，它在研究相变和化学反应中起非常重要的作用，这在我们后面的课程（见第四章）中将要讲到。

⁴注意，这个关系只对单元系成立。对于多元系来说，其各个组元的化学势见第 14 节。

例题 2.1 理想气体的热力学函数

为简单起见, 我们考虑一摩尔的理想气体。由于理想气体的内能 $U = U(T)$ 只是温度的函数, 一摩尔的理想气体的熵 s 可以通过下列等价的方法求出:

$$s = \int c_V \frac{dT}{T} + R \log V + s_0, \quad (2.23)$$

$$s = \int c_p \frac{dT}{T} - R \log p + s_0. \quad (2.24)$$

其中 s_0 为理想气体的熵常数, 而 c_p 和 c_V 为一摩尔理想气体的定压热容量和定容热容量, 它们都只是温度的函数。如果温度变化范围不大, 以至于它们可以近似的用常数来替代, 那么上式中的积分可以积出。类似地, 理想气体的焓也可以积分求出:

$$h = \int c_p dT + h_0, \quad (2.25)$$

其中 h_0 为理想气体的焓常数。有了焓和熵, 其他热力学函数都可以由此导出。特别值得给出的是一摩尔的吉布斯函数 (或化学势):

$$\mu(T, p) = RT(\phi(T) + \log p), \quad (2.26)$$

其中对理想气体而言, 函数 $\phi(T)$ 只是温度的函数, 它的表达式为:

$$\begin{aligned} \phi(T) &= \frac{1}{RT} \int c_p dT - \frac{1}{R} \int c_p \frac{dT}{T} + \frac{h_0}{RT} - \frac{s_0}{R} \\ &= - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_p dT + \frac{h_0}{RT} - \frac{s_0}{R}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

其中 h_0 和 s_0 为理想气体的焓常数及熵常数。在推导上面公式的第二个式子时, 我们利用了分部积分公式。注意, 吉布斯函数中 可以 含有一个不确定的温度的线性函数, 这起源于熵中不确定的熵常数。这个理想气体的化学势公式我们在以后讨论混合理想气体和化学反应中还会多次用到。 ✕

例题 2.2 范氏气体的热力学函数

对于一摩尔的范氏气体, 其状态方程为:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (2.28)$$

其中常数 a 和 b 分别代表了气体分子之间有效的吸引以及分子固有体积 (有效排斥) 的效应 (见第 45 节中对于范氏气体的统计物理讨论)。根据它的状态方程我们有:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b}, \quad (2.29)$$

按照热力学公式 (2.8) 我们得到:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}. \quad (2.30)$$

因此, 我们可以将上式积分得到:

$$\begin{aligned} u &= \int c_V dT - \frac{a}{v} + u_0 \\ s &= s_0 + \int \frac{c_V}{T} dT + R \log(v - b), \end{aligned} \quad (2.31)$$

其中我们利用了范氏气体的定容热容量与体积无关的事实。⁵

✕

例题 2.3 表面体系的热力学函数

一个二维表面系统的自由能的微分表达式是:

$$dF = -SdT + \sigma dA, \quad (2.32)$$

其中 A 是表面系统的面积; $\sigma = \sigma(T)$ 是该表面系统的 **表面张力系数**, 实验表明它只是温度的函数。于是我们得到:

$$\sigma(T) = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_T. \quad (2.33)$$

将此式积分便得到表面系统的自由能:

$$F(A, T) = \sigma(T)A. \quad (2.34)$$

注意在积分过程中没有额外的积分常数, 因为当面积趋于零时, 表面系统的自由能必定趋于零。这个式子同时说明, 所谓表面张力 σ 实际上就是单位面积的自由能。同样的, 我们可以得到熵和内能:

$$S = -A \frac{d\sigma}{dT}, \quad U = A(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}). \quad (2.35)$$

因此, 只要在实验上测定函数 $\sigma(T)$, 就可以完全确定表面系统的热力学函数。

✕

9 磁性介质的热力学理论

¶ 在本节中我们讨论均匀磁性介质的热力学理论。按照第一章中的公式 (1.5), 热力学基本微分方程为 (我们这里忽略体积变化):

$$dU' = TdS + Vd\left(\frac{\mathbf{H}^2}{8\pi}\right) + V\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}, \quad (2.36)$$

其中等式右边的第二项是静磁场的真空能。令除去这一部分真空中静磁场能以外的体系能量为 U , 我们称 U 为磁性介质的内能。同时, 由于体积变化可以忽略, 我们将用 U 来

⁵读者可以利用麦氏关系以及范氏气体的状态方程来证明这一点。

代表单位体积的磁性介质内能。我们只考虑 \mathbf{M} 与 \mathbf{H} 沿同一方向的磁性介质的情形，这时热力学基本微分方程为：

$$dU = TdS + \mathcal{H}d\mathcal{M} . \quad (2.37)$$

其中 \mathcal{M} 和 \mathcal{H} 分别为 \mathbf{M} 和 \mathbf{H} 的大小。引入磁场 \mathcal{H} 不变时单位体积的热容量 $C_{\mathcal{H}}$ ：

$$C_{\mathcal{H}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} . \quad (2.38)$$

我们得到磁性介质的 Maxwell 关系：

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_T . \quad (2.39)$$

注意到：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_S = - \frac{C_{\mathcal{H}}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_S , \quad (2.40)$$

我们得到：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_S = - \frac{T}{C_{\mathcal{H}}} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} . \quad (2.41)$$

现在我们需要输入磁性介质的物态方程的信息。为简单起见，我们假设磁性介质的状态方程满足所谓的居里定律：⁶

$$\mathcal{M} = \chi \mathcal{H} = \frac{C}{T} \mathcal{H} , \quad (2.42)$$

其中 C 为一个常数。将居里定律代入 (2.41) 式，得到：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_S = \frac{C\mathcal{H}}{TC_{\mathcal{H}}} . \quad (2.43)$$

注意到上式中的等号右面是非负的，所以当体系在绝热过程中被去磁时，温度一般会随之下降。这正是得到极低温的有效方法之一，称之为绝热去磁降温。利用这种方法，可以得到数量级为 $10^{-3}K$ 的低温。

例题 2.4 电介质的热力学关系

对于电介质，我们可以得到类似的热力学微分方程。如果忽略体积的变化，对于单位体积的电介质，我们有：

$$dU = TdS + \mathcal{E}d\mathcal{P} . \quad (2.44)$$

其中 \mathcal{P} 和 \mathcal{E} 分别为电极化矢量 \mathbf{P} 和电场强度 \mathbf{E} 的大小。于是，与磁性介质完全类似，我们也可以得到一系列热力学关系。 \square

⁶居里定律实际上是具有顺磁性体系的状态方程。关于顺磁性的一个统计物理讨论，可以参见本讲义的第 32 节的讨论。

例题 2.5 磁致伸缩效应

对于磁性介质，当等温地加上外磁场时，它的体积实际上会发生变化，这个现象称为磁致伸缩效应 (Magnetostriction)。下面我们简要地讨论一下这个效应的热力学。这时的热力学基本微分方程为：

$$dU = TdS - pdV + \mathcal{H}d(V\mathcal{M}) , \quad (2.45)$$

其中为简单起见，我们假设磁场和磁化强度是均匀的。与磁致伸缩效应相应的热力学势为 $G \equiv U - TS + pV - V\mathcal{H}\mathcal{M}$ ，它的微分是：

$$dG = -SdT + Vdp - V\mathcal{M}d\mathcal{H} , \quad (2.46)$$

我们将考虑最简单的情形，即磁化强度线性地依赖于磁场： $\mathcal{M} = \chi(T, p)\mathcal{H}$ 。这对于不太强的磁场是个好的近似。于是我们得到：

$$G(T, p, \mathcal{H}) = G(T, p, \mathcal{H} = 0) - \frac{1}{2}\chi V\mathcal{H}^2 . \quad (2.47)$$

于是磁性介质的体积变化为：

$$V - V_0 = -\frac{\mathcal{H}^2}{2} \left(\frac{\partial \chi V}{\partial p} \right)_T . \quad (2.48)$$

这就是磁致伸缩效应（一般相当小）。如果再做一个近似，假设磁化率 χ 只是温度的函数而与压强无关，我们得到：

$$\frac{V - V_0}{V} = \chi \frac{\mathcal{H}^2}{2} \kappa_T , \quad (2.49)$$

其中 κ_T 为磁性介质的等温压缩系数。在此近似下，磁致伸缩中体积改变的符号完全由介质的磁化率的符号决定。 \times

10 平衡热辐射场的热力学理论

¶ 考虑一个封闭的空窖，它的壁的温度为 T 。空窖内有辐射电磁场与空窖的壁达成平衡。这样的系统又被称为黑体辐射 (black body radiation) 系统。利用热力学第二定律可以证明，空窖内的电磁辐射的能量（内能）密度只依赖于温度，而与空窖的体积，形状等其他性质无关。⁷所以空窖中的电磁辐射的内能 U 可以表达为：

$$U(T, V) = u(T)V , \quad (2.50)$$

⁷如果不是这样，可将两个体积或形状不同的空窖以一个小孔相连，那么内能密度高的一方就会有净能流流向内能密度低的一方，从而必定造成两空窖之间的温度差。于是我们可以利用这个温差来带动热机对外做功。这将与热力学第二定律相矛盾。

其中 $u(T)$ 为空腔内的电磁辐射的内能密度，它只是温度的函数； V 为空腔的体积。我们还将利用经典电磁场的一个性质（参见电动力学的教科书 [12]），那就是它的压强 p 与辐射的能量密度 u 满足关系：

$$p = \frac{1}{3}u . \quad (2.51)$$

这正是极端相对论性理想气体满足的方程。空腔中的平衡热辐射场实际上可以看成是理想的光子气体。

将空腔中的电磁辐射看成一个热力学体系，利用热力学关系：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p , \quad (2.52)$$

可以得到内能密度 $u(T)$ 所满足的一个微分方程：

$$u = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3} . \quad (2.53)$$

其中我们利用了关系 (2.51)。将方程积分得到：

$$u(T) = aT^4 . \quad (2.54)$$

即空腔内的电磁辐射的内能密度与温度的四次方成正比。这个结果首先是斯忒藩（Josef Stefan）从实验上总结出来的（1879 年），大约五年后（1884 年），他的学生玻耳兹曼利用热力学理论证明了这一点。⁸

¶ 空腔内电磁辐射的熵也可以求出。为此，我们利用热力学基本方程：

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + pdU}{T} = \frac{1}{T}d(aT^4V) + \frac{1}{3}aT^3dV \\ &= 4aT^2VdT + \frac{4}{3}aT^3dV = \frac{4}{3}ad(VT^3) . \end{aligned} \quad (2.55)$$

所以积分得到：

$$S = \frac{4}{3}aT^3V , \quad (2.56)$$

其中积分常数取为零是因为当 $V = 0$ 时，辐射场就不存在了，相应的熵也应当为零。有了电磁辐射的内能密度和熵，其他热力学函数也可以导出。特别值得指出的是：电磁辐射的吉布斯函数（化学势）为零，这对应于光子数目不守恒。

¶ 在热辐射场中，可以定义 **辐射通量密度** J ，它是辐射场中在 **单位时间** 内、通过 **单位面积** 的辐射能量。辐射通量密度 J 与辐射场内能密度 u 的关系为：

$$J = \frac{1}{4}cu , \quad (2.57)$$

⁸虽然这个推导看起来并不困难，但是其中关键的一步是热辐射的内能密度与压强的关系 (2.51)。这来源于麦克斯韦的电磁理论。当时麦克斯韦电磁理论在欧洲大陆并不是十分流行。要知道 Hertz 验证麦克斯韦理论的著名实验是在 1887 年。因此，玻耳兹曼已经属于其中非常“新潮”的了。

其中 c 为光速。由此我们得到平衡热辐射的辐射通量密度为：

$$J = \frac{c}{4} a T^4 = \sigma T^4, \quad (2.58)$$

其中 $\sigma = ca/4$ 称为斯忒藩（Stefan）常数，而上式就是著名的 **斯忒藩—玻耳兹曼**（Stefan-Boltzmann）定律。斯忒藩—玻耳兹曼定律的一个应用就是可以来确定一些不便直接测量的辐射体（例如遥远的恒星）的表面温度。

¶ 作为一个宏观理论，热力学可以方便地推导出平衡热辐射的能量密度与温度的关系。但是，如果我们感兴趣更为细致的问题，比如能量按照辐射频率的分布，仅仅利用热力学理论就不那么容易讨论了。这个问题需要用统计物理的方法来进行研究，参见第七章第 35 节中的讨论。这直接导致著名的普朗克公式和量子论的诞生。

相关的阅读

均匀单元系的热力学性质是所有热力学教科书中的主要内容。从这里开始，读者应当逐步熟悉热力学分析问题的方法。王竹溪先生的书对这些内容有较详尽的论述 [1]。玻耳兹曼是首先运用热力学理论来讨论辐射场的人，这也是他的得意之作。另外，Landau 和 Lifshitz 的连续介质电动力学 [4] 中有许多非常不错的例子，从中读者可以感受到将热力学与电动力学结合起来的魅力。

第三章 单元系的复相平衡

本章提要

- 热力学体系的平衡判据 (11)、平衡条件 (12.1) 和稳定条件 (12.2)
- 相图、克拉珀龙方程 (12.3)
- 范氏气体的相变 (12.4)
- 曲面分界面时的气液相变、液滴的形成 (12.5)
- 相变和朗道理论 (13)

11 平衡判据

热

力学体系的平衡是一种热动平衡。熵增加原理告诉我们，当一个封闭热力学体系达到热动平衡时，它的熵达到极大值。因此，我们有如下的熵判据：

熵判据：一个封闭体系在其内能和总体积不变时，对于各种可能的虚变动来说，平衡态的熵最大。

在其他一些情况下，我们还会用到如下的自由能判据和吉布斯函数判据。

- 自由能判据：一个体系在温度和体积不变时，对于各种可能的虚变动来说，平衡态的自由能最小。
- 吉布斯函数判据：一个体系在温度和压强不变时，对于各种可能的虚变动来说，平衡态的吉布斯函数最小。

这些平衡判据都可以通过熵判据推导出来，具体利用哪一个判据，要看具体问题而定。

¶ 上面几个判据中提到的所谓虚变动是指描述系统的某些态变量的假想变动，这个概念是力学中虚位移的推广。为了区别一个虚变动和真实的变动，我们用符号 δ 来标记某个热力学量的无穷小虚变动，以区别于 d 所代表的体系热力学量在一个真实过程中的无穷小变动。

在数学上，熵判据可以表达为：在固定的内能和体积时，体系熵的一级变分为零（这称为平衡条件）而二级变分小于零（这称为稳定条件）。由于有了约束条件，我们一般需要研究在一定约束条件下（例如熵判据中的固定内能和体积）的函数极值问题。这在数学上这可以通过拉格朗日乘子（Lagrange multiplier）法得到。具体地说，如果在 m 个附加条件 $\phi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ 下（其中 $\nu = 1, 2, \dots, m$ ）我们要求函数 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 的极值，我们可以通过引入 m 个拉格朗日乘子 λ_ν ，并且求函数：

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_{\nu=1}^m \lambda_\nu \phi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (3.1)$$

的极值得到。我们将用 $\bar{\delta}f$ 和 $\bar{\delta}^2f$ 来表示上述函数（即加上了拉格朗日乘子的函数）的一级和二级变分，以区别于原来函数的变分（对于没有引入拉格朗日乘子的函数的一级和二级变分，我们分别用 δf 和 $\delta^2 f$ 来表示）。

12 单元复相系的相平衡

¶ 我们首先推导一个单元开系的热力学基本微分方程。考虑一个开放的均匀系，它所含的物质质量可以发生变化（例如水，可以汽化成水蒸气）。对于一个摩尔的该物质，我们有它的热力学基本微分方程（由于是固定的一摩尔物质，所以可以用无物质变化的方程）：

$$du = Tds - pdv, \quad (3.2)$$

其中 u , s 和 v 分别为一摩尔该物质的内能、熵和体积。那么对于 n 摩尔的物质，我们有：

$$\begin{aligned} dU &\equiv d(nu) = udn + ndu = udn + n(Tds - pdv) \\ &= (u - Ts + pv)dn + TdS - pdV = TdS - pdV + \mu dn, \end{aligned} \quad (3.3)$$

其中 $\mu = u - Ts + pv$ 为一摩尔该物质的吉布斯函数，即化学势。我们后面会看到（第 15 节），化学势的高低决定了化学反应和相变的进行方向。公式 (3.3) 就是一个开放的单元均匀系的热力学基本微分方程。

我们还可以写出对公式 (3.3) 进行各种勒让德变换从而得到相应的特性函数。例如，我们可以定义巨势： $J = F - \mu n = F - G = -pV$ 作为温度 T ，体积 V ，化学势 μ 的函

数。读者不难验证：

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu . \quad (3.4)$$

我们在统计物理部分中会看到，这个热力学函数与相应的巨配分函数有着十分紧密的联系。

12.1 单元复相系的相平衡条件

¶ 下面我们利用平衡的熵判据来推导单元系中几种相达到平衡的平衡条件。一般的平衡条件可以分为三类：热平衡条件、力学平衡条件、相和化学平衡条件。对于一个单元系，没有化学平衡的问题。因此，我们将研究热、力学和相的平衡条件。

我们假设该单元系的几个相构成一个闭合系统。闭合系统的总的内能 $U = \sum_{\alpha} n_{\alpha} u_{\alpha}$ 、总的体积 $V = \sum_{\alpha} n_{\alpha} v_{\alpha}$ 和总的摩尔数 $n = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$ 是固定的。于是，利用拉格郎日乘子法，考虑到上述约束条件，我们得到熵的一级变分为零的条件：

$$\bar{\delta}S \equiv \delta S - \frac{1}{T} \delta U - \frac{p}{T} \delta V + \frac{\mu}{T} \delta n = 0 , \quad (3.5)$$

其中 T 、 (p/T) 和 (μ/T) 是做为拉格郎日乘子引入的。现在我们利用：

$$\delta s_{\alpha} = \frac{\delta u_{\alpha}}{T_{\alpha}} + \frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} \delta v_{\alpha} , \quad (3.6)$$

其中 T_{α} 和 p_{α} 分别为相 α 的温度和压强。我们就得到体系的总的熵的一级变分为：

$$\begin{aligned} \bar{\delta}S &= \sum_{\alpha} n_{\alpha} \left(\frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T} \right) \delta u_{\alpha} + \sum_{\alpha} n_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{p}{T} \right) \delta v_{\alpha} \\ &+ \sum_{\alpha} \left(s_{\alpha} - \frac{u_{\alpha}}{T} - \frac{pv_{\alpha}}{T} + \frac{\mu}{T} \right) \delta n_{\alpha} . \end{aligned} \quad (3.7)$$

由于引入了拉格郎日乘子， δu_{α} 、 δv_{α} 和 δn_{α} 现在可以看成独立的变量。于是，在达到平衡时我们有：

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T} = 0 , \\ \frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{p}{T} = 0 , \\ s_{\alpha} - \frac{u_{\alpha}}{T} + \frac{pv_{\alpha}}{T} + \frac{\mu}{T} = 0 . \end{array} \right. \quad (3.8)$$

上式中第一个条件为热平衡条件，它指出在复相平衡时，各相的温度相等；第二个条件是力学平衡条件，它指出平衡时各项的压强相等；第三个条件是相平衡条件，它指出相平衡时，共存各相的化学势相等。可以统一写成：

$$T_{\alpha} = T , \quad p_{\alpha} = p , \quad \mu_{\alpha} = \mu . \quad (3.9)$$

如果上述平衡条件不能满足，那么体系会发生一个 **真实的** 变动（而不再是虚变动），这个真实的变动的方向是使体系的总的熵的变化 $\overset{\circ}{\underset{\circ}{>}} 0$ 。例如，如果热平衡条件

不满足, 那么体系会向 $\sum_{\alpha} n_{\alpha} (\frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T}) \Delta u_{\alpha} > 0$ 的方向变动。也就是说, 如果某一个 $T_{\alpha} > T = T_{\beta \neq \alpha}$, 与之相应的 $\Delta u_{\alpha} < 0$, 即能量会从相 α 传向其他相。类似地, 如果力学平衡条件没有满足 (为简单起见, 我们假定热平衡条件已经满足), 那么体系会向 $\sum_{\alpha} n_{\alpha} (\frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{p}{T}) \Delta v_{\alpha} > 0$ 的方向变动。也就是说, 如果某个相的 $p_{\alpha} > p = p_{\beta \neq \alpha}$, 与之相应的 $\Delta v_{\alpha} > 0$, 即该相的体积会膨胀。如果化学平衡条件没有满足, 那么体系会向 $\sum_{\alpha} (-\frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} + \frac{\mu}{T}) \Delta n_{\alpha} > 0$ 的方向变动。也就是说, 如果某个 $\mu_{\alpha} > \mu = \mu_{\beta \neq \alpha}$, 与之相应的 $\Delta n_{\alpha} < 0$, 即该相的摩尔数会减少。也就是说, 物质会从化学势较高的相经过相变到化学势较低的相, 这也就是化学势这个名称的由来。

12.2 平衡的稳定性条件

¶ 上一小节我们利用熵判据, 得到了单元复相系平衡的条件, 这个条件体现为熵的一级变分为零。这仅仅保证了熵 (在相应的约束条件下) 取极值, 而不一定是按照熵判据的要求的极大值。要确保这个极值是极大值, 就必须研究熵的二级变分 - 这就是我们本小节的任务。

现在我们假定上一节中讨论的平衡条件都已经得到满足了, 我们来进一步讨论这个平衡是稳定的条件。平衡的稳定性是由体系的熵的二级变分决定的 (由平衡条件, 它的一级变分已经为零)。体系的熵为一个稳定的极大的条件是 (引入了相应于约束条件的拉格朗日乘子后的) 熵的二级变分小或等于零:

$$\bar{\delta}^2 S \equiv \delta^2 S - \frac{1}{T} \delta^2 U - \frac{p}{T} \delta^2 V + \frac{\mu}{T} \delta^2 n \leq 0 . \quad (3.10)$$

由于 $\delta S = \sum_{\alpha} (n_{\alpha} \delta s_{\alpha} + s_{\alpha} \delta n_{\alpha})$, 因此熵的二级变分为:

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha} (n_{\alpha} \delta^2 s_{\alpha} + 2 \delta n_{\alpha} \delta s_{\alpha} + s_{\alpha} \delta^2 n_{\alpha}) . \quad (3.11)$$

对于内能和体积我们也有类似的表达式。将这些表达式带入公式 (3.10), 并且利用平衡条件直接进行计算, 我们得到:

$$\bar{\delta}^2 S = \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\delta p_{\alpha} \delta v_{\alpha} - \delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha}) . \quad (3.12)$$

平衡稳定性要求此式对于任意的 n_{α} 都要小或等于零, 因此我们得到对于每一个均匀相 (我们略去角标 α) 都有:

$$\delta p \delta v - \delta T \delta s \leq 0 . \quad (3.13)$$

这就是我们要求的平衡的稳定性条件。

¶ 利用平衡的稳定性条件 (3.13), 我们可以得到一系列的 **热力学不等式**。例如, 如果我们选取 T 和 v 为独立变量, 我们可以把 δp 和 δs 表示为 T 和 v 的变分, 再利用麦氏关系我们得到:

$$\frac{c_v}{T} (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T (\delta v)^2 > 0 . \quad (3.14)$$

因此我们看到，平衡稳定性要求：

$$c_v > 0, \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0, \quad (3.15)$$

即定容比热和等温压缩系数都是正的，这个事实我们前面曾经提到过（见第 7 节末尾），这一点实际上也很容易从物理上来理解。

¶ 平衡稳定性的条件还可以用其他变量来表达并得到一系列的热力学不等式。例如我们可以证明：定压比热和绝热压缩系数也是正的；定压比热一定不小于定容比热等等，这些都留作练习。

12.3 相图和克拉珀龙方程

¶ 当两相达到平衡时，温度和压强满足一定的关系，这个关系确立了 (T, p) 平面上的曲线，它把 (T, p) 平面分成两个区域，分别对应于两相，这样的图称为 **相图**。我们日常见到的物质的相可以分为气相（或称非凝聚相）和凝聚相（一般包括液相和固相，其中液相又可以称为软凝聚相）。

气相只能有一个相，固相一般可以有多个相存在，它们往往对应于不同的晶格结构或对称性。液相通常情况下也只有一个相，但有些特殊的物质可以有多个液相（比如液氦、液晶）。我们在图 3.1 中画出了一个典型的相图，图中的三条曲线将图分为三个区域，分别对应于固相、液相和气相。

¶ 当两相（我们把他们分别记为 α 相和 β 相）达到平衡时，根据平衡条件我们有：

$$T_\alpha = T_\beta = T, \quad p_\alpha = p_\beta = p, \quad \mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p). \quad (3.16)$$

原则上，上式确定了两相平衡时的温度与压强的关系。但是由于化学势作为温度和压强的函数关系一般在理论上不容易得到，多数情况下相变曲线还是由实验给出。利用热力学理论，可以对相变曲线的斜率做出预言，这就是著名的 **克拉珀龙**（Clapeyron）**方程**。假定 (T, p) 和 $(T + dT, p + dp)$ 为相变曲线上临近的两个点，我们有：

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta. \quad (3.17)$$

对于两相分别利用热力学关系：

$$d\mu = -s dT + v dp, \quad (3.18)$$

其中 s 和 v 分别为摩尔熵和摩尔体积，带入上式我们得到：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{\lambda}{T(v_\beta - v_\alpha)}. \quad (3.19)$$

这就是所谓的 **克拉珀龙方程**。它是克拉珀龙首先得到的，只是他当时是从错误的热质说出发得到的。克劳修斯首先运用正确的热力学理论导出了这个方程，因此也有人称之为克拉珀龙—克劳修斯方程。

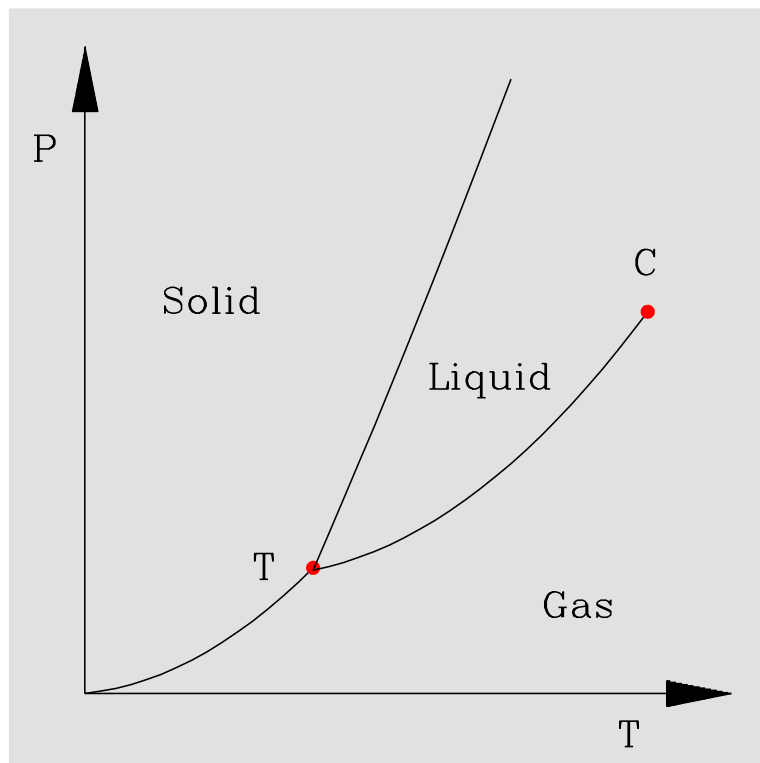


图 3.1: 一个典型的相图, 由固相、液相和气相组成。

¶ 在克拉珀龙方程中, 我们引入了相变潜热:

$$\lambda \equiv T(s_\beta - s_\alpha) = h_\beta - h_\alpha . \quad (3.20)$$

由于两相的熵一般并不相等, 所以一般说来相变潜热不等于零,¹同时两相的摩尔体积也不同,²也就是说, 体系在发生相变时, 它的熵和体积会有一个跃变。这样的相变被称为一级相变。如果注意到每摩尔的吉布斯函数(即化学势)在相变时是连续的, 熵和体

¹从微观角度来说, 体系的熵是它混乱度的体现。一般来说, 固体的混乱度小于液体和气体, 所以固体的熵也低于液体和气体。所以, 由固体相变为液体要吸收热量(溶解热)。由固体相变到气体时也要吸收热量(升华热)。液体的熵虽较固体大, 但仍然小于气体, 所以液体转变到气体时, 也要吸收热量(汽化热)。

²固体和液体的摩尔体积总是小于气体, 而固体的摩尔体积通常也小于液体(也有例外, 比如冰的摩尔体积大于水)。由固体、液体相变为气体时体积要膨胀。所以固体-气体和液体-气体的两相的分界线的斜率总是正的。固体-液体的两相分界线的斜率通常也是正的。

积是吉布斯函数的一阶导数，我们可以说：一级相变是吉布斯函数连续而它的一阶导数不连续的相变。在一级相变的相变曲线上，可能存在这样的点（称为**临界点**），当相变曲线上的点趋于这个点时，一级相变的熵和体积跃变逐渐趋于零（相应的相变潜热也趋于零）。于是系统将经过一个所谓的**高级相变**。按照 Ehrenfest 的分类，吉布斯函数及其一阶导数都连续，但吉布斯函数的二阶导数不连续的相变称为**二级相变**；吉布斯函数及其一、二阶导数都连续，但吉布斯函数的三阶导数不连续的相变称为**三级相变**，如此等等。目前，实验上已经发现许多二级相变，但实际上它们与 Ehrenfest 的定义并不是十分吻合。因为在多数已经发现的二级相变中，吉布斯函数的二阶导数实际上在相变点附近是发散的。

例题 3.1 水的三相点的数值

做为克拉珀龙方程的一个应用，我们来根据下列实验数据计算水的三相点的数值。我们把水记为 α 相，冰记为 β 相，当温度为摄氏零度（即 $273.15K$ ）压强为一个大气压时，实验测得的数据为： $v^\alpha = 1.00021\text{cm}^3/\text{g}$ ， $v^\beta = 1.0908\text{cm}^3/\text{g}$ ， $\lambda = 79.92\text{cal}/\text{g}$ 。按照克拉珀龙方程，我们可以计算出冰的溶解曲线的斜率：

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v^\alpha - v^\beta)}{\lambda} = -0.00752\text{K}/\text{atm} . \quad (3.21)$$

这是一个非常小的数，说明冰的熔点随压强的变化很小。在摄氏零度时，实验又测得冰汽平衡的蒸汽压为 4.579mmHg ，于是，做为三相点温度的一个很好估计，我们有：

$$t_3 = \frac{dT}{dp} \times \frac{760 - 4.579}{760} = 0.00747^\circ\text{C} . \quad (3.22)$$

这就是水的三相点温度的很好估计。为了得到三相点的压强，我们利用另一个实验数据，即在摄氏零度附近（实际上是比摄氏零度略高一点），水汽平衡的潜热为： $\lambda = 597.4\text{cal}/\text{g}$ ，水蒸气的比容为： $v^\alpha = 206288\text{cm}^3/\text{g}$ 。利用克拉珀龙方程，我们得到摄氏零度附近水汽曲线斜率为： $dp/dT = 0.3330\text{mmHg}/\text{K}$ 。所以，水的三相点的压强约为：

$$p_3 = 4.579 + \frac{dp}{dT} \times 0.00747 = 4.582\text{mmHg} . \quad (3.23)$$

这些数据与直接观测到的水的三相点的温度及压强相当吻合。 \times

例题 3.2 潜热随温度的变化

如果我们将方程 (3.20) 两边对温度求导数，就可以得到相变潜热随温度的变化关系：

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta + \left[\left(\frac{\partial h^\alpha}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial h^\beta}{\partial p} \right)_T \right] \left(\frac{dp}{dT} \right) . \quad (3.24)$$

利用热力学关系 $\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ 和克拉珀龙方程，我们得到：

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta + \frac{\lambda}{T} - \left[\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T} \right)_p \right] \frac{\lambda}{v^\alpha - v^\beta} . \quad (3.25)$$

近似地把蒸汽看成是理想气体，并且忽略掉凝聚系的比容（因为它远小于蒸汽的比容），我们得到：

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta . \quad (3.26)$$

当热容量近似为常数时，相变潜热大约线性地依赖于温度。 \times

例题 3.3 蒸气压方程

克拉珀龙方程的另一个应用是来求饱和蒸汽压方程，它是描述蒸汽与固体或液体达到平衡时的压强随温度的变化关系的方程。这个方程在化学、气象学等多个领域都十分有用。如果我们近似地把蒸汽看成是理想气体，并且忽略掉凝聚系的比容（因为它远小于蒸汽的比容），我们得到：

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} , \quad (3.27)$$

如果我们把相变潜热看成是常数，³那么上式可以积分得到：

$$p = p_0 e^{\frac{-\lambda}{RT}} , \quad (3.28)$$

由此可见饱和蒸汽压随温度增加而迅速增加。 \times

12.4 范氏气体的气液两相的转变

¶ 范氏气体的状态方程是（为方便起见，我们取一个摩尔的范氏气体）：

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT , \quad (3.29)$$

其中参数 a 和 b 分别反映了气体分子的相互吸引和固有体积效应（见第 45 节）。范氏气体的状态方程可以同时描写液体和气体及其相互间的相变。它的等温线具有如下特性（参见图 3.2）：如果温度高于某个临界温度时，在整条等温线上都满足平衡稳定性条件 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$ ，即压强是体积的单调递减函数；如果温度低于临界温度时，等温线上有一段不满足平衡稳定性条件 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$ 。显然等温线的右段对应于气体而左段对应于液体，而中间一段不满足平衡稳定性条件的一段实际上是不能实现的。它对应于相变时气体、液体两相共存的情况。范氏气体的临界点显然满足：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 , \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0 . \quad (3.30)$$

在临界点，气相和液相的区别消失，系统经历一个二级相变。如果温度高于临界温度，范氏气体将只能以气态存在了。

³这个近似并不好，更好一些的近似是利用上面例子中得到的相变潜热随温度的变化关系。这样会得到 Kirchhoff 的蒸气压方程： $\log p = A - B/T + C \log T$ 。

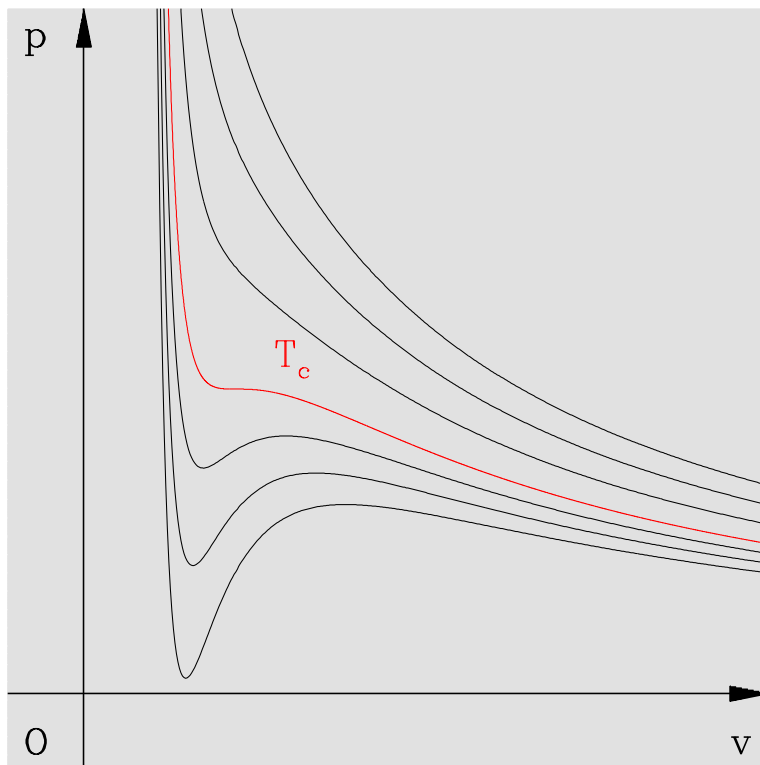


图 3.2: 范氏气体的等温线示意图。在某个临界温度以上时, 压强是体积的单调递减函数。在温度低于临界温度时, 等温线中间有一段不稳定的区域。

¶ 为了说明相变时的情况, 我们在图 3.3 中专门画出了当温度低于临界温度时, 等温线上各个重要的点。当气液相变发生时, 体系的温度和压强将保持恒定。所以, 我们将利用平衡态吉布斯函数 (由于我们讨论一个摩尔的范氏气体, 它的吉布斯函数也就是化学势) 最小原理来寻找相变时的稳定平衡态问题。当温度一定时, 化学势的微分为: $d\mu = vdp$ 。于是我们可以 (保持温度固定, 或沿等温线) 积分得到:

$$\mu = \mu_0 + \int_{p_0}^p v dp, \quad (3.31)$$

实际上化学势的改变量 (即上式右面的积分) 在 PV 图上有着非常清楚的几何意义, 它就是压强介于 p_0 和 p 之间的、等温线与压强轴之间的面积。为了确定起见, 我们取积分的起始点为图 3.3 中的 K 点。当我们沿着等温线从 K 点出发并向左移动时, 压强会逐渐增加, 于是公式 (3.31) 告诉我们化学势也会增加。当我们沿着等温线到达 N 点时, 化学势达到极大。这时, 如果我们继续沿着等温线由 N 点移向 J 点, 则化学势反而会减小, 与此同时压强也由 p_2 减小到 p_1 。在 J 点, 化学势会达到一个极小。如果我们继续沿等温

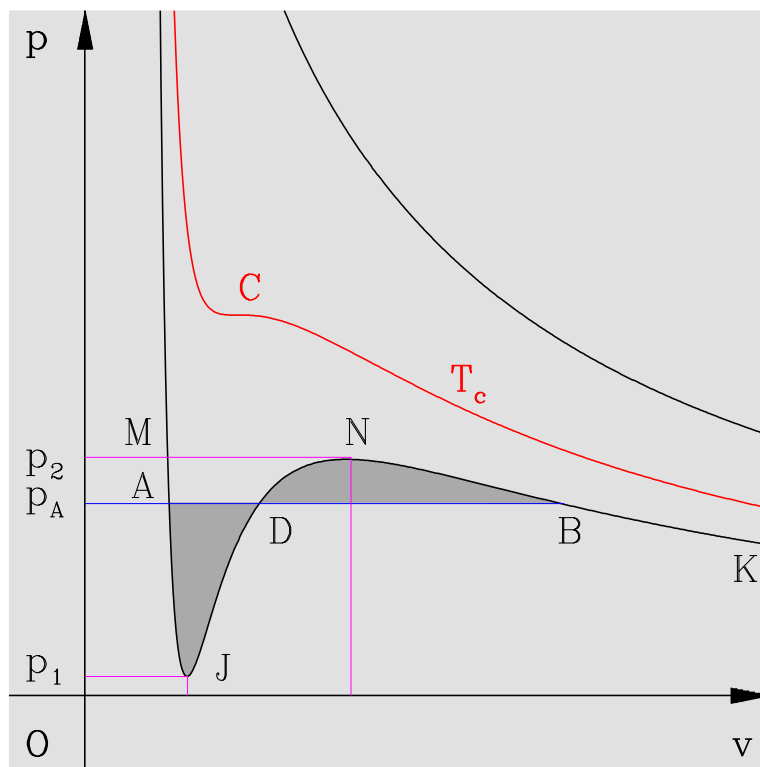


图 3.3: 范氏气体的等温线示意图, 其中温度低于临界温度的曲线中显示了 Maxwell 的等面积法则。

线从 J 点移向点 A 和 M 点, 则压强将再次增加, 化学势也将继续增加。这个化学势随压强变化的过程也可以用化学势 μ 和压强 p 的图来表示, 这显示在图 3.4 中。这个图中的各个点, 都与图 3.3 中的各个点相对应。其中化学势的 $p \in (0, p_2)$ 和 $p \in (p_1, \infty)$ 的两段的交点, 对应于图 3.3 中的水平线段 BA 。由于这两个点对应于同样的压强, 而且它们的化学势也相等, 所以在 μ - p 图上就缩为一个点了。按照吉布斯函数最小原理, 真实的稳定平衡态应当是取图 3.4 中 $KB(DA)M$ 线段上的各个点。它们对应于固定温度和不同压强下的稳定状态。在线段 KB 上, 系统完全处于气态; 在线段 AM 上, 系统则完全处于液态。在水平线段 BDA 上, 系统实际上处于气液混合共存的状态。点 A 和 B 应当满足条件: $\mu_A = \mu_B$ 。按照公式 (3.31), 这就是说: 闭合曲线 AJD 的面积与闭合曲线 BND 的面积恰好相等。这就是著名的 **麦克斯韦等面积法则**。在超过了水平线段 BDA 而仍能满足平衡稳定性的两段 (即 BN 和 AJ 两段), 分别对应于 **过冷气体** 和 **过热液体**。它们是

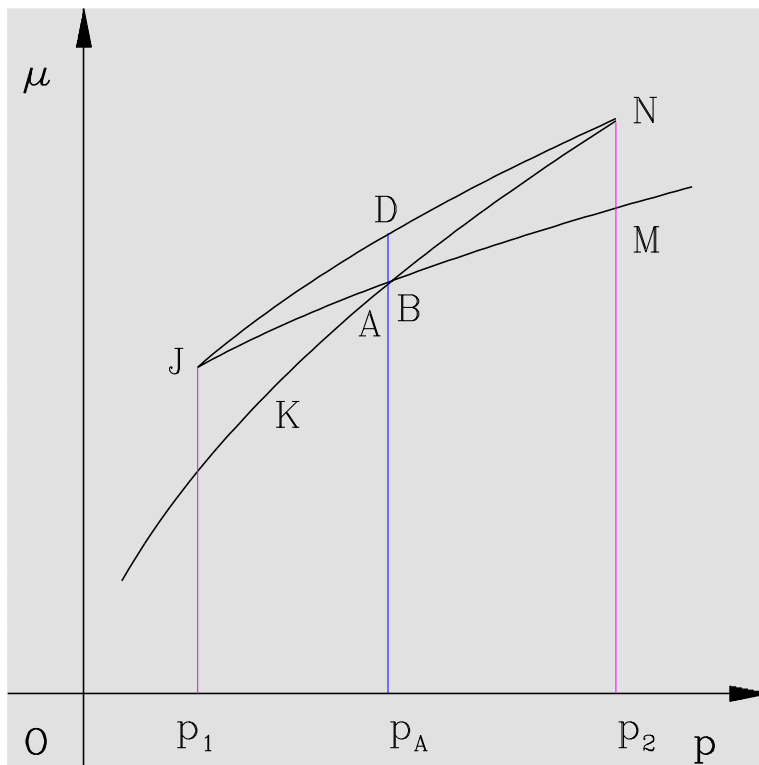


图 3.4: 范氏气体的化学势在温度固定时, 随压强的示意图, 其中的温度低于临界温度。图中的各个点的标记与图 3.3 一致。

所谓的 **亚稳态**。也就是说, 它们对应于无穷小的变动是稳定的, 但它们并不是吉布斯函数最小的状态。一旦有了足够大的扰动, 它们就会变成更稳定的状态 - 气液混合状态。

12.5 曲面分界时的平衡条件和液滴的形成

¶ 当液相和气相达到平衡而两相的分界面是曲面时, 由于表面相的存在, 力学平衡条件需要进行修正。热平衡条件仍然是各相 (包括表面相) 的温度相同。我们用 α 表示液相, β 表示气相, γ 表示表面相。我们同时假设液相和气相的总体积保持不变。于是整个系统具有固定的温度和体积, 我们可以利用自由能判据来推导平衡条件。三相的自由能的变分为:

$$\begin{cases} \delta F^\alpha = -p^\alpha \delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha, \\ \delta F^\beta = -p^\beta \delta V^\beta + \mu^\beta \delta n^\beta, \\ \delta F^\gamma = \sigma \delta A, \end{cases} \quad (3.32)$$

其中我们假定表面相是纯粹的几何面，所以不含有摩尔数。由于系统有固定的总体积和总摩尔数，我们有： $\delta V^\alpha = -\delta V^\beta$ 和 $\delta n^\alpha = -\delta n^\beta$ 。为了简单起见，我们假设液滴的形状是球形的，半径为 r 。于是显然有： $\delta V^\alpha = 4\pi r^2 \delta r$ 以及 $\delta A = 8\pi r \delta r = 2\delta V^\alpha / r$ 。所以，我们得到体系总自由能的变分为：

$$\delta F = -(p^\alpha - p^\beta - 2\frac{\sigma}{r})\delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha . \quad (3.33)$$

由于 δV^α 和 δn^α 是任意的，我们立刻得到如下的平衡条件：

$$\begin{cases} p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r} , \\ \mu^\alpha(p^\alpha, T) = \mu^\beta(p^\beta, T) . \end{cases} \quad (3.34)$$

我们看到，由于表面相的存在，力学平衡条件发生了变化。相平衡条件虽然还是两相化学势相等，但要注意的是，两相的化学势是在 **不同压强** 时的化学势。

¶ 下面我们利用上面得到的平衡条件来讨论液滴的形成问题。当一个球形液滴与压强为 p' ，温度为 T 的蒸气达到平衡时，我们有：

$$\mu^\alpha(p' + \frac{2\sigma}{r}, T) = \mu^\beta(p', T) . \quad (3.35)$$

另一方面，如果液体和蒸气在温度 T 和平面分界面的情形下达到平衡时，我们有：

$$\mu^\alpha(p, T) = \mu^\beta(p, T) . \quad (3.36)$$

这个式子决定了平面分界面时的饱和蒸气压 $p(T)$ 。我们假设液体的性质随压强变化不大以至于我们有：

$$\mu^\alpha(p' + \frac{2\sigma}{r}, T) = \mu^\alpha(p, T) + \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right)v^\alpha , \quad (3.37)$$

其中 v^α 为液体的比容。同时，我们假定蒸气可以用理想气体来近似：

$$\mu^\beta(p', T) = \mu^\beta(p, T) + RT \log \frac{p'}{p} . \quad (3.38)$$

我们这样就得到：

$$p' - p + \frac{2\sigma}{r} = \frac{RT}{v^\alpha} \log \frac{p'}{p} . \quad (3.39)$$

这个式子确定了与半径为 r 的液滴在温度为 T 时平衡的蒸气的压强 p' 与平面饱和蒸气压 p 的关系。对于多数情形， $p' - p \ll 2\sigma/r$ ，因此我们可以简化上式为：

$$\frac{2\sigma v^\alpha}{r} = RT \log \frac{p'}{p} . \quad (3.40)$$

反过来说，如果给定蒸气的压强 p' ，则可以由此定义一个 **临界半径** r_c ：

$$r_c = \frac{2\sigma v^\alpha}{RT \log \frac{p'}{p}} . \quad (3.41)$$

容易看出, 如果一个液滴的半径大于临界半径 r_c , 则该液滴会增大 (即蒸气会相变成液滴); 如果一个液滴的半径小于临界半径 r_c , 则该液滴会减小直至消失 (即液滴会汽化成蒸气)。由此可见, 如果蒸气十分纯净而没有足够大的凝结核, 即使蒸气压大大超过平面时的饱和蒸汽压, 液滴也可以不凝结。这种情形就是所谓 **过饱和蒸气**, 它对应于一种亚稳态。在粒子物理和核物理实验中广泛运用的 **威尔逊云室** 就是利用过饱和蒸气的性质。

13 相变的朗道理论

朗道理论是关于相变、特别是二级相变的一种 **热力学唯象理论**。它从一些基本的假设出发, 给出了体系在相变点附近的定性的行为。尽管朗道理论并不具有精确的定量意义, 但是它对于理解相变, 特别是二级相变具有重要的启事作用。下面我们简要地介绍一下朗道理论是如何处理二级和一级相变的。

13.1 二级相变的朗道理论

¶ 二级相变, 又称为 **连续相变**, 是近代凝聚态和统计物理中研究的一类重要现象。它可以在许多系统中发生, 例如铁磁相变、临界点附近的汽液相变、超导相变等等。因此这类现象又被称为 **临界现象**。二级相变的最大特点是, 当系统接近相变的临界区域时 (这可以通过调节系统的参数来实现, 最常见的是系统的温度趋于它的临界温度), 系统中的特征关联长度趋于无穷大。在实验上, 如果让光线通过系统, 会出现所谓临界乳光现象。与此对应地, 有些物理量如热容量、磁导率等也会发散。

在临界点附近具有奇异性的物理量的行为可以用所谓的 **临界指数** 来描写。以铁磁系统为例, 如果二级相变的相变温度为 T_c , 我们定义 $t = (T - T_c)/T_c$, 那么当 $t \rightarrow 0$ 时, 系统将发生二级相变。实验表明, 这时系统中的特征 **关联长度** ξ 将发散:

$$\xi \sim |t|^{-\nu}, \quad |t| \rightarrow 0, \quad (3.42)$$

这里 ν 称为与关联长度相应的临界指数 (critical index)。类似地, 对于热容量 C_V 、磁导率 χ 也引入相应的临界指数:

$$\begin{aligned} C_V &\sim |t|^{-\alpha}, \quad |t| \rightarrow 0, \\ \chi &\sim |t|^{-\gamma}, \quad |t| \rightarrow 0, \end{aligned} \quad (3.43)$$

铁磁系统的特点是, 当温度低于某个临界温度 (称为铁磁体的居里温度) 时, 系统会出现自发磁化。也就是说, 即使外磁场为零, 系统的总磁化强度矢量也不为零。在临界点附近, 系统的自发磁化强度 $\mathcal{M}(t, \mathcal{H} = 0)$ 由另一个临界指数 β 描写:

$$\mathcal{M}(t, \mathcal{H} = 0) \sim (-t)^\beta, \quad t \rightarrow 0^- . \quad (3.44)$$

如果系统正好处于临界点上，那么它的自发磁化为零。这时如果加上一个微小的外磁场 \mathcal{H} ，则系统的磁化强度 \mathcal{M} 可以用另一个临界指数 δ 描写：

$$\mathcal{M}(t=0, \mathcal{H}) \sim \mathcal{H}^{1/\delta}, \quad \mathcal{H} \rightarrow 0. \quad (3.45)$$

¶ 二级相变的微观本质是系统的对称性发生了自发破缺，系统从具有较高对称性的相破缺到较低对称性的相。朗道提出，可以引入一个描写系统对称性的变量称为序参量 (order parameter)，它在不同的相中取不同的数值。例如在铁磁系统中，可以取系统的磁化强度 \mathcal{M} 为序参量。在高温相（非铁磁相或对称相）中，序参量 $\mathcal{M} = 0$ ；在低温相（铁磁相或破缺相）中，序参量 $\mathcal{M} \neq 0$ 。

朗道理论的基本假设是：系统在临界区域附近时，它的热力学势（我们称之为自由能）可以展开成序参量的幂级数，而系统的真实的序参量由自由能极小条件确定。⁴如果我们进一步假设系统具有 $\mathcal{M} \leftrightarrow -\mathcal{M}$ 的对称性，那么在临界点附近，系统的自由能可以展开为：

$$f(\mathcal{M}) = f_0 + \frac{a}{2}\mathcal{M}^2 + \frac{b}{4}\mathcal{M}^4 + \dots \quad (3.46)$$

其中在临界点附近（即 $t \sim 0$ 时）， $a(T) = a_0 t$ 为温度的线性函数且 $a_0 > 0$ 。因此当温度 T 有临界点上降低到临界点以下时，系数 $a(T)$ 在临界点处刚好由正变为负。我们先假定系数 $b(T)$ 在我们考虑的温度范围内永远是正的。系统真实的平衡态的序参量的取值由自由能极小条件来确定。简单的计算我们发现，当 $T > T_c$ 时， $a(T) > 0$ ，从而使自由能极小的解为 $\mathcal{M} = 0$ 。也就是说，这时系统没有自发磁化。而当 $T < T_c$ 时， $a(T) < 0$ ，从而使自由能极小的解为 $\mathcal{M} = \sqrt{-a(T)/b(T)} \sim (-t)^{1/2}$ 。也就是说，这时系统将倾向于有自发磁化的状态。于是，我们看到 Landau 理论预言了序参量的临界指数 $\beta = 1/2$ 。如果我们加上一个小的外磁场，那么可以研究系统对于外场的响应，简单的计算表明朗道理论中另外两个临界指数 $\gamma = 1$ 和 $\delta = 3$ 。类似地，我们可以讨论系统的热容量在临界点附近的行为。可以证明朗道理论预言热容量在临界点两边有一个跃变（这一点，留作练习）。这与实际的情况是不符的。实际系统的热容量在临界点附近是发散的，其发散的行为由临界指数 α 来描述。这也说明了，朗道理论只是一个不精确的唯象理论。

13.2 一级相变的朗道理论

现在我们考虑另外一种可能性。我们假定系统的自由能的展开为：

$$f(\mathcal{M}) = f_0 + \frac{a}{2}\mathcal{M}^2 + \frac{b}{4}\mathcal{M}^4 + \frac{c}{6}\mathcal{M}^6 + \dots \quad (3.47)$$

但是系数 $b(T)$ 并不是正的，而是负数。为了使得系统仍然有稳定的状态，我们假定系数 $c(T) > 0$ 永远成立。这时，系统中可以出现一个一级相变。也就是说，在某个温度 T_c

⁴其实这个假设并不正确，真正的系统的热力学势在序参量为零处并不解析，而是具有奇异性。

时，⁵系统的序参量可以发生一个有限的跃变。这个临界温度由下列两式联合确定：

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial f}{\partial \mathcal{M}} \right|_{\mathcal{M}_0} = 0 = a\mathcal{M}_0 + b\mathcal{M}_0^3 + c\mathcal{M}_0^5, \\ f(\mathcal{M}_0) - f(0) = 0 = \frac{a}{2}\mathcal{M}_0^2 + \frac{b}{4}\mathcal{M}_0^4 + \frac{c}{6}\mathcal{M}_0^6 \end{cases} \quad (3.48)$$

这个方程的解为：

$$\mathcal{M}_0^2 = -\frac{3b(T_c)}{4c(T_c)}, \quad (3.49)$$

而系统一级相变的临界温度满足：

$$a(T_c) = \frac{3b(T_c)^2}{16c(T_c)} > 0. \quad (3.50)$$

由于我们假定系数 $b(T)$ 在温度 T_c 附近是负的，所以系统在发生一级相变时，它的序参量会从 $\mathcal{M} = 0$ 跃变到 $\mathcal{M} = \mathcal{M}_0 = \sqrt{-3b(T_c)/4c(T_c)}$ 。同时我们看到，在一级相变发生时，二级相变还没有发生，因为这时的温度仍然高于二级相变的相变温度。

13.3 三临界点的朗道理论

¶ 如果在一级相变发生时，系数 $a(T_c)$ 也恰好等于零，这时一级和二级相变将同时发生。一般来讲，事情不会这么巧，特别是如果系数 a , b , c 等等仅是温度的函数时。但是，如果上述系数还依赖于另外一个参量，⁶比如说称为 Δ ，那么，只要适当调节参量 Δ ，就有可能使得在某个温度 T_t 和 Δ_t 时满足： $a(T_t, \Delta_t) = b(T_t, \Delta_t) = 0$ 。这时，我们称系统处于一个三临界点（tricritical point）。在三临界点附近，系统的临界性质会表现出与一级或二级相变不同的性状。朗道理论也可以来定性地讨论在系统三临界点附近的行为。

这时，一级相变的曲线满足下列方程：

$$a(\Delta, T) - \frac{3b^2(\Delta, T)}{16c(\Delta, T)} = 0, \quad (3.51)$$

而二级相变的临界点由 $a(\Delta, T) = 0$ 给出。这两条曲线在 $\Delta - T$ 平面的交点就是三临界点。两条曲线的斜率可以按照下面的方法求出。对于二级相变曲线，我们有：

$$\left. \frac{d\Delta}{dT} \right|_{(2)} = -\frac{\partial a / \partial T}{\partial a / \partial \Delta} \equiv -\frac{a_T}{a_\Delta}, \quad (3.52)$$

其中我们用简化的符号 a_T 和 a_Δ 来分别代表函数 $a(\Delta, T)$ 对于温度 T 和参量 Δ 的偏导数。而对于一级相变，我们得到：

$$\left. \frac{d\Delta}{dT} \right|_{(1)} = -\frac{a_T c + c_T a - \frac{3}{8} b b_T}{a_\Delta c + c_\Delta a - \frac{3}{8} b b_\Delta}. \quad (3.53)$$

⁵注意这个临界温度是系统一级相变的临界温度，不要与前面讨论的二级相变的临界温度混淆。

⁶这些另外的参量可以是外磁场、外电场等等。

于是我们看到，在两根曲线相交的三临界点附近，由于 $a(\Delta, T) \rightarrow 0$ 并且 $b(\Delta, T) \rightarrow 0$ ，我们发现一、二级相变的相变曲线的斜率在三临界点附近也变得相同。这就意味着，在三临界点不仅两条曲线相交，而且它们是光滑联结在一起的。

¶ 现在利用自由能的极值条件：

$$\frac{\partial F}{\partial \mathcal{M}} = 0$$

我们可以解出序参量如下：

$$\mathcal{M} = \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a}{c} - \frac{b}{2c}} . \quad (3.54)$$

这个函数在三临界点附近可以具有不同的渐进形式，它取决于 (Δ, T) 如何趋于 (Δ_t, T_t) 。多数情形下，由于 a 和 b 都是线性地趋于零，因此，对于大多数情况下，我们应当有：

$$\left| \frac{a}{c} \right| \gg \frac{b^2}{4c^2} . \quad (3.55)$$

于是，如果 $a(\Delta, T) = a_0(T - T_t)$ ，我们有：

$$\mathcal{M}(T) \sim \left[\frac{a_0}{c(T_t)} \right]^{1/4} (T_t - T)^{1/4} . \quad (3.56)$$

但是，在 $\Delta - T$ 平面上也存在一个狭窄的区域使得：

$$\left| \frac{a}{c} \right| < \frac{b^2}{4c^2} . \quad (3.57)$$

这时，我们发现序参量的渐进行为是：

$$\mathcal{M} \sim (T_t - T)^{1/2} . \quad (3.58)$$

因此我们看到，在三临界点附近，按照不同的方式趋于三临界点，我们可以得到不同的临界指数。一般来讲，处于所谓三临界区域的点由关系 (3.55) 来表征，它们由一组临界指数描写，通常这一组临界指数用一个下标 t 来表示；另外一些处于临界区域的点由关系 (3.57) 来表征，它们由另外一组临界指数来描写，通常用脚标 u 来表示。因此我们发现，朗道理论预言： $\beta_t = 1/4$ ， $\beta_u = 1/2$ 。我们也可以求出其他相应的临界指数： $\gamma_t = 2$ ， $\gamma_u = 1$ ， $\alpha_t = 1/2$ ， $\alpha_u = -1$ 。

¶ 最后我们指出，从统计物理的微观角度来看，朗道理论做为一个热力学理论实际上等价于统计物理中的平均场理论，一般讲它只能对临界现象做出 **定性的** 或 **半定量** 的解释，它对临界指数的预言 **往往** 是不准确的。⁷真正的精确理论计算需要利用其他的方法，例如 **重正化群** 方法、Monte Carlo 模拟等等。有关临界现象以及平均场理论的统计物理描述，可以参考本讲义第 44 节中的讨论。

⁷一个令人吃惊的结果是，尽管朗道理论对于普通临界指数的预言与实际情况并不相符；朗道理论对于三临界点附近的临界指数（那些带有脚标 t 的临界指数）的预言却几乎是严格的。

相关的阅读

相变的热力学理论是热力学的菁华所在，更是物理学家的最爱。这主要是因为对于各种相变的研究一直是凝聚态物理和统计物理的核心内容。我们这里仅仅介绍了相变的若干例子。还有其他一些非常有意思的例子，例如：液氦的超流相变、超导相变等等，也都有相关的热力学理论。有兴趣的读者可以参考 Reichl 和 Landau 的书 [8, 4, 3]。

第四章 多元系的相和化学平衡

本章提要

- 多元系的热力学方程 (14)
- 多元系的相平衡条件、吉布斯相律 (15)
- 化学反应和质量作用定律 (16)
- 混合理想气体 (17)
- 理想溶液 (18)
- 热力学第三定律 (19)

14 多元均匀系的热力学基本方程

我们现在讨论多元均匀系的热力学性质。我们假定系统由 k 个组元构成。系统的状态除了温度 T 、压强 p 以外，还必须引入各个组元的摩尔数 n_1, n_2, \dots, n_k 做为表征平衡态的参量。

¶ 一个多元均匀系的三个基本热力学函数体积、内能和熵可以写为：

$$\begin{cases} V = V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) , \\ U = U(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) , \\ S = S(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) . \end{cases}$$

这些热力学函数都是所谓的广延量，即如果保持系统的温度和压强不变时，使系统的各

• • •

个组元的摩尔数都变为原来的 λ 倍时, 系统的体积、内能和熵也变为原来的 λ 倍:¹

$$\begin{cases} V(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) , \\ U(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda U(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) , \\ S(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda S(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) . \end{cases} \quad (4.1)$$

与广延量相对应的是所谓**强度量**, 例如温度、压强等等。从数学上, 广延量的性质说明广延量是各个组元摩尔数的一次**齐次函数**。应用齐次函数的欧拉 (Euler) 定理, 我们得到:

$$\begin{cases} V = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} , \\ U = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} , \\ S = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} , \end{cases} \quad (4.2)$$

其中偏导数 $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$ 中的下标 n_j 代表除了 n_i 以外的所有其他的 n_j 不变。我们定义:

$$\begin{cases} v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} , \\ u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} , \\ s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} . \end{cases} \quad (4.3)$$

它们分别称为第 i 个组元的**偏摩尔体积**、**偏摩尔内能**和**偏摩尔熵**。于是体积、内能和熵可以写成:

$$\begin{cases} V = \sum_{i=1}^k n_i v_i , \\ U = \sum_{i=1}^k n_i u_i , \\ S = \sum_{i=1}^k n_i s_i . \end{cases} \quad (4.4)$$

¹这里我们不考虑所谓的非广延热力学体系。一般来说, 只要构成体系的微观粒子之间的相互作用不是长程的, 它们的统计一定导致如内能之类的热力学量是广延的。对非广延热力学体系, 可以参考相关的文献: C. Tsallis, arXiv:cond-mat/0010015.

由于吉布斯函数也是广延量，我们也有：

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i , \quad (4.5)$$

其中 μ_i 是第 i 个组元的 **偏摩尔吉布斯函数**：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} . \quad (4.6)$$

它也称为第 i 个组元的 **化学势**。

¶ 对吉布斯函数 $G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$ 取全微分，我们得到：

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \quad (4.7)$$

类似地，对于内能我们有：

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \quad (4.8)$$

这就是多元均匀系的热力学基本微分方程。对公式 (4.5) 求微分并与式 (4.7) 比较，我们得到：

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 , \quad (4.9)$$

即 $k+2$ 个强度量之间有一个关系，这称为 **吉布斯关系**。

15 多元系的复相平衡及相律

¶ 我们现在利用 11 节中引入的吉布斯函数判据来讨论多元系的复相平衡。为了简单起见，我们假设多元系的 k 个组元之间不发生化学反应，并且每一个组元可以有两个相： α 相和 β 相。我们假设第 i 个组元在 α 相和 β 相中的摩尔数发生的虚变动分别为 δn_i^α 和 δn_i^β 。各个组元总的摩尔数不变要求：

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0 , \quad (i = 1, 2, \dots, k) . \quad (4.10)$$

在温度和压强保持固定时，两相的吉布斯函数的虚变化为：

$$\delta G^\alpha = \sum_{i=1}^k \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha , \quad \delta G^\beta = \sum_{i=1}^k \mu_i^\beta \delta n_i^\beta . \quad (4.11)$$

于是总的吉布斯函数的虚变动为（考虑到约束条件 (4.10)）：

$$\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta = \sum_{i=1}^k (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha . \quad (4.12)$$

吉布斯函数判据告诉我们，平衡态的吉布斯函数最小。于是我们得到平衡条件：

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta , \quad (i = 1, 2, \dots, k) , \quad (4.13)$$

也就是说，两相中各个组元的化学势必须分别相等。

¶ 利用这个结果，我们来推导著名的吉布斯相律。假设多元复相系有 k 个相互无化学反应的组元，每一个组元有 ϕ 个相。相律是要求这样的系统中可以独立改变的强度量的个数，这个数目称为多元复相系的 **自由度数**，记为 f 。为此，我们引入各个组元的相对浓度：

$$x_i^\alpha = n_i^\alpha / n^\alpha , \quad (4.14)$$

其中 n^α 为 α 相中各个组元的总摩尔数。很显然 x_i^α 满足约束条件：

$$\sum_{i=1}^k x_i^\alpha = 1 , \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \phi) . \quad (4.15)$$

也就是说，每一个相由 $(k+1)$ 个强度量描述（ $(k-1)$ 个独立的 x_i^α 加上温度和压强）。

因为多元复相系由 ϕ 个相，所以总共有 $\phi(k+1)$ 个强度量变数。这些变数之间还必须满足热平衡条件、力学平衡条件和相平衡条件。热平衡条件是各个相的温度相等：

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\phi . \quad (4.16)$$

力学平衡条件是各个相的压强相等：

$$p^1 = p^2 = \dots = p^\phi . \quad (4.17)$$

相平衡条件是每一个组元的化学势在各相中相等：

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\phi , \quad (i = 1, 2, \dots, k) . \quad (4.18)$$

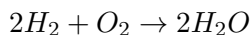
以上这些平衡条件共有 $(k+2)(\phi-1)$ 个方程，因此当多元复相系达到平衡时，它的独立的强度量的个数，即自由度数 f 为：

$$f = (k+1)\phi - (k+2)(\phi-1) = k+2-\phi . \quad (4.19)$$

这就是著名的 **吉布斯相律**。由相律可以证明，一个单元系共存相的个数最大是 3。所以在水的三相点，系统的自由度数目为零，也就是说系统所有的强度量具有完全确定的值。这就是为什么三相点可以作为一个标准点来校准压强、温度。

16 化学反应

¶ 任何一个化学反应都可以把 **反应物** 移到 **生成物** 的一边并且改变化学反应式前系数的符号。例如我们把化学反应：



写成：

$$2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0 . \quad (4.20)$$

一般地讲，一个化学反应总可以写成：

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 , \quad (4.21)$$

其中 ν_i 为化学反应方程式的系数。按照我们的约定生成物的系数为正，反应物的系数为负。 A_i 是相应于生成物和反应物的化学符号。当化学反应进行时，各个组元的摩尔数的变化都按比例进行，这称为 **道尔顿定律**。即 $\Delta n_i = \nu_i \Delta n$ 。显然当 $\Delta n > 0$ 时，化学反应向正向进行；当 $\Delta n < 0$ 时，化学反应向反向进行。

历史 4.1 道尔顿在历史上最大的贡献是在化学方面。他被认为是第一个从实验上证实了化学反应中各个物质总是按照一定的比例进行反应的。这实际上成为物质是由原子或分子组成的间接的证据，在物理、化学乃至整个科学发展史中都具有十分重要的地位。也许有些令人啼笑皆非的是，道尔顿的发现实际上具有某种虚假的成份。在道尔顿的年代，进行化学实验的仪器与设备还十分简陋。到了二十世纪，有多组对于科学史有兴趣的科学家尝试着按照道尔顿当年的记载，运用当时的仪器来重复道尔顿的实验。这些科学家的结论是：以道尔顿当时的条件，他决不可能做出如此精确的实验。因此他们认为，几乎可以肯定的是，当时道尔顿实际上 **人为地** 改造了实验数据来为他的结论辩护，尽管他的结论仍然是具有划时代意义的。究竟是什么使得他坚信化学反应应当按照一定比例进行呢？我想这大约是他对于古希腊原子说和简单和谐比例的宗教般的信心吧。

¶ 一个化学反应的进行往往伴随着热量的吸收或放出。我们将主要讨论在等温等压条件下进行的化学反应。我们知道，在等温等压条件下，一个过程中所吸收的热量等于过程前后焓的改变。在化学上，把 ν_i 摩尔数生成物产生后所吸收的热量称为（定压）**反应热**。按照定义，定压反应热 Q_p 为：

$$Q_p \equiv \Delta H = \sum_i \nu_i h_i , \quad (4.22)$$

其中 h_i 为组元 i 的偏摩尔焓。显然，按照我们的约定， $\Delta H > 0$ 对应于吸热反应； $\Delta H < 0$ 对应于放热反应。由于焓是态函数，因此 ΔH 只与反应的初态和末态有关而与中间的过程无关。所以，如果最初的反应物先经过一个化学反应到达一个中间态，再经过

另一个化学反应到达终态；这个过程的反应热一定是上述两个化学反应的反应热之和。这在热化学上称为 **赫斯** (Hess, 1840) **定律**。反应热是温度的函数，如果保持压强不变，对温度求偏微商：

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum_i \nu_i c_{p,i} . \quad (4.23)$$

这个方程称为 **基尔霍夫** (Kirchhoff) **方程**。它告诉我们，一旦知道了组元的热容量和某个温度时的反应热，可以求出其他温度时的反应热。

¶ 当化学反应在等温等压条件下进行时，利用吉布斯函数判据，我们可以得出化学反应达到平衡得条件。为此，我们假设有一个虚变动 $\delta n_i = \nu_i \delta n$ ，那么在这个虚变动中，吉布斯函数的变化为：

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i . \quad (4.24)$$

于是我们看到，化学反应达到平衡的 **化学平衡条件** 是：

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 . \quad (4.25)$$

如果化学平衡条件 (4.25) 没有满足，化学反应就会向使吉布斯函数减小的方向进行。具体地说，按照我们对于各个 ν_i 符号的约定，如果 $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$ ，化学反应向正向进行；如果 $\sum_i \nu_i \mu_i > 0$ ，化学反应向反向进行。

17 混合理想气体

17.1 混合理想气体的热力学性质

¶ 假设混合理想气体由 k 个组元构成，每一个组元的摩尔数为 n_1, n_2, \dots, n_k 。实验指出，混合理想气体的压强等于各个组元的 **分压** 之和：

$$p = \sum_{i=1}^k p_i , \quad (4.26)$$

其中 p_i 是第 i 个组元的分压，即 n_i 摩尔的第 i 个组元，以化学纯状态存在，与混合理想气体具有相同温度和体积时的压强。这个实验定律称为道尔顿 (Dalton, 也就是焦耳的师傅) **分压定律**。由理想气体状态方程知：

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} , \quad (4.27)$$

结合道尔顿分压定律，我们得到混合理想气体的状态方程：

$$pV = (n_1 + n_2 + \dots + n_k)RT . \quad (4.28)$$

¶ 要求出混合理想气体的内能和熵，还需要利用下列实验事实：一个能透过半透膜的组元，它在膜两边的分压在平衡时相等。注意，在热力学范畴内，这一点只能作为一个实验事实来接受。实际上它是具有统计物理基础的。我们假设半透膜的一边是混合理想气体，另一边是化学纯状态的第 i 个组元，当达到平衡时：

$$\mu_i = \tilde{\mu}(T, p_i) , \quad (4.29)$$

其中 μ_i 是第 i 个组元在混合理想气体中的化学势， $\tilde{\mu}$ 是化学纯的第 i 个组元的化学势。由于每一个组元都是理想气体，而理想气体的化学势我们已经求出过（参见第 8 节公式 (2.26) 和公式 (2.27)），我们马上就得到了混合理想气体的化学势：

$$\mu_i = RT(\phi_i + \log p_i) = RT[\phi_i + \log(x_i p)] . \quad (4.30)$$

其中 x_i 为第 i 个组元的相对浓度。其中函数 $\phi_i(T)$ 仅为温度的函数，它的具体表达式为：

$$\phi_i(T) = - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{pi} dT + \frac{h_{0i}}{RT} - \frac{s_{0i}}{R} , \quad (4.31)$$

其中 h_{0i} 和 s_{0i} 为第 i 个组元理想气体的焓常数及熵常数。由此我们得到了混合理想气体的吉布斯函数：

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i = \sum_{i=1}^k n_i RT [\phi_i(T) + \log(x_i p)] . \quad (4.32)$$

由于吉布斯函数是以 (T, p, n_1, \dots, n_k) 为独立变量的特性函数，我们有：

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = \frac{\sum_i n_i RT}{p} , \quad (4.33)$$

这正是道尔顿分压定律。混合理想气体的熵也可以方便地求出：

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \sum_i n_i \left[\int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \log(x_i p) + s_{i0} \right] . \quad (4.34)$$

注意到上面这个式子又可以写成：

$$S = \sum_i n_i \left[\int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \log(p) + s_{i0} \right] - \sum_i n_i \log(x_i) . \quad (4.35)$$

上式中的第一项是各个组元在化学纯状态下且具有混合理想气体的温度和压强时的熵之和。第二项是各个组元的理想气体在混合后的熵变。我们看到，这个 **混合熵** 永远是正的，这与气体混合是个不可逆过程和熵增加原理一致。如果气体是相同的，那么根据熵是广延量的性质，混合以后的熵就是混合以前的熵的和。也就是说相同气体混合没有混合熵。这个表面上看起来与公式 (4.35) 矛盾的结果被称为 **吉布斯佯谬**。仅仅利用热力学理论，不可能对吉布斯佯谬做出十分清晰的解释。这个问题的本质在于全同粒子与不同粒子有着原则性的不同。粒子的全同性从本质上说是个量子现象。我们将在统计物理中讨论这个问题（见本讲义的第 25 节的第 71 页和第 31 节的第 85 页）。

17.2 理想气体的化学平衡

¶ 对于混合理想气体的化学反应，我们把混合理想气体的化学势 (4.30) 带入上节的化学平衡条件，得到：

$$\sum_i \nu_i [\phi_i(T) + \log(x_i p)] = 0 . \quad (4.36)$$

我们定义 **定压平衡恒量** $K_p(T)$ ：

$$\log K_p(T) = - \sum_i \nu_i \phi_i(T) . \quad (4.37)$$

于是化学平衡条件可以写成：

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) . \quad (4.38)$$

这个条件被称为 **质量作用定律**。如果把 $p_i = x_i p$ 带入质量作用定律，我们有：

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(p, T) , \quad K(p, T) = p^{-\sum_i \nu_i} K_p(T) , \quad (4.39)$$

其中 $K(p, T)$ 也称为 **平衡恒量**，它一般与压强有关。这是质量作用定律的另一种表达形式。

¶ 将定压平衡恒量对温度求导数，得到：

$$\frac{d}{dT} \log K_p(T) = \frac{\Delta H}{RT^2} , \quad (4.40)$$

其中 $\Delta H = \sum_i \nu_i h_i$ 为反应热。这个方程称为 **范霍夫** (Van't Hoff, 1877) **方程**。它把平衡恒量随温度的变化与反应热联系起来。如果是一个吸热反应，即 $\Delta H > 0$ ，则随着温度的增加，平衡恒量也增加。所以如果原来化学反应达到平衡，随温度增加，平衡被破坏，导致 $\prod_i p_i^{\nu_i} < K_p(T)$ ，也就是 $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$ 。所以会导致化学反应向正向进行，即会吸收热量以对抗温度的增加。反之，如果是放热反应，则温度的增加会使反应向逆向进行，即会吸收热量以抵消温度的增加。这正是所谓的 **勒沙特列** (Le Chatelier, 1884)

原理 的一个例子。勒沙特列原理是说：把平衡的某一个因素加以改变以后，将使平衡态向抵消原来因素改变的效果的方向转移。

18 理想溶液

¶ 一般来说，溶液理论是一个相当复杂的理论。我们将只介绍所谓的 **理想溶液** 的理论，它是溶液在无限稀时的极限。溶液是指一个液态的多元均匀系。一般如果有某一个组

元的摩尔数远大于其他组元的摩尔数, 这样的溶液叫 **稀溶液**。占绝大多数的那个组元被称为 **溶剂**, 其余的组元统称为 **溶质**。在习惯上, 总是把溶剂标为第一组元而把溶质标为组元 $i > 1$ 。如果用 n_1, n_2, \dots, n_k 代表溶液中每个组元的摩尔数, 其中 n_1 是溶剂的摩尔数, 那么稀溶液是指满足 $n_{i>1}/n_1 \ll 1$ 的溶液。

我们把一个稀溶液的内能记为 U , 由于内能是广延量, 所以 U/n_1 一定只是 $n_i/n_1 (i > 1)$ 的函数。由于这些参数很小, 我们可以将 U/n_1 做一个泰勒展开:

$$\frac{U}{n_1} = u_1(T, p) + \sum_{i=2}^k u_i(T, p) \frac{n_i}{n_1} + \dots, \quad (4.41)$$

其中我们只保留到 $n_i/n_1 (i > 1)$ 的线性项。上式中的 $u_i(T, p)$ 只是温度和压强的函数, 它们是泰勒展开的系数。如果我们忽略掉高阶的贡献就得到稀溶液的内能为:

$$U = \sum_{i=1}^k u_i(T, p) n_i, \quad (4.42)$$

由此我们看到, 泰勒展开系数 $u_i(T, p)$ 就是偏摩尔内能 (在溶液无限稀时的极限值)。类似地, 稀溶液的体积也可以表达为:

$$V = \sum_{i=1}^k v_i(T, p) n_i. \quad (4.43)$$

于是, 我们可以利用热力学第二定律来求稀溶液的熵。它满足微分方程:

$$TdS = dU + pdV = \sum_{i=1}^k n_i (du_i + pdv_i). \quad (4.44)$$

这个微分方程的解为:

$$S = \sum_{i=1}^k n_i s_i^* + C, \quad (4.45)$$

其中 C 是一个积分常数而 s_i^* 是下列微分方程的解:

$$Tds_i^* = du_i + pdv_i. \quad (4.46)$$

注意上面熵的表达式中温度和压强的依赖关系都体现在函数 $s_i^*(T, p)$ 之中了。常数 C 与温度和压强无关, 但原则上可以依赖于各个物质的摩尔数 n_i 。因此, 问题的关键是找到 C 对 n_i 的依赖关系。为此, 普朗克 (Planck) 提出: 可以假想温度很高, 稀溶液经过一个相变而变成混合理想气体, 并假定这个过程中稀溶液的性质是连续变化的 (例如采用绕过临界点的路径)。这个过程中所有 n_i 都不变, 所以常数 C 也不变。因此, 我们只要求出混合理想气体的常数 C 就可以了。对于混合理想气体, 这个常数 C 就是我们计算过的理想气体的混合熵 (4.35), 因此, 稀溶液的常数 C 也一定具有同样的表达式:

$$C = -R \sum_i n_i \log(x_i). \quad (4.47)$$

所以，我们就得到了溶液的熵的表达式为：

$$S = \sum_{i=1}^k n_i (s_i^* - R \log x_i) . \quad (4.48)$$

由稀溶液的内能、体积和熵的表达式，我们得到稀溶液的吉布斯函数和化学势：

$$\begin{aligned} G &= \sum_{i=1}^k n_i [g_i(T, p) + RT \log x_i] , \\ g_i(T, p) &= u_i(T, p) - Ts_i^*(T, p) + pv_i(T, p) , \\ \mu_i &= g_i + RT \log x_i . \end{aligned} \quad (4.49)$$

由于吉布斯函数是以 T, p, n_1, \dots, n_k 为变量的特性函数，所以溶液的所有热力学函数都可以由化学势 (4.49) 所确定。化学势由式 (4.49) 给出的溶液被称为 **理想溶液**。因此我们看到，理想溶液是稀溶液无限稀时的极限情形。

¶ 现在让我们考虑理想溶液与某个组元 i 的蒸气达到平衡的问题。这实际上是实验上测定溶液中某个组元的化学势的方法。如果我们把蒸气看成理想气体，我们有：

$$g_i + RT \log x_i = RT[\phi_i(T) + \log p_i] , \quad (4.50)$$

其中 p_i 为蒸气中组元 i 的分压，它是温度、总压强和溶液的化学成分函数。于是我们得到：

$$\begin{aligned} p_i &= k_i x_i , \\ \log k_i &= g_i/(RT) - \phi_i(T) . \end{aligned} \quad (4.51)$$

对于溶质 ($i > 1$) 来说，这个结果反映了所谓的 **亨利 (Henry, 1803) 定律**：在一定的温度和压强下，溶质的蒸气分压与它在溶液中的摩尔数成正比。这里比例系数 k_i 称为组元 i 的 **亨利系数**。对于溶剂 ($i = 1$) 来说，它被称为 **拉乌尔 (Raoult, 1886) 定律**。如果引进 p_1^0 来标记纯溶剂在温度为 T 、压强为 p 时的溶剂的蒸气分压，我们显然有 (即令 $x_1 = 1$)：

$$g_1(T, p) = RT[\phi_1(T) + \log p_1^0] , \quad (4.52)$$

于是拉乌尔定律可以表述为：

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \sum_{i>1} x_i , \quad (4.53)$$

即溶剂的蒸气分压的降低与溶液中各溶质的摩尔数之和成正比。

¶ 最后，我们讨论一下渗透压的问题。如果有一个选择透过性膜将溶液与纯溶剂分开，这个选择透过性膜可以让溶剂的分子自由透过，但不允许任何溶质的分子透过，这时

在膜的两边会形成压强差，这个压强差被称为 **渗透压** (osmotic pressure)。这时溶剂的平衡条件为：

$$\mu'(T, p) = g_1(T, p') + RT \log x_1 , \quad (4.54)$$

其中 $\mu'(T, p)$ 为纯溶剂的化学势， $p' - p$ 是渗透压 Π 。由于在溶液很稀时， $g_1(T, p')$ 就是溶剂在 (T, p') 处的化学势 $\mu'(T, p')$ ，我们利用：

$$\mu'(T, p') - \mu'(T, p) \sim \Pi v' , \quad (4.55)$$

得到：

$$\Pi v' = -RT \log x_1 \sim RT \sum_{i>1} x_i . \quad (4.56)$$

用溶剂的摩尔数（也就大约是总摩尔数）乘以两边得到：

$$\Pi V = \sum_{i>1} n_i RT . \quad (4.57)$$

这就是著名的 **范托夫** (Van't Hoff) **渗透压方程**。注意到这个方程的形式与理想气体的状态方程类似。实际上范托夫最初就是利用分子假说模仿理想气体状态方程推出的。渗透压在生物学上具有重要的意义，因为生物体的细胞膜就是一种选择透过性膜。由于有渗透压，使得细胞可以吸收它所需要的化学成分；同时也排出代谢产物。没有渗透压，任何生物都将无法生存。学到这里，我们应当感到自豪了。我们终于明白了，我们每天吃的东西是如何被我们的细胞所吸收，我们体内的“垃圾”是如何排出的。

19 热力学第三定律

能斯特 (W. Nernst) 在 1906 年总结了大量低温化学反应的结果后提出了一个结果，后来这个结果被称为 **能斯特定理**：

定理 4.1 凝聚系的熵在任何等温过程中的改变，随绝对温度趋于零而趋于零：

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 . \quad (4.58)$$

1912 年，他又根据这一定理得到一个原理，称为 **绝对零度不可达到原理**。这个原理现在也成为了 **热力学第三定律** 的标准表述，它的内容是：

定律 3 不可能用有限的手段使一个物体冷却到绝对零度。

下面我们将从这一原理出发证明能斯特定理。

首先，最有效的降温过程是绝热过程。原因是，如果我们试图冷却的物体在降温的过程中还吸收热量，这个降温过程显然不有效，因为按照平衡稳定性的要求，物体的热容量

为正，所以吸收的热量将倾向于使物体升高温度。当然如果物体温度降低的同时还放出热量，显然对于降温来说是最有效，可是这样的过程只有在周围温度比我们要冷却的物体温度低时才是可能的。由于我们假设要把物体的温度降到尽可能的低（比周围的物体都要低）所以这样的过程不可能持续进行。所以，获得低温的最有效过程是绝热过程。如果绝热过程不能使物体达到绝对零度，那么任何过程都不可能使物体达到绝对零度。这就是为什么绝热去磁的方法（见第 9 节）是获得低温的很有效方法。

另外一个重要的实验事实（在热力学范畴，这一点仍然只能作为一个实验事实给出。利用统计物理，我们将可以证明这一点）是：凝聚系的热容量在温度趋于绝对零度时趋于零，即：

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0, \quad (4.59)$$

其中 C_y 代表某些外参量（例如压强、体积、磁化强度等等）不变时的热容量。量子统计物理对于固体的热容量的低温行为的预言是：金属固体的热容量在温度很低时与温度成正比；非金属固体的热容量在温度很低时与温度的三次方成正比。这些理论预言都与实验结果很好地吻合。

¶ 下面我们来证明能斯特定理。在图 4.1 中我们显示了体系的熵作为温度的函数。图中的两条曲线分别对应于不同的两组外参量，我们把它们记做 y_1 和 y_2 （在绝热去磁降温过程中， y 就是磁场强度）。当温度趋于绝对零度时，能斯特定理预言，这两条曲线将相交于一点，即在任何等温过程中的熵的改变趋于零。如果不是这样，那么我们可以通过如图所示的过程：由点 A 经过等温的过程将物体的外参量从 y_2 变到 y_1 达到 B 点。然后我们令物体经过一个可逆绝热过程将物体的外参量从 y_1 再变到 y_2 从而达到 C 点。这个过程可以一直持续下去，使物体由 C 经等温过程达到 D 等等。容易想象，如果对应于不同外参量的两条熵的曲线在温度趋于零时并不相交于一点，那么我们可以通过有限^o的步骤使这个物体冷却到绝对零度，从而与热力学第三定律矛盾。因此，这两条熵的曲线必定在温度趋于零时相交于一点，这就证明了能斯特定理。

¶ 能斯特定理告诉我们，体系的熵在绝对零度时是一个绝对的常数，与体系的其它参量无关。普朗克（Planck）提出，可以把这个绝对的熵常数选为零。这样一来，熵的数值就完全确定了。在统计物理中，我们可以通过计算来确定绝对熵。

相关的阅读

这一章的内容可能更能激起化学家的兴趣，因为它实际上是热化学课程中的一些主要物理内容。当然，我们的讨论完全是侧重于物理方面的。因此，我们仅仅讨论了多元复相系中具有原理性的内容，而没有给出许多实际的例子。我们对于化学反应和理想溶液的讨论也是十分简略的。对这些方面有兴趣的读者可以参考王竹溪的《热力学》[1]，如果想得到更详尽的讨论，可以参考热化学方面的专著，例如 Klotz 和 Rosenberg 的化学热力学 [15]。

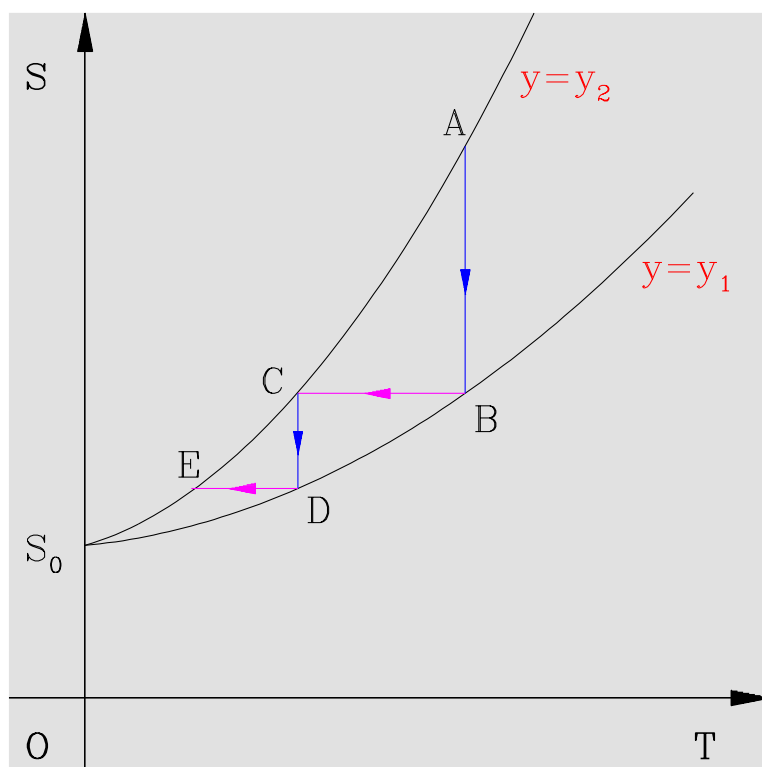


图 4.1: 利用热力学第三定律证明能斯特定理。图中显示了体系的熵随温度和外参量的变化。

第二部分

统计物理

第五章 近独立子系的最概然分布

本章提要

- 粒子运动的经典 (20) 和量子 (21) 描述
- 粒子的态空间体积元 (22)
- 不同的统计法 (23)
- 等几率原理 (24)
- 微观态数目 (25) 及其最概然分布 (26, 27)

20 经典力学中运动状态的描述

在经典力学中，一个粒子的运动状态是用该粒子的广义坐标 (q_1, q_2, \dots, q_r) 以及相应的（与广义坐标共轭的）广义动量 (p_1, p_2, \dots, p_r) 来描述的，其中 r 是粒子的自由度数目。相应的，一个粒子的能量（或者说哈密顿量） ε 将是它的广义坐标和广义动量的函数。如果还存在外场，例如外电场、外磁场或引力场，那么粒子可以与这些外场发生相互作用，从而粒子的能量还会与这些外场的数值——我们统称为 **外参量**——有关。因此，一个经典粒子的能量 ε 可以写成：¹

$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, q_2, \dots, q_r; p_1, p_2, \dots, p_r), \quad (5.1)$$

粒子的广义坐标和广义动量的 $2r$ 个变量构成了一个 $2r$ 维的空间，我们称之为 **μ -空间**。于是，经典粒子在任意时刻的运动状态可以用 μ -空间中的一个点来表示，称为粒子运动

¹在不会引起误解的情况下，我们并不把与粒子发生相互作用的外参量明显地写出，但是读者应当记住，粒子的能量是与这些外参量有关的。

状态的 **代表点**。随着时间的推移，粒子运动状态的改变体现为 μ -空间中粒子代表点的移动，它在 μ -空间中描出一条代表粒子运动状态的 **相轨道**。

作为一个例子，我们首先考虑最简单的情形：三维空间中的一个非相对论性的自由粒子。它的能量为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) , \quad (5.2)$$

其中 m 为该粒子的质量， p_1 ， p_2 和 p_3 分别为该粒子的平动动量的三个分量（即在三个坐标轴上的投影）。如果粒子是自由的，那么它的动量的三个分量都是常数。这个粒子的 μ -空间是一个 6 维空间，自由粒子的运动轨道是该空间中的直线。

另一个典型的例子是一维的谐振子。它的能量表达式为：

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 , \quad (5.3)$$

其中 m 是谐振子的质量， ω 是谐振子的固有频率， x 和 p 分别是谐振子的位置和动量。

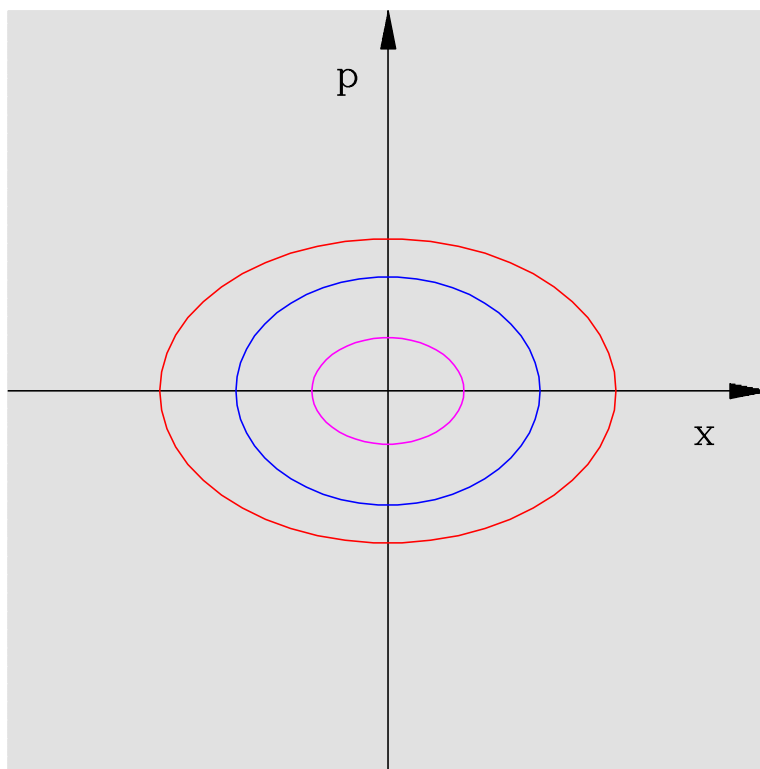


图 5.1: 经典一维谐振子的相空间和相轨道。

一维谐振子的 μ -空间是一个二维空间。振子的能量固定时，振子的运动轨道是这个二维空间上的一个椭圆，见图 5.1。

21 量子力学中运动状态的描述

在量子力学中，² 一个粒子的运动状态是由该粒子的一套 **好量子数**（即守恒量对应的量子数）所描写的。能量的量子化是在 1900 年首先由 Max Planck 提出，随后由 Einstein 等人发展的。1924 年，法国物理学家 Louis de Broglie 首先提出了粒子的波粒二象性：即任何微观粒子都既具有粒子性又具有波动性。这种波被称为 **de Broglie 波** 或 **物质波**。该粒子的能量 ε 和动量 \mathbf{p} 是量子化的：

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad (5.4)$$

其中 ω 和 \mathbf{k} 为粒子的德布罗意波的圆频率和波矢。粒子的德布罗意波的波矢 \mathbf{k} 的大小 k 与粒子的 **德布罗意波长** λ 的关系为： $k = 2\pi/\lambda$ 。一个量子力学的粒子所对应的物质波由一个 **波函数** $\psi(\mathbf{r}, t)$ 描写，波函数的模方 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 则代表了在时刻 t ，在 \mathbf{r} 处测量到粒子的概率密度。1925 年，Schrödinger 写出了粒子的波函数所满足的方程，即 Schrödinger 方程，该论文在 1926 年发表。在稍早时候（1925 年），Heisenberg 创立了矩阵力学，这标志着量子力学的正式诞生。

历史 5.1 德布罗意 (Louis de Broglie)，法国物理学家。他 1910 年在巴黎大学获得历史学位后，本来想去当官，但在与他的哥哥的一番讨论后，对物理学发生了浓厚兴趣。他还受到 Henry Poincaré 的书的影响，对于时空、物质、能量等物理学基本问题进行了许多思考。物质波的概念是他在 1924 年的博士论文中提出的，后来被美国物理学家 C. J. Davidson (1926) 和英国物理学家 G. P. Thomson (1927) 的实验所证实。有趣的是，G. P. Thomson 的父亲正是 J. J. Thomson - 电子的发现者。所以 Thomson 父子两个人分别验证了电子的粒子性和波动性。

粒子的波粒二象性意味着一个量子力学的粒子的坐标和动量是不可能同时被准确测量的。如果以 Δq 表示粒子的坐标的不确定值， Δp 表示与坐标 q 共轭的动量 p 的不确定值，那么著名的海森堡 **不确定性关系**（又称为 **测不准关系**）告诉我们：

$$\Delta q \Delta p \sim \hbar, \quad (5.5)$$

所以，在量子力学的情形中，粒子的运动状态不能再由它的坐标和共轭动量共同来描述，而必须采用一套完备的好量子数来描写。这些量子数的数目与粒子的自由度数相同。为了说明一个遵从量子力学的粒子的运动状态的描述，我们来看几个实际的例子。

²我们将 **不假设** 读者已经熟悉量子力学。我们所要利用的量子力学知识将是十分初步的，即能量、动量等物理量的量子化以及粒子的波粒二象性。

例题 5.1 非相对论性的自由粒子

考虑一个质量为 m 的一维自由粒子的运动。假设粒子在一个长度为 L 的容器中运动。为了简单起见，我们取所谓的周期性边界条件。³这时粒子的波函数为：

$$u_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \quad (5.6)$$

其中周期性边界条件要求： $k = \frac{2\pi}{L}n$ ， n 为整数。该自由粒子的能量为：

$$\varepsilon_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{n^2}{L^2}. \quad (5.7)$$

所以，粒子的能量是量子化的。粒子的基态，也就是能量最低的态，只有一个，它所对应的量子数为： $n = 0$ 。对于其他的激发态（ $n \neq 0$ ），对应于一个能量本征值存在两个不同的量子态，分别具有正的和负的量子数 n 。这时我们称该量子态是简并的，相应的简并度是 2。

这个例子可以很容易推广到三维的情形。这时，粒子的能量将依赖于三个量子数： $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ ，其中 n_i 均为整数。能量表达式为：

$$\varepsilon_{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{\mathbf{n}^2}{L^2}. \quad (5.8)$$

粒子的基态仍然是非简并的。第一激发态的简并度是 6。 ✕

例题 5.2 一维谐振子

考虑一个质量为 m ，圆频率为 ω 的一个一维谐振子。这时粒子的哈密顿量为：

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \quad (5.9)$$

利用定态的 Schrödinger 方程，可以解出粒子的波函数⁴。该谐振子的能量为：

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (5.10)$$

其中 $n = 0, 1, 2, \dots$ 为非负整数。一维谐振子的能级是不简并的，每一个量子态有不同的能量。能级之间的差是常数。 ✕

³周期性边界条件要求 $u_n(x+L) = u_n(x)$ ，以平面波的函数形式带入，便可以得到波数 k 所满足的条件。

⁴具体地说，它的定态波函数可以由 $u_n(x) \sim e^{-\frac{1}{2}x^2} H_n(x)$ 给出，其中 $H_n(x)$ 是 Hermite 多项式。可参见量子力学教科书。

例题 5.3 磁场中电子的自旋⁵

考虑一个质量为 m , 电荷为 e 的一个电子在外磁场中。我们假定外磁场沿 z 方向, 磁感应强度为 B 。这时电子的磁矩与外磁场相互作用的哈密顿量为:

$$H = -g\mu_B B S_z, \quad (5.11)$$

其中 $g = 2$ 是电子的 g -因子, $\mu_B = e\hbar/(2mc)$ 是玻尔磁子, S_z 是电子自旋角动量在 z 方向的投影。它只能取两个分立的值: $\pm\frac{1}{2}$ 。 \square

22 粒子的状态与 μ -空间体积元的对应关系

按照量子力学的准经典近似, 当普朗克常数 \hbar 在所考虑的问题中可以看成小量时, 对于粒子运动状态的量子力学描述过渡到经典描述。对于一个自由度数为 r 的粒子, 在准经典近似下, 每一个量子化的轨道 (或者说量子态) 对应于其经典 μ -空间 ($2r$ 维的) 中大小为 h^r 的体积元。这一点可以从量子力学的准经典近似中得到证明。这里我们只是想通过海森堡测不准关系来理解这一点。根据量子力学的基本原理, 粒子具有波粒二象性, 也就是说, 即使在经典极限下, 粒子也不是一个几何的点, 而是一团“像雾, 像雨, 又像风”的弥散波包。粒子的每一维的坐标和它相应的动量是不可能同时测准的: $\Delta p_i \Delta q_i \sim \hbar$, 这就是海森堡测不准关系。所以说, 粒子在其经典的 μ -空间中, 必然对应于一个体积大约是 h^r 的体积元。我们只能说粒子存在于这个小体积元中, 而不可能更精确地确定粒子在这个体积元中的位置。任何想更精确地确定粒子在 μ -空间中的位置的企图都是粒子的波粒二象性所不允许的。

推广到一个自由度数目为 r 的准经典近似下的粒子, 它的量子态是准连续的。它的 μ -空间中的体积元与相应的量子态数目有下列的对应关系:

$$d\omega \equiv \prod_{i=1}^r (dq_i dp_i) \iff \frac{d\omega}{h^r} \text{ 个量子态} . \quad (5.12)$$

23 近独立子系的运动状态的描述与统计法

以上我们讨论了一个粒子的运动状态的经典和量子描述以及二者之间的对应关系。现在我们开始讨论由大量粒子组成的系统的运动状态的描述。为了简化讨论, 我们目前只研究全同的粒子组成的系统, 并且粒子之间相互作用可以忽略的情形。普遍的讨论将延迟

⁵自旋是纯粹的量子效应, 没有经典对应。它是 W. Pauli 在 1925 年为了解释原子结构和 Zeeman 效应时提出的。它的真正理论根源可以从电子的相对论性方程 (Dirac 方程) 的非相对论极限下得到。Dirac 方程还预言了电子的自旋是 $1/2$ 以及它的 g -因子是 2。

到系综理论中去处理。一个全同的粒子组成的系统，如果粒子之间的相互作用可以忽略我们称这样的系统为近独立子系。系统的能量可以表达为所有粒子的能量之和：

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad (5.13)$$

其中 ε_i 是第 i 个粒子的能量； N 是组成系统的总粒子数； E 是系统的总能量。对于近独立子系， ε_i 只依赖于第 i 个粒子的坐标、动量以及可能存在的外场的参量，与其他的粒子的坐标和动量无关。理想气体可以看成是近独立子系的一个很好的例子。理想气体的分子除了在发生碰撞的瞬间，都可以认为是没有相互作用的。

对于一个近独立子系的统计有重要影响的是量子力学中的全同性原理。这个原理指出：微观全同粒子是不可分辨的。一个由全同粒子组成的系统中，如果将两个全同粒子对换，系统的微观运动状态（或者说量子态）不会发生任何改变。在我们研究的近独立子系的统计模型中，将会遇到两类系统。在一类系统中，粒子与粒子之间的运动轨道可以发生重叠（例如气体），这时必须考虑全同性原理。这类系统我们称之为非定域系。在另一类系统中，粒子的运动轨道不重叠，可以用它们的位置来加以区分（例如固体中原子在其平衡位置附近的小振动），这时我们可以不用考虑全同性原理。这类系统我们称之为定域系。

另一个对近独立子系的统计起关键作用的因素是构成系统的粒子的统计性质。自然界中的微观粒子可以分为两大类：玻色子和费米子。费米子的自旋是半整数，它们遵从所谓的 Pauli 不相容原理，即：在同一个微观量子态上只允许有一个费米子占据。换言之，一旦某个单粒子量子态被一个费米子占据了，同类型的第二个费米子将不能再占据这个量子态而只能占据其他没有被占据的量子态。我们称这种统计法为费米-狄喇克 (Fermi-Dirac) 统计。玻色子的自旋是整数，它们不受 Pauli 不相容原理的限制，在同一个微观量子态上允许占据任意多个玻色子。我们称这种统计法为玻色-爱因斯坦 (Bose-Einstein) 统计。⁶ 自然界中已发现的基本粒子中电子、 μ 轻子、 τ 轻子、相应的三种中微子、夸克都是费米子；光子、胶子、 W^\pm 粒子、 Z^0 粒子等都是玻色子。⁷ 其它的微观粒子都是上述粒子的复合粒子。由偶数个费米子复合而成的粒子具有整数自旋，是玻色子，如： π 介子、 K 介子、 ${}^4\text{He}$ 原子等。由奇数个费米子复合而成的粒子具有半整数自

⁶自旋与统计法的这种联系被称为自旋统计定理，它的证明需要用到相对论性量子场论的知识。目前发现的基本粒子按照自旋 S 可分为三类： $S = 0, 1/2$ 和 1 。自旋 $1/2$ 的粒子由旋量场描述，其基本产生、湮灭算符满足反对易关系（自动保证了 Pauli 不相容原理），属于费米子；自旋是 0 或 1 的粒子分别由标量场和矢量场描述，其基本产生、湮灭算符满足对易关系，属于玻色子。

⁷还有最近 CERN 发现的，疑似 Higgs 粒子的粒子也一定是玻色子。

旋，是费米子，如：质子、中子、 ${}^3\text{He}$ 原子等。⁸

下面我们用简单的实例来说明定域性和非定域性、玻色子与费米子对于一个全同粒子构成的系统所能取的微观态的影响。我们考虑两个全同粒子构成的系统，假定每个粒子具有 3 个可能占据的单粒子量子态。我们来统计一下由两个粒子组成的一个系统能够取的微观态的数目。

- 定域系：这时两个粒子是可以分辨的，我们分别称之为粒子 A 和粒子 B。显然，这时每个粒子可以分别去占据 3 个量子态中的任何一个而不受另一个的限制。这时，两个粒子组成的系统可以有： $3 \times 3 = 9$ 种微观态。
- 非定域系的玻色子：这时两个粒子是不可分辨的。但因为是玻色子，每个单粒子量子态上的粒子数目不受限制。所以一共有 6 个系统微观态，分别对应于：两个粒子全呆在三个单粒子量子态中的一个上（3 个系统微观态）以及两个粒子分别处在不同的单粒子量子态上（也有 3 个系统微观态）。特别注意的是，由于是全同粒子，因此在后面这种情况下，我们无法区分两个粒子。也就是说我们无法像上一种情形中那样，说出那个是粒子 A，那个是粒子 B，交换这两个粒子也不产生新的系统的量子态。
- 非定域系的费米子：这时，Pauli 不相容原理起作用，所以两个粒子不可能处于同一个个体量子态。因此只有三个系统微观态。

由此可见，系统的统计性质对于构成系统的粒子的统计性质依赖极强。

从统计物理发展的历史来看，人们首先研究的是定域系的统计，这就是著名的麦克斯韦-玻耳兹曼（Maxwell-Boltzmann）统计。这种统计忽略了构成系统的微观粒子的量子效应，既忽略了量子的动力学效应（即用经典力学描述粒子的运动），又忽略了量子的统计效应（如费米子、玻色子的区别，全同性等）。这样的统计方式称为经典统计。与之相对的是所谓量子统计，它又分为费米-狄喇克（Fermi-Dirac）统计和玻色-爱因斯坦（Bose-Einstein）统计。它们包括了量子效应，特别是粒子全同性以及 Pauli 不相容原理的影响。我们的讲述方式将以量子的描述方式为出发点，研究近独立子系的经典和量子统计法，在适当的近似下（我们称之为经典极限），量子统计就可以回到经典统计的结果。

⁸细心的读者也许会问：那由玻色子复合而成的粒子呢？我们的回答是：由基本玻色子复合而成的粒子仍然是玻色子。但在自然界中这样的粒子很少见。唯一的例子是胶球，它是由胶子（基本的玻色子）组成的束缚态，目前实验上有候选者，但还没有最后确定发现。其他自然界的复合粒子都是由费米子组成的。所以，费米子是自然界物质的基石（building block），玻色子实际上象是钢筋水泥，起一个将费米子粘和起来的作用。

24 等概率原理

在统计物理中，我们研究的是在给定宏观条件下的，由大量微观粒子组成的系统的宏观性质。一个典型的例子是所谓的**孤立系**，这样的系统具有确定的粒子数 N 、体积 V 和总能量 E 。当然，自然界中绝对的孤立系是没有的。体系的能量只是在某个固定的值 E 附近的一个小邻域内，即从 E 到 $E + \Delta E$ 之间，其中 $\Delta E \ll E$ 。当这些条件给定时，系统所能取的微观态的数目仍然是十分巨大的。宏观系统这些可能取的微观态究竟分别以什么概率出现，⁹ 这是统计物理的最根本的问题。对于这个问题，玻耳兹曼在 1870 年给出了回答，这就是著名的**等概率原理**。等概率原理认为：对于处于平衡态的孤立系，系统各个可能的微观态出现的概率相等。

需要强调指出的是，等概率原理是统计物理的一个基本假设，是不可能从经典力学或量子力学的动力性规律中推导出来的。它的正确性是要靠由它所引出的推论与实际情况的比较来证实的。大量的实验证明，由这一原理推出的一系列平衡态统计物理理论与实际的情况很好的符合。这使得我们有充足的理由相信这一原理的正确性。

25 微观态的数目

考虑一个由大量全同的、近独立的粒子组成的孤立系，它具有固定的粒子数 N 、总能量 E 和体积 V 。我们用 ε_l ($l = 1, 2, \dots$) 来表示单粒子的能级，用 ω_l 表示相应能级的简并度。我们用 a_l ($l = 1, 2, \dots$) 来标记能级 ε_l 上的粒子数。这样一组 a_l 我们称之为一个（粒子在不同能级上的）**分布**，或简称分布。我们用符号 $\{a_l\}$ 来表示系统的一个分布。显然，如果系统要满足固定的粒子数和能量，每一个可能的分布必须满足以下的约束条件：

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E. \quad (5.14)$$

很显然，当给定系统的一个分布 $\{a_l\}$ 时，系统还可以取许多不同的微观态。下面我们将就定域系、非定域玻色子系统和非定域费米子系统来分别讨论给定分布 $\{a_l\}$ 后，体系的可能的微观态数目。

首先对于定域系，粒子是可以分辨的。对于 a_l 个粒子占据能量为 ε_l 的 ω_l 个量子态时，每一个粒子都有 ω_l 个占据方式。所以， a_l 个粒子占据能量为 ε_l 的 ω_l 个量子态有 $\omega_l^{a_l}$ 种方式。对于整个系统的一个固定的分布 $\{a_l\}$ 而言，共有 $\prod_l \omega_l^{a_l}$ 种占据方式。这个数目还没有考虑到粒子之间的交换。对于定域系的粒子，粒子之间是**可分辨的**。所以，交换两个粒子给出系统不同的量子态。如果我们将 N 个粒子进行任意的交换，相当于对它们进行全排列，共有 $N!$ 种排列方式。但是，我们必须扣除掉在同一能级上各个粒子之

⁹我们普遍采用了“概率”这个称呼取代了早年的“几率”。相应的，后面出现的“最概然分布”也替代了“最可几分布”。

间的交换数目: $\prod_l a_l!$ 。所以, 对于定域系的一个给定的分布 $\{a_l\}$, 系统所具有的微观态数目 $\Omega_{M.B.}$ 为:

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \varpi_l^{a_l}, \quad (5.15)$$

其中我们用 $M.B.$ 来表示定域系所对应的 Maxwell-Boltzmann 统计。

对于非定域玻色子系统, 粒子是不可分辨的。同时, 玻色子不受 Pauli 不相容原理的约束, 每个量子态上可以占据多个粒子。因此, 对于一个系统给定的分布 $\{a_l\}$, 在一个固定的能级 ε_l 上, 所对应的微观态的数目就是在 ϖ_l 个不同的盒子里放置 a_l 个球的不同的

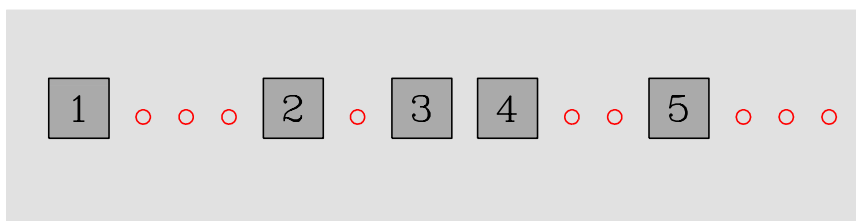


图 5.2: 系统某个能级上一个典型的微观态。图中显示的微观态对应于第一个量子态上有 3 个粒子, 第二个量子态上有 1 个粒子, 第三个量子态没有粒子, 第四个量子态上有 2 个粒子, 第五个量子态上有 3 个粒子, 等等。

方式数。为了计算这个组合数目, 我们想象将 ϖ_l 个不同的盒子 (量子态) 编号为 1, 2, ... 等等, 并且用一个空的方框来表示; 每一个球 (粒子) 我们用一个圆圈来表示。我们将它们混合地排成一排, 并约定每两个盒子 (量子态) 之间的球 (粒子) 都填充到它们左方的盒子内。显然, 这要求这一排的最左方一个位置必须是一个盒子, 而不能是球。如图 5.2 中显示了系统某个能级上的一个微观态。该微观态对应于第一个量子态上有 3 个粒子, 第二个量子态上有 1 个粒子, 第三个量子态没有粒子, 第四个量子态上有 2 个粒子, 第五个量子态上有 3 个粒子, 等等。于是, 在保证最左方是盒子的前提下, 这些物体的全排列数目为 $(\varpi_l + a_l - 1)!$ 。我们所要求的组合数目必须从上述排列数目中扣除粒子之间的交换全排列数目 $a_l!$, 还要扣除除了最左方盒子以外剩下盒子的排列数 $(\varpi_l - 1)!$ 。所以, 对于能级 ε_l , 这个组合数是 $\frac{(\varpi_l + a_l - 1)!}{a_l!(\varpi_l - 1)!}$ 。将所有能级的组合数相乘, 我们就得到了非定域玻色子系统在给定分布 $\{a_l\}$ 时的微观态数目 $\Omega_{B.E.}$:

$$\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\varpi_l + a_l - 1)!}{a_l!(\varpi_l - 1)!}, \quad (5.16)$$

其中我们用下标 $B.E.$ 来表示 Bose-Einstein 统计。

对于非定域费米子系统, 粒子是不可分辨的。同时, 费米子受 Pauli 不相容原理的约束, 每个量子态上最多可以占据一个粒子。因此, 对于能级 ε_l , 这个数目就是从 ϖ_l 个量子态中选出 a_l 个态的组合数, 即 $\frac{\varpi_l!}{a_l!(\varpi_l - a_l)!}$ 。将所有能级的组合数相乘, 我们就得到了非

定域费米子系统在给定分布 $\{a_l\}$ 时的微观态数目 $\Omega_{F.D.}$:

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\varpi_l!}{a_l!(\varpi_l - a_l)!}, \quad (5.17)$$

其中我们用下标 $F.D.$ 来表示 Fermi-Dirac 统计。

很显然, 一个系统在给定分布 $\{a_l\}$ 时的微观态数目对于组成系统的粒子的统计性质依赖很强。费米子、玻色子和经典粒子给出完全不同的微观态数目。如果在玻色系统或费米系统中满足所谓的 **非简并条件**, 即:

• • • • •

$$\frac{a_l}{\varpi_l} \ll 1, \quad \text{对于所有的 } l, \quad (5.18)$$

那么, 我们可以容易地证明:

$$\Omega_{B.E.} = \Omega_{F.D.} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}. \quad (5.19)$$

也就是说, 当非简并条件成立时, 玻色系统和费米系统在给定一个系统地分布 $\{a_l\}$ 时的微观态数目都等于该分布下经典定域系统的微观态数目再除以 $N!$ 。这个 $N!$ 不是别的, 恰好是 N 个粒子的全排列数目。因此, 在非简并条件下, 两个量子统计的微观态数目都退化到经典的、有全同性原理影响的、麦克斯韦-玻尔兹曼系统的微观态数目。这可以看成是量子的全同性原理在经典极限下的一个“遗迹”。我们会看到 (见第 31 节的第 85 页), 正是这个因子使理想气体的熵函数变为广延量, 从而避免了所谓的 **吉布斯佯谬**。

• • • • •

26 玻耳兹曼分布

在 25 节中, 我们计算了对于一个给定的能级分布 $\{a_l\}$ 时, 系统总的可能的微观态数目。这个数目依赖于组成系统的粒子的统计特性。当粒子是定域的 (可分辨的) 经典粒子时, 我们得到公式 (5.15) 中的麦克斯韦-玻耳兹曼的微观态数目; 当粒子是非定域的 (不可分辨的) 玻色子时, 我们得到公式 (5.16) 中的玻色-爱因斯坦的微观态数目; 当粒子是非定域的 (不可分辨的) 费米子时, 我们得到公式 (5.17) 中的费米-狄喇克的微观态数目。

按照玻耳兹曼的等概率原理, 所有的微观态的出现的几率是相等的。从能级的分布 $\{a_l\}$ 的角度来说, 能够使微观态数目取最大值的那一组分布出现的概率也最大, 因为它对应于最多可能的微观代表态。当然, 这个极值是在一定约束条件下的极值。具体的说, 当体系具有固定的粒子数、能量时, 分布 $\{a_l\}$ 必须满足:

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E. \quad (5.20)$$

在满足这个约束条件的前提下, 使系统微观态数目取极大值的分布 $\{a_l\}$ 称为系统的 **最概然分布** (意思是这个分布出现的概率最大), 我们暂时用 $\{\tilde{a}_l\}$ 来表示系统的最概然

• • • • •

分布。下面，我们来求出定域的经典粒子组成的系统的最概然分布。对于量子的情形（即非定域的玻色子或费米子组成的系统），我们将在下一章中讨论。

对于 Maxwell-Boltzmann 定域系，它的微观态数目为：

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \varpi_l^{a_l}, \quad (5.21)$$

其中为了简化符号，我们略去了 Ω 的脚注。将上式取对数，并利用 Stirling 公式：

$$\log m! = m(\log m - 1) + \frac{1}{2} \log(2\pi m) + o\left(\frac{1}{m}\right), \quad (5.22)$$

我们得到：

$$\log \Omega = N \log N - \sum_l a_l \log a_l + \sum_l a_l \log \varpi_l. \quad (5.23)$$

需要注意的是，我们在利用 Stirling 公式时，假设了 N 以及所有的 a_l 都远大于 1。这个假设实际上有些过分强了。但是，这并不影响我们即将得到的结果的普遍性。更严格的推导也得到了同样的结论。所以，这里我们将不再过分强调严密性。将上式取一次变分，我们得到：

$$\delta \log \Omega = - \sum_l \log \frac{a_l}{\varpi_l} \delta a_l. \quad (5.24)$$

到目前为止，我们还没有考虑约束条件 (5.20)，对于约束条件取一次变分，并且引入两个拉格朗日乘子（Lagrange multiplier） α 和 β ，我们得到系统微观态数目取极大值的条件：

$$\delta \log \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = - \sum_l \left(\log \frac{\tilde{a}_l}{\varpi_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l \right) \delta a_l = 0. \quad (5.25)$$

现在，我们可以令每一个 δa_l 的系数等于零，从而得到最概然分布 $\{\tilde{a}_l\}$ 对于能级 ε_l 的依赖关系：

$$\tilde{a}_l = \varpi_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}. \quad (5.26)$$

这就是定域系粒子数目按能级的最概然分布，称为 **玻耳兹曼分布**。¹⁰ 玻耳兹曼分布中的常数 α 和 β 由下列约束条件确定：

$$N = \sum_l \varpi_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad E = \sum_l \varepsilon_l \varpi_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}. \quad (5.27)$$

以上我们求出了非定域系统的最概然分布，即玻耳兹曼分布的形式。我们只利用了系统的微观态对数的一阶变分等于零（适当引入拉格朗日乘子后）的条件。我们还必须检验相应的二阶变分，证明它小于零，从而说明所求得的最概然分布的确对应于系统微观态的

¹⁰以后，除非我们需要区分一个一般的分布 $\{a_l\}$ 和最概然分布 $\{\tilde{a}_l\}$ ，我们都将用 $\{a_l\}$ 来直接表示最概然分布。

极大值，而不是极小值。为此，我们考虑一个与最概然分布 $\{\tilde{a}_l\}$ 相差 $\{\delta a_l\}$ 的分布。直接的计算表明：

$$\log(\Omega + \Delta\Omega) = \log \Omega - \frac{1}{2} \sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{\tilde{a}_l}, \quad (5.28)$$

由于这个二阶的修正项永远小于零，我们发现最概然分布的确对应于一个极大值。不仅如此，当 N 很大时，这还是一个非常陡峭的极大值。为了说明这一点，我们将上式稍加改写：

$$\log \frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} = -\frac{1}{2} \sum_l \left(\frac{\delta a_l}{\tilde{a}_l} \right)^2 \tilde{a}_l. \quad (5.29)$$

现在，如果我们假设 $(\delta a_l/\tilde{a}_l) \sim \epsilon$ 为一个小量，同时记住 $\sum_l \tilde{a}_l = N$ ，我们得到：

$$\frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\epsilon^2 N\right). \quad (5.30)$$

一般说来 $N \sim 10^{23}$ ，所以，即使 $\epsilon \sim 10^{-6}$ ，我们仍然有： $(\Omega + \Delta\Omega)/\Omega \sim \exp(-10^{11})$ ，这个数目小得惊人。也就是说，即使在最概然分布附近很小的偏离，都足以将系统的微观态数目骤然减少许多个数量级。从上面得公式不难看出，数量级为 $(\delta a_l/\tilde{a}_l) \sim (1/\sqrt{N})$ 的相对偏差就足以对最概然分布造成可观的指数衰减。也就是说，与最概然分布对应的是宏观系统的一个十分极陡的极大值。这也从一个侧面说明了，宏观系统中典型的 **相对涨落** 的数量级为 $1/\sqrt{N}$ 。

在 25 节中，如果一个非定域的玻色子或费米子系统满足所谓的非简并条件，我们曾经证明了，与系统的一个固定的分布对应的微观态数目将不依赖于组成系统的粒子是玻色子还是费米子，它们的微观态数目都等于一个定域系的微观态数目再除以 $N!$ （见公式 (5.19)）。由于 N 是一个常数，所以这将不影响最概然分布的推导。这就是说，在非简并条件下，一个非定域的玻色子或费米子系统的最概然分布也是我们已经求出的玻耳兹曼分布。下面我们会看到，一般的气体都满足非简并条件，所以玻耳兹曼分布是讨论气体统计性质的理想分布。

27 玻色分布和费米分布

在这一节中，我们来推导微观粒子所遵从的玻色分布和费米分布。我们仍将运用简单的最概然分布法，而出发点就是我们已经求出的，与一个分布对应的微观态数目。对于费米子和玻色子，它们的表达式分别是：

$$\begin{cases} \Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\varpi_l!}{a_l!(\varpi_l - a_l)!}, \\ \Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\varpi_l + a_l - 1)!}{a_l!(\varpi_l - 1)!}. \end{cases} \quad (5.31)$$

同时，每一个分布还必须满足两个约束条件，即总粒子数和总能量的约束条件：

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E. \quad (5.32)$$

我们首先推导费米子的最概然分布。将费米子的微观态数目取对数，得到：

$$\log \Omega_{F.D} = \sum_l [\varpi_l \log \varpi_l - a_l \log a_l - (\varpi_l - a_l) \log(\varpi_l - a_l)], \quad (5.33)$$

其中我们假定 $\varpi_l \gg 1$, $a_l \gg 1$ 和 $(\varpi_l - a_l) \gg 1$, 并且利用了大宗量的 Stirling 公式: $\log m! \sim m(\log m - 1)$ 。注意，这个假设并不合适，因此我们这里的推导过程从数学上讲是不严格的。真正严格的推导可以从巨正则系综出发来推导出系统的平均分布（见第 42 节末尾）。不过，最后得到的结果对于一个宏观系统没有任何区别，所以我们就采用了这里的简化推导。

现在，我们对微观态数目的对数取一级变分，并且考虑到两个约束条件，引入两个拉格郎日乘子，令一级变分为零得到：

$$\sum_l [-\log a_l + \log(\varpi_l - a_l) - \alpha - \beta \varepsilon_l] \delta a_l = 0. \quad (5.34)$$

其中 α 和 β 分别是对应于粒子数和能量守恒的拉格郎日乘子。所以，我们得到费米子系统的_{•••••}最概然分布：

$$a_l = \frac{\varpi_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}. \quad (5.35)$$

用完全类似的方法，我们可以推导出玻色子系统所遵从的最概然分布：

$$a_l = \frac{\varpi_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}. \quad (5.36)$$

在上述分布中，拉格郎日乘子都必须由约束条件加以确定：

$$\sum_l \frac{\varpi_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} = N, \quad \sum_l \frac{\varepsilon_l \varpi_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} = E. \quad (5.37)$$

公式 (5.35) 称为_{•••••}费米分布；公式 (5.36) 称为_{•••••}玻色分布。有时为了方便，我们将两者统一写成：

$$a_l = \frac{\varpi_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1}, \quad (5.38)$$

其中 + 对应于费米分布；- 对应于玻色分布。如果 α 满足：

$$e^\alpha \gg 1, \quad (5.39)$$

那么，显然费米分布和玻色分布都回到前面得到的玻耳兹曼分布 (5.26)。这时显然有：_{•••••} $a_l \ll \varpi_l$ ，这就是前面提到的所谓_{•••••}非简并条件。

相关的阅读

本章讲述近独立子系的统计法。这种讲述方法的好处是比较直观。从等概率原理和最概然分布的概念出发，可以非常直接地得到麦克斯韦-玻耳兹曼分布、费米-狄拉克分布以及玻色-爱因斯坦分布。这样可以不必从深奥的系综入手，也不需要大量的量子力学的知识。多数的比较系统的教科书中都是从一般的系综理论（或经典，或量子）出发的。例如 Landau 的书 [3]、Franz Mohling 的书 [11] 还有王竹溪先生的书 [2]。

第六章 玻耳兹曼统计

本章提要

- 玻耳兹曼统计下的热力学公式 (28)
- 玻耳兹曼关系 (29)
- 能均分定理 (30)
- 理想气体及其热容量 (31)
- 物质的顺磁性 (32)

28 热力学公式

本节中我们将利用上节中得到的玻耳兹曼分布来推导一个经典体系的热力学公式。一个经典的、近独立子系构成的宏观系统的内能 U 是组成系统的各个微观粒子的微观能量之和，所以我们有：

$$U = \sum_l \varepsilon_l a_l = \sum_l \varepsilon_l \varpi_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} . \quad (6.1)$$

我们引入 **子系配分函数** z ：¹

$$z = \sum_l \varpi_l e^{-\beta \varepsilon_l} . \quad (6.2)$$

¹我们将用 z 来标示子系的配分函数而用 Z 来标识整个系统的配分函数 (参见第 40 节)。

它是参数 β (我们很快会说明它实际上只与温度有关), 以及其他可能的外参量 y (隐含在其能级 ε_l 之中) 的函数, 即: $z = z(\beta, y)$ 。根据总粒子数的条件, 我们有:

$$N = e^{-\alpha} z \quad (6.3)$$

我们将看到, 一个近独立子系构成的系统的热力学性质将完全由其子系配分函数 $z(\beta, y)$ 所确定。首先, 我们可以得到系统的内能的表达式:

$$\begin{aligned} U &= e^{-\alpha} \sum_l \varepsilon_l \varpi_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_l \varpi_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= \frac{N}{z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) z = -N \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \log z, \end{aligned} \quad (6.4)$$

其中我们利用了公式 (6.3)。这就是系统内能的统计物理表达式。

¶ 下面我们讨论广义力的统计表达式。广义力体现了粒子的能级随外参量的变化。我们用 y 来代表一个普遍的外参量, 与之相应的广义力记为 Y 。按照热力学第一定律, 系统的内能的变化为:

$$dU = dW + dQ = Y dy + dQ \quad (6.5)$$

随着外参量 y 的变化, 外界对系统的广义力为:

$$Y = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l \quad (6.6)$$

这个公式的物理意义十分明显。 $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$ 是处在能级 ε 上的一个粒子所感受到的 (与广义坐标 y 对应的) 广义外力。与内能的表达式的推导类似, 我们很容易证明:

$$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \log z \quad (6.7)$$

这就是一个普遍的广义外力的统计表达式。这个式子的一个重要的特例就是与体积变化相应的广义力—压强。若取体积为广义坐标, 则外界对体系做的功为 $-pdV$, 所以相应的广义力为 $-p$ 。因此我们下列压强的统计表达式:

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log z \quad (6.8)$$

¶ 以上所求得的宏观物理量的统计表达式都是将宏观量所对应的微观量 (例如与宏观的内能相应的是粒子微观的能级; 与系统宏观的广义力相应的是一个粒子微观上感受到的广义力) 进行求和以及统计平均得到的。下面我们要求出系统熵的统计表达式。熵 (或者说热量) 与上述物理量不同的是, 它本身只是一个宏观统计的结果, 没有与之相对应的微观物理量。所以也不可能将相应的微观物理量进行统计平均来得到熵的表达式。为了得到熵的统计表达式, 我们将从热力学第一和第二定律出发, 并且将与内能和广义功的统计表达式进行比较来得到熵的统计表达式。

在一个无穷小的准静态过程中, 按照热力学第一定律, 系统内能的变化为: $dU = Ydy + \dot{d}Q$, 现在将内能的变化 $dU = \sum_l (a_l d\varepsilon_l + \varepsilon_l da_l)$, 以及广义功的统计表达式 $Ydy = \sum_l a_l d\varepsilon_l$ 带入, 我们得到:

$$\dot{d}Q = Ydy - dU = \sum_l \varepsilon_l da_l . \quad (6.9)$$

也就是说, 系统所吸收的热量体现为系统内部的粒子在不同能级上的分布改变 (占据数 a_l 的变化)。按照热力学第二定律, 微热量 $\dot{d}Q$ 存在一个积分因子 $1/T$, 即:

$$\frac{1}{T} \dot{d}Q = dS , \quad (6.10)$$

其中 dS 正是系统熵的改变。现在我们将内能和广义功的统计表达式带入并乘以 β 得到:

$$\beta(dU - Ydy) = -N\beta d\left(\frac{\partial \log z}{\partial \beta}\right) + N\frac{\partial \log z}{\partial y} dy . \quad (6.11)$$

由于子系配分函数 z 只是 β 和 y 的函数, 所以 $\log z$ 的全微分可以写成:

$$d \log z = \frac{\partial \log z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \log z}{\partial y} dy . \quad (6.12)$$

所以我们得到:

$$\beta(dU - Ydy) = Nd\left(\log z - \beta\frac{\partial \log z}{\partial \beta}\right) . \quad (6.13)$$

这说明, β 也是 $dU - Ydy$ 的一个积分因子。按照微分方程的理论, 两个积分因子的比一定只是该积分因子所确定的全微分 (也就是熵) 的函数, 即:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} , \quad (6.14)$$

其中 k_B 将只可能是 S 的函数。实际上可以证明, 它只能是一个普适常数, 不能依赖于 S 。² 它的具体数值, 可以从理想气体中得到, 结果是:

$$k_B = \frac{R}{N_0} = 1.381 \times 10^{-23} J/K , \quad (6.15)$$

其中 R 是理想气体常数, N_0 为阿佛伽德罗 (Avogadro) 常数。常数 k_B 称为玻耳兹曼常数。于是, 我们得到了系统熵的统计表达式:

$$S = Nk_B \left(\log z - \beta \frac{\partial \log z}{\partial \beta} \right) , \quad (6.16)$$

²对于这一点, 我们可以做如下的说明。注意 β 是考虑到系统能量守恒所引入的拉格郎日乘子。如果有两个孤立的系统, 那么对于这两个系统则可以分别引入 β_1 和 β_2 。现在, 设想将两个系统进行热接触, 最终这个系统重新达成平衡。显然, 这时只有两个系统的总能量是守恒的, 而每一个子系统的能量并不守恒。所以, 对于整个系统, 我们只能引入一个拉格郎日乘子 β , 这正好与平衡时两个子系统具有相同的温度对应。所以, 我们得出结论: β 只是系统温度的函数, 而不能依赖于系统的熵。因此, 如正文所述, k_B 必定是一个普适常数。

其中在积分过程中，我们已经将积分常数选为零。

至此我们已经得到了系统内能、熵和广义力的统计表达式。其余热力学量都可以从这些物理量得到。其中一个比较重要的量是系统的（Helmholtz）自由能 $F = U - TS$ 。将内能和熵的统计表达式带入并化简，我们得到：

$$F = -Nk_B \log z . \quad (6.17)$$

于是我们看到，系统的自由能直接与子系配分函数联系。在热力学中， F 是以 (T, V) 为独立变量的特性函数，知道了 $F(T, V)$ 就可以求出系统的一切热力学量；现在在统计物理中我们看到，只要求出子系配分函数的对数 $\log z$ 作为 (β, V) 的函数，我们也可以求出系统的一切热力学量，这两者之间只相差一个常数因子。

最后我们指出，一个系统的子系配分函数 z 的具体计算依赖于组成系统的粒子的能级 ε_l 以及相应的简并度 ϖ_l 。它们的计算是一个纯粹量子力学问题。一旦粒子的能级和简并度求出后，由大量的、近独立的该种粒子所构成的热力学系统的性质即可由统计物理的方法求出。

29 玻耳兹曼关系

利用上节中得到的熵的统计表达式，我们可以证明一个在统计物理发展中十分著名的关系 - 玻耳兹曼关系。首先利用粒子数 N 和子系配分函数 z 的关系 (6.3)，两边取对数有： $\log z = \log N + \alpha$ 。将此式带入熵的统计表达式 (6.16) 中，同时利用粒子数和能量的约束关系，得到：

$$S = k_B(N \log N + \alpha N + \beta E) = k_B \left(N \log N + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right) . \quad (6.18)$$

在利用玻耳兹曼分布： $\alpha + \beta \varepsilon_l = \log(\varpi_l/a_l)$ ，我们得到：

$$S = k_B \left(N \log N + \sum_l a_l \log \varpi_l - \sum_l a_l \log a_l \right) . \quad (6.19)$$

现在我们倒着利用 Stirling 公式，得到：

$$S = k_B \log \Omega_{M.B.} . \quad (6.20)$$

这就是著名的玻耳兹曼关系，它给出了系统的熵与其可能的微观态数目的对应关系，同时也给出了熵的统计解释。

历史 6.1 由于受到各方面的攻击（特别是唯能论者 Oswald），玻耳兹曼的情绪十分的沮丧。他的性格本来就很郁闷，特别是到了 1906 年。于是，他决定与家人一起到意大利 Trieste 附近的 Duino 海湾去度假。大约是寂静美丽的亚得里亚海与他波涛汹涌的内心世界

无法达成平衡，玻耳兹曼就在度假期间自杀身亡，当时他的妻子和女儿都正在海里游泳，毫不知情。后来，玻耳兹曼被安葬在维也纳的公墓中，墓碑上没有其他的墓志铭，只有一个极其简洁优美的公式，就是我们这里讨论的玻耳兹曼关系 (6.20)。

¶ 在玻耳兹曼关系中的系统微观态数目 Ω 是与系统最概然分布相对应的微观态数目。对于一个宏观系统，由于与最概然分布相应的是微观态数目的一个极陡的极大值，所以公式 (6.20) 中的微观态数目 Ω 也可以近似看成是系统全部的微观态数目。系统所具有的微观态数目越多，它的“混乱度”就越大，因此熵实际上是宏观系统的混乱度的体现。

假设我们的系统由两个孤立子系统组成，分别处于平衡态。它们具有的微观态数目分别为 Ω_1 和 Ω_2 。当两个子系统没有热接触（相互作用），那么作为整个系统的微观态数目显然是 $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$ ，这就意味着整个系统的熵是两个子系统的熵相加。当我们将两个系统相互接触时，显然整个系统的微观态数目就会大于两个子系统的微观态数目的乘积，于是，两个子系统的接触，一般会使整个系统的熵增加。这就是孤立系的熵趋于极大的一个统计解释。

下面我们就玻耳兹曼关系做几点说明。

- 玻耳兹曼关系是在系统处于平衡态的情况下得到的。但是公式 (6.20) 也可以作为非平衡态系统的熵的定义。
- 虽然玻耳兹曼关系是对经典的、定域粒子组成的近独立子系得到的，但是我们将会看到，它对于非定域的全同玻色子或费米子组成的量子体系也是适用的。
- 玻耳兹曼关系是统计物理中对熵给出的一个统计解释。它实际上隐含了一个熵常数的选取。从量子的角度讲，这种选取是合理的。在绝对零度附近时，系统处于它的基态上，如果系统的基态能级是不简并的³，那么，我们立刻得到一个结论：当接近绝对零度时，系统的熵将趋于零。这正是所谓的能斯特（Nernst）定理的结论（加上普朗克对于绝对熵的选取）。由此可见，绝对熵实际上是一个量子力学的结果。

30 经典极限与能均分定理

30.1 经典极限

¶ 物质世界从本质上讲是量子的，对于统计物理而言，这主要体现在以下两方面：第一，粒子的运动状态的描述是量子化的，由一组量子数来描述；第二，全同粒子是不可分辨的，遵从费米-狄喇克或玻色-爱因斯坦统计。只有在所谓的经典极限下，量子效应才变得不重要，从而回到经典统计。

所以，如果我们认为全同粒子是可以分辨的（例如对于定域系），我们前面已经看到，遵从费米-狄喇克或玻色-爱因斯坦统计的粒子系统的微观态数目将与玻耳兹曼系统的相

³即使系统的基态能级是简并的，其所对应的熵常数与宏观的熵的变化相比，也是可以忽略的。

同, 所以, 所得到的最概然分布也相同, 都是麦克斯韦-玻耳兹曼分布。如果在此基础上, 再假定系统的能级十分稠密, 可以认为是准连续的, 即:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T} \ll 1, \quad (6.21)$$

那么, 粒子的运动状态的描述可以认为是准连续的。如果用 ε_l 表示粒子的广义坐标和广义动量处于 μ -空间 $\Delta\omega_l$ 范围中时的能量数值, 它是粒子的广义坐标和广义动量的连续函数。我们可以利用准经典近似下, 微观态数目与 μ -空间体积元的对应关系, 将简并度 ω_l 换成 μ -空间体积元中的微观态数目 $\frac{\Delta\omega_l}{h^r}$ 。于是, 我们得到麦克斯韦-玻耳兹曼分布的经典表达式:

$$a_l = e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l} \frac{\Delta\omega_l}{h^r}, \quad (6.22)$$

它代表了最概然分布下, 广义坐标和广义动量处于 μ -空间 $\Delta\omega_l$ 范围中的粒子数。我们看到经典极限可以适用的条件有两个: 第一, 全同粒子可以分辨, 从而可以运用玻耳兹曼统计; 第二, 典型的能级间隔与 $k_B T$ 相比很小, 以至于粒子的运动状态可以用准连续描述。

经典的配分函数为:

$$z = \sum_l e^{-\beta\varepsilon_l} \frac{\Delta\omega_l}{h^r}, \quad (6.23)$$

当 $\Delta\omega_l$ 取得足够小时, 上式可以用积分代替:

$$z = \int e^{-\beta\varepsilon} \frac{d\omega}{h^r}, \quad (6.24)$$

所有的热力学公式都保持不变。

注意经典的麦克斯韦-玻耳兹曼分布又可以写成:

$$a_l = \frac{N}{z} e^{-\beta\varepsilon_l} \frac{\Delta\omega_l}{h^r}, \quad (6.25)$$

我们看到, 上式中的 h^r 因子将与配分函数 z 中的相同因子消去, 所以粒子分布 a_l 的经典极限表达式中将不含有普朗克常数 h , 与纯粹经典的统计力学的结果一致。唯一例外的物理量是熵, 熵的表达式中将出现普朗克常数, 并且它只出现在熵常数之中。我们再次看到, 要确定绝对的熵是需要量子力学的结果的。

30.2 能均分定理

¶ 这一节中我们将讨论经典统计中十分重要的一个结论: 能均分定理。能均分定理在统计物理的发展史中起过至关重要的作用。它的内容为:

定理 6.1 对于一个处在温度为 T 的热平衡状态的经典系统, 其粒子能量 ε 中的每一个平方项的统计平均值为 $\frac{1}{2}k_B T$ 。

我们首先讨论动能的情形。粒子的动能 ε_K 的表达式为:

$$\varepsilon_K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i p_i^2, \quad (6.26)$$

其中系数 a_i 只是 (q_1, q_2, \dots, q_r) 的函数且恒大于零, 与所有广义动量无关。那么, 粒子动能表达式中任意一个平方项的统计平均为:

$$\overline{\frac{1}{2}a_1 p_1^2} = \frac{1}{z} \int \frac{1}{2}a_1 p_1^2 e^{-\beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h^r} . \quad (6.27)$$

对于 p_1 的积分运用分部积分:

$$\int \frac{1}{2}a_1 p_1^2 e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2} dp_1 = \frac{1}{2\beta} \int e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2} dp_1 . \quad (6.28)$$

我们注意到, 所有与 p_1 无关的部分的积分只是贡献一个与配分函数中相同的因子, 所以会消掉。所以我们得到

$$\overline{\frac{1}{2}a_1 p_1^2} = \frac{1}{2}k_B T . \quad (6.29)$$

这样, 我们就证明了, 粒子动能项中的每个平方项的统计平均都等于 $\frac{1}{2}k_B T$ 。

对于粒子的势能项 ε_P , 如果其中的一部分含有如下的平方项:

$$\varepsilon_P = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s b_i q_i^2 + \varepsilon'(q_{s+1}, \dots, q_r) , \quad (6.30)$$

其中 b_i 可以是 (q_{s+1}, \dots, q_r) 的函数且恒大于零, 但是 b_i 不依赖于 (q_1, \dots, q_s) ; 同时, 动能项的系数 a_i 也不依赖于 (q_1, \dots, q_s) ; 同时, (q_1, \dots, q_s) 的积分区域都是 $(-\infty, +\infty)$ 。在此情况下, 类似地可以证明:

$$\overline{\frac{1}{2}b_1 q_1^2} = \frac{1}{2}k_B T . \quad (6.31)$$

所以, 我们证明了, 粒子能量中每个平方项的统计平均值为 $\frac{1}{2}k_B T$ 。

实际上, 统计物理中的配分函数的积分中, 广义坐标和广义动量是完全对等的。所以, 如果我们用 $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{2r})$ 来标记广义坐标和广义动量, 同时, 它们的编号使得粒子的能量可以写成如下形式:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M c_i \xi_i^2 + \varepsilon'(\xi_{M+1}, \dots, \xi_{2r}) , \quad (6.32)$$

其中 $1 \leq M \leq 2r$; 系数 c_i 均大于零, 且只是 ξ_j ($j > M$) 的函数。那么, 粒子能量中每个平方项的统计平均值为 $\frac{1}{2}k_B T$ 。

历史 6.2 在历史上, 能均分定理对于统计物理的早期发展, 特别是气体分子运动论的建立起了十分重要的作用。麦克斯韦提出它的气体分子速率分布后, 利用能均分定理研究了气体的热容量问题。玻耳兹曼也进行了许多工作。所得到得结果是相当矛盾的。一方面, 气体分子运动论显然可以解释相当多的气体 (主要是单原子和双原子分子气体) 的热容量; 另一方面, 对于多原子分子气体的热容量则明显地与实验吻合得不好。这在当时得科学界引起了极大的争论。按照麦克斯韦的观点, 一个多原子分子具有 3 个平动自由度和 3 个转动自由度, 另外还有很多振动自由度。它们的经典能量表达式都符合能均分定理的形式, 所以, 多原子分子组成的气体的摩尔热容量应当是很大。但是, 实际上, 实验测到的要小一些, 比较接近 $\frac{5}{2}RT$ 。

历史 6.3 由于与实验的差别，麦克斯韦为此甚至认为（1860年）：气体分子运动论恐怕不是一个正确的理论。麦克斯韦对于自己的理论似乎是个相当悲观的人，尽管他对待生活的态度是极为乐观的。类似的情况还发生在另一件相关的事情上。1859年5月，麦克斯韦根据分子运动论的推导，得到了流体粘滞系数的表达式（参见第49.2小节）。分子运动论的预言与常规的经验感觉不一致，它预言流体的粘滞系数不依赖于流体的密度。为此，麦克斯韦写信给当时流体力学的专家 George Gabriel Stokes 询问此事的实验情况。麦克斯韦甚至在信中提到：这也许是彻底驳倒分子运动论的一个有利的证据。Stokes 的回信也说：分子运动论的结论与实验不符，因为，如果流体的密度趋于零，显然它的粘滞系数也趋于零。所以，麦克斯韦在1860年的论文中，对于气体分子运动论持相当悲观的态度，尽管这并没有停止他在这方面的的工作。

与麦克斯韦的悲观态度相对，玻耳兹曼对于气体分子运动论的态度则是十分积极的，尽管他个人对于生活的态度是极其悲观的。他利用各种可能的方法和手段来捍卫气体分子运动论。例如，他试图说明分子的一个转动自由度被冻结了，所以实际上只有5个自由度（尽管他的解释并不正确），因此，玻耳兹曼认为：气体分子运动论的结论与实验完全相符。

在下一节我们将看到，所有与实验不符的原因，完全是由于量子效应的影响，即：在讨论理想气体的热容量的某些方面时，经典极限已经不再是正确的处理方法，必须考虑量子效应。

¶ 能均分定理的另一个应用是在固体的热容量方面。由于每个固体原子的振动能量中有6个平方项，所以，能均分定理预言，固体的摩尔热容量为：

$$C_V = 3R . \quad (6.33)$$

这就是所谓的 **杜隆-珀替定律** (Dulong-Petit law, 1818)。随后大量的实验说明，在比较高的温度时，这个定律是正确的。但是，在低温时，多数固体都违反这个定律。其中的原因仍然是量子效应。爱因斯坦是考虑这个量子效应的第一人，后来德拜 (Debye) 完善了爱因斯坦的理论（参见第36节）。由此可见，能均分定理是经典统计中十分重要的一个结论，它与实验的比较既促进了统计物理的完善和发展，同时又开启了通向量子理论的通道。

31 经典理想气体

本节我们讨论经典理想气体的统计性质。这是我们运用统计物理的方法处理的一个、也是十分重要的一个例子。

31.1 单原子分子理想气体的热力学函数

¶ 我们首先考虑由单原子分子组成的理想气体（例如惰性元素原子组成的稀薄气体）的热力学函数。一般的稀薄气体都满足所谓的非简并性条件，即： $a_l/\omega_l \ll 1$ 。所以，我

们可以适用玻耳兹曼分布。我们考虑气体分子处在一个宏观大小的容器中。如果忽略分子之间的相互作用，那么整个体系是一个近独立子系，每个粒子的能量仅仅是粒子的平动动能（因为是单原子分子，所以没有转动能。）。我们可以估计出气体的能级间隔的大小：

$$\Delta\varepsilon \sim \frac{\hbar^2}{mL^2}, \quad (6.34)$$

只要对于不太低的温度和宏观的尺寸 L ，我们发现都有： $\Delta\varepsilon \ll k_B T$ ，所以粒子的能量可以看成是准连续的。于是，我们可以将单原子分子理想气体的配分函数写成：

$$z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad (6.35)$$

对于坐标的积分可以积出得到体积 V ，剩下的动量部分的积分是高斯积分的乘积，我们得到：

$$z = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}. \quad (6.36)$$

按照压强的统计力学公式，很容易求出单原子分子理想气体的压强：

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log z = \frac{N k_B T}{V}, \quad (6.37)$$

也就是说，气体满足理想气体状态方程。按照内能的统计物理公式，我们有：

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \log z = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (6.38)$$

与能均分定理的结论一致。

¶ 按照熵的统计物理公式，我们有：

$$\begin{aligned} S &= N k_B \left(\log z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \log z \right) \\ &= \frac{3}{2} N k_B \log T + N k_B \log V + \frac{3}{2} N k_B \left[1 + \log \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6.39)$$

注意，这个表达式有一个问题。它不满足熵是广研量的要求。所以，如果用这个表达式来研究气体的混合过程，会出现所谓的 **吉布斯佯谬**。为了解决这个问题，吉布斯提出将熵的统计物理表达式改为：

$$S = N k_B \left(\log z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \log z \right) - k_B \log N!. \quad (6.40)$$

这样一来，熵的表达式就变成：

$$S = \frac{3}{2} N k_B \log T + N k_B \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N k_B \left[\frac{5}{3} + \log \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) \right]. \quad (6.41)$$

它满足熵是广研量的要求。其实，所加上的一项可以用粒子的全同性来理解。我们在前面已经看到，当非简并条件得到满足时，⁴量子统计的费米-狄喇克统计和玻色-爱因斯坦统计所对应的微观态数目都回到经典的麦克斯韦-玻耳兹曼统计的微观态数目再除以 $N!$ 。这个因子恰恰反映了微观全同粒子的不可分辨性所遗留的影响。按照熵与微观态数目的玻耳兹曼关系，象气体这样的经典的、非定域系的熵应当是 $k_B \log(\Omega_{M.B.}/N!)$ ，这就解释了吉布斯佯谬。

• • • • •

31.2 麦克斯韦速度分布律

¶ 麦克斯韦在 1860 年提出了著名的气体分子平动速度分布律。当时，麦克斯韦是从概率论的考虑来“导出”他的速度分布律的。现在我们可以从经典的玻耳兹曼分布出发来得到麦克斯韦速度分布律。正如上节所说，在一般宏观的容器中的气体分子的平动能级的分布是十分稠密的，可以利用积分来代替分立的求和；同时，一般气体分子也满足非简并条件。于是，我们有：

$$e^{-\alpha} = n\lambda_T^3 = n \left(\frac{h^2}{2\pi mk_B T} \right)^{3/2}, \quad (6.42)$$

于是，气体分子质心平动动量处在 $dp_x dp_y dp_z$ 体积元内的分子数为：

$$N \left(\frac{1}{2\pi mk_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2mk_B T}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z. \quad (6.43)$$

如果用质心平动速度表达，单位体积中，处在 $dv_x dv_y dv_z$ 体积元内的分子数为：

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z. \quad (6.44)$$

函数 $f(v_x, v_y, v_z)$ 满足以下的归一化条件：

$$\int f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n, \quad (6.45)$$

公式 (6.44) 就是著名的麦克斯韦速度分布律，它是适用于任何理想气体（不仅仅是单原子理想气体）分子平动速度的分布。

如果利用分子平动速度的球坐标表示，并且将其角度部分积分，可以得到麦克斯韦速率分布，即单位体积中，速率处在 dv 内的分子数为：

$$4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T}v^2} v^2 dv. \quad (6.46)$$

⁴按照非简并条件必须有 $(a_l/\varpi_l) \ll 1$ ，由于 $(a_l/\varpi_l) = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$ ，只需要 $e^{-\alpha} \ll 1$ ，就可以满足非简并条件。对于一般的单原子分子气体，利用关系 $e^{-\alpha} = N/z$ 及公式 (6.36)，这个条件变为： $n\lambda_T^3 \ll 1$ ，其中 $n = N/V$ 是气体的密度， $\lambda_T = \left(\frac{h^2}{2\pi mk_B T} \right)^{1/2}$ 称为气体分子的热波长。

使得上述速率分布取极大的速率的值称为气体分子的最概然速率，一般用 v_m 来表示。简单的计算表明：

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}, \quad (6.47)$$

另外两个有用的物理量是气体分子的平均速率 \bar{v} 和方均根速率 $v_s \equiv \sqrt{v^2}$ ，它们分别是气体分子速率的平均值和速率平方平均值的平方根。我们有：

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} v^3 dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (6.48)$$

以及：

$$v_s^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} v^4 dv = \frac{3k_B T}{m}, \quad (6.49)$$

所以，我们有：

$$v_s = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}, \quad (6.50)$$

31.3 理想气体的热容量

¶ 气体的热容量问题一直是统计物理历史发展中倍受关注的问题，它也是验证统计物理理论的试金石。我们前面已经提到，1860年麦克斯韦提出他的著名的速度分布律时就发现理论预言的气体热容量并不能完全解释所有实验的结果。不容否认的是，理论预言的确与大多数的实验结果吻合。这件事一直困扰着经典统计物理的大师们很久。一直到量子统计诞生，人们才认识到，那些理论与实验的不吻合完全是因为不恰当地应用了经典统计的结果。如果运用量子统计方法，则所有理论的预言与实验高度地一致。而那些经典统计的理论预言与实验吻合得好的例子，恰恰是量子效应不显著，我们期待经典统计应当适用的例子。现在我们将量子的玻耳兹曼分布出发来研究理想气体的热容量，并讨论何时它可以回到经典统计的能均分定理。

¶ 我们将首先以双原子分子理想气体为例，来说明它的热容量的计算。首先，我们忽略掉气体分子内部的电子的运动，仅仅考虑气体分子的平动能量 ε^t 、转动能量 ε^r 和振动能量 ε^v 。所以，一个气体分子的能量可以写成：

$$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^r + \varepsilon^v. \quad (6.51)$$

如果用 ω^t 、 ω^r 和 ω^v 来表示平动、转动和振动能级的简并度，那么气体分子的子系配分函数为：

$$\begin{aligned} z &= \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \left(\sum_t \omega^t e^{-\beta \varepsilon^t} \right) \cdot \left(\sum_r \omega^r e^{-\beta \varepsilon^r} \right) \cdot \left(\sum_v \omega^v e^{-\beta \varepsilon^v} \right) \\ &\equiv z^t \cdot z^r \cdot z^v, \end{aligned} \quad (6.52)$$

也就是说，子系配分函数等于其平动配分函数、转动配分函数和振动配分函数的乘积。

因此, 根据热力学公式, 双原子分子理想气体的内能也可以写成平动、转动和振动的内能之和:

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \log z = U^t + U^r + U^v . \quad (6.53)$$

所以, 气体的热容量的贡献也可分为三部分之和:

$$C_V = C_V^t + C_V^r + C_V^v . \quad (6.54)$$

我们前面已经分析过, 只要在宏观的容器中且温度不太低, 气体分子的平动能级总是很稠密的, 所以完全可以用积分代替求和。其结果是, 气体分子的质心平动部分对热容量的贡献正如经典统计中能均分定理所预言的, 即: $C_V^t = \frac{3}{2} N k_B$ 。

¶ 如果我们将双原子分子的振动看成是简谐振动,⁵ 其圆频率为 ω , 振动对于内能的贡献是:

$$U^v = \frac{N \hbar \omega}{2} + \frac{N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} . \quad (6.55)$$

我们看到, 振动部分对于内能的贡献依赖于振动的特征能量 $\hbar \omega$ 与 $k_B T$ 的关系。在通常温度(不太高)下, 由于对于一般的双原子分子都有 $\theta_v \equiv \hbar \omega / k_B \gg T$, 其中 θ_v 称为分子振动的 **振动特征温度**, 其量级一般为 $10^3 K$ ⁶, 远大于通常的室温。于是我们得到:

$$C_V^v = N k_B \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}} , \quad (6.56)$$

也就是说, 振动部分对于气体热容量的贡献指数地趋于零。所以, 量子力学告诉我们, 通常情形下, 气体分子的振动对于其热容量的贡献是非常小的。从物理上讲, 这意味着气体分子的振动能级的间隔 $\hbar \omega$ 远远大于 $k_B T$, 所以, 分子被激发到高振动能级的几率几乎为零。也就是说, 所有的振动模式都被 **冻结** 在基态上, 从而对于热容量没有贡献。事实上, 对于大多数的气体分子, 它们的振动特征温度都相当大, 以至于当温度较低时, 振动自由度根本不参加能量均分, 从而对气体的热容量没有明显贡献; 如果温升高到 $10^3 K$ 以上时, 这些分子又变得不稳定, 可能分解为原子。对于这类分子构成得气体, 它们的振动自由度完全对热容量没有可观的贡献。当然, 例外也是有的。如果气体分子的某个振动模式的固有频率格外低, 这时, 它的振动特征温度也特别低。于是, 这种振动模式可以对气体的热容量有相当大的贡献。

¶ 与分子的振动不同, 分子的转动所对应的特征能量一般是小于室温时的 $k_B T$ 的。我们以异核的双原子分子(例如: HCl, CO 等)为例, 来说明转动自由度对于气体热容量的贡献。按照量子力学, 分子转动的能级为:

$$\epsilon^r = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I} , \quad (6.57)$$

⁵ 分子的振动是一个比较复杂的量子力学问题。在简谐近似下, 它可以按照分子的对称性分为多个简正模式, 每一个模式具有一定的频率。这些频率可以通过分子的光谱线来测定。

⁶ 下面的数量级估计有助于我们了解分子的振动特征温度。一般来说, 分子振动的特征能量为 $10^{-1} eV$, 相当于 $10^3 K$ 左右。这就决定了多数气体分子的振动特征温度是这个数量级。

其中 $j = 0, 1, \dots$ 为转动量子数, 它标志了双原子分子的角动量; I 是分子的转动惯量。这个能级的简并度是 $2j + 1$ 。所以, 分子转动部分的子系配分函数为:

$$z^r = \sum_j (2j + 1) e^{-\frac{j(j+1)\hbar^2}{2Ik_B T}} = \sum_j (2j + 1) e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}}, \quad (6.58)$$

其中我们引入了分子的转动特征温度 $\theta_r \equiv \hbar^2/(2Ik_B)$, 它依赖于分子的转动惯量, 可以通过分子的光谱线来测量。对于大多数双原子分子来说, 它们的转动特征温度一般是 $10^0 - 10^1 K$ 的数量级。因此, 在通常室温情形下, 我们有 $T \gg \theta_r$ 。这意味着, 我们可以利用经典统计来处理分子转动自由度。也就是说, 上式中的求和可以用积分来替代。如果令 $x = (\theta_r/T)j(j+1)$, 那么, $dx = (\theta_r/T)(2j+1)$ (因为 $dj = 1$)。所以, 我们得到:

$$z^r = \int_0^\infty \frac{T}{\theta_r} dx e^{-x} = \frac{2I}{\beta \hbar^2}. \quad (6.59)$$

由此, 我们得到双原子分子转动自由度对于其内能的贡献为:

$$\begin{aligned} U^r &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \log z^r = N k_B T, \\ C_V^r &= N k_B. \end{aligned} \quad (6.60)$$

这正是经典统计中能均分定理的结果, 即: 双原子分子的两个转动自由度各贡献 $\frac{1}{2}k_B T$ 的能量, 或者说, 各贡献 $\frac{1}{2}k_B$ 的热容量, 所以转动自由度对摩尔热容量的贡献为 $N_A k_B = R$ 。

¶ 如果双原子分子的两个原子核是相同的, 例如 H_2 , O_2 等, 那么量子的全同性原理要起作用。其结果是会影响到双原子分子的转动量子数 j 的可能取值, 使得它与双原子分子的两个原子核的核自旋位形发生关联。以 H_2 分子为例, 可以有两种核自旋的位形, 一种是两个氢核的核自旋平行, 这种氢称为正氢 (Orthohydrogen); 另一种位形是两个氢核的核自旋反平行, 这种氢称为仲氢 (Parahydrogen)。两种氢的分子相对稳定, 很难互相转换。在自然界的氢气中, 正氢占 $3/4$; 仲氢占 $1/4$ 。全同性原理要求, 仲氢中的转动量子数 j 只能取偶数; 正氢中的转动量子数 j 只能取奇数。⁷ 因此, 正氢和仲氢的转动部分的配分函数应当分别来求。我们用 z_o^r 和 z_p^r 来分别表示正氢和仲氢的转动配分函数, 于是有:

$$\begin{aligned} z_o^r &= \sum_{j=1,3,\dots} (2j + 1) e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}}, \\ z_p^r &= \sum_{j=0,2,\dots} (2j + 1) e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}}, \end{aligned} \quad (6.61)$$

⁷ 由于氢核是费米子, 所以整个核系统的波函数必须是反对称的。整个核系统的波函数可以写成自旋波函数与轨道波函数的乘积。如果氢核的自旋相互平行, 构成总自旋为 1 的“三重态”, 那么系统的自旋波函数就是对称的, 所以系统的轨道波函数必须是反对称的, 才能使两者的乘积是反对称的, 这就要求转动量子数 j 必须是奇数。类似地, 如果氢核的自旋相互反平行, 构成总自旋为 0 的“单态”, 那么系统的自旋波函数就是反对称的, 所以系统的轨道波函数必须是对称的, 才能使两者的乘积是反对称的, 这就要求转动量子数 j 必须是偶数。

由于自然界中正氢和仲氢各占 $3/4$ 和 $1/4$ ，所以，氢气的热容量中来自转动自由度的贡献为：

$$C_V^r = \frac{3}{4}C_{V_o}^r + \frac{1}{4}C_{V_p}^r, \quad (6.62)$$

其中 $C_{V_o}^r$ 和 $C_{V_p}^r$ 分别是正氢和仲氢的转动自由度对热容量的贡献。对于氢来说，实验上测定的转动特征温度大约是 $85K$ ，所以在通常室温下仍然有 $\theta_r \ll T$ ，也就是说，可以利用经典近似。于是我们发现，正氢和仲氢的子系配分函数的求和变成：

$$\sum_{j=1,3,\dots} (2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} \sim \sum_{j=0,2,\dots} (2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} \sim \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} \quad (6.63)$$

也就是说，在经典近似下，正氢和仲氢的区别消失，我们仍然得到经典统计的结果：双原子分子转动自由度对于气体摩尔热容量的贡献为 R 。氢的转动特征温度是所有分子中最高的，所以，当温度降到 $100K$ 附近或以下时，经典近似就不能用了。这时，正氢和仲氢的区别也变得显著。要精确计算氢的热容量中转动自由度的贡献，必须用分立的求和而不能用积分；同时，正氢和仲氢也要分开处理。这样得到的理论预言与实验很好地吻合。另一种需要类似处理的是氢的同位素组成的分子 D_2 ，它也具有较高的转动特征温度。但是需要注意的是，由于氘核是核自旋为 1 的玻色子，因此正氘与仲氘的丰度以及与之对应的转动量子数也不同于氢的情形。具体地说，有 $2/3$ 的氘的自旋波函数是对称的，其转动量子数 j 必须取偶数；有 $1/3$ 的氘的自旋波函数是反对称的，其转动量子数 j 必须取奇数。其他的讨论则完全与氢的情形一样。

¶ 一般来说，气体分子内部的电子的运动是不会对气体的热容量有可观的贡献的。原因就在于内部电子的能级间隔很大，一般在 eV 的数量级。我们知道， $1eV \sim 10^4K$ ，所以，在通常温度下这些内部自由度不可能被激发，对气体的热容量没有贡献。如果温度真的高到 10^4K ，气体分子往往会分解成原子。因此，对于分子构成的气体而言，其分子内部的电子运动对于热容量的贡献总是可以忽略的。在分子的量子力学的能级中，其内部电子的不同能级之间的能级差 $\Delta\varepsilon^e$ 是最大的，数量级是 $1 \sim 10eV$ ；其次是分子的振动能级的能级差 $\Delta\varepsilon^v$ ，大约是 $10^{-1}eV$ ；能级差最小的是分子的转动能级，其能级差大约是 $10^{-4} \sim 10^{-3}eV$ 。⁸ 这就造成以上三种运动的特征温度分别为： 10^4K ， $10^2 \sim 10^3K$ 和 $10 \sim 10^2K$ 。当温度远大于某一种运动的特征温度时，对于那种运动模式就可以运用经典统计的能均分定理；反之，如果温度接近特征温度，那么我们只能用量子统计；在另一个极端，如果温度远低于某种运动模式的特征温度，那么该运动模式就很难被激发，系统基

⁸这在量子力学中是可以得到解释的。造成这种能级间隔的差异来源于电子质量与原子核质量之间所存在的巨大差异。因此，在研究分子的量子力学能级时，可以先认为原子核是固定不动的，电子在固定的核的库仑场中运动。由此可以解出电子运动的能级，称为电子项 (electronic term)，也就是我们所说的内部电子能级 ε^e 。当电子处在某个电子态时，它对原子核有个反馈作用，这种作用等效于为原子核提供了一个相互作用势能。对于双原子分子而言，两个原子核可以在这个等效势能的最小值附近振动，这就是分子的振动能级 ε^v 。最后，原子核体系整体的转动给出分子的转动能级 ε^r 。这就是所谓的 Born-Oppenheimer 近似。简单的数量级估计可以说明，这三种能级的间隔满足： $\Delta\varepsilon^v = \sqrt{m/M}\Delta\varepsilon^e$ ， $\Delta\varepsilon^r = (m/M)\Delta\varepsilon^e$ ，其中 m ， M 分别是电子和原子核的质量。

本上被冻结在该模式的基态上，因此，这个模式就不会对热容量有贡献。总之，正如我们在这一小节开始所说的，只要我们仔细区分量子与经典统计的适用范围，统计物理理论都得到了与实验高度吻合的结果，获得了巨大成功。

32 二能级系统与顺磁性

¶ 作为麦克斯韦-玻耳兹曼统计的一个直接的应用，我们来讨论一下具有广泛代表性的二能级系统。我们这里所指的二能级系统是指一个近独立子系，它的每个子系统的能量都只能取两个分立能级中的一个。这是一类具有广泛应用的系统，任何一个量子系统，只要我们所关心的能量尺度仅仅涉及两个能级之差（其他的能级或者根本不存在、或者与这两个能级相距很远），都可以利用这个二能级系统来近似地描述。具体的例子如：磁场中无相互作用的自旋 $1/2$ 的粒子组成的系统；高分子系统等等。

为方便起见，我们设每个子系只能处在两个量子态： α 和 β ，它们相应的能量分别为： $E_\alpha = +\Delta$ 以及 $E_\beta = -\Delta$ 。同时，假定系统遵从经典麦克斯韦-玻耳兹曼统计。于是，子系配分函数为：

$$z = e^{-\beta\Delta} + e^{\beta\Delta} = 2 \cosh(\beta\Delta) . \quad (6.64)$$

由此，我们可以得到系统的平均内能：

$$U = -N\Delta \tanh(\beta\Delta) . \quad (6.65)$$

计算这样的系统的熵也是轻而易举的，我们得到：

$$S = Nk_B [\log(2 \cosh(\beta\Delta)) - \beta\Delta \tanh(\beta\Delta)] . \quad (6.66)$$

这个系统还具有一个十分有趣的现象，那就是它可以出现所谓的“**负温度**”的现象：也就是说： $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_\Delta$ 可以小于零。当然，要在实验上实现它是困难的，目前只有在核自旋系统中实现过。在一般的电子系统中，由于电子还有平动自由度以及自旋-轨道耦合，所以负温度状态是难于实现的。⁹

¶ 下面我们简要讨论一下物质的顺磁性问题。一般说来，物质的磁性是一个十分复杂而广泛的课题。关于它的讨论足可以轻易地填满一本几百页的专著。¹⁰ 这里我们只想应用近独立子系的经典统计理论来分析一下顺磁物质的磁性质，特别是它的磁导率随温度的变化关系。顺磁性只是物质磁性中的最为简单一种。¹¹ 显示顺磁性的物质的例子有：离子晶体（如过渡元素的盐）、磁性分子气体（具有不饱和的电子轨道的原子组成的分子）

⁹最近的发展可以参考：Braun, S. et al. Science 339, 52–55 (2013).

¹⁰例如：Y. Kakehashi, Modern Theory of Magnetism in Metals and Alloys, Springer, 2012

¹¹物质的磁性还包括：逆磁性、铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性等等。这些磁性的物理理论也更为复杂，我们将在系综理论中对铁磁性的平均场理论做一个初步的讨论，参见本讲义的第44节中的讨论。

等。磁性从本质上讲是一种量子力学效应，我们所研究的顺磁物质可以看成是近独立的磁矩所组成的体系。一般来讲，每个微粒的磁矩与其角动量成正比：

$$\boldsymbol{\mu}^{(i)} = g\mu_B \mathbf{J}^{(i)}, \quad (6.67)$$

其中 $\boldsymbol{\mu}^{(i)}$ 是第 i 个粒子的磁矩， μ_B 是玻尔磁子， $\mathbf{J}^{(i)}$ 是该粒子的角动量， g 称为回转因子。

在顺磁物质中，我们可以忽略这些磁性粒子之间的相互作用。当存在一个外加磁场时，每一个磁矩都分别与外磁场发生磁相互作用。这样就构成了一个近独立子系。如果我们取外磁场的方向为 z 方向，那么第 i 个磁矩与外磁场的相互作用的 Zeemann 能量为：

$$\varepsilon_i = -\boldsymbol{\mu}^{(i)} \cdot \mathbf{H} = -g\mu_B H J_z^{(i)}. \quad (6.68)$$

也就是说，每一个子系的能量正比于它的角动量沿外磁场方向的投影 $J_z^{(i)}$ 。

现在我们首先讨论最为简单的情形，即每个磁矩的总角动量为 $1/2$ ： $J = 1/2$ ，这就构成了一个典型的二能级系统： $\Delta = g\mu_B H/2$ 。显然，每一个自旋处于能量为 Δ 和 $-\Delta$ 的几率分别为：

$$\begin{aligned} P_+ &= \frac{e^{-\beta\Delta}}{e^{\beta\Delta} + e^{-\beta\Delta}}, \\ P_- &= \frac{e^{\beta\Delta}}{e^{\beta\Delta} + e^{-\beta\Delta}}. \end{aligned} \quad (6.69)$$

由于只有两个能级，显然有： $P_+ + P_- = 1$ 。注意到一个自旋处在 $+\Delta$ 态时它对于磁矩的贡献为 $-g\mu_B/2$ ；而它处在 $-\Delta$ 态时它对于磁矩的贡献为 $+g\mu_B/2$ 。因此，一个自旋的平均磁矩就是上面两个值的加权平均：

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{2} (g\mu_B P_- - g\mu_B P_+) = \frac{g\mu_B}{2} \tanh(\beta\Delta), \quad (6.70)$$

现在我们将一个粒子的平均磁矩乘以单位体积中的粒子数 n ，就得到外磁场下，顺磁物质中单位体积中的平均磁矩，也就是顺磁物质的磁极化矢量 \mathbf{M} 沿外磁场方向的分量 M_z ：

$$M_z = n \langle \mu_z \rangle = \frac{ng\mu_B}{2} \tanh\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right). \quad (6.71)$$

在磁场很弱时，我们可以将上式的右边展开，得到：

$$M_z = \frac{ng^2\mu_B^2 H}{4k_B T}, \quad (6.72)$$

因此，我们看到，顺磁物质中的磁极化矢量正比于所加的外磁场，它们之间的比例系数就是磁化率 χ ：

$$\chi = \frac{ng^2\mu_B^2}{4k_B T}. \quad (6.73)$$

也就是说，顺磁物质的磁化率与温度成反比。这个定律称为居里定律¹²，它与实验的符合相当好。即使是具有铁磁性的物质，当温度远高于它的居里温度时，也呈现顺磁性。其磁化率也可以用居里定律来描述。

¶ 对于一般的 J ，按照量子力学， $J_z^{(i)}$ 只能取 $2J + 1$ 个分立的值，即： $J_z^{(i)} = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$ ，其中 J 是粒子的总角动量。这时的磁化率的公式为：¹²

$$\chi = \frac{J(J+1)ng^2\mu_B^2}{3k_B T} . \quad (6.74)$$

¶ 最后，我们顺便说一下，以上的讨论完全可以应用于电偶极矩与外电场相互作用的情形。类似的，我们可以求出物质的电极化率¹³，它也与温度成反比。

相关的阅读

这是内容比较庞杂的一章，主要的原因是玻耳兹曼统计的应用范围实在是太广泛了。当然，在实际的授课过程中，由于与普通物理热学课程的某些内容的重合，关于理想气体的内容都被略去了（除了热容量的内容以外）。二能级系统与物质顺磁性也是比较“经典”的内容，它的应用范围也十分广泛。Franz Mohling 的书 [11] 中对于二能级系统也有不错的讨论。

¹²类似于公式 (6.71)，我们也可以得到磁极化强度的表达式，它是用所谓的布里渊函数表达。

第七章 玻色和费米统计

本章提要

- 量子统计下的热力学公式 (33)
- 理想玻色气体与玻色爱因斯坦凝聚 (34)
- 黑体辐射 (35)
- 固体热容量 (36)
- 理想费米气体 (37)

33 热力学公式

下

下面我们推导量子统计下的热力学公式，其推导过程与经典的玻耳兹曼统计下的推导十分类似。首先，我们引进巨配分函数 Ξ ：

$$\Xi = \prod_l [1 \pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}]^{\pm \omega_l} , \quad (7.1)$$

其中上一行的符号对应于费米子，下一行的符号对应于玻色子。于是，巨配分函数的对数可以写成：

$$\log \Xi = \pm \sum_l \omega_l \log(1 \pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}) , \quad (7.2)$$

这样一来，总粒子数 \bar{N} 可以写成：

$$\bar{N} = \sum_l a_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \log \Xi . \quad (7.3)$$

类似的, 系统的内能 U 可以写成:

$$U = \sum_l \varepsilon_l a_l = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi . \quad (7.4)$$

外界对系统的、与广义坐标 y 对应的广义外力 Y 是:

$$Y = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \log \Xi . \quad (7.5)$$

以上式子的一个重要的特例就是系统的压强:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log \Xi . \quad (7.6)$$

¶ 下面我们确定系统的熵的统计表达式。利用上面得到的系统内能和广义力的表达式, 我们得到:

$$\beta(dU - Ydy) = d \left(\log \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \log \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi \right) - \alpha d\bar{N} , \quad (7.7)$$

其中, 我们利用了 $\log \Xi$ 作为 α 、 β 和 y 的函数的全微分展开式。对于一个闭系, $d\bar{N} = 0$, 因此我们有:

$$\beta(dU - Ydy) = d \left(\log \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \log \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi \right) . \quad (7.8)$$

与热力学第二定律比较得知: β 也是一个积分因子, 从而必定有:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} , \quad (7.9)$$

其中 k_B 为一个普适常数, T 为绝对温度。非简并条件下, 量子统计要回到经典统计, 于是, 以理想气体为例得知 k_B 就是玻耳兹曼常数。同时, 也得到了熵的表达式:

$$S = k_B \left(\log \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \log \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi \right) , \quad (7.10)$$

其中我们选取了积分常数为零, 这样以来, 通过 $\log \Xi$ 的定义以及最概然分布的表达式, 可以验证:

$$S = k_B \log \Omega , \quad (7.11)$$

也就是说, 无论对于费米分布或是玻色分布, 玻耳兹曼关系都成立。如果我们的系统是一个开放系, 粒子数目可以变化。与开系的热力学基本方程比较, 我们立刻得到:

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T} , \quad (7.12)$$

这就给出了拉格朗日乘子 α 的物理意义, 它是与一个粒子的化学势相联系的。

¶ 总之, 只要计算出量子系统的巨配分函数 Ξ 作为 α 、 β 和 y 的函数, 就可以完全确定这个系统的统计热力学性质。在热力学中部分, 我们曾经说明了, 对应于温度、体积和化学势的热力学特性函数是所谓的 **巨势**: $J = F - \bar{N}\mu = -pV$ (见第 32 页)。现在, 我们又证明了巨配分函数也是相同一组变量的特性函数, 所以, 我们很自然想到这两者之间有着简单联系。的确, 将上面得到的热力学公式带入, 不难验证:

$$J = -k_B T \log \Xi . \quad (7.13)$$

34 理想玻色气体

这一节中我们利用玻色分布来讨论理想玻色气体组成的系统。我们将首先讨论一般的非相对论性的理想玻色气体，说明可能出现的所谓玻色-爱因斯坦凝聚现象；然后，我们再讨论一些具体的例子。比如黑体辐射（光子气体）以及固体比热的理论（声子气体）。

34.1 非相对论性理想玻色气体

¶ 为了简单起见，这一小节中我们假定组成气体的玻色子的自旋是 0。同时，我们假定这些玻色子的能量不太高以至于可以利用非相对论来处理。所以每个粒子的能量为：

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad (7.14)$$

其中 m 是玻色子的质量， \mathbf{p} 是它的平动动量。于是，我们可以写出系统的巨配分函数的对数的表达式，即公式 (7.2)。同时，只要温度不太低，平动自由度总是可以认为是准连续的，这时式中的求和可以用积分来代替：

$$\log \Xi = -\frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty \log(1 - e^{-\alpha-x}) x^{1/2} dx. \quad (7.15)$$

值得注意的是，由于能态密度的式子中的因子 $\varepsilon^{1/2}$ ， $\varepsilon = 0$ 能级上的粒子贡献实际上是被忽略掉了。这在温度不是很低时是可以的，因为这一个能级上的粒子数与总粒子数比是个小量。如果温度很低，低于某个凝聚温度时，会出现玻色爱因斯坦凝聚，这时会有宏观数目的粒子凝聚到 $\varepsilon = 0$ 的态上，于是就必须将这个态单独考虑。我们将在随后的讨论中详细论述。现在，假定温度仍然高于这个凝聚温度，因此上式就确定了系统的巨配分函数。

对理想玻色子系统而言，它的化学势总是非正的，或者说 $\alpha \geq 0$ 。这可以从玻色分布的表达式 (5.36) 看出。如果 $\alpha < 0$ ，那么由于 ε_l 准连续，一定会存在一个能级使得 $e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \simeq 1$ ，从而使得 a_l 趋于发散，这与 $\sum_l a_l = N$ 有限矛盾。基于这一观察，我们可以将上面积分中的对数函数展开：

$$\log(1 - e^{-\alpha-x}) = -\sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j(\alpha+x)}}{j}. \quad (7.16)$$

将此展开式带入巨配分函数的表达式并逐项积分得到：

$$\log \Xi = \frac{V}{h^3} (2\pi mk_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}}. \quad (7.17)$$

由于 $\alpha > 0$ ，上式中的级数是收敛的。现在我们可以利用热力学公式，计算出所有感兴趣

的热力学量:

$$\bar{N} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}}, \quad (7.18)$$

$$U = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}}, \quad (7.19)$$

$$pV = k_B T \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}} = \frac{2U}{3V}, \quad (7.20)$$

$$S = k_B \left(\frac{5}{2} \log \Xi + N\alpha \right). \quad (7.21)$$

我们引入一个变量 y , 其定义为:

$$y = \frac{N h^3}{V} (2\pi m k_B T)^{-3/2} = n \lambda_T^3, \quad (7.22)$$

其中 $n = N/V$ 为玻色气体的数密度而粒子的 **热波长** 被定义为:

$$\lambda_T = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}. \quad (7.23)$$

它基本上就是当粒子的能量为 $k_B T$ 时粒子的德布罗意波长。当变量 $y \ll 1$ 时, 我们称玻色子系统是 **弱简并** 的。根据前面的公式 (7.18), y 的表达式为:

$$y = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}}. \quad (7.24)$$

显然, 上式的右边在 $\alpha = 0$ 时有极大值, 对于任何正的 α 都有:

$$y \leq \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{3/2}}. \quad (7.25)$$

当弱简并条件 $y \ll 1$ 成立时 (或等价地说 α 很大时), 我们可以反解出 $e^{-\alpha}$:

$$e^{-\alpha} = y - \frac{1}{2^{3/2}} y^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) y^3 - \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{8^{3/2}} - \frac{5}{6^{3/2}} \right) y^4 + \dots \quad (7.26)$$

于是, 我们可以得到弱简并时的理想玻色气体的状态方程:

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - \frac{1}{2^{5/2}} y - \left(\frac{2}{3^{5/2}} - \frac{1}{8} \right) y^2 - \left(\frac{3}{32} + \frac{5}{2^{11/2}} + \frac{3}{6^{3/2}} \right) y^3 - \dots \quad (7.27)$$

我们看到, 理想玻色气体的状态方程与经典理想气体的状态方程相比, 有着系统的偏差。上面的式子就是对于气体密度的系统展开。我们发现, 这种偏差不是由于力学的相互作用引起的。我们研究的玻色子气体的粒子之间完全是没有相互作用的。即便如此, 玻色气体的压强也比具有同样温度和密度的经典理想气体的压强要小, 仿佛玻色子之间有相互的吸引似的。由于这种效应的起因完全是由于采取了不同的统计法, 因此, 我们称之为 **统计关联**。所以, 统计关联使得理想玻色气体表现出一种等效的相互吸引。当然, 如果理想玻色气体的密度非常小, 其状态方程也回到经典理想气体的形式。

34.2 玻色爱因斯坦凝聚

¶ 下面我们讨论极端强简并的情形，也就是 y 接近于 1 或更大时的情况。如果温度趋于零或密度很大时，按照 y 的定义式 (7.25)， y 的数值是可以任意大的；但是根据公式 (7.24)， y 的数值永远不会大于 $\zeta(3/2)$ 。造成这个矛盾的根源是由于气体的密度 n 与化学势的关系 (7.18) 必须重新考虑。正如我们在推导公式 (7.15) 后面所说的，这个公式中忽略了能量为零的态上的粒子对于系统物理量的贡献。这个近似在温度不太低时是可以的。但是，当温度降低时，随着温度的降低，系统的（负的）化学势也不断提高；当温度降到某个临界温度 T_c 时，化学势升到零。如果温度进一步降低，系统中就会有越来越大量的粒子凝聚到基态上。因此，临界温度可以由化学势等于零决定：

$$n = \frac{2\pi}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1}, \quad (7.28)$$

由于上式中的积分就等于 $2.612\sqrt{\pi}/2$ ，所以我们得到：

$$T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{2/3}} \frac{\hbar^2}{m k_B} n^{2/3}. \quad (7.29)$$

当温度低于这个临界温度时，我们必须将基态与其他态分开处理，基态的贡献就以求和的形式写出，其他态的贡献仍可以用积分替代。所以，当 $T < T_c$ 时，我们有：

$$n_0(T) + \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1} = n, \quad (7.30)$$

其中 $n_0(T)$ 是基态上的数密度，第二项是其他态上的数密度。由于温度小于临界温度，我们可以认为 $\mu = 0$ 。于是，简单的计算给出：

$$n_0(T) = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]. \quad (7.31)$$

这就是基态上粒子数密度随温度的变化关系。由此可见，当温度 T 接近 T_c 时，基态数密度几乎是零；随温度降低，基态数密度也增加，直到零温时，所有粒子都凝聚到基态上。这是符合物理图象的，因为没有任何理由阻止多个玻色子占据同一个量子态。这个现象是爱因斯坦首先提出的，因此被称为玻色-爱因斯坦凝聚 (Bose-Einstein Condensation)。

系统其他的物理量也可以类似求出，所注意的只是将基态的贡献与其他态的贡献分开考虑。例如对于系统的内能，基态的能量为零对内能没有贡献，其他态我们可以用积分求出，同时将化学势设为零。于是我们得到当温度低于临界温度时系统的内能为：

$$U = 0.770 N k_B T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}. \quad (7.32)$$

所以，热容量为：

$$C_V = 1.925 N k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}. \quad (7.33)$$

也就是说，当温度在临界温度以下时，系统的热容量与 $T^{3/2}$ 成正比。实际上可以证明，在这个相变中，系统的热容量是连续的。但是，热容量对于温度的导数在临界温度左右不相等，有一个跃变。因此按照 Ehrenfest 的定义，这是一个三级相变。

¶ 虽然在理论上，爱因斯坦早就提出了出现这样的相变的可能性，但在实验上要验证它却十分困难。首先，这需要相当低的温度。人们曾在液氦的超流相变处发现了类似的行为。但后来发现，液氦的超流相变并不是玻色爱因斯坦凝聚。液氦的超流性是由于氦原子之间的相互作用引起的。而且，其特性是一个二级相变。所以，实验上的困难就在于试图寻找一个系统，它的相变的起因完全是由于统计关联而不是力学上的相互作用引起的。这件事情一直到前几年才得到解决。利用激光冷却原子和磁约束的技术，人们真正在实验上发现了玻色爱因斯坦凝聚现象，与此同时，也产生了许多新的诺贝尔奖获得者。

35 黑体辐射

在热力学中就可以证明辐射场的能量密度与温度的四次方成正比（Stefan-Boltzmann 定律），这里我们将利用统计物理的方法来讨论平衡的辐射场问题。这个问题可以从两个不同的角度来处理，所得到的结果是完全一致的。第一个方法是运用简正模式的方法；第二个则是运用光子气体的观点。

¶ 我们首先来看第一个方法。我们将空腔中的电磁场展开成一系列简正振动的叠加，这些简正模式正是平面波。每一个平面波由它的波矢 \mathbf{k} 以及偏振方向 s 描述， \mathbf{k} 的方向代表了平面波的传播方向，而波矢的大小 k 与电磁波的圆频率 ω 的关系为：

$$\omega_{\mathbf{k}} = ck, \quad (7.34)$$

其中 c 为真空中的光速。在空腔中，波矢 \mathbf{k} 的分量是量子化的。当然，如果空腔的尺度 L 很大，波矢实际上是准连续的。为简单起见，我们假定空腔是一个立方体，其边长为 L^1 ，那么，我们有：

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad (7.35)$$

其中 \mathbf{n} 是一个分量取整数的矢量。对于一个给定的波矢 \mathbf{k} ，电磁波可以有 **两个** 独立的偏振方向。由于 \mathbf{k} 可以取无穷多个值，所以空腔中的辐射场是一个具有无穷多自由度（每个自由度由一个固定的 \mathbf{k} 和确定的偏振方向 s 描写）的力学体系。利用简正模式（或者说平面波展开）的好处是，这些简正模式在统计上是相互独立的，没有相互作用。因此，黑体辐射体系可以看成是由不同的 (\mathbf{k}, s) 所标记的简正模构成的近独立子系。每一个模式都是一个简谐振子，这些简谐振子量子化以后，电磁场体系的总能量可以写成：

$$E = \sum_{\mathbf{k}, s} \varepsilon_{\mathbf{k}, s} \equiv \sum_{\mathbf{k}, s} (n_{\mathbf{k}, s} + 1/2) \hbar \omega_{\mathbf{k}}. \quad (7.36)$$

¹实际上，如果运用更为复杂的边界，并不会影响我们得到的结论。

其中 $n_{\mathbf{k},s}$ 对应于振动模式 (\mathbf{k}, s) 的振子的量子数。值得注意的是, 对于一个由 (\mathbf{k}, s) 所描述的简正模, 它的圆频率只与波矢 \mathbf{k} 的大小有关 (公式 7.34), 与波矢的方向、偏振 s 等无关。

按照这种逻辑, 对于一个给定的模式 (\mathbf{k}, s) , 其子系配分函数 $z_{\mathbf{k},s}$ 为:

$$z_{\mathbf{k},s} = \sum_{n_{\mathbf{k},s}=0}^{\infty} e^{-\beta(n_{\mathbf{k},s}+1/2)\hbar\omega_s(\mathbf{k})} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})}}, \quad (7.37)$$

因此, 系统的总能量可以写成各个简正模式的贡献之和:

$$U = \sum_{\mathbf{k},s} -\frac{\partial}{\partial\beta} \log z_{\mathbf{k},s}. \quad (7.38)$$

对于偏振 s 的求和只是贡献一个因子 2, 同时利用在空腔中, 波矢的大小在 k 到 $k + dk$ 中的简正振动的个数: $8\pi V k^2 dk / (2\pi)^3 = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$, 我们得到空腔中圆频率 $d\omega$ 范围内的辐射场能量 $U(\omega, T) d\omega$ 为:²

$$U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega, \quad (7.39)$$

这就是著名的普朗克 **黑体辐射公式**。对圆频率积分就得到热力学中的能量密度的结果。

• • • • •

¶ 下面我们用另一种观点来讨论这个问题。我们不从简正模式本身出发, 而是从简正模式的激发—光子—的角度出发来研究黑体辐射。辐射场的振动模式的变化可以看成是不断地吸收或放出光子的过程。所谓黑体辐射就是这些光子组成的气体体系。由于光子可以自由地被产生和吸收, 我们研究光子气体时, 将不再有光子数守恒的条件, 因此, 我们将只能引进一个拉格朗日乘子 β , 对应于能量守恒。光子的能量 ε , 动量 \mathbf{p} 与辐射场的圆频率 ω 和波矢 \mathbf{k} 的关系是:

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad \varepsilon = \hbar\omega = cp, \quad (7.40)$$

也就是说, 光子是零质量的粒子, 它永远以光速运动。另一方面光子是玻色子, 由于只引进了一个拉格朗日乘子 β , 光子的分布为:

$$a_l = \frac{\varpi_l}{e^{\beta\varepsilon_l} - 1}. \quad (7.41)$$

接下来, 我们只要求出光子的态密度就可以了。光子的自旋是 1, 但是它的自旋沿其运动方向的分量只能取 ± 1 两个值。于是, 简单的计算发现, 空腔中在 ω 到 $\omega + d\omega$ 之间的光子的量子态个数为: $\frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$, 于是, 我们马上得到在相应频率范围内的辐射场能量的普朗克公式:

$$U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega, \quad (7.42)$$

²实际上, 还有一项对应于各个简正模式的零点能的贡献被扔掉了。这一项与温度无关, 不参与任何物理量的贡献。它只是影响能量的零点的选取 (这一项积分后实际上是发散的)。

这就是普朗克在 1900 年发表的关于辐射场能量密度随频率分布的内插公式。它在当时几乎完美地拟合了高频和低频的实验曲线。随后，爱因斯坦等人认真地考虑了普朗克提出的能量量子化的方案，从此，人类开始逐步走出经典物理的藩篱，步入量子的微观世界。

¶ 在高频极限 ($\hbar\omega/(k_B T) \gg 1$) 下，普朗克公式变为：

$$U(\omega, T)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar\omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} d\omega, \quad (7.43)$$

这正是 Wien 在 1896 年提出的经验公式，称为 **Wien 公式**。它说明，在高频区域辐射场的能量随频率的分布指数地趋于零。这从量子的观点是很好理解的。在高频区域，高频光子的能量远远大于热激发的能量 $k_B T$ ，因此产生这样的光子的几率非常小。所以，这类高能光子对于辐射场的能量是没有贡献的，这正象气体分子的高振动能级被冻结，对热容量没有贡献一样。

在低频极限 ($\hbar\omega/(k_B T) \ll 1$) 下，我们得到：

$$U(\omega, T)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar\omega^2 k_B T d\omega, \quad (7.44)$$

所以辐射场的能量随频率的分布正比于 $k_B T$ ，而且比例系数正是在这个频率范围内的振动模式个数。也就是说，这实际上是 **能均分定理** 的结果，它是 Rayleigh 和 Jeans 首先提出的，被称为 **Rayleigh-Jeans 公式**。这个公式在低频区也被实验所证实。

¶ 我们可以将普朗克公式对频率积分，得到辐射场的总能量：

$$U = \frac{\pi^2 k_B^4}{15c^3 \hbar^3} V T^4. \quad (7.45)$$

即辐射场的能量密度与温度的四次方呈正比，而且其比例系数可以用自然界的基本常数来表示。这是第 10 节的纯热力学理论所无法预言的。著名的 **Stefan-Boltzmann 定律** 告诉我们，黑体辐射的能流辐射强度为： $J = \frac{c}{4} \frac{U}{V} = \sigma T^4$ ，其中的 Stefan 常数 σ 可以用自然界其他基本常数表达为：

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60c^2 \hbar^3}. \quad (7.46)$$

具体的数值计算得到的 σ 的数值与实验上观测到的高度吻合。很显然，如果将能均分定理（或者说 Rayleigh-Jeans）的结果 (7.44) 对圆频率积分，将得到发散的结果。这一点被 P. Ehrenfest 称为 **紫外灾难**，它说明对于辐射场应用经典统计将得到荒谬的结果。其实 Rayleigh 和 Jeans 本人都并没有认为经典统计的结果可以应用于辐射场。但不可否认的是，Ehrenfest 的论证使得更多的人相信：经典统计的确已经不能应用在辐射场这样的对象上了。经典的物理理论必须变革，代之以全新的量子理论。

¶ 黑体辐射的普朗克公式的最为完美的验证并不是来自地球上的任何一个实验室，而是来自 WMAP 卫星关于宇宙微波背景辐射的观测。宇宙微波背景辐射，或者称为 CMB (Cosmic Microwave Background)，可能是迄今为止宇宙大爆炸的最直接的证据。大约在大爆炸发生后 30 万年左右，宇宙冷却到原子可以稳定的存在，这时原先与自由电子剧烈

反应的光子几乎可以自由地穿过宇宙空间而不被散射。也就是说,这时起宇宙开始变得“透明”。这个透明的宇宙中的光子气开始可以用自由光子气体(或者说黑体辐射)来描述。随着宇宙的继续膨胀,到现在这个温度已经降低到大约 $2.7K$ 。来自卫星的辐射谱与普朗克的黑体辐射公式惊人地相符。其符合程度足以将温度准确测定到 4 位有效数字。这远远超过了任何人工实验室中能达到的程度。

36 固体的热容量

¶ 在 30 节中,我们已经提到了将经典能均分定理应用于固体热容量的结果,这就是杜隆-珀替定律,它告诉我们,固体的摩尔热容量是一个常数 $3R$ 。实际固体的热容量在高温时都满足这个定律,但在低温时,几乎都不满足这个定律。造成这个定律被违反的因素依然是量子效应。

历史 7.1 历史上,爱因斯坦是首先研究固体热容量的量子理论的人。他的工作首先是在光子方面(1905年),提出了光是量子化的观念,解释了光电效应。随后一年,也就是1906年,爱因斯坦提出了他的固体热容量的量子理论,第一次解释了固体热容量在低温时为什么会偏离经典的能均分定理(或杜隆-珀替定律)的预言。这个工作的伟大性就在于它诞生于量子论的初期,远早于量子力学的诞生(1925年),甚至远早于玻尔的原子模型的诞生(1916年)。1906年,量子理论还处于它的萌芽期。多数人都对量子理论抱悲观和怀疑的态度。实际上,就连提出量子论的普朗克当时都对于量子论抱悲观态度。普朗克非常欣赏爱因斯坦的狭义相对论,并且是狭义相对论的积极支持者。但他对于爱因斯坦在量子论方面的尝试非常悲观。直到1913年,他还认为爱因斯坦发展量子理论是爱因斯坦的一个“失误”。由此可以看出在量子论的萌芽期的发展是多么艰难。这也从一个侧面反映了爱因斯坦的固体热容量的量子理论的伟大意义。爱因斯坦的固体热容量量子理论是当时人们所知道的寥寥无几的量子理论之一。

爱因斯坦假设固体中的原子的振动的 $3N$ 个简正模式的振动频率都相等,将其圆频率记为 ω 。这些振子的能量为:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega . \quad (7.47)$$

由于原子只是做小振动,它们是定域的、可分辨的。于是,振子的子系配分函数可以写为:

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} . \quad (7.48)$$

因此固体的内能为:

$$U = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \log z = 3N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} . \quad (7.49)$$

于是我们计算出固体的热容量为:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} . \quad (7.50)$$

我们看到，当温度足够高时，即 $\theta_E \equiv (\hbar\omega/k_B) \ll T$ 时，爱因斯坦理论预言的固体热容量趋于常数 $3Nk_B$ ，与杜隆-珀替定律一致；反之，当温度很低时， $T \ll \theta_E$ ，爱因斯坦理论预言的固体热容量指数地趋于零。在图 7.1 中，我们示意性地画出了爱因斯坦理论中的固体热容量随温度的变化。实验上，固体热容量的确随温度趋于零而趋于零，但是并不象爱

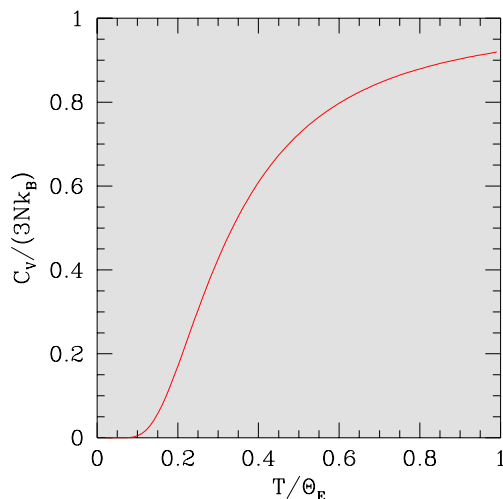


图 7.1: 爱因斯坦关于固体热容量的量子理论的预言。当温度很高时，它回到经典的杜隆-珀替定律；当温度低时，它指数地趋于零。这是人类关于固体热容量的第一个量子理论。

因斯坦理论预言的这么快，而是按照温度的幂次趋于零。造成这种不一致的原因是因为爱因斯坦假设固体中的原子的振动的频率都相同。这是一个过于简化的假设。实际上固体振动的频率是有一个连续分布的。德拜 (Debye) 理论正是对于这一点进行了改进。但考虑到爱因斯坦理论是人类历史上早期的几个量子理论之一，它仍然具有十分重要的意义，其意义远远超出了仅仅解释固体的低温热容量这一个范畴。

¶ 爱因斯坦引入量子化的概念从而定性地解释了固体热容量在低温时趋于零地事实，尽管定量上并不十分成功。真正的定量上比较成功的理论是由德拜 (Peter Joseph William Debye) 完成的，不过那又是爱因斯坦提出固体热容量理论六年以后 (1912 年) 的事情了。

历史 7.2 德拜 (Peter Joseph William Debye)，荷兰物理学家、化学家，后来加入美国籍。1884 年生于荷兰的 Maastricht，后来在 Aachen 工业大学学习深造并获得电机工程师。1906 年随导师 Sommerfeld 去慕尼黑大学并在那里获博士 (1908 年)。1911 年接替爱因斯坦任苏黎士大学理论物理教授。后来又在德国、荷兰等多所大学任教。1934 年，Debye 创立了 Max Planck 物理研究所。由于不肯加入德国籍与纳粹不合，1940 年去美国任 Cornell 大学化学系主任，后入美国籍。1966 年病逝。德拜的贡献不仅仅在固体热容量方面，他还对于 X 射线衍射学、低温物理 (他最先提出绝热去磁冷却的方法并获得 1K 以下的低温)、分子极化、溶液理论等方面都做出了卓越贡献。他因此获得了 1936 年的诺贝尔化

学奖。

当时，德拜刚刚接替爱因斯坦任苏黎士大学理论物理教授，便开始研究如何改进爱因斯坦的固体热容量理论。他首先注意到，固体中的振动实际上与固体中的声波相对应，因此，振动的频率与波长是相互联系的。所以，固体振动的频率也不是一个固定的常数，而是随波长（或者说波矢量的大小）有一个分布。当我们将固体中的声波量子化以后，我们可以讨论激发的量子，它们被称为声子；就象在黑体辐射中我们可以讨论光子一样。于是，振动对于热容量的贡献可以等价的变为讨论声子气体的热容量问题。声子也是玻色子，它的数目也是不守恒的，所以一切的讨论都和我们上一节中光子气体的讨论一样。唯一的不同在以下几个方面：首先，声子的能谱和偏振与光子不同。对应于一个给定的波矢 \mathbf{k} ，三维固体中的声波可以有三个不同的偏振方向。两个横偏振和一个纵偏振。这两个不同偏振的声波在固体中的传播速度不同：

$$\omega = c_l k, \quad \omega = c_t k, \quad (7.51)$$

其中 c_l 和 c_t 分别是固体中的纵声波声速和横声波声速。³ 一般说来， $c_l > c_t$ ，即纵波比横波要快。所以，在圆频率 ω 到 $\omega + d\omega$ 之间声子（包括横声子和纵声子）的总量子态数目是：

$$g(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega, \quad (7.52)$$

这个数目也就是频率处在 ω 到 $\omega + d\omega$ 之间的固体的简谐振动的简正模式数。与黑体辐射不同的是，与固体所对应的总振动自由度数目不是无穷大，而应当等于三维固体的总的振动自由度的数目： $3N$ ，其中 N 是构成固体的原子的数目。所以我们必须有：

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = 3N, \quad (7.53)$$

其中 ω_D 是一个截止频率，称为 **德拜截止频率**。

于是，固体的内能可以写成：

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (7.54)$$

现在我们引入无量纲变量：

$$y = \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad x = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta_D}{T}, \quad (7.55)$$

式中的 θ_D 称为固体的德拜温度，它的数值必须由理论预言与实验相拟合得到。再引入 **德拜函数** $D(x)$ ：

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1}. \quad (7.56)$$

³ 固体中的声速可以通过固体的弹性模量和密度计算出来。例如： $c_l = \sqrt{E/\rho}$ ，其中 E 是固体的杨氏模量， ρ 是固体的密度。

于是，固体的内能可以写成：

$$U = U_0 + 3Nk_BTD(x) . \quad (7.57)$$

当温度很高时， $T \gg \theta_D$ 或者说 $x \ll 1$ ，我们发现 $D(x) \sim 1$ 。所以，当温度很高时，固体的内能以及热容量就回到经典的杜隆-珀替定律的结果，即：

$$U = U_0 + 3Nk_BT , \quad C_V = 3Nk_B . \quad (7.58)$$

在另一个极限下，也就是说温度很低时， $x \gg 1$ ，我们可以将德拜函数定义中的积分上限移到无穷大， $D(x) \sim (\pi^4/(5x^3))$ 。所以我们得到：

$$U = U_0 + 3Nk_B \frac{\pi^4 T^4}{5 \theta_D^3} , \quad C_V = 3Nk_B \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 , \quad (7.59)$$

这就是著名的 **德拜 T^3 律**。这个预言对于非金属固体非常好的与实验符合。金属固体的热容量在 $3K$ 以上时，也符合得很好，当温度进一步降低时，由于传导电子的贡献变得更重要（见下节），所以晶格振动的热容量不能完全解释固体的热容量，必须要加上传导电子的贡献。

最后需要说明的是，德拜理论仍然是对于固体中声子能谱的一种简化近似，它在长波极限时可以很好地与实验吻合。但是对于波长较短的固体振动，并不能很好地描述。这方面，可以采用更为复杂的理论模型的计算。另外，在实验上，也可以通过中子散射实验来测定固体中声子的能谱。这些都是固体物理中较为专门的课题，有兴趣的读者可以参考相关书籍。

37 理想费米气体

这一节中我们讨论理想费米气体的性质。我们将首先讨论弱简并的理想费米气体，虽然这并没有什么实际的物理系统相对应，但它有助于揭示由于统计所带来的关联；然后我们讨论强简并的费米气体。我们会论证，多数金属中的电子气在常温下可以近似地看成是强简并的理想费米气体。

37.1 弱简并的理想费米气体

¶ 与讨论玻色气体的情形类似，我们假定构成理想费米气体粒子是非相对论性的，同时，我们假定 $e^{-\alpha} \ll 1$ 的情形（这称为弱简并）。我们感兴趣的巨配分函数的对数为：

$$\log \Xi = \frac{2\pi(2S+1)V}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty \log(1 + e^{-\alpha-x}) x^{1/2} dx . \quad (7.60)$$

由于是弱简并，我们可以将对数函数展开成级数并逐项积分得到：

$$\log \Xi = \frac{(2S+1)V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} (-)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}}, \quad (7.61)$$

$$\bar{N} = \frac{(2S+1)V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} (-)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}}, \quad (7.62)$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi = \frac{3}{2} k_B T \log \Xi, \quad (7.63)$$

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log \Xi = \frac{2U}{3V} \quad (7.64)$$

$$S = k_B \left(\frac{5}{2} \log \Xi + \bar{N} \alpha \right). \quad (7.65)$$

类似于理想玻色气体的情形，我们引进变量 y ：

$$y = \frac{\bar{N} h^3}{(2S+1)V(2\pi m k_B T)^{3/2}}, \quad (7.66)$$

于是，当 y 很小时，我们可以解出：

$$e^{-\alpha} = y + \frac{1}{2^{3/2}} y^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) y^3 + \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{8^{3/2}} - \frac{5}{6^{3/2}} \right) y^4 + \dots, \quad (7.67)$$

并带入热力学公式 (7.61) 得到：

$$\begin{aligned} \frac{pV}{Nk_B T} &= \frac{2U}{3Nk_B T} = \frac{\log \Xi}{N} \\ &= 1 + \frac{1}{2^{5/2}} y - \left(\frac{2}{3^{5/2}} - \frac{1}{8} \right) y^2 + \left(\frac{3}{32} + \frac{5}{2^{11/2}} + \frac{3}{6^{3/2}} \right) y^3 - \dots \end{aligned} \quad (7.68)$$

注意，这个公式与玻色子的相应公式 (7.27) 极为类似，只要将 y 的符号换一下就可以从一个公式得到另一个。与玻色子类似，我们再一次看到了 **统计关联** 现象：理想费米气体的压强，比具有同样温度和密度的经典气体的压强要大，仿佛理想费米气体分子之间有一个等效的排斥作用，这种作用实际上是由泡利不相容原理来的。

真实世界中弱简并的理想费米气体的例子并不多，也许在宇宙早期温度很高时的电子气体可以近似看成是弱简并的理想费米气体。我们日常见到的，例如所有金属在常温时的情况，实际上都可以近似地看成强简并的理想费米气体。

37.2 强简并的理想费米气体

¶ 简单的数量级估计就可以发现，在常温以下的多数金属中的自由电子都是强简并的。例如，如果我们利用上一节中的 y 的定义，我们不难估计出： $y \sim 10^7 / T^{3/2}$ ，其中温度 T 以 K 为单位，并且我们利用了典型的金属的密度。于是，当温度大约是 $300K$ 时， y

的数值大约是 3400，远远大于 1。所以，在一般温度下，金属中的自由电子必须看成是强简并的费米气体来处理。作为一个初步的近似，我们忽略电子与晶格的相互作用以及电子之间的相互作用，把这些传导电子作为强简并理想费米气体来处理。这个工作首先是 Sommerfeld 完成的。他利用量子统计的费米分布，首先讨论了金属中的自由电子的物理性质，相当完美地对金属的多种性质给出了合理的解释。

历史 7.3 Sommerfeld 主要解释了当时的金属理论（称为 Drude 模型）与实验上的矛盾。Drude 模型是一个基于经典统计的自由电子气体模型。按照这个模型，金属的电导率 σ 、热导率 κ 满足一个简单的关系： $\kappa/(\sigma T) = 2k_B^2/e^2$ ，其中 e 为电子电荷。这个定律被很多实验所证实，被称为 **Wiedemann-Franz 定律**，而数 $\kappa/(\sigma T)$ 被称为 **洛伦兹数** (Lorenz number)。但唯一的遗憾是，实验上测出的比值要比 Drude 模型预言的大 50% 左右。Sommerfeld 首先运用费米分布研究了这个问题，他证明经典的 Drude 模型的预言是错误的，比例系数应当是： $\kappa/(\sigma T) = \pi^2 k_B^2 / (3e^2)$ ，恰好比原先的结果大约大 50%。由于电导率 σ 和热导率 κ 的推导要用到非平衡态统计的理论，我们将在后面（参见第九章的第 49.4 小节末尾）讨论这一重要结果。

如果温度为零，那么费米分布随能量的依赖关系十分简单，就是一个阶梯函数。具体的说，当能量小于化学势时，所有的量子态上的粒子数为 1，而当能量大于化学势时，所

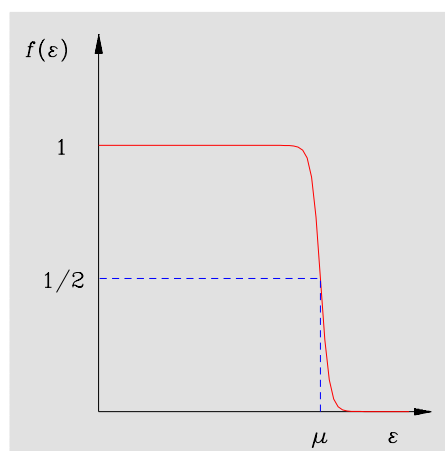


图 7.2: 低温时费米分布函数随能量的变化。在能量远离化学势时，分布函数仍然接近于阶梯函数；在化学势附近 $k_B T$ 的范围内，分布函数由 1 变为 0。

有的量子态上的粒子数为 0。当温度比较低时，费米分布的分布函数基本上类似于一个阶梯函数。只是在 $|\varepsilon - \mu| \sim k_B T$ 的范围内分布函数从 1 变为 0，参见图 7.2。

首先研究一下零温的情形是很有帮助的。在零温时，所有能量低于化学势的系统的量

子态都被填充。所以，零温时的化学势 μ_0 与系统的粒子数有简单的关系：

$$N = \int_0^{\mu_0} \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon, \quad (7.69)$$

将上式积分出来，我们就得到了零温时的化学势 μ_0 ：

$$\mu_0 \equiv \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad (7.70)$$

其中，我们引进了符号 ε_F ，称为 **费米能量**，来表示零温时的化学势，式中 $n = N/V$ 代表电子的数密度。我们还定义了 **费米波矢** $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ 。零温时，理想费米气体的能量为：

$$U = \int_0^{\mu_0} \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F. \quad (7.71)$$

如果我们将典型的金属中的自由电子的数密度、电子质量等常数带入，不难估计出零温时金属中电子的费米能量的数量级。我们再次发现：即使在常温时， $\varepsilon/(k_B T) \sim 300$ ，这说明，常温时的热激发能量远小于费米能量，所以系统是强简并的。

¶ 下面我们讨论温度不为零的情形。如前所说，我们将讨论温度不太高的情形，也就是说仍然有： $\varepsilon_F \gg k_B T$ 。这时，我们可以做一个低温展开。系统的粒子数和能量可以写成：

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1}, \quad (7.72)$$

$$U = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1}, \quad (7.73)$$

我们发现，无论是粒子数还是能量都可以写成下述的积分形式：

$$I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1}, \quad (7.74)$$

其中对于粒子数和能量，函数 $\eta(\varepsilon)$ 分别为 $c\varepsilon^{1/2}$ 以及 $c\varepsilon^{3/2}$ ，而 $c = (4\pi V/h^3)(2m)^{3/2}$ 是一个常数。可以证明，积分 (7.74) 在低温时，具有下列的展开式：

$$I = \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \eta'(\mu) + \dots. \quad (7.75)$$

这被称为 **Sommerfeld 展开**。于是，我们就得到粒子数和能量的表达式：

$$N = \frac{2}{3} c \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right], \quad (7.76)$$

$$U = \frac{2}{5} c \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (7.77)$$

上面的第一个式子给出了温度不为零时的化学势，将常数 c 的数值带入，我们得到：

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (7.78)$$

将此式带入能量的表达式，我们得到：

$$U = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (7.79)$$

这个式子的一个重要的结果就是传导电子对于金属热容量的贡献：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = N k_B \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right), \quad (7.80)$$

即传导电子的热容量与温度成正比。由于在常温下 $k_B T \ll \mu_0$ ，所以在常温下传导电子的热容量的贡献比起离子振动的热容量要小很多，可以忽略。但是在低温时，按照德拜理论，离子振动的热容量随 T^3 趋于零，而传导电子的热容量仅仅按照 T 趋于零。所以在足够低的温度时（对于多数金属这个温度大约是几个开尔文），传导电子的热容量开始变得重要了。公式 (7.80) 与经典的结果的区别是十分显著的。按照经典统计的结果，自由电子也要参与能均分。所以，传导电子对于金属热容量的贡献应当数量级为 $N k_B$ 。但是实际上在实验上往往金属的热容量在常温时很好地符合杜隆-珀替定律，根本看不到传导电子的贡献。金属热容量几乎完全由离子振动给出。这在经典的玻耳兹曼统计中是无法解释的。Sommerfeld 首先运用量子的费米分布，解释了这个现象的原因。按照费米分布，并不是所有的电子都可以被热激发的。如果温度不够高，远小于费米能量时，只有在费米能量附近， $k_B T / \mu_0$ 比例的那“一小撮”电子可以被热激发从而参与能均分。其余的电子都被深深地埋在费米能量以下。在那里，所有量子态都被占据，因此，泡利不相容原理阻止了这些电子进行任何跃迁。所以，对于金属热容量有贡献的只是那“一小撮”电子，从而传导电子的热容量数量级应当是 $N k_B (k_B T / \mu_0)$ 。

相关的阅读

我们这里对于量子统计的讨论仅仅限于近独立的系统。近年来随着玻色-爱因斯坦凝聚的实验进展，对于理想玻色气体的讨论显然是十分有意义的。对于费米气体的讨论，特别是强兼并费米气体的讨论，我们仅仅讨论了金属中的电子气体。其实它的应用还有很多，例如天体物理中的白矮星、中子星的问题等等，有兴趣的读者可以参考 [11]。

第八章 系综理论

本章提要

- 统计系综的概念 (38)
- 微正则系综 (39)
- 正则系综与巨正则系综 (40)
- 热力学公式 (42)
- 涨落的准热力学理论 (43)
- 自旋模型及其相变 (44)
- 非理性气体的状态方程 (45)

前面已经提到，系综理论的建立标志着分子运动论向统计物理的过渡。它是统计物理的普遍理论，不仅适用于无相互作用的近独立子系，而且可以用来研究有相互作用的系统。在系综理论建立的初期，人们总是试图从纯力学的原理出发来导出统计物理的系综理论。后来人们发现这种做法实际上是一种误导，统计物理的系综理论应当是以统计物理的基本原理—而不是纯力学的原理—为基础的。系综理论首先是玻耳兹曼、吉布斯等人在经典力学范畴内提出的。后来逐渐被完善并可以与量子力学相兼容。我们这个课程将主要涉及经典的统计系综理论。

38 系综理论的基本概念

¶ 在经典力学的范畴内, 一个由 N 个全同粒子组成的、有相互作用的经典系统的自由度数目 $f = Nr$, 其中 r 是一个粒子的自由度数目。这样一个经典系统在任意时刻的运动状态可以由该时刻的 f 个广义坐标 q_1, \dots, q_f , 以及与之共轭的广义动量 p_1, \dots, p_f 来描述。以 $q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f$ 这 $2f$ 个变量为坐标可以构成一个 $2f$ 维的空间, 我们称之为系统的 **相空间**¹ 或 **Γ 空间**。系统任意时刻的运动状态可以用相空间中的一个点来描述, 这称为系统运动状态的 **代表点**。当系统运动状态随时间发生改变时, 其代表点就在相空间中随时间变化从而划出一条轨道, 我们称之为系统的 **相轨道**。

在经典力学中, 系统的运动遵从经典的哈密顿正则方程:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (8.1)$$

在给定初始条件下, 哈密顿方程就确定了系统的相轨道。在运动过程中, 系统的哈密顿量 $H(q, p)$ 是一个守恒量:²

$$H(q, p) = E, \quad (8.2)$$

其中 E 为系统的总能量。这个方程在系统的相空间中确定了一个曲面 (这是一个 $(2f - 1)$ 维的超曲面), 称为相空间中的 **能量曲面**。如果能量守恒, 系统的相轨道将始终处于能量曲面上。如果系统的能量不是严格守恒, 而是在 E 到 $E + \Delta E$ 之间, 那么系统的相轨道将处在:

$$E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E, \quad (8.3)$$

所确定的 **能壳** 之内。一般说来, 系统有可能还有其他的守恒量, 例如平动动量、角动量等等。但是如果取特殊的参照系, 比如取没有整体平移和转动的系统, 同时, 忽略掉出现偶然简并的可能性, 那么唯一的守恒量就是系统的总能量。所以, 系统的能量在统计物理中起特别重要的作用。

¶ 当我们测量一个宏观系统的某个宏观物理量时, 这个测量一般会持续一段时间, 比如说: $t_0 < t < t_0 + \tau$, 其中 τ 是一个宏观短而微观长的时间间隔。³ 所谓 **宏观短**, 是指在这个时间间隔内, 系统的宏观物理量还没有发生任何可观测的变化; 所谓 **微观长**, 是说从微观角度看, 在该时间间隔内, 系统的微观运动状态已经发生了很大的变化。从系统

¹有的书中称之为 **相宇**。

²为了使符号尽量简化, 我们将用 q 和 p 来分别代替 q_1, \dots, q_f 和 p_1, \dots, p_f 。所以, 系统的哈密顿量 $H(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$ 就简记为 $H(q, p)$ 。

³这些概念是麦克斯韦和玻耳兹曼等人首先提出的。玻耳兹曼是统计物理的创始人之一。他的观点一直是从纯力学的概念出发来推导统计物理的结论, 他还首先提出了各态历经假设和微正则系综。

相空间的角度看，系统的代表点已经在相空间中移动了相当一段。如果我们要测量的宏观物理量的微观对应为 $B(q, p)$ ，玻耳兹曼认为我们测量的宏观量的测量值实际上是这一段时间中的一个平均值：

$$\bar{B}(t_0) = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt B(q(t), p(t)) . \quad (8.4)$$

这个表达式虽然物理意义十分明确，但是实际上并不能给出任何有意义的结论。原因就在于我们往往无法得到一个宏观系统的相轨道的明确表达式，所以上面的这个式子实际上只是停留在定义的层面，不可能进行真实的计算。到这里，我们仅仅利用了系统的力学性质，由于宏观系统的复杂性，我们很难继续对它的宏观物理量进行任何计算。于是，玻耳兹曼就此引入统计物理的一个基本假设。这个假设有多种引入的方法。其中最为简单的一种就是所谓的 **各态历经假设** (Ergodic Hypothesis)。这个假设是：在足够长的时间内，系统的代表点将会在系统的能量曲面上的各个区域停留相同的时间。很显然，如果各态历经假设成立，那么我们可以定义系统的代表点在系统能量曲面上各点出现的概率密度 $\rho(q, p, t)$ ，它的物理意义是： $\rho(q, p, t)dqdp$ 代表在时刻 t ，相空间中的点 (q, p) 附近的相体积元 $dqdp$ 内系统代表点出现的概率。那么，我们有：

$$\bar{B}(t_0) = \int dqdp \rho(q, p, t_0) B(q, p) , \quad (8.5)$$

其中对于能量严格守恒的孤立系而言：

$$\rho(q, p, t) = C \delta(H(q, p) - E) , \quad (8.6)$$

也就是说，概率密度在能量曲面以外是零；在能量曲面上是一个常数。注意，这一点与我们前面提到的等概率原理是完全一致的。

象公式 (8.5) 这样的平均值被称为 **系综平均**。当我们在说系统的代表点在相空间出现的概率时，我们实际上已经不是在考虑 **一个** 宏观系统了，而实际上是在考虑大量的、具有同样宏观性质的系统的集合。这种具有相同宏观性质的系统的集合就称为 **系综**，它也可以看成是一个系统在不同时刻的代表点的集合。用概率统计的语言来说，从这样大量的系统样本中取样，就可以确定系统代表点出现的概率。正如我们前面说到的，如果各态历经假设成立，那么系统物理量的时间平均值与其系综平均值是等价的。这就是为什么在统计物理发展的初期，许多的物理学家和数学家都致力于各态历经理论的研究，他们试图证明各态历经假设⁴从而将统计物理放在纯力学的基础之上。但是研究的结果却与人们的

⁴我们这里仅仅提出了著名的各态历经假设。实际上，各态历经假设是统计物理假设中比较强的一个。还存在一些比较弱的假设，例如所谓的 **混和假设**。这个假设是说：如果在能量曲面上的一个紧致的点集，经过运动方程的演化，该点集会弥撒于整个能量曲面的各个部分，但总体积并不变化。形象的说，就像是在面团上撒上一点糖，然后运动方程就像揉面过程一样，经过一段时间，起初撒的糖便弥撒到整个面团了。从现代力学的观点看，这说明系统的运动是混沌的。这种混沌性往往是由力学系统的非线性效应引起的。

初衷并不一致。人们发现了一些可以严格证明各态历经的系统，同时也发现了一些不各态历经的系统。最糟糕的是，能够完成的严格证明往往是一些极为简化的系统，这与统计物理所要研究的复杂宏观系统形成了鲜明的对照。另一方面，如果暂且不管统计物理的纯力学基础问题，利用统计物理理论人们可以得到十分丰富的物理结果，这些结果被大量的物理实验所证实。逐渐地，另一种观念开始占了上风。这就是以吉布斯为代表的观点。这种观点认为：既然从纯力学的角度出发来建立统计物理是很困难的，不引入假设几乎是不可能的，我们不如承认，统计物理有它自身特殊的规律；这种规律是独立于力学规律的统计规律。具体地说，吉布斯从一开始就假设系统的宏观物理量是相应的微观物理量的系综平均值。也就是说，吉布斯假设，统计物理的出发点就是公式 (8.5)，而统计物理的主要任务就是确定系综的概率分布 $\rho(q, p, t)$ 。这是一种完全不同于玻耳兹曼的观念，它完全摆脱了统计物理中形而上的因素，或者说隐去了对于纯力学的过度依赖。统计物理的正确性将由大量的实验来验证。当然，这并不是说研究各态历经理论是完全没有意义的。实际上，这个领域近年来还相当活跃。它的研究将有助于澄清统计物理的许多基础问题，这显然是重要的。做为这个课程，我们的重点将放在统计物理本身的理论和应用上，我们将不会过多地讨论统计物理的基础问题，有兴趣的同学可以参考相应的书籍和文章。

39 微正则系综

¶ 考虑一个孤立系所对应的系综，当系统达到平衡时一切宏观物理量都不依赖于时间，所以概率分布密度一定也是与时间无关的。系统的能量是守恒的，所以系统的代表点一定在其能量曲面上。即便如此，系统所能够取的微观态还是大量的。按照等概率原理，所有这些态都是等概率地出现的，其概率分布密度如式 (8.6) 给出。有时为了方便，我们假设系统的能量存在于一个小的能量区间内，这时概率分布密度为：

$$\rho(q, p) = C \quad E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E, \quad (8.7)$$

而在其他能量区域 $\rho = 0$ 。与这样的分布对应的系综称为微正则系综。如果可以运用准经典近似，那么在能壳 $[E, E + \Delta E]$ 之内的系统的微观状态数为：

$$\Omega(E) = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} dq dp, \quad (8.8)$$

其中我们已经考虑了粒子的全同性，如果是定域系，那么上式分母中的因子 $N!$ 应当去掉。

为了对于系统的微观态数目有个大致的概念，我们来计算一下由 N 个单原子分子组成的理想气体的微观态数目。系统的哈密顿量可以写成：

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (8.9)$$

因此, 系统的微观态数目 $\Omega(N, E, V)$ 作为粒子数 N 、系统能量 E 和体积 V 的函数⁵ 可以由下列积分算出:

$$\Omega(N, E, V) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} d^3 p_1 \cdots d^3 p_N, \quad (8.10)$$

这个积分正是 $3N$ 维空间中半径是 $\sqrt{2mE}$ 和半径是 $\sqrt{2m(E + \Delta E)}$ 的两个球面之间所夹的球壳的体积。所以我们得到:

$$\Omega(N, E, V) = \frac{3N}{2E} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{N! \left(\frac{3N}{2} \right)!} \Delta E, \quad (8.11)$$

由此可见, 系统的微观态数目随能量会非常快速地增长 (请记住 N 的量级是 10^{23})。

¶ 现在我们按照著名的玻尔兹曼关系 (6.20) 来定义系统的熵:

$$S(N, E, V) = k_B \log \Omega(N, E, V), \quad (8.12)$$

于是, 将单原子分子理想气体的微观态数目 (8.11) 代入, 并且利用 Stirling 公式, 我们就得到了单原子分子理想气体的熵:

$$S = N k_B \log \left[\left(\frac{4\pi m E}{N h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} N k_B, \quad (8.13)$$

其中我们已经忽略了诸如 $\log(\Delta E/E)$ 和 $\log(3N/2)$ 的项。由于粒子数 N 的数量级是非常巨大的, 所以对于一般的 $(\Delta E/E)$, 其对数都远远小于 N ; 同时, 正比于 $\log N$ 的项与正比于 N 的项相比, 也是可以忽略的。我们发现, 一个微正则系综的熵是一个广延量, 正比于粒子数 N ; 同时, 它对于微正则系综的能壳宽度 ΔE 的依赖趋于零。细心的读者这时可能愿意将从微正则系综理论得到的单原子分子理想气体的熵的表达式 (8.13) 与我们前面讨论的近独立子系的结果 (31 节公式 (6.41)) 进行一下比较, 结果发现, 如果我们代入单原子分子理想气体的内能表达式 $E = 3N k_B T/2$, 则两者是完全一致的。这从一个方面说明了我们的熵的定义 (8.12) 对于单原子分子理想气体这样一个简单的系统是正确。下面我们还要更为普遍地来证明这一点。

为此, 我们考虑两个系统, 分别称为系统 1 和系统 2。原先它们各自是达到平衡的孤立系。现在, 我们让两个系统接触, 使它们之间可以交换能量, 但每一个系统的粒子数和体积仍然保持不变。如果我们将两个系统一起看成一个整个的系统, 那么这个总系统的能量 E_0 是守恒的, 可以用微正则系综描写, 但是每一个子系统能量 E_1 和 E_2 并不守恒。也就是说, $E_0 = E_1 + E_2$ 是一个守恒的常数。这时总系统的微观态数目 Ω_0 , 就是两个子系统的微观态数目的乘积:

$$\Omega = \Omega_1(N_1, E_1, V_1) \Omega_2(N_2, E_2, V_2), \quad (8.14)$$

⁵ 其实系统的微观态数目还依赖于我们所选取的能壳的宽度 ΔE (正比于 ΔE)。但是, 正如我们下面要看到的, 我们感兴趣的是系统微观态数目的对数, 而 $\log \Delta E$ 的贡献与其他部分比较是可以忽略的 (见下面的熵的公式 (8.13) 中的讨论)。所以, 我们将在 Ω 中不明显地写上对于 ΔE 的依赖。

由于两个子系统可以交换能量，所以在达到平衡以后，两个系统的能量将分别达到一个平衡的值： \bar{E}_1 和 \bar{E}_2 ，同时满足约束条件： $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E_0$ ，所以其中一个的取值就确定了另一个。按照等概率原理， \bar{E}_1 的取值应当是使得总系统所对应的微观态数目最大。为此，我们将上式取对数并对 E_1 求导数得到：

$$\left(\frac{\partial S_1(N_1, E_1, V_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} \Big|_{E_1 = \bar{E}_1} = \left(\frac{\partial S_2(N_2, E_2, V_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} \Big|_{E_2 = E_0 - \bar{E}_1}, \quad (8.15)$$

其中我们利用了能量的约束条件。因此我们看到，当两个任意系统达到平衡时，它们具有相同的 $\left(\frac{\partial S(N, E, V)}{\partial E} \right)_{N, V}$ 值。与热力学第零定律和第二定律比较，我们推断这个相同的值必定是绝对温度的倒数：

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S(N, E, V)}{\partial E} \right)_{N, V}. \quad (8.16)$$

类似地，如果我们讨论两个系统可以交换粒子数，同时也可以发生体积改变（但是总粒子数和总体积保持不变），结合热力学的结果，我们就可以验证：

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S(N, E, V)}{\partial V} \right)_{N, E}, \quad \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S(N, E, V)}{\partial N} \right)_{E, V}. \quad (8.17)$$

总之，从系综理论出发，我们证明了：如果我们利用玻耳兹曼关系来定义系统的熵，那么我们可以得到与热力学理论完全一致的结果。注意我们的讨论完全是普遍的，没有任何涉及到具体系统的性质。所以我们说，玻耳兹曼关系是自然界的一个普遍关系。实际上不仅对平衡态，对于非平衡态，玻耳兹曼关系也是熵的唯一合理的统计定义。

40 正则系综与巨正则系综

上一节中讨论的微正则系综实际上是对应于能量、体积和粒子数的系综。一旦系统微观态数目（或者说系统的熵）计算出来以后，我们就可以得到系统的所有热力学性质。这也与热力学中关于熵是能量、体积和粒子数为变量的特性函数的结论一致。但是微正则系综在实际运用上并不十分方便，在多数实际应用中，我们需要知道系统在固定温度和粒子数时的热力学性质。这就对应于我们下面要讨论的 **正则系综**。

正则系综可以通过让系统与一个大热源接触来导出。为此我们仍然考虑两个系统，一个是我们要研究的系统；另一个是一个等温的大热源。我们现在关心，当两者达到平衡时，我们研究的系统处在指定的、能量是 E_S 的量子态 S 上的概率是多少。按照等概率原理，这个概率一定是正比于大热源具有能量 $E_0 - E_S$ 时的热源的微观态数目 $\Omega(E_0 - E_S)$ 。所以我们要求的概率为：

$$\rho(E_S) \propto e^{\log \Omega(E_0 - E_S)}, \quad (8.18)$$

同时，由于我们假设热源很大，所以一定有 $E_S \ll E_0$ 。所以我们可以做级数展开： $\log \Omega(E_0 - E_S) \sim \log \Omega(E_0) - \frac{\partial \log \Omega(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0} E_S$ ，利用前一节的结果 (8.16)，上式中的偏

微商正是大热源的温度之倒数： $\frac{\partial \log \Omega(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0} = \beta = \frac{1}{k_B T}$ ，因此我们就得到系统处于能量为 E_S 的某个量子态的概率为：

$$\rho(E_S) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_S}, \quad (8.19)$$

这就是著名的吉布斯 **正则分布**。具有这样分布的系综称为 **正则系综**。上式中的归一化常数 Z 由下式给出：

$$Z = \sum_S e^{-\beta E_S}, \quad (8.20)$$

其中求和遍及所有系统可能的量子态。函数 $Z(T, V, N)$ 称为系统的 **配分函数** (partition function)。我们将很快看到：它确定了系统的所有热力学性质。⁶

与此类似，我们还可以讨论一个与大热源和大粒子源接触的系统的统计性质。这时系统可以与大热源和大粒子源交换能量和粒子数，所以只有总能量 E_0 和总粒子数 N_0 是守恒的。如果我们感兴趣系统处在具有指定的粒子数 N 和能量为 $E_S^{(N)}$ 的量子态的概率，我们完全可以仿照正则系综的讨论得到：

$$\rho(E_S^{(N)}, N) \propto e^{\log \Omega(E_0 - E_S^{(N)}, N_0 - N)}, \quad (8.21)$$

我们仍然可以假定： $E_S^{(N)} \ll E_0$ 和 $N \ll N_0$ ，于是我们可以将微观态数目的对数（熵）展开，并利用关系 (8.16) 和 (8.17) 得到：

$$\rho(E, N) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_S^{(N)} - \alpha N}, \quad (8.22)$$

其中 $\beta = 1/(k_B T)$ 为大热源的温度倒数，而 $\alpha = -\mu/(k_B T)$ 与源的温度和 **化学势** 有关。

巨配分函数 巨配分函数 $\Xi(T, \mu, V)$ 由归一化条件定出：

$$\Xi = \sum_{S, N} e^{-\beta E_S^{(N)} - \alpha N}, \quad (8.23)$$

这个分布称为 **巨正则分布**，这样的系综称为 **巨正则系综**。

41 近独立子系的平均分布

我们在前面推导近独立子系的分布（包括麦克斯韦-玻尔兹曼分布、费米-狄拉克分布、玻色-爱因斯坦分布）时有一些不太严格的地方。现在我们将更为普遍的系综理论来重新推导这些分布。前面我们推导的是所谓的 **最概然分布**，即使得系统微观态数目取

⁶配分函数的符号 Z 是首先由 Planck 使用的。玻耳兹曼用 Zustandsumme 来称呼配分函数，其实玻耳兹曼的名称倒是更贴切一些。所以 Planck 就以 Z 来代表配分函数。

极大值的分布。我们这里要推导的是所谓的平均分布。如果系统的概率分布在最概然分布处取十分尖锐的极大值——这一点我们前面已经验证过了——那么最概然分布与平均分布是相同的。

对于一个由 N 个粒子构成近独立子系，各个粒子是否可分辨，或者说是否考虑量子力学全同性原理，将直接影响我们对于这个系统状态的描述。如果粒子是可分辨的，那么整个系统的状态 S 就由每一个可以分辨的粒子所处的单粒子态所决定，即： $S = (s_1, s_2, \dots, s_N)$ 。换句话说，给定了每一个粒子所处的量子态，就唯一地确定了整个系统的一个状态，反之亦然。如果粒子是不可分辨的，量子力学的全同性原理告诉我们，我们只能以各个单粒子态上的粒子数： $\{a_s : s = 1, 2, \dots\}$ 来描述系统。也就是说，我们只能说在每个单粒子态 s （它遍及所有可能的单粒子态）上有几个粒子，我们无法区别是哪几个粒子，因为它们在量子力学上是全同的。在表 8.1 中，我们总结了全同性原理对于系统状态描述的影响。

表 8.1: 微观粒子组成系统的状态描述以及粒子数按照量子态的平均分布

构成系统的粒子	全同性原理	整个系统状态描述	粒子数按照量子态的平均分布
可分辨	不起作用	$S = (s_1, s_2, \dots, s_N)$	M.B. 分布
不可分辨	起作用	$S = (a_1, a_2, \dots)$	F.D 或 B.E. 分布

如前所述，对于一个可分辨的粒子组成的近独立子系，系统的量子态 S 由每个子系统所处的单粒子态： (s_1, s_2, \dots, s_N) 给出。这里我们用符号 (s_1, s_2, \dots, s_N) 表示：第一个子系统处于单粒子态 s_1 ，第二个子系统处于单粒子态 s_2 ， \dots ，第 N 个系统处于单粒子态 s_N 。⁷ 这时近独立子系的总能量显然就是： $E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{s_i}$ ，这里 ε_{s_i} 表示单粒子态 s_i 的能量。

如果我们利用正则系综，我们发现近独立子系的正则配分函数可以写成：

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_S e^{-\beta E_S} = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} e^{-\beta \varepsilon_{s_1}} e^{-\beta \varepsilon_{s_2}} \dots e^{-\beta \varepsilon_{s_N}} \\
 &= \left(\sum_{s_1} e^{-\beta \varepsilon_{s_1}} \right) \left(\sum_{s_2} e^{-\beta \varepsilon_{s_2}} \right) \dots \left(\sum_{s_N} e^{-\beta \varepsilon_{s_N}} \right) \\
 &= \left(\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s} \right)^N \equiv z^N.
 \end{aligned} \tag{8.24}$$

⁷显然，这样一个描述本身就依赖于粒子是可以分辨的事实，因为如果粒子是不可分辨的，我们就无法做上述的指定。我们仅仅能够说某个单粒子态上有几个子系统占据，而无法区分这几个子系统哪个是第一个或第二个。

我们这里再次指出，在推导公式 (8.24) 的时候实际上没有考虑粒子的全同性的影响。如果对于全同费米子，那么就要求单粒子态 s_1, s_2 等等不能有两个相同；对于全同的玻色子，如果两个单粒子态同时被占据，交换两个粒子并不产生新的系统的量子态。因此，我们得到如下重要的结论：对于不考虑全同性影响的近独立子系，其系统的正则配分函数 Z 完全由其子系配分函数 z 给出：

$$Z = z^N, \quad z = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}. \quad (8.25)$$

类似地，我们很容易求出一个粒子处于某个单粒子态 s 的几率：

$$p_s = \frac{1}{z} e^{-\beta \varepsilon_s}. \quad (8.26)$$

因此，单粒子态 s 上的平均粒子数 \bar{a}_s 为：

$$\bar{a}_s = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}, \quad e^{-\alpha} = N/z. \quad (8.27)$$

这就是经典的麦克斯韦—玻耳兹曼分布。满足这个分布的统计有时又被称为经典统计。

¶ 如果我们必须考虑量子力学全同性的影响，那么上面公式 (8.24) 的推导不能成立。⁸ 由于在近独立子系中，系统的总能量就是各个子系统（粒子）能量之和，所以一个由量子的全同粒子组成的近独立子系的统计性质将完全由各个单粒子量子态上面的粒子数所确定。换句话说由分布： $\{a_s : s = 1, 2, \dots\}$ 来确定。对于任意的一个分布 $\{a_s\}$ ，它显然满足：

$$\sum_s a_s = N, \quad \sum_s \varepsilon_s a_s = E, \quad (8.28)$$

其中 N 和 E 分别是系统的总粒子数和总能量。显然系统各种分布出现的概率并不是相同的。我们感兴趣的是在某个给定单粒子量子态 s 上出现的粒子数 a_s 的平均值： \bar{a}_s 。这样的一组平均值： $\{\bar{a}_s\}$ 称为系统粒子数按照单粒子量子态的平均分布。

对于由全同粒子构成的近独立子系，计算系统的巨配分函数是比较方便的。按照巨正则系综的理论，系统的巨配分函数 Ξ 可以表达为：

$$\Xi = \sum_{S, N} e^{-\beta E_S^{(N)} - \alpha N}, \quad (8.29)$$

这里的求和首先是对于具有固定粒子数 N 的系统的的所有量子态求和，然后在对于粒子数 N 求和。这就等价于对于系统所有可能的量子态 S — 无论粒子数为多少 — 求和。同时注

⁸ 这时候，即使是无相互作用的近独立子系，要严格求出其正则配分函数也不是十分容易的。但是，这是求出系统的巨配分函数却是比较容易的。

意到：对于理想量子气体，系统的每一个量子态 S 是与粒子数按照单粒子量子态的分布 $\{a_s\}$ 一一对应的。所以，对于系统的所有量子态的求和就是对于不同单粒子量子态分布的求和利用其粒子数及总能量的表达式 (8.28)，我们得到：

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{\{a_s\}} \prod_s e^{-\beta a_s \varepsilon_s - \alpha a_s} , \\ &= \prod_s \sum_{a_s} e^{-(\beta \varepsilon_s + \alpha) a_s} .\end{aligned}\quad (8.30)$$

读者可以发现，上面这个等式正好体现了全同性的效应。它与公式 (8.24) 的最大不同是：公式 (8.24) 中是对于单粒子态 s_i 求和；这里是对于单粒子态上的粒子数 a_s 求和。也就是说，由于全同性的影响，我们只在乎这个单粒子态上有几个粒子，而不在于是哪几个粒子。⁹ 需要注意的是，这个等式仅仅对于巨正则配分函数才是严格成立的，对于正则配分函数，由于其总粒子数必须守恒，因此全同性的影响会对各个 a_s 的求和加上一个约束条件；对于巨配分函数，我们反正要对所有可能的 N 求和，因此就没有了这个约束条件，这使得这个求和可以更容易地求出。

现在我们需要区分两种不同的情形：即构成系统的粒子是玻色子还是费米子。对于理想玻色气体，它不受泡利不相容原理的限制，所以上式中对于 a_s 的求和可以从 0 延伸到无穷大；对于理想费米气体，由于受到泡利不相容原理的限制，上式中对于 a_s 的求和只能取 0 和 1 两个可能的值。因此，我们就得到理想量子气体的巨配分函数的表达式：

$$\begin{aligned}\Xi &= \prod_s \left(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}\right)^{\pm 1} , \\ \log \Xi &= \pm \sum_s \log \left(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}\right) ,\end{aligned}\quad (8.31)$$

其中上（下）面一个符号对应于理想费米（玻色）气体。

¶ 为了求出某个指定单粒子量子态 s 上的平均粒子数，我们定义：

$$\zeta_s = \pm \log \left(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}\right) ,\quad (8.32)$$

那么我们可以轻易证明，某个单粒子量子态 s 上的平均粒子数 \bar{a}_s 由下式给出：

$$\bar{a}_s = -\frac{\partial \zeta_s}{\partial \alpha} .\quad (8.33)$$

利用前面的表达式，我们得到：

$$\bar{a}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \pm 1} .\quad (8.34)$$

这就是著名的玻色分布和费米分布。它给出了一个量子理想气体中粒子数按照单粒子量子态的平均分布。

⁹事实上，量子力学的全同性不允许我们区分是哪几个粒子。

公式 (8.27) 和 公式 (8.34) 告诉我们：无论对于经典的近独立子系还是对于量子的近独立子系，一个给定单粒子量子态上粒子数的平均值只和该量子态的能量 ε_s 有关，而与该量子态的其他量子数无关。因此，具有相同能量的单粒子态上面的粒子数的平均值是相等的。具体地说，如果某个单粒子能级 ε_l 的简并度为 ϖ_l ，那么这个单粒子能级上的平均粒子数为：

$$\bar{a}_l^{M.B.} = \varpi_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad (8.35)$$

$$\bar{a}_l^{F.D./B.E.} = \frac{\varpi_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \pm 1}. \quad (8.36)$$

显然这个表达式与我们第五章公式 (5.38) 完全一致。同时，我们这里利用系综理论得到的系统的巨配分函数 (8.31) 也与第七章的相应的公式 (7.2) 完全一致。

在这一节中，我们利用系综理论推导了近独立子系的平均分布。对于不考虑量子力学全同性影响的、经典近独立子系，我们得到了麦克斯韦—玻耳兹曼分布 (8.27)；对于量子力学全同性起作用的量子近独立子系（量子理想气体），我们得到了费米—狄拉克分布和玻色—爱因斯坦分布 (8.34)。在结束本节之前，我们对它们之间的关系和适用范围等作如下的两点评述：

- 麦克斯韦—玻耳兹曼分布、费米—狄拉克分布、玻色—爱因斯坦分布都仅仅是对于近独立子系才严格成立。也就是说，对于有相互作用的系统，其粒子数按照单粒子态的分布实际上是十分复杂的。如果要计算这种分布也必须利用从普遍的系综理论出发。上面这三种分布都只是在粒子之间的相互作用可以忽略时才是真实系统分布的一个好的近似。这里顺便提一下某某统计与某某分布之间的区别。统计一词实际上更加广泛。例如，对于任意的有相互作用的系统，处理的方法一定是经典统计或量子统计。当然，前者可以视为后者的经典极限。量子统计又可以分为费米—狄拉克统计和玻色—爱因斯坦统计。它们在经典极限下退化为麦克斯韦—玻耳兹曼统计。但是，如果系统存在相互作用（相互关联），那么任何一种情形下粒子的分布都不是上面提到的三种分布中的任何一种。只有对于近独立子系，这三种分布才严格成立。
- 我们这里利用系综理论求出的是某个单粒子态上占据的粒子数的系综平均值 \bar{a}_s 。另外一种导出这些分布的方法就是前面我们利用的最概然分布方法。由于可以证明最概然分布所对应的极大值对宏观系统而言实际上是一个十分尖锐的极大值，因此由此导出的最概然分布实际上与我们利用系综理论计算的平均分布是相同的。

42 热力学公式

推导热力学公式的方法与我们在讨论近独立子系时的非常类似。我们首先以正则分布为例，来推导热力学公式。正则系综所对应的系统是一个具有固定粒子数 N 、体积 V

(或一般的一个广义位移 y) 和温度 T 的宏观系统。系统的内能就是系统微观总能量的系综平均值:

$$U = \bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_S E_S e^{-\beta E_S} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z . \quad (8.37)$$

对于近独立子系, 如果利用 $Z = z^N$, 我们很容易验证这个公式与近独立子系的相应公式 (6.4) 完全一致。当然, 这个公式更为普遍, 它同样适用于有相互作用的体系。

¶ 类似的, 对于广义力 Y , 如果它所对应的广义位移是 y , 系统的能量会依赖于广义位移 y , 那么我们有:

$$Y = \frac{1}{Z} \sum_S \frac{\partial E_S}{\partial y} e^{-\beta E_S} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \log Z , \quad (8.38)$$

对于近独立子系, 这个式子也与公式 (6.7) 一致。这个公式的一个重要特例就是系统的压强:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log Z . \quad (8.39)$$

对于近独立子系, 这个式子回到公式 (6.8)。

¶ 系统熵的统计表达式可以与热力学第二定律比较得到。首先注意到我们引入的系统正则配分函数是 β 和广义位移 y 的函数, 所以我们一定有:

$$d \log Z = \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \log Z}{\partial y} dy , \quad (8.40)$$

因此, 利用上面的系统内能和广义力的统计表达式, 我们得到:

$$\beta(dU - Y dy) = d \left(\log Z - \beta \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right) . \quad (8.41)$$

这个式子说明 β 是微分式 $dU - Y dy$ 的一个积分因子, 与我们熟知的热力学第二定律比较, 我们得知 $\beta = 1/(k_B T)$, 同时熵的表达式为:

$$S = k_B \left(\log Z - \beta \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right) . \quad (8.42)$$

因此, 对于一个给定粒子数 N 、体积 V 、温度 T 的系统, 只要求出它的正则配分函数 Z , 就可以完全确定它的热力学性质。

¶ 巨正则系综所对应的系统是一个具有固定化学势 μ 、体积 V (或一般的一个广义位移 y) 和温度 T 的宏观系统。它的热力学公式的推导与正则系综的情形类似, 我们得到如下的热力学公式:

$$\begin{aligned} \bar{N} &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \log \Xi , \\ U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi , \\ Y &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \log \Xi , \\ S &= k_B \left(\log \Xi - \alpha \frac{\partial \log \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} \right) , \end{aligned} \quad (8.43)$$

其中 Ξ 是系统的巨配分函数，它是 α , β , V (或任意给定广义位移 y) 的函数。与热力学第二定律的比较告诉我们: $\beta = 1/(k_B T)$, 而 $\alpha = -\mu/(k_B T)$ 与系统的化学势 μ 有关。因此, 对于一个给定化学势 μ 、体积 V 、温度 T 的系统, 只要求出它的巨正则配分函数 Ξ , 就可以完全确定它的热力学性质。

¶ 服从正则分布的系统具有固定的温度, 但是它可以与大热源发生能量的交换, 所以系统的能量并不是固定的, 而是可以在其平均值附近有个涨落。这种涨落可以利用前面的热力学公式加以计算。经过简单的计算我们得到:

$$\langle (E - \bar{E})^2 \rangle = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = k_B T^2 C_V, \quad (8.44)$$

所以我们看到, 系统的能量的涨落直接与温度以及系统的热容量有关。系统能量的相对涨落的平方为:

$$\frac{\langle (E - \bar{E})^2 \rangle}{\bar{E}^2} = \frac{k_B T^2 C_V}{\bar{E}^2}. \quad (8.45)$$

由于 C_V 和 \bar{E} 都是广延量, 它们与系统的总粒子数 N 成正比。因此上式实际上与系统的总粒子数 N 成反比。对于一个宏观的系统, N 的数量级是 10^{23} , 因此能量的相对涨落 (与 $1/\sqrt{N}$ 成正比) 是很小的。

¶ 对于巨正则分布的系统, 其粒子数也可以有涨落。类似的计算表明, 系统粒子数相对涨落的平方为:

$$\frac{\langle (N - \bar{N})^2 \rangle}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{\bar{N}^2} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}, \quad (8.46)$$

运用热力学的关系可以证明上式可以化为:

$$\frac{\langle (N - \bar{N})^2 \rangle}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{V} \kappa_T, \quad (8.47)$$

其中 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 是系统的等温压缩系数。由于 V 是广延量, 我们在此看到: 对于一个宏观系统, 只要等温压缩系数不等于零, 系统粒子数的相对涨落仍然是非常小, 与 $1/\sqrt{N}$ 成正比。只有在系统趋近于它的临界点时, 等温压缩系数趋于无穷, 这时系统内的粒子数涨落可以很强。

¶ 由前面的讨论我们得知: 当宏观系统的能量、粒子数涨落都非常小时, 微正则系综、正则系综和巨正则系综都给出等价的统计描述。用不同系综计算出来的热力学量是一致的, 只不过相当于选取不同的热力学特性函数。当然, 如果系统的涨落不能忽略 (例如对于比较小的介观系统或系统在临界点附近), 那么不同的统计系综的结果是不等价的。

43 涨落的准热力学理论

¶ 在上一节中我们简单讨论了正则系综中的能量涨落以及巨正则系综中的粒子数涨落, 实际上我们可以讨论一个任意热力学量的涨落。这个理论被称之为涨落的准热力学理

论, 是爱因斯坦首先提出的。我们考虑一个与一个大的热源接触的系统, 热源具有确定的温度 T 和压强 p 。我们所考虑的系统与热源一起组成的复合系统是一个孤立系, 所以当系统的能量和体积发生一个涨落 ΔE 和 ΔV 时, 热源的能量与体积也相应地发生一个变化 ΔE_r 和 ΔV_r , 它们满足:

$$\Delta E + \Delta E_r = 0, \quad \Delta V + \Delta V_r = 0, \quad (8.48)$$

当系统的能量与体积取其最概然值 (同时也是平均值) \bar{E} 和 \bar{V} 时, 复合系统的熵具有最大值 $\bar{S}^{(0)}$, 它与复合系统的微观态数目之间的关系由玻耳兹曼关系描述。由于每个微观态都是等概率地出现 (等概率原理), 所以系统的能量和体积出现 ΔE 和 ΔV 的涨落的概率正比于:

$$W \propto \exp\left(\frac{S^{(0)} - \bar{S}^{(0)}}{k_B}\right), \quad (8.49)$$

由于 $\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r$, 并且:

$$\Delta S_r = (\Delta E_r + p\Delta V_r)/T = -(\Delta E + p\Delta V)/T, \quad (8.50)$$

其中我们运用了约束条件 (8.48)。于是我们得到:

$$W \propto \exp\left(\frac{T\Delta S - \Delta E - p\Delta V}{k_B T}\right). \quad (8.51)$$

现在我们需要将上面的式子化为用两个独立的量的变化 (例如 ΔE 和 ΔV) 来表达。这可以利用 ΔE 的表达式以及热力学第二定律有:

$$\begin{aligned} \Delta E - T\Delta S + p\Delta V &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\Delta V)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} (\Delta V \Delta S) + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\Delta S)^2 \right) + \dots \\ &= \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V), \end{aligned} \quad (8.52)$$

所以我们最终得到一个普遍的表达式:

$$W \propto \exp\left(-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V}{2k_B T}\right). \quad (8.53)$$

¶ 这个公式可以有多种用途。我们可以取任何我们感兴趣的两个独立变量来研究他们的涨落。例如, 如果我们以体积 V 和温度 T 为独立变量, 我们得到:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V, \\ \Delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V, \end{aligned} \quad (8.54)$$

带入涨落的普遍公式 (8.53), 得到:

$$W \propto \exp\left(-\frac{C_V}{2k_B T^2} (\Delta T)^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2k_B T}\right). \quad (8.55)$$

这个公式告诉我们温度和体积的涨落由两个独立的高斯分布描写，所以我们得到：

$$(\overline{\Delta T})^2 = T^2 k_B / C_V, \quad (\overline{\delta V})^2 = V \kappa_T k_B T, \quad (8.56)$$

其中 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 为等温压缩系数。这个公式也说明了，一个热力学系统如果要对于温度和体积的涨落保持稳定，它的定容热容量和等温压缩系数必定是非负的。如果体系的粒子数保持不变，那么系统体积的涨落也可以表达成系统密度的涨落。在临界点附近，系统的等温压缩系数会趋于无穷大，系统内部的密度涨落也发散，这时原先的两相的分界面就会消失。同时，如果有可见光入射到系统内部，会观察到所谓的 **临界乳光现象**。我们将在后面的第 44.3 小节更详细地讨论临界点附近的涨落和关联现象。显然如果取其他的变量为独立变量，我们可以得到其他物理量的涨落，这些都留作练习。

44 自旋模型及其相变

自旋模型是人们在研究一大类相变问题时所引入的模型。这类模型一般是由一个哈密顿量描写，这个哈密顿量中只包含晶格上的自旋（一般地将是指原子的角动量）之间的相互作用。人们发现，铁磁相变、反铁磁相变等许多与磁性有关的二级相变都可以用自旋模型来描写。另外，自旋模型的意义还远不止如此。其他的二级相变的（例如超导相变、超流相变等）临界性质也可以与自旋模型的临界性质对应起来，这就是所谓的普适性。在这一节中我们试图对自旋模型的相变作一个简单的介绍。我们首先简单说明一下自旋模型的由来；然后我们以最为简单的自旋模型—易兴模型—为例来说明平均场近似的方法；接着我们仔细讨论平均场近似下自旋模型的临界行为以及平均场近似与朗道二级相变理论的关系；最后我们利用对偶性来严格计算二维正方晶格上易兴模型的临界温度并由此引出超出平均场近似的其他处理方法。由于内容的丰富，显然不可能在一节中（即便是一章中也是不可能的）覆盖所有内容。我们的讨论将围绕易兴模型的平均场近似来展开，对于其他方法将不做介绍。有兴趣的同学可以参考有关的书籍 [8, 9, 10]。

44.1 自旋模型的微观机制及其求解

¶ 自旋模型中各个格点上的自旋之间的相互作用的微观机制是由量子的交换相互作用引起的。下面我们就简要地说明一下这个微观机制，详细的内容可以参阅相关的量子力学教材。

为简单起见，我们考虑两个全同的、具有一个价电子的中性原子（例如氢原子），它们之间的距离为 a 。由于量子全同性原理的要求，这个系统的能级会与两个价电子的自旋状态有所关联。如果我们 **暂时** 忽略两个电子之间的库伦相互作用，因为电子是费米子，所以两个价电子组成的系统的总波函数必定是反对称的。这两个电子系统的总波函数是它们的空间波函数与自旋波函数的乘积。所以，如果两个价电子的自旋波函数是对称的，

那么它们的空间波函数一定是反对称的。反之，如果两个价电子的自旋波函数是反对称的，那么它们的空间波函数一定是对称的。

现在，如果我们考虑两个电子的库伦相互作用，显然对称的空间波函数使得两个价电子靠近的概率比较大，所以一定具有较大的库仑排斥势能；反对称的空间波函数使得两个价电子靠近的概率比较小，所以一定具有较小的库仑排斥势能。因此，我们看到整个系统的能量直接与两个价电子的自旋相关：两个电子自旋反平行时系统具有较高的能量；两个电子自旋平行时具有较低的能量。于是，这个相互作用可以等价的写成：

$$E_{ex} = -JS_1 \cdot S_2, \quad (8.57)$$

其中常数 J 被称为 **交换积分**，而 S_1 和 S_2 分别为两个电子的自旋。这就是所谓的 **交换相互作用**。在量子力学中可以证明：交换积分 J 与两个电子的单电子波函数的重叠有关，所以它的数值随两个原子的距离增加而指数地趋于零。因此，在考虑晶格上的电子之间的相互作用时，可以假定只有近邻的原子之间才有交换相互作用。多数情况下，交换相互作用的强度也是比较弱的，只有在铁磁体中这种相互作用才变得重要。

¶ 现在我们可以引入所谓的自旋模型了。一个最简单的、也是最著名的自旋模型就是 **易兴模型** (Ising model)。¹⁰ 考虑一个晶格，我们用 i 来标记这个晶格上的格点。在每一个格点上有一个自旋变量 σ_i 。在易兴模型中，每个自旋变量只能取两个值： ± 1 。易兴模型的哈密顿量为：

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (8.58)$$

其中 σ_i 是在第 i 个格点上的自旋， J 是交换能量，求和中的符号 $\sum_{\langle ij \rangle}$ 代表对晶格上所有的近邻对求和。显然，如果交换能量 $J > 0$ ，那么两个相邻格点上的自旋倾向于相互平行（即同时取 $+1$ 或同时取 -1 ），因为这样的能量较小；反之如果交换能量 $J < 0$ ，那么两个相邻格点上的自旋倾向于相互反平行。所以，当 $J > 0$ 时系统中有可能形成铁磁相；当 $J < 0$ 时系统中可能形成反铁磁相。¹¹

如果我们对于格点上的自旋的取值加以改变，例如不是限制它们取分立的值而是可以取一个单位圆上的值，那么我们就得到了所谓的（经典的）**XY 模型**：

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (8.59)$$

¹⁰ 更为确切地应当称为 Lenz-Ising 模型。这个模型首先是 Lenz 在 1920 年提出的。他的学生 Ising 在 1925 年和研究了一维的情形。当时 Lenz 是想让 Ising 研究一下铁磁相变的性质。Ising 首先严格的解了一维的模型并发现在任何非零的温度没有相变发生。

¹¹ 在上面的简单例子中，我们讨论的是两个氢原子（或碱金属原子）靠近时所引起的交换相互作用。这时对交换积分贡献的是原子的 s 电子云，从而交换积分 J 一定是正的。这和我们从物理上分析的，两个电子自旋平行时具有较小的库仑排斥能是一致的。但是对于 d 电子云，则可以出现交换积分小于零的情形。这时，两个电子的自旋可能倾向于反平行。

其中 \mathbf{S}_i 是在第 i 个格点上的自旋，它有两个分量： $\mathbf{S}_i = (\mathbf{S}_i^x, \mathbf{S}_i^y)$ 并且满足： $(\mathbf{S}_i^x)^2 + (\mathbf{S}_i^y)^2 = 1$ 。如果我们进一步允许格点上的自旋可以有三个分量，我们就得到了（经典的）**海森堡模型**：¹²

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (8.60)$$

其中 \mathbf{S}_i 是在第 i 个格点上的自旋，它有三个分量： $\mathbf{S}_i = (\mathbf{S}_i^x, \mathbf{S}_i^y, \mathbf{S}_i^z)$ 并且满足： $(\mathbf{S}_i^x)^2 + (\mathbf{S}_i^y)^2 + (\mathbf{S}_i^z)^2 = 1$ 。¹³ 很显然，上面所讨论的自旋模型都是具有相互作用的体系，要研究它们的统计和热力学性质不能用近独立子系的统计理论，必须从普遍的系综理论出发。

自旋模型的求解一直是近代统计物理发展的主要方向之一。遗憾的是，绝大多数模型很难进行严格求解。¹⁴ 因此人们往往需要依赖于其他一些近似的方法。这些近似方法主要有：

- **平均场近似**：主要思想是将其他自旋对于一个给定自旋的相互作用用一个自洽的平均场来替代。这样一来，可以将自旋模型的统计问题化为一个独立子系的统计问题从而可以轻易求解。其优点是物理图象清晰，容易进行计算；缺点是往往对于一些问题得到错误的结果。
- **高温展开** 或其他展开方法。优点是可以相当精确地得到系统离临界点比较远时候的性质；缺点是在临界点附近展开式的收敛性越来越差，直到在临界点时级数发散。另外，往往需要计算级数展开中的许多项，计算量很大。
- **重正化群方法**。原则上是研究极其靠近临界点时的严格方法。但实际上必须与其他近似方法联合使用（例如 ϵ -展开等）。计算也相当复杂。
- **Monte Carlo 数值模拟** 方法。这是一个严格的方法，但是需要进行数值模拟。对于计算机有一定的要求（取决于研究的问题）。随着计算机能力的提高，越来越成为研究的主流方法。

¹²一般地讲，如果每个格点上的自旋有 n 个分量，并且它取之于一个 $(n-1)$ 维的球面上，即满足： $\sum_{a=1}^n (\mathbf{S}_i^a)^2 = 1$ ，那么这样的模型称为非线性 $O(n) - \sigma$ 模型。因此 $XY -$ 模型就是非线性 $O(2) - \sigma$ 模型；海森堡模型就是非线性 $O(3) - \sigma$ 模型。

¹³与这些经典统计模型对应的还有所谓的量子易兴模型、量子 $XY -$ 模型、量子海森堡模型等。在量子模型中每个晶格上的自旋变量不再具有经典的取值而是量子力学的算符。

¹⁴所谓严格求解是指可以解析地计算出系统的配分函数（从而也可以得到所有热力学量）。一个里程碑性的成果是 Onsager 在 1944 年发表的关于二维易兴模型的严格解。这是人们得到的第一个非平庸的、有相互作用的统计模型的严格解。后来，又有一大类二维的模型找到了严格解。但是这些求解的方法无法推广到高维模型。二维模型具有严格的可解性是得益于二维的共形群（Conformal Group）的无穷多的对称性造成的。

本课程中我们将主要讨论最为简单的平均场近似方法，对于其他的方法则不在此介绍了。我们讨论的对象仍然是最为简单的易兴模型，对于其他自旋模型我们也不再仔细讨论。有兴趣的同学可以参考前面引用的书籍 [8, 9, 10]。

44.2 易兴模型的平均场近似

¶ 考虑在外磁场中的易兴模型，它的哈密顿量为：

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \sum_i \sigma_i \mu \mathcal{H} , \quad (8.61)$$

其中 μ 为一个晶格的磁矩， \mathcal{H} 为外磁场。对于一个给定的格点 i 上的自旋 σ_i ，与它有相互作用的项为： $-\sigma_i \mu (\mathcal{H} + (J/\mu) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_j)$ 。也就是说，这个自旋除了感受到外磁场 \mathcal{H} 以外，还感受到与它相邻的格点上的自旋所产生的一个等效的磁场： $(J/\mu) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_j$ 。但是这个磁场并不是一个常数磁场，而是与近邻格点上的自旋有关，这样问题还是不好处理。平均场近似的思路就是用等效磁场的统计平均值来代替等效磁场。所以我们引入：

$$\mathcal{H}_{eff} = \left\langle \frac{J}{\mu} \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_j \right\rangle = \frac{qJ}{\mu} \langle \sigma_j \rangle , \quad (8.62)$$

其中 q 是晶格的配位数，即每个格点的紧邻格点数目。注意，由于所讨论问题的平移对称性，所有的 $\langle \sigma_i \rangle$ 都是相同的，并不依赖于格点位置 i ，同样的，等效平均场 \mathcal{H}_{eff} 也是一个常数磁场，与位置无关。于是，在平均场近似下系统的哈密顿量为：¹⁵

$$H^{(MF)} = - \sum_i \sigma_i \mu (\mathcal{H} + \mathcal{H}_{eff}) , \quad (8.63)$$

于是易兴模型的问题化成了一个顺磁性（独立子系）的统计问题，这个哈密顿量与我们在近独立子系中顺磁性讨论中的哈密顿量完全一样，唯一的区别是这里的磁场除了外磁场以外，还要加上周围自旋贡献的等效磁场 \mathcal{H}_{eff} 。这个做法首先是外斯（Weiss）提出的，它把周围的自旋对某个给定自旋所贡献的等效磁场 \mathcal{H}_{eff} 称为分子场，因此现在这个等效磁场就被称为外斯分子场。

于是，平均场近似下的系统的配分函数可以很容易的计算出：

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta \mu (\mathcal{H} + \mathcal{H}_{eff}) \sum_i \sigma_i} = (2 \cosh[\beta \mu (\mathcal{H} + \mathcal{H}_{eff})])^N . \quad (8.64)$$

根据配分函数，我们可以计算出每个自旋的系综平均值：

$$\langle \sigma_i \rangle = \tanh[\beta \mu (\mathcal{H} + \mathcal{H}_{eff})] , \quad (8.65)$$

¹⁵我们用 $H^{(MF)}$ 来表示进行了平均场近似以后的系统哈密顿量，以区别于原来的哈密顿量 H 。

但是按照自洽性条件 (8.62), 我们应当有:

$$\mathcal{H}_{eff} = \frac{qJ}{\mu} \tanh[\beta\mu(\mathcal{H} + \mathcal{H}_{eff})] , \quad (8.66)$$

这个式子给出了 \mathcal{H}_{eff} 所必须满足的一个自洽性方程。

¶ 利用平均场近似可以讨论系统的自发磁化问题。所谓 **自发磁化** 是指在外磁场 $\mathcal{H} = 0$ 时, 系统仍然可以有非零的磁化, 即 $\langle \sigma_i \rangle \neq 0$ 。这正是 **铁磁性** 的根本特性。当然, 系统是否具有自发磁化是与温度有关的。一般说来在非常高的温度下, 系统完全呈现顺磁性, 不可能有自发磁化。当温度降低到某个临界温度时, 系统可以发生一个从顺磁相到铁磁相的二级相变。当温度低于临界温度时, 系统可以有非零的自发磁化。这个相变是一个二级相变, 或者称为连续相变, 因为当温度从高温连续地降低到临界温度以下时, 系统的自发磁化从零连续地变化到非零的数值。在临界区域内, 系统的性质由一些临界指数描写。

根据平均场近似的结果, 当外磁场 $\mathcal{H} = 0$ 时, 分子场必须满足自洽性条件 (8.66):

$$\mathcal{H}_{eff} = \frac{qJ}{\mu} \tanh(\beta\mu\mathcal{H}_{eff}) . \quad (8.67)$$

这个非线性方程的解可以分为两个情形来讨论。注意到双曲函数在小的 H_{eff} 处的行为是: $\tanh(\beta\mu\mathcal{H}_{eff}) \sim \beta\mu\mathcal{H}_{eff}$, 因此, 如果 $qJ/k_B T < 1$, 那么上面的方程将只有一个零解: $\mathcal{H}_{eff} = 0$; 反之, 如果 $qJ/k_B T > 1$, 那么上面的方程除了零解以外, 还有两个非零解, 这两个解互为相反数。可以证明, 这是两个非零解所对应的自由能更小。因此, 这时系统将有自发磁化。所以我们得到平均场近似下的易兴模型的临界温度为:

$$T_c = \frac{qJ}{k_B} , \quad (8.68)$$

或 $k_B T_c / J = q$ 。注意, 这个结果与晶格的维数无关, 只与配位数 q 和交换能量 J 有关。¹⁶利用双曲函数的泰勒展开式:

$$\tanh x \sim x - \frac{1}{3}x^3 + \dots , \quad (8.69)$$

我们可以求出在临界温度附近的分子场的大小, 进而求出平均自发磁化的数值:

$$\langle \sigma_i \rangle = \sqrt{3} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} , \quad (8.70)$$

从而在临界点附近自发磁化的大小与温度的关系为:

$$\langle \sigma_i \rangle \sim (T_c - T)^{1/2} . \quad (8.71)$$

¹⁶在平均场近似下, 一个二维三角晶格上的易兴模型与三维简单立方晶格上的易兴模型具有同样的临界温度(假定它们具有相同的 J 的话)。但是实际上两者的临界温度是很不同的, 因为维数会对模型的临界行为起十分重要的作用。这一点是平均场近似下无法解释的。

如果大家还对于我们在热力学中所引人的临界指数有印象的话（见热力学部分 13 节），我们发现，平均场近似给出了自发磁化的临界指数为： $\beta = 1/2$ ，与那里讨论的朗道理论的结果一致。

我们在前面已经看到，在平均场近似下，易兴模型的自发磁化（或者用朗道理论的语言说叫序参量）在临界区域满足：

$$m(T) \equiv \langle \mu \sigma_i \rangle \sim (T_c - T)^{1/2} . \quad (8.72)$$

这与朗道理论的预言完全一致。我们还可以求出其他热力学量的临界行为。例如，（等温）磁化率的定义为：

$$\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial \mathcal{H}} \right)_T , \quad (8.73)$$

利用平均场近似下的序参量表达式：

$$m = \mu \tanh[\beta(\mu \mathcal{H} + Jqm)] , \quad (8.74)$$

我们可以求出：

$$\chi_T \sim (T - T_c)^{-1} , \quad \mathcal{H} = 0 , T \rightarrow T_c , \quad (8.75)$$

所以，我们可以得知在平均场近似下的另一个另一个临界指数 $\gamma = 1$ 。如果我们研究在 $T = T_c$ 时序参量对于外场的依赖关系，我们发现 $\mathcal{H} \sim m^\delta$ ，并且在平均场近似下： $\delta = 3$ 。平均场近似下系统热容量的临界指数 $\alpha = 0$ 。¹⁷ 所有这些结果都和热力学中讨论的二级相变的朗道理论完全一致。这也并不奇怪，实际上可以证明，平均场近似下系统的自由能正是具有朗道理论中假设的形式。

44.3 临界点附近的涨落与关联

¶ 前面我们仅仅讨论了系统在平衡时的序参量的确定，没有讨论序参量可能的涨落。这些涨落在通常情况下是很小的，但是如果系统非常接近临界点，那么涨落的影响就不能忽略不计了。

要讨论涨落，我们就必须讨论系统中 **非均匀** 的序参量的变化。我们可以借鉴朗道理论的思想来构造系统的自由能：

$$F[m(\mathbf{r}), T] = \int d\mathbf{r} \left[a(T) + \frac{b(T)}{2} m^2(\mathbf{r}) + \frac{d(T)}{2} [\nabla m(\mathbf{r})]^2 + \frac{c(T)}{4} m^4(\mathbf{r}) + \dots \right] , \quad (8.76)$$

也就是说，系统的自由能是系统序参量 $m(\mathbf{r})$ 的泛函。显然，对于均匀的体系，使得自由能极小的解 \bar{m} 也是均匀的并且满足：

$$\bar{m}^2 = -\frac{b(T)}{c(T)} , \quad (8.77)$$

¹⁷确切地说，在平均场近似下，热容量在临界点附近并不发散，而是产生一个有限的跃变。

这正是热力学中朗道理论的结果。现在考虑系统中存在涨落，于是我们令

$$m(\mathbf{r}) = \bar{m} + \delta m(\mathbf{r}) , \quad (8.78)$$

一个重要的物理量是序参量的 **关联函数**，它的定义是：

$$C(\mathbf{r}) = \langle (m(\mathbf{r}) - \langle m(\mathbf{r}) \rangle)(m(0) - \langle m(0) \rangle) \rangle , \quad (8.79)$$

由于平移对称性，任何的位置 \mathbf{r} 处都有： $\langle m(\mathbf{r}) \rangle = \langle m(0) \rangle = \bar{m}$ 。我们可以将 $\delta m(\mathbf{r}) = m(\mathbf{r}) - \bar{m}$ 展开成傅立叶级数：

$$\delta m(\mathbf{r}) = m(\mathbf{r}) - \bar{m} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{m}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} , \quad (8.80)$$

其中 V 是系统的体积， $\tilde{m}_{\mathbf{k}}$ 为序参量的傅立叶分量。简单的计算可以证明，公式 (8.79) 中定义的关联函数可以表达为：

$$C(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}} \langle |\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} . \quad (8.81)$$

所以，只要计算出序参量的傅立叶分量的模方的统计平均就可以计算出系统的关联函数 $C(\mathbf{r})$ 。序参量的傅立叶分量反映了系统中序参量围绕其平均值的涨落情况。所以从这个式子也看出，系统中的统计关联与涨落的强弱是联系在一起的。一般来讲，系统内的涨落越强，统计关联也越强。

利用43节的关于涨落的准热力学理论可以来计算 $\langle |\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$ 。为此，我们取温度和 $\tilde{m}_{\mathbf{k}}$ 为独立变量。因为温度的涨落与 $\tilde{m}_{\mathbf{k}}$ 的涨落相互独立，我们可以进一步假定温度、体积恒定，来研究 $\tilde{m}_{\mathbf{k}}$ 的涨落问题。这时涨落的普遍公式可以写成：

$$W \propto \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) . \quad (8.82)$$

其中 ΔF 为系统自由能对于其平均值的偏离：

$$\Delta F = F - \bar{F} = \int \Delta f d\mathbf{r} , \quad (8.83)$$

按照朗道理论对于自由能的假设，系统的自由能密度为：

$$\Delta f = \frac{b(T)}{2} \delta m^2(\mathbf{r}) + \frac{d(T)}{2} [\nabla m(\mathbf{r})]^2 + \dots , \quad (8.84)$$

其中我们忽略了 $\delta m(\mathbf{r})$ 的高次项。平均场近似告诉我们，在临界点附近有： $b(T) = b_0|T - T_c|$ ，以及 $d(T) > 0$ 。所以，我们可以得到：

$$\Delta F = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} (b(T) + d(T)\mathbf{k}^2) |\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2 . \quad (8.85)$$

于是我们得到:

$$\langle |\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{Vk_B T}{b(T) + d(T)\mathbf{k}^2}, \quad (8.86)$$

将上式带入关联函数的公式得到:

$$C(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{b(T) + d(T)\mathbf{k}^2}. \quad (8.87)$$

如果我们假定体积非常大, 用积分代替求和, 我们得到:

$$C(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{4\pi d(T)} \frac{e^{-r/\xi}}{r}, \quad (8.88)$$

其中我们定义了 **关联长度** ξ :

$$\xi = \sqrt{\frac{d(T)}{b(T)}}, \quad (8.89)$$

关联长度的物理意义十分明确, 它代表了系统内两点之间的关联随距离衰减的特征长度。一般情况下, 关联长度是一个有限的正数。所以, 系统内部的两个点之间的关联随它们距离的增加而指数地衰减。但是, 如果系统处于临界点附近, 情况就不同了。由于在临界点附近 $b(T) \sim |T - T_c| \sim 0$, 我们发现在临界点附近关联长度 ξ 趋于无穷大:

$$\xi \sim |T - T_c|^{-\nu}, \quad \nu = \frac{1}{2}, \quad (8.90)$$

这个式子定义了另一个临界指数 ν 。在平均场近似下 (朗道理论), 临界指数 $\nu = 1/2$ 。在实际系统中, 临界点附近的关联长度也是发散的, 只是临界指数 ν 并不是平均场理论所预言的 $1/2$ 。在临界点上时, 系统内序参量的统计关联不再随距离而指数衰减, 而是表现出 **长程关联** (仅仅是按照距离的幂次衰减):

$$C(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{r^{-D+2-\eta}}, \quad (8.91)$$

其中 D 是系统的维数。上式定义了另一个临界指数 η 。在平均场近似下, 我们有 $\eta = 0$ 。对于实际的系统, 实验测定的 $\eta \sim 0.1$ 。

我们前面已经看到, 关联与涨落是一致的。所以, 在临界点附近系统内的统计关联长度发散, 系统内的涨落也趋于无穷。这是所有临界现象最普遍、最明显的标志性特征。

44.4 临界现象中的普适性

¶ 我们在自旋模型的讨论中一直是以易兴模型为例子的。实际上, 人们还研究过许多其他的自旋模型。这些模型的物理背景千差万别, 来自物理的各个领域而不仅仅局限于统计物理。最后人们发现, 许多原先完全无关的物理模型, 它们的临界行为竟然表现出高度地一致性。在临界点附近, 系统内的关联长度趋于无穷; 物理量都有确定的临界行为, 由

相应的临界指数描写。不仅如此，人们发现这些临界指数具有某种普适性。例如，易兴模型的临界指数在气液相变的临界点附近也被发现。两个看似毫无关系的相变却拥有相同的临界指数。这种现象又在其他一些模型中得到验证。于是，人们总结出所谓的临界现象的普适性 (Universality)：系统在连续相变的临界点附近的行为由一些具有一定普适性的临界指数描写。这些临界指数只与：系统在两相中对称性、系统的维数有关；与系统的微观细节（例如晶格结构等等）无关。

注意，这个普适性并不是说系统的所有性质都与系统的微观细节无关。它只是告诉我们临界指数（实际上还有其他一些物理量）是普适的。比如我们前面提到的系统的临界温度 T_c 就不是一个普适的量，它与系统的微观细节有关。应当指出的是，普适性是在自旋之间的相互作用是短程时才成立的。如果系统中的相互作用的力程不是短程的，那么普适性的结论有可能不成立。普适性的根本物理原因在于当系统接近临界区域时，系统内的特征关联长度 ξ 趋于无穷大。因此，这时只有大尺度上的物理才变得重要而系统在微观尺度上的细节完全不起任何作用。

¶ 在临界现象中，系统的对称性起着决定性的作用。实际上在连续相变中正是由对称性的变化来标志两个不同的相的。一般来讲，在一个相中系统具有较高的对称性（一般是高温相），在另一个相中系统具有相对低的对称性。例如在我们讨论的易兴模型中，在非铁磁相中晶格上的自旋取向是上下对称的，也就是说如果我们将 $\sigma_i \rightarrow -\sigma_i$ 变一下符号，系统的态并不改变。在低温的铁磁相中则不然。系统具有自发的磁化，从而系统不再具有符号改变后的对称性。所以我们说在铁磁相中，这个对称性被破缺了。需要注意的是，易兴模型的哈密顿量（外场是零时）是具有这种对称性的，但是如果温度低于临界温度时，系统的能量最低的态却不具备这个对称性。因此，P. W. Anderson 称这种现象为对称性自发破缺。事实上，所有二级相变（或者说连续相变）都是一个对称性自发破缺的过程。

45 实际气体的状态方程

我们在讨论近独立子系的统计理论时研究的一个重要例子就是理想气体。理想气体是实际气体在十分稀薄情形下的一个极限情形，真正的气体往往只是近似地符合理想气体的规律并与之有着系统的偏离。要从统计物理理论来计算这种偏离，运用以往的近独立子系的统计理论就不行了，必须从基本的系综理论出发来考虑系统的相互作用的影响。这一节中我们就来讨论这个问题。这个问题实际上是个十分复杂的问题，我们将仅作一个简单的介绍，这方面的研究一直都是统计物理中的前沿问题。

¶ 为了简单起见，我们将利用正则分布来讨论单原子分子组成的经典气体的物态方程。该气体由 N 个气体分子组成，整个系统的总能量为：

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \phi(r_{ij}) , \quad (8.92)$$

其中 \mathbf{p}_i 是第 i 个分子的平动动量, m 是气体分子的质量; $\phi(r_{ij})$ 是第 i 个分子与第 j 个分子之间的相互作用的势能, 我们假定它只是两个分子之间距离 $r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 的函数。

要计算系统的物态方程或其他任何热力学性质, 我们必须计算其正则配分函数 Z :

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \cdots \int e^{-\beta E} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N . \quad (8.93)$$

上式中的动量的积分可以很容易地作出, 因此我们有:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} , \\ Q &= \int \cdots \int \exp \left(-\beta \sum_{i<j} \phi(r_{ij}) \right) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N , \end{aligned} \quad (8.94)$$

公式 (8.94) 中的 Q 被称为 **位形积分**。所以, 实际气体的正则配分函数的计算完全依赖于系统位形积分的计算。一般来讲, 位形积分的计算是比较复杂的, 因此往往需要运用各种近似方法, 其中最为常见的就是 **集团展开** 的方法。¹⁸ 下面我们就 **简要** 介绍一下这个方法。所谓简要是指我们将不太顾忌数学上的严格性, 而更侧重所得到的物理结果。¹⁹

在集团展开方法中, 我们首先定义函数:

$$f_{ij} = e^{-\beta\phi(r_{ij})} - 1 . \quad (8.95)$$

我们将假定分子之间的相互作用是短程的, 也就是说, 势函数 $\phi(r_{ij})$ (从而函数 f_{ij} 也是如此) 当分子之间距离 r_{ij} 超过其作用力程时迅速地趋于零。这个假设是有其物理根据的, 多数中性分子组成的气体都满足这个条件。具体地确定分子之间相互作用势的具体形式是个十分复杂的量子力学问题。我们这里并不准备深入分析。我们所需要的只是势函数的短程性, 这个力程一般只是分子大小的几倍。所以, 函数 f_{ij} 只是在空间的很小的 (大约只有分子尺度的大小) 区域中才不为零。集团展开正是将 f_{ij} 作为 **微扰** 来处理的一种展开。我们可以将位形积分写成:

$$\begin{aligned} Q &= \int \cdots \int \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\ &\approx \int \cdots \int \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} \right) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N , \end{aligned} \quad (8.96)$$

其中我们仅仅保留了展开式的头两项。第一项的贡献为 $Q = V^N$, 与动量部分的积分结合正好给出理想气体的正则配分函数。所以, 第一项就代表了理想气体的贡献。第二项含有

¹⁸这个方法首先是由 Mayer 夫妇 (J.E. Mayer & M.G. Mayer) 提出的。

¹⁹集团展开方法是一个相当严格的理论, 有兴趣的读者可以参考相应的参考文献 [8, 9]。我们这里虽然进行了一些不必要的假设, 但是所得到的物理结论与严格的理论相同。

一个 f_{ij} ，它的贡献代表了对于理想气体的修正。这个修正一共有 $N(N-1)/2$ 项并且每一项的贡献都相等，我们忽略 N 与 $(N-1)$ 的区别，得到：

$$Q = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V^2} \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right), \quad (8.97)$$

如果我们引入 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 的质心坐标 $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ 和相对位置 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ ，那么我们发现函数 f_{12} 只依赖于相对位置 \mathbf{r} ，所以我们可以将 \mathbf{R} 积分出来，它又贡献一个因子 V 。所以我们有：

$$Q = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r} \right), \quad (8.98)$$

系统的热力学性质直接与位形积分的对数有关，我们将上式取对数并且将对数函数展开得到：

$$\log Q = N \log V + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r}. \quad (8.99)$$

我们引入 **第二维里系数** $B_2(T)$ ，其定义为：

$$B_2(T) = -\frac{N}{2} \int f_{12} d\mathbf{r}. \quad (8.100)$$

于是，系统位形积分的对数可以写成：

$$\log Q = N \log V - B_2(T) \frac{N}{V}. \quad (8.101)$$

运用热力学公式我们立刻得到系统的压强（状态方程）：

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{B_2(T)}{V} \right). \quad (8.102)$$

这就是实际气体状态方程的近似表达式。我们看到，只要知道了分子之间相互作用势的形式，就可以计算出第二维里系数 $B_2(T)$ 从而得到气体状态方程相对于理想气体的偏离。一般地可以证明，实际气体的状态方程可以写成 $1/V$ 的级数，其系数称为维里系数，这正是昂尼斯（Onnes）方程的形式。因此，统计物理的集团展开给了昂尼斯方程一个微观解释。²⁰

¶ 要具体的计算维里系数必须知道分子之间相互作用势的具体形式。一个非常常用的半经验公式是所谓的 **列纳德—琼斯势**（Lenard-Jones potential）：

$$\phi(r) = \phi_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (8.103)$$

也就是说，在小的距离上是一个正比于 $1/r^{12}$ 的排斥势，而在大的距离上是一个正比于 $1/r^6$ 的吸引势。这个势能有时又被称为 $12-6$ 势，它由两个参数描述： ϕ_0 标度势能的大

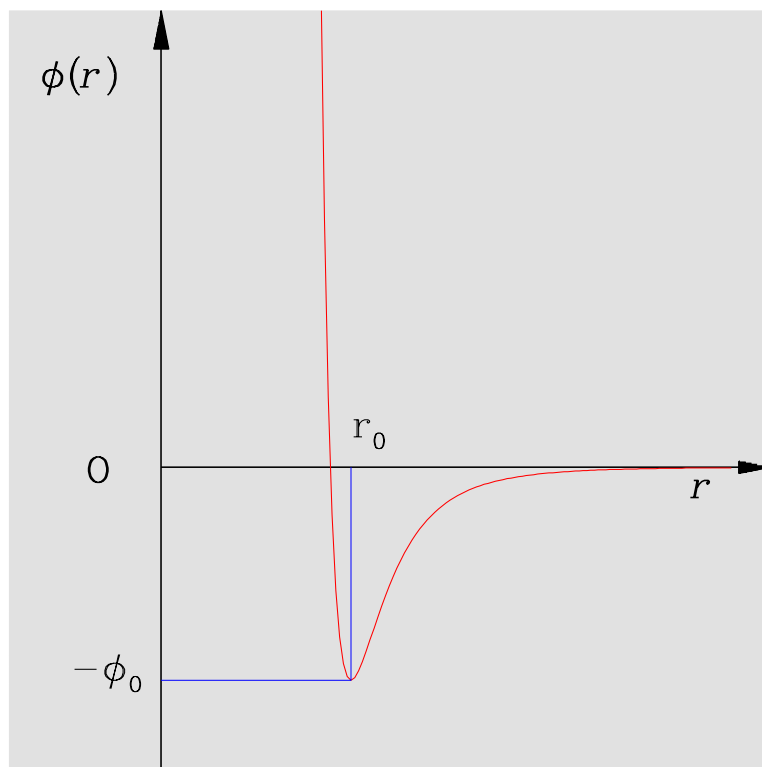


图 8.1: 列纳德-琼斯势的示意图。

小； r_0 标度相互作用的力程。²¹ 在图 8.1 中我们画出了列纳德-琼斯势的示意图。列纳德-琼斯势可以相当好地描述分子之间的相互作用，但是利用它计算维里系数还是比较复杂的。为了简化计算，我们将采用更为简化的势模型：

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} +\infty & r < r_0 \\ -\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r \geq r_0 \end{cases} \quad (8.104)$$

也就是说，在大距离上与列纳德-琼斯势一致，在小距离处我们用硬心势（或者称钢球

²⁰我们这里做了两个近似，第一个近似是在得到公式 (8.96) 的时候；第二个近似是在得到公式 (8.99) 的时候。以上每一个近似都会引入误差，但是更为严格的理论分析表明：它们所引入的误差相互抵消了。所以我们得到的实际气体的状态方程 (8.102) 以及相应的第二维里系数的表达式 (8.100) 都是正确的。

²¹这个势是一个半经验的公式。由它计算出来的实际气体的状态方程与实验符合的相当好。中性分子在大距离上的、正比于 $1/r^6$ 相互吸引势是有它的量子力学基础的。这种相互作用被称为范德瓦耳斯相互作用，它实际上是电偶极相互作用的量子力学体现。

• • • • •

势) 来替代列纳德-琼斯势中的 $1/r^{12}$ 的排斥势。利用球坐标进行计算, 我们最终得到如下的第二维里系数表达式:

$$B_2(T) = b - \frac{a}{Nk_B T}, \quad (8.105)$$

其中常数 a 和 b 与势能参数 r_0 和 ϕ_0 之间的关系为:

$$a = \frac{2\pi}{3} N^2 \phi_0 r_0^3, \quad b = \frac{2\pi}{3} N r_0^3. \quad (8.106)$$

从而气体的状态方程可以写为:

$$p = \frac{Nk_B T}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (8.107)$$

这正是范德瓦耳斯 (Van der Waals) 气体的状态方程。所以我们看到范氏气体可以看成是分子之间由一个短程排斥和长程吸引时的气体的状态方程。常数 b 体现了分子的固有体积 (短程排斥) 效应; 而常数 a 则体现了相互吸引的强弱。

相关的阅读

这一章我们讨论了经典的系综理论, 对于量子系综理论 (密度算法的表述方式) 则没有涉及。有一定量子力学基础的读者可以参考 Landau 的书 [3]。系综理论的一个经典应用是非理想流体的物态方程 (例如 Mayer 的集团展开理论), 由于课时的限制, 我们没有把它完整包含进来而只是提供了一个简化的版本。想要深入讨论这个问题的读者可以参考 [11, 8, 9] 等书籍。我包含进来了一节关于自旋模型的讨论。其主要目的是要让读者了解这个十分广泛而活跃的领域: 临界现象与相变。可以说各种相变和临界现象一直是近年来凝聚态物理和统计物理的活跃的前沿。希望我们简短的讨论能够使大家稍微领略一下这些进展。更为详细的讨论可以参考 [10]。

第九章 非平衡态统计

本章提要

- 玻耳兹曼微分积分方程 (46)
- 玻耳兹曼 H 定理 (47)
- 细致平衡与平衡分布 (48)
- 输运现象 (49)

前面我们讨论的主要是平衡态统计物理，这也是发展的比较完善的统计物理分支，它主要研究的是处于平衡态的宏观体系的统计性质。但是我们知道，在实际的应用过程中常常会遇到所研究的系统并不处于平衡态，其中往往还伴随有不可逆过程的进行。例如：物质从高密度的区域向低密度区域的扩散过程；高温向低温的热传导过程；粘滞现象；金属在外场中的导电现象等等。这些现象比起平衡态的统计问题要复杂得多。研究这些问题就是统计物理的另一个重要分支—非平衡态统计物理。

非平衡态统计物理的起源是分子运动论，而首先开创这方面研究的就是统计物理的奠基人之一，奥地利物理学家玻耳兹曼。他首先研究了稀薄气体趋于平衡的问题，推导出了著名的玻耳兹曼微分积分方程。后来，他又证明了 H 定理，从而在非平衡态时给出了熵的统计诠释。按照现在的理解，玻耳兹曼所研究的实际上是系统处在离平衡不远时的统计性质，这是非平衡态统计中发展比较完善的一部分理论（感谢 Boltzmann, Chapman, Enskog 等人的贡献）。真正的远离平衡态的非平衡态统计问题实际上更为复杂，也没有很完善的理论。这方面的基础是所谓的 BBGKY（是五个物理学家的名字的缩写：Born, Bogoliubov, Green, Kirkwood, Yvon）序列。这是一个关于系统几率分布函数的一个无穷序列耦合方程。要想真正进行计算，必须对它进行某种截断（这相应于某种近似）。总之，这方面的研究一直是非平衡态统计物理发展的前沿。

本章中我们将主要讲述玻耳兹曼的（近平衡的）非平衡态统计物理理论，特别是玻耳兹曼微分积分方程以及它的重要推论— H 定理；然后我们利用这个方程来讨论各种输运现象。最后，我们将简单讨论一下涨落现象。

46 玻耳兹曼微分积分方程

¶ 考虑处于非平衡态的气体中的分子，玻耳兹曼理论的基本假设之一就是所谓的局域平衡假设。这个假设是说，虽然系统是处于非平衡态，系统在各个位置的性质可以不同，但是我们可以取宏观小、微观大的一个小体积元，在任意一个时刻该小体积元内的子系统（依然是一个宏观系统，所以说是微观大）仍然可以看成是处于平衡的。这就是所谓的局域平衡假设。所以，我们可以用 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 来表示在时刻 t ，处于位置 \mathbf{r} 处的小体积元 $d\mathbf{r}$ 内，速度处于 \mathbf{v} 处的小速度体积元 $d\mathbf{v}$ 内的平均气体分子数目。我们的目的就是要得到关于单粒子分布函数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ 的一个方程。

在 dt 间隔内，在上述空间及速度体积元内的分子数目的改变为：

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} dt d\mathbf{r} d\mathbf{v} . \tag{9.1}$$

这个改变可以由下列两个原因引起：一个是处于该体积元内的气体分子由于本身的速度-速度在 dt 间隔内的积分会改变分子的位置-或外场引起的分子的加速度-加速度在 dt 间隔内的积分会改变分子的速度-所引起的，这种改变是连续的变化，称为漂移变化 (drift change)；另一种变化是由于分子之间的碰撞引起的分子数目的改变，我们称之为碰撞变化 (collision change)。下面我们将分别计算这两种变化所带来的贡献。

¶ 我们首先计算比较简单的漂移变化。考虑由 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 组成的（六维的）体积元，它由六对超平面组成： $(x, x + dx), \dots, (v_3, v_3 + dv_3)$ 。我们只要计算在 dt 时间内分别从这六对超平面进出体积元的分子数就可以了。以位于 x 处的超平面为例，如果分子要在 dt 时间间隔后进入该体积元，那么它目前必须处在“底面积”为 $dA = dydzdv_1dv_2dv_3$ ，高为 xdt 的柱体内。这个柱体内的分子数为： $(f\dot{x})_x dt dA$ 。同样，在时间间隔 dt 内，从 $x + dx$ 超平面处流出的分子数为：

$$(f\dot{x})_{x+dx} = \left[(f\dot{x})_x + \frac{\partial}{\partial x} (f\dot{x}) dx \right] dt dA .$$

这两个贡献相减就得到从 $(x, x + dx)$ 这一对超平面进入体积元的净分子数： $-\frac{\partial}{\partial x} (f\dot{x}) dt d\mathbf{r} d\mathbf{v}$ 。通过类似的讨论，我们可以得到其他 5 对超平面的贡献。于是，由于运动所引起的漂移变化可以写成：¹

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_D = - [\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f\dot{\mathbf{r}}) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f\dot{\mathbf{v}})] , \tag{9.2}$$

¹对于熟悉流体力学的读者，这部分的推导是不必要的。它完全与流体力学中连续方程的推导类似。

其中 $(\partial f/\partial t)_D$ 中的脚标 D 代表是漂移 (Drift) 引起的分布函数的时间变化率。

¶ 比较复杂的是碰撞所引起的分布函数的变化率, 这时我们必须讨论分子之间碰撞的细节。我们首先假定气体是稀薄的, 因此三个气体分子发生三体碰撞的概率是极小的, 所以我们将仅仅考虑两体碰撞。这里, 我们再考虑最为简化的情形, 即假设气体分子可以看成是一个经典的理想刚球。在图 9.1 中我们显示了两个理想刚球发生碰撞的情形。我们用

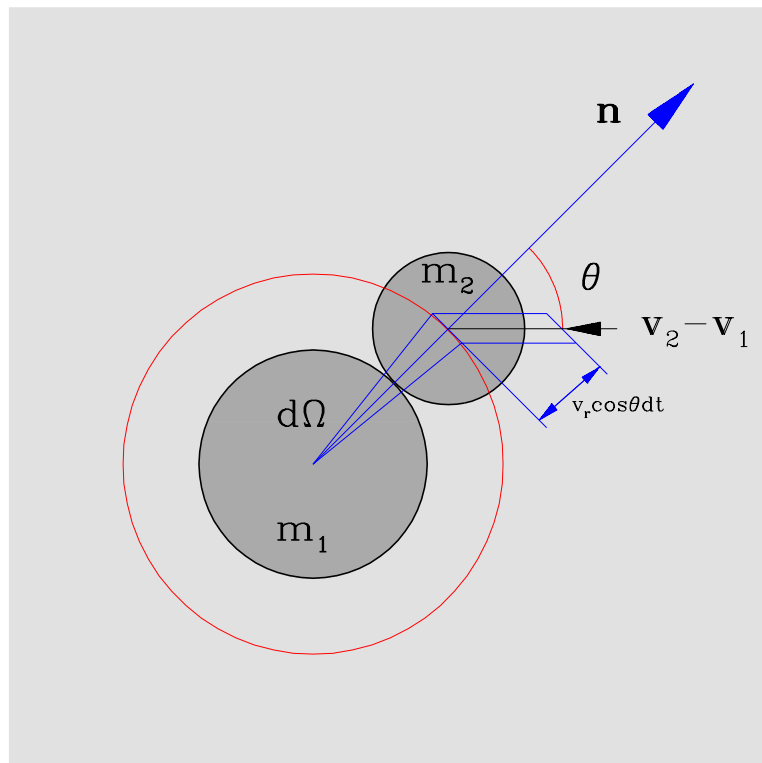


图 9.1: 两个刚性的气体分子发生碰撞的示意图。

m_1 和 m_2 来表示两个气体分子的质量; 它们的直径分别为 d_1 和 d_2 ; 碰撞前的速度分别为 \mathbf{v}_1 和 \mathbf{v}_2 ; 碰撞后的速度分别为 \mathbf{v}'_1 和 \mathbf{v}'_2 。我们进一步假定碰撞是弹性的, 于是由动量守恒和能量守恒我们得到:

$$\begin{cases} m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 = m_1 \mathbf{v}'_1 + m_2 \mathbf{v}'_2, \\ \frac{1}{2} m_1 \mathbf{v}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \mathbf{v}_2^2 = \frac{1}{2} m_1 \mathbf{v}'_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \mathbf{v}'_2^2. \end{cases} \quad (9.3)$$

以上守恒方程共有 4 个, 所以还不足以全部确定碰撞后分子的速度 \mathbf{v}'_1 和 \mathbf{v}'_2 (六个变量)。我们还必须指定碰撞发生的方向 \mathbf{n} 。碰撞的方向 \mathbf{n} 给定后所有的参数就完全确定了。我们

可以将碰撞后的分子速度表达为：

$$\begin{cases} \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n} , \\ \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n} , \end{cases} \quad (9.4)$$

很容易验证：两个分子的相对速度 $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ 的大小在碰撞前后是不变的，而它在碰撞方向 \mathbf{n} 上的投影会变号：

$$\begin{cases} (\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1)^2 = (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)^2 \equiv v_r^2 , \\ (\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot \mathbf{n} = -(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} . \end{cases} \quad (9.5)$$

如果愿意，我们还可以将 \mathbf{v}_1 和 \mathbf{v}_2 用 \mathbf{n} 以及 \mathbf{v}'_1 和 \mathbf{v}'_2 来表达：

$$\begin{cases} \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}'_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot (-\mathbf{n})] (-\mathbf{n}) , \\ \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}'_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot (-\mathbf{n})] (-\mathbf{n}) , \end{cases} \quad (9.6)$$

如果与公式 (9.4) 比较一下我们就不难发现，这两个式子的形式相同，所不同的是 \mathbf{n} 换成了 $(-\mathbf{n})$ 。这个事实意味着，如果两个分子碰撞前的速度分别是 \mathbf{v}'_1 和 \mathbf{v}'_2 ，碰撞方向为 $\mathbf{n}' = -\mathbf{n}$ ，那么碰撞后的速度就一定是 \mathbf{v}_1 和 \mathbf{v}_2 。如果我们称 $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ 到 $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ 的碰撞为 **正碰撞**，那么由 $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ 到 $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ 的碰撞可以称为 **反碰撞**。正反碰撞的这种对称性是由于经典力学规律的时间反演不变性。

在图 9.1 中，我们以第一个分子的中心为球心画出了一个半径为 $R_{12} \equiv (d_1 + d_2)/2$ 的球面（用红线表示），它经过第二个分子的中心。假设第二个分子相对于第一个分子的入射速度与碰撞方向 \mathbf{n} 的夹角为 θ ，显然只有 $\theta \in [0, \pi/2]$ 时碰撞才能发生。在 dt 时间间隔内，如果第二个分子要在以 \mathbf{n} 为轴线的立体角 $d\Omega$ 之内与第一个分子发生碰撞，它必须处在以 $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ 为轴线，以 $v_r \cos \theta dt$ 为高、以 $R_{12}^2 d\Omega$ 为底的柱体之内。因此，一个速度为 \mathbf{v}_1 的分子，在 dt 内与速度位于 $d\mathbf{v}_2$ 内的分子，在以 \mathbf{n} 为轴线的立体角 $d\Omega$ 之内发生碰撞的次数为：

$$f_2 d\mathbf{v}_2 R_{12}^2 v_r \cos \theta d\Omega dt ,$$

其中 $f_2 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t)$ 。通常人们用符号 $\Lambda \equiv R_{12}^2 v_r \cos \theta$ ，于是上面的碰撞次数可以写成：

$$f_2 \Lambda d\mathbf{v}_2 d\Omega dt . \quad (9.7)$$

将上式乘以 $d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1$ 内的分子数 $f_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1$ ，²我们就得到了在时间间隔 dt 之中，在体积元 $d\mathbf{r}$ 、速度间隔 $d\mathbf{v}_1$ 内的分子与速度间隔在 $d\mathbf{v}_2$ 内的分子在以 \mathbf{n} 为轴线的立体角 $d\Omega$ 之内发生碰撞的次数：

$$f_1 f_2 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega dt d\mathbf{r} . \quad (9.8)$$

²这里 f_1 是 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$ 的简写。

为了不用千万次地重复上面这句无穷复杂且绕口的话，我们给这个碰撞次数一个特别的名称，称其为 **元碰撞数**。在元碰撞中，原先处于 $d\mathbf{v}_1$ 和 $d\mathbf{v}_2$ 中的分子，在以 \mathbf{n} 为轴线的立体角中碰撞后，变成了速度位于 $d\mathbf{v}'_1$ 和 $d\mathbf{v}'_2$ 中分子。这就是由于碰撞引起的分子数的 **减少**。另一方面，原先不处在 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1$ 内的分子有可能经碰撞被碰到这个区间内。这个过程恰恰由元反碰撞给出的。类似地，**元反碰撞数** 为：

$$f'_1 f'_2 d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 \Lambda' d\Omega dt d\mathbf{r} , \quad (9.9)$$

其中 f'_1 和 f'_2 分别是 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t)$ 和 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_2, t)$ 的简写；而 $\Lambda' = R_{12}^2(\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2) \cdot \mathbf{n}' = \Lambda$ ，其中我们利用了性质 (9.5)。

于是，我们将由碰撞引起的、在时间间隔 dt 内、在 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1$ 中气体分子数目的改变写成：

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_C dt d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} , \quad (9.10)$$

其中脚标 C 表示由于碰撞 (Collision) 引起的变化率。要得到这个贡献，我们必须将上面计算出来的元反碰撞数减去元碰撞数，再对第二个分子的速度 $d\mathbf{v}_2$ 以及碰撞方向 \mathbf{n} 积分。为此，我们必须将所有的 $d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2$ 换成 $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$ 。利用正反碰撞的对称性不难证明这个换元的雅克比行列式为一，所以 $d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 = d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$ 。我们又有： $\Lambda' = \Lambda$ ，所以我们得到：

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_C dt d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} = dt d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) d\mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega , \quad (9.11)$$

两边消去 $dt d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r}$ ，将 \mathbf{v}_1 换成 \mathbf{v} ， \mathbf{v}_2 换成 \mathbf{v}_1 ，我们得到碰撞引起的分布函数的变化率为：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_C = \int (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega , \quad (9.12)$$

将碰撞引起的变化率与漂移引起的变化率结合我们就得到了著名的 **玻耳兹曼**

微分积分方程：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f\dot{\mathbf{r}}) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f\dot{\mathbf{v}}) = \int (f'_1 f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega . \quad (9.13)$$

这是一个关于气体分子单粒子分布函数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ 的非线性微分积分方程。该方程的数学结构是相当复杂的。

¶ 虽然我们仅仅讨论了两个刚球碰撞情形下的玻耳兹曼方程的推导，但是这个方程实际上具有更为普遍的适用性。例如，对于一个一般的碰撞，我们只需要将碰撞项中换成相应的两粒子散射截面就可以了。至于说散射截面的计算，这是力学（或经典或量子）的问题，不是统计物理要解决的问题。

¶ 当年玻耳兹曼在推导出方程 (9.13) 后认为这个方程是严格的力学结果，没有做任何假设。后来，他从这个微分积分方程出发推出了 H 定理，于是玻耳兹曼认为他已经完成

了他的宏愿，即将统计物理完全从纯力学的基础推导出来。但实际上并不是如此。除了我们前面提到的忽略三体碰撞或更多体碰撞的假设以外，在推导过程之中实际上我们还引入了一个假设，这个假设是一个具有统计性的假设，人们一般称之为分子混沌性假设。

³ 具体的说，为了得到两个分别处在 $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1$ 和 $d\mathbf{r}_2 d\mathbf{v}_2$ 中两个分子的碰撞数，我们仅仅是将两个单粒子分布函数乘起来：

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{v}_2, \quad (9.14)$$

这实际上是一个近似，因为这等于假设相互碰撞的两个分子之间不存在任何的统计关联，也就是说，双粒子分布函数只是单粒子分布函数的简单乘积。当然这个假设在两个分子相隔很远时，应当是可以接受的。但是在两个粒子发生碰撞时，两者的分布必然由一定的统计关联。这在玻耳兹曼方程的推导中被忽略了。如果我们要考虑这个效应，那么关于单粒子分布函数的玻耳兹曼方程中就会含有双粒子分布函数，我们就必须在推导双粒子分布函数所满足的方程。那个方程中又会涉及三粒子分布函数等等。最后，对于一个由 N 个分子组成的系统，我们只能得到 N 个联立的方程序列（Hierachy），⁴ 而不可能得到一个仅仅包含单粒子分布函数的闭合的方程。

47 玻耳兹曼 H 定理

¶ 为了研究系统从不平衡趋于平衡的问题，同时也是为了给熵一个统计物理的定义，玻耳兹曼在苦心钻研后，于 1872 年引入了下列的物理量 H ，并证明了它满足的一个定理。玻耳兹曼的定义为：

$$H(t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \log f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}, \quad (9.15)$$

显然， $H(t)$ 只是时间的函数。它随时间的变化率为：

$$\frac{dH}{dt} = \int (1 + \log f) \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (9.16)$$

现在我们将玻耳兹曼微分积分方程 (9.13) 带入，得到：

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & - \int (1 + \log f) \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ & - \int (1 + \log f) \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ & - \int (1 + \log f) (f f_1 - f' f'_1) d\mathbf{r} d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega, \end{aligned} \quad (9.17)$$

³玻耳兹曼本人称之为 Stosszahlansatz，或者说是“碰撞数假设”。

⁴这实际上就是所谓的 BBGKY 序列（Born-Bogoliubov-Green-Kirkwood-Yvon hierachy）。我们这里就不详细的讨论这个普遍理论了。

利用高斯定理很容易证明上面式子中的第一项的贡献为零。由于 $\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}/m$ ，其中 \mathbf{F} 为外力，对于多数的力的形式都满足 $\nabla_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{F} = 0$ 。于是，我们很容易说明上面式子的第二项也为零。因此我们就剩下：

$$\frac{dH}{dt} = - \int (1 + \log f)(f f_1 - f' f'_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega d\mathbf{r} . \quad (9.18)$$

将上式中的积分变量 \mathbf{v} 和 \mathbf{v}_1 互换并不改变积分的数值，我们有：

$$\frac{dH}{dt} = - \int (1 + \log f_1)(f f_1 - f' f'_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega d\mathbf{r} . \quad (9.19)$$

将公式 (9.18) 与公式 (9.19) 相加再除以二得到：

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{1}{2} \int (2 + \log f f_1)(f f_1 - f' f'_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega d\mathbf{r} . \quad (9.20)$$

利用正反碰撞的对称性，将上式中的 \mathbf{v} 和 \mathbf{v}' 互换， \mathbf{v}_1 和 \mathbf{v}'_1 互换，同时利用 $d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1 = d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1$ 和 $\Lambda = \Lambda'$ ，我们有：

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{1}{2} \int (2 + \log f' f'_1)(f' f'_1 - f f_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega d\mathbf{r} . \quad (9.21)$$

将公式 (9.21) 与公式 (9.20) 相加再除以二得到：

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{1}{4} \int (\log f f_1 - \log f' f'_1)(f f_1 - f' f'_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega d\mathbf{r} . \quad (9.22)$$

注意被积函数永远是非负的，积分的测度也是正的，所以我们得到：

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 , \quad (9.23)$$

这就是著名的玻耳兹曼 H 定理⁵，它告诉我们由公式 (9.15) 所定义的函数 H 是随时间单调减小的函数。上面的等号当且仅当

$$f f_1 = f' f'_1 \quad (9.24)$$

时成立。这个条件被称为细致平衡条件。

¶ H 定理指出，当分布函数随时间变化时， H 总是趋向于减小。当系统达到平衡时，分布函数不再随时间变化，因此 H 也一定达到了它的极小值而不再变化。所以 H 定理给出了系统趋于平衡的统计物理解释，也给出了趋向平衡的速率。我们知道，系统趋于平衡的过程是个不可逆过程。在这个过程中系统的熵也是单调增加的。⁵很自然的猜测就是 H 是一个与系统的熵密切相关的物理量。事实上，对于稀薄的气体，可以取熵的定义为：

$$S = -k_B H + C , \quad (9.25)$$

⁵这里提到的熵是在不可逆过程热力学中所讨论的局域熵。这个定义是以局域平衡假设为前提的。

其中 C 是一个常数。

¶ 围绕玻耳兹曼的 H 定理，历史上有过许多激烈的争论。最为重要的就是关于微观可逆性与宏观不可逆性的矛盾。我们知道，牛顿力学对于时间反演是不变的，所以基于牛顿力学的所有力学量必定是时间反演不变的，而不可能出现随时间永远单调增加或减少的量。但是玻耳兹曼方程所推出的 H 定理却预言物理量 H 是单调减少的。我们对于这个矛盾的解释是这样的。玻耳兹曼定义的物理量 H 不是一个纯力学量，它是一个统计量。所以，无论从玻耳兹曼方程的推导，还是从 H 的定义看，都包含了统计的成分（分布函数正是这种统计思想的集中体现）。正因为如此， H 可以是单调减少的，或者说对于一个宏观系统来讲， H 增加的几率简直是微乎其微。这个可能性甚至比一个不识字的文盲从字典里随机地选字出来，而选出的排列次序正好与《红楼梦》一字不差还要小。因此，从统计物理的角度来看， H 定理无疑是没有任何矛盾的。

48 细致平衡条件与平衡分布

¶ 按照玻耳兹曼的 H 定理，当气体达到平衡时分布函数满足：

$$f_1 f_2 = f'_1 f'_2, \quad (9.26)$$

如果与元碰撞数的公式 (9.8) 和元反碰撞数的公式 (9.9) 比较我们发现平衡条件意味着在平衡时元碰撞数与元反碰撞数正好相等。也就是说，这时任何单元的正碰撞和反碰撞的效果都相互抵消。这就是细致平衡条件的名称的由来。一般说来，如果细致平衡条件得到满足，系统一定处于平衡态；但反之却未必如此。也就是说，系统处于平衡时不一定要求满足细致平衡条件。但是，如果系统的分布函数满足玻耳兹曼微分积分方程，上一节的 H 定理的证明告诉我们，细致平衡条件时系统达到平衡的充分必要条件。

现在我们假定系统满足细致平衡条件并达到平衡，我们可以将细致平衡条件取对数得到：

$$\log f_1 + \log f_2 = \log f'_1 + \log f'_2 \quad (9.27)$$

这是一个关于分布函数对数的线性函数方程。它表明分布函数的对数在碰撞前后是个守恒量。于是我们知道， $\log f$ 一定是 1 , $m\mathbf{v}$ 和 $\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$ 这五个守恒量的线性组合。所以我们发现分布函数一定可以写成：

$$f = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m}{2k_B T} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 \right), \quad (9.28)$$

其中五个常数 n , T 和 \mathbf{v}_0 的物理意义分别为分子数密度、温度和气体的整体宏观速度。一般说来，这些常数都还可以是位置 \mathbf{r} 的函数。但是，由于细致平衡条件和玻耳兹曼方程我们知道：

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = 0, \quad (9.29)$$

其中 \mathbf{F} 为单位质量所受的外力。于是我们将分布函数的解 (9.28) 带入上式得到:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla \left(\log n + \frac{3}{2} \log \frac{m}{2\pi k_B T} - \frac{m}{2k_B T} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 \right) = \frac{m}{k_B T} \mathbf{F} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0) , \quad (9.30)$$

上式要对于任意的 \mathbf{v} 都成立, 所以等式两边 \mathbf{v} 的各个幂次的系数都要相等。其中令 \mathbf{v} 的三次方的系数相等得到:

$$\nabla T = 0 , \quad (9.31)$$

即在平衡系统中温度一定是均匀的。如果令条件 (9.30) 中的 \mathbf{v} 的二次方的系数相等, 我们有:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_0) = 0 . \quad (9.32)$$

这个方程的解为:

$$\mathbf{v}_0 = \mathbf{a} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} , \quad (9.33)$$

其中 \mathbf{a} 和 $\boldsymbol{\omega}$ 都是常数矢量, 分别代表平动速度和角速度。所以处于平衡态的气体只可能有具有恒定速度的平动和恒定角速度的转动。令式 (9.30) 中的 \mathbf{v} 的一次方的系数相等并利用 $\mathbf{F} = -\nabla\varphi$, 我们有:

$$n = n_0 \exp \left(\frac{m}{2k_B T} \mathbf{v}_0^2 - \frac{m}{k_B T} \varphi \right) . \quad (9.34)$$

如果令式 (9.30) 中的 \mathbf{v} 的零次方的系数相等, 我们又得到对于 \mathbf{v}_0 的一个约束:

$$\mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{F} = 0 , \quad (9.35)$$

即整体运动的速度 \mathbf{v}_0 必须与外力垂直。例如在重力场中的一个以角速度 $\boldsymbol{\omega}$ 转动的容器中的气体, 当气体达到平衡时, 气体分子的分布函数为:

$$n = n_0 \exp \left(\frac{m\omega^2}{2k_B T} r^2 - \frac{mgz}{k_B T} \right) . \quad (9.36)$$

49 输运现象

前面几节中我们推导出了玻耳兹曼微积分方程并利用它证明了著名的 H 定理。下面我们要利用这个方程来研究流体中的 **输运现象**。输运现象包含了非常丰富的具体物理过程, 例如扩散、热传导、粘滞现象、导电现象、霍尔效应、巨磁阻现象等等。我们这里将主要讨论一些简单的、经典输运现象。

49.1 玻耳兹曼方程的驰豫时间近似

¶ 利用玻耳兹曼微积分方程研究输运现象就必须求解这个方程。一般来说, 这个方程的求解在数学上是十分复杂的。我们将主要讨论在驰豫时间近似下方程的求解。

我们注意到，玻耳兹曼方程的复杂性主要在于碰撞项的贡献，这个贡献出现在积分号下从而使得整个方程不再是简单的微分方程，而成了一个微分积分方程；另外，这一项也使得方程变成了一个非线性方程。因此，驰豫时间近似就试图将这两个困难克服掉。在驰豫时间近似下，我们将由碰撞所引起的分布函数的变化率近似写成：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}, \quad (9.37)$$

其中 $f^{(0)}$ 为系统平衡时的分布函数（与时间无关）， τ_0 是一个具有时间量纲的、与时间无关的常数，称为**驰豫时间**。上式就称为玻耳兹曼方程的驰豫时间近似。驰豫时间的物理意义是系统中分布函数对于其平衡分布函数的偏离的特征衰减时间。一般来讲，驰豫时间可以与粒子的速度有关，进一步的近似下可以假定它是常数。它一般与分子两次碰撞之间经历的平均时间间隔是同一个数量级的。于是，在驰豫时间近似下玻耳兹曼方程变为：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f\dot{\mathbf{r}}) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f\dot{\mathbf{v}}) = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}. \quad (9.38)$$

我们看到，在驰豫时间近似下，玻耳兹曼方程变成了一个线性的偏微分方程。

49.2 流体的粘滞现象

¶ 考虑一团以宏观速度 v_0 沿 y 方向流动的流体，并且假定这个流动的宏观速度是坐标 x 的函数。为简单起见，可以假定 $v_0(x)$ 随坐标 x 而线性地增加。现在我们考虑流体中垂直于 x 轴的一个平面 $x = x_0$ 。在平面 $x = x_0$ 右方的流体会给这个平面左方的流体在单位面积上施加 p_{xy} 的作用力，这就是流体的粘滞现象。**牛顿粘滞定律** 告诉我们：

$$p_{xy} = \eta \frac{dv_0(x)}{dx}, \quad (9.39)$$

其中 η 称为流体的（剪切）**粘滞系数**（sheer viscosity）。⁶

从微观上看这个力的存在是很好理解的。与平面 $x = x_0$ 左方的流体相比，在平面 $x = x_0$ 右方的流体的分子平均来说具有较大的 y 方向的动量。由于两方分子在 x 方向上的速度没有区别，所以流体分子从左方进入右方和从右方进入左方的机会相等。由于分子从右方进入左方是携带了较大的动量，所以平均来讲右方的流体就会对左方的流体施加一个净作用力，或者说右方流体中的动量被输运到了左方。因此我们得到：

$$p_{xy} = - \int m v_1 v_2 f d\mathbf{v}, \quad (9.40)$$

其中积分遍及分子速度的所有三个分量。我们发现，如果是一个平衡的麦克斯韦分布，它是所有速度的偶函数。因此上式积分给出零的结果。但是如果宏观速度 v_0 是 x 的函数，

⁶ p_{xy} 的单位与压强相同（因为它是单位面积上的力），因此粘滞系数的单位是 $Pa \cdot s$ 。之所以称之为剪切粘滞系数是因为产生的粘滞阻力与速度梯度是垂直的。

那么相应的零级分布函数仍然可以写成:

$$f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m}{2k_B T} [v_1^2 + (v_2 - v_0(x))^2 + v_3^2] \right), \quad (9.41)$$

其中 $v_0(x)$ 是流体宏观流动速度。我们发现, 这个分布函数并不是驰豫时间近似下玻耳兹曼方程 (9.38) 的解。因此, 我们可以假定方程的解为:

$$f = f^{(0)} + f^{(1)}, \quad (9.42)$$

其中 $f^{(1)} \ll f^{(0)}$ 。带入到玻耳兹曼方程 (9.38) 中, 我们只保留到第一阶得到:

$$f^{(1)} = \tau_0 v_1 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_2} \frac{dv_0}{dx}. \quad (9.43)$$

将此带入 p_{xy} 的表达式 (9.40) 并与牛顿粘滞定律 (9.39) 比较我们立刻得到:

$$\eta = -m \int v_1^2 v_2 \tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_2} d\mathbf{v}. \quad (9.44)$$

对 v_2 进行分部积分同时假定 $\tau_0 = \bar{\tau}_0$ 是一个常数, 我们发现:

$$\eta = nm\bar{\tau}_0 \bar{v}_1^2 = nk_B T \bar{\tau}_0. \quad (9.45)$$

我们提到过, 驰豫时间 τ_0 是和分子两次碰撞之间的平均时间间隔同数量级的, 即: $\bar{\lambda} \sim \bar{v}\tau_0$, 其中 $\bar{\lambda}$ 是分子的平均自由程。于是我们有:

$$\eta \sim nk_B T \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}}. \quad (9.46)$$

我们知道分子的平均自由程与流体中的密度 n 成反比; 而平均速度 $\bar{v} \sim \sqrt{T}$ 。所以我们得到:

$$\eta \propto \sqrt{T}, \quad (9.47)$$

而与流体的密度无关。这个重要结论是麦克斯韦首先在 1860 年发现的。他当时十分怀疑这个结果, 但实际上被后来的实验所证实。

49.3 金属的电导率

¶ 如果在金属中加上一个沿 z 方向的、均匀恒定的外加电场 \mathcal{E} , 那么金属中就会出现宏观的电流:

$$J_3 = \sigma \mathcal{E}, \quad (9.48)$$

其中 σ 为金属的 (直流) **电导率**。这个关系称为 **欧姆定律**, 它也可以看成是金属电导率的定义式。

我们在第 37.2 小节中讨论过，在常温下的多数金属中的传导电子构成的系统应当视为强简并的电子气体。因此，我们应当运用类似的费米分布来处理它。如果我们加一个均匀的外电场，那么整个问题与坐标 \mathbf{r} 无关，因此达到稳恒态时的分布函数应当仅仅是速度的函数， $f = f(\mathbf{v})$ 。将它乘以单位体积中速度空间的量子态数目： $2(m/h)^3 d\mathbf{v}$ ，再乘以电子的电量 $(-e)$ 和电子沿外场方向的速度 v_3 并对速度空间积分，我们就得到金属中宏观电流的表达式：

$$J_3 = (-e) \int f v_3 \frac{2m^3}{h^3} d\mathbf{v} . \quad (9.49)$$

零级的分布函数是费米分布：

$$f^{(0)} = \frac{1}{e^{\beta(\frac{1}{2}mv^2 - \mu)} + 1} , \quad (9.50)$$

显然，如果不存在外电场，由于被积函数是 v_3 的奇函数所以积分以后得到零的结果，与实际相符。如果外电场不为零，那么我们可以利用类似于上一小节的方法来求解弛豫时间近似下的玻耳兹曼方程。为此我们设： $f = f^{(0)} + f^{(1)}$ 且 $f^{(1)} \ll f^{(0)}$ ，其中 $f^{(0)}$ 就是无外场时的费米分布 (9.50)。那么在弛豫时间近似下玻耳兹曼方程的近似解为：

$$f^{(1)} = -\tau_0 \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f^{(0)} \dot{\mathbf{v}}) . \quad (9.51)$$

现在利用电子的牛顿运动方程： $\dot{\mathbf{v}} = (-e)(\mathcal{E}/m)\hat{z}$ 我们得到：

$$J_3 = -\frac{e^2 \mathcal{E}}{m} \int \tau_0 v_3 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_3} \frac{2m^3 d\mathbf{v}}{h^3} . \quad (9.52)$$

对于常温下的费米分布， $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_3}$ 只是在费米面附近才不为零。因此我们完全可以将 τ_0 用在费米面上的值 τ_F 来替代。最后利用分部积分并与欧姆定律比较我们得到：

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_F}{m} . \quad (9.53)$$

这就是金属电导率的一个统计结果。这个结果实际上与最早的 Drude 模型的结果一致。

49.4 金属的热导率

类似地，我们也可以利用玻耳兹曼方程求解金属中的热导率。为此我们假定金属中存在一个温度梯度 ∇T ，那么傅里叶定律给出：

$$\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T , \quad (9.54)$$

其中 \mathbf{J}_q 代表热流密度矢量（单位时间通过单位面积的能量）， κ 称为热导率。

下面我们考虑金属中传导电子所贡献的热导率。类似于电流密度的表达式 (9.49)，传导电子的热流密度可以表达为：

$$\mathbf{J}_q = \frac{2m^3}{h^3} \int d\mathbf{v} (\varepsilon - \mu) \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) . \quad (9.55)$$

显然，如果我们用均匀温度的自由费米分布 (9.50) 带入上式，由于 $f(\mathbf{v})$ 是 \mathbf{v} 的偶函数而其余的因子是 \mathbf{v} 的奇函数，因此积分之后我们得到零。这对应于没有温度梯度时不会有净的热流存在。如果我们假定温度存在微小的不均匀，我们仍然可以假定 $f^{(0)}$ 由 (9.50) 给出，只不过其中的温度 $T = T(\mathbf{r})$ 是位置 \mathbf{r} 的函数。这时很容易发现， $f^{(0)}$ 不再是玻尔兹曼方程的解。我们需要利用弛豫时间近似来求解玻尔兹曼方程： $f = f^{(0)} + f^{(1)}$ ， $f^{(1)} \ll f^{(0)}$ 。我们求解得到的 $f^{(1)}$ 为（准到 ∇T 的一阶）：

$$f^{(1)}(\mathbf{v}) \simeq \tau_0(\varepsilon - \mu) \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \mathbf{v} \cdot \frac{\nabla T}{T} . \quad (9.56)$$

将此式带入 (9.55)，注意积分号下会出现并矢 $\mathbf{v}\mathbf{v}$ 的积分，这个积分实际上只有对角元不为零。同时我们可以替换： $mv_1^2 = mv_2^2 = mv_3^2 = (2/3)\varepsilon$ 。因此，热导率张量在我们目前的近似下实际上是对角的。现在与傅里叶定律比较我们就得到了热导率的表达式：

$$\kappa = \frac{\tau_F}{mT} \int d\varepsilon g(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^2 \frac{2}{3} \varepsilon \left(-\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \right) , \quad (9.57)$$

其中 $g(\varepsilon) \equiv (4\pi/h^3)(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}$ 为电子的态密度。我们现在可以对这个式子进行分部积分，剩下的积分可以利用第 37.2 小节中的 Sommerfeld 展开 (7.75) 来处理。经过一些计算我们得到：

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{n\tau_F}{m} k_B^2 T . \quad (9.58)$$

我们看到，热导率正比于温度 T ，这个的起因与我们在第 37.2 小节中提到的电子气的热容量正比于 T 的原因是一样的：并不是所有的传导电子都是“活跃”的，仅仅是位于费米面附近 $k_B T / \varepsilon_F$ 比例的电子是“活跃”的，因此热导率也正比于温度 T 。

结合这一小节的热导率的公式 (9.58) 和前面关于金属电导率的公式 (9.53) 我们可以做出下面的洛伦兹数 (Lorenz number)：

$$L \equiv \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} . \quad (9.59)$$

这就是著名的 Wiedemann-Franz 定律。正如我们在第 37.2 小节中提到的，比例系数 $\pi^2/3$ （而不是经典的 2）是 Sommerfeld 理论的重要成就之一。

相关的阅读

由于历史的原因，关于非平衡统计的讨论总是应当包含在一个“正统”的统计物理的教材中的。但是，实际上这部分内容往往也是很难讲述清楚的，因为它涉及许多很专门的技术，同时它的应用又十分的广泛。所以，我们的讨论颇有“鸡肋”之嫌，对此我深表歉意。其实这部分内容是需要完整的一个课程来讲述的。我建议有兴趣的读者参考 [2, 8]，

当然，如果您觉得这些书也不能尽兴，可以考虑参考 Chapmann 的原著，不过近年来能真正欣赏他的书的读者越来越少了。⁷

⁷S. Chapman & T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, 3rd ed., Cambridge University Press, 1990, reprinted 1995.

附录 A 概率与随机过程

我们这个课程中经常地使用的一个概念就是几率，或者用数学上更为通用的说法叫做概率。¹另外，随即过程也是与统计物理密切相关的数学分支。在这个课程中我们并不需要概率论和随即过程的详细知识，我们只是将概率论和随机过程的基本概念和结果做一个介绍而并不要求数学上的严格。对此有偏好的人可以去参照专门的数学书籍。

1 概率、随机变量与分布函数

从数学上讲，概率是定义在一个样品空间（sample space）上的一种归一的测度（measure）。要讨论清楚概率的数学基础，必须利用集合和测度的数学概念。我们这里并不想仔细的论述，有兴趣的读者可以参考有关的数学教材。所谓归一，就是说所有可能事件中必有至少一个发生（这个集合称为全集，一般记为 Ω ）的概率是一： $P(\Omega) \equiv 1$ 。

两个事件，以集合 A 和 B 来表示，那么集合 $A \cap B$ 则代表了 A 与 B 同时出现的概率。如果 $A \cap B = \emptyset$ ，其中 \emptyset 代表空集，也就是说 A 与 B 两个事件不可能同时出现，我们说 A 与 B 两个事件是互相排斥的。两个事件 A 与 B 的并： $A \cup B$ 代表这两个事件至少有一个出现的事件集合。如果这两个事件是互相排斥的，我们有： $P(A \cup B) = P(A) + P(B)$ 。更为一般地，我们有：

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B), \quad (\text{A.1})$$

如果两个事件 A 与 B 满足： $P(A \cap B) = P(A)P(B)$ ，我们称这两个事件是独立的。两个事件的条件概率 $P(B|A)$ 代表了出现事件 B 的同时，事件 A 出现的概率，它由下式定义：

$$P(B|A) = \frac{P(A \cap B)}{P(A)}, \quad (\text{A.2})$$

条件概率实际上是以 A 为全集时，事件 B 出现的概率。

¹我们在课程中总是用“几率”这个词，与此相关的词语还有：“几率密度”、“等几率”、“最可几”等等。如果用数学上更通用的“概率”一词，上述词语应当变为：“概率密度”、“等概率”、“最概然”等等。

一个 **随机变量** (stochastic variable) X 是从样本空间到实数空间的一个映射, 它的取值我们一般用 $\{x_i\}$ 来表示。随机变量可以分为离散随机变量和连续随机变量两类。所谓离散随机变量是指样本空间 Ω 上的随机变量 X 的可能取值的集合: $X(\Omega) = \{x_1, x_2, \dots\}$ 是一个分立的可数集合。我们可以由 $X(\Omega)$ 为样本空间构成一个概率空间, 它对于每一个 X 的可能取值 x_i 赋予一个概率 $f(x_i)$ 。显然, $f(x_i)$ 必须是正的, 并且满足归一条件:

$$\sum_i f(x_i) = 1, \quad (\text{A.3})$$

这样的概率函数 f 称为 (离散的) 随机变量 X 的分布函数。

一个连续的随机变量 X 的取值集合 $X(\Omega)$ 是一个不可数的集合, 这里我们以实数域 R 为例, 但也可以是更为复杂的集合。这时我们可以以 $X(\Omega) = R$ 为样本空间, 构造一个概率空间。如果存在一个分段连续的函数 $f(x)$, 使得 X 的取值落在区间 $[a, b]$ 中的概率等于:²

$$P(a \leq X \leq b) = \int_a^b f(x) dx, \quad (\text{A.4})$$

我们就称 $f(x)$ 为 (连续的) 随机变量 X 的分布函数或称为 **概率密度**。

2 常见的概率分布函数

2.1 二项式分布

如果我们进行 N 次统计独立的实验, 每次实验的结果只可能为两个: 比如说 $+1$ 和 -1 , 他们对应的概率分别为 p 和 $q = 1 - p$ 。那么在总共 N 次实验中, $+1$ 出现 n_1 次, -1 出现 n_2 次 (显然 $n_1 + n_2 = N$) 的组合概率为:

$$P_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!n_2!} p^{n_1} (1-p)^{N-n_1}, \quad (\text{A.5})$$

这个分布就称为 **二项式分布**。

一个最为直接的物理的例子, 就是所谓的一维无规行走问题, 或者说, 这也是一维粒子的布朗运动的一个相当好的描述 (至少在长时间尺度上)。

2.2 Poisson 分布

如果在二项式分布中令 $N \gg 1$ 和 $p \ll 1$, 但是 $Np = \bar{n}$ 为有限, 那么我们得到:

$$P_N(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}, \quad (\text{A.6})$$

这个分布是归一化的: $\sum_n P_N(n) = 1$, 并且 n 的平均值为 \bar{n} , 而其涨落为: $\overline{(\Delta n)^2} = Np(1-p) \approx Np = \bar{n}$ 。

²注意, 这里的积分是在 Lesbegue 意义下的积分, 而不是 Riemann 意义下的积分。

2.3 高斯正态分布

一个连续随机变量 x ，如果其分布函数为：

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right), \quad (\text{A.7})$$

那么我们称之为高斯（正态）分布，其中 \bar{x} 为变量 x 的平均值（期望值）， σ^2 是变量 x 的均方涨落。

3 随机过程

考虑一个具有随机过程的系统，该系统的性质由一个随机变量 ξ 来描述，我们用 $P_1(\xi_1, t_1)$ 来表示随机变量 ξ 在时刻 t_1 时取值为 ξ_1 的概率（密度）；用 $P_2(\xi_2, t_2; \xi_1, t_1)$ 来表示随机变量 ξ 在时刻 t_1 时取值为 ξ_1 、在时刻 t_2 时取值为 ξ_2 的联合概率。更为普遍的，我们用 $P_n(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2; \cdots; \xi_n, t_n)$ 来表示随机变量 ξ 在 t_1, t_2, \cdots, t_n 时刻分别取值为 $\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n$ 的联合概率。这些概率分布可以逐级地被约化为次一级的概率分布：

$$\int P_n(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2; \cdots; \xi_n, t_n) d\xi_n = P_{n-1}(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2; \cdots; \xi_{n-1}, t_{n-1}). \quad (\text{A.8})$$

最后，概率分布 $P_1(\xi_1, t_1)$ 是归一化的。

人们通常感兴趣随机变量 ξ 在不同时刻的关联函数。系统的一个 n 点关联函数被定义为：

$$\langle \xi_1(t_1)\xi_2(t_2)\cdots\xi_n(t_n) \rangle = \int \xi_1\xi_2\cdots\xi_n P_n(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2; \cdots; \xi_n, t_n) d\xi_1 d\xi_2 \cdots d\xi_n. \quad (\text{A.9})$$

一个所谓 **平稳随机过程** 是指对于任意的 n 和 t_0 都有：

$$P_n(\xi_1, t_1 + t_0; \xi_2, t_2 + t_0; \cdots; \xi_n, t_n + t_0) = P_n(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2; \cdots; \xi_n, t_n). \quad (\text{A.10})$$

也就是说，所有的概率分布具有时间平移不变性。物理系统在达到平衡或稳态时，其概率分布一定是平稳的。做为上面这个定义的一个特例，一个平稳随机过程的概率 $P_1(\xi_1, t_1) = P_1(\xi_1)$ 与时间无关。

我们引入（一到一）的条件概率 $P_{1|1}(\xi_1, t_1 | \xi_2, t_2)$ ，它的定义是：在时刻 t_1 取值为 ξ_1 的随机变量 ξ 在时刻 t_2 取值 ξ_2 的概率（密度）。它满足：

$$P_1(\xi_1, t_1) P_{1|1}(\xi_1, t_1 | \xi_2, t_2) = P_2(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2), \quad (\text{A.11})$$

条件概率 $P_{1|1}(\xi_1, t_1 | \xi_2, t_2)$ 又被称为 **转移概率**（transition probability），它反映了一个随机过程在不同时刻、不同状态之间的转移的几率，我们有：

$$P_1(\xi_2, t_2) = \int P_1(\xi_1, t_1) P_{1|1}(\xi_1, t_1 | \xi_2, t_2) d\xi_1. \quad (\text{A.12})$$

类似于上面引入的一到一条件概率，一般来讲，我们还可以引入 p 到 q 的条件概率： $P_{p|q}(\xi_1, t_1; \cdots; \xi_p, t_p | \xi_{p+1}, t_{p+1} \cdots; \xi_{p+q}, t_{p+q})$ 。

4 Markov 过程

一个一般的随机过程中，刻划它的概率函数由一系列的密度 P_n 和条件概率 $P_{p|q}$ 来描述。如果一个随机过程对过去的记忆是短暂的（好幸福啊），具体的说，如果它只有最近的过去的记忆，那么这个过程从 $n-1$ 到 n 的条件概率必定满足：

$$P_{n-1|1}(\xi_1, t_1; \cdots; \xi_{n-1}, t_{n-1} | \xi_n, t_n) = P_{1|1}(\xi_{n-1}, t_{n-1} | \xi_n, t_n) . \quad (\text{A.13})$$

一个满足上式的随机过程称为一个 **马尔可夫过程** (Markov process)，一个马尔可夫过程完全由 $P_1(\xi, t)$ 和其转移概率 $P_{1|1}(\xi_1, t_1 | \xi_2, t_2)$ 所确定。例如，对于 P_3 ，我们有：

$$P_3(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2; \xi_3, t_3) = P_1(\xi_1, t_1) P_{1|1}(\xi_1, t_1 | \xi_2, t_2) P_{1|1}(\xi_2, t_2 | \xi_3, t_3) . \quad (\text{A.14})$$

也就是说，在一个马尔可夫过程中，每一次的跃迁都是独立的，多次跃迁的几率就是单次跃迁几率的乘积。

下面我们研究一个马尔可夫过程中概率密度随时间的变化率。取一个无穷小时间间隔 τ 并取 $t_2 = t_1 + \tau$ ，我们有：

$$P_1(\xi_2, t_1 + \tau) = \int P_1(\xi_1, t_1) P_{1|1}(\xi_1, t_1 | \xi_2, t_1 + \tau) d\xi_1 . \quad (\text{A.15})$$

现在，我们将上式对小的 τ 做泰勒展开。注意到： $P_{1|1}(\xi_1, t_1 | \xi_2, t_1) = \delta(\xi_1 - \xi_2)$ ，同时，考虑到 $P_{1|1}$ 的归一化在 $O(\tau)$ 也得以保持，我们必定有：

$$P_{1|1}(\xi_1, t_1 | \xi_2, t_1 + \tau) = \delta(\xi_1 - \xi_2) \left(1 - \tau \int d\xi W_t(\xi_1, \xi) \right) + \tau W_t(\xi_1, \xi_2) . \quad (\text{A.16})$$

这里我们引入了单位时间中的转移概率 $W_t(\xi_1, \xi_2)$ ，于是，我们得到：

$$\frac{\partial P_1(\xi_2, t)}{\partial t} = \int d\xi_1 [W(\xi_1, \xi_2) P_1(\xi_1, t) - W(\xi_2, \xi_1) P_1(\xi_2, t)] , \quad (\text{A.17})$$

这就是著名的 **主方程**。注意，我们假定了单位时间的跃迁几率 $W(\xi_1, \xi_2)$ 并不明显地依赖于时间。

细心的读者一定会注意到：这里的主方程与我们在非平衡统计中推导的玻耳兹曼微分积分方程十分类似。实际上，玻耳兹曼微分积分方程可以作为主方程的一个特例来得到。

5 Fokker-Planck 方程

如果随机变量 ξ 的取值是连续的，那么它的变化只能够连续地进行，这时主方程可以进一步简化为一个纯粹的微分方程，这就是著名的福克—普朗克方程 (Fokker-Planck

equation)。我们用 $y = \xi_2 - \xi_1$ 来表示随机变量的微小变化，将主方程对 y 展开，我们得到：

$$\frac{\partial P_1(\xi, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \xi} [\alpha_1(\xi) P_1(\xi, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} [\alpha_2(\xi) P_1(\xi, t)] , \quad (\text{A.18})$$

其中函数 $\alpha_1(\xi)$ 和 $\alpha_2(\xi)$ 为跃迁的矩，其定义为：

$$\alpha_n(\xi) = \int dy y^n W(\xi, \xi + y) . \quad (\text{A.19})$$

物理学中许多方程都具有福克—普朗克方程的形式，典型的就是扩散方程。如果想象力丰富一些，你还会联想到薛定谔方程。

参 考 书

- [1] 王竹溪, 《热力学》, 高等教育出版社, 1960 年第二版。
- [2] 王竹溪, 《统计物理导论》, 人民教育出版社, 1956 年第一版。
- [3] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, 1994.
- [4] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, 1994.
- [5] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1968.
- [6] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, 1967.
- [7] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, 1985.
- [8] L. Reichl *A Modern Course in Statistical Physics*, Austin, University of Texas Press, 1980.
- [9] M. Plischke and B. Bergerson, *Equilibrium Statistical Physics*, Prentice Hall, 1989.
- [10] C. Itzykson and J. M. Drouffe, *Statistical Field Theory*, Vol. I, Cambridge University Press, 1989.
- [11] F. Mohling, *Statistical Mechanics: methods and applications*, Publishers Creative Services Inc., John Wiley and Sons, Inc. 1982.
- [12] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., 1975.
- [13] Stephen G. Brush, *Statistical Physics and Atomic Theory of Matter: from Boyle and Newton to Landau and Onsager*, Princeton University Press, 1983.
- [14] 《中国大百科全书》(物理卷), 中国大百科全书出版社。
- [15] Irving M. Klotz and Robert M. Rosenberg, *Chemical thermodynamics: basic theory and methods*, John Wiley and Sons, Inc. 2000.

索引

- μ -空间, 62
 - 体积元与量子态数目的对应关系, 66
- H 定理, 142
- XY 一模型, 125

- BBGKY 序列, 136
- BBGKY 序列, 141n
- Born-Oppenheimer 近似, 89n

- de Broglie 波, 64

- Kelvin 温标, 14

- Monte Carlo 模拟, 46
- Monte Carlo 数值模拟, 125

- Sommerfeld 展开, 107

- Wiedemann-Franz 定律, 106, 148

- 变分, 32

- 表面张力, 5
- 表面张力系数, 26

- 玻耳兹曼分布, 72
- 玻耳兹曼关系, 79
- 玻耳兹曼统计, 68
- 玻耳兹曼微分积分方程, 136, 140
- 玻色-爱因斯坦统计, 67
- 玻色分布, 74, 118
- 玻色子, 67

- 驰豫时间, 145
- 驰豫时间近似, 145

- 重正化群, 46
- 重正化群方法, 125

- 磁化率, 91
- 磁致伸缩效应, 28

- 代表点, 110
 - 子系的, 63

- 单粒子分布函数, 137
- 单相系, 3
- 单元系, 3

- 道尔顿分压定律, 53

- 德拜 T^3 律, 104
- 德拜函数, 103
- 德拜截止频率, 103
- 德布罗意波长, 64

- 等概率原理, 69
- 等温过程, 4

- 第二类永动机, 11
- 第一类永动机, 5

- 电导率, 146
- 电极化率, 92
- 电子的自旋, 66

- 定压平衡恒量, 55
- 定域系, 67

- 杜隆-珀替定律, 83

- 对称性自发破缺, 44, 131

- 多元系, 3
- 多元系的复相平衡条件, 51
- 二级相变, 37
- 二级相变的朗道理论, 43
- 反碰撞, 139
- 反应热, 52
- 反应物, 52
- 范德瓦耳斯方程, 135
- 范德瓦耳斯相互作用, 134n
- 范霍夫方程, 55
- 范氏气体的相变, 38
- 范托夫渗透压方程, 58
- 非定域系, 67
- 非简并条件, 71, 73
- 非理想气体, 131
 - 的第二维里系数, 133
- 非平衡态统计, 136
- 非线性 $O(n) - \sigma$ 模型, 125n
- 费米-狄喇克统计, 67
- 费米波矢, 107
- 费米分布, 74, 118
- 费米能量, 107
- 费米子, 67
- 分布, 69
- 分压, 53
- 分子混沌性假设, 141
- 分子运动论, 136
- 分子振动的特征温度, 87
- 分子转动的特征温度, 88
- 辐射通量密度, 29
- 复相系, 3
- 傅里叶定律, 147
- 负温度, 90
- 高级相变, 37
- 高温展开, 125
- 各态历经假设, 111
- 孤立系, 69
- 关联长度, 43, 130
- 关联函数, 129
- 广延量, 48, 113
- 广义动量, 62
- 广义力, 4, 5
- 广义位移, 4
- 广义坐标, 5, 62
- 过饱和蒸气, 43
- 过冷气体, 41
- 过热液体, 41
- 海森堡不确定性关系, 64
- 海森堡测不准关系, 64
- 海森堡模型, 125
- 焓, 6, 22
- 赫斯定律, 53
- 黑体辐射
 - 的热力学理论, 28
- 黑体辐射公式
 - Rayleigh-Jeans 公式, 100
 - Wien 公式, 100
 - 普朗克公式, 99
- 亨利定律, 57
- 亨利系数, 57
- 化学平衡条件, 53
- 化学势, 24, 50
 - 混合理想气体的, 54
 - 理想溶液的, 57
 - 名称的由来, 34
- 回转因子, 91

- 混合假设, 111n
 混合理想气体, 53
 混合熵, 54
- 基尔霍夫方程, 53
 吉布斯分布, 115
 吉布斯关系, 50
 吉布斯函数, 22
 吉布斯函数判据, 32
 吉布斯相律, 51
 吉布斯佯谬, 54, 71, 84, 85
 集团展开, 132
- 简并度, 119
- 焦耳定律, 7
 焦耳系数, 8
 焦汤系数, 8
 交换相互作用, 124
- 节流实验, 8
- 近独立子系, 67
- 经典极限, 80
 经典统计, 68
- 居里定律, 27, 92
 局域平衡假设, 137
 巨配分函数, 93
 巨势, 32, 94
 巨正则分布, 115
- 绝对热力学温标, 13, 14
 绝对熵, 59
 绝热过程, 9
 绝热去磁降温, 27
- 卡诺定理, 12
 卡诺循环, 9
 理想气体的, 10
- 克拉珀龙方程, 35
- 克劳修斯不等式, 14
- 拉格朗日乘子, 32
 拉乌尔定律, 57
- 朗道理论, 128
- 勒让德变换, 22
 勒沙特列原理, 55
- 理想气体, 6
 理想溶液, 56
- 连续相变, 43
- 量子统计, 68
- 列纳德—琼斯势, 133
- 临界点, 38
 临界乳光现象, 123
 临界温度, 43, 127
 临界现象, 43
 临界指数, 43, 128
- 洛伦兹数, 106, 148
- 麦克斯韦—玻耳兹曼分布, 117
 麦克斯韦等面积法则, 40
 麦克斯韦关系, 21
 麦克斯韦速度分布律, 85
 麦氏关系, 21
- 内能, 6
- 能级, 65, 69
 的简并度, 65, 69
 粒子数分布, 69
- 能均分定理, 81, 100
 能壳, 110
 能量守恒定律, 5
 能斯特定理, 58
- 牛顿粘滞定律, 145

- 欧姆定律, 146
- 泡利不相容原理, 67
- 配分函数
 - 非理想气体的, 132
 - 巨正则系综的, 115
 - 正则系综的, 115
 - 子系的, 76
- 膨胀系数, 4
- 碰撞变化, 137
- 偏摩尔吉布斯函数, 50
- 偏摩尔内能, 49
- 偏摩尔熵, 49
- 偏摩尔体积, 49
- 漂移变化, 137
- 平衡的稳定性条件, 35
- 平衡分布, 143
- 平衡态, 2
- 平衡条件, 3, 32
- 平均场近似, 126
- 平均分布, 116, 117
- 平稳随机过程, 151
- 齐次函数, 49
 - 欧拉定理, 49
- 气体的热容量, 82
 - 理想气体的, 86
- 强度量, 49
- 全同性原理, 67
- 热波长, 96
- 热导率, 147
- 热动平衡, 31
- 热力学
 - 磁性介质的, 26
 - 热力学不等式, 34
 - 热力学第二定律, 11
 - Clausius 表述, 11
 - Kelvin 表述, 11
 - 两种说法等价性, 11
 - 热力学第零定律, 3
 - 热力学第三定律, 58
 - 热力学第一定律, 5
 - 热力学公式
 - 近独立子系的, 76
 - 巨正则系综的, 120
 - 正则系综的, 119
 - 热力学函数, 23, 24
 - 表面体系的, 26
 - 范氏气体的, 25
 - 理想气体的, 25, 84
 - 热力学基本微分方程, 18
 - PVT 系统的, 19
 - 电介质的, 27
 - 开系的, 32
 - 热力学理论
 - 黑体辐射的, 28
 - 热力学势, 22
 - 热力学体系, 2
 - 状态空间, 2
 - 热流密度, 147
 - 热容量, 6
 - 定容, 6
 - 定压, 6
 - 理想气体的, 7
 - 溶剂, 56
 - 溶质, 56
 - 三临界点, 45
 - 熵, 15
 - 近独立子系的, 78
 - 理想气体的, 17
 - 微正则系综的, 113

- 熵判据, 31
- 熵增加原理, 17
- 渗透压, 58
- 声速的计算
 - 拉普拉斯的, 9
 - 牛顿的, 9
- 生成物, 52
- 实际气体, 131
- 输运现象, 144
- 水的三相点, 37
- 顺磁性, 90
- 斯忒藩—玻耳兹曼定律, 30
- 态变量, 2
- 态函数, 3
- 态密度, 148
- 特性函数, 24
- 铁磁性, 127
- 外斯分子场, 126
- 威尔逊云室, 43
- 微功
 - 磁性介质中的功, 5
 - 电介质中的功, 5
 - 二维表面扩张收缩功, 5
 - 流体的膨胀压缩功, 4
- 微观粒子分类, 67
- 微观态数目, 112
 - 定域系的, 70
 - 非定域玻色子系统的, 70
 - 非定域费米子系统的, 71
 - 理想气体的, 112
- 位形积分, 132
- 温度, 3
- 稳定条件, 32
- 稳衡态, 3
- 物质波, 64
- 系综, 111
 - 不同系综的等价性, 121
 - 巨正则, 114, 115
 - 平均值, 111
 - 微正则, 112
 - 正则, 114, 115
- 系综理论, 109
- 细致平衡条件, 142, 143
- 相, 2
- 相变潜热, 36
- 相对涨落, 73
- 相轨道, 110
 - 谐振子的, 63
 - 子系的, 63
- 相空间, 110
 - 能量曲面, 110
- 相平衡条件
 - 单元复相系的, 33
- 相图, 35
- 相宇, 110n
- 效率
 - 热机的, 9
- 虚变动, 32
- 序参量, 44
- 压强系数, 4
- 压缩系数, 4
- 亚稳态, 41
- 液滴的临界半径, 42
- 液滴的形成, 41
- 一级相变, 36

- 易兴模型, 124
- 元反碰撞数, 140
- 元碰撞数, 140
- 粘滞系数, 145
- 涨落, 122
 - 巨正则系综的粒子数, 121
 - 普遍公式, 122
 - 正则系综的能量, 121
- 蒸气压方程, 38
- 正碰撞, 139
- 正则分布, 115
- 正则系综, 114
- 质量作用定律, 55
- 周期性边条件, 65
- 状态方程, 3
- 准静态过程, 4
 - 的微功, 4
- 紫外灾难, 100
- 自发磁化, 127
- 自旋模型, 123
- 自旋统计定理, 67n
- 自由度数, 51
- 自由能, 22
- 自由能判据, 32
- 最大功, 18
- 最概然分布, 71, 116, 119