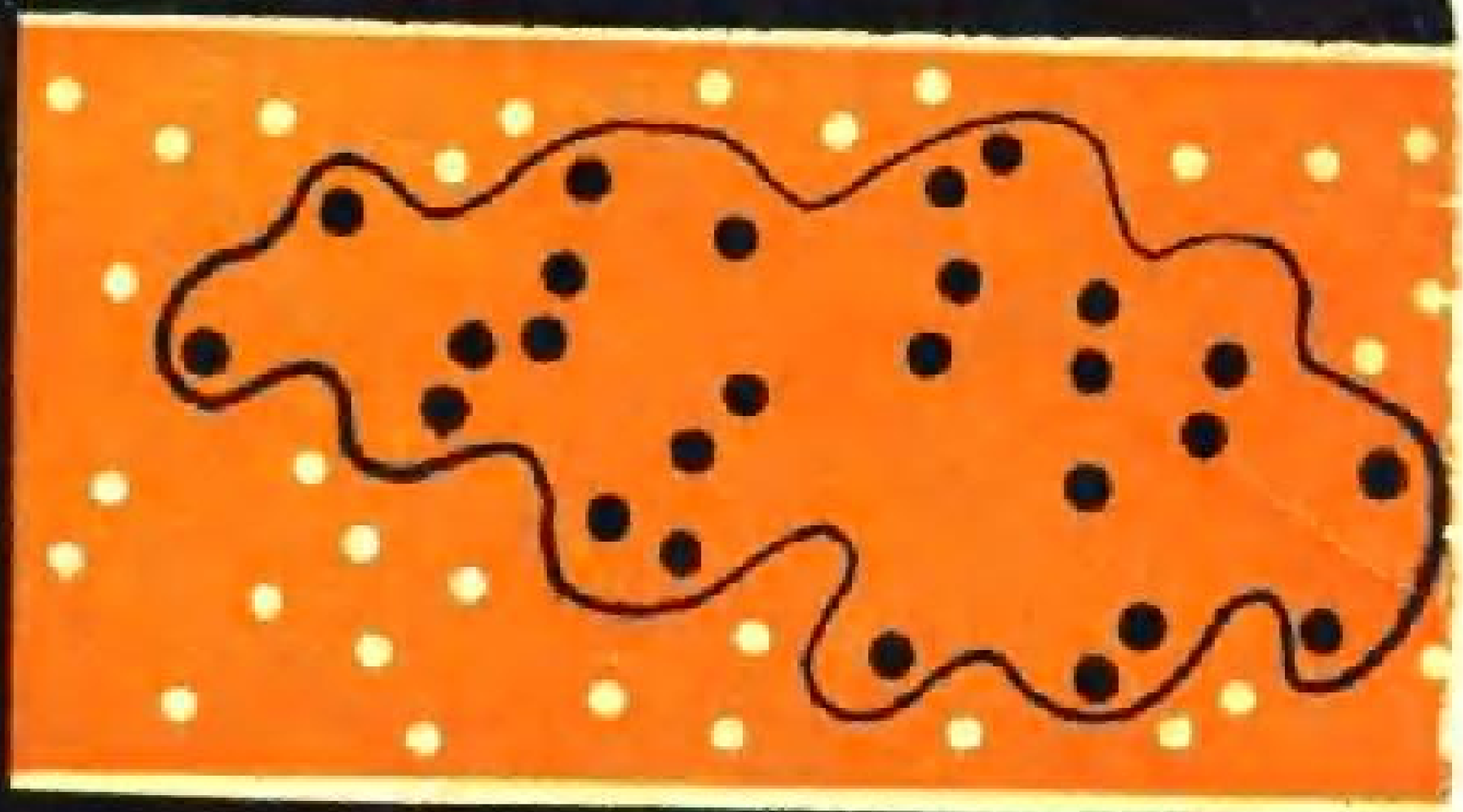
C. KITTEL 著

初 梁民基 译



热物理学

人民教育出版社

热 物 理 学

〔美〕C. KITTEL 著

张福初　梁民基 译

人民教育出版社

本书系根据美国 John Wiley & Sons, Inc. 出版的 Charles Kittel 著 Thermal Physics 1969 年版译出。

本书以简明的、统一的量子力学的语言来阐述热力学和统计力学的概念、规律和应用。本书内容丰富、逻辑性强、涉猎面广；特别是应用部分，广泛介绍了热物理学在天文、生物、化学、金属及物理学其他领域中的应用。本书内容大致有：量子态，熵和温度的定义，化学势，吉布斯因子和玻耳兹曼因子，压强和热力学恒等式，热力学温度，费密子和玻色子的分布函数，自由粒子的轨道计算，单原子理想气体，气体分子运动论，费密-狄喇克分布在金属和白矮星中的应用，光子的普朗克分布函数，固体中的声子：德拜理论，玻色子物理学：爱因斯坦凝聚和液氦 He^4，自由能，热力势、巨势和焓，蒸气压方程，反应平衡，电场和磁场中系统的功与能量等。

本书可作为高等学校理工科热力学和统计物理学课程的参考书，也可供生物、天文、化学和其他专业的有关教师、学生及工程技术人员参考。

热 物 理 学

〔美〕C. KITTEL 著

张福初 梁民基 译

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 13.875 字数 334,000

1981 年 3 月第 1 版 1982 年 5 月第 1 次印刷

印数 00,001—10,000

书号 13012·0715 定价 1.25 元

序　言

热物理学包括热力学和统计力学。这个课题简洁明瞭，只用少数几个假设，却得出广泛适用而又有效的结论。

本书的目的在于向大学生清楚地叙述热物理学的基本概念，以及这些概念在物理学、化学、生物学和工程学中的某些应用。在使用本书时，读者应当已经熟悉了诸如自由粒子的德布罗意波、玻尔的原子性质等量子力学的一些历史性概念，并且学过普通化学中的量热学，而不要求其他热力学知识。我力求为读者将来学习统计力学和不可逆过程热力学的研究生课程以及在需要掌握熵和自由能概念的其他领域中的工作做准备。

研究这门课程的方法是吉布斯采用的方法，即根据一二个简明的假设，用逻辑推理的方法得到全部结果。对于用量子语言表述这些结果的简单方法，大多数读者可能不熟悉。但是，如果一贯地用量子观点讲授，考虑整个系统(不论它多大还是多小)的状态，那么热物理学是一门比较容易的课程。在热物理学中经典的处理方法之所以沿用了这么长的时间，只是由于它能很快导出理想气体定律和理想气体的热容量；然而这种易得性是靠不住的，因为那个正确的熵表达式只是临时拼凑出来的。一开始就正确地用量子理论来处理问题，在热物理学中比其他任何地方都具有更明显的优点，我们能很快得到量子分布，然后过渡到理想气体的极限情况，导出熵、理想气体定律和平衡常数的正确表达式。其中也许有一些教学法上的创新，但其实质是把物理学分成两个不同的阶段。尤其是目前的处理方法能使我们清楚理解熵的概念，简化全同粒

子分布律的推导，并通过强调化学势，把物理方法和化学方法结合起来。

有几个热力学的标准专题没有包括在本书内，但是这些内容可以从现有的其他教科书如席曼斯基(Zemansky)和喀伦(Callen)等人写的书中得到弥补。关于现代实验的描述，读者可以拜读马克·席曼斯基所著《超低温和超高温》一书。倘若觉得其中的内容比较浅，那么还可以从 R. 库博的极好的汇编中得到补足。通常在十周的课程中，讲授第一章到第十五章，接着讲授第十八章到第二十一章。

本书目录后面紧接着一些表格，作为内容提要、基本定义和实际应用的指南。序言后面还列出各章间逻辑联系图。正文后面还附有一些附录，这些附录介绍了一些具有较高水平的附加专题，其中包括尼奎斯脱定理和玻耳兹曼输运方程。

本书根据我在伯克利分校的二年级和高年级的讲课笔记改编而成，得到了加利福尼亚大学两笔款项的资助。E. M. 柏塞尔在审阅手稿时提出了许多有益的建议和独创的见解。在讲课初期，不少学生、助教以及其他人善意地给了我很多帮助，回想起来十分令人愉快。在这些真挚地进行帮助的人中有 S. P. 布温、B. 费特曼、R. 利维纳、R. 耐克、R. 格雷和 R. 卡恩。H. 尤金对笔记的初稿作了十分仔细的校订，我向他表示感谢。在实验方面我从 N. E. 菲利浦斯那儿得到不少有用的建议，受益非浅。至于用一种简单、统一的方式来处理热物理学的兴趣，则是在 J. P. 桑瑞与我讨论分子生物学问题时产生的，本书有关的工作得到了海军研究局的支持。M. 摩尔女士在打印和整理原稿过程中显示出精湛的技巧，并具有浓厚的兴趣。

C. 基特尔　加利福尼亚　伯克利

1969 年 8 月

致教师的附言：本书的处理方法和重点有着根本性的改革，故而最好在讲课之前将全书通读一遍。要把本书与现有其他教科书结合进行讲授是不太可能的，不过其他教科书在提供更多的习题和实验基础这两方面仍然是十分有用的。

C. 基特尔教授为中译本序

我由衷地欢迎《热物理学》中译本的出版。

在本书中，读者通过计算各种物体的态，会逐渐地悟出一点：经典理论的简洁性。

退休教授　C. 基特尔(签名)

1980.11.15 于伯克利

参考文献选列

（供进一步学习）

热 力 学

H. B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, 1960. Excellent development of the basic principles. Referred to as Callen.

A. B. Pippard, *Elements of classical thermodynamics*, Cambridge University Press, 1957. Very careful discussion.

M. W. Zemansky, *Heat and thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill, 1968. Especially good for experimental matter; very thorough. Referred to as Zemansky.

R. Kubo, *Thermodynamics*, Wiley, 1968. Consists in large part of problems with solutions; a very useful collection.

D. C. Spanner, *Introduction to thermodynamics*, Academic Press, 1964. Good treatment of biological applications.

统 计 力 学

R. Kubo, *Statistical mechanics*, Wiley, 1965. See comment above.

R. C. Tolman, *Principles of statistical mechanics*, Oxford University Press, 1938. Full and careful discussion of the principles of quantum statistical mechanics.

K. Huang, *Statistical mechanics*, Wiley, 1963. Good discussion of imperfect gases and of phase transitions.

C. Kittel, *Elementary statistical physics*, Wiley, 1958. Parts 2 and 3 treat applications to noise and to elementary transport theory. Part 1 is made obsolete by the present text.

T. L. Hill, *An introduction to statistical thermodynamics*, Addison-Wesley, 1960. Particularly good treatment of the theory of real gases, solutions, and polymers.

L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical physics*, Addison-Wesley, 1969, 2nd ed. Discussion of many topics of interest to physicists. The field lacks a real handbook, but this text is often used as such.

历 史 的

J. R. Partington, *An advanced treatise on physical chemistry*, Longmans, Green(1949), Vol. I. Partington has studied and cited a fantastic number of papers in thermodynamics and statistical mechanics, from the earliest times through 1948. The volume is also an excellent textbook.

应 用

天文物理学

D. H. Menzel, P. L. Bhatnagar, and H. K. Sen, *Stellar interiors*, Wiley, 1963.

生物物理学

C. Tanford, *Physical chemistry of macromolecules*, Wiley, 1961.

不可逆过程热力学

I. Prigogine, *Introduction to the thermodynamics of irreversible processes*, Interscience, 1961.

A. Katchalsky and P. F. Curran, *Nonequilibrium thermodynamics in biophysics*, Harvard University Press, 1965.

噪声和随机过程

N. Wax, ed., *Selected papers on noise and stochastic processes*, Dover, 1954, paperback. Collection of memorable basic papers.

D. K. C. MacDonald, *Noise and fluctuations*, Wiley, 1962.

等离子体物理学

L. Spitzer, *Physics of fully ionized gases*, 2nd ed., Interscience, 1962.

分子运动论

E. H. Kennard, *Kinetic theory of gases, with an introduction to statistical mechanics*, McGraw-Hill, 1938.

L. Loeb, *Kinetic theory of gases*, 2nd ed., Dover, 1934, paperback.

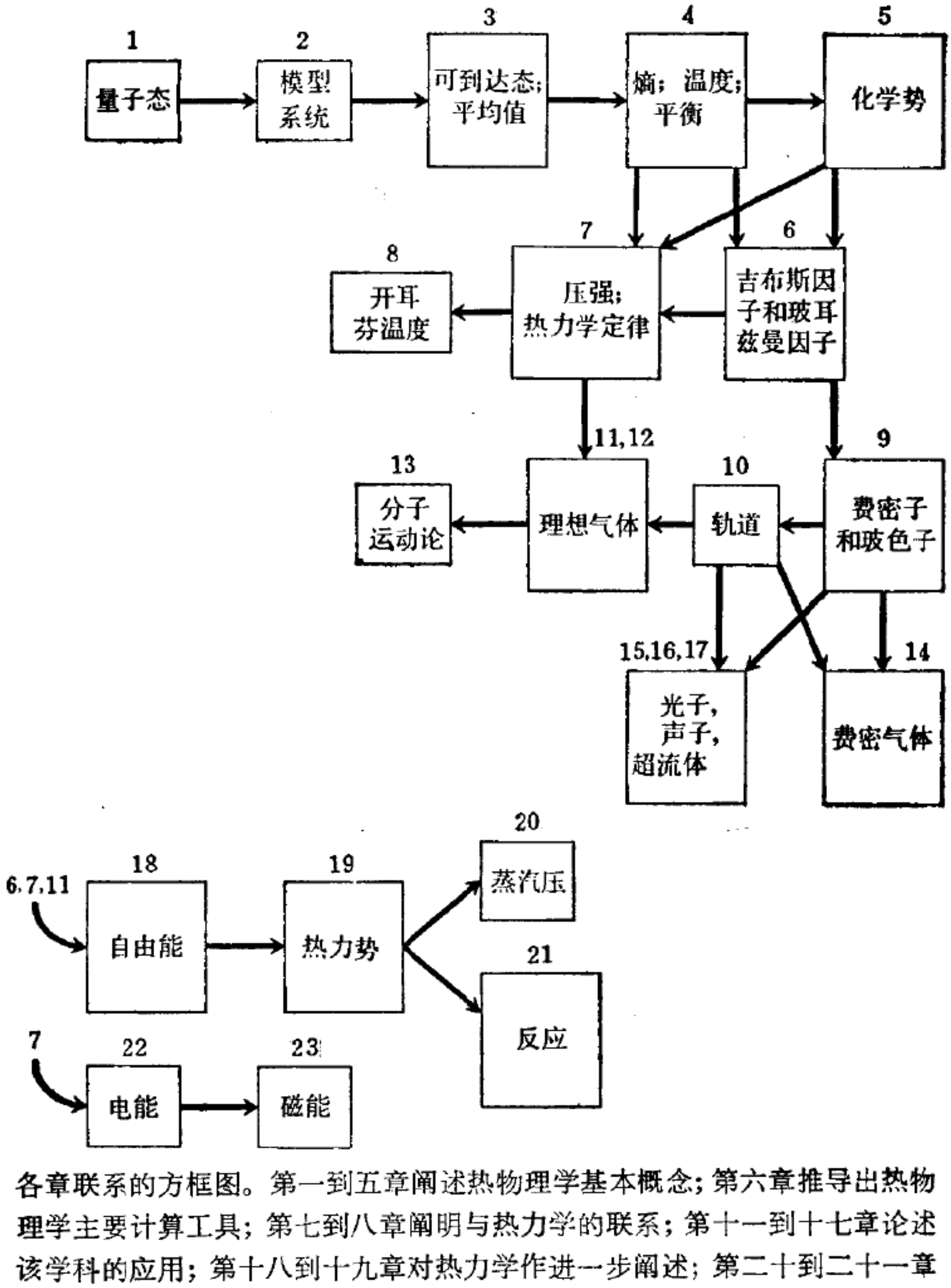
低温物理学

G. K. White, *Experimental techniques in low temperature physics*, 2nd ed., Oxford University Press, 1968.

固体物理学

C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 4th ed., Wiley, 1971. Referred to as ISSP.

各章联系的方框图



各章联系的方框图。第一到五章阐述热物理学基本概念；第六章推导出热物理学主要计算工具；第七到八章阐明与热力学的联系；第十一到十七章论述该学科的应用；第十八到十九章对热力学作进一步阐述；第二十到二十一章则阐明热力学的应用；第二十二章讨论电能；第二十三章讨论磁能。

数 值 表

数值和单位	名 称	符号或缩写
一般的		
10^{-8} 厘米	≡1 埃	Å
2.998×10^{2} 伏特	≅1 静电单位制电势单位	
2.998×10^{10} 厘米·秒$^{-1}$	真空中的光速	c
6.673×10^{-8} 达因·厘米^{2}·克$^{-2}$	引力常数	G
热学的		
1.3805×10^{-16} 尔格·度$^{-1}$	玻耳兹曼常数	k_B
8.314×10^{7} 尔格·摩尔$^{-1}$·度$^{-1}$	气体常数	R
1.013×10^{6} 达因·厘米$^{-2}$	大气压	
22.4×10^{3} 厘米^{3}·摩尔$^{-1}$	标准温度和压强下的摩尔体积	
2.69×10^{19} 厘米$^{-3}$	洛喜密脱数	n_0
6.022×10^{23} 摩尔$^{-1}$	阿伏加德罗常数	N_0
4.184×10^{7} 尔格	≡1 卡路里	cal
1×10^{7} 尔格	≡1 焦耳	J
原子的		
6.626×10^{-27} 尔格·秒	普朗克常数	h
1.054×10^{-27} 尔格·秒	普朗克常数/2π	$\hbar$
1.6021×10^{-12} 尔格 23.061 千卡/摩尔	与 1 电子伏相关的能量	eV
13.60 电子伏	与 1 黎德堡相关的能量	
1.98×10^{-16} 尔格	单位波数的能量	hc
1.24×10^{-4} 厘米	与 1 电子伏相关的波长	
8066 厘米$^{-1}$	与 1 电子伏相关的光子波数	
2.42×10^{14} 秒$^{-1}$	与 1 电子伏相关的光子频率	

11605K	与1电子伏相应的温度	
0.529×10^{-8} 厘米	氢基态玻尔半径 $\hbar/me^2$	a_0
0.927×10^{-20} 尔格·高斯$^{-1}$	玻尔磁子 $e\hbar/2mc$	μ_B
0.505×10^{-23} 尔格·高斯$^{-1}$	核磁子 $e\hbar/2M_pc$	μ_n
137.04	精细结构常数的倒数	$\hbar c/e^2$

粒子的

0.911×10^{-27} 克	电子静止质量	m
1.6725×10^{-24} 克	质子静止质量	M_p
1.6747×10^{-24} 克	中子静止质量	M_n
1.66042×10^{-24} 克	统一原子质量单位	
	$(\equiv\frac{1}{12}C^{12}$ 的质量)	u
1836	质子质量/电子质量	M_p/m
2.82×10^{-13} 厘米	电子经典半径 e^2/mc^2	r_0
4.803×10^{-10} 静电单位	质子的电荷	e
3.86×10^{-11} 厘米	电子的康普顿波长 $\hbar/mc$	λ_c

目　　录

第　一　章　量子态…… 1
第　二　章　一个基本的可解系统…… 7
第　三　章　基本假设……27
第　四　章　两个热接触的系统：熵和温度的定义……36
第　五　章　两个扩散接触的系统：化学势……70
第　六　章　吉布斯因子和玻耳兹曼因子……79
第　七　章　压强和热力学恒等式…… 107
第　八　章　热力学温度…… 129
第　九　章　费密子和玻色子：分布函数…… 137
第　十　章　自由粒子：轨道的计算…… 151
第十一章　单原子理想气体…… 159
第十二章　单原子理想气体的数值计算…… 190
第十三章　气体分子运动论…… 206
第十四章　费密-狄喇克分布的应用：金属和白矮星…… 228
第十五章　光子的普朗克分布函数…… 253
第十六章　固体中的声子：德拜理论…… 273
第十七章　玻色子物理学：爱因斯坦凝聚和液氦 He^4…… 282
第十八章　自由能…… 301
第十九章　热力势、巨势和焓…… 320
第二十章　蒸气压方程…… 333
第二十一章　反应中的平衡…… 349
第二十二章　电场中的系统：功和能量…… 362

第二十三章　磁场中的系统：功和能量…… 375
附　录
A.　线性聚合物的状态…… 384
B.　无相互作用的点阵气体…… 388
C.　费密气体化学势的数值计算…… 391
D.　维里定理的证明…… 396
E.　统计力学的经典极限…… 398
F.　电场中的功和哈密顿量…… 401
G.　泊松分布…… 403
H.　尼奎斯脱定理…… 411
I.　玻耳兹曼输运方程…… 415

第一章　量　子　态

“然而，虽然作为一个历史事实，统计力学溯源于热力学的研究，但因为统计力学原理既优美又简洁，而且还因为它产生出一些新的结果以及用一种在许多方面完全不同于热力学的新观点来评价原有的正确结论，因此，看来独立地对它进行研究是很有价值的。”

（J. W. 吉布斯，1902 年）

“一个理论，如果它的前提越简单，而且能说明的各种类型的问题越多，适用的范围越广，那么它给人的印象就越深刻。因此，经典热力学给我留下了深刻的印象。经典热力学是具有普遍内容的唯一的物理理论，我深信，在其基本概念适用的范围内是绝不会被推翻的。”

（A·爱因斯坦，1949年）

本世纪初的头几年中所撰写的两篇著作就已经决定了热物理学这个课题的发展。1901年普朗克① (Planck)在柏林写出了一篇具有历史意义的、关于热辐射(即从热体发出的辐射)中能量分布的论文。他的这篇论文导致了量子论，由此量子力学便发展起来了。同年，吉布斯② (Gibbs)在纽黑文写下了一篇题名为《统计力学的基本原理》的论文，这是一篇具有非凡洞察力、既难懂又深奥的论文。理论物理学家洛伦兹(Lorentz)谈到这个题名时说："'基本'这个词与其说表示这个论题的简洁性，不如说表示作者的慎重。"

现在我们知道，从量子力学观点来研究热物理学比吉布斯用经典力学观点更加容易。这种情况是很自然的，因为量子力学提供了一个有效的描述自然的方法，而经典力学所提供的描述方法，用来描述原子范围的现象时就不完善了。当我们把吉布斯原理转述成量子力学的语言时，我们才第一次得到整个热力学和统计力学的物理基础的既清晰合理而又简明的表述。从本质上来说，上述转述过程只用到量子力学中的一个概念，即粒子系统的量子定态的概念。

只要能计算出一个系统可到达的量子定态的数目，那么也就知道了该系统的熵，因为熵是可到达态数目的对数。熵是热物理学中最重要的一个物理量，由熵可以求出温度、压强、化学势、磁矩和其他热物理学函数。

"量子定态"这个概念是玻尔③ (Niels Bohr) 在 1913 年发表的一篇著名论文《论原子和分子的构造》中设想出来的。一个具有恒定能量的物理系统，其量子定态的一个性质是：在任一体积元

---

① M. Planck, **Annalen der Physik 4, 553～563(1901).**

② W. Gibbs, *Elementary principles in statistical mechanics, developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics.*

③ Niels Bohr, Philosophical Magazine **26**, 1(1913).

内发现一个粒子的几率与时间无关。量子定态可以定义为系统的一种状态，在此状态中所有可观测的物理性质都与时间无关。这里，尽管我们所考虑的系统的量子态的数目是无限的，但一般都是可数的。

所考虑的系统既可以由单个粒子组成，也可以由多个粒子组成，但通常要涉及到的是多个粒子的系统的量子态。每个量子定态具有一定的能量，但也可能会出现若干态具有相同或几乎相同的能量的情况。为简洁起见，以后我们将省略“定”这个词，除非另外说明，我们所提到的量子态都指定态。

一个能级的简并度定义为具有给定能量或其能量处在某一狭窄范围内的量子态的数目。这里所说的简并指的是能级的简并而不是量子态的简并。某一能级的简并度的实际清晰程度是与用来得到和显示那些结果的特定方法的分辨本领有关的。如用一支更细的笔来画，那么图 1 的许多能级就会显示为多重的分裂能级。

现在我们来研究几种原子系统的量子态和能级。最简单的原子是氢原子，它有一个电子和一个质子。氢原子的量子态是与电子和质子的运动相关的，它的几个低位能级如图 1 所示，括号里的数字表示在该图分辨率的范围内近似地属于同一能级的量子态的数目①。我们将其最低能级的能量取为能量的零点。运用光谱分析方法测出受激原子发射的光量子波长 λ 值，就可以确定各能级的位置。具体做法是先通过关系式 $\lambda\nu = c$（式中 c 为光速），求出频率 ν。再根据能量关系式 $h\nu = \epsilon$，求出 ϵ 就可以确定能级的位置。其中 h 是普朗克常数，λ、ν 和 ϵ 都是希腊字母，分别读作拉

---

① 在目前暂不考虑原子核可以有自旋和磁矩这个事实。这样我们好象是在原子核的自旋为零的情况下计算出能级简并度。质子具有 1/2 自旋，单位是 $h/2\pi$ 或 $\hbar$。并有两个独立的取向。考虑到这一点，图 1 中标明的氢原子能级的简并度的值都应乘以 2。

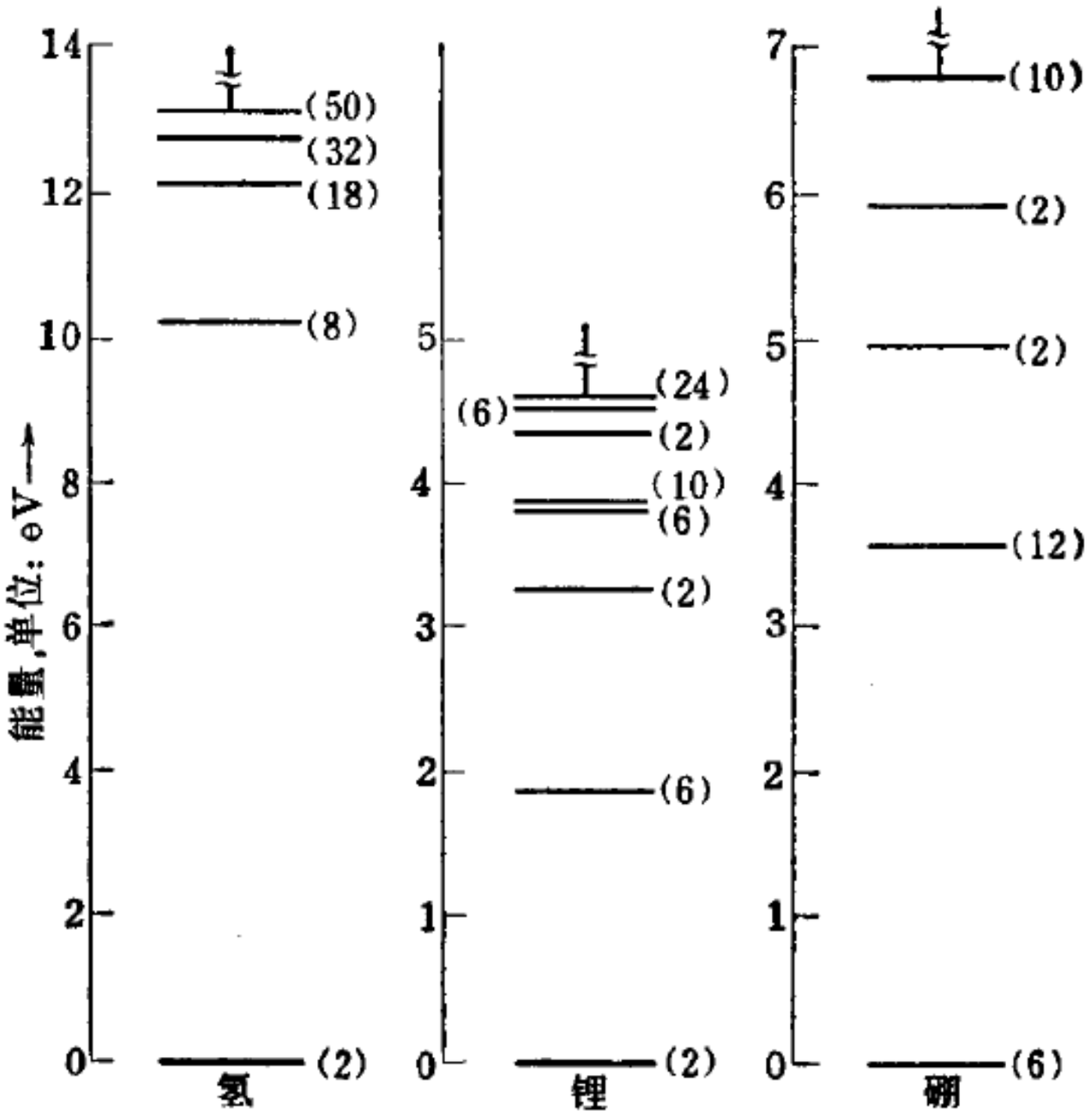


图1　氢、锂和硼的原子的低位能级。能量单位为电子伏，1电子伏 $=1.602\times10^{-12}$ 尔格。括号里的数字是具有近似相同能量的量子态数目，这里没有计及原子核的自旋。该数据取自美国国家标准局第467号情况通报“原子能级”。

姆达、纽和爱普西隆。

锂原子有三个绕核运动的电子。每个电子既与核发生静电相互作用，同时也与其他两个电子发生静电相互作用。图1中所示的锂原子能级是整个系统的集体能量。另外图上还标出具有五个电子的硼原子的能级，这些能级也是整个系统的能量。

所谓**系统的能量**就是全部粒子的总能量，即动能加上计及所有相互作用的势能之和。因此，一个多于两个粒子的系统的能量是不能用单个粒子在另一个粒子的作用场里的激发能来精确地描述的，尽管有时用这种方法描述低位能级或许是一种很好的近似。今后我们所说的系统的量子态是指该系统全部粒子的状态，而当需要谈及一个粒子的状态时，就用轨道这个词来代替状态。

以后我们还要涉及许多不同类型的物理系统的性质。为了描述N个粒子的系统的统计性质，必须知道一组能量值 $\epsilon_l(N)$，这里符号 $\epsilon_l(N)$ 表示N个粒子的系统处于量子态 l 时的能量为ϵ。我们用希腊字母 ϵ 来表示能量，用象 l 这样的下标既可方便而又任意地来表征各种量子态，但是两个态不能用同一个下标来表示。

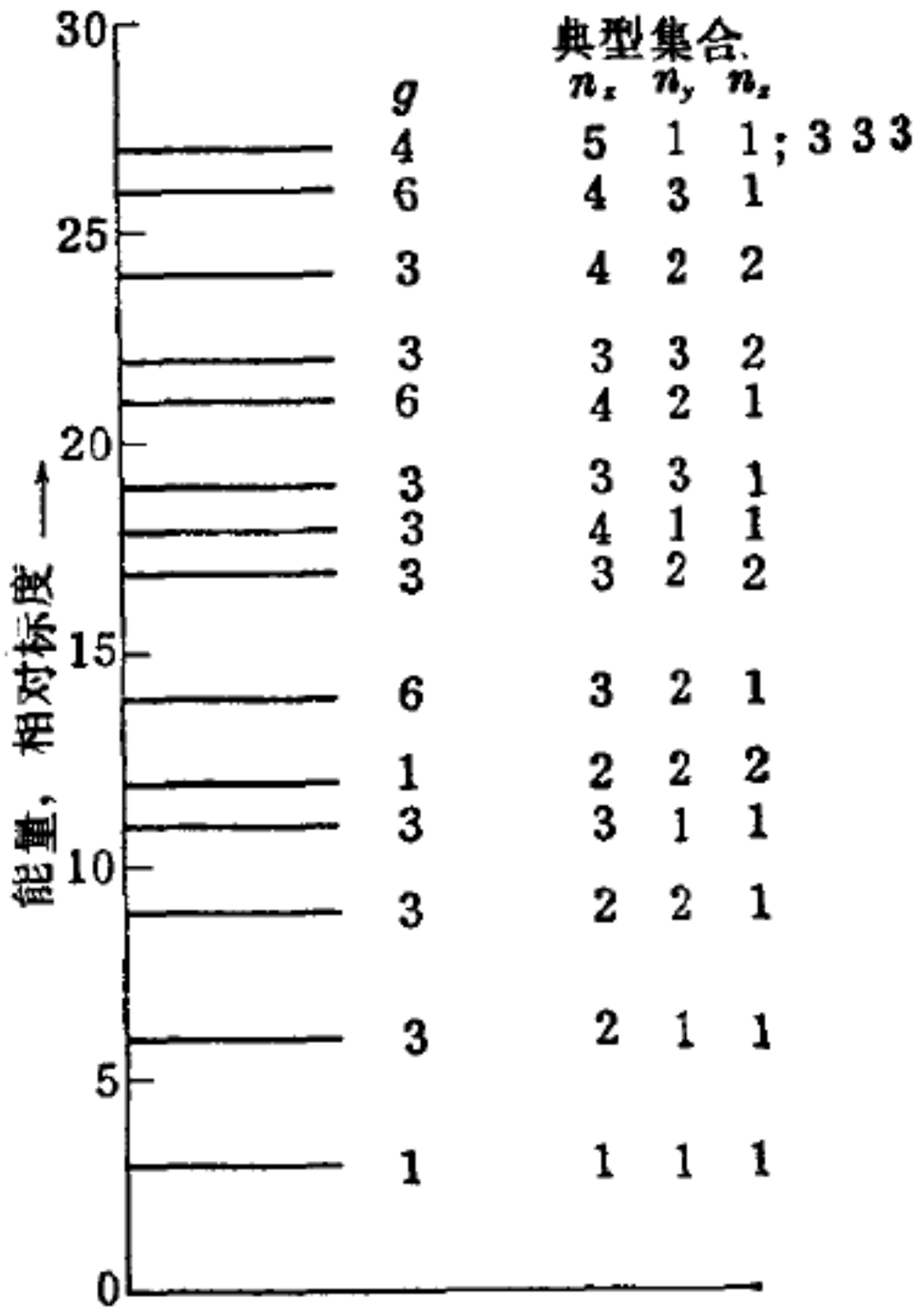


图2　一个限制在立方体内、自旋为零的粒子的能级、简并度和量子数 n_x、n_y、n_z。这个系统的量子态在第十章有关自由粒子轨道一节中讨论。单粒子系统的量子态称为轨道。

限制在一个边长为L的立方体中的单个粒子的低位能级如图 2 所示。其波函数在第十章导出。在那里还要导出其能量表达式，结果是

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \tag{1}$$

式中 n_x、n_y、n_z 均为整数。能级简并度如图所示。对于量子数为 $n_x = 4$, $n_y = 1$, $n_z = 1$ 的轨道有 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 18$；同时对 $n_x = 1$, $n_y = 1$, $n_z = 4$ 和 $n_x = 1, n_y = 4, n_z = 1$ 的两种轨道也都有 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 18$，故相应能级的简并度 $g = 3$，如图所示。

因为对于一些简单模型系统，其能量 $\epsilon_l(N)$ 可用初等方法严格地计算出来，所以从研究这些简单模型系统的性质着手是一种很好的想法。为此，我们将在第二章引入这样的系统，并在第四章进一步加以阐述。然后假定由这种模型系统导出的那些结论可以

适用于所有的物理系统。虽然这么做是一个武断的步骤，但由此而得到的结果与实验符合得很好。模型系统的重要性恰恰就在于它的统计性质与热学性质都可以严格地加以处理。

第二章　一个基本的可解系统

若利用一个能精确地求解其全部统计性质的普通的多体模型系统，则有助于开阔我们的想象力和促进我们的物理直观认识。后面我们将反复运用这种模型系统以把用某种方法隐藏在抽象概念的坚壳中的物理内容形象化。模型系统这一术语意味着该系统的状态、简并度和能量都能清楚而精确地求得。全书假设从模型系统求得的一般统计性质，同样适用于任何真实的物理系统。由这个假设导出的预言在所有已知情况下都与实验符合。

§1　模型系统的态

图 1 所示的模型系统是位于直线上N个固定点的一组N个分立的元磁体。每个元磁体磁矩的大小用希腊字母μ来表示。



图1　位于直线上固定点的元磁体组成的模型系统，每个元磁体的磁矩为$\pm\mu$。这些元磁体间没有相互作用，而且也不存在外磁场。每个磁矩可有向上或向下两种取向，因而本图所示的十个磁矩有2^{10}种不同的排列。如果在随机过程中选择这些排列，那么发现一个特定排列的几率为$1/2^{10}$。

假定每个磁矩只有竖直向上或竖直向下两种取向，并把向上方向取为$+z$轴的方向。若元磁体向上，则就说其磁矩是$+\mu$。反

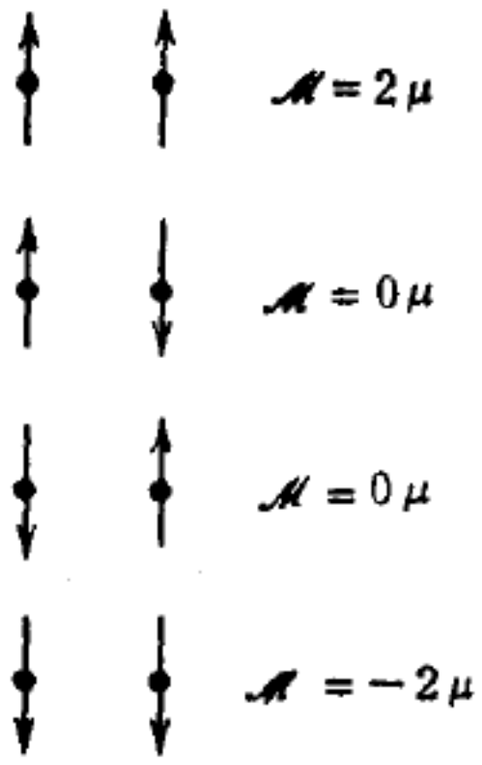


图2 两个元磁体组成的系统 ($N=2$) 的四个不同的量子态。这些量子态可用观测法来构成。对N值大的情况，用式(2a)中所示的函数来求出量子态就显得比较方便。量$\mathcal{M}$是一个态的总磁矩。

之，元磁体向下，则其磁矩是$-\mu$。鉴于用统计方法处理这种系统较之处理理想气体要简单得多，所以我们先从这种系统开始讨论。虽然处理理想气体时会遇到困难，但在第十一章中将会说明如何回避这些困难。另外，线性聚合物(附录 A)和点阵气体(附录 B)的数学问题也与此模型系统有关。

诸如电子、中子或质子之类的粒子的自旋角动量为$1/2\hbar$，相对于任一固定方向而言，其自旋或磁矩有两种可能的取向。这一点是由原子束实验结果证实的。为计算上方便起见，在我们的模型系统中只选择具有两种取向的粒子。显然，用一个这样的粒子组成的系统有两个不同的量子定态，一个态的自旋向上，另一个态的自旋向下。图 2 画出了由两个粒子组成的系统的四个量子态。

现在考虑N个不同的点位，每个点位具有一个可取$\pm\mu$两个值的磁矩。每一磁矩两种取向的几率与其他所有磁矩的取向无关。N个磁矩的排列总数为2^N。因此给定每个点位上的磁矩的取向就规定了该系统的一个态，故这个系统共有2^N个态。可以利用下列明白无误的符号来表示N个磁矩系统的某个态。

$$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\ \cdots。 \tag{1a}$$

假定所有点位本身按一定的次序排列起来，所以可以依次（譬如从左到右)对它们编号。按照这个约定，态(1a) 可写为

$$\uparrow_1\uparrow_2\downarrow_3\downarrow_4\downarrow_5\uparrow_6\downarrow_7\uparrow_8\uparrow_9\uparrow_{10}\cdots。 \tag{1b}$$

(1a) 和 (1b)两组符号都表示该系统的同一个态，态中点位 1 的磁矩是$+\mu$，点位 2 的磁矩是$+\mu$，点位 3 的磁矩是$-\mu$，等等。

这个系统的每一个不同的态都包含在下面N个因子乘积的符号展开式中：

$$(\uparrow_1+\downarrow_1)(\uparrow_2+\downarrow_2)(\uparrow_3+\downarrow_3)\cdots(\uparrow_N+\downarrow_N)。 \tag{2a}$$

式中符号的乘法法则规定为

$$(\uparrow_1+\downarrow_1)(\uparrow_2+\downarrow_2)=\uparrow_1\uparrow_2+\uparrow_1\downarrow_2+\downarrow_1\uparrow_2+\downarrow_1\downarrow_2。 \tag{2b}$$

将函数(2a)中各因子相乘，可得到 2^N 项的和式，其中每一项都表示系统的 2^N 个可能态中的一个态。式中每一项都是N个磁矩符号的乘积，而且每一个符号相当于直线上的一个元磁体。每一项表示系统的一个独立态，其形式是N个符号的简单乘积，例如

$$\uparrow_1\uparrow_2\downarrow_3\cdots\uparrow_N。 \tag{3}$$

对两个元磁体的系统，由$(\uparrow_1+\downarrow_1)$乘$(\uparrow_2+\downarrow_2)$得到四个可能的态：

$$(\uparrow_1+\downarrow_1)(\uparrow_2+\downarrow_2)=\uparrow_1\uparrow_2+\uparrow_1\downarrow_2+\downarrow_1\uparrow_2+\downarrow_1\downarrow_2, \tag{4}$$

与式(2b)相同。式(4) 右边的和式不表示系统的一个态，而是列出该系统四个可能态的一种方法。该式左边的乘积称为母函数：它产生该系统所有的态。

三个自旋的系统态的母函数为

$$(\uparrow_1+\downarrow_1)(\uparrow_2+\downarrow_2)(\uparrow_3+\downarrow_3)。$$

把这个表达式中各因子相乘，则得 $2^3=8$ 个不同的态：

$$\uparrow_1\uparrow_2\uparrow_3$$

$$\uparrow_1\uparrow_2\downarrow_3 \qquad \uparrow_1\downarrow_2\uparrow_3 \qquad \downarrow_1\uparrow_2\uparrow_3$$

$$\uparrow_1\downarrow_2\downarrow_3 \qquad \downarrow_1\uparrow_2\downarrow_3 \qquad \downarrow_1\downarrow_2\uparrow_3$$

$$\downarrow_1\downarrow_2\downarrow_3$$

我们的模型系统的总磁矩用手写体字母$\mathscr{M}$来表示。$\mathscr{M}$值从$N\mu$到$-N\mu$之间变化。所有可能的$\mathscr{M}$值的集合为

$$\mathscr{M}=N\mu,\ (N-2)\mu,\ (N-4)\mu,\ (N-6)\mu,\cdots,\ -N\mu。 \tag{5}$$

假设我们由所有的自旋都向上($\mathscr{M}=N\mu$)的初态开始，以后每次将一个自旋改为向下，这样就会得到可能的$\mathscr{M}$值的集合。若把N个自旋都倒转过来，则就得到全部自旋都向下的终态($\mathscr{M}=-N\mu$)。

总磁矩有$(N+1)$个可能的取值，而系统的量子态共有 2^N 个。若 $N>1$，则 $2^N>N+1$。显然态的数目比总磁矩取各种值的数目要多。例如，若 $N=10$，则在 11 个不同的总磁矩值间分布有 $2^{10}=1024$ 个态。对于N值大的系统而言，系统的许多不同态可以具有相同的总磁矩值。

函数(4)描述的 $N=2$ 的系统共有四个态，其中一个态的总磁矩 $\mathscr{M}=2\mu$；两个态的总磁矩 $\mathscr{M}=0\mu$；另一个态的总磁矩 $\mathscr{M}=-2\mu$。这四个态如图 2 所示。

系统中只有一个态的总磁矩为 $\mathscr{M}=N\mu$；这个态是

$$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\cdots\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow。 \tag{6}$$

但是对于一个自旋① 向下的态，却有N个构成方式：

$$\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\cdots\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \tag{7}$$

是一个这样的态；

$$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\cdots\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \tag{8}$$

是另一个这样的态，由式(6)把任一自旋倒转过来就得到一个自旋向下的其他的态。态(7)和(8)的总磁矩都是 $\mathscr{M}=N\mu-2\mu$。

§2 态的计数方法

1. 简并函数 $g(N,m)$

可以很容易地求出向上自旋为$\frac{1}{2}N+m$ 和向下自旋为 $\frac{1}{2}N-$

① 此处用自旋这个词作为元磁体的缩写词。

m 的态的数目的分析表达式，式中m是整数① 。为方便起见，假设N是偶数。如果N是奇数，本章中的某些结果会稍有不同，但分别给出这两种结果则没有必要。因为一般所研究的是N值很大的情况，所以N究竟为奇数还是为偶数不可能造成任何显著的差别。向上自旋和向下自旋的数目之差是

$$(\text{向上数目})-(\text{向下数目})=2m。$$

$2m$ 称为**自旋余量**，其定义在图 3 中得到说明。以后将会证实 定义自旋余量时保留因子 2 是很方便的。

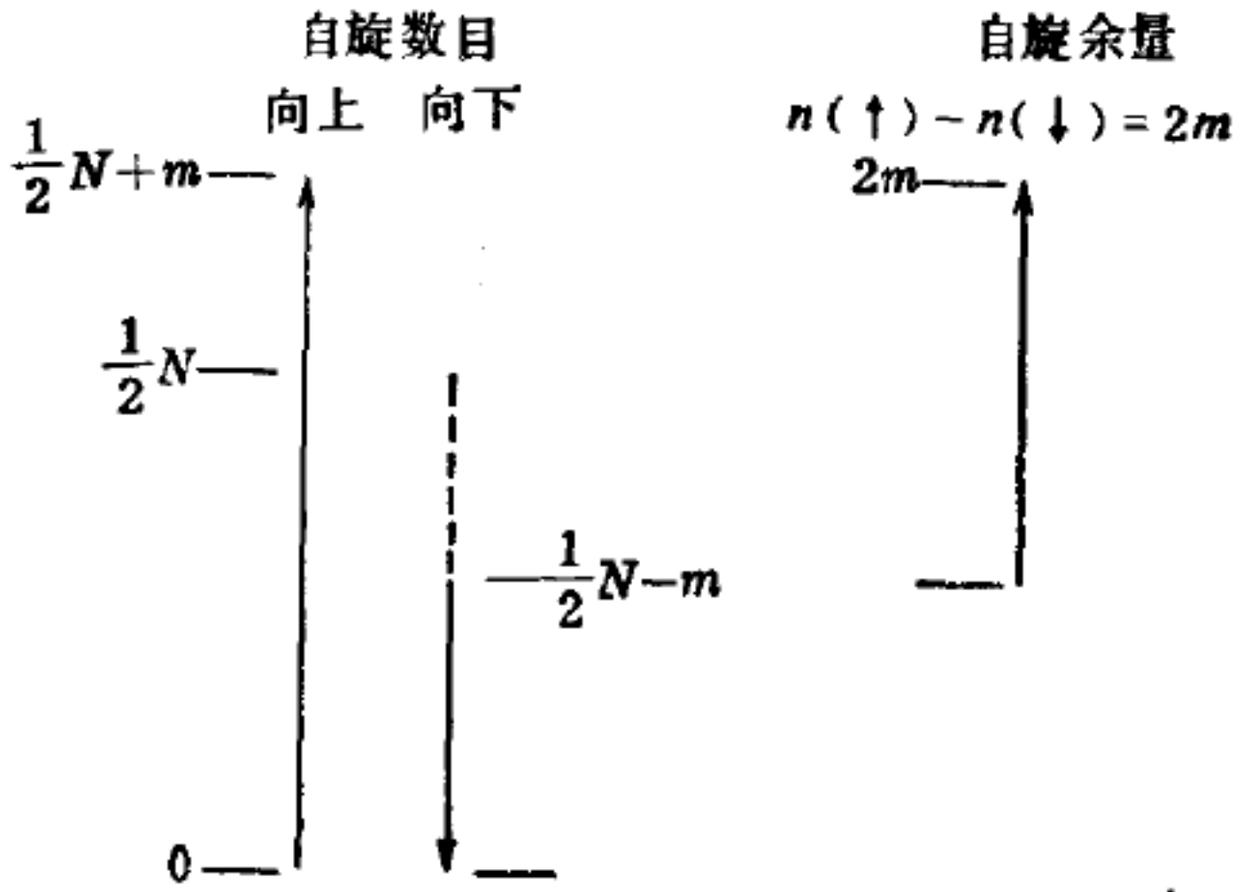


图3 自旋余量 $2m$ 的定义。向上自旋数 $n(\uparrow)$是 $\frac{1}{2}N+m$;向下自旋数 $n(\downarrow)$ 是$\frac{1}{2}N-m$。总自旋数是 $n(\uparrow)+n(\downarrow)=\left(\frac{1}{2}N+m\right)+\left(\frac{1}{2}N-m\right)=N$。自旋余量$n(\uparrow)-n(\downarrow)=\left(\frac{1}{2}N+m\right)-\left(\frac{1}{2}N-m\right)=2m$。若每个自旋有磁矩 μ，则向上自旋的总磁矩为 $\mu n(\uparrow)$，而向下自旋的总磁矩为 $-\mu n(\downarrow)$。总磁矩 $\mathcal{M}=\mu[n(\uparrow)-n(\downarrow)]=2\mu m$。若$N$是偶数，则$m$是整数；若$N$是奇数，则$m$是半整数。我们一般总是假定 N 是偶数。整数 m 可取 $\frac{1}{2}N$ 到 $-\frac{1}{2}N$ 间的所有值。

① 当把一个元磁体的取向从向上倒转成向下时，$\frac{1}{2}N+m$ 变为$\frac{1}{2}N+m-1$，而 $\frac{1}{2}N-m$ 变为$\frac{1}{2}N-m+1$，这样向上和向下的自旋数目之差由 $2m$ 变为 $2m-2$。

式(2a)中N个因子的乘积可用符号写为

$$(\uparrow+\downarrow)^N。 \tag{9}$$

如果我们只关心向上或向下自旋数目的多少，而不是关心哪个特定的自旋是向上还是向下，那么可以从式(2a)中略去点位的标记。若略去下标而且不考虑在某一给定乘积中箭头出现的次序，则式(2b)成为

$$(\uparrow+\downarrow)^2=\uparrow\uparrow+2\uparrow\downarrow+\downarrow\downarrow,$$

而

$$(\uparrow+\downarrow)^3=\uparrow\uparrow\uparrow+3\uparrow\uparrow\downarrow+3\uparrow\downarrow\downarrow+\downarrow\downarrow\downarrow,$$

上式右边可缩写为

$$\uparrow^3+3\uparrow^2\downarrow+3\uparrow\downarrow^2+\downarrow^3。$$

由代数的二项式定理可知，

$$(x+y)^N=x^N+Nx^{N-1}y+\frac{1}{2}N(N-1)x^{N-2}y^2+\cdots+y^N$$

$$=\sum_{s=0}^{N}\frac{N!}{(N-s)!s!}x^{N-s}y^s, \tag{10a}$$

式中 $s!\equiv1\cdot2\cdot3\cdots s$，称为“$s$ 阶乘”。可把上式中 x 和 y 的指数改写成稍微不同的等价形式：

$$(x+y)^N=\sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{\frac{1}{2}N}\frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N+m\right)!\left(\frac{1}{2}N-m\right)!}x^{\frac{1}{2}N+m}y^{\frac{1}{2}N-m}。 \tag{10b}$$

由上述结果，符号表达式$(\uparrow+\downarrow)^N$ 变为

$$(\uparrow+\downarrow)^N=\sum_m\frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N+m\right)!\left(\frac{1}{2}N-m\right)!}\uparrow^{\frac{1}{2}N+m}\downarrow^{\frac{1}{2}N-m}。 \tag{11}$$

符号 $\uparrow^{\frac{1}{2}N+m}\downarrow^{\frac{1}{2}N-m}$ 实际上并不表示一个特定的态，因为我们已经略去了点位标记。然而 $\uparrow^{\frac{1}{2}N+m}\downarrow^{\frac{1}{2}N-m}$ 这项的系数是具有 $\frac{1}{2}N+m$

个向上自旋和$\frac{1}{2}N-m$个向下自旋的不同态的数目。这些态的总磁矩都是$\mathscr{M}=2m\mu$，自旋余量都是$2m$。

我们用$g(N,m)$来表示式(11)中$\uparrow^{\frac{1}{2}N+m}\downarrow^{\frac{1}{2}N-m}$的系数，

$$g(N,m)=\frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N+m\right)!\left(\frac{1}{2}N-m\right)!}$$

$$=\text{由}N\text{个自旋组成的系统的自旋余量为}2m\text{的态的数目。} \tag{12}$$

因此，

$$(\uparrow+\downarrow)^N=\sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{\frac{1}{2}N}g(N,m)\uparrow^{(\frac{1}{2}N+m)}\downarrow^{(\frac{1}{2}N-m)}。 \tag{13}$$

量$g(N,m)$是二项式的系数，式中m是任意整数（若N是奇数，则m是任意半整数），取值在$-\frac{1}{2}N$和$\frac{1}{2}N$之间。大多数数学用表汇编中都包括有二项式系数表。

我们把$g(N,m)$称为**简并函数**；它是具有相同m值（或$\mathscr{M}$值）的态的数目。这里简并函数的用法看来与第一章中简并度用法有些差别。简并函数现行定义的理由在本章后面叙述到外磁场作用在系统上的问题时就会明白。在外磁场中，不同m值的态便具有不同的能量值，这样简并函数g就等于磁场中通常意义下的简并度。由于目前还没有引入磁场，所以在这之前我们可以假设模型系统所有的态都具有相同的能量。由式(10)注意到，态的总数由下式给出

$$(1+1)^N=2^N=\sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{m=\frac{1}{2}N}g(N,m)。$$

[概率论中通常认为量$g(N,m)$就是从一组N个自旋中选择

$\frac{1}{2}N+m$ 个向上自旋和$\frac{1}{2}N-m$ 个向下自旋的方法的数目。用母函数导出 $g(N,m)$ 的论证与它是等价的，而且更为直接。至于如何正确地计算绝无什么秘诀。]

当 $N=10$ 时，有关 $g(N,m)$的例子在图 4 和图 5 给出。其中，以硬币为例，硬币正面代表自旋向上，反面代表自旋向下。

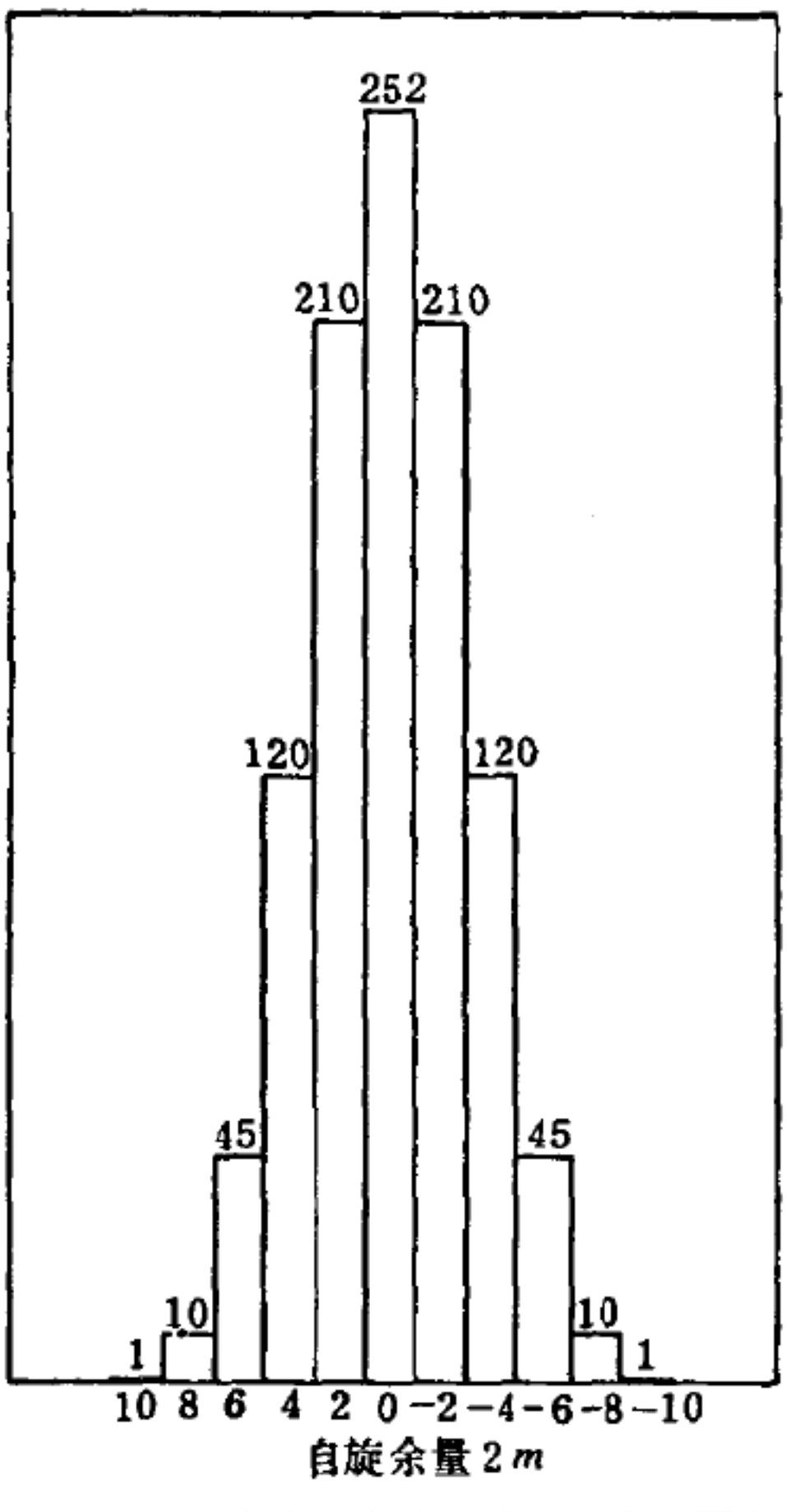


图 4　$5+m$ 个向上自旋和 $5-m$ 个向下自旋的不同排列的数目。$N=10$ 时的 $g(N,m)$ 值，式中 $2m$ 是自旋余量，即 $n(\uparrow)-n(\downarrow)$。态的总数是 $2^{10}=\sum_{m=-5}^{5} g(10,m)$。$g$ 值取自二项式系数表。

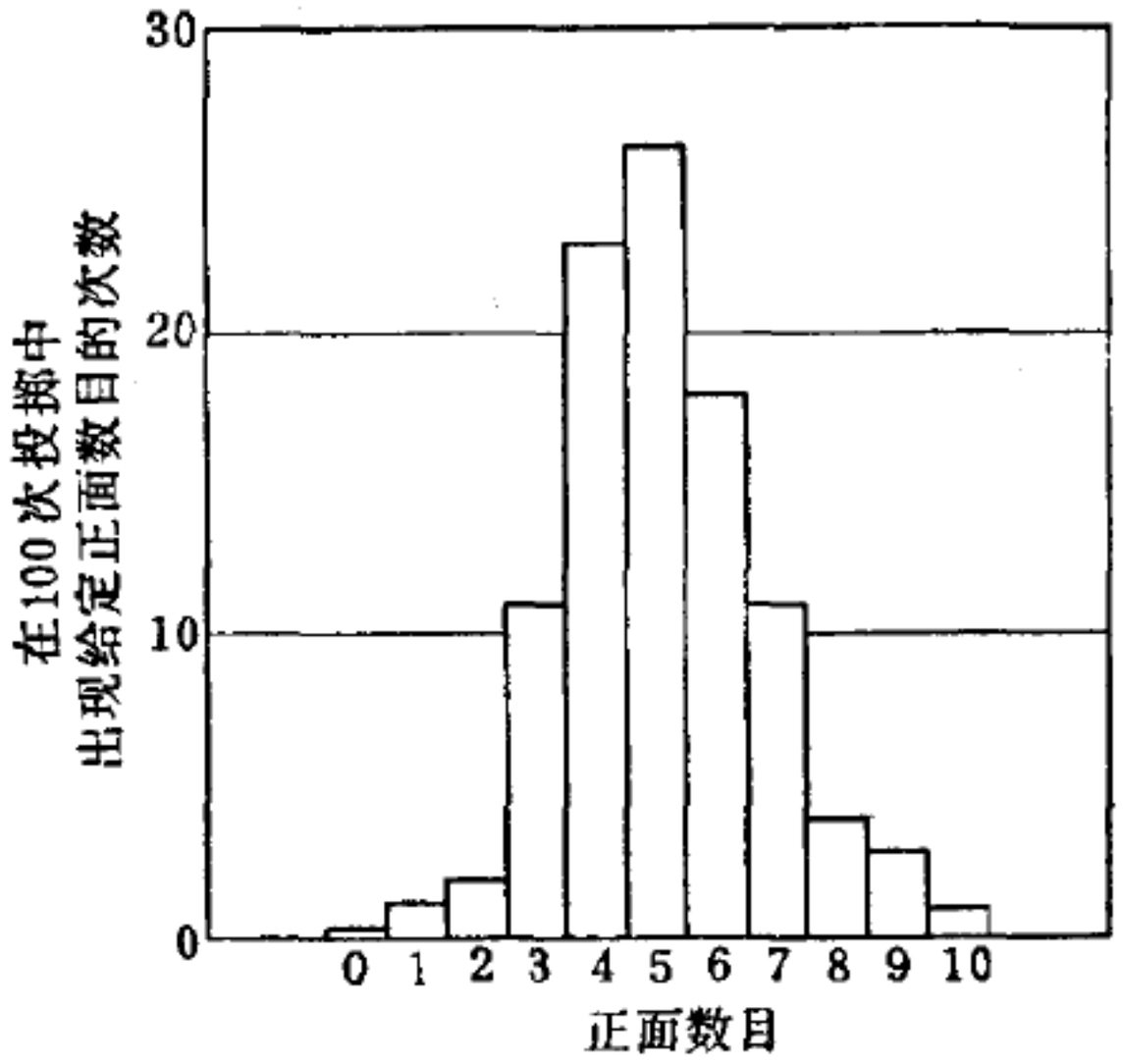


图5　十枚硬币投掷100次的实验。每次投掷中正面出现次数的记录。

[例]　$\langle \mathscr{M} \rangle$和$\langle \mathscr{M}^2 \rangle$的值。这里符号$\langle \cdots \rangle$表示对模型系统的所有态求平均值。假设向上或向下的自旋取向是随机选择的，那么系统全部2^N个态出现的机会是均等的。这是第三章要讨论的一个基本假设。

由$\mathscr{M}$的定义，总磁矩的平均值是

$$\langle \mathscr{M} \rangle = \left\langle \sum_{s=1}^{N} \mu_s \right\rangle = \sum_{s=1}^{N} \langle \mu_s \rangle \tag{14}$$

但是$\langle \mu_s \rangle = 0$，因为在 s 点位的磁矩为$+\mu$或$-\mu$的机会是均等的。换言之，任一点位 s 的平均磁矩是

$$\langle \mu_s \rangle = \frac{1}{2}[(+\mu)+(-\mu)] = 0, \tag{15}$$

由此得到$\langle \mathscr{M} \rangle = 0$。

现在考虑总磁矩平方的平均值：

$$\langle \mathscr{M}^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{s=1}^{N} \mu_s \right)^2 \right\rangle = \sum_r \sum_s \langle \mu_r \mu_s \rangle, \tag{16}$$

式中 r 和 s 独立地从 1 到 N 取值。在双重求和号中一些项出现 $r=s$ 的情况；一个 $r=s$ 的项对$\langle \mathscr{M}^2 \rangle$的贡献是

$$\langle \mu_r \mu_r \rangle = \langle \mu_r^2 \rangle = \frac{1}{2}[(\mu)^2 + (-\mu)^2] = \mu^2。 \tag{17}$$

双重求和号中这样的项共有 N 个。

若 $r \neq s$，则 $\langle \mu_r \mu_s \rangle = 0$。这可用下例说明之。考虑对两个自旋为 μ_1 和 μ_2 的态求平均值，如图 2 所示共有四个可能的态：

$$\langle \mu_1 \mu_2 \rangle = \frac{1}{4}[(+\mu)(+\mu) + (+\mu)(-\mu) + (-\mu)(+\mu) + (-\mu)(-\mu)] = 0。 \tag{18}$$

$r \neq s$ 的项对$\langle \mathscr{M}^2 \rangle$没有贡献。所以$\langle \mathscr{M}^2 \rangle$只包含 N 项 μ^2 的值：

$$\langle \mathscr{M}^2 \rangle = N\mu^2。 \tag{19}$$

总磁矩的方均根值定义为$\langle \mathscr{M}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$，用符号 $\mathscr{M}_{\mathrm{rms}}$ 表示。于是，由式(19)

$$\mathscr{M}_{\mathrm{rms}} = \sqrt{N}\mu。 \tag{20}$$

可以证明 $\mathscr{M}$ 值的分布曲线必定有一个窄峰。假设用 $\mathscr{M}$ 的极大值即 $N\mu$ 除 $\mathscr{M}_{\mathrm{rms}}$，则有

$$\frac{\mathscr{M}_{\mathrm{rms}}}{\mathscr{M}_{\max}} = \frac{\sqrt{N}\mu}{N\mu} = \frac{1}{\sqrt{N}}。 \tag{21}$$

如果 N 是一个宏观数，则此比值可以非常小，所以我们断言此峰值一定是非常窄而且中心在 $\mathscr{M}=0$ 处。宽的分布曲线意味着 $\mathscr{M}_{\mathrm{rms}}$ 值很大。（如果 N 具有现实样品所含原子数目的数量级，则称 N 为宏观数；若 $N=10^{20}$，则 $1/\sqrt{N}=10^{-10}$。）

---

2. $g(N,m)$锐峰值

现在要明确地证明，对于非常大的系统($N \gg 1$)，式(12)定义的简并函数 $g(N,m)$在 $m=0$ 附近有一非常锐的峰值。为此，首

先要寻求一个 $g(N, m)$的近似公式，以便能在 $N\gg1$ 和 $|m|\ll N$ 的条件下考察作为m的函数的 $g(N,m)$ 的形式。由于一般的阶乘表只列出 $N=100$ 以下的值，而我们要涉及到 $N\approx10^{22}$ 这么大的数，因此很明显需要有一个近似公式。确实有一个很好的近似公式可供利用，其结果由式(37)给出。

下面为方便起见，用 $\log g$ 进行计算。当需要处理的某数非常大时，代之用该数的对数进行计算是一种比较好的方法。对式(12)的两边取对数①，则有

$$\log g(N,m)=\log N!-\log\left(\frac{1}{2}N+m\right)!-\log\left(\frac{1}{2}N-m\right)!,\quad(22)$$

由积的对数特性可知：

$$\log xy=\log x+\log y;\qquad \log\frac{x}{y}=\log x-\log y。\qquad(23)$$

我们可以构成下列简单的恒等式：

$$\begin{aligned}n!&=1\cdot2\cdot3\cdots n=1\cdot2\cdot3\cdots(k-1)k(k+1)\cdots n\\&=k!(k+1)(k+2)\cdots n。\end{aligned}\qquad(24)$$

利用这个恒等式来计算式(22)中的一项：

$$\left(\frac{1}{2}N+m\right)!=\left(\frac{1}{2}N\right)!\left(\frac{1}{2}N+1\right)\left(\frac{1}{2}N+2\right)\cdots\left(\frac{1}{2}N+m\right);$$

$$\log\left(\frac{1}{2}N+m\right)!=\log\left(\frac{1}{2}N\right)!+\sum_{s=1}^{m}\log\left(\frac{1}{2}N+s\right)。\qquad(25)$$

为方便起见，这里的讨论仅限于m为正值。因为 $g(N,m)$ 是m的一个偶函数，所以m为正值不是限制条件，不会影响讨论的结果。

由同样的论证可得

$$\log\left(\frac{1}{2}N-m\right)!=\log\left(\frac{1}{2}N\right)!-\sum_{s=1}^{m}\log\left(\frac{1}{2}N-s+1\right)。\quad(26)$$

① 除非另有说明，所有对数都是以 e 为底的，写成 log 形式。

将式(25)和(26)相加得到

$$\log\left(\frac{1}{2}N+m\right)!+\log\left(\frac{1}{2}N-m\right)!$$

$$\cong 2\log\left(\frac{1}{2}N\right)!+\sum_{s=1}^{m}\log\frac{1+(2s/N)}{1-(2s/N)}, \tag{27}$$

式中我们用$\left(\frac{1}{2}N-s\right)$近似代替了在式(26)中对数的真数 $\frac{1}{2}N-s-1$。

由著名的幂级数展开式得到

$$e^{\pm x}=1\pm x+\frac{1}{2}x^2\pm\cdots。 \tag{28}$$

假设 $x^2\ll 1$，对上式两边取对数，只保留 x 的一次项，得到

$$\pm x\cong\log(1\pm x), \tag{29}$$

然后有

$$\log(1+x)-\log(1-x)\cong 2x, \tag{30}$$

即

$$\log\frac{1+x}{1-x}=2x;$$

式中 x 表示 $2s/N$，所以 $\log\frac{1+(2s/N)}{1-(2s/N)}=\frac{4s}{N}$。 (31)

在上述幂级数展开式中我们略去了(s^2/N^2)项和更高次项，这是因为 $s\leqslant m$，而且也已假设了 $m/N\ll 1$。虽然m可以很大，但N取得比m大得多。

现在利用近似公式(31)对式(27)中所有的 s 求和。我们有

$$\sum_{s=1}^{m}\log\frac{1+(2s/N)}{1-(2s/N)}\cong\frac{4}{N}\sum_{s=1}^{m}s。 \tag{32}$$

标准的算术级数为

$$1+2+3+\cdots+m=\frac{1}{2}m(m+1), \tag{33}$$

据此在 $1 \ll m \ll N$ 条件下取近似，得到式(32)的值为

$$\sum_{s=1}^{m} \log \frac{1+(2s/N)}{1-(2s/N)} \cong \frac{4}{N} \sum_{s=1}^{m} s = \frac{4}{N} \cdot \frac{1}{2} m(m+1) \cong \frac{2m^2}{N}, \quad (34)$$

这样一来，简并函数 $\log g(N,m)$ 的表达式(22)便变为

$$\log g(N,m) \cong \log N! - 2\log\left(\frac{1}{2}N\right)! - \frac{2m^2}{N}。 \quad (35)$$

将式(35)两边取 e 的幂，当 $1 \ll |m| \ll N$ 时，求出

$$g(N,m) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N\right)!\left(\frac{1}{2}N\right)!} e^{-2m^2/N}, \quad (36)$$

这个结果可写为

$$\boxed{g(N,m) \cong g(N,0) e^{-2m^2/N},} \quad (37)$$

式中

$$g(N,0) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N\right)!\left(\frac{1}{2}N\right)!}。 \quad (38)$$

当 $N=100$ 时，$g(N, m)$的式(12)二项式系数的精确值和近似表达式(37)的值在图 6 中画出。为了表示出大m值时式(37)与式(12)的偏离，并且为了方便起见，我们画出 $\log_{10} g$ 作为m的函数的曲线用以代替 g 作为m的函数的曲线。

由式(37)右边定义的分布称为**高斯分布**，其曲线在图 7 画出。这个分布以 $m=0$ 处的极大值为中心。当 $m^2 = \frac{1}{2}N$ 时，g 值减小为极大值的 $1/e$①。也就是说，当

$$\frac{m}{N} = \left(\frac{1}{2N}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (39)$$

① 有用的常数是 $e = 2.71828\cdots$；$e^{-1} = 0.36787\cdots$；$\log_{10} e = 0.43429$；和 $\log_e 10 = 2.30528\cdots$。

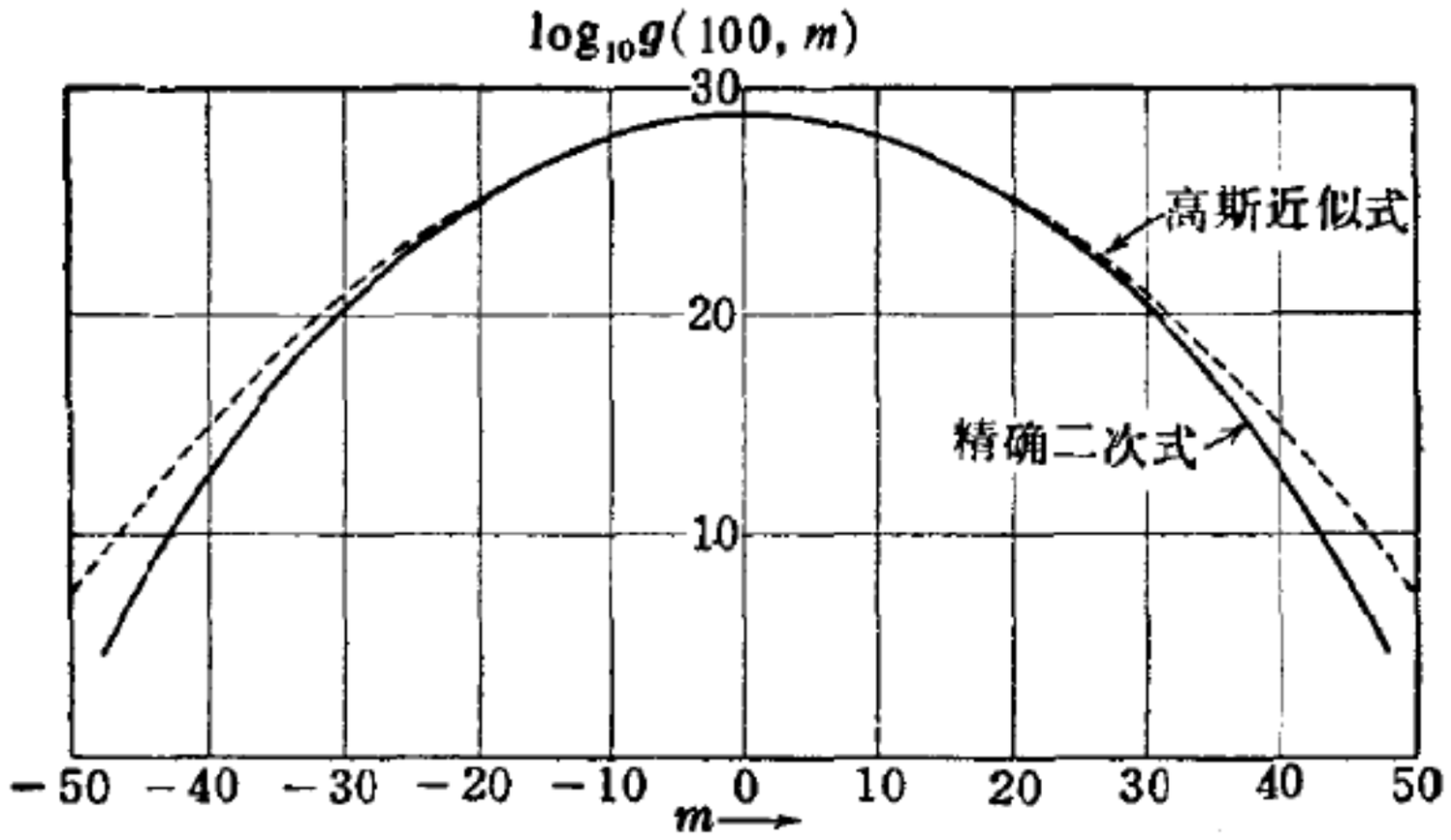


图6　表示 $N = 100$ 时的二项式系数 $g(N, m)$ 的式(12)的精确值与式(37)的近似值的比较。指数 m 的取值范围从 -50 至 $+50$。为了强调指出当近似值明显偏离精确值时 m 的取值范围，图中画出的是 $\log_{10} g(100, m)$ 的值，而不是 $g(100, m)$ 的值。

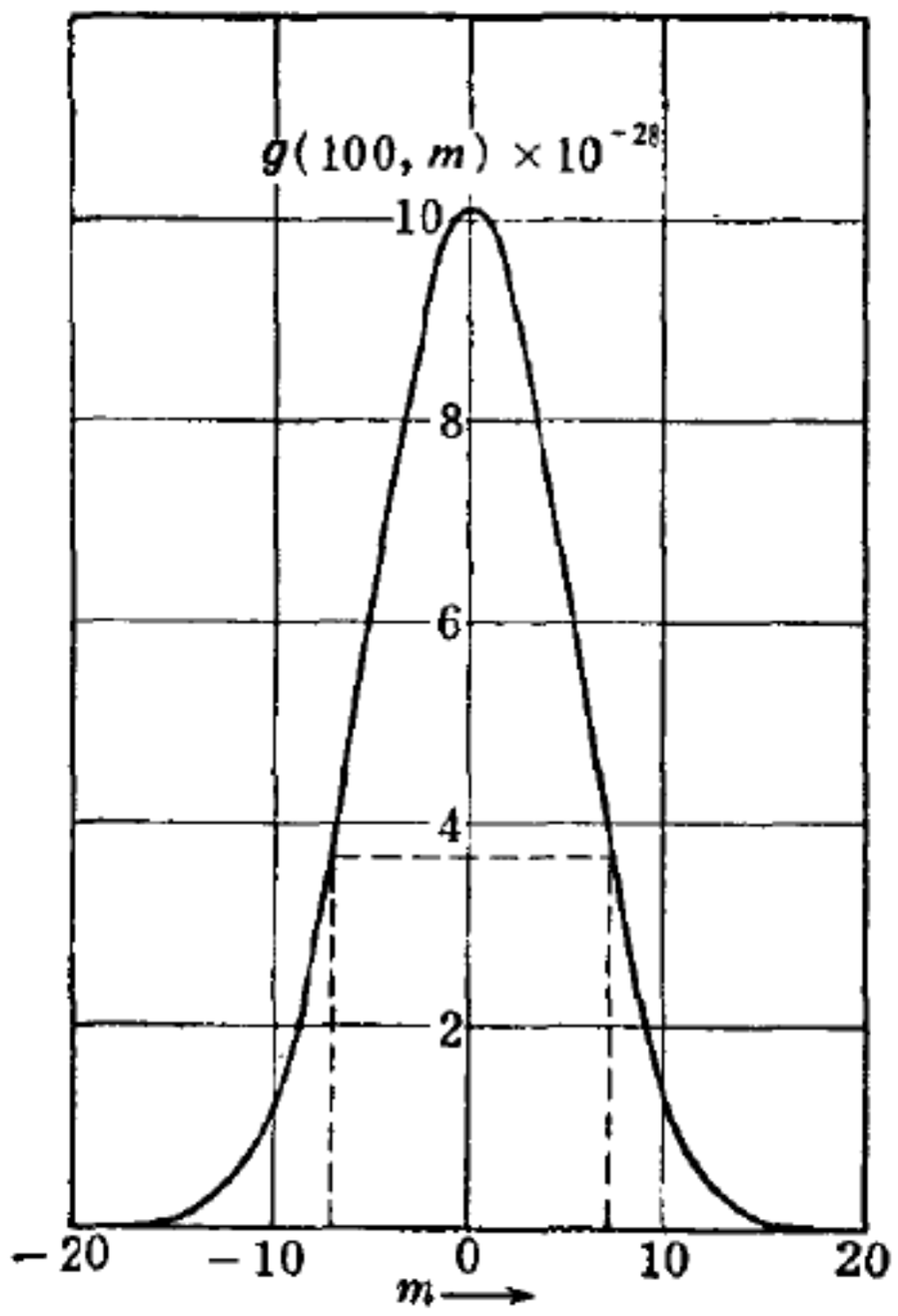


图7　在线性标尺上画出的二项式系数 $g(100, m)$ 的高斯近似曲线。在这种标尺上不可能画出如图所示的 m 值范围内高斯近似值与精确值的差别。m 的全部取值范围从 -50 至 $+50$。虚线是从 g 的极大值的 $1/e$ 处作出的。

时，g 值是 $g(N,0)$的 $1/e$。因此，量$(1/2N)^{\frac{1}{2}}$ 是这个分布的相对宽度的合理量度。当 $N\approx10^{22}$ 时，相对宽度的数量级为 10^{-11}。显然 N值很大时，分布曲线的形状显得非常尖锐。这个结果证实了我们在计算$\langle\mathscr{M}^2\rangle$的例子时所得到的推论。可以得出结论，当随机取向的磁矩数目是一宏观数时，总磁矩$\mathscr{M}$的分布在平均值$\mathscr{M}=0$的两侧表现得非常尖锐。

[例] **斯特令近似法。**当 $n\gg1$ 时，$n!$ 的斯特令近似公式是

$$n!\cong(2\pi n)^{\frac{1}{2}}n^n\exp\left(-n+\frac{1}{12n}+\cdots\right)。\tag{40}$$

几乎每一数学公式汇编中都收有这一有用结果。而且许多高等微积分教科书中都有此式的推导。当 n 值充分大时，指数宗量中的 $1/12n+\cdots$项可忽略不计。由式(38)和(40)得，

$$g(N,0)\cong2^N\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}}。\tag{41}$$

当 $N=50$ 时，由式(38)得 $g(50,0)$的精确值是 1.264×10^{14}。而从斯特令近似公式得到的近似值式(41)的值是 1.255×10^{14}。

将式(41)同式(37)合并起来则给出

$$\boxed{g(N,m)\cong2^N\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}}e^{-2m^2/N}。}\tag{42}$$

这个公式不如由式(38)给出 $g(N,0)$的近似式(37)那么准确。但它有一个优点，即对此从$-\infty$ 到$+\infty$ 范围内求积分就能给出态的总数的正确值 2^N。有关此积分的计算在下例中进行。不过我们回顾式(13)便可知，当从$-\frac{1}{2}N$到$\frac{1}{2}N$对m求和时，精确的分布

式(12)必然准确地给出态的总数 2^N。

[例] **高斯积分。**根据对式(42)求积分证明

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dm\, g(N,m) = 2^N。 \tag{43}$$

所求的定积分是高斯积分：

$$\mathscr{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-x^2} = \pi^{\frac{1}{2}}, \tag{44}$$

式中令 $x^2 \equiv 2m^2/N$ 或 $m^2 = Nx^2/2$。因此

$$\int dm\, g(N, m) \cong 2^N \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \mathscr{I}。 \tag{45}$$

为了计算 $\mathscr{I}$ 值，先写出 $\mathscr{I}^2$ 并计算其值

$$\mathscr{I}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, dy e^{-(x^2+y^2)}$$

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} e^{-\rho^2} \rho\, d\rho = \pi。 \tag{46}$$

这里把直角坐标系中的面积分变换成极坐标系中的面积分，其中 $\rho^2 = x^2 + y^2$。面元 $dx\,dy$ 成为 $\rho\, d\varphi\, d\rho$。对 $d\rho$ 求积分是比较简单的。

利用式(46)的结果，可把式(45)写为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dm\, g(N, m) = 2^N \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \pi^{\frac{1}{2}} = 2^N。 \tag{47}$$

实际上应把积分限取为 $\pm\frac{1}{2}N$，但当 $N \gg 1$ 时，正如图 6 所示，被积函数的外侧对积分并无显著贡献。近似式(42)在 m 值很小时给出的 g 值太低，而在 m 值很大时给出的 g 值太高；在积分中这两种误差正好完全抵消，所以最后得到正确的结果。

[习题 1] **定积分的计算。**证明

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^2 e^{-x^2} = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\,; \tag{48}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^4 e^{-x^2} = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}\,。 \tag{49}$$

提示：由式(44)计算

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\alpha x^2}; \tag{50}$$

然后对得到的结果取 $-(d/d\alpha)$ 就得到第一个积分，重复这个运算就得到第二个积分。

[习题 2] **点阵气体**。作为一个数学模型，考虑 N_0 个点阵点位，其中每个点位可以没有原子或是被一个原子占有。假设有 N 个原子随机地分布在这 N_0 个点位中。未被原子占有的空点位用空心圆圈○表示，而被原子占有的点位用实心圆圈●表示。考虑到量

$$(\bullet + \bigcirc)^{N_0} \tag{51}$$

与式(11)中 $(\uparrow + \downarrow)^{N_0}$ 是相同的，证明 N 个原子在 N_0 个点位间不同排列数是

$$\frac{N_0!}{(N_0 - N)!N!}。 \tag{52}$$

可以用 $g(N_0, N)$ 来表示这个量。它是 N 个原子在 N_0 个点位可能形成的不同态的数目，每个点位或是没有原子，或是有一个原子。需要注意的是这里 N 的涵义与式(11)或式(12)中 m 的涵义并不完全相同。

§3 磁模型系统的能量

上面处理的自由元磁体模型系统的热力学性质并不具有特殊的意义，其原因是该系统的所有态都假设具有相同的能量。对附

录A中的聚合链模型系统也作了类似的假设。但利用在对系统的态的随机取样时发现每个态的机会是均等的这个假设，仍可以得到这种系统一些重要的统计性质，如均方磁矩$\langle \mathscr{M}^2 \rangle$和均方聚合物长度$\langle r^2 \rangle$等。

如果元磁体系统处在磁场中，由于这时不同态的能量不再相等，所以象能量这种热力学性质就变得与具体的物理情况相关的了。如果对系统的能量作了规定，那么在取样过程中只能发现具有这个能量值的态。单个磁矩μ_s与固定外磁场$\mathbf{H}$的相互作用能是

$$U_s = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{H}。 \tag{53}$$

其推导如图 8 所示。这是元磁体$\boldsymbol{\mu}_s$在外磁场$\mathbf{H}$中的势能。

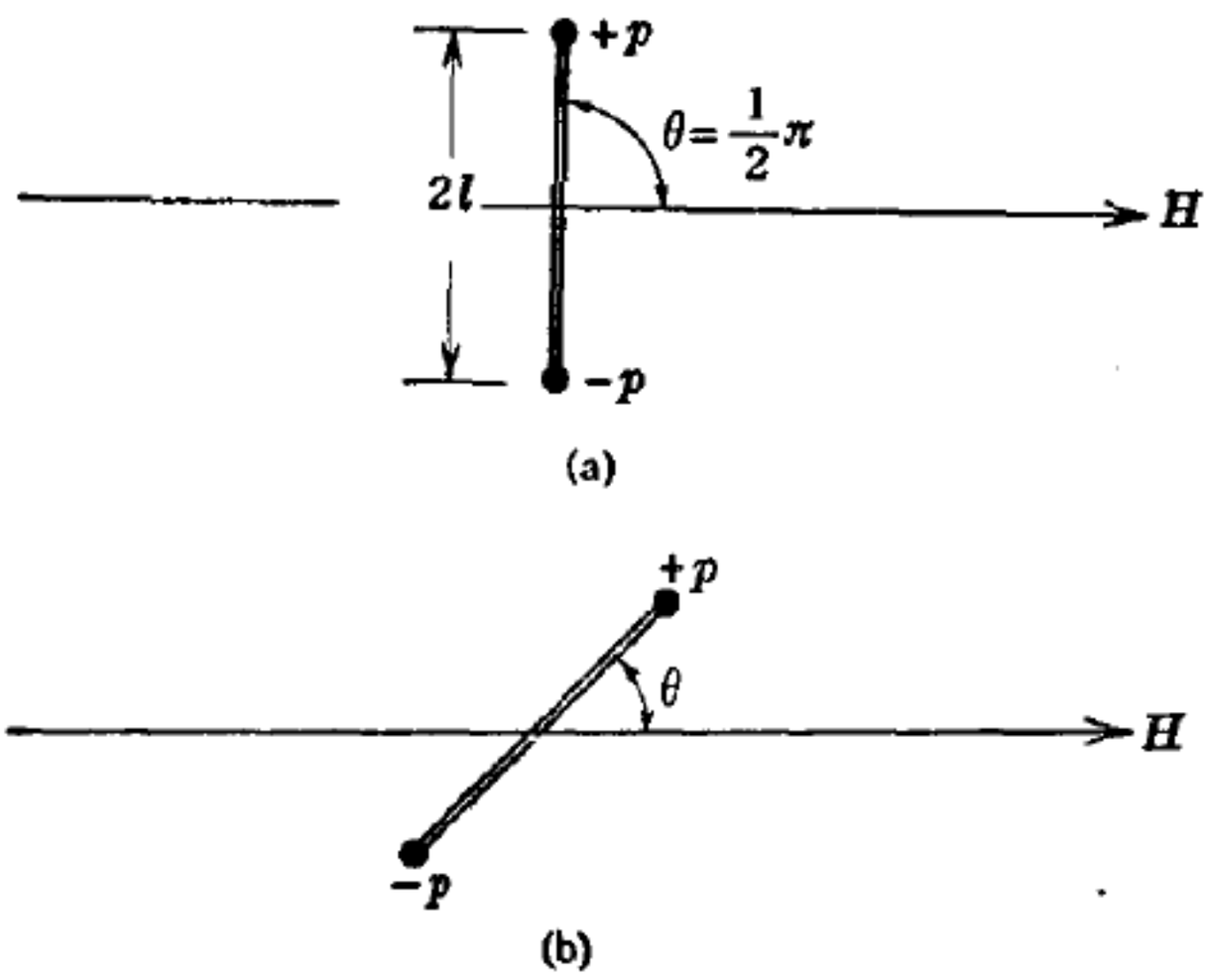


图 8　用间距为$2l$、强度为$\pm p$的两个磁单极来表示强度为μ的磁偶极子，故有$\mu = 2pl$。势能为零的参考位置即$\theta = \frac{\pi}{2}$如(a)所示。为到达(b)所示的位置，偶极子要释放出$2plH\cos\theta$或$\mu H\cos\theta$的能量。以(a)的势能为零点，(b)的势能则是$-\mu H\cos\theta$，或$-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}$。

在第二十二章和第二十三章中将详细讨论电系统和磁系统的能量。但我们可以利用磁偶极子来推导式(53)，如图 8 所示，设磁矩为

$$\mu = 2pl \tag{54}$$

的偶极子由间距为 $2l$、强度为 $+p$ 和 $-p$ 的两个磁单极组成。如果把这个偶极子从垂直于磁场的方向旋转到与磁场成 θ 角的方向，则磁单极 $+p$ 沿磁场方向移动的距离为 $l\cos\theta$，磁单极 $-p$ 沿磁场方向移动的距离为 $-l\cos\theta$。在旋转过程中对偶极子作的功等于力乘以位移。作用在磁单极 $+p$ 上的力为 $+pH$；作用在 $-p$ 上的力为 $-pH$。所以在从 $\frac{1}{2}\pi$ 到 θ 的旋转过程中磁场对偶极子作的功为

$$(pH)(l\cos\theta) + (-pH)(-l\cos\theta) = 2plH\cos\theta = \boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}。\tag{55}$$

当把该元磁体从$\frac{1}{2}\pi$ 旋转到 θ 角时，它的势能减少，即从图 8 所示的(b)位置变到(a)位置，必须对偶极子作功。改变式(55)中的符号就得到磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 在外磁场 $\mathbf{H}$ 中的势能。这样就导出了式(53)所示的势能表达式。

对于 N 个元磁体的模型系统，在均匀磁场 H 中每个元磁体可以有两个取向，利用总磁矩表达式 $\mathscr{M} = 2m\mu$，得总势能 U 是

$$U = \sum_{s=1}^{N} U_s = -H\sum_{s=1}^{N}\mu_s = -H\mathscr{M} = -2m\mu H, \tag{56}$$

式中自旋余量 $2m$ 的定义是 $n(\uparrow) - n(\downarrow)$。

在此例中能量值 U 的谱是分立的。以后将会看到，连续的或准连续的能谱并不带来任何困难。再者如图 9 所示，这个模型系统中相邻两能级的间距是常数。等间距只是此特殊模型系统特有的性质，但这一特点并不限制后续章节将要叙述的论证的普遍性。

对于仅与外磁场有相互作用的自旋系统，其能量值 U 完全由 m 值来确定，我们把 U 写成 $U(m)$ 用以表示这一函数关系。把单个磁矩沿磁场方向逆转，即使 $2m$ 减少了 2，这样总磁矩减少了

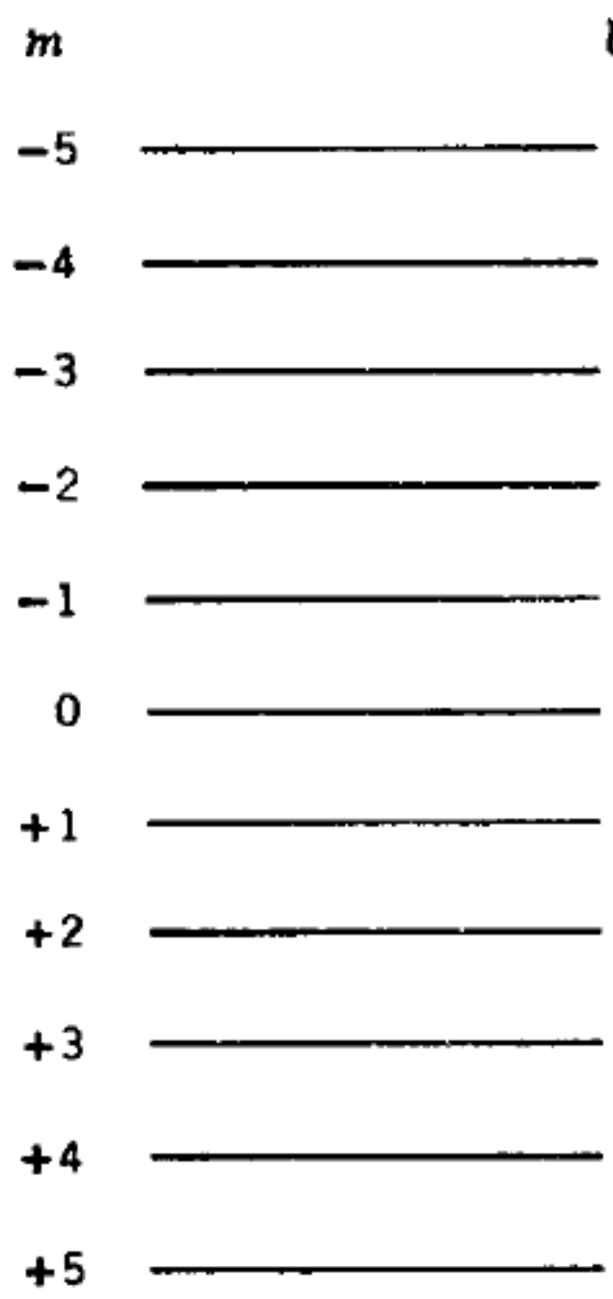


图 9　由十个磁矩为 μ 的元磁体组成的模型系统在磁场 H 中的能级。能级用相应的 m 值来表示，其中 $2m$ 是自旋余量，$\frac{1}{2}N+m=5+m$ 是向上自旋的数目。能量 $U(m)$ 和简并度 $g(m)$ 在图上画出。这个问题中的能级是等间距的，两相邻能级的间距 $\Delta\epsilon=2\mu H$。$g(m)$ 值取自图 4 的结果。

2μ，能量增加了 $2\mu H$。两相邻能级间的能量差用 $\Delta\epsilon$ 来表示，这里

$$\Delta\epsilon=U(m)-U(m+1)=2\mu H。\tag{57}$$

第三章　基本假设

热物理学的基本假设是：**一个闭合系统等几率地处在每一个可到达的量子定态。**在下面式(1)中量子态几率的定义和式(3)中物理性质平均值的定义中都要用到这个基本假设。在分析两个系统相接触所发生的情况时也要用到它，如式(4.5)所示。下面我们来研究这个基本假设的含义。

§1 闭合系统

一个闭合系统定义为一个具有恒定能量、恒定粒子数和恒定体积的系统。

§2 可到达态

一个态，如果它的性质与系统的规定一致，这个态就是该系统的可到达态。这意味着这个态的能量必定在系统规定的能量范围内，而且这态所代表的粒子数必定等于系统规定的粒子数。有时系统可能存在一些异常性质，从而在对系统进行观测时，某些量子态成为不可到达的。如果用 SiO_2 的玻璃态着手实验，那么在低温条件下 SiO_2 的结晶态是根本不可到达的；也就是在低温实验中，即便在有生之年内，熔融氧化硅也决不会转变成石英。大多数这类情况我们由常识就能分辨出来。总之，除了被系统的规定(图 1)和测量的时间范围排除掉的那些态外，我们把所有量子态都当作可到

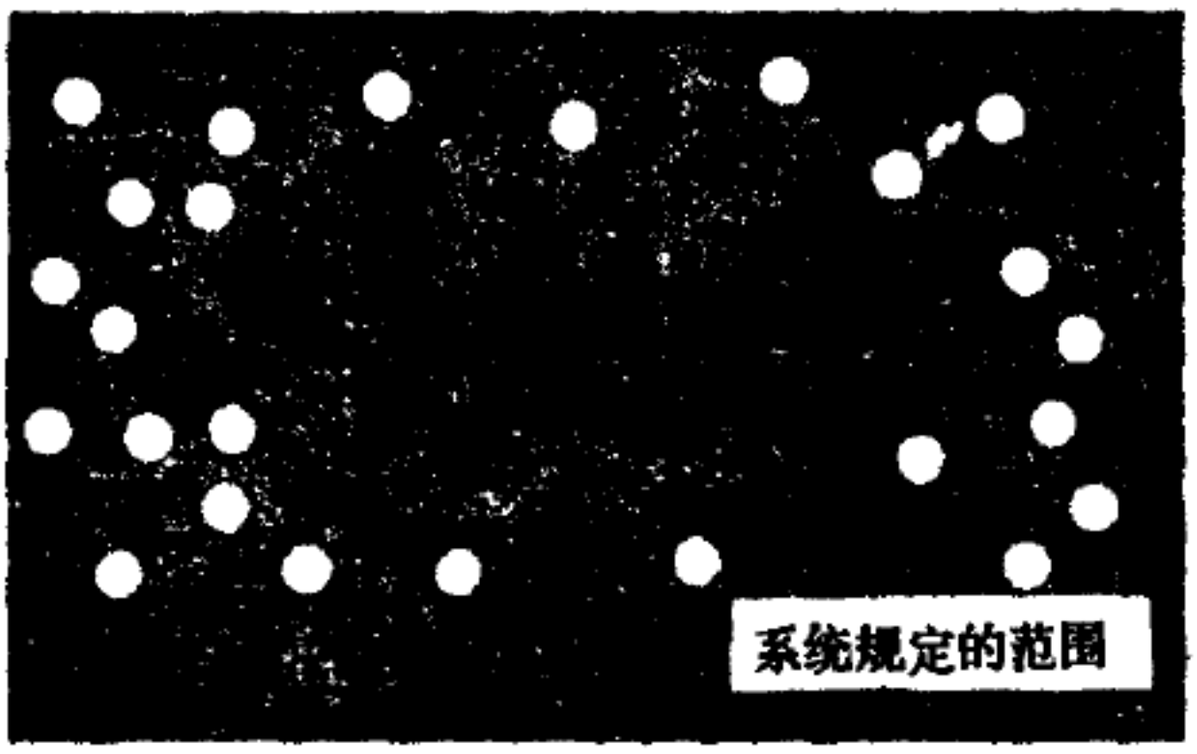


图1　示意图：每个黑点代表一个闭合系统的一个可到达量子态。统计物理学的基本假设是：一个闭合系统等几率地处在每一可到达的量子定态。白点代表某些不可到达的量子态，因为它们的性质不满足系统的规定。

达态来处理。

当然，我们能够对闭合系统的组态作出过度的规定，不过这样做会使其统计性质没有意义。倘若能弄清楚该系统完全处在一个量子定态 l 中，那么这个系统就会始终处在 l 态，而其他的态都是不可到达的。这个问题一点也没有涉及统计性质，我们通常是能够分辨出这种极端情况的。

§3　几　　率

设想在时刻 $t_1, t_2, t_3, \cdots, t_q$ 逐次进行大量的观测，总共观测了 q 次，每次都显示出系统所处的态。令 $n(l)$ 表示在这一系列观测中发现系统处于用 l 标记的态① 的次数，则发现该系统处于态 l 的几率 $P(l)$ 定义为

① 在量子论中，还必须附加一个假设，即态的相位是随机的；这一点可参考托尔曼(Tolman)的书。

$$P(l) = \frac{n(l)}{q}。 \tag{1}$$

假定随着观测次数 q 的增加，$P(l)$趋向于一个极限。我们可以把 q 值取得足够大，以致观测次数即便两倍、三倍地增加，$P(l)$值也不会有显著的改变。这里，观测停止时 q 的取值多大又是一个常识问题，因此无须多加说明。

应该注意，几率 $P(l)$的定义保证了

$$\sum_l P(l) = 1。 \tag{2}$$

也就是说，系统处在每一个态的几率的总和为 1，我们称该几率归一化为一。

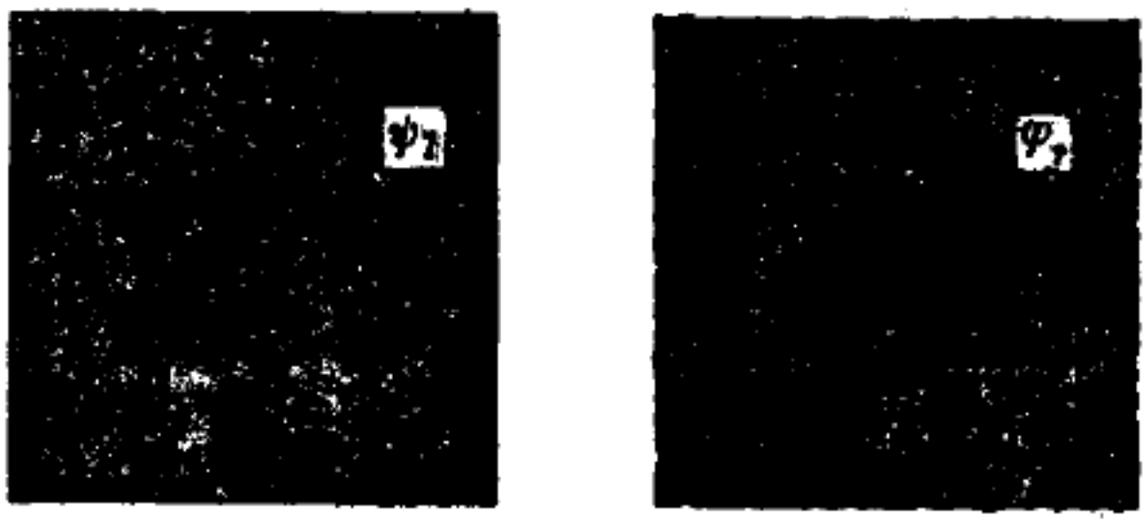
由式(1)定义的几率就很自然地导出任一物理性质平均值的定义。当系统处在态 l 时，设所研究的物理性质 A 的值为 $A(l)$，此处 A 既可以表示磁矩、能量、能量平方、点 r 附近的电荷密度，也可以表示系统处在某一量子态时所能观测到的任何其他物理性质。这样，对于由式(1)几率所描述的系统而言，所取物理量 A 的观测的平均值定义为

$$\boxed{\langle A\rangle = \sum_l A(l)P(l) = \frac{1}{q}\sum_l A(l)n(l)。} \tag{3}$$

这是 A 的平均值的自然定义。式中 $P(l)$ 是系统处在态 l 的几率，$n(l)$是在 q 次观测中发现系统处在态 l 的次数。

因为 $n(l)$值是由一系列逐次观测确定的，所以这个平均值是对单个系统求的时间平均值。因此，最初一次观测和最末一次观测之间所经历的时间要足够长，这一点对于我们的几率定义至关重要。实验事实表明，经过一个充分长的时间，我们所处理的复合系统本身便会呈现出随机的性质。这个必要的时间间隔称为弛豫时间(按所研究的性质而异，一个系统会有许多不同的弛豫时间)。

观测时间必须比弛豫时间长得多。一个简单的单粒子系统的随机性讨论如图 2 所示。我们说到量子态一般作为定态来处理，但在热物理学问题中我们总是假定量子态不是绝对稳定的，而总会发生微小的扰动。虽则它并不明显地影响系统的能量，但随着时间的推移这些微小扰动终究会使系统历经与原来规定相一致的所有量子态。



（a）　　（b）

图2　求出限制在一个具有理想边界面的立方体中的单粒子系统的精确态 ψ_l 是比较容易的，见图(a)。而要求出限制在一个具有粗糙边界面的立方体内的单粒子系统的精确态 φ_r 就困难得多，见图(b)，因为这种边界面的准确形状甚至可能不知道。我们或许能够把理想问题的解 $\psi_{l=r}$ 作为 φ_r 的近似解，但 ψ_r 却不会是该实际问题的稳定的、与时间无关的精确解。设真实系统在 $t=0$ 时处于 ψ_r 态，随着时间的推移，ψ_l 集合的其他态，特别是能量与 ψ_l 的能量相接近的那些态，将会不时地和渐强渐弱地出现。我们把这些其他的态都称为真实系统的可到达态。

弛豫时间近似地描述了系统性质一次涨落逐渐消失所需的时间。弛豫时间的长短可能与所观测的特殊性质有关：放在盛水的烧杯中的硫酸铜晶体因扩散而形成相当均匀的溶液可能需要一年的时间，而把该晶体投入烧杯中产生的压强涨落则在一秒钟之内就渐渐消失了。

可能有一些性质，即使经历了多长的时间间隔也不会具有随机性。无庸置疑，统计理论中将不考虑这些性质。

§4 系综平均

玻耳兹曼和吉布斯在计算物理量平均值的问题中取得了概念上的进展。他们不是对单个系统取时间平均，而是设想了一个大量的性质完全相同的系统的集合，这些系统相当随机地分布在不同的态，在某一时刻对这些系统的集合取平均。性质完全相同的系统的这个集合称为**系统的一个系综**。其平均称为系综平均或热平均。

系综是一种智力构思，它表示了在某一时刻真实系统的各种性质，这些性质随时间的推移都会逐渐显现出来。热物理学中系综这个词只在特定意义上使用，大多数词典编辑者对这个词并不了解。

一个系统的系综是由大量的结构完全相同的系统组成的。系综中每个系统都是处在一个可到达量子态的真实系统的复制品。如果存在着 g 个可到达态，那么该系综中便有 g 个系统。系综中每个系统实际上完全等价于真实系统。每个系统都满足加于原始系统上的全部外界要求，从这个意义上讲，就和真实系统完全一样。

系综是相当随机的：真实系统的每个可到达量子态，在系综中用处于量子定态的一个系统来代表，如图 3 所示。我们的假设是一个系综在一定的意义上代表了真实系统，这个意义就是对系综取平均正确地给出了系统的平均值。

吉布斯的方法是用系综平均，即对一个系综中所有系统取平均来代替对单个系统取时间平均。要证明系综平均和时间平均的等价性是很困难的，这个问题向许多数学家提出了挑战。托尔曼的著作对这一概括性很强的问题作了出色而易懂的讨论。两种平

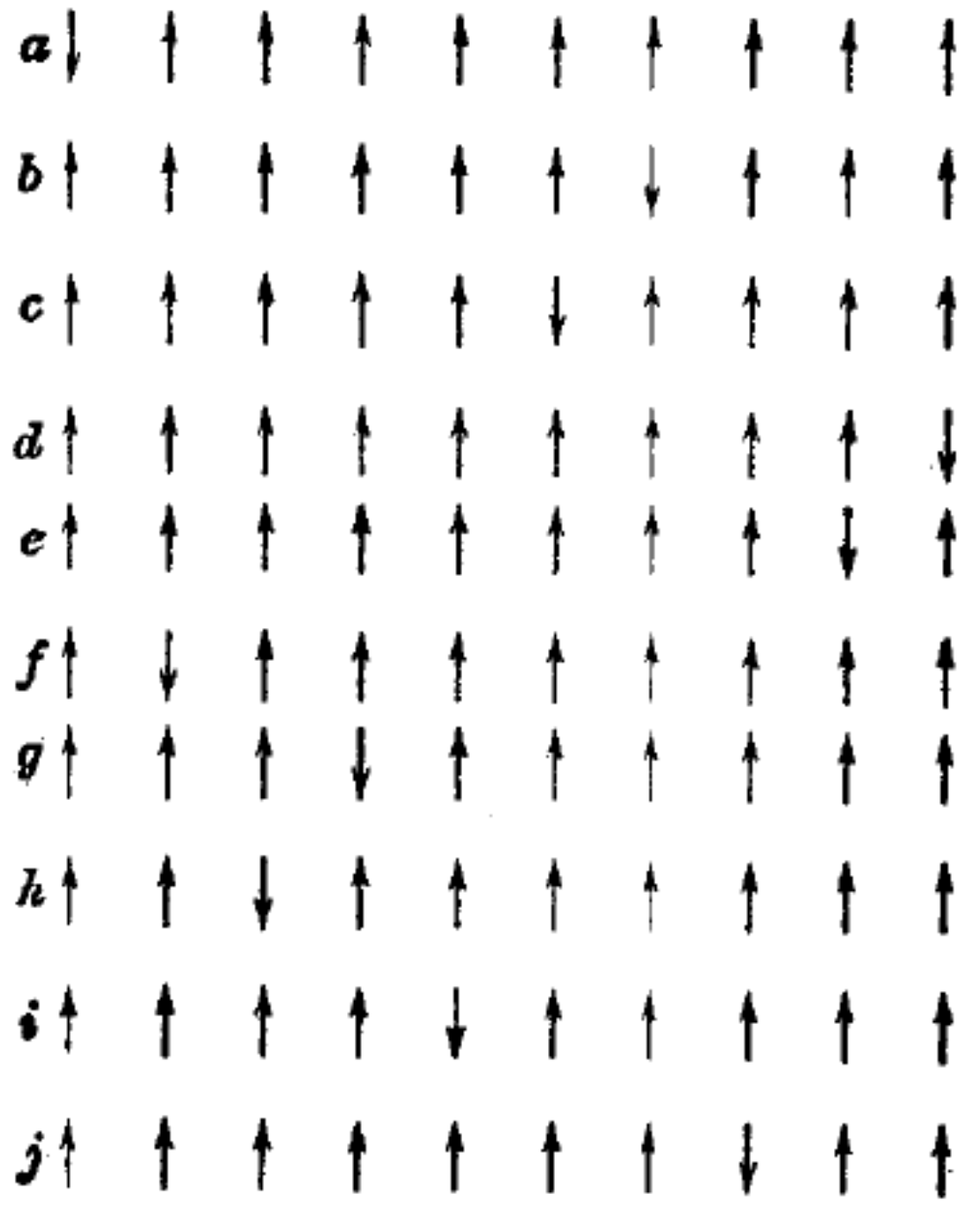


图3　这个系综代表由10个自旋组成的系统，该系统的能量为$-8\mu H$，自旋余量$2m$等于8，与图2.9第二个最低能级情况一样。简并度$g(N, m)$是$g(N, 4)=10$，所以这个具有代表性的系综必然包括10个系统。系综中所列各系统的次序不会形成差别。

均或许是等价的，这一点看来确实有道理，但迄今人们还不知道如何来阐明它们确实等价的充分必要条件。下面除非另作说明，我们所说的平均都是指系综平均。

§5　等　几　率

上面通过建立系综的系统和所研究系统的可到达态之间一一对应的关系，构成了系综。现在，我们的基本假设意味着承认系综中的任一系统是和系综中其他任一系统完全一样的(即它们是同样可能的)。由于我们实际上并不了解系统运动的细节，所以这个假设并不是不合理的，但要严格地加以证明却是困难的。为此，我

们把证明步骤也看成是基本假设的一部分。

这样，我们便完成了对热物理学基本假设的分析，这个基本假设就是：一个闭合系统等几率地处在每一个可到达的量子定态。这个基本假设只适用于闭合系统。若对于每个可到达态，系综中都有一个系统与它对应，则我们认为这个系综代表了所研究的真实系统。其他情况将在第四、五和六章中讨论，那里我们要导出与一个贮库① 相接触的系统的各种结果，这些系统都不是闭合的。

如果不作出上述假设或一个等价的假设，那么要发展统计力学这门学科将是很困难的。一个现代的观点是把这个基本假设看作已被证明是正确的必要前提，这是因为由它得到的结果总是与实验事实相符的。正因为由这个前提得出的方法是如此简单而有效，以致于即便其结果在一代人的时间中只能用一两次实验来验证，也吸引着我们去研究和发展它们。幸运的是，促使我们接受这个假设的动机有较好的基础：它的结果总是与实验事实相符的。

关于这一点，大段地引用托尔曼的总结是有教益的，这段总结被认为是现代关于统计力学正确性的一个普遍看法：

“首先要强调的是，依照这里所选用的观点，我们认为所提出的方法确实具有统计的特性，并认为这些方法在适当选择的系综中给出的结果对系统的平均说来是正确的，而不必对任何个别情况都完全正确。其次要强调的是，经过适当选择的具有代表性的系综是借助于一个先验的等几率的假设而构成的，这个假设一开始就作为一个必要的前提未加证明而引入。

“关于上述第一个明显的限制，值得注意的是我们确实没有任何正当的理由来反对这样一个事实：即我们的方法给出的是平均

---

① 贮库一词的原文为 reservoir。它既指仅与系统作热接触的热库，也指仅与系统交换粒子的粒子源，……，等等；有时也指同时与系统交换能量、交换粒子等等的外界。为了统一起见，我们在全书均采用贮库这个译名。——译者

结果而不是精确结果。这一点只不过是我们所采用方法的统计性质的必然结果，我们之所以专心致志于统计方法而不是精确方法，其原因不是迫于精确的原始知识不足，就是由于如果不这样做要处理的实际问题就太复杂了。再者，要注意到所提出的方法不仅能用来计算物理量的平均值，而且能用来计算围绕这些平均值的平均涨落。因此，这就能够得出结论：我们可以期望找到其性质偏离平均值而又不超出任何指定范围的系统的次数。在典型应用的情况中，算得的涨落是极其小的，特殊情况下其值大得足以可与实验上发现的涨落相比。

“关于上述对所提出方法作的第二个限制，可以重申前节中已作过的两点陈述。首先要认识到，在任何情况下必须选定关于先验的几率的某种假设。这纯粹又是我们致力于应用统计方法的结果。这种情况与为预言投掷硬币时可能出现的结果，而必须作出某个关于硬币出现正面或反面的几率的预先假设相类似。其次要强调的是，关于先验等几率的实际假设是能够合理地选取的唯一普遍的假设。…对于所研究的那些系统，我们只知道它们遵从力学定律，其他方面一无所知，因此在这种情况下还可以任意地作出不同于先验等几率假设的任何其他假设。…可以认为这种做法大致与事先查明硬币没有加重后作出的正反面出现等几率的假设相类似。

“为了对所提出方法的正确性提供进一步的证明，当然应该再次强调指出，这些方法都有后验的证明，即由这些方法得到的结论都与实际观测结果相符，不仅关于平均值的结论，而且关于涨落的结论都与实际观测结果相符。

“因此，关于统计力学方法的正确性的现有的观点可概括如下：这个方法本质上是具有统计特性的，而且它只声称给出可以期望的平均结果而不是对任一特定系统给出精确的结果。用这个方

法能计算出围绕平均值的涨落，在一般典型应用情况中涨落是极其小的，而在另一些场合其值大到足以与实际观测结果相比。这种具有统计特性的方法必须建立在关于**先验**几率的某个假设的基础上，所选取的这个假设是仅有的一个前提，它没有进行任何证明便能引入。用这种方法得到的结果都与实际观测结果相符。”

参 考 书

R. C. Tolman, *Principles of statistical mechanics*, Oxford University Press, 1938. 第九章包括对等几率假设和系统的可到达量子态的随机相位的出色讨论。

第四章　两个热接触的系统：熵和温度的定义

“如果想从理性的力学中找出一个先验的依据来作为热力学的原理，那么必须寻求出温度和熵的力学定义。”

（J.W.吉布斯）

“能量和温度间的普遍联系只可通过几率的考虑来建立。当能量的传递并不增大这个几率时，〔两个系统〕便处于统计平衡中。”

（M.普朗克）

本章目的是定义一个系统的熵和温度。为此，需要知道系统的可到达态的数目。系统的可到达态数目的对数称为熵，它是系统的热学性质最关键的物理量。如图 1 所示，当两个系统相接触从而允许两者之间有能量交换或有能量和粒子交换时，则会产生一些有意义的问题。在本章中我们只考虑两个系统间的能量交换；在第五章中将同时考虑两个系统间的能量和粒子的交换。热接触是指两个系统放在一起，允许两者之间有能量的交换，但不存在粒子的交换。

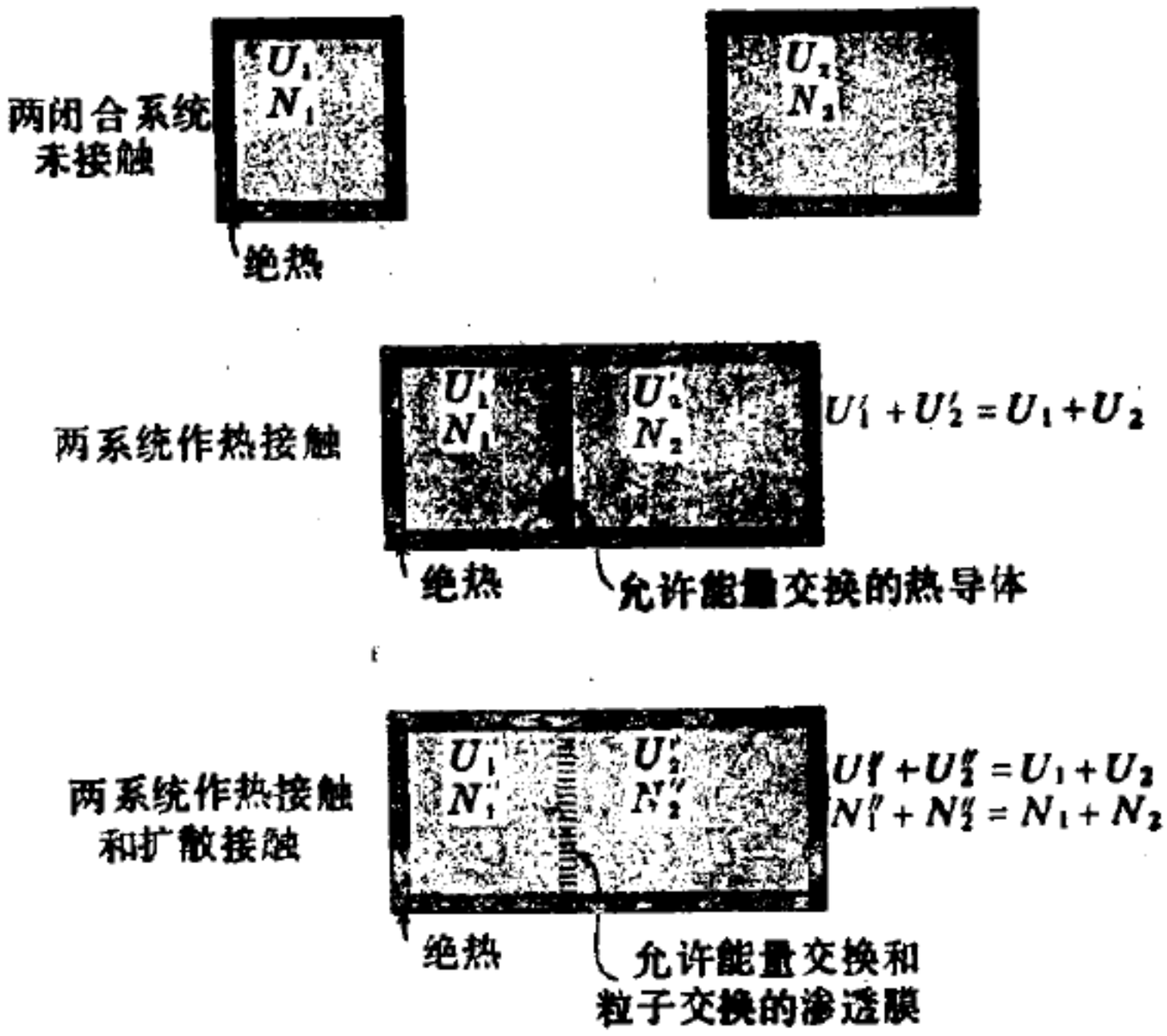


图 1　两个系统间接触的方式。

那么究竟是什么因素决定了两个系统间有能量的净流动呢？对这个问题的回答就是温度这个概念的由来。能流的方向并不单纯是一个系统的能量是否比另一个系统的能量大的问题，因为这两个系统的大小和组成可以是十分不同的。在总能量 $U = U_1 + U_2$ 保持不变的条件下，它在这两个系统间可以有许多不同的分配方

式。热物理学的首要任务就是讨论两个系统间能量的最可几分配。

能量的最可几分配的定义是：在这种分配下组合系统具有最大的可到达态的数目。在第三章的意义上，组合系统的每一个可到达态是机会均等的。下面我们先计算两个模型系统的可到达态的数目，再求出热接触时组合系统的最可几组态。然后把得到的结果推广到任意两个热接触的系统中去。

§1 能量交换和最可几组态

现在，我们详细求解磁场中两个自旋模型系统 1 和 2 的热接触的问题。它们的总自旋数 N_1、N_2 可能不一样，因而它们的自旋余量 $2m_1$、$2m_2$ 也可能不同。这两个系统间实际的能量交换可以通过它们分界面附近自旋的微弱磁耦合进行。在热接触过程中，令 N_1 和 N_2 保持不变，但允许自旋余量的值改变。

我们用 $2m$ 来表示组合系统的自旋余量，于是有

$$m = m_1 + m_2 。 \tag{1}$$

组合系统的能量是

$$U(m) = U_1(m_1) + U_2(m_2)； \tag{2}$$

总粒子数是

$$N = N_1 + N_2 。 \tag{3}$$

假设两个系统中能级间距都等于 $2\mu H$，因此当系统 1 的一个自旋倒转时系统 1 失去的能量就是系统 2 的一个自旋作与此相反的倒转时得到的能量。任一大物理系统总有足够多的不同的能量贮存方式，所以总可能与另一系统进行能量交换。由于总能量保持不变，所以 $m = m_1 + m_2$ 的值也恒定的，但是当两个系统热接触时可能发生 m_1 和 m_2 值的重新分配，因此能量也可能发生重新分

配。

下面证明组合系统的简并函数 $g(N, m)$ 与单个系统 1 和 2 的简并函数的乘积有关：

$$g(N,m)=\sum_{m_1} g_1(N_1,m_1)g_2(N_2,m-m_1)。 \tag{4}$$

为方便起见，设 $N_1<N_2$，故求和号中 m_1 的取值范围从 $-\frac{1}{2}N_1$ 到 $\frac{1}{2}N_1$。

我们首先考虑第一个系统的自旋余量为 $2m_1$、第二个系统的自旋余量为 $2m_2$ 时组合系统的组态。**组态是由固定的 m_1 值和 m_2 值规定的态的集合组成的。**第一个系统有 $g_1(N_1, m_1)$ 个可到达态，每个态都可以与第二个系统的 $g_2(N_2, m_2)$ 个可到达态中的任何一个一起出现。所以，组合系统组态中态的总数由乘积 $g_1(N_1, m_1)\, g_2(N_2, m_2)$ 给出。由于 $m=m_1+m_2$ 恒定，则有 $m_2=m-m_1$，这样上述乘积可写为

$$g_1(N_1,m_1)g_2(N_2,m-m_1)。$$

这个组合系统的其他可到达组态以不同的 m_1 值表征。对所有可能的 m_1 值求和，就得到全部可到达组态的总简并度：

$$\boxed{g(N,m)=\sum_{m_1} g_1(N_1,m_1)g_2(N_2,m-m_1)。} \tag{5}$$

式中 $g(N,m)$ 是组合系统的可到达态的总数。在求和时，作为热接触的规定的一部分，要求 m、N_1 和 N_2 都保持不变。

现在我们涉及到热物理学中一个十分重要的问题。式(5)是形式为 $g_1(N_1,m_1)g_2(N_2,m-m_1)$ 的乘积的总和。该项乘积对于某个 m_1 值，称作 $\hat{m}_1$，有一个极大值。**最可几组态**中态的数目就是

$$g_1(N_1,\hat{m}_1)g_2(N_2,m-\hat{m}_1)。 \tag{5a}$$

如果这两个系统中至少有一个系统的粒子数非常大，则能够证明，这个极大值相对于 m_1 的变化是极其尖锐的。锐峰极大值意味着只有较少数目的组态支配着组合系统的统计性质。这是能够求得精确解的各类大系统具有的特性，于是我们假设它也是所有大系统的共性。正如假设与贮库热接触的系统的平均性质可由最可几组态的性质来精确地描述时一样，每当我们假设围绕最可几组态的涨落十分小时，就用到这个锐度特性。

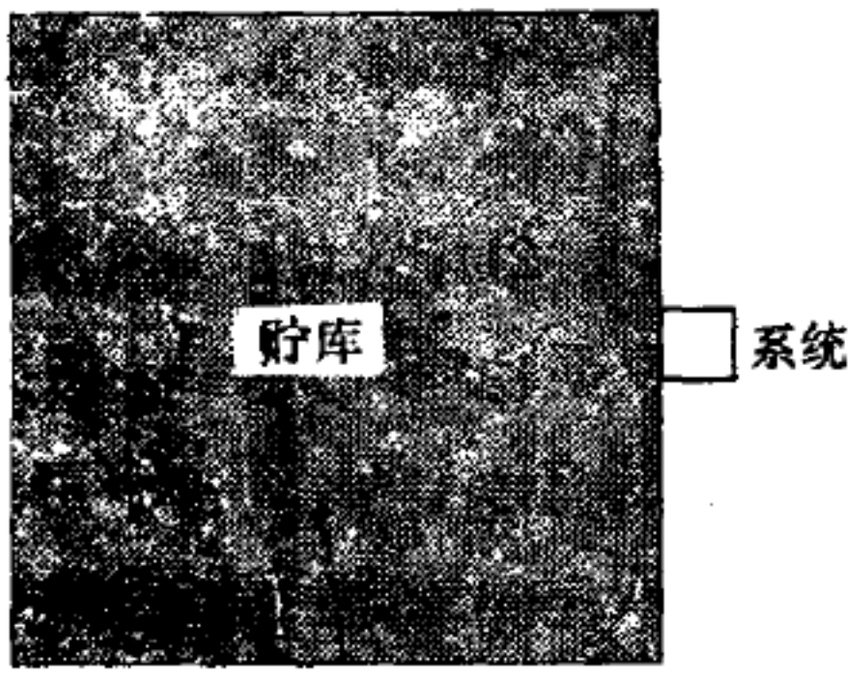


图2　与贮库热接触的系统。贮库总是假设成由远比系统中的粒子数目要大得多的任意大数目的粒子组成。系统+贮库的整体是闭合的。

我们总是假设两个相接触的系统中至少有一个系统是由任意大的数目的粒子组成的，并把这个系统称为**贮库**(图2)。在这些条件下，我们经常用对最可几组态式(5a)求物理量的平均值来代替对全部可到达组态式(5)求平均值。现在来说明这一近似所包含的物理内容。

[例]　**两个热接触的自旋系统。**现在来研究我们的模型系统中一个重要的问题，即式(5a)中极大值项附近乘积的锐度。若作稍为冗长的计算基本上就能给出此问题的精确答案。利用式(2.37)给出的 $g_1(N_1,m_1)$ 和 $g_2(N_2,m_2)$的分布函数，则它们的乘积可写为

$$g_1(N_1,m_1)g_2(N_2,m_2)=g_1(0)g_2(0)\exp\left(-\frac{2m_1^2}{N_1}-\frac{2m_2^2}{N_2}\right),\quad(6)$$

式中 $g_1(0)$ 表示 $g_1(N_1,0)$ 和 $g_2(0)$ 表示 $g_2(N_2,0)$。由于 $m_1+m_2=m$，故可用 $m-m_1$ 代替 m_2：

$$g_1(N_1,m_1)g_2(N_2,m-m_1)$$

$$=g_1(0)g_2(0)\exp\left(-\frac{2m_1^2}{N_1}-\frac{2(m-m_1)^2}{N_2}\right)。\quad(7)$$

这个乘积给出了第一个系统自旋余量是 $2m_1$、组合系统自旋余量是 $2m$ 时组合系统的可到达态数目。图 3 的示意图有助于从感性上理解这项乘积的意义，不过这曲线只是对小系统而言的。

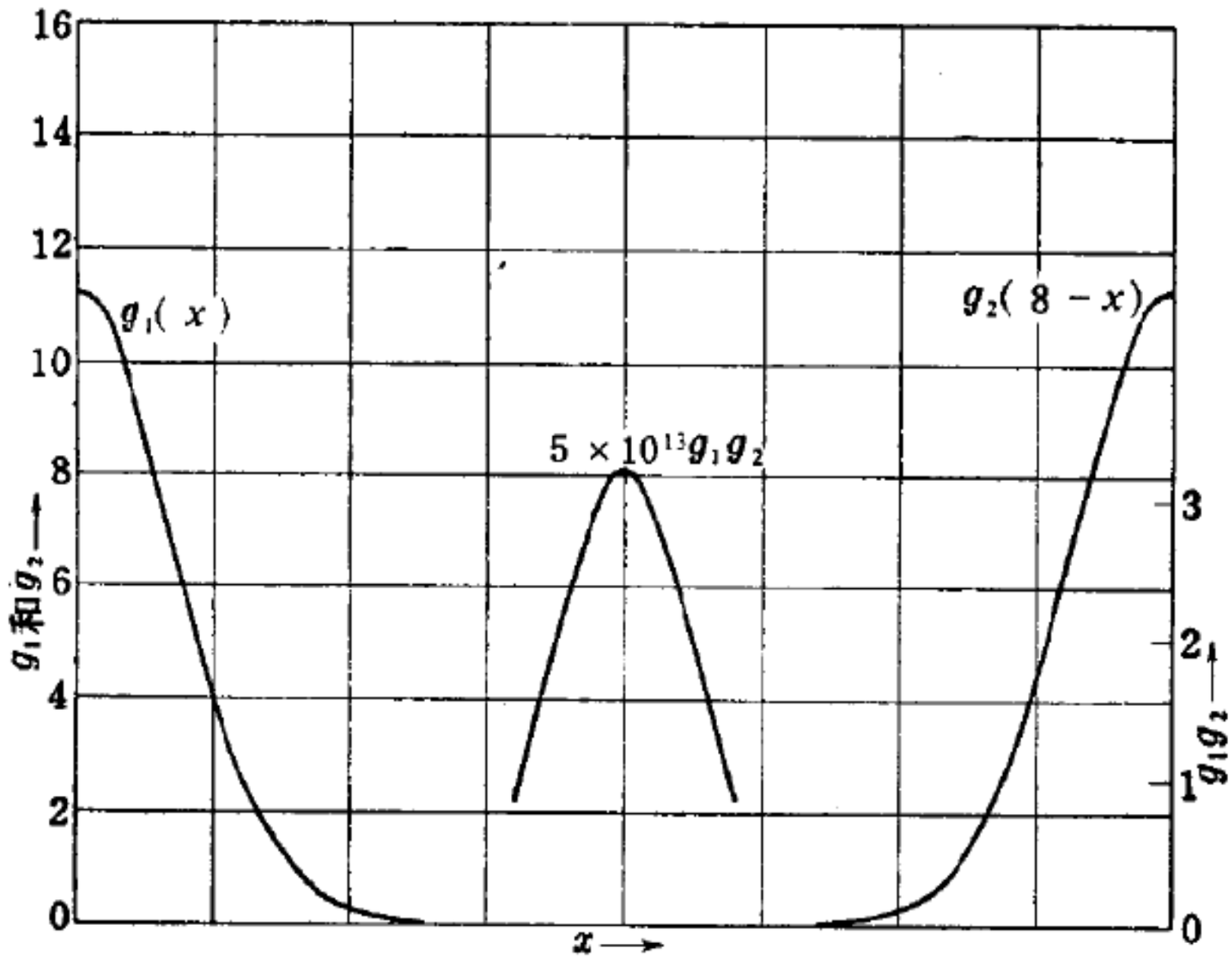


图 3　两个小系统的 g_1、g_2 和 g_1g_2 的示意图。图上所示的函数 g_1 是 $\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-x^2}$；函数 g_2 是 $\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-(8-x)^2}$。为了能在同一图上看清乘积 g_1g_2 的曲线，把它乘以 5×10^{13}。(因子 $\frac{2}{\sqrt{\pi}}$ 通常包括在标准的高斯函数表中。)

我们要求出作为 m_1 的函数的式(7)的极大值。由于 $\log y(x)$ 与 $y(x)$ 的极大值都处在同一个 x 值上，对式(7)两边取对数，则有

$$\log g_1(N_1,m_1)g_2(N_2,m-m_1)$$

$$=\log g_1(0)g_2(0)-\frac{2m_1^2}{N_1}-\frac{2(m-m_1)^2}{N_2}。\quad(8)$$

上式对m的一阶微商为零时，则这一函数式取极值。这个极值可以是极大值、极小值或拐点。若此函数的二阶微商为负，则极值是极大值，这时的函数曲线向下弯曲。

对式(8)取一阶微商，则得

$$\frac{\partial}{\partial m_1}\{\log g_1(N_1,m_1)g_2(N_2,m-m_1)\}$$

$$=-\frac{4m_1}{N_1}+\frac{4(m-m_1)}{N_2}=0, \tag{9}$$

式中在 m_1 变化时 N_1、N_2 和m都保持不变。对式(8)取二阶微商 $\partial^2/\partial m_1^2$，则得

$$-4\left(\frac{1}{N_1}+\frac{1}{N_2}\right)$$

此值为负，所以极值是极大值。因而，组合系统的最可几组态就是使式(9)得到满足的组态。条件(9)可写为

$$\frac{m_1}{N_1}=\frac{m-m_1}{N_2}=\frac{m_2}{N_2}。 \tag{10}$$

也就是说，当系统1的相对自旋余量等于系统2的相对自旋余量时，就能量交换而言这两个系统处于平衡。以后将会看到，几乎所有可到达态都满足或很接近于满足式(10)。

如果用 $\hat{m}_1$ 和 $\hat{m}_2$ 表示简并函数为极大值时的 m_1 和 m_2 值，则式(10)便成为

$$\frac{\hat{m}_1}{N_1}=\frac{\hat{m}_2}{N_2}=\frac{m}{N}。 \tag{11}$$

符号 $\hat{m}$ 读做“戴角 m”①。为了求出简并函数为极大值时乘积 g_1g_2 的值，直接将式(11)代入式(6)中就得到

$$(g_1g_2)_{\max}\equiv g_1(\hat{m}_1)g_2(m-\hat{m}_1)=g_1(0)g_2(0)e^{-2m^2/N}。 \tag{12}$$

---

① $\hat{m}$ 在英文中有两种读法，一种读作：“m hat”，另一种读作“m earet”。——译者注

对给定的m值，g_1g_2 的极大值的锐度有多大呢？令

$$m_1 = \hat{m}_1 + \delta; \qquad m_2 = \hat{m}_2 - \delta。 \tag{13}$$

这里 δ 表示 m_1、m_2 与 g_1g_2 为极大值时的 $\hat{m}_1$、$\hat{m}_2$ 的偏差值。

将式(13)中两个关系式取平方，可得

$$m_1^2 = \hat{m}_1^2 + 2\hat{m}_1\delta + \delta^2; \qquad m_2^2 = \hat{m}_2^2 - 2\hat{m}_2\delta + \delta^2,$$

把它们代入式(6)中，然后利用式(12)就得到态的数目

$$g_1(N_1, m_1)g_2(N_2, m_2)$$

$$= (g_1g_2)_{\max}\exp\left(-\frac{4\hat{m}_1\delta}{N_1} - \frac{2\delta^2}{N_1} + \frac{4\hat{m}_2\delta}{N_2} - \frac{2\delta^2}{N_2}\right)。$$

现在由式(11)可知，$\hat{m}_1/N_1 = \hat{m}_2/N_2$，故在偏差值为 δ 的组态中态的数目是

$$g_1(N_1, \hat{m}_1 + \delta)g_2(N_2, \hat{m}_2 - \delta)$$

$$= (g_1g_2)_{\max}\exp\left(-\frac{2\delta_1^2}{N_1} - \frac{2\delta_2^2}{N_2}\right)。 \tag{14}$$

举一个数字例子，令 $N_1 = N_2 = 10^{22}$ 和 $\delta = 10^{12}$；即相对偏差是 $\delta/N_1 = 10^{-10}$。鉴于与平衡态有这样小的相对偏差，我们有 $2\delta^2/N_1 = 200$，则乘积 g_1g_2 的值减为极大值的 $e^{-400} \approx 10^{-173}$。这确是非常大的减少，由此可以看到 g_1g_2 必然是 m_1 的具有极其尖锐峰值的函数。

两个系统作热接触时，最经常出现的 m_1 和 m_2 值十分接近于乘积 g_1g_2 是极大值时的 $\hat{m}_1$ 和 $\hat{m}_2$ 值。很少发现有一个系统的 m_1 和 m_2 值会明显地偏离 $\hat{m}_1$ 和 $\hat{m}_2$。

那末，发现相对偏差是 $\delta/N_1 = 10^{-10}$ 的系统的几率只是发现 $\delta_1/N_1 = 0$ 的系统的几率的 10^{-173}，这种说法的含义究竟是什么呢？它意味着，虽然看起来 $1/10^{10}$ 这个偏差非常小，但永远也不可能

发现有这样的系统。假设在某一未规定的相互作用下，每经过 10^{-12}秒，每个自旋的取向就要改变一次①。系统共有 10^{22} 个自旋，所以每秒钟系统量子态改变的次数达 $10^{12}\times10^{22}=10^{34}$ 次，因此如果能够等候上

$$(10^{-34}\text{ 秒})\times10^{173}=10^{189}\text{ 秒}$$

这么多时间，才有可能期望发现 $\delta/N_1=10^{-10}$ 的系统。但宇宙存在的年限大约只有 10^{18} 秒左右！所以，我们完全有把握认为**这种事件是永远观测不到的**②。尽管上述估计颇粗略，但给出的信息是正确的③。

可以预料，能观测到小系统性质存有明显的相对偏差。处理小系统与大系统的热接触，理论上并不存在什么困难。例如，以后将会看到小系统的温度定义为与它热接触的大系统的温度。小系统的能量可能经受从相对意义上说来是大的涨落，诸如已在悬浮液中微小粒子的布朗运动实验和电流计平面镜的自发振荡的实验中观测到的现象。但小系统的平均能量总可以通过长时间的观测或者对大量的性质完全相同的小系统的观测而精确地确定。

可以把表示两个热接触的模型系统的可到达态数目的式(5)推广到任何两个作热接触的系统中去。把前面的论证作显而易见的推论，则组合系统简并度 $g(N,U)$是：

---

① 这个自旋的弛豫时间的值选择得不差，因为室温下固体和液体中许多具有重要意义的单粒子的弛豫时间大致就取这个值。

② 我们也可以提出能否观测到 δ/N_1 等于或大于 10^{-10} 的系统的问题。这个问题的回答是：**绝不可能**。

③ L. 玻耳兹曼(1898)的引文是中肯的：“谁也不应当设想在0.1升容器中的两种气体，最初没有混合，以后混合了，经过一些天又分开了，然后又混合了等等。与此相反，人们发现…只有时间长得可与$10^{(10^{10})}$年这么巨大的数字相比时，方会观测到两种气体明显的没有混合的状态。可以认为这实际上等于永远也观测不到…”此例在习题12.3中讨论。

$$g(N,U)=\sum_{U_1} g_1(N_1,U_1)g_2(N_2,U-U_1), \tag{15}$$

式中的求和是对$\leqslant U$的全部U_1值取的。这里$g_1(N_1, U_1)$是能量为U_1时系统1的可到达态的数目。组合系统的组态是由U_1和U_2的值规定的。一个组态中的可到达态的数目就是乘积$g_1(N_1,U_1)g_2(N_2, U-U_1)$。对全部组态求和，给出了组合系统的简并度$g(N,U)$。

我们现在要求出式(15)求和号中数值最大的一项。对于极值，在无限小能量交换时其微分必定等于零，即

$$dg=\left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} g_2 dU_1+g_1\left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} dU_2=0;\quad dU_1+dU_2=0。 \tag{16}$$

由于这个结果对所有场合都极为重要，所以我们将研究这一极值的性质，不过在这里假定它是极大值①。

组合系统的**最可几组态**满足式(16)。用g_1g_2除式(16)，并利用$dU_2=-dU_1$，可得

$$\frac{1}{g_1}\left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1}=\frac{1}{g_2}\left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2}\right)_{N_1}。 \tag{17a}$$

因为

$$\frac{d}{dx}\log y=\frac{1}{y}\cdot\frac{dy}{dx},$$

故可把式(17a)改写为

$$\left(\frac{\partial \log g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1}=\left(\frac{\partial \log g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \tag{17b}$$

每个系统的可到达态的数目与能量的函数关系是系统的一个重要

---

① 符号

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1}\right)_{N_2}$$

指的是对U_1求微商时$g_1(N_1, U_1)$中的N_1保持不变。即U_1的偏微商定义为

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1}=\lim_{\Delta U_1\to 0}\frac{g_1(N_1,U_1+\Delta U_1)-g_1(N_1,U_1)}{\Delta U_1}$$

例如，如$g(x,y)=3x^4y$，则$(\partial g/\partial x)_y=12x^3y$和$(\partial g/\partial y)_x=3x^4$。

的物理性质：它决定了组合系统的最可几组态。

§2 熵 的 定 义

当组合系统处于其最可几组态时，我们就说这两个系统相互处于**热平衡**；亦即是该组态的可到达态的数目为极大值。

简并度 g 的值通常是非常大的数。为方便起见(图 4)，我们采用一个较小的数 σ，其定义为 g 的自然对数，我们称 σ 为熵①：

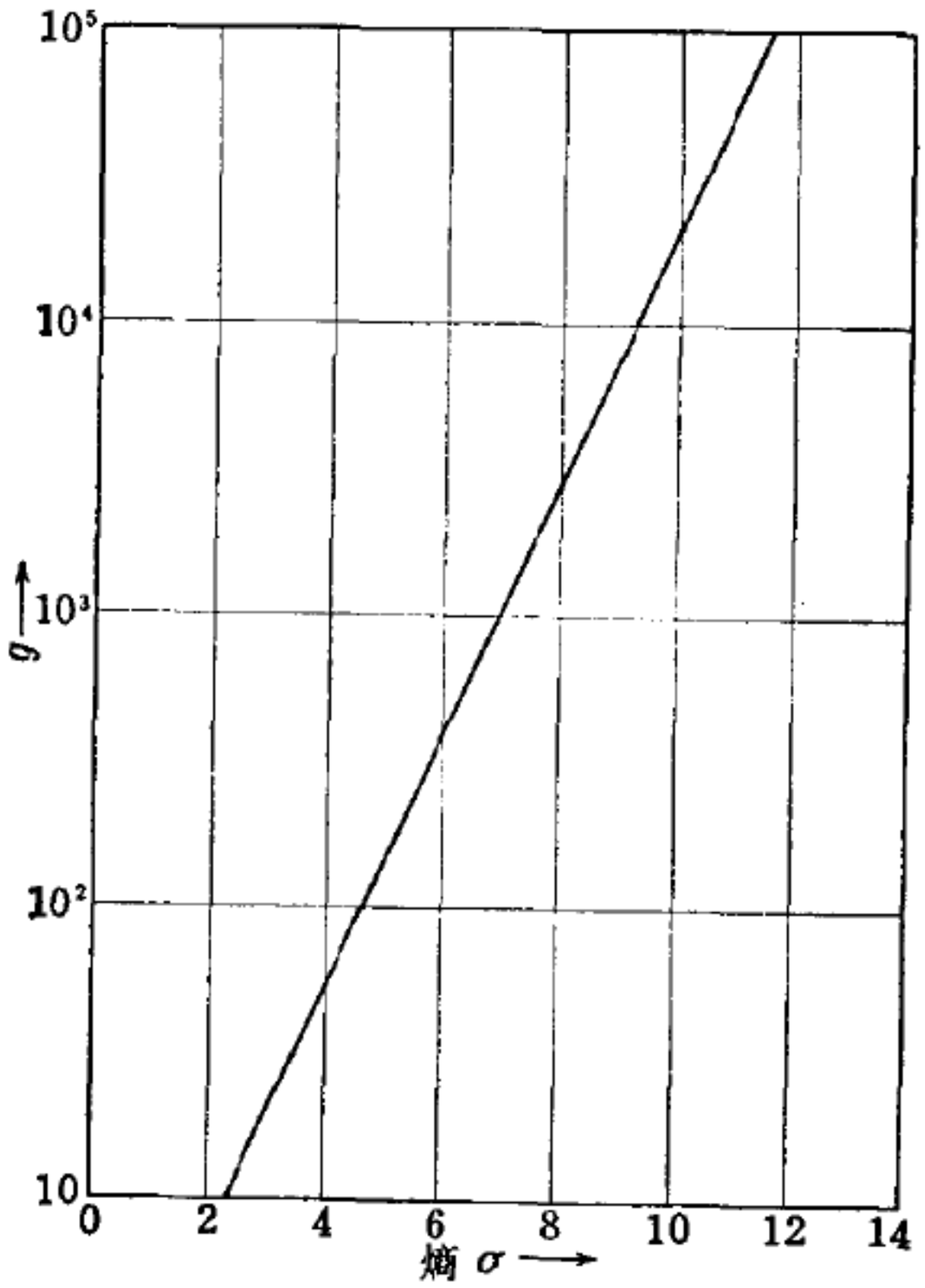


图4　可到达态的数目 g 随熵 σ 的变化。

① 这里 σ 是希腊字母。一般惯用的热力学熵 S 的定义是 $S = k_B\sigma$，式中 k_B 是玻耳兹曼常数，等于 1.381×10^{-16} 尔格·度$^{-1}$。一般惯用的绝对热力学温度 T 由 $k_BT \equiv \mathscr{T}$ 给出，$\mathscr{T}$ 在后面的式(21)定义。这个关系式定义出 k_B。k_B 和 T 的实验测定将在第八章讨论。

$$\boxed{\sigma(N,U)\equiv\log g(N,U)。} \tag{18}$$

这个定义极其简洁明瞭：**熵是系统可到达态的数目的对数**。因为一个数的对数是无量纲的，所以熵也是无量纲的数。

一般认为，熵是系统无规性的量度；这种说法是根据定义 $\sigma\equiv\log g$ 精确地作出的。可到达态数目越多，熵就越大。在式(18)的定义中，我们已指出了 $g(N,U)$ 与系统粒子数和系统的能量之间的函数关系。熵也还与附加的独立变量有关：正如将在第十一章和十二章中看到的，气体的熵与体积有关。

§3 热力学第三定律

由式(18) 的定义可导出后面称之为热力学第三定律的表述。诚然，本质上是定义的东西并不能完全反映出自然定律的真实价值。然而，在热物理学发展的早期，人们并不了解熵的物理意义。例如，在那时的第 11 版《英国大百科全书》中有关热力学论文的作者曾写道："熵的概念的应用…受到下述事实的限制，没有任何直接可测量的物理性质与熵直接相对应，它只是绝对温度定义的一个数学函数而已。" 但是现在人们不仅知道熵量度什么物理性质，而且也认识到熵在热物理学中具有头等重要的意义。

热力学第三定律的一种表述是：当在绝对零度的条件下系统处于其最低能级时，熵等于零。这个结果可直接由 σ 的定义导出，如果系统的最低能级对应于唯一的一个 $g=1$ 的可到达态，则 $\sigma=\log g=0$。但是有许多系统的最低能级可能是简并的，故 g 不等于 1，因此 σ 也不等于零。热力学第三定律的另一种表述是：随着温度接近于绝对零度，熵变得与表征系统所含的外参量(如体积和磁场强度等)无关。

在有关熵的许多实验中，所达到的最低温度大致是 1 度开，这个温度仍然是太高了，不足以消除与核自旋取向的无序性有关的那部分熵值。如果在整个实验温度范围内核自旋的熵没有改变，则通常可以从熵值表中把它略去。

[例] **熵的可加性**。设两个闭合系统互相没有热接触。第一个系统有 g_1 个可到达态，第二个系统有 g_2 个可到达态，组合系统(两个系统仍然无热接触)有 g_1g_2 个可到达态，因为系统 1 的任何一个可到达态可与系统 2 的任何一个可到达态一起出现。组合系统的熵是

$$\sigma = \log(g_1g_2) = \log g_1 + \log g_2 = \sigma_1 + \sigma_2。 \tag{19}$$

因此，总的熵是各分离系统的熵之和。可以想象到，特别是如果每个系统都处在它的最低能级，当它们相接触时可到达态的数目会有改变。在此类事件中熵不成严格的相加关系。

---

§4 温　　度

温度这个物理量是这样定义的：这个物理量在相互处于热平衡的两个系统中有相同的值。我们可以看到，当下式成立时，

$$\left(\frac{\partial \log g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \log g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}, \tag{20a}$$

就能量交换而言，这两个系统是处于平衡的。倘若满足这一条件，则这两个系统具有相同的温度。这样一来，我们现在就能给出系统温度的普遍定义了。用熵表示的平衡条件(20a)变为

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}。 \tag{20b}$$

由此，我们将温度定义为

$$\boxed{\frac{1}{\mathscr{T}}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_N} \tag{21}$$

温度的倒数等于熵对能量的偏微商。我们用$\mathscr{T}$来表示这个基本温度，或简称温度。在第八章中将要证明$\mathscr{T}$与以开氏温度为量度的常用的绝对温度成正比。对式(21)求偏微商时，诸如体积等所有外参量都保持不变。

两个热接触的物体的温度是完全相同的，不过这种热接触允许两个物体间有自发的能量交换。因此，一个物体的能量总会出现微小的涨落。鉴于系统温度的测量都涉及到仪器与系统建立某种接触或相互作用。由此可见，在系统和温度计之间总会发生能量的交换。

因为σ是无量纲的，所以$\mathscr{T}$具有能量的量纲。此处定义$1/\mathscr{T}$而不是$\mathscr{T}$等于$(\partial\sigma/\partial U)_N$的原因是因为我们希望这个定义能与下述概念相一致：即能量从温度较高的系统流向温度较低的系统。这一点下面即将进行论述。

§5 熵增加的倾向

当我们使任意两个系统作热接触时，可以期望组合系统的总熵将会增加。只要由起始能量U_1和U_2求得的乘积$g_1(U_1)g_2(U_2)$小于其极大值$g_1(\hat{U}_1)g_2(\hat{U}_2)$，即同一总能量$U$的另一种分配① $\hat{U}_1$和$\hat{U}_2$时的乘积，则总会发生总熵的增加。组合系统的最可几组态就是乘积g_1g_2具有极大值的组态。因此，两个系统接触后，如果组合系统达到了最可几组态，则有

① 某数的分配是指把该量分成两部分或更多的部分。

$$g_1(\text{终})g_2(\text{终}) \geqslant g_1(\text{初})g_2(\text{初})。$$

由于 x 增加时 $\log x$ 也随着增加，所以对上式两边取对数，不等式仍然成立：

$$\sigma_1(\text{终}) + \sigma_2(\text{终}) \geqslant \sigma_1(\text{初}) + \sigma_2(\text{初})。 \tag{22}$$

最终的熵值大于(或等于)最初的熵值。**两个系统热接触时总的熵趋于增大。**其中等式仅在两个系统最初有相同温度的条件下才成立。

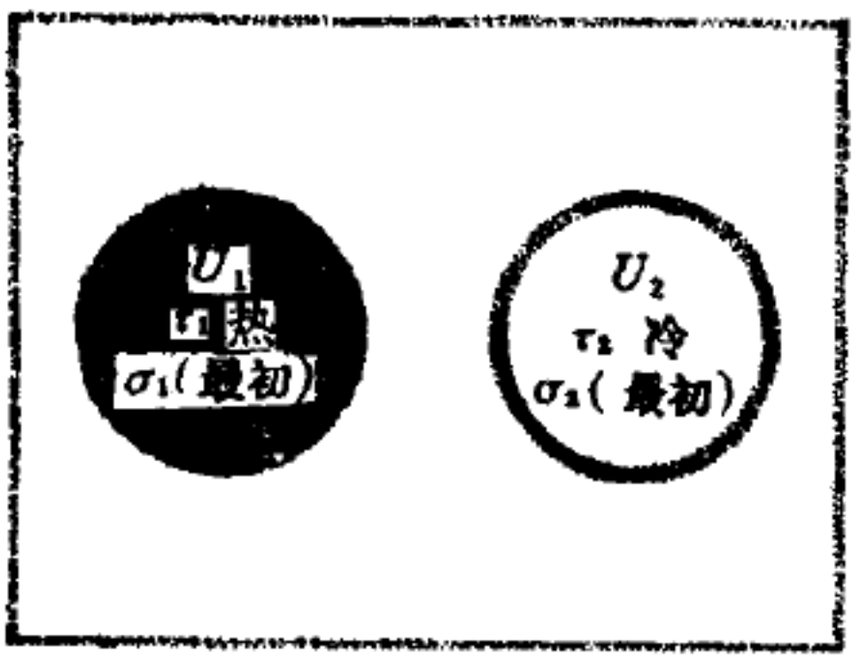


图5　若温度 $\mathscr{T}_1$ 高于温度 $\mathscr{T}_2$，则从系统1到系统2的正能量 δU 的转移将使组合系统的总熵 $\sigma_1+\sigma_2$ 比最初的熵 $\sigma_1(\text{初})+\sigma_2(\text{初})$ 要大。换言之，若两个物体热接触时，能量从较热的物体流到较冷的物体，则最终整个系统将处在更为可几的状态下。这是熵增加原理的一个例子。

熵增加倾向可以直观地来理解：两个分离系统的能量各自有一个约束条件，即 U_1 和 U_2，而组合系统的能量只有一个约束条件，即 $U = U_1 + U_2$。现在，一个约束条件代替了原来的两个约束条件。取消一个约束条件只能增加可到达态的总的数目。

当两个物体接触时，能量就会从较高温度 $\mathscr{T}_1$ 的物体1传递到较低温度 $\mathscr{T}_2$ 的物体2中去。为了证明这一点，设从物体1取出正能量 δU 并把它加到物体2中去时总熵的改变为 $\delta\sigma$，如图5所示。总熵的改变是

$$\delta\sigma = \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1}(-\delta U) + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}(\delta U) = \left(-\frac{1}{\mathscr{T}_1} + \frac{1}{\mathscr{T}_2}\right)\delta U。 \tag{23}$$

当 $\mathscr{T}_1 > \mathscr{T}_2$ 时，等式右边括号中的值为正的，所以正如式(22)要

求的那样，总熵的改变是正的。能流的方向与通常高温和低温的意义相一致：能量从温度较高的物体流到温度较低的物体。

[例] **能量随温度的增加而增加。**能够证明随着温度的增加，系统的能量也增加。这个结果可由系统处于平衡时σ不仅仅是一个极值、而且是一极大值这一必要条件推导出来。

我们设两个热接触的物体间自发的能量交换为$\delta U_1 = -\delta U_2 = -\delta U$，只计及$\delta U$的二次项。我们已经看出，由于热接触而具有同样温度的物体间是允许有这样的热交换的，于是有

$$\delta\sigma_1 = \frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\delta U_1 + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\sigma_1}{\partial U_1^2}(\delta U_1)^2 + \cdots; \tag{24}$$

$$\delta\sigma_2 = \frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\delta U_2 + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\sigma_2}{\partial U_2^2}(\delta U_2)^2 + \cdots, \tag{25}$$

所以计及δU的二次项的总熵改变①是

$$\delta\sigma = \delta\sigma_1 + \delta\sigma_2 = \frac{1}{2}(\delta U)^2\left(\frac{\partial^2\sigma_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2\sigma_2}{\partial U_2^2}\right)。 \tag{26}$$

其中我们利用了相同温度的两个物体$\partial\sigma_1/\partial U_1 = \partial\sigma_2/\partial U_2$这一事实。现在利用温度的定义以另一种方式来表示这个二阶偏微商：

$$\frac{\partial^2\sigma_1}{\partial U_1^2} = \frac{\partial}{\partial U_1}\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right) = \frac{\partial}{\partial U_1}\left(\frac{1}{\mathscr{T}_1}\right) = -\frac{1}{\mathscr{T}_1^2}\frac{\partial\mathscr{T}_1}{\partial U_1},$$

因为$\mathscr{T}_1 = \mathscr{T}_2$，所以由上式得到

$$\delta\sigma = -\frac{(\delta U)^2}{2\mathscr{T}^2}\left(\frac{\partial\mathscr{T}_1}{\partial U_1} + \frac{\partial\mathscr{T}_2}{\partial U_2}\right)。 \tag{27}$$

我们知道两个物体处于平衡时σ是极大值，所以当它们偏离平衡态交换有限的能量δU时熵的改变$\delta\sigma$一定是负的。要满足这一条件，只有每个系统的$(\partial\mathscr{T}/\partial U)_N > 0$，它也等价于

---

① 严格地讲，应该用后面式(50)广义熵来进行讨论。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{T}}\right)_N > 0。 \tag{28}$$

因此当系统的温度增加时，其能量也随之增加。

[例]① **由于热流而引起熵的改变。**按照标准手册，15°C至100°C的温度范围内金属铜的比热近似等于0.093卡·克$^{-1}$·度$^{-1}$。假定热膨胀可以忽略不计，所以当铜样品加热时外界完全没有对它做功。

(a) 若以尔格·度$^{-1}$为单位，10克铜样品的热容量是多少？

一卡等于4.184×10^7尔格。比热这个词系指一克物质的热容量；以尔格·克$^{-1}$·度$^{-1}$为单位，铜的比热是

$$(0.093\text{ 卡·克}^{-1}\text{·度}^{-1})\times(4.184\times10^7\text{ 尔格·卡}^{-1})$$
$$=3.89\times10^6\text{ 尔格·克}^{-1}\text{·度}^{-1}。$$

所以10克样品的热容量是3.89×10^7尔格·度$^{-1}$。

(b) 温度为350K的10克铜样品与温度为290K的第二个10克铜样品作热接触。问两个样品相接触时传递的能量是多少？

第二个样品能量的增加等于第一个样品能量的损失；因而第二个样品能量的增加是

$$\Delta U=(3.89\times10^7)(T_f-290)=(3.89\times10^7)(350-T_f),$$

所以两个样品接触后最终的温度是

$$T_f=\frac{1}{2}(350+290)=320\text{K}。$$

因而

$$\Delta U_1=(3.89\times10^7\text{ 尔格·度}^{-1})\times(-30\text{K})=-1.17\times10^8\text{ 尔格}$$

和

$$\Delta U_2=-\Delta U_1=1.17\times10^8\text{ 尔格}。$$

① 这个例子利用了式(6.40)热容量的定义和式(12.6)卡的定义。

(c) 设两个样品一接触立刻发生 1×10^{6} 尔格的能量传递，这时两个样品的熵的改变有多大？请注意这个能量只是上述所计算的总的能量传递的一小部分。

所考虑的能量传递很小，故而可假定两个样品近似地处在各自原来的温度 350K 和 290K。第一个物体的熵的改变是

$$\Delta S_1=\frac{-1\times10^{6}\text{ 尔格}}{350\text{K}}=-2.86\times10^{3}\text{ 尔格·度}^{-1}。$$

第二个物体熵的改变是

$$\Delta S_2=\frac{-1\times10^{6}\text{ 尔格}}{290\text{ K}}=3.45\times10^{3}\text{ 尔格·度}^{-1}。$$

熵净增加了

$$\Delta S_1+\Delta S_2=(-2.86+3.45)\times10^{3}=0.59\times10^{3}\text{ 尔格·度}^{-1}。$$

用绝对单位来表示，熵的增加是

$$\frac{0.59\times10^{3}}{k_B}=\frac{0.59\times10^{3}\text{ 尔格·度}^{-1}}{1.38\times10^{-16}\text{尔格·度}^{-1}}=0.43\times10^{19},$$

式中 k_B 是玻耳兹曼常数。

[习题 1] **熵和温度**。假定 $g=CU^N$，式中 C 是常数，N 是粒子数。(a)证明 $U=N\mathscr{T}$，(b)证明 $(\partial^2\sigma/\partial U^2)_N$ 小于零。

[例] **顺磁性**①。设一处于磁场 H 中的 N 个自旋模型系统的相对磁化强度为

$$\frac{\mathscr{M}}{N\mu_0}=\frac{2m}{N},\tag{29}$$

① 最好把理想气体作为第一个物理例子来处理，但理想气体的问题比较复杂。由于理想气体熵的不完整的表达式而将历史搞乱了。它的正确和较简单的推导将在第十一章予以讨论。

试求在温度为$\mathscr{T}$时磁化强度的平衡值。这些结果在以后一些例子中都要用到。

熵由简并度 $g(N,m)$表达式(37)的对数给出：

$$\sigma(N,m)=\log g(N,0)-\frac{2m^2}{N}。\tag{30}$$

对 $|m|/N\ll1$ 此式近似成立。能量U由下式给出

$$U=-2m\mu_0H,\tag{31}$$

式中 μ_0 是一个元磁体的磁矩。

由于$\mathscr{T}$的定义是用N和U的函数σ来表示的，所以我们也愿意把熵写成 $\sigma(N,U)$的形式。为此，将式(31)两边平方，则有

$$U^2=4\mu_0^2H^2m^2;\qquad m^2=\frac{U^2}{4\mu_0^2H^2},\tag{32}$$

将式(32)代入式(30)，并利用 $\sigma(N,0)=\log g(N,0)$，故式(30)成为

$$\sigma(N,U)=\sigma(N,0)-\frac{U^2}{2\mu_0^2H^2N}。\tag{33}$$

根据温度$\mathscr{T}$的定义，可求得下述结果

$$\frac{1}{\mathscr{T}}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_N=-\frac{U}{\mu_0^2H^2N},\tag{34}$$

在温度为$\mathscr{T}$的热平衡状态① 下系统的热平均能量和熵由下式给出：

$$U(\mathscr{T})=-\frac{N\mu_0^2H^2}{\mathscr{T}};\qquad \sigma=\sigma_0-\frac{N\mu_0^2H^2}{2\mathscr{T}^2}。\tag{35}$$

系统的能量和熵随着温度的增加而增加。熵以磁场的平方减少：

---

① 上述处理中完全没有排除温度会是负的可能性。事实上，如果式(34)中能量U是正的，则温度就是负的。在第六章中将研究处在正温度区域和负温度区域的这种系统的性质。

磁场减少了系统的无规性(增大了有序性)。式(35)的结果只对于 $\mu_0 H \ll \mathscr{T}$ 才近似成立[由式(30)导出]。

后面我们用$\langle A\rangle$来表示量 A 的热平均值或系综平均值。按照习惯,我们常常不是烦琐地把热平均能量写成$\langle U(\mathscr{T})\rangle$,而是简单写为 $U(\mathscr{T})$。对式(31)求平均,可得

$$U(\mathscr{T}) = -2\langle m\rangle \mu_0 H。 \tag{36}$$

将上式与式(35)相比,有

$$-2\langle m\rangle \mu_0 H = -\frac{N\mu_0^2 H^2}{\mathscr{T}}。 \tag{37}$$

所以相对磁化强度是

$$\frac{\mathscr{M}}{N\mu_0} = \frac{2\langle m\rangle}{N} = \frac{\mu_0 H}{\mathscr{T}}。 \tag{38}$$

可以看到磁场的作用是使自旋沿磁场方向排列,而温度的作用与其相反,它造成自旋取向的无规性,两者互相竞争。

在 $\mu_0 H \ll \mathscr{T}$ 的近似条件下,处在温度为$\mathscr{T}$的热平衡状态的系统的总磁矩为

$$\mathscr{M}(\mathscr{T}) = \frac{N\mu_0^2 H}{\mathscr{T}}。 \tag{39}$$

总磁矩与总粒子数和磁场成正比,而与温度成反比。

磁化率定义为 $\chi = d\mathscr{M}/dH$。这里 χ 是希腊字母。由式(39)有

$$\chi = \frac{N\mu_0^2}{\mathscr{T}}。 \tag{40}$$

这是在 $\mu_0 H \ll 1$ 的极限条件下自旋为 1/2 的系统磁化率的表达式①。为什么这个结果只在上述极限条件下才成立呢?这是因为推导式(30)时假设了$|m|/N \ll 1$。在[习题 6.2] 中我们将会表明

① 见 ISSP, pp. 434—435。式(40)是磁化率 $\chi = C/\mathscr{T}$的居里定律的表示式,C 称为居里常数。

如何最简便地解除这个限制条件，从而得到磁化率的精确表达式。通常磁化率理解为单位体积的磁化率；因此N要取为单位体积中的粒子数。

[例] **磁致冷却**。用切断作用在磁矩上的磁场的方法能够冷却由这些磁矩组成的系统。设位于磁场 H_i 中的一个磁系统，由N个磁矩为 μ_0 的元磁体组成，整个系统处在初始温度为$\mathscr{T}_i$的热平衡态中。在 $\mu_0 H \ll \mathscr{T}$的近似条件下，按照式(35)，系统的熵是

$$\sigma(N,\mathscr{T}_i,H_i)=\sigma_0-\frac{N\mu_0^2H_i^2}{2\mathscr{T}_i^2}, \tag{40a}$$

如果能够适当安排①，使之当磁场降为终值 H_f 的过程中系统的熵保持不变，则必须改变温度到终值 $\mathscr{T}_f$ 才能满足熵不变这个条件：

$$\sigma_0-\frac{N\mu_0^2H_f^2}{2\mathscr{T}_f^2}=\sigma_0-\frac{N\mu_0^2H_i^2}{2\mathscr{T}_i^2}。 \tag{40b}$$

也就是

$$\boxed{\frac{\mathscr{T}_f}{\mathscr{T}_i}=\frac{H_f}{H_i},} \tag{40c}$$

由此可见，温度按比例随磁场的减少而减少。这个关系式的实验证明如图 6 所示；图 7 画出了有代表性的实验装置。这是获得极低温的磁致冷却法[(40c)的结果实际上是正确的，与 $\mu_0 H$ 对$\mathscr{T}$的比值无关]。

由于磁矩间的磁相互作用，总会存有瞬时局部磁场，所以即便令终磁场 H_f 为零，也不能把系统温度降至绝对零度。这些局部磁场的作用使终磁场 H_f 极限值不为零。若 $H_i=10^4$ 高斯，$H_f=100$ 高斯和$\mathscr{T}_i=1\mathrm{K}$，则终温$\mathscr{T}_f=0.01\mathrm{K}$。在一个有代表性的实

① 在第七章将会看到在等熵过程中，不允许有任何热量流入样品中或从样品中流出；因此，如果熵是常数，则磁样品一定是绝热的。

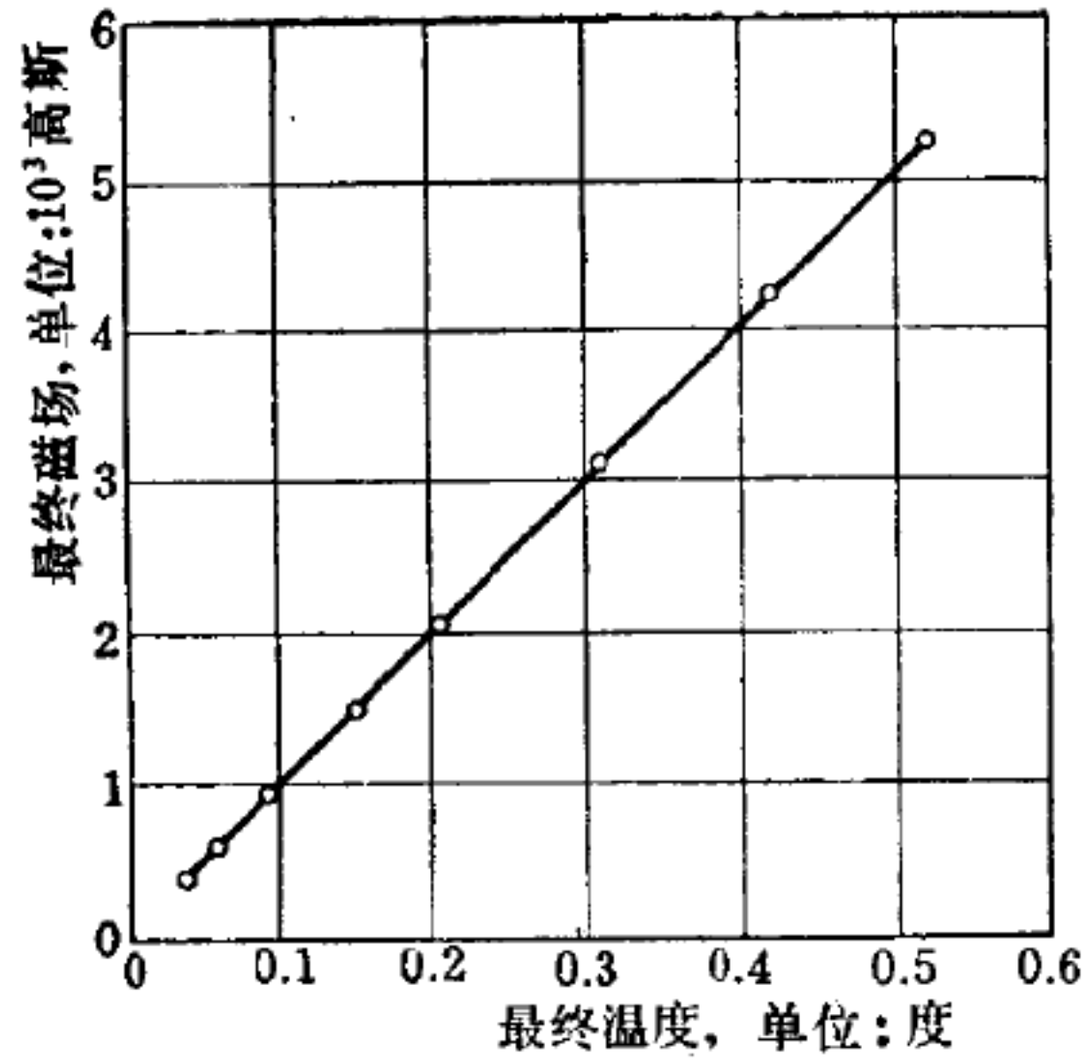


图6　硝酸铈镁磁致冷却的终磁场 H_f 随终温 $\mathscr{T}_f$ 的变化曲线。在这些实验中，磁场没有完全撤除，而只是降到一指定值。每次实验的初温和初磁场都完全相同。

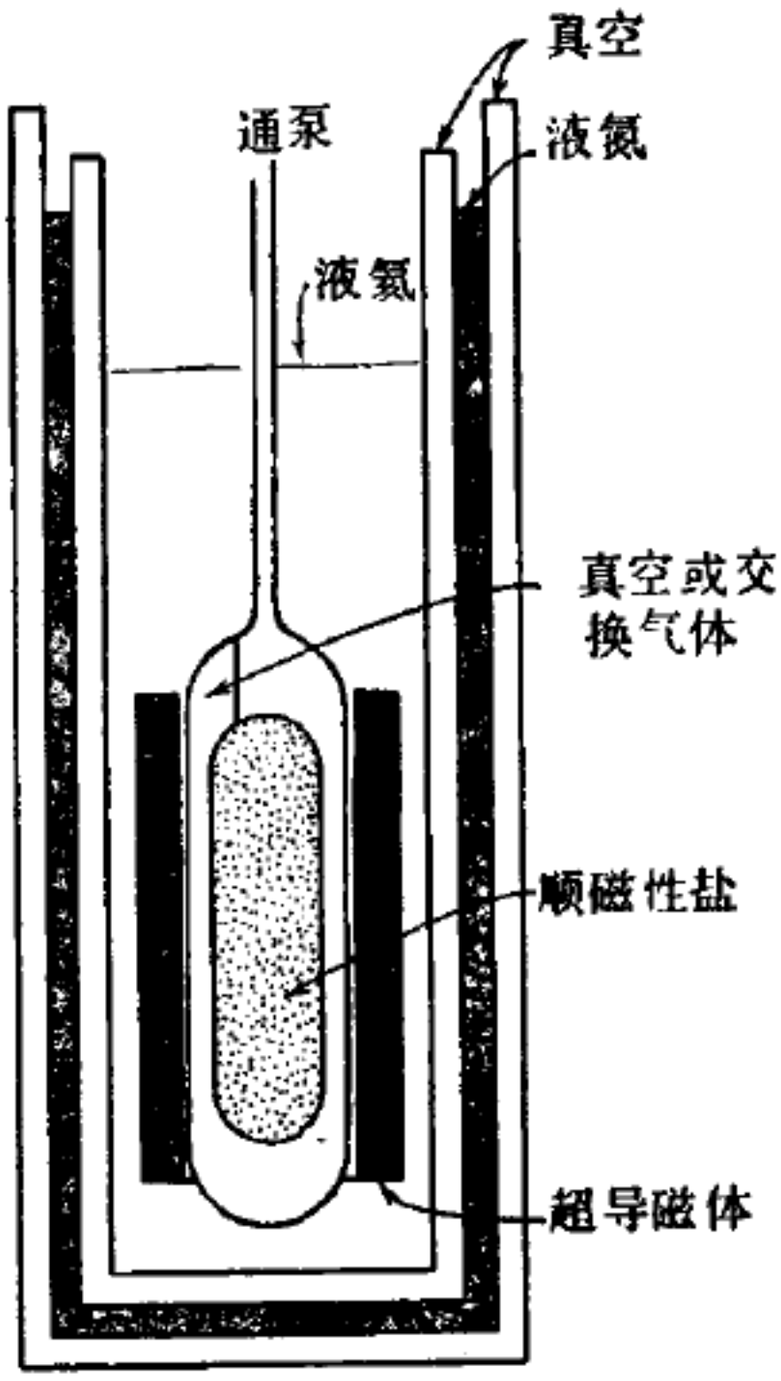


图7　磁致冷却装置。

验① 中，顺磁盐硝酸铈镁从起始温度 $\mathscr{T}_i = 1\mathrm{K}$ 和磁场 $H_i = 2\times10^4$ 高斯，冷却至 0.002K。铈离子 Ce^{+3} 是顺磁性的，在磁场中有六种可能的自旋取向。

[**习题 2**]　**熵随磁场的变化。**简略地作出 $H = 10^3$ 和 $H = 10^4$ 高斯时自旋模型系统的熵 σ 随 $\mathscr{T}$ 的变化曲线。利用 $N = 10^{22}$ 和 $\mu_0 = 10^{-20}$ 尔格·高斯$^{-1}$。所取的温度范围在 1 和 4K 之间。请指出这个图在磁致冷却过程中的应用。

---

① R. B. Frankel, D. A. Shirley 和 N. J. Stone, Physical Review **140A**, 1020(1965).

§6 熵的相加性

在式(19)中我们证明了由不相接触的两部分组成的组合系统的熵 σ 是单个系统的熵之和 $\sigma_1+\sigma_2$。那么对两个热接触的系统能否建立一个类似的结果呢？由式(15)可知，组合系统的熵的精确表达式是

$$\sigma=\log g(N,U)=\log\left(\sum_{U_1} g_1(N_1,U_1)g_2(N_2,U-U_1)\right), \quad (41)$$

试问如何才能得到这个相加形式 $\sigma=\sigma_1+\sigma_2$ ？

应当直接指出，对典型的系统，可以用一个小十亿倍的量来代替式(41)求和号$\sum$中的值，而不会明显地影响到 $\log\sum$的值。一个 N 个粒子组成的系统，其典型的 $g(N,U)$ 值是 2^N 数量级或更大些。对 $N=10^{22}$，则有

$$\log 2^{(10^{22})}=10^{22}\log 2\approx 0.69\times 10^{22}。$$

而小十亿倍的真数的对数值是

$$\log(10^{-9}\times 2^{(10^{22})})=\log 10^{-9}+\log 2^{10^{22}}\approx -20.7+0.69\times 10^{22}。$$

与 0.69×10^{22} 相比，总可以把 20.7 略去不计。

可以打一个比方：物理学中某些数是非常大的，如 10^9，但物理学中其他的数如 $2^{10^{22}}$ 实在是非常非常大的。对 $2^{10^{22}}$ 取对数得到 0.69×10^{22}，这个数比对 10^9 取对数得到的微不足道的数 20.7 要大很多很多。热物理学中更多的是研究非常非常大的数的变化。

前面已经考虑了两个热接触的系统最可几组态中包含的态的数目，如式(12)所示。但是在总能量不变的条件下，除了最可几组态中所计算的那些态之外，其他的态也是允许存在的。式(6)至式(14)的论证表明，对于与贮库接触的任何大系统，其平均物理性质

非常接近于只包含在最可几组态中的那些态的平均物理性质。我们假设这种见解总是正确的。

熵是一种物理性质。我们是否可以用 $\log(g_1g_2)_{\max}$ 来计算熵呢？是否存在有足够多的其他态（即没有包括在最可几组态中的那些态）从而影响我们对组合系统熵的计算呢？我们是否可以用 $\log(g_1g_2)_{\max}$ 代替 $\log g(N,m)$，而使得

$$\sigma = \log(g_1g_2)_{\max} = \log[g_1(N_1,\hat{U}_1)g_2(N_2,\hat{U}_2)]$$
$$= \log g_1(N_1,\hat{U}_1) + \log g_2(N_2,\hat{U}_2) \text{ 呢？} \tag{42a}$$

回答是可以的，下面我们就来证明。请注意只有借助于上述的代换关系，总熵才具有相加性：

$$\sigma(\text{终}) = \sigma_1(\text{终}) + \sigma_2(\text{终}), \tag{42b}$$

式中“终”字指的是两个热接触的系统达到平衡后的状态。

下面来考察两个热接触的自旋模型系统的式(42a) 的精确程度。利用式(6)中求出的乘积 $g_1(N_1,m_1)g_2(N_2,m_2)$ 的分布。为方便起见，令 $N_1 = N_2 = \frac{1}{2}N$。由式(13)和(14)，我们有

$$g(N,m) = \sum_{\delta} g_1(N_1,\hat{m}_1+\delta)g_2(N_2,\hat{m}_2-\delta)$$
$$= (g_1g_2)_{\max}\int_{-\infty}^{+\infty} d\delta e^{-8\delta^2/N}, \tag{43}$$

式中积分代替了对 δ 的求和。这里还作了一个无关紧要的近似，即把 δ 的积分限取为 $\pm\infty$。

定积分的值是

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\delta e^{-8\delta^2/N} = \left(\frac{N}{8}\right)^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} = \left(\frac{\pi N}{8}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{44}$$

由此得到

$$\log g(N,m) = \log(g_1g_2)_{\max} + \frac{1}{2}\log\left(\frac{\pi N}{8}\right)。 \tag{45}$$

这个值比 $\log(g_1g_2)_{max}$ 多了一项，它的大小约为 $\log N$。因为 $(g_1g_2)_{max}$ 是 2^N 数量级，故由式(2.42)可知 $\log(g_1g_2)_{max}$ 的值具有 N的数量级。当 $N\gg1$ 时，$\log N$ 与 N 相比可以略去不计。原因是前者是一个很小的数，而后者是一个很大的数。如果 $N=10^{22}$，则有 $\log 10^{22}=22\log 10=22(2.30)\approx50$，这个数与 10^{22} 相比显然是可以略去的。

这个例子支持了前面的假设，即可以把组合系统的熵取为处在最可几组态的各个系统的熵之和。只要其中有一个系统很大，那么这个近似就是精确的。这一更深刻的理论并不局限于两个宏观系统，甚至能用它处理与作贮库用的宏观物体(大系统)有微弱接触的单个粒子热学性质问题。(宏观的定义是指“肉眼可见”，由 10^{20} 原子组成的物体便是宏观的；而 10^4 个原子组成的物体则不是宏观的。)

[习题 3] **大系统和小系统的热接触。**试估计以 $\log(g_1g_2)_{max}$ 代替 $\log g(N,m)$时，$N_1=10^{22}$，$N_2=10^1$ 和 $m=0$ 的自旋组合系统的熵的相对误差。可利用由式(14)推广而得到的式(45)。**答案：**近似等于 2×10^{-22}。

---

§7 能级连续分布的可到达态的数目

前面已对具有分立能级的系统的熵下了定义，使得 $g(U)$有了明确的意义，即能级的简并度。但是如果存有弱的、未规定的相互作用① 使真实系统的能级有一个准连续分布，则怎样进行熵的计算呢？若能量不存在量子态分布，那么量 $\log g(U)$或 $\log g(N,m)$

① 如磁矩间的磁偶极子-磁偶极子相互作用。

的意义又是什么呢？

令准连续分布的量子态数目用下列函数来描述：

$$\mathscr{D}(U)\equiv\text{单位能量间隔中态的数目。} \tag{46}$$

则在能量间隔 δU 中态的数目是 $\mathscr{D}(U)\delta U$，故该乘积起了简并度 $g(U)$ 的作用。

假定已知这个系统的能量处于与系统总能量 U 相比很小的间隔 δU 内，其熵值为

$$\sigma=\log g(U)=\log[\mathscr{D}(U)\delta U]=\log\mathscr{D}(U)+\log\delta U。 \tag{47}$$

由此式可知，熵随确定系统能量 U 的精确度的变化很小。举例来说，假定进行两次熵的实验，其中一次实验的能量误差比另一次实验大 10^6 倍。两次实验间 $\log\delta U$ 的改变相当于把 $\log10^6\approx14$ 加到一个系统的熵上去。然而，典型熵值是粒子数目的数量级①，设为 10^{22}，所以这个附加项 14 可予以忽略。因而两次实验实质上都给出相同的熵值。

§8 闭合系统的熵增加原理：热力学第二定律

在闭合系统中总能量 U 和总粒子数 N 与时间无关②。如果该系统的力学特性，诸如体积和系统各部分间接触的性质也与时间无关，则这个系统的可到达态的总数就与时间无关。这样的闭合系统的熵完全是一个常数。那么，这个系统熵的增加指的是什么呢？

为方便起见，这个问题的讨论只限于由两个热接触的部分组成的闭合系统。该系统的熵为

① 我们没有证明典型熵值是粒子数目的数量级，这种看法不总是正确的，但与宏观系统的熵相比较，14 总是一个可以被略去的数。

② 目前我们不考虑粒子间发生化学反应或核反应的可能性。有关反应的问题将在第二十一章中处理。

$$\sigma(U) = \log g(U) = \log \sum_{U_1} g_1(U_1) g_2(U - U_1), \qquad (48)$$

其最佳近似为

$$\sigma(U) = \log (g_1 g_2)_{\max}, \qquad (49)$$

式(49)的值比式(48)的值要小些，但相差无几，这点在式(45)中就已看到了。这两个表达式都与时间无关。就这种意义而言，可以认为闭合系统的熵随时间有增加或保持不变的倾向。

对于能量分别为 U_1 和 $U-U_1$ 的两部分组成的系统，需要有一个广义熵的定义，这个定义能适用其总能量的任一特定分布或分配。与这能量的特定分配相一致的态的总数是 $g_1(U_1)g_2(U-U_1)$。我们可以把熵定义为这个量的对数，但是这样的熵并不涉及到系统的平衡组态（除非 U_1 的值恰恰与最可几组态的能量的分配相符）。对组合系统的最可几组态我们保留用熵这个词，如式(49)中所示。然后，引入该系统的两部分间能量的任意一种分配的广义熵 σ_G 的定义：

$$\sigma_G(U_1, U-U_1) = \log g_1(U_1) g_2(U-U_1)。 \qquad (50)$$

当组合系统处于平衡组态时，广义熵为极大。这个极大值十分接近于式(48)精确熵的值，所以我们可以认为两者是相等的。对于明显偏离平衡组态的那些组态，σ_G 的值可以比 $\sigma(U)$ 的值小很多。

对一个宏观系统来说，熵和广义熵之间不用说大的差别不会发生，即便是略为明显的差别也永远不会自发发生。我们以模型系统为例，在式(14)后面的论证中已证明了这一点，在那里使用了“永远不”这个词，指的是在宇宙整个存在的年限 10^{18} 秒中这类事件一次也不可能发生。实际上这个结果意味着，如果在最初时刻用某种特殊的方法安排此系统或其一部分，例如把所有的自旋沿一个方向平行排列，或者用气体进行实验时把房间空气中全部分子都收集在该房间角落的一个很小的体积中。只有这样，我们才

能发现宏观系统的熵和广义熵之间有明显的差别。但是，如果系统在一段时间中不经受扰动，则这种极端情况永远也不会生成。

热力学第二定律① 最有用的表述形式是：**闭合系统的熵趋于增加或保持不变**。由上述的讨论很自然地得到了这个结论，而且它和所有的日常观测一致。虽则上面已对模型系统基本上作了证明，但是逻辑上可以把它与第三章的基本假设一起看作是一个假设。热力学第二定律一个更完整的表述是：如果在某个时刻两个系统处在不同于最可几组态的其他组态，则这两个系统将最可几地向着接近于最可几组态的方向演变，并且广义熵随时间单调地增加。

必须审慎地对这种表述作出解释，因为它既可导致有意义的结论也能引出荒谬的结果。所有可到达态是机会均等的这个基本假设，意味着随着时间的推移，一个闭合系统② 将历经其全部可到达态，因而历经该物体和贮库之间能量U的所有的分配方式。由于通过热接触分界面能量交换的随机涨落，系统的广义熵将随时间改变。那么，关于广义熵 σ_G 出现可觉察的涨落情况是怎样的呢？

对于两个热接触的自旋系统，$\log g_1 g_2$ 相对贮库和系统间能量的交换变化曲线具有极其锐的峰值。在宇宙存在的年限中，σ_G 明显涨落的几率是可以忽略的。除了观测不到的涨落外，σ_G 值是个常数，实际上就等于系统的熵值。

不过，我们可以随意安排，使系统初始处在一个偏离最可几组态很远的特殊组态中。例如，对位于磁场中的自旋模型系统，可以使物体中的全部自旋都沿一个方向排列，而使贮库中的全部自旋

---

① 热力学第一定律是能量守恒定律的一种表述。它将在第七章中介绍和运用，在该章末尾对热力学三个定律作了小结。我们也许赞同朗道和粟弗席兹的用词，他们把它说成熵增加原理，而不称之为热力学第二定律。

② 这里的闭合系统是由一个物体和一个贮库组成的，它们相互热接触。贮库总是包含着宏观数量的粒子。

都沿相反方向排列，如图 8(a)所示。经过一段时间，两组自旋间的相互作用会使自旋的取向重新分布，如图 8(b)所示。(b)中表示的态属于其自旋余量的值和(a) 中完全一样的最可几组态，这里“最可几”指的是物体和贮库间自旋余量的分布。

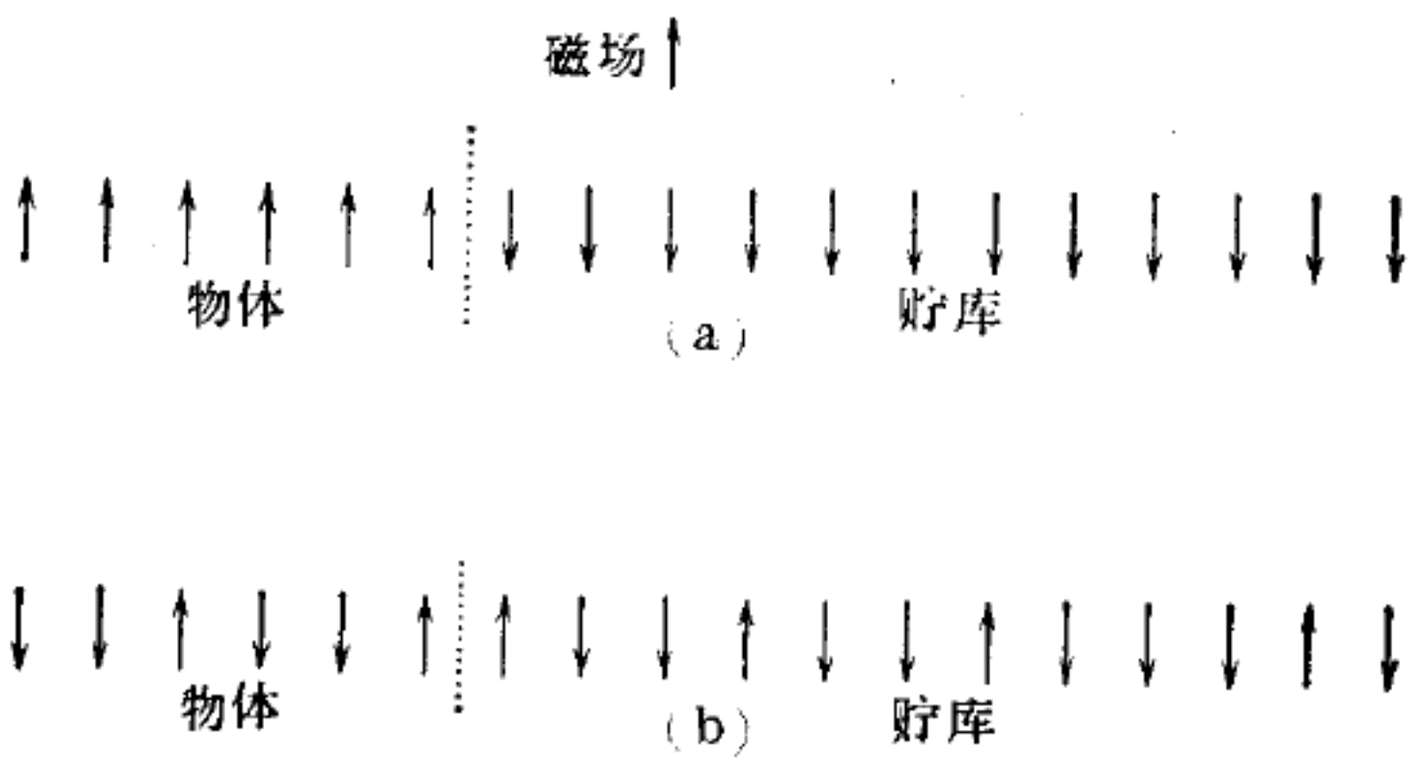


图8 (a) 最初使系统处在如图所示的一个特殊态。自旋余量 $2m = n(\uparrow) - n(\downarrow)$等于 -6。对于 $m_1 = 3$ 和 $m_2 = -6$ 的组态只有一个可到达态，所以广义熵等于零。(b)系统处在属于最可几组态的许多态中的一个，自旋余量与(a)相同等于 -6。最可几组态的 $\hat{m}_1 = -1$ 和 $\hat{m}_2 = -2$。

另一个例子是考虑房间里的气体：可以使半个房间气体的每个分子初始的平均能量较低(通过冷却)，而另半个房间气体的每个分子初始的平均能量比前者高十倍。如果现在让两半部分子相互作用，并假定这两半部分子初始的数目相等，则房间中全部分子很快就会达到最可几组态，这时每个分子的平均能量都比前半个房间中每个分子初始的平均能量高$\frac{1}{2}(1+10)$倍。

在这两个实验中，若取消最初的限制条件，并允许组合系统在正常条件下历经它的所有的可到达态，则广义熵值有很大增加。这一结果说明经过一定的时间间隔之后，系统将达到或很接近最可几组态。过程中熵有增加的倾向就是指广义熵值的增加（图 9)。当这些实验在取消最初的限制条件后，广义熵值定然随时间而增

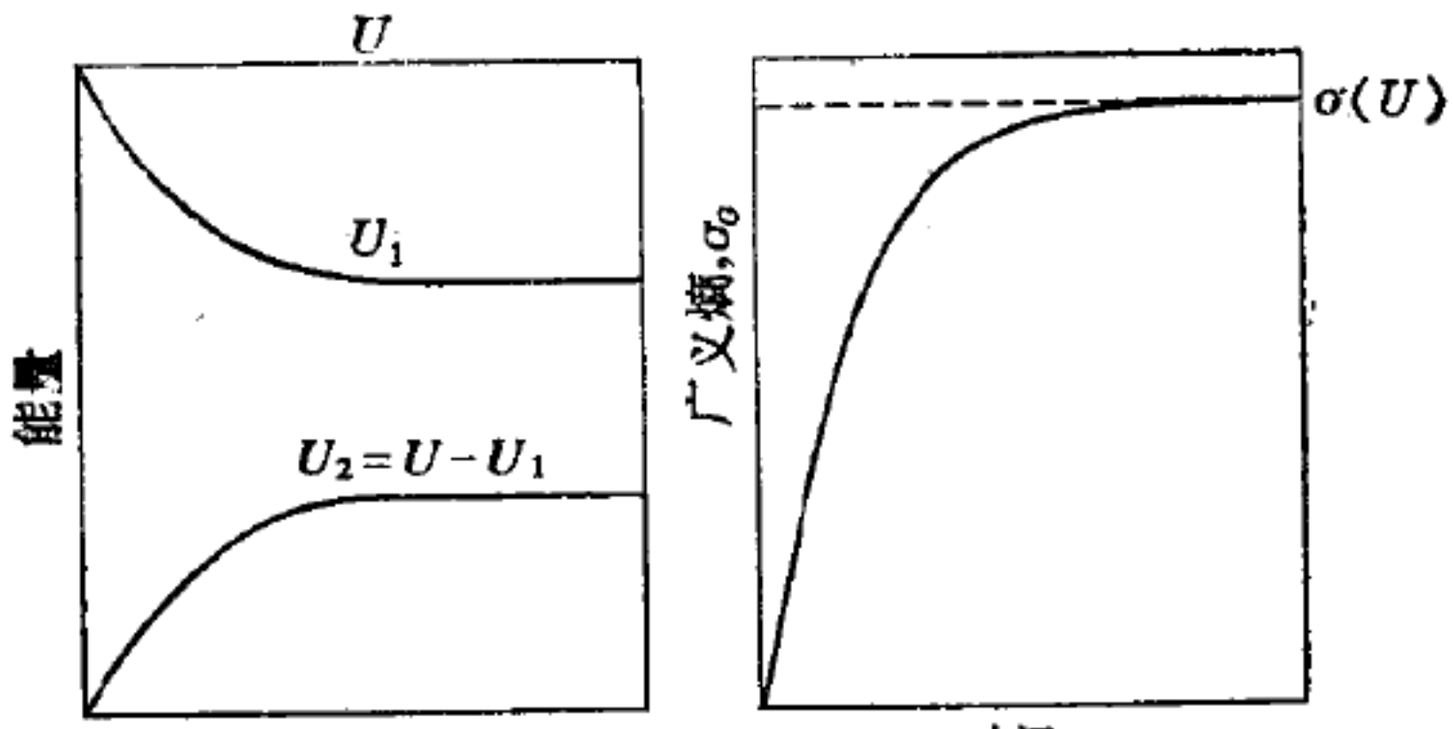


图9　系统的两部分1和2在 $t=0$ 时刻的能量分别置为 $U_2=0$ 和 $U_1=U$。然后这两部分间发生能量交换而使得整个系统处在或接近能量交换的最可几组态。随着系统到达出现几率较大的组态，其广义熵也增加了。广义熵最终将达到最可几组态的熵 $\sigma(U)$。

大。永远也不会观测到发生其他情况，尤其是永远也不会观测到系统偏离其最可几组态、而后出现在称之为初始组态的那个组态。

人们相信，物理学中的运动方程在时间上是可逆的，无法区分过去和未来。这种可逆性与日常观测结果并不矛盾：如果我们发现或使一个闭合系统处在具有较小的广义熵值的组态，那么随着时间的推移，这个系统便会逐渐演变，而使其广义熵朝着极大值的方向，即最可几组态的熵值的方向增加。可逆性认为，如果等待足够长的时间之后，则一个给定系统必然会在任一个可到达态上出现，尽管其几率微乎其微。但是这种看法是有错误的，因为"足够长"可以意味着时间长到事件永远不会发生。实际上，日常观测中，完全可以认为，若一个事件能在一个人的有生之年内出现（$\sim 2\times 10^9$ 秒），或者在现在所有活着的人的有生之年内出现（$\sim 8\times 10^{18}$ 秒），或者在宇宙存在的年限内（$\sim 10^{18}$ 秒）出现，则此事件就是可能发生的。因此如果预期在 10^{160} 秒这么长的时间内一个事件只出现一次，则就认为该事件是不可能发生的。因此，当把位于房间中的气球里的氦原子释放出来时，这些氦原子将扩散到整个

房间里并达到一个具有某种较高的广义熵值的组态。力学定律允许这些氦原子作可逆运动而挤回气球里去，结果使最终的广义熵值减少。但是，从任何实际操作的意义上来说，不可能发生这种事件，因为在宇宙存在的年限内谁也不会看到发生这种事件。广义熵增加的倾向只对下述系统才有实际意义，即这些系统起初处在一个非平衡组态，然后把加于其上的限制条件取消，从而允许它朝着最可几组态运动。

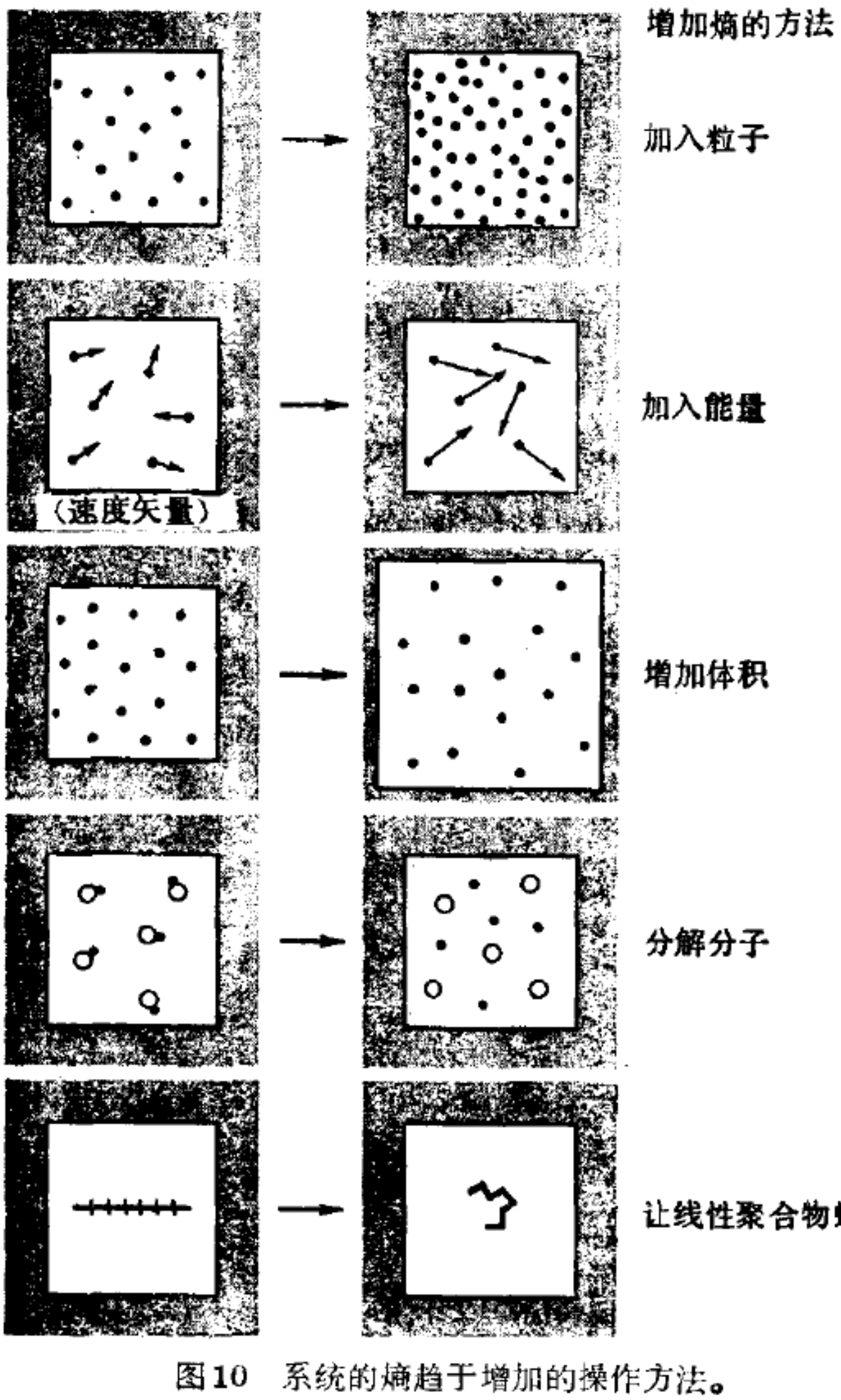


图10　系统的熵趋于增加的操作方法。

闭合系统是具有恒定能量和恒定粒子数的系统，在闭合系统中熵是常数。例如，太阳不是闭合系统：由于辐射，太阳会失去能量并逐渐冷却下来。太阳的熵正在减少。按照地理学家的观点，现在还未弄清楚地球的总熵目前究竟是减少还是增加。因为地球在接受、产生和辐射出能量。

五十年前，一种共同的看法是认为宇宙的熵值正在增加，这种见解也许完全是真实的。它是一个宇宙学的问题。宇宙膨胀的“大爆炸”模型暗示着当今宇宙的熵在增加。如果在下一个时期宇宙收缩了，则熵可能会减少。

已经确实得知，在实验室尺度下，在闭合系统的实验中广义熵不是增加就是保持不变。我们还知道，当温度不同的两个系统热接触时整个组合系统的熵增大。图 10 画出了引起系统熵增加的过程，其中的论述将在后面章节中进一步阐明。

[习题 4]　永远不会发生的含义。曾有人说①：“六只猴子成百万年成百万年地愚蠢地按打字机，结果总有一天会打印出大英博物馆中的全部书籍。”这种说法是把人引入歧途的胡说，因为它对一个非常非常大的数字作出了错误的结论。请问，在宇宙存在的年限中，世界上所有的猴子能打印出一本指定的书籍吗？②

假定有 10^{10}只猴子自宇宙存在时起到现在共 10^{18}秒一直坐在打字机旁边，猴子的这个数目大约比现在地球的总人口③大三倍。

---

① J. Jeans, *Mysterious universe*, Cambridge University Press, 1930, p. 4. 这种说法是 Huxley 提出的。

② 有关的数学—文学研究，可参阅 J. L. Borges 所著的 “The Library Babel”, Grove Press 1962, pp. 79-88。

③ 现在世界上每一个人，其祖先约为三十人。这个数字是由 A. C. Clarke 在 «2001» 中引用的。在此谨向人口谘询局和 Roger Revelle 博士提供此证据的解释表示感谢。若我们取人的平均寿命为 2×10^9秒及总人口为 1×10^{11}，则人-秒的累计数为 2×10^{20}。这个数字比本问题中的猴-秒数(10^{28})小得多。

假定一只猴子每秒钟能按 10 次机键。一架打字机上有 44 个键，并假定小写字母的键能代替大写字母的键。设莎士比亚剧本《哈姆雷特》有 10^5个字母，这些猴子能打印出《哈姆雷特》来吗？

(a) 证明对随机地打印出来的 10^5个字母的任一给定序列，成为正确序列(《哈姆雷特》序列)的几率是

$$\left(\frac{1}{44}\right)^{100000} = 10^{-164345}。$$

式中利用了 $\log_{10}44 = 1.64345$。

(b) 证明猴子打印的“哈姆雷特”序列在宇宙存在的年限中能出现的几率约是 $10^{-164316}$。所以在事件的任一操作意义上讲，此“哈姆雷特”序列的几率等于零。显然本习题一开始的说法纯系胡说：一本书与图书馆的藏书相比是微不足道的，即便如此，在所有猴子的文学习作中永远不会出现一本书来。

(c) 假如对书的标题不作规定，只要是任何一本已知的书都可以，那么(b)的结果会发生什么情况呢？也许有 30×10^6种不同的书的标题：最大的图书馆即美国国会图书馆大约有 15×10^6本书册和小册子。请注意，所有猴子的总产量等价于 10^{24}册，每册有 10^5个字母，但是你会发现其中没有一本书是与现有的任何一本书一模一样的。

参 考 书

J. E. Mayer and M. G. Mayer, *Statistical mechanics*, 第四章, Wiley, 1940.

ISSP 的第十四章，一篇有关磁致冷却的短文。

熵和温度理论的小结

(a) 两个热接触的系统的简并度为

$$g(N,U)=\sum_{U_1} g_1(N_1,U_1)g_2(N_2,U-U_1)。$$

(b) 求和号中乘积的极大值定义的最可几组态：

$$(g_1g_2)_{\max}\equiv g_1(N_1,\hat{U}_1)g_2(N_2,U-\hat{U}_1)；$$

对这个组态

$$\left(\frac{\partial \log g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1}=\left(\frac{\partial \log g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}。$$

(c) 可以通过对最可几组态求的平均值来计算大系统的平均物理性质。尤其是熵有非常高的精确值，为

$$\begin{aligned}\sigma(N,U)&\equiv\log g(N,U)\cong\log(g_1g_2)_{\max}\\&=\log g_1(N_1,\hat{U}_1)+\log g_2(N_2,\hat{U}_2)=\sigma_1+\sigma_2。\end{aligned}$$

最可几组态称为平衡组态。

(d) 对热接触的系统：

$$\frac{1}{\mathscr{T}_1}\equiv\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1}=\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}=\frac{1}{\mathscr{T}_2}。$$

(e) 一个组态的广义熵是

$$\sigma_G\equiv\log g_1(N_1,U_1)g_2(N_2,U-U_1)；$$

在最可几组态时，它是极大值。σ_G 偏离 $\sigma=\log(g_1g_2)_{\max}$ 的涨落是极其小的。若系统最初处于偏离最可几组态很远的一个组态，则 σ_G 将随时间不断地增大，直至与该系统的熵相等。

第五章　两个扩散接触的系统：化学势

第四章中我们研究了两个热接触的系统的行为，并导得一个系统的温度的自然定义。温度的这个定义有一个重要的结果，即当两个系统处在同一温度时，其组合系统的可到达态数目是极大值。

现在来研究两个同时作热接触和扩散接触的系统。**扩散接触**指的是原子或分子通过可渗透界面或膜的扩散能够从一个系统进入另一个系统。显然，作热接触和扩散接触的系统间可以同时交换粒子和交换能量。本章并不考虑那些只作扩散接触而无热接触的系统①。而这里进行的研究将导出一个系统的化学势的自然定义。化学势是象温度一样重要的物理量。以后将会看到（尤其在第十一章中），化学势一般由粒子的势能和涉及到粒子浓度的两项贡献组成。

由上可知，两个能够交换能量的系统，当它们的温度相等时就能够处于平衡。如果两个系统能够交换粒子，则它们达到平衡的条件是什么呢？下面我们要找出这个新的平衡条件，并由它来导出化学势的概念。在此基础上，就能讨论在外电场、外磁场和重力场（第十一章）中粒子的浓度梯度，而且化学势的概念也是讨论化学反应中平衡条件的基础（第二十一章）。

---

① 可以设想只存在粒子交换而没有能量交换的两个系统。为了进行这种交换，可以从一个系统取出能量为零的一个粒子，让它经过分界膜进入第二个系统，使这个粒子在第二个系统中释放出来同时保持能量为零。

在下列限制条件下

$$U = U_1 + U_2 = \text{常数}; \qquad N = N_1 + N_2 = \text{常数},$$

组合系统的最可几组态① 就是可到达态的数目为极大值的组态。当各个系统的可到达态的数目的乘积

$$g_1(N_1, U_1) g_2(N - N_1; U - U_1) \tag{1}$$

相对于独立变量 N_1 和 U_1 取极大值时，组合系统的可到达态的数目为极大。这个结论也可以由第三章的基本假设直接得到。

式(1)取极值的条件是：

$$\begin{aligned} d(g_1 g_2) &= \left(\frac{\partial g_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial g_1}{\partial U_1} dU_1\right) g_2 + g_1 \left(\frac{\partial g_2}{\partial N_2} dN_2 + \frac{\partial g_2}{\partial U_2} dU_2\right) \\ &= 0, \end{aligned} \tag{2}$$

式中偏微商 $\partial g_1/\partial N_1$ 应理解为 $(\partial g_1/\partial N_1)_{U_1}$，表示能量不变时对粒子数取的偏微商。上页注解①就指出了存在这样一种过程的可能性。由于 $N = N_1 + N_2 = \text{常数}$ 和 $U = U_1 + U_2 = \text{常数}$，故有

$$dN_2 = d(N - N_1) = -dN_1; \quad dU_2 = d(U - U_1) = -dU_1 \tag{2a}$$

所以

$$\frac{\partial g_2}{\partial N_1} = -\frac{\partial g_2}{\partial N_2}; \qquad \frac{\partial g_2}{\partial U_1} = -\frac{\partial g_2}{\partial U_2}。 \tag{3}$$

若用 $g_1 g_2$ 除式(2)两边，并利用式(2a)，则得到

$$\left(\frac{1}{g_1}\frac{\partial g_1}{\partial N_1} - \frac{1}{g_2}\frac{\partial g_2}{\partial N_2}\right) dN_1 + \left(\frac{1}{g_1}\frac{\partial g_1}{\partial U_1} - \frac{1}{g_2}\frac{\partial g_2}{\partial U_2}\right) dU_1 = 0, \tag{4}$$

这就是两个系统达到平衡时要满足的条件。

如第四章所述，我们定义两个系统的熵 σ_1、σ_2 为：

$$\sigma_1(N_1, U_1) = \log g_1(N_1, U_1); \sigma_2(N_2, U_2) = \log g_2(N_2, U_2)。 \tag{5}$$

---

① 这里用组态表示总能量 U 在两个系统中的一种特定分布和总粒子数 N 在两个系统中的一种特定分布。

可以把式(4)写为

$$d\sigma=\left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial N_1}\right)-\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial N_2}\right)\right]dN_1+\left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)-\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)\right]dU_1=0,\quad(6)$$

式中 $\sigma=\sigma_1+\sigma_2$。组合系统的熵在平衡时取极大。

由式(6)可见，两个系统热平衡和扩散平衡的条件就是上式两个方括弧中的项必须分别等于零：

$$\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1}=\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2};\qquad\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial N_1}\right)_{U_1}=\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial N_2}\right)_{U_2}。\qquad(7)$$

式中下标清楚地标出了偏微商过程中保持不变的那些变数。若不存在扩散接触，$dN_1=0$，则第四章的讨论就足够了。式(7)左边的方程表明，这两个系统的温度必须相等。但倘若 dN_1 不限于为零，为使这两个系统达到平衡，则它们不仅必须有相同的温度，而且必须满足式(7)右边的方程给出的新平衡条件。

式(7)左边的方程表示的平衡条件在第四章中已为读者所熟悉，这个条件可写为

$$\frac{1}{\mathscr{T}_1}=\frac{1}{\mathscr{T}_2},\qquad(8)$$

即 $\mathscr{T}_1=\mathscr{T}_2$。另一个条件则是新的，为了便于讨论这个条件，还需要引入与量 $(\partial\sigma/\partial N)_U$ 有关的符号和名称。

§1 化学势的定义

一个系统的**化学势** μ① 定义为

$$\boxed{-\frac{\mu}{\mathscr{T}}\equiv\frac{1}{g}\left(\frac{\partial g}{\partial N}\right)_U\equiv\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_U。}\qquad(9)$$

① 不要混淆表示化学势的 μ 与表示磁矩的 μ_0。以后磁矩一般用 μ_0 来表示。

化学势也十分恰当地称为**电化学势**。特别在阅读晶体管电子学的书籍时，必须仔细地区分作者使用化学势这个词究竟是用目前这里所说的意义，还是用某种不同的意义①。后者一般把粒子的静电势能排除在由式(9)定义的化学势之外。

化学势与随粒子数改变而引起的可到达态的数目的相对变化有关。对于温度$\mathscr{T}$相等的两个系统，这个新的平衡条件式(7) 可写为

$$-\frac{\mu_1}{\mathscr{T}}=-\frac{\mu_2}{\mathscr{T}}, \tag{10}$$

或

$$\mu_1=\mu_2。 \tag{11}$$

所以，当两个能交换能量和粒子的系统的温度和化学势都相等时，这两个系统便处于平衡。

假定开始时 $\mu_2>\mu_1$，则粒子会向什么方向流动呢？试考虑温度为$\mathscr{T}$的两个系统：当有 δN_2 个粒子从系统 2 取出加至系统 1 中时，利用式(6)得到组合系统的熵的改变是

$$\delta\sigma=\delta(\sigma_1+\sigma_2)=\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial N_1}\right)_{U_1}\delta N-\left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial N_2}\right)_{U_2}\delta N$$

$$=\left(-\frac{\mu_1}{\mathscr{T}}+\frac{\mu_2}{\mathscr{T}}\right)\delta N。$$

现在两个系统达到平衡时有 $\mu_1=\mu_2$，且 $\delta\sigma=0$。若开始时 $\mu_2>\mu_1$，则由于 δN 的转移，$\delta\sigma$ 总是正的。随着粒子从系统 2 流入系统 1，总的熵就会增加。除非另有特别声明，我们假定温度总是正的($\mathscr{T}>0$)。

---

① 要进一步了解，可参阅 T. C. Harman 和 J. M. Honig 的讨论，*Thermoelectric and Thermomagnetic effects and applications*, McGraw-Hill, 1967, pp. 9, 15, 122, 130, 140.

当组合系统趋近平衡时，便存在着粒子由化学势高的系统向化学势低的系统的净流动。在化学势定义中安排一个负号的用意就是为了表示粒子从高化学势流至低化学势。以后将会看到，粒子浓度高的系统具有较高的化学势值，粒子浓度低的系统具有低的化学势值（图 1）。所以粒子倾向于从浓度高的区域向浓度低的区域扩散。

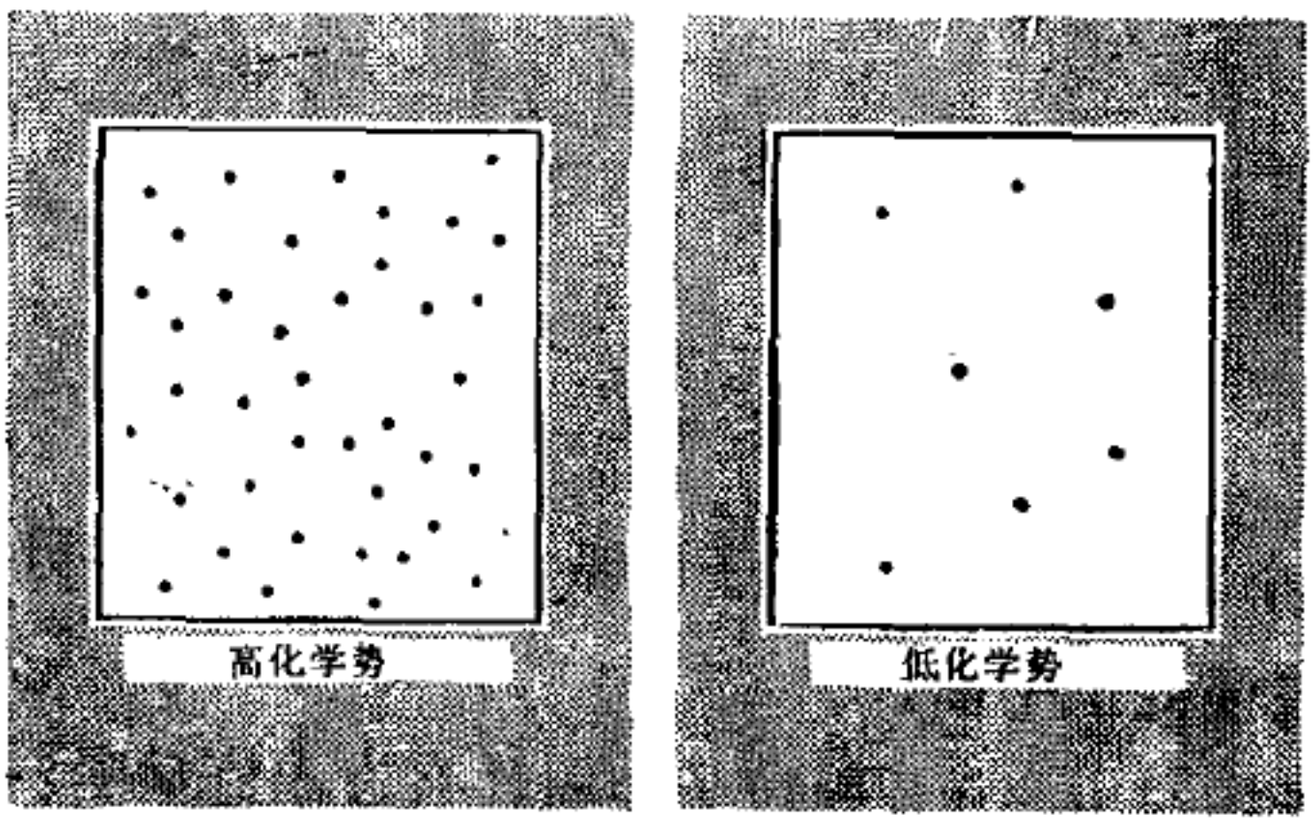


图1　在相同温度下，粒子浓度高的系统比粒子浓度低的系统有较高的化学势。

应该注意，在U保持不变的条件下，若σ随N的增加而增加，则μ是负的。这是一个普遍的情况。式 (9) 的定义中包含的温度$\mathscr{T}$给出了化学势具有能量的量纲：$\mathscr{T}$有能量的量纲，而σ和N都是无量纲的。

可以分别对不同种类原子和分子[例如氢 (H_2)、氧(O_2)和水(H_2O)]的混合物中每种性质不同的化学组分进行同样的论证。混合物中化学组分r的化学势便定义为

$$-\frac{\mu_r}{\mathscr{T}}\equiv\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_r}\right)_{U,N_s'} \qquad (13)$$

式中的偏微商是在系统中所有其他组分的粒子数 N_s 保持不变的条件下取的。

化学势是一个非常重要的物理量。通过下面章节尤其是第十一章和第十三章的讨论可以逐步理解它的物理意义。目前，我们只把化学势看作是由式(9)定义的一个物理量；它量度的是可到达态的数目对系统中粒子数的依赖关系。在实验中测量化学势比测量温度更为困难，但对于带电粒子的化学势，用伏特计就能确定，而对中性粒子则可用渗压计来测量。这些实验全是物理化学实验室中的常规实验。

[习题 1] 化学势。设 $g = BV^N$，式中 B 是常数，V 是体积。证明 $\mu = -\mathscr{T}\log V$。

[例] 一个自旋系统在磁场中的化学势。求自旋模型系统的化学势。

由自旋模型系统的熵的表达式(4.33)得

$$-\frac{\mu}{\mathscr{T}} = \left(\frac{\partial\sigma(N,U)}{\partial N}\right)_U = \left(\frac{\partial\sigma(N,0)}{\partial N}\right)_U + \frac{U^2}{2\mu_0^2H^2N^2}$$

$$= -\frac{\mu(0)}{\mathscr{T}} + \frac{U^2}{2\mu_0^2H^2N^2}, \tag{14}$$

式中 $\mu(0)$ 是磁能 U 为零时的化学势。每个自旋的磁矩是 μ_0。利用 $U(\mathscr{T})$ 的表达式(4.35)，得到作为温度和磁场的函数的化学势为

$$-\frac{\mu}{\mathscr{T}} = -\frac{\mu(0)}{\mathscr{T}} + \frac{\mu_0^2H^2}{2\mathscr{T}^2}, \tag{15}$$

所以，

$$\mu(\mathscr{T},H) = \mu(0) - \frac{\mu_0^2H^2}{2\mathscr{T}}。 \tag{16}$$

化学势随着磁场强度的增加而减少。

假定气体中每个原子都有一个自旋。令体积 V 中有 N 个原

子。试问磁场对原子的局部浓度 c 有什么影响？在第十一章中我们将会看到，理想气体原子的平动对化学势的贡献为 $\mathscr{T}\log c$ 项再加上与浓度无关的项。若把该结果先在这里应用，把 $\mathscr{T}\log c$ 这一项加到式(16)中，则磁性气体的化学势为

$$\mu(\mathscr{T},H)=\mathscr{T}\log c-\frac{\mu_0^2H^2}{2\mathscr{T}}+\text{常数}。\qquad(17)$$

化学势与浓度和磁场的函数关系在图 2 上画出。把式(17)两边除 $\mathscr{T}$，然后把它们取为 e 的幂。可得

$$e^{\mu/\mathscr{T}}\propto ce^{-\mu_0^2H^2/2\mathscr{T}}。\qquad(18)$$

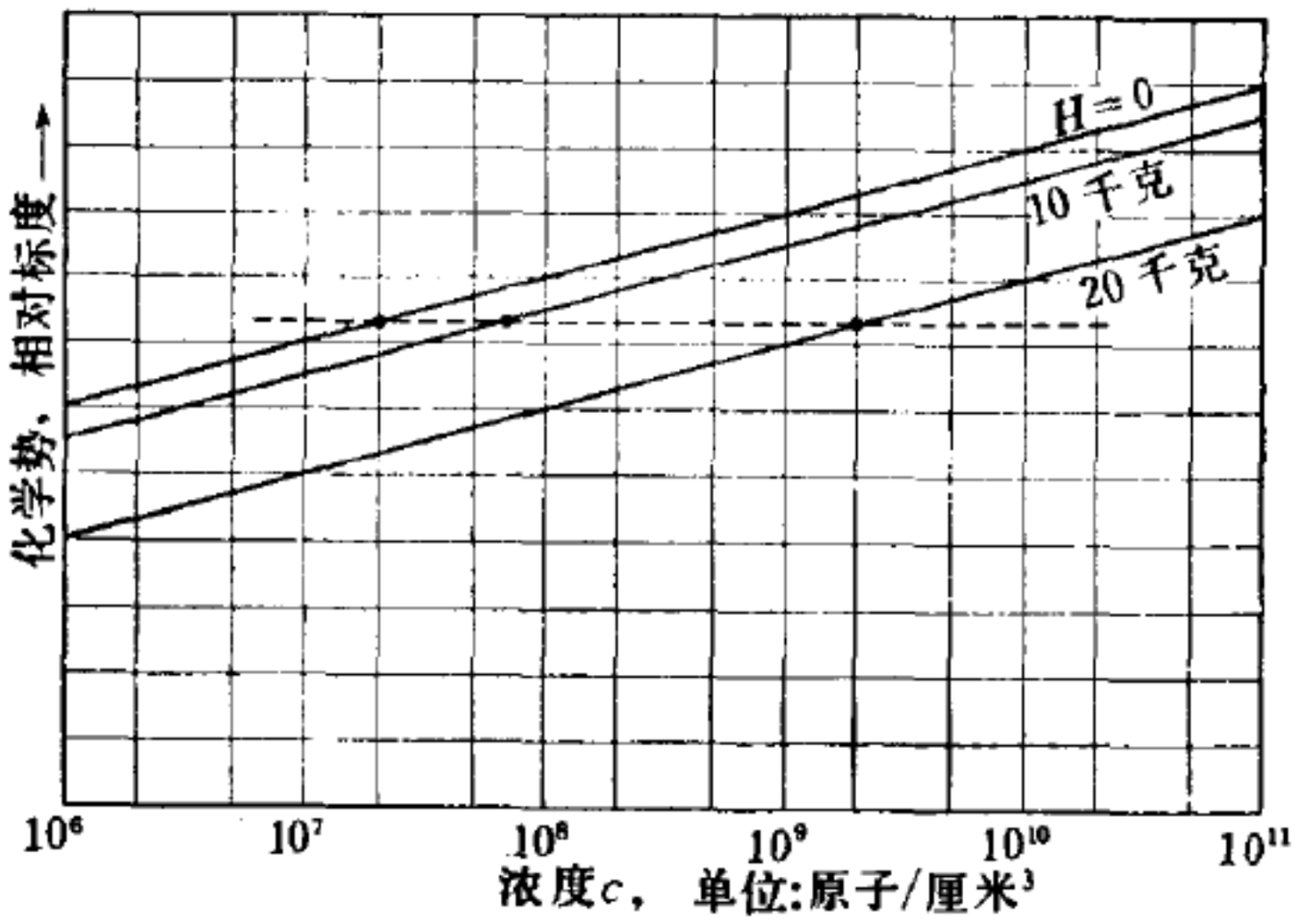


图 2　磁性粒子组成的气体的化学势与浓度的函数曲线，几种不同值的磁场强度，$\mathscr{T}=300\text{K}$ 分别表示当时的情况。若 $H=0$ 时 $c=2\times10^7$ 厘米$^{-3}$，则在 $H=20$ 千高斯处的浓度为 2×10^9 厘米$^{-3}$。

令系统完全置于不均匀的外磁场中。这时原子会自由地扩散。平衡时系统的整个体积的化学势和温度必然是常数。因此式(18)的左边必须是常数；由此可见局部浓度 c 与磁场 H 的关系必定为

$$c\propto e^{\mu_0^2H^2/2\mathscr{T}}。\qquad(19)$$

初看来这里的难题并不是为什么粒子趋向于集中在强磁场区

域，因为这一点从能量有利角度来看是很容易解释的：它降低该系统的能量。令人不解的是，为什么在弱磁场区域仍留有一定的粒子？那是因为粒子散布在空间时的熵值比集中在一起时的熵值要高。同样的推理也适用于奶油搅拌到咖啡中这个问题：奶油的密度比咖啡小，为什么奶油不全浮到顶面上来呢？这里已经假定了局部浓度测定能达到足够高的精度；以后将会看到，要做到这一点必须保持单位体积元中粒子数的平方根比 1 大很多，同时使H在同一体积元内基本上是常数。由式(19)可见，磁性粒子趋向于集中在强磁场区域，这样弱磁场区域的粒子数减少了。

[习题 2] **点阵气体的化学势。**理想点阵气体在习题 2.2 和附录 B 中作了讨论。试用式(B.4)表示的熵证明，在 $N \ll N_0$ 的极限条件下，化学势由下式给出

$$\mu \cong \mathscr{T} \log f, \tag{20}$$

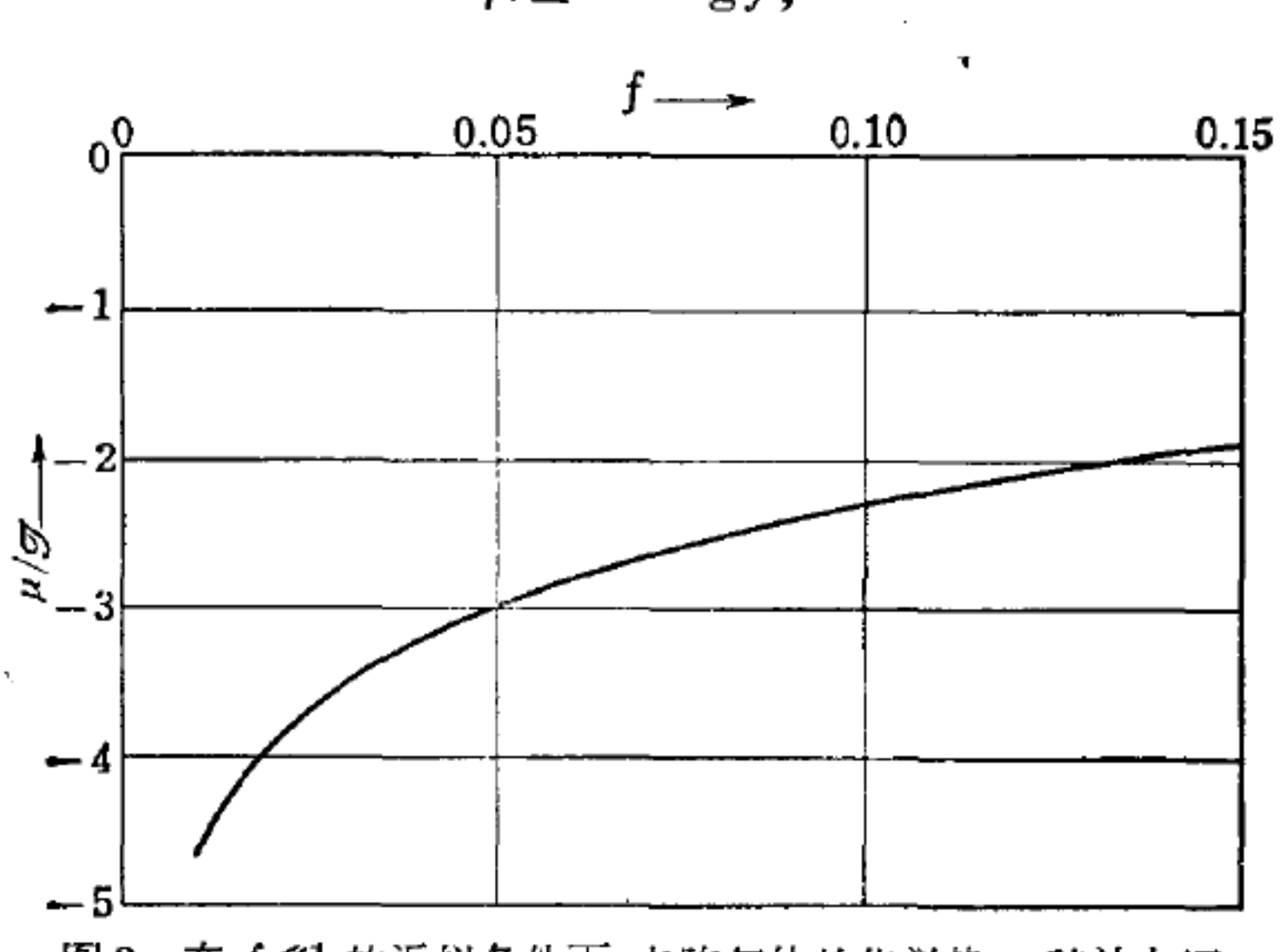


图 3　在 $f \ll 1$ 的近似条件下，点阵气体的化学势 μ 随被占据点位的相对比率 $f = N/N_0$ 的变化曲线，这时 $\mu \cong \mathscr{T} \log f$。

式中 $f = N/N_0$ 是被原子占有的点阵点位的相对比率。该近似式中的化学势在图 3 中画出。注意，在本题中 μ 是负数。这个结果

的普遍形式将在式(6.82)中给出。

[**习题 3**] **磁性浓度。**试估计磁场对粒子浓度产生如图 2 所示的影响所需的磁矩值。温度是 300K。磁矩值用玻尔磁子 0.927×10^{-20}尔格·高斯$^{-1}$为单位来表示。(此结果适合于非常细小的悬浮着的铁磁粒子，它通常用于研究超导体的通量结构和铁磁材料的畴结构。)

第六章　吉布斯因子和玻耳兹曼因子

“现在，就人类能力所能感知的物质性质而言，我们能理解系综的主要特性。”

（J. W. 吉布斯）

§1 系统和贮库

考虑一个具有恒定能量 U_0 和恒定粒子数 N_0 的非常大的物体，设想该物体由两部分组成(图 1)。我们在研究中主要感兴趣的那一部分称为**系统**，而另一部分比系统要大很多很多，称为**贮库**。

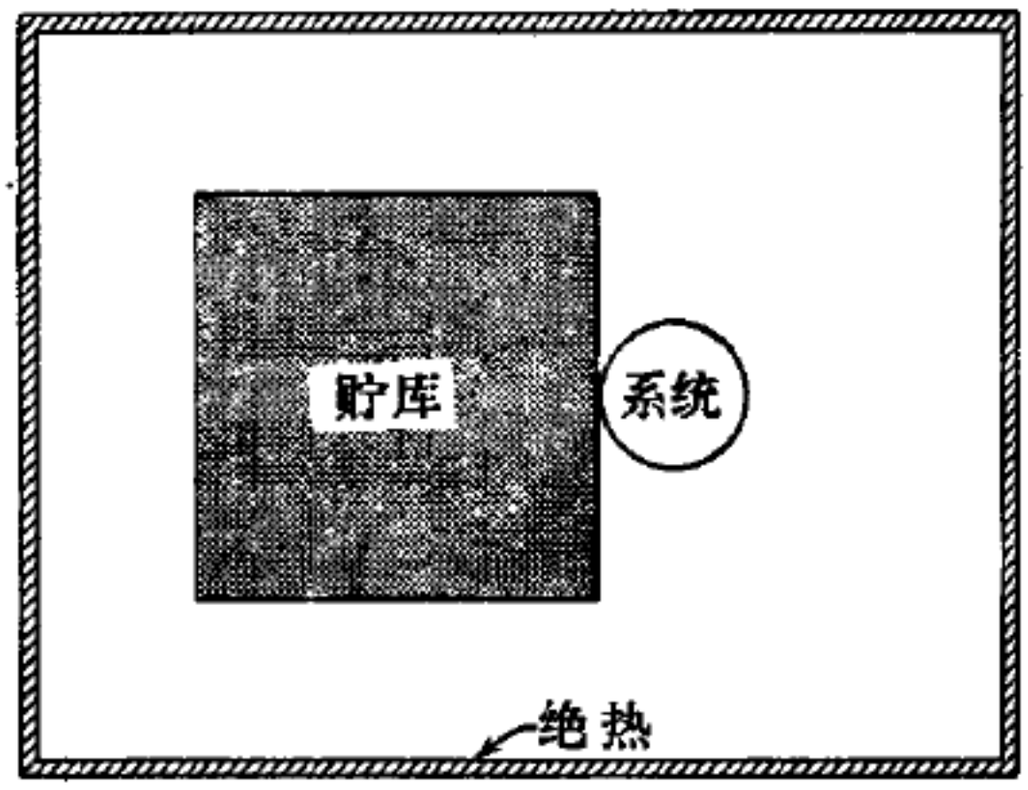


图1 一个与能量和粒子数都非常大的贮库作热接触和扩散接触的系统。组合系统与外界隔绝，因此总能量和总粒子数保持不变。系统的温度等于贮库的温度，系统的化学势等于贮库的化学势。

系统和贮库彼此处在热接触和扩散接触状况中，它们既可以交换能量也可以交换粒子。这种接触使得系统的温度等于贮库的温度，系统的化学势等于贮库的化学势。当系统有N个粒子时，贮库的粒子数是 N_0-N，系统的能量为 ϵ 时，贮库的能量是$U-\epsilon$。

现在要获得这个系统的统计性质。为此，按第三章中讨论的方法对系综中所有成员进行观测，此系综是由大量的性质完全相同的**系统**+**贮库**的复制品组成的，其中每个复制品相应于系统+贮库组合系统的一个可到达量子态。这里，要提出的最有用的问题是："对一给定的观测来说，发现系统具有N个粒子并处在能量为 ϵ_l 的态 l 的几率有多大？"

系统具有N个粒子，而且处在能量为ϵ_l的特定态l的几率$P(N,\epsilon_l)$正比于贮库的可到达态的数目。对我们所给定的系统的状态而言，组合系统的可到达态数就是贮库的可到达态数：

$$g(\text{组合系统}) = g(\text{贮库})。 \tag{1}$$

贮库的这些态都有$N_0 - N$个粒子，能量都为$U_0 - \epsilon_l$。

由此得出，几率$P(N,\epsilon_l)$与贮库的可到达态数成正比：

$$P(N,\epsilon_l) \propto g(N_0 - N, U_0 - \epsilon_l) \tag{2}$$

现在式中的g仅指贮库的简并度。式(2)清楚地表明g(贮库)对贮库中粒子数和能量的依赖关系。注意系统的性质看来与贮库的结构有关，但不过只与(以后将会看到)贮库的温度和化学势有关。

由于我们尚未确定式(2)中的比例常数，所以可把这个结果表达为两个几率之比，即系统处在态1的几率与处在态2的几率之比：

$$\frac{P(N_1,\epsilon_1)}{P(N_2,\epsilon_2)} = \frac{g(N_0 - N_1, U_0 - \epsilon_1)}{g(N_0 - N_2, U_0 - \epsilon_2)}。 \tag{3}$$

这两种情况如图2所示。

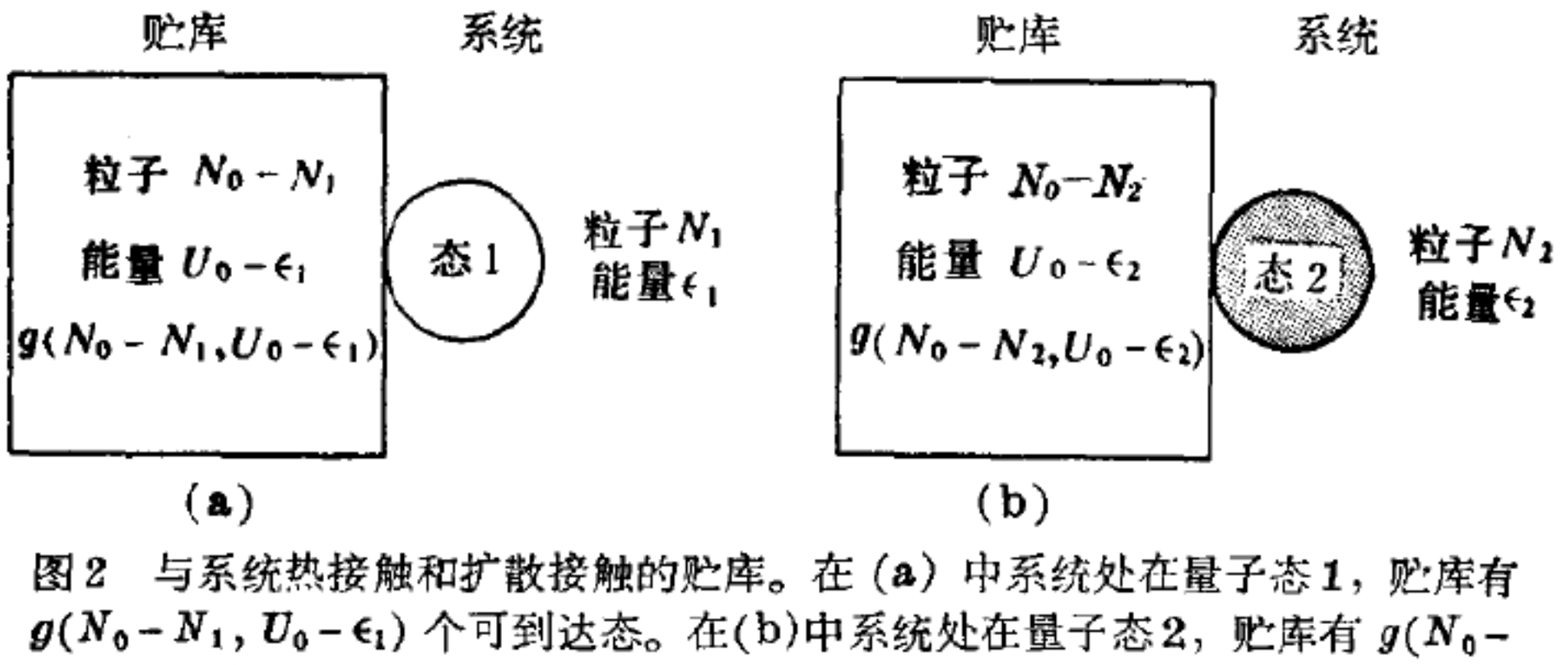


图2　与系统热接触和扩散接触的贮库。在(a)中系统处在量子态1，贮库有$g(N_0 - N_1, U_0 - \epsilon_1)$个可到达态。在(b)中系统处在量子态2，贮库有$g(N_0 - N_2, U_0 - \epsilon_2)$个可到达态。倘若如这里所示，给定了系统的精确状态，则系统+贮库的组合系统的可到达态的总数正是贮库的可到达态数。

由于g是非常大的数，为避免很大的数带来的麻烦，这里代之而用$\log g$即贮库的熵进行讨论。由定义得

$$g(N_0, U_0) \equiv e^{\sigma(N_0, U_0)} \tag{4}$$

这样式(3)中几率之比可写为

$$\frac{P(N_1, \epsilon_1)}{P(N_2, \epsilon_2)} = \frac{e^{\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \epsilon_1)}}{e^{\sigma(N_0 - N_2, U_0 - \epsilon_2)}} \tag{5}$$

或

$$\frac{P(N_1, \epsilon_1)}{P(N_2, \epsilon_2)} = e^{\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \epsilon_1) - \sigma(N_0 - N_2, U_0 - \epsilon_2)} = e^{\Delta\sigma}, \tag{6}$$

式中的 $\Delta\sigma$ 定义为熵值之差：

$$\Delta\sigma \equiv \sigma(N_0 - N_1, U_0 - \epsilon_1) - \sigma(N_0 - N_2, U_0 - \epsilon_2)。 \tag{7}$$

假定贮库比系统大得多，因而可用幂级数中的一次项来相当精确地近似表达出 $\Delta\sigma$。$f(x+a)$在 $f(x)$ 点的泰勒级数展开式是

$$f(x+a) = f(x) + a\frac{df}{dx} + \frac{1}{2!}a^2\frac{d^2f}{dx^2} + \frac{1}{3!}a^3\frac{d^3f}{dx^3} + \cdots。 \tag{8}$$

于是贮库的熵可展开成

$$\sigma(N_0 - N, U_0 - \epsilon)$$

$$= \sigma(N_0, U_0) - N\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0}\right)_{U_0} - \epsilon\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0}\right)_{N_0} + 高次项。 \tag{9}$$

对于由式(7)定义的 $\Delta\sigma$，其展开式取至 $N_1 - N_2$ 和 $\epsilon_1 - \epsilon_2$ 的一次项，则有

$$\Delta\sigma = [(N_0 - N_1) - (N_0 - N_2)]\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0}\right)_{U_0}$$

$$+ [(U_0 - \epsilon_1) - (U_0 - \epsilon_2)]\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0}\right)_{N_0}$$

$$= -(N_1 - N_2)\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0}\right)_{U_0} - (\epsilon_1 - \epsilon_2)\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0}\right)_{N_0}。 \tag{10}$$

利用温度和化学势的定义

$$\frac{1}{\mathscr{T}} \equiv \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_N, \qquad -\frac{\mu}{\mathscr{T}} \equiv \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_U, \tag{11}$$

把式(10)的熵差写为

$$\Delta\sigma = \frac{(N_1 - N_2)\mu}{\mathscr{T}} - \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\mathscr{T}}。 \tag{12}$$

这里 $\Delta\sigma$ 指的是贮库的熵差，但 N_1, N_2, ϵ_1, ϵ_2 都是系统的量。

§2 吉布斯因子

把式(6)和(12)结合起来就求得到统计力学中一个最有用的结果：

$$\boxed{\frac{P(N_1,\epsilon_1)}{P(N_2,\epsilon_2)} = \frac{e^{(N_1\mu-\epsilon_1)/\mathscr{T}}}{e^{(N_2\mu-\epsilon_2)/\mathscr{T}}}。} \tag{13}$$

此几率之比是两个形式如

$$e^{(N\mu-\epsilon)/\mathscr{T}}$$

的指数因子之比。具有这种形式的项称为**吉布斯因子**①。吉布斯因子与系统处在粒子数为 N、能量为 ϵ_l 的态 l 的几率成正比。关于吉布斯因子有以下几点应加以注意：

玻耳兹曼因子。假定系统中的粒子数固定不变，则 $N_1 = N_2$，因而吉布斯因子之比简化为：

$$\frac{P(\epsilon_1)}{P(\epsilon_2)} = \frac{e^{-\epsilon_1/\mathscr{T}}}{e^{-\epsilon_2/\mathscr{T}}}。 \tag{14}$$

此式给出当系统粒子数 N 保持不变时，系统处在能量为 ϵ_1 态的几率与处在能量为 ϵ_2 态的几率之比。形式为 $e^{-\epsilon/\mathscr{T}}$ 的项称为**玻耳兹曼因子**②。在实际应用中式(14)几乎同式(13)一样有用。

---

① 式(13)的结果是由 J.W. 吉布斯首先提出的，他把这个结果称为**巨正则分布**。

② 吉布斯把这种分布称为**正则分布**。

简并度。式(13)中的两个几率是指处在一个量子态的几率，每个态分别计数。我们可以把式(13)改写成适用于简并能级的另一种形式：若系统有 ρ_a 个能量为 ϵ_a 的态，ρ_b 个能量为 ϵ_b 的态，则发现系统具有能量 ϵ_a 的几率与发现系统具有能量 ϵ_b 的几率之比为

$$\frac{W(N_a,\epsilon_a)}{W(N_b,\epsilon_b)}=\frac{\rho_a e^{(N_a\mu-\epsilon_a)/\mathscr{T}}}{\rho_b e^{(N_b\mu-\epsilon_b)/\mathscr{T}}}。\tag{15}$$

为了强调这个比值物理意义的改变，我们把式中几率的符号由 P 改为 W。

量子统计法。吉布斯因子中所包含的能量 ϵ_l 是 N 个粒子组成的系统处在量子态 l 时具有的能量。应用式(13)时，诸如粒子是遵从玻色-爱因斯坦统计法(Bose-Einstein)还是费密-狄喇克统计法(Fermi-Dirac)都是些枝节性问题，因为只是在最初确定多粒子系统所允许的量子态时才涉及到它们。从第九章中的费密-狄喇克分布和玻色-爱因斯坦问题开始，在以后各章中我们将陆续研究这些问题。

[例] $\Delta\sigma$ 展开式的精确度。当 $N=0$ 时，贮库的熵的级数展开式(9)可写为

$$\sigma(N_0,U_0-\epsilon)=\sigma(U_0,N_0)-\epsilon\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0}\right)_{N_0}+\frac{1}{2}\epsilon^2\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial U_0^2}\right)_{N_0}+\cdots,\tag{16}$$

现在式中保留了 ϵ^2 的项。这个结果可写为

$$\begin{aligned}&\sigma(N_0,U_0-\epsilon)\\&=\sigma(N_0,U_0)-\frac{\epsilon}{\mathscr{T}}+\frac{1}{2}\epsilon^2\left[\frac{\partial}{\partial U_0}\left(\frac{1}{\mathscr{T}}\right)\right]_{N_0}+\cdots。\end{aligned}\tag{17}$$

注意到

$$\left[\frac{\partial}{\partial U_0}\left(\frac{1}{\mathscr{T}}\right)\right]_{N_0}=-\frac{1}{\mathscr{T}^2}\left(\frac{\partial\mathscr{T}}{\partial U_0}\right)_{N_0}。\tag{18}$$

式(17)右边第三项与第二项之比是

$$\frac{\epsilon}{2\mathscr{T}}\left(\frac{\partial\mathscr{T}}{\partial U_0}\right)_{N_0}。\tag{19}$$

式(16)和(17)这两个展开式中的熵是贮库的熵，因此偏微商$(\partial\mathscr{T}/\partial U_0)$也是贮库的偏微商。这个偏微商的倒数是$\partial U_0/\partial\mathscr{T}$，随着贮库体积无限制地增大，它的值也无限制地增加。因此，当贮库体积增大时，$\partial\mathscr{T}/\partial U_0\to 0$，即式(19)的量也趋向于零。

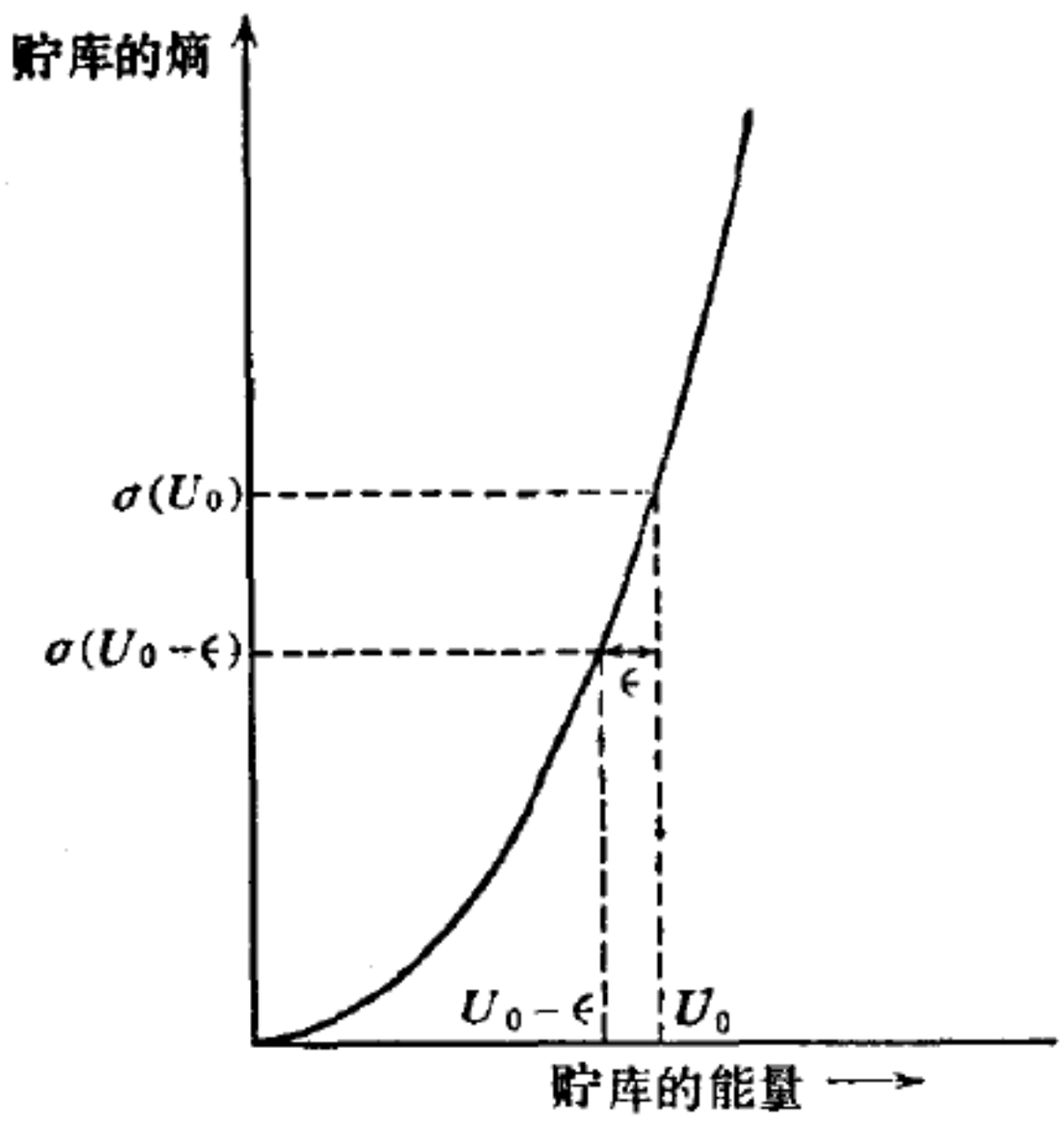


图3　当贮库把能量ϵ传递给系统时σ随U_0的变化给出熵的改变。贮库很大时，这种能量传递对它的相对影响很小：大贮库趋向于具有高的熵值。

可以看到，对于足够大的贮库，展开式(16)中ϵ项变得起主要作用了(图3)。这一论证证实可以在式(9)和(10)中略去高次项。

§3 巨　　和

对所有粒子数的系统的全部状态取的吉布斯因子之和是一个

在计算中要用到的极其有用的函数。首先可以看到这个和是一个能把相对几率转换成绝对几率的归范化因子：

$$\mathcal{Z}(\mu,\mathcal{T})=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{l}e^{[N\mu-\epsilon_l(N)]/\mathcal{T}}。\tag{20}$$

这个函数称为巨和①。这里$\mathcal{Z}$是手写体的大写字母Z。求和是对所有不同粒子数的系统的全部状态取的。为了强调状态对粒子数N的依赖关系，我们把ϵ_l写成$\epsilon_l(N)$。注意：如果两个态的能量是简并的，则它们分别都有相同的项$e^{[N\mu-\epsilon_l(N)]/\mathcal{T}}$，在计算巨和时必须都包括进去。

把吉布斯因子除以巨和就求得发现该系统处在态N_1、ϵ_1的绝对几率：

$$P(N_1,\epsilon_1)=\frac{e^{[N_1\mu-\epsilon_1(N_1)]/\mathcal{T}}}{\mathcal{Z}}。\tag{21}$$

此式适用于温度为$\mathcal{T}$和化学势为μ的系统。为了证明式(21)，首先应该看到任何两个几率的比值是与吉布斯因子的主要结果式(13)一致的：

$$\frac{P(N_1,\epsilon_1)}{P(N_2,\epsilon_2)}=\frac{e^{(N_1\mu-\epsilon_1)/\mathcal{T}}}{e^{(N_2\mu-\epsilon_2)/\mathcal{T}}}。\tag{22}$$

因此式（21）给出了状态N_1、ϵ_1和状态N_2、ϵ_2的正确的相对几率。其次由$\mathcal{Z}$的定义可以看到，系统的所有态的几率之和等于1：

$$\sum_{N}\sum_{l}P(N,\epsilon_l)=\frac{\sum_{N}\sum_{l}e^{(N\mu-\epsilon_l)/\mathcal{T}}}{\mathcal{Z}}=\frac{\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}}=1,\tag{23}$$

因此，式(21)给出的是正确的绝对几率。

正如我们在第三章中看到的，很容易对系综中系统平均值下定义。我们用符号〈A〉来表示对系统的系综求物理量A的平均

① 它也称为巨配分函数；但吉布斯和也许是一个更好的名字。

值。〈A〉称为A的**热平均值或系综平均值**。若系统有N个粒子且处于量子态l时的A值为$A(N,l)$，则A的系综平均值是

$$\langle A\rangle=\sum_N\sum_l A(N,l)P(N,\epsilon_l)=\frac{\sum_N\sum_l A(N,l)e^{(N\mu-\epsilon_l)/\mathscr{T}}}{\mathcal{Z}}。\quad(24)$$

利用这个结果就能够计算出〈A〉。下面是式(24)的几个重要的应用。

粒子数。由于系统和贮库处于扩散接触，所以系统中的粒子数会发生改变。按照式(24)，系统中粒子数的系综平均值是

$$\langle N\rangle=\frac{\sum_N\sum_l Ne^{(N\mu-\epsilon_l)/\mathscr{T}}}{\mathcal{Z}},\quad(25)$$

此式的分子中，每一项都是巨和中的每个吉布斯因子与粒子数N的乘积。

可以把式(25)表达的〈N〉写成更易于计算的形式。注意，由$\mathcal{Z}$的定义得

$$\frac{\partial\mathcal{Z}}{\partial\mu}=\frac{1}{\mathscr{T}}\sum_N\sum_l Ne^{(N\mu-\epsilon_l)/\mathscr{T}},\quad(26)$$

由此我们得到普遍关系式

$$\langle N\rangle=\mathscr{T}\frac{\partial\mathcal{Z}/\partial\mu}{\mathcal{Z}}=\mathscr{T}\frac{\partial\log\mathcal{Z}}{\partial\mu}。\quad(27)$$

直接利用式(27)，很容易由巨和$\mathcal{Z}$来求出热平均粒子数。在不致引起混乱的情况下，我们将简单地用N来代表热平均值〈N〉。

化学家常常引用下面这个方便的符号

$$\lambda\equiv e^{\mu/\mathscr{T}},\quad(28)$$

式中λ称为**绝对活度**①，这里λ是希腊字母。因此巨和也可写为

---

① 在第十一章中我们将会看到理想气体的λ与浓度成正比；它也与$1/\mathscr{T}^{\frac{3}{2}}$成正比。因此当浓度很高和温度很低时，$\lambda$值很大。注意，对于能量为零的状态，吉布斯因子是$P(N,0)=\lambda^N/\mathcal{Z}$。

$$\mathcal{Z} = \sum_N \sum_l \lambda^N e^{-\epsilon_l/\mathcal{T}}, \tag{29}$$

而系综的平均粒子数则为

$$\boxed{\langle N\rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log \mathcal{Z}。} \tag{30}$$

这个关系式十分有用。当用N来表示$\langle N\rangle$时，上式就变为$N=\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\log\mathcal{Z}$。在许多实际问题中，通过使$\langle N\rangle$的计算结果等于给定的粒子数，从而求出$\langle N\rangle$的值，然后就能确定$\lambda$；这方面的例子可参阅第十一章。

能量。系统的热力学平均能量是

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum_N \sum_l \epsilon_l e^{\beta(N\mu - \epsilon_l)}}{\mathcal{Z}}, \tag{31}$$

式中暂时引入符号$\beta \equiv 1/\mathcal{T}$。一般我们用$U$来表示$\langle\epsilon\rangle$：$U \equiv \langle\epsilon\rangle$。现在可以看到

$$\langle N\mu - \epsilon\rangle = \langle N\rangle\mu - U = \frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial\beta}\log\mathcal{Z}。 \tag{32}$$

因此，把式(27)和(32)组合起来给出

$$U = \left(\mu\mathcal{T}\frac{\partial}{\partial\mu} - \frac{\partial}{\partial\beta}\right)\log\mathcal{Z}。 \tag{33}$$

计算中广泛使用的一个较为简便的能量表达式在下面式(36)中给出。

§4 配分函数

平均能量的表达式(33)虽然在实际中是有用的，但不是特别简洁的。在系统的粒子数固定不变的情况下，考虑下列函数是有益的：

$$\boxed{Z(N,\mathscr{T})=\sum_{l}e^{-\epsilon_l/\mathscr{T}}。} \tag{34}$$

这个函数称为**配分函数**。该式中求和是对粒子数恒定并为N的系统的全部状态 l 的玻耳兹曼因子取的。求和式中相邻两项的比值与引入玻耳兹曼因子的式(14)的结果相一致。

就象巨和是 $P(N,\epsilon_l)$和吉布斯因子间的比例系数一样，这配分函数也是几率 $P(\epsilon_l)$和玻耳兹曼因子 $\exp(-\epsilon_l/\mathscr{T})$ 间的比例系数：

$$\boxed{P(\epsilon_l)=\frac{e^{-\epsilon_l/\mathscr{T}}}{Z}。} \tag{35}$$

粒子数固定的系统的平均能量是

$$U\equiv\langle\epsilon\rangle=\frac{\sum_l\epsilon_l e^{-\epsilon_l/\mathscr{T}}}{Z}=\frac{\mathscr{T}^2}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\mathscr{T}}=\mathscr{T}^2\cdot\frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}\log Z。 \tag{36}$$

式中 Z 是配分函数。式(36)的平均能量是对只与贮库交换能量而不交换粒子的系统的系综来说的。无论是与贮库热接触的系统的系综平均值，还是与贮库同时有热接触和扩散接触的系统的系综平均值，我们都用同一符号$\langle\cdots\rangle$来表示。

[例] **两态系统的能量、热容量和熵。**现在讨论一个由N个不相关的粒子组成的系统。其中每个粒子只有能量为零和能量为ϵ的两种状态。试求出该系统作为温度$\mathscr{T}$函数的能量和热容量的表达式。

先考虑与温度为$\mathscr{T}$的贮库热接触的一个粒子。这个粒子的两个状态的配分函数是

$$Z=1+e^{-\epsilon/\mathscr{T}}。 \tag{37}$$

该粒子的平均能量是

$$\langle\epsilon\rangle=\frac{0\cdot1+\epsilon e^{-\epsilon/\mathscr{T}}}{Z}=\epsilon\frac{e^{-\epsilon/\mathscr{T}}}{1+e^{-\epsilon/\mathscr{T}}},\tag{38}$$

这个结果也可以由式(36)独立地计算得到。

N个不相关的粒子的系统的热平均能量恰是一个粒子平均能量$\langle\epsilon\rangle$的N倍：

$$U=N\langle\epsilon\rangle=N\epsilon\frac{e^{-\epsilon/\mathscr{T}}}{1+e^{-\epsilon/\mathscr{T}}}=\frac{N\epsilon}{e^{\epsilon/\mathscr{T}}+1}。\tag{39}$$

图 4 画出了这个函数的变化曲线。

当体积恒定时该系统的**热容量** C_V 定义为

$$C_V\equiv\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}。\tag{40}$$

由式(39)和(40)得

$$C_V=Nk_B\epsilon\frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}\frac{1}{e^{\epsilon/\mathscr{T}}+1}=Nk_B\left(\frac{\epsilon}{\mathscr{T}}\right)^2\frac{e^{\epsilon/\mathscr{T}}}{(e^{\epsilon/\mathscr{T}}+1)^2}。\tag{41}$$

实际上，C_V 的惯用定义为$(\partial U/\partial T)_V$，式中 $T=\mathscr{T}/k_B$，k_B 是玻耳兹曼常数。若把 C_V 定义为$(\partial U/\partial\mathscr{T})_V$，看来更为简明，但用处不大。惯用的绝对温度$T$的精确定义将放到第八章中进行讨论。

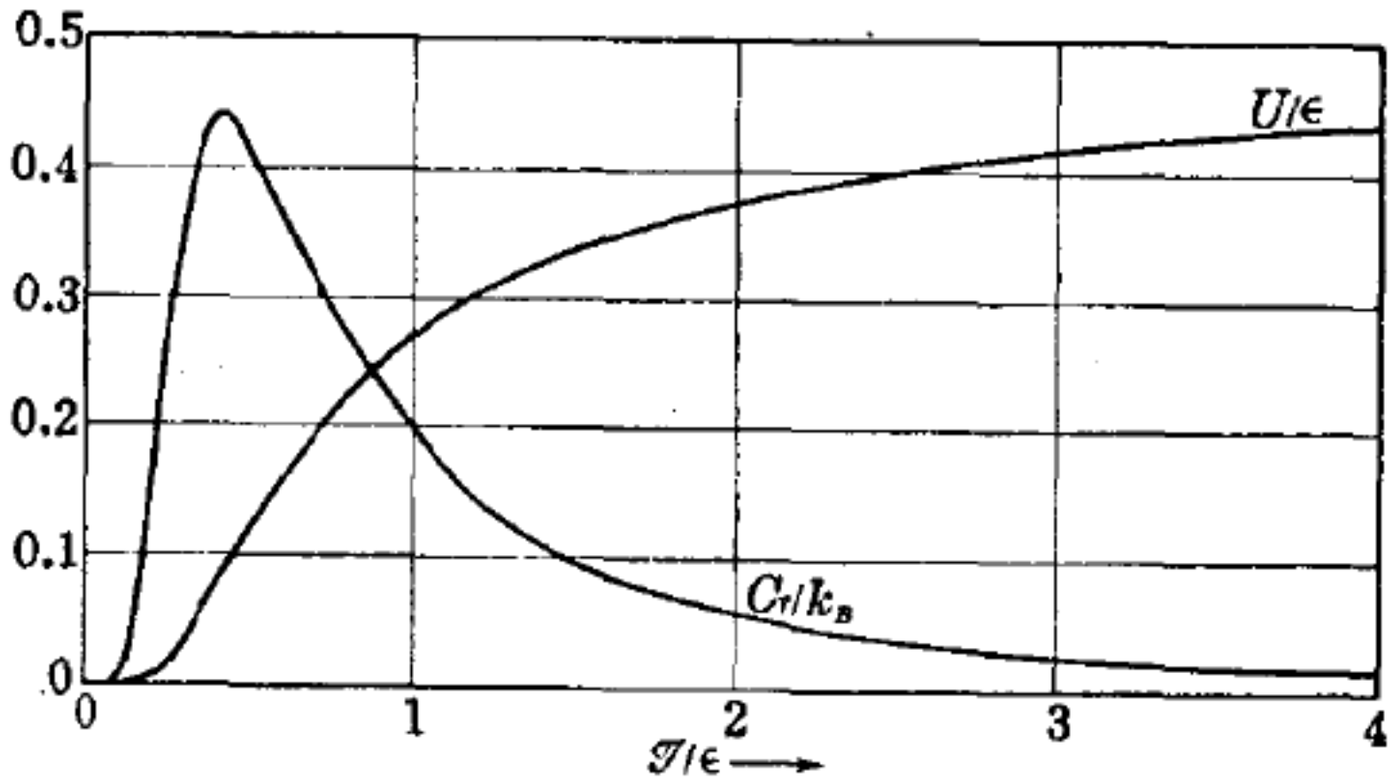


图 4　两态系统的能量和热容量随温度$\mathscr{T}$的变化曲线。这里$\mathscr{T}$以能级间距ϵ为单位。图中能量单位是ϵ，热容量单位是k_B。

图 4 画出了式(39)能量U和式 (41) 热容量 C_V 的函数曲线。注意，热容量随温度的变化曲线中有一个高峰。这一高峰称为肖脱基(Schottky)异常；在确定固体能级时它通常是很有帮助的。

在高温极限下，温度大于能级间距 ϵ。当$\mathscr{T}\gg\epsilon$ 时，热容量近似等于

$$C_V\cong\frac{1}{4}Nk_B\left(\frac{\epsilon}{\mathscr{T}}\right)^2。\tag{42}$$

注意，在高温极限下的 $C_V\propto\mathscr{T}^{-2}$。而在低温极限下，温度比能级间距小。当 $\mathscr{T}\ll\epsilon$ 时，则得

$$C_V\approx Nk_B(\epsilon/\mathscr{T})^2e^{-\epsilon/\mathscr{T}}。\tag{43}$$

式中出现指数因子 $e^{-\epsilon/\mathscr{T}}$，使 C_V 随着温度$\mathscr{T}$ 的下降而迅速减少。当 $x\longrightarrow0$ 时，$e^{-1/x}\longrightarrow0$。

熵① 的表达式可由下述定义来导出

$$\frac{1}{\mathscr{T}}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_N;\qquad\sigma(U)=\int_0^U\frac{dU}{\mathscr{T}}。\tag{44}$$

为计算这个积分，先求解出式(39)的 $1/\mathscr{T}$，它用能量U表示为：

$$\frac{\epsilon}{\mathscr{T}}=\log\left(\frac{N\epsilon}{U}-1\right)=\log(N\epsilon-U)-\log U。\tag{45}$$

然后把上式的 $1/\mathscr{T}$ 代入式(44)求积分得到

$$\int_0^U\frac{dU}{\mathscr{T}}=\frac{1}{\epsilon}[-(N\epsilon-U)\log(N\epsilon-U)+(N\epsilon-U)-U\log U+U]_0^U,\tag{46}$$

即

$$\sigma(U)=\frac{1}{\epsilon}[N\epsilon\log N\epsilon-U\log U-(N\epsilon-U)\log(N\epsilon-U)]。\tag{47}$$

---

① 熵经常被认为是贮库的特性。当谈及系统的熵时，系统就是指由大量的粒子组成的贮库。若系统只由一个或几个粒子组成，那么可以设想一个大量的性质完全相同的、互相接触的系统组成的集合，把这个集合当作贮库来运用。

图 5 画出了在 $N=1$ 和 $\epsilon=1$ 的特殊情况下这个函数的曲线：

$$\sigma(U)=[-U\log U-(1-U)\log(1-U)]。\qquad(48)$$

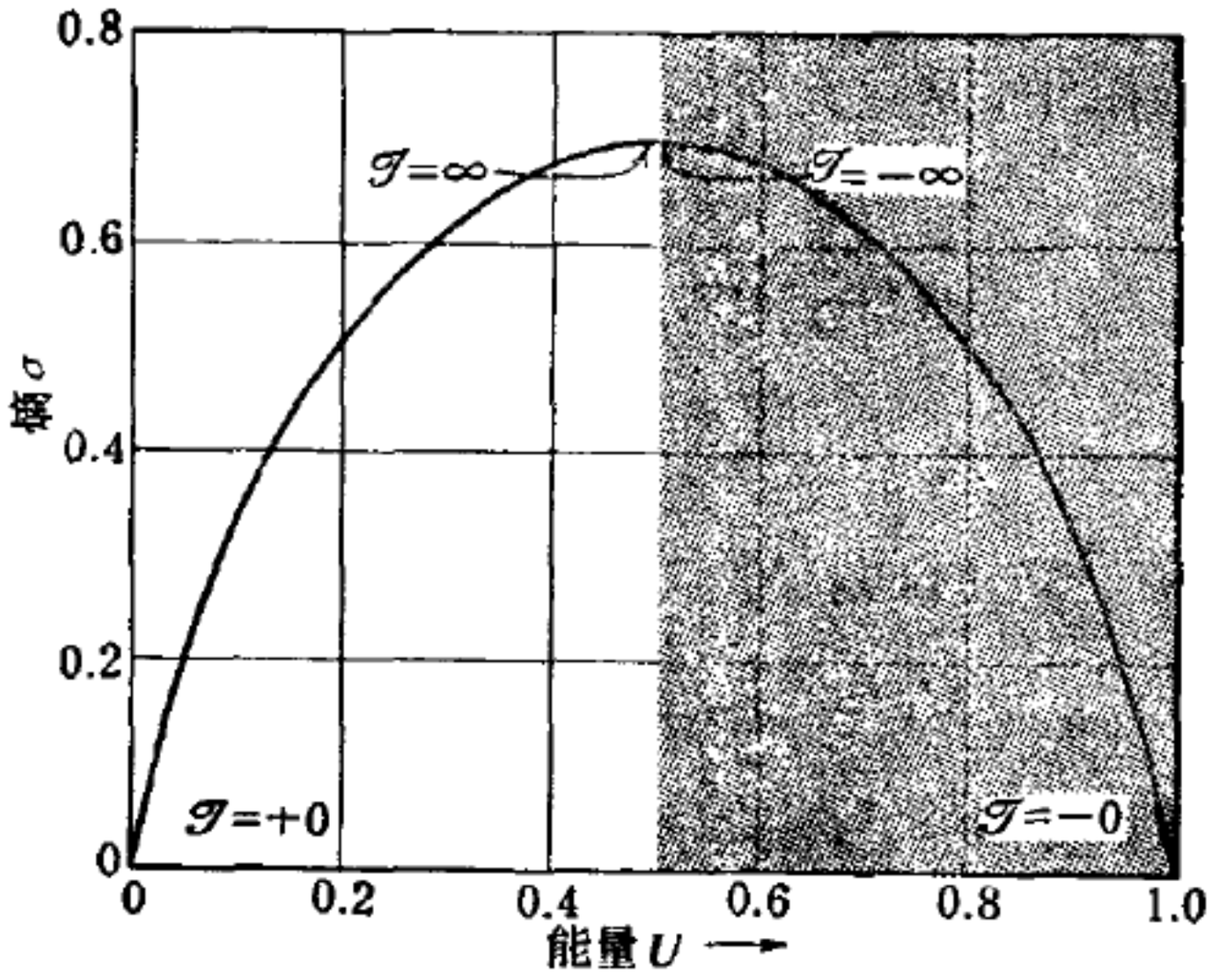


图 5　熵随两态系统的能量的变化曲线。这个例子中状态的能级间距是 $\epsilon=1$。图的左侧 $\partial\sigma/\partial U$ 大于零，所以 $\mathscr{T}$ 是正的。右侧的 $\partial\sigma/\partial U$ 小于零，所以 $\mathscr{T}$ 是负的。

鉴于实验上比较容易得到 $\sigma(\mathscr{T})$ 的值，故一般希望把熵表示为 $\mathscr{T}$ 的函数，而不是能量 U 的函数。能量的微分可写为

$$dU=\frac{dU}{d\mathscr{T}}d\mathscr{T},\qquad(49)$$

由此式(44)变成

$$\sigma(\mathscr{T})=\int_0^{\mathscr{T}}d\mathscr{T}\,\frac{1}{\mathscr{T}}\,\frac{dU}{d\mathscr{T}}。\qquad(50)$$

利用惯用的熵的表达式 $S\equiv k_B\sigma$，则有

$$S(T)=\int_0^T dT\,\frac{C_V}{T},\qquad(51)$$

式中 C_V 是热容量 $(\partial U/\partial T)_{N,V}$。

现在来求两态系统的熵 $\sigma(\mathscr{T})$ 的表达式。为方便起见，将式(50)分部积分，得到

$$\sigma(\mathscr{T}) = \left[\frac{U}{\mathscr{T}}\right]_0^{\mathscr{T}} + \int_0^{\mathscr{T}} d\mathscr{T}\,\frac{U}{\mathscr{T}^2}。 \tag{52}$$

由式(39),并利用 $x \equiv \epsilon/\mathscr{T}$ 和 $dx = -(\epsilon/\mathscr{T}^2)d\mathscr{T}$,式(54)右边的积分即为

$$N\int_0^{\mathscr{T}} d\mathscr{T}\,\frac{\epsilon}{\mathscr{T}^2}\,\frac{1}{e^{\epsilon/\mathscr{T}}+1} = -N\int_\infty^{\epsilon/\mathscr{T}} dx\,\frac{1}{e^x+1}$$

$$= N[\log(1+e^{-x})]_\infty^{\epsilon/\mathscr{T}}$$

$$= N\log(1+e^{-\epsilon/\mathscr{T}})。 \tag{53}$$

于是

$$\sigma(\mathscr{T}) = N\left[\frac{\epsilon/\mathscr{T}}{e^{\epsilon/\mathscr{T}}+1} + \log(1+e^{-\epsilon/\mathscr{T}})\right], \tag{54}$$

其中我们用到了 $\mathscr{T}\to 0$ 时 $U/\mathscr{T}\to 0$ 这个结果。图 6 画出了函数 $\sigma(\mathscr{T})$的曲线。当 $\mathscr{T}\to\infty$时,则有 $\sigma\to N\log 2 = \log 2^N$;在这个极限情况下所有 2^N 个态都是可到达的。

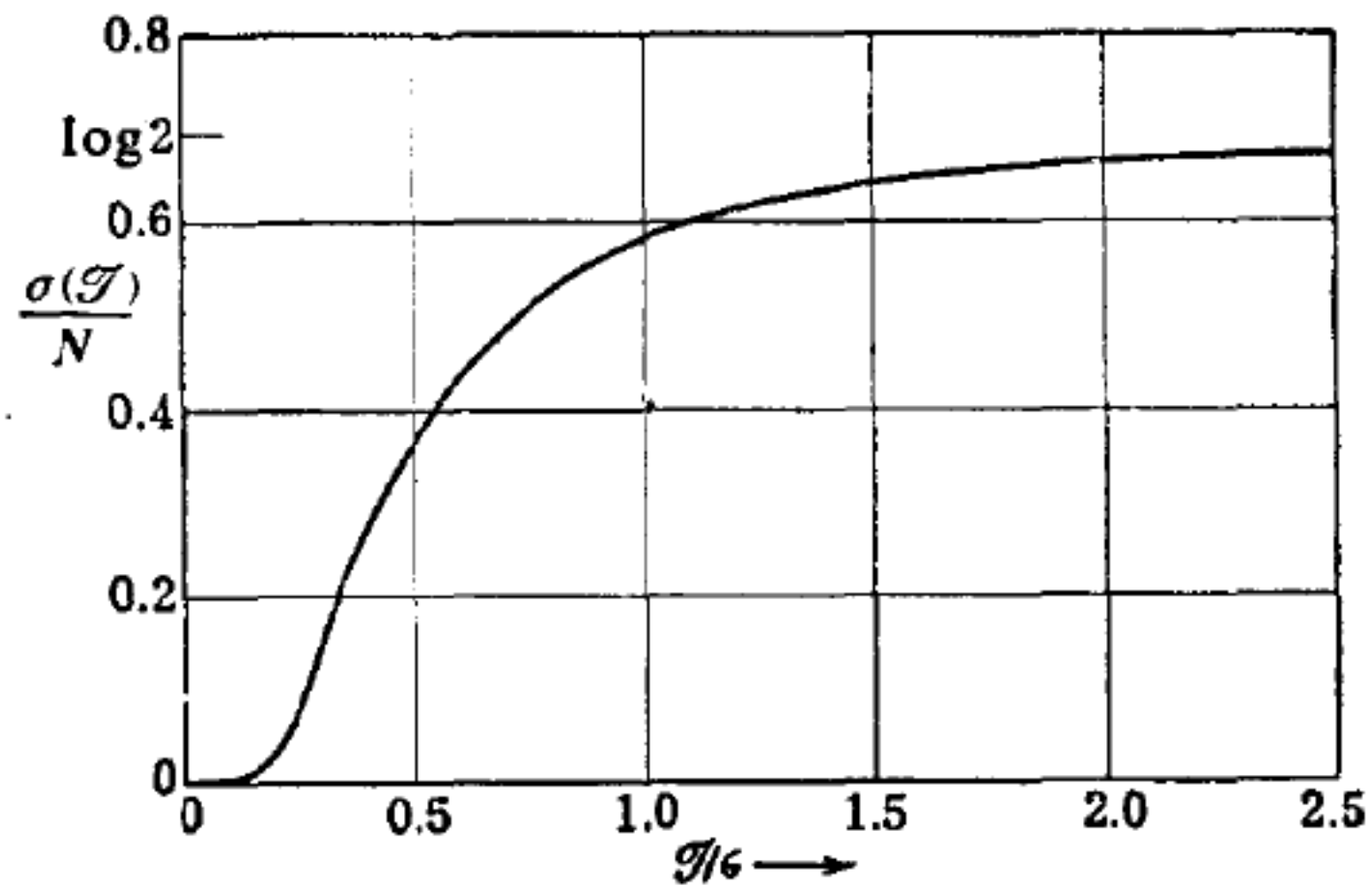


图6　两态系统的熵随 $\mathscr{T}/\epsilon$ 的变化。图中只画出正温度时的曲线。注意,当 $\mathscr{T}\to\infty$时,$\sigma(\mathscr{T})\to N\log 2$。

在第十八章将寻求出另一种更为方便的方法,即从配分函数出发[参阅式(18.13)和(18.18)],求出直接作为$\mathscr{T}$的函数的熵。得到的结果是 $\sigma = -\partial F/\partial\mathscr{T}$,式中自由能 $F = -\mathscr{T}\log Z$,其定义

见式(7.53)。

[例] **两个独立系统的巨和。**倘若 $\mathcal{Z}_i$ 是系统 i 的巨和，$\mathcal{Z}_j$ 是另一个独立系统 j 的巨和，这两个系统 i、j 都与温度为$\mathcal{T}$、化学势为 μ 的贮库作热接触和扩散接触。则组合系统 i 和 j 的巨和是

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_i \mathcal{Z}_j \tag{55}$$

证明 系统 i 有 N_i 个粒子并处在能量为 $\epsilon_l(N_i)$ 的状态，与此同时系统 j 有 N_j 个粒子并处在能量为$\epsilon_m(N_j)$ 的状态的几率等于两个各别几率的乘积：

$$P(N_i, N_j, \epsilon_l, \epsilon_m) = P(N_i, \epsilon_l) P(N_j, \epsilon_m)$$

$$= \frac{e^{(N_i\mu - \epsilon_l)/\mathcal{T}}}{\mathcal{Z}_i} \times \frac{e^{(N_j\mu - \epsilon_m)/\mathcal{T}}}{\mathcal{Z}_j} = \frac{e^{[(N_i+N_j)\mu - (\epsilon_l+\epsilon_m)]/\mathcal{T}}}{\mathcal{Z}_i \mathcal{Z}_j}。 \tag{56}$$

因此乘积 $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_i \mathcal{Z}_j$ 即此组合系统 i 和 j 的吉布斯因子的巨和。

§5 负 温 度①

图 5 所画的式(48)的曲线包含了$(\partial\sigma/\partial U)_N$ 是负的区域。因此，如果只从字义上定义$\mathcal{T}$，则这个区域中$\mathcal{T}$必然为负。图 7 画出了这个负温度区域。借助于两个状态的玻耳兹曼因子，可得到这两个态粒子数之比为

$$\frac{P(\text{较高的})}{P(\text{较低的})} = e^{-\epsilon/\mathcal{T}}。 \tag{57}$$

负温度$\mathcal{T}$指的是处于能级较高的状态的粒子数大于处于能级较低的状态的粒子数。当这个条件得到满足时，我们就说实现了粒子数反转，如图 8 所示：

① 本节作为本教材的辅助阅读材料，读者阅读时可以略去。

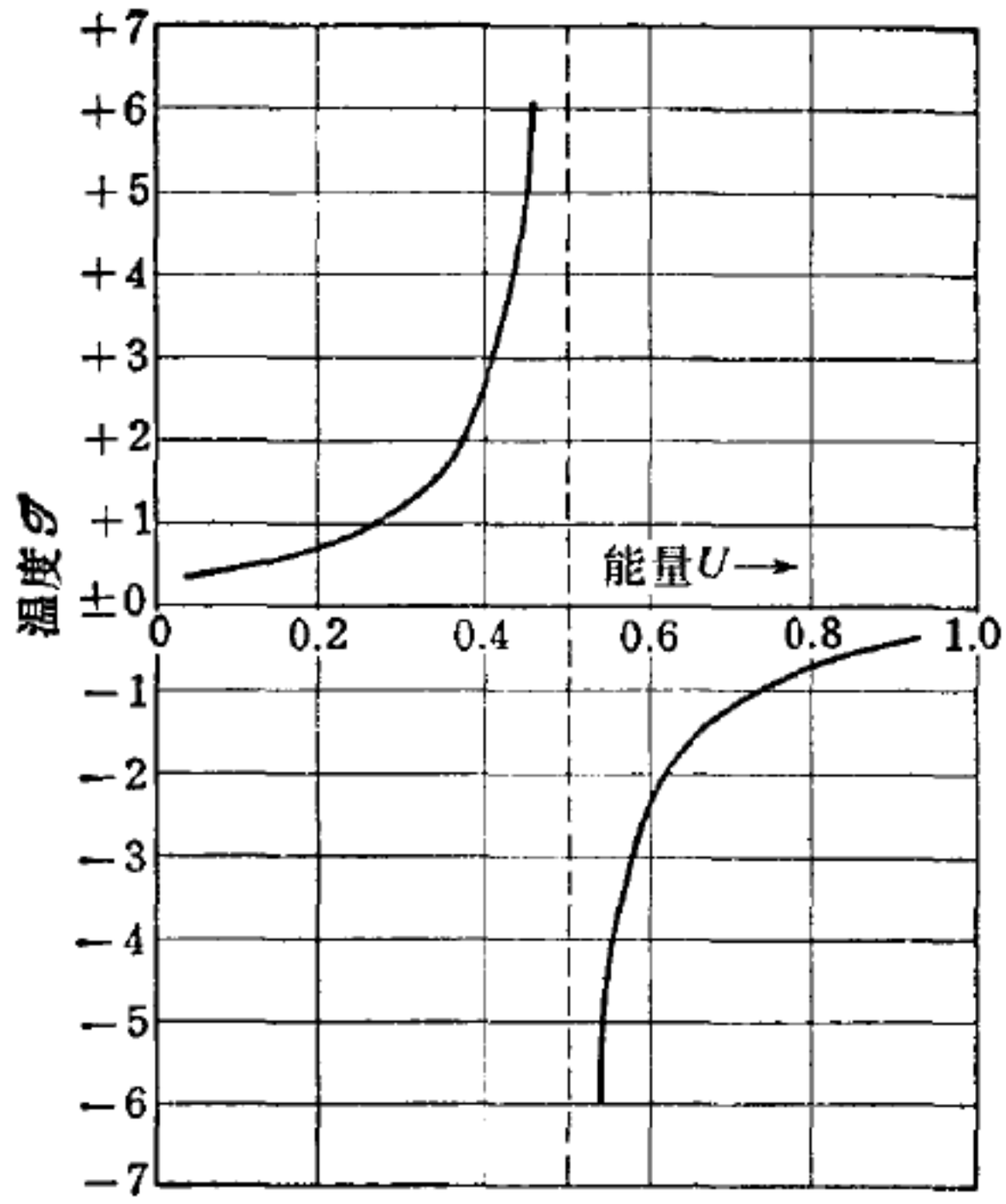


图7　图5中的两态系统的温度随能量的变化曲线。

这里

$$\mathcal{T}=\frac{1}{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_N}=\frac{1}{\log\frac{1-U}{U}}。$$

注意，$\mathcal{T}=+\infty$ 时能量不是极大，能量的极大值在 $\mathcal{T}=-0$ 处。

只有对满足下列条件的系统，负温度的概念才是有物理意义的：(a)系统的能谱必需有确定的上限，否则处在负温度的系统会有无限大的能量。一个自由运动的粒子或一个谐振子不可能具有负温度。因为它们的能量无上限约束。因此，只有粒子的一定的自由度才可能处在负温度；磁场中核自旋的取向是在负温度实验中最常考虑的一个自由度。(b) 系统内部必须达到热平衡。这个条件意味着在负温度时，系统的状态必须具备按照玻耳兹曼因子来确定的占有率。(c)处于负温度的状态必须是孤立的，而且对处在正温度的物体的那些状态来说，必须是不可到达的。

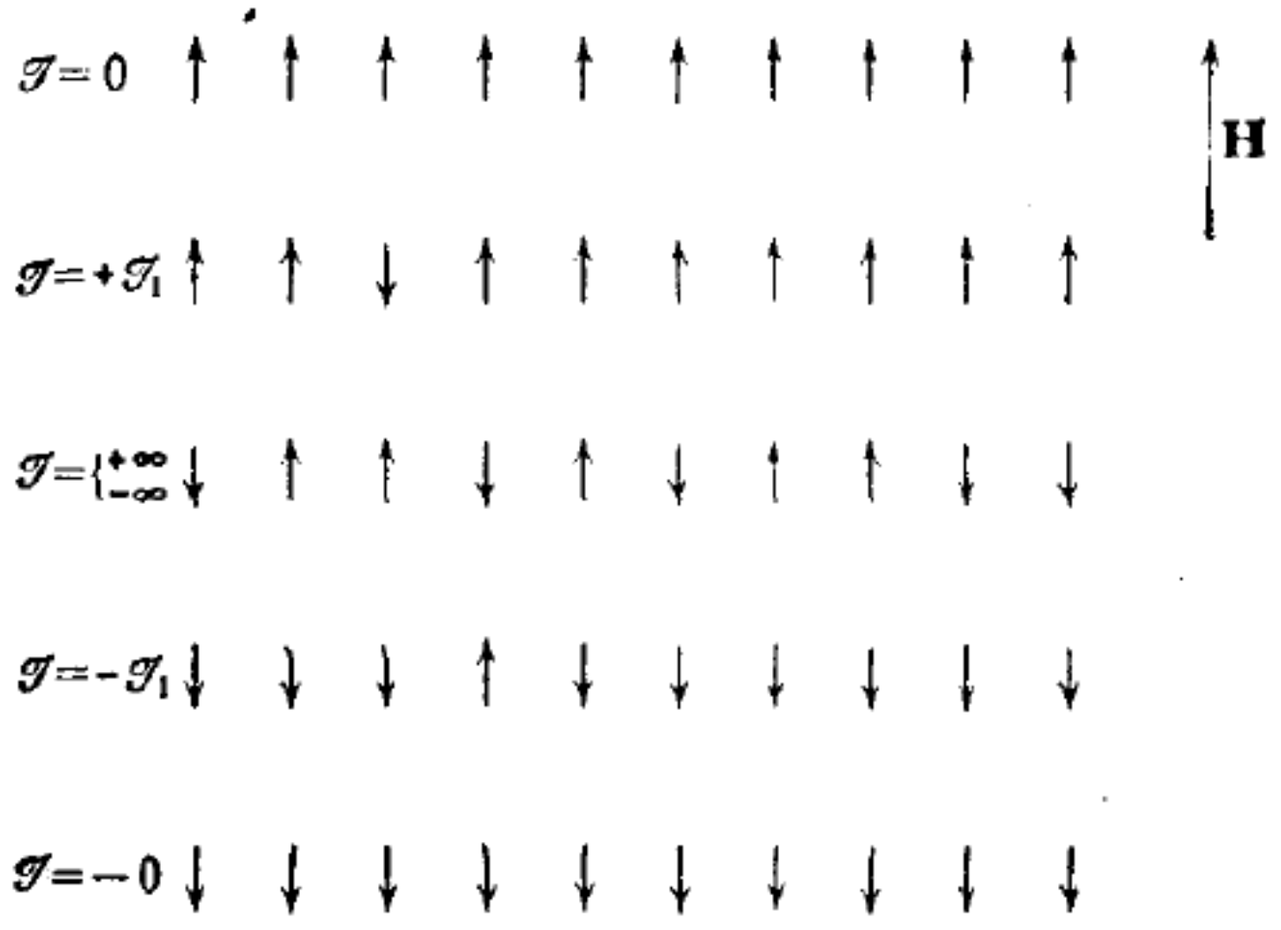


图8　在各种正温度和负温度下，系统的可能的自旋分布。图中磁场的方向向上。由于自旋和点阵间存在微弱的耦合，负自旋温度不可能无限地持续下去。由于点阵能谱无上限，故它只能取正温度。当在 $\mathscr{T}=-\mathscr{T}_1$ 时，向下的自旋一个接一个向上翻转，从而向点阵释放能量，而在一个共同的正温度下与点阵达到平衡。处在负温度的核自旋系统可以非常缓慢地削弱，几乎长达几分钟或几小时，故可在这段时间内进行负温度实验。

在以后各章中将会看到，与图 5 的两态系统或自旋系统不同，物体的普通的平动自由度和振动自由度的熵值将会随着能量的增加而无限制地增加。如果 σ 无限制地增加，则 $\mathscr{T}$ 总是正的。一个处于负温度的系统和一个只能具有正温度的系统（由于其能谱无上限）之间的能量交换的结果总会导致出现这样一个平衡组态，一个两个系统都具有正温度的平衡组态。

负温度相应的能级比正温度相应的能级要高。若把一个处于负温度的系统同一个处于正温度的系统相接触，则能量会从处于负温度的系统向处于正温度的系统传递。所以，负温度比正温度更热。

从冷到热温度标度的变化顺序是 $+0\mathrm{K},\cdots,+300\mathrm{K},\cdots,+\infty\mathrm{K},-\infty\mathrm{K},\cdots,-300\mathrm{K},\cdots,-0\mathrm{K}$。要注意，如果把一个处于 -300

K 的系统与一个处于 +300K 的全同系统作热接触，那么其最终的平衡温度不是 0K，而是 $\pm\infty$K。

采取适当的射频技术便能促使核自旋系统和电子自旋系统达到负温度。这时如果对处于负温度的自旋系统进行自旋共振实验，得到的结果不是能量的共振吸收，而是共振发射①。作为一个射频放大器的负温度系统在必须把很微弱的信号进行放大的射电天文学中是十分有用的。

阿布拉甘(Abragam)和普罗克托②(Proctor)用处在负温度的系统进行了一系列细致的量热学方面的实验。使用的材料是 LiF 晶体，他们使 Li 的核自旋系统处在一个温度，而使 F 的核自旋系统处在另一个温度。在强静电场中这两个热系统实质上是相互隔离的，但在地磁场中两个系统的能级发生重迭，而且(在混合中)迅速地趋向于相互平衡。在实验中，可以分别测定这两个系统在混合前和混合后的温度。阿布拉甘和普罗克托发现，如果这两个系统开始时都处在正温度，则它们作热接触(混合)后，就达到一个共同的正温度。如果用适当方法使这两个系统最初都处在负温度，则热接触的结果使它们达到一个共同的负温度。如果开始时使一个系统处在正温度，另一个系统处在负温度，混合时这两个系统就达到一个中间温度，这个温度比最初的正温度要热些，但比最初的负温度要冷些。

有关负温度的更深的参考书

N. F. Ramsey, "Thermodynamics and statistical mechanics at negative absolute temperature", Physical Review **103**, 20(1956).

---

① E. M. Purcell and R. V. Pound, Physical Review **81**, 279(1951).

② A. Abragam and W. G. Proctor, Physical Review **106**, 160 (1957); **109**, 1441(1958).

M. J. Klein, "Negative absolute temperature", Physical Review **104**, 589(1956).

[**习题 1**] **浓度涨落**。与贮库作扩散接触的系统的粒子数不是一个常数。由式(27)可见

$$\langle N\rangle = \frac{\mathscr{T}}{\mathscr{Z}}\frac{\partial \mathscr{Z}}{\partial \mu}。\tag{58}$$

(a)证明

$$\langle N^2\rangle = \frac{\mathscr{T}^2}{\mathscr{Z}}\frac{\partial^2 \mathscr{Z}}{\partial \mu^2}。\tag{59}$$

粒子数N与其平均值$\langle N\rangle$的均方偏差$\langle(\Delta N)^2\rangle$定义为

$$\begin{aligned}\langle(\Delta N)^2\rangle &= \langle(N-\langle N\rangle)^2\rangle = \langle N^2\rangle - 2\langle N\rangle\langle N\rangle + \langle N\rangle^2\\ &= \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2,\end{aligned}\tag{60}$$

或,由式(58)和(59)定义为

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \mathscr{T}^2\left[\frac{1}{\mathscr{Z}}\frac{\partial^2 \mathscr{Z}}{\partial \mu^2} - \frac{1}{\mathscr{Z}^2}\left(\frac{\partial \mathscr{Z}}{\partial \mu}\right)^2\right]。\tag{61}$$

(b)证明式(61)可写为

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \mathscr{T}\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial \mu}。\tag{62}$$

在第十一章将把这个结果用于理想气体从而求出

$$\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N\rangle^2} = \frac{1}{\langle N\rangle},$$

它是与贮库作扩散接触的理想气体的总原子数的均方相对涨落。现在$\langle N\rangle$可能具有 10^{20}个原子的数量级,故相对涨落是极其小的。可以得出结论,在这种系统中粒子数目即使不是严格不变的话,也是有明确界限的。

[**习题 2**] **磁化率**。对处在磁场中的磁矩模型系统,试用配分函数求其磁化强度和磁化率作为温度和磁场函数的精确表达式。在

第四章中我们曾在相对磁化强度很小的近似条件下讨论过这个问题。磁化强度的精确表达式是

$$\mathscr{M} = N\mu_0 \tanh(\mu_0 H/\mathscr{T})$$

图9画出了它的函数曲线。磁化率可定义为 $\chi = d\mathscr{M}/dH$，式中 χ 是希腊字母。

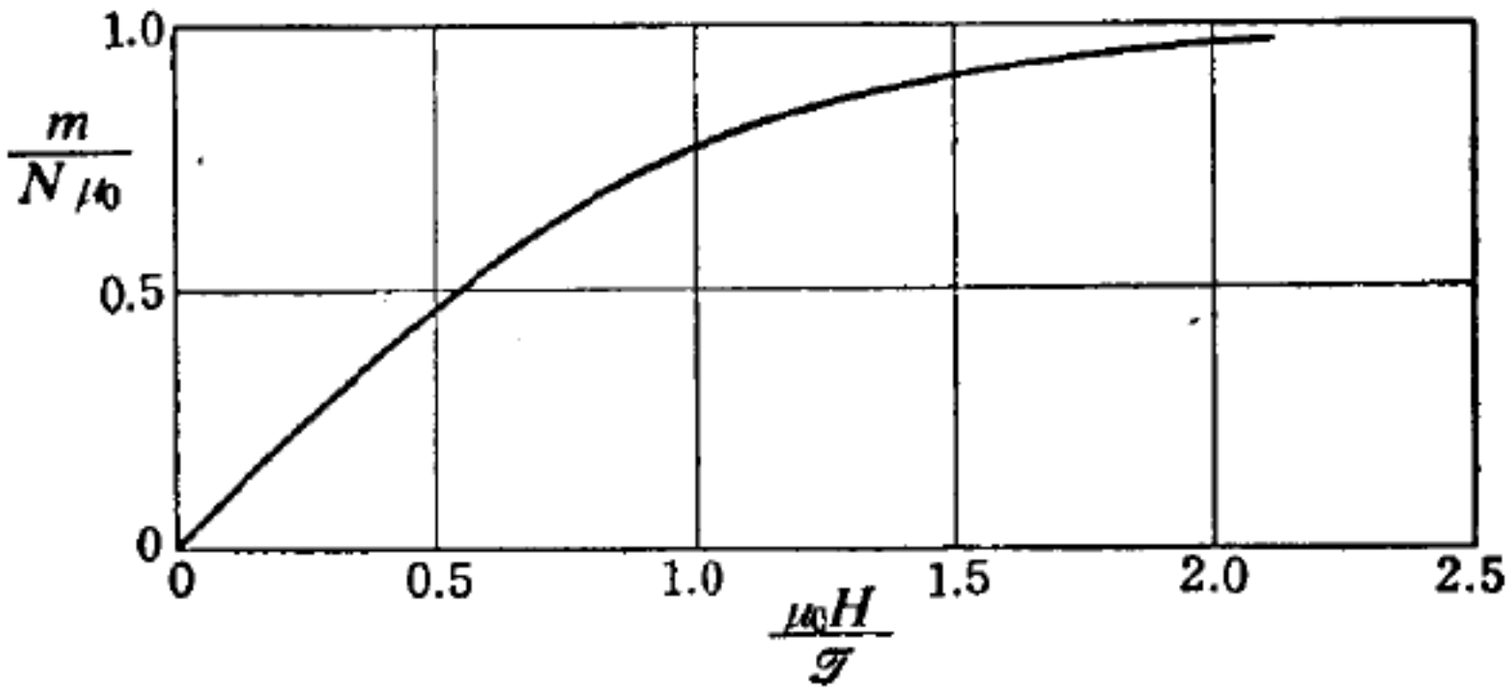


图9　总磁矩作为 $\mu_0 H/\mathscr{T}$ 函数的图示。注意，在 $H_0/\mathscr{T}$ 的值比较小时，磁矩是 $H/\mathscr{T}$ 的线性函数。但在 $H_0/\mathscr{T}$ 的值比较大时，磁矩趋向于饱和。

［**提示**］　可以考虑一个具有能态 $\pm\mu_0 H$ 的一个磁矩的系统。这个磁矩与温度为 $\mathscr{T}$ 的贮库作热接触。求出一个磁矩的相对磁化强度是 $\tanh(\mu_0 H/\mathscr{T})$。它也是 N 个磁矩集合中的每个磁矩的相对磁化强度，因为在我们的模型系统中磁矩之间无相互作用。

［**习题3**］　**能量涨落和能量与温度的函数关系。**试用另一种方法证明第四章的一个结果，即任何系统的热平均能量随温度的增大而增大。为方便起见，考虑一个与贮库作热接触但无扩散接触的体积固定不变的系统。(a)先证明

$$\langle(\epsilon - \langle\epsilon\rangle)^2\rangle = \mathscr{T}^2\left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{T}}\right)_V。 \tag{63}$$

［**提示**］　用配分函数 Z 建立 $\partial U/\partial\mathscr{T}$ 与均方涨落之间的关系式。

(b) 完成任何系统的热平均能量随温度的增大而增大的证明。

注意，下面将会发现，为处理问题方便起见，可以把系统的温度视为在系统与贮库热接触时数值上不存在涨落的一个量。这种处理方法是与下列温度的定义相一致的，

$$\frac{1}{\mathscr{T}}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_N, \tag{64}$$

式中$(\partial\sigma/\partial U)_N$的计算是对系统的最可几组态或平衡组态进行的。系统的能量可能会有涨落，但温度则没有涨落。某些作者没有对温度作出严格定义，因而朗道和粟弗席兹① 给出过下列结果

$$\langle(\Delta T)^2\rangle=\frac{k_BT^2}{C_V}, \tag{65}$$

也可以把这个结果视为式（63）的另一种表达方式。由于$\Delta U=C_V\Delta T$，因而式(65)变为

$$\langle(\Delta U)^2\rangle=k_BT^2C_V, \tag{66}$$

这就是式(63)的结果。

[习题 4] **两能级系统的巨和。**(a)考虑一个系统，它可以未被粒子占有，能量为零；也可以被一个粒子占有，这个粒子或者处在能量为零的态上，或者处在能量为ϵ的态上。证明这个系统的巨和为

$$\mathscr{Z}=1+\lambda+\lambda e^{-\epsilon/\mathscr{T}}。$$

上述假设排除了一个粒子同时处在两个态上的可能性。注意，在这个求和中包括了$N=0$的项，它是粒子数可变的系统的一个特殊态。

(b) 证明这个系统的热平均占有率是

---

① L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical physics*, Pergamon, 1958. Eq.(111,6).

$$\langle N\rangle = \frac{\lambda + \lambda e^{-\epsilon/\tau}}{\mathcal{Z}}。 \tag{67}$$

(c) 证明能量为 ϵ 的态的热平均占有率是

$$\langle N(\epsilon)\rangle = \frac{\lambda e^{-\epsilon/\tau}}{\mathcal{Z}}。 \tag{68}$$

(d) 求这个系统热平均能量的表达式。

(e) 若允许出现这种可能性，即一个粒子同时占有每一个态，证明

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda + \lambda e^{-\epsilon/\tau} + \lambda^2 e^{-\epsilon/\tau} = (1+\lambda)(1+\lambda e^{-\epsilon/\tau})。 \tag{69}$$

注意，$\mathcal{Z}$能够如式(69)所示因式分解，所以现在这两个态实际上彼此是独立的。

[习题 5] 谐振子。量子力学中一个一维谐振子具有一个等间距能量状态的无穷级数，其能量表达式是

$$\epsilon_s = s\hbar\omega, \tag{70}$$

式中 s 是正整数或零，ω 是该振子的经典频率。这里已选择 $s=0$态的能量为能量零点，但在某些情况下将能量写成 $\epsilon_s = \left(s + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ 更为有用，式中$\frac{1}{2}\hbar\omega$ 称为零点能。

(a) 求配分函数并证明对所有态求和可得

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/\tau}}。 \tag{71}$$

(b) 证明系综平均能量是

$$U = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}。 \tag{72}$$

证明当 $\mathcal{T} \gg \hbar\omega$ 时 $U \to \mathcal{T}$。为包括零点能在内，直接把 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 加到式(72)结果中去即可。包括零点能后，证明高温时谐振子的能

量就更精确地等于温度 $\mathscr{T}$。

(c) 证明单个谐振子的热容量是

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{T}}\right)_V=k_B\left(\frac{\hbar\omega}{\mathscr{T}}\right)^2\frac{e^{\epsilon/\mathscr{T}}}{(e^{\epsilon/\mathscr{T}}-1)^2}。\tag{73}$$

图 10 画出了该函数的曲线。零点能对热容量没有影响。

(d) 氢分子 H_2 的振动频率在表 1 给出，为 $\nu=4395$ 厘米$^{-1}$。

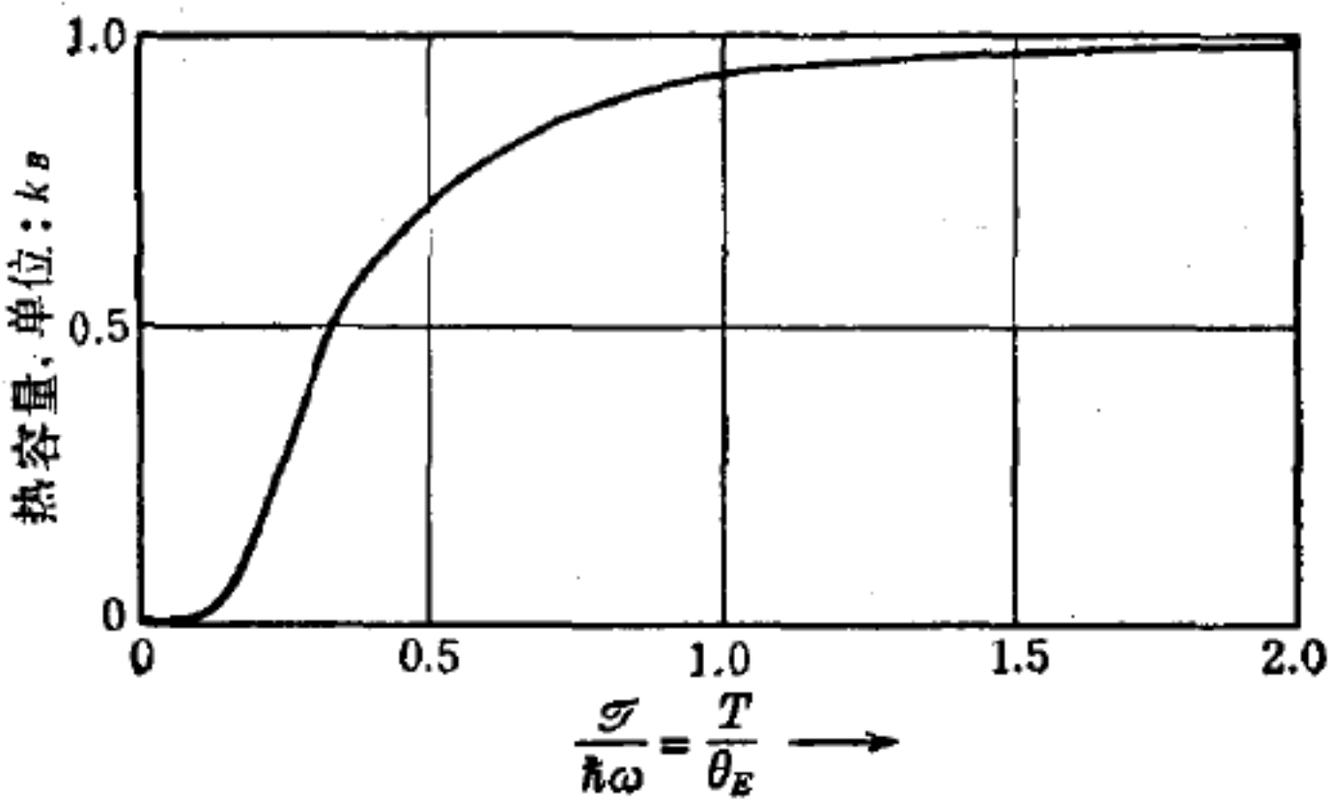


图 10　对于频率为 ω 的谐振子，热容量随温度的变化曲线。水平轴的单位是 $\mathscr{T}/\hbar\omega$，即等于 T/θ_E，式中 θ_E 称为爱因斯坦温度。在高温极限 $C_V\to k_B$。已知此值即为经典值。低温时 C_V 按指数减小。

表 1　双原子分子的振动频率

分　子	ν，单位：厘米$^{-1}$	ω，单位：10^{14}秒$^{-1}$	θ_E，单位：度
H_2	4395	8.279	6300
He_2	1811	3.411	2600
O_2	1580	2.976	2260
F_2	892	1.680	1280
Cl_2	565	1.064	810
Br_2	323	0.608	460
HF	4139	7.797	5930
HCl	2990	5.632	4280
HBr	2650	4.992	3800
CO	2170	4.088	3110
CN	2069	3.897	2960

振动时两个氢原子核沿它们的连线来回运动。计算在温度 $\mathscr{T}=k_B\theta_E$ 时($k_B\theta_E\equiv\hbar\omega$)每摩尔 H_2 的能量，注意，用厘米$^{-1}$或波数表示的频率通常理解为等于 $1/\lambda$，其中 λ 是波长。为把单位换算成弧度/秒，要乘以 $2\pi c$，式中 c 是光速。

谐振子的熵将在第十五章和第十八章再作讨论。

[习题 6]　奥佛好塞(Overhauser)效应。假定采用适当的外加力学作用或电学作用，只要使热库向系统传递能量为 ϵ 的量子时，那么热库的能量就能增加 $\alpha\epsilon$。这里 α 是一个可正可负的数值因子。证明这个异常系统的有效玻耳兹曼因子是

$$P(\epsilon)\propto e^{-(1-\alpha)\epsilon/\mathscr{T}}。\tag{74}$$

这个理论就是奥佛好塞效应的统计基础，根据此理论能够增强磁场中原子核的极化强度，使之大于热平衡时的极化强度。进一步了解其细节可参阅 A. W. Overhauser, Physical Review **92**, 411 (1953); C. Kittel, Physical Review **95**, 589(1954); T. Carver 和 C. P. Slichter, Physical Review **92**, 212(1953)。

[习题 7]　正负离子态。设有固定氢原子的一个点阵；假定每个原子可以有以下四种态：

态	电子数目	能　量
基　态	1	$-\frac{1}{2}\Delta$
正离子态	0	$-\frac{1}{2}\delta$
负离子态	2	$\frac{1}{2}\delta$
激发态	1	$\frac{1}{2}\Delta$

求出每个原子的平均电子数是 1 的简单条件。

[例]　相互接触的两种不同点阵气体。设有如图 11 所示的两个具有 N_0 个独立点位的点阵 1 和 2。当原子处在点阵 1 的一个点

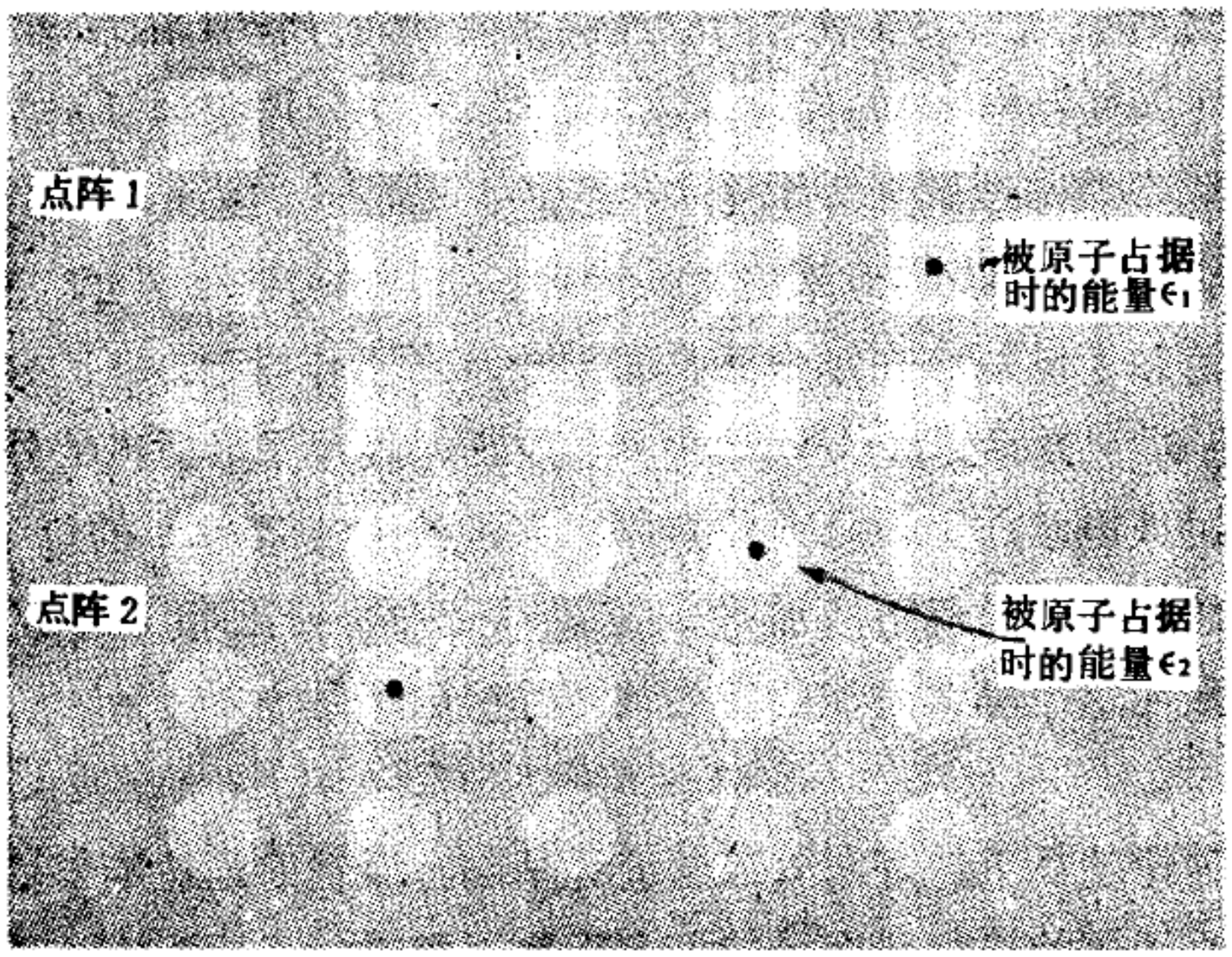


图 11　两个热接触和扩散接触的点阵。每个点阵有 N_0 个点位。每个点位可以吸附一个原子。现在的总原子数是 N，它们分布在两个不同点阵间使得点阵 1 和点阵 2 的化学势相等。这两个点阵的温度也相等。

位上时，这个原子的能量是 ϵ_1，当原子处在点阵 2 的一个点位时，这个原子的能量则是 ϵ_2。两个点阵中的原子是全同的。在此，我们首先希望求出点阵 1 上点位的原子占有率 f_1 与点阵 2 上点位的原子占有率 f_2 的比值。这两个点阵间既作热接触也作扩散接触。

点阵 1 上一个点位的巨和是

$$\mathcal{Z}_1 = 1 + \lambda e^{-\epsilon_1/\mathcal{T}}, \tag{75}$$

因此，

$$f_1 = \frac{\lambda e^{-\epsilon_1/\mathcal{T}}}{1 + \lambda e^{-\epsilon_1/\mathcal{T}}} = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\epsilon_1/\mathcal{T}} + 1}。 \tag{76}$$

同样的，对点阵 2 有

$$\mathcal{Z}_2 = 1 + \lambda e^{-\epsilon_2/\mathcal{T}}; \qquad f_2 = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\epsilon_2/\mathcal{T}} + 1}。 \tag{77}$$

由于这两个点阵间作扩散接触，所以上述 f_1 与 f_2 两个表达

式中的两个λ值是相等的。于是

$$\frac{f_1}{f_2}=\frac{e^{\epsilon_1/\mathscr{T}}+\lambda}{e^{\epsilon_1/\mathscr{T}}+\lambda}。\tag{78}$$

只要给出原子总数 N,就能由下式求出 λ

$$N=(f_1+f_2)N_0\tag{79}$$

现在假定这两个点阵都只有很少的点位被原子占有，因此 $f_1\ll1, f_2\ll1$。在这个条件下,得

$$f_1\cong\lambda e^{-\epsilon_1/\mathscr{T}};\qquad f_2\cong\lambda e^{-\epsilon_2/\mathscr{T}},\tag{80}$$

以及

$$N\cong\lambda(e^{-\epsilon_1/\mathscr{T}}+e^{-\epsilon_2/\mathscr{T}})N_0,\tag{81}$$

由此可解出 λ 值。

一件有意义的工作是由式(80)求出 λ,从而就求出化学势$\mu=\mathscr{T}\log\lambda$。于是有

$$\mu_1\cong\mathscr{T}\log f_1+\epsilon_1;\qquad \mu_2\cong\mathscr{T}\log f_2+\epsilon_2,\tag{82}$$

当这两个点阵相接触时，它们的化学势μ当然就相等。这种化学势表达形式是相对占有率很低的问题所特有的特点：可以看到其中一项的形式为 $\mathscr{T}\log$(相对浓度)；该项的值总是负的。还有一项是势能：正的能量使化学势增加,而负的能量(它相应于原子束缚在点位上)使化学势降低。

第一章到第六章内容的自我测验

倘若读者复习了前面各章的内容并经过周密的思考仍然不能理解下面 1～3 点陈述,那么就应该求别人帮助予以弄通。吉布斯因子的推导是本书中最重要的推导。

设在磁场中有一个由N个独立的自旋组成的模型系统：

1. 如果对能量一无所知，

(a) 则发现系统处在任一特定状态的几率是

$$\frac{1}{2^N}; \tag{83}$$

(b) 发现系统具有量子数m的几率是

$$\frac{g(N,m)}{2^N}。 \tag{84}$$

2. 若已知系统的能量是 $U(m) = -2m\mu_0 H$，则发现系统处在任一特定状态的几率是

$$\frac{1}{g(N,m)}。 \tag{85}$$

3. 假如系统与温度为$\mathscr{T}$的贮库作热接触，则发现系统具有量子数m的几率是

$$\frac{g(N,m)e^{2m\mu_0 H/\mathscr{T}}}{\sum_m g(N,m)e^{2m\mu_0 H/\mathscr{T}}}。 \tag{86}$$

4. 由 σ、μ 和 $\mathscr{T}$ 的定义出发，推导得归一化的吉布斯因子：

$$P(N,\epsilon_i) = \frac{e^{(N\mu-\epsilon_i)/\mathscr{T}}}{\mathscr{Z}}。$$

第七章　压强和热力学恒等式

“我们能够用力学语言把一个物体对另一个物体的热作用同较狭隘意义上所谓的机械作用区别开来…以便明确什么是热作用的情况，什么是机械作用的情况。”

（吉布斯）

“热力学定律可以容易地由统计力学原理导出，而且它们是统计力学原理不完整的表达。”

（吉布斯）

§1 压强和熵

我们首先来推导一个重要关系式即作用在系统上的压强和熵随体积的变化之间的关系式。我们所研究的系统也许是任何一种液体或气体。固体的情况比较复杂，因为只用体积这个量不能完全说明它的弹性应变的状态。这里先证明压强与内能对体积微商的关系为

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma,N},$$

式中微商是在熵不变的条件下取的。然后再由此关系式导出下式

$$\frac{p}{\mathscr{T}} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{U,N}。$$

该式类似于 $1/\mathscr{T}$ 和 $-\mu/\mathscr{T}$ 的定义，但它不是压强 p 的定义。这里不能任意给压强下定义，因为压强(或力)是必须满足牛顿加速度方程或能量守恒方程的力学量。因此，热力学理论中压强 p 的地位完全不同于化学势 μ 或温度 $\mathscr{T}$ 的地位。

我们考虑一个由大量性质完全相同的闭合系统组成的系综，其中每个系统的能量为 U、体积为 V 和恒定的粒子数为 N。假定把每个系统的体积从 V 改变到 $V+\Delta V$，这里 ΔV 对每个系统都是一样的。令体积的变化足够缓慢以致每个系统仍保持在其最初的量子态。这种缓慢变化是等熵可逆过程的一个极端例子。

一个过程是可逆过程的条件是①：

(a) 过程是准静态地进行的(参看下面说明)；

---

① 可逆过程的另一种表述是：如果使过程向相反的方向进行，且系统及其周围的物体都能恢复到它们开始时的组态而不在外界引起其他任何变化。则这样的过程叫做可逆过程。

(b) 过程进行中不伴有诸如湍流、摩擦或电阻等耗散效应。

不可逆过程的例子包括粘滞液体的湍流扰动；电荷通过电阻器的流动；气体进入真空的自由膨胀；两种不同气体的混合。只要一个过程，比如说膨胀过程，进行得非常缓慢，使得在任何时刻都可认为该物体处在相应于此时刻外界条件下的平衡组态，那么这个过程就是准静态的。也就是说，这种过程进行得如此缓慢，使得系统在全部时间内都无限地接近于平衡态。在过程进行的每一步，系统都有足够的时间进行自动调节使之处在新的平衡组态。

下面来研究这样一个过程，在此过程中系统处在状态 l，体积为 V，当该系统的体积准静态地增加到 $V+\Delta V$ 时，它始终保持在同一个状态①，且状态 l 的能量从 $\epsilon_l(V)$ 变到 $\epsilon_l(V+\Delta V)$。在这

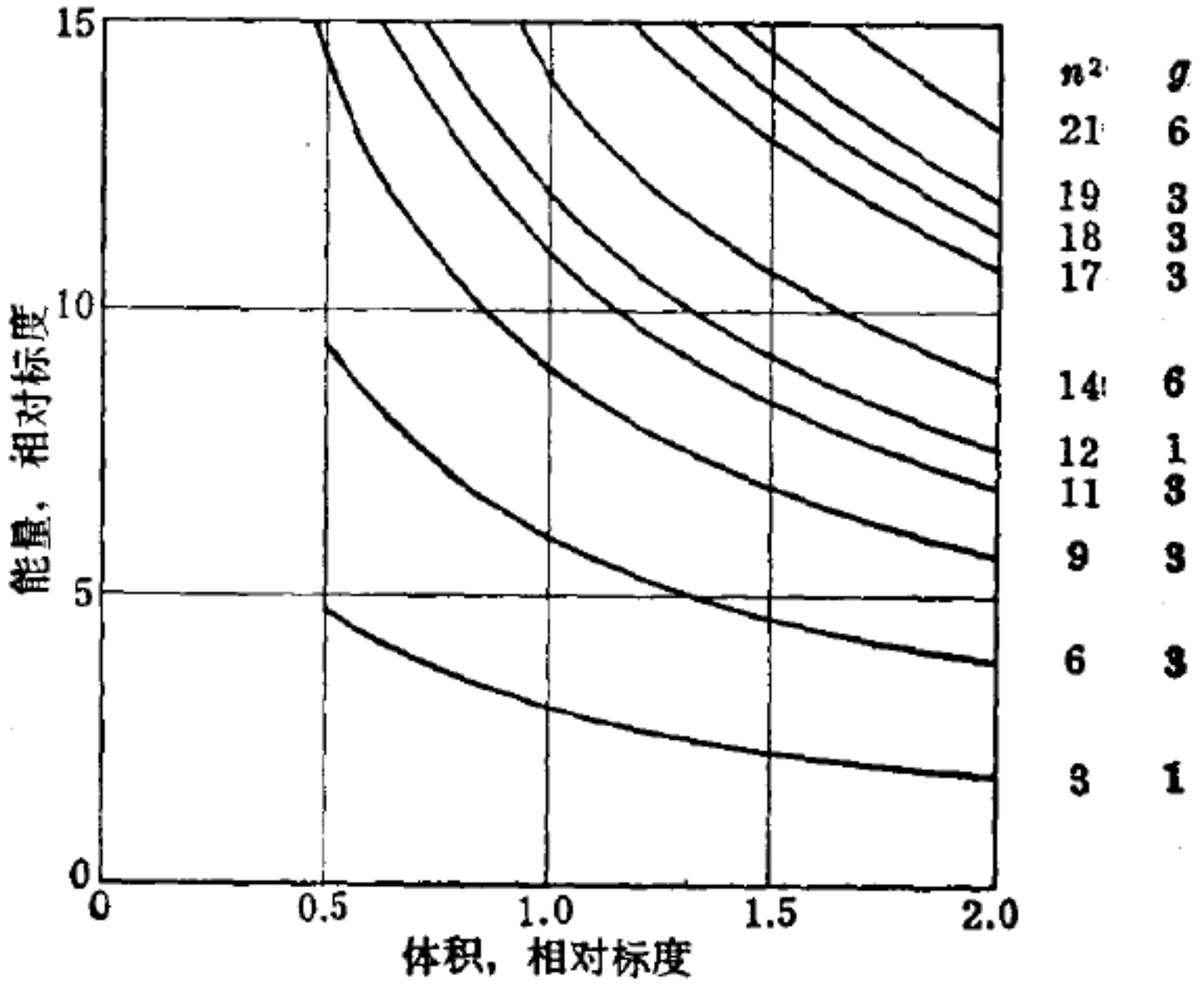


图1 对于限制在立方体中的自由粒子的各种能级，其能量对体积的依赖关系。如图1.2所示的一样，曲线用 $n^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2$ 来标记。图中还给出了简并度。这里体积的变化是各向同性的，形状始终保持为立方体。

① 因此，轨道以 $n_x=1$、$n_y=2$、$n_z=2$ 标记的自由粒子（图1），在体积变化的整个过程中，将始终保持在同一轨道上。

样的特殊过程中，系综中的系统仍处在它们的初态。这是等熵准静态过程的特例——因为系综中状态的数目没有变化，因此熵是常数。就图 1 所示的特例而论，若系综中所有系统具有相同的终态能量，则精确地代表了体积为V的系统的系综也精确地代表体积为 $V+\Delta V$ 的系统系综。

把处在状态 l 的系统的能量用级数展开，并取至 ΔV 的一次项，则其展式为

$$\epsilon_l(V+\Delta V)=\epsilon_l(V)+\frac{\partial\epsilon_l(V)}{\partial V}\Delta V+\cdots, \tag{1}$$

由初等力学(图 2)可知，作用在体积为V、处在状态 l 的系统上的压强 p_l 为

$$p_l=-\frac{\partial\epsilon_l}{\partial V}。 \tag{2}$$

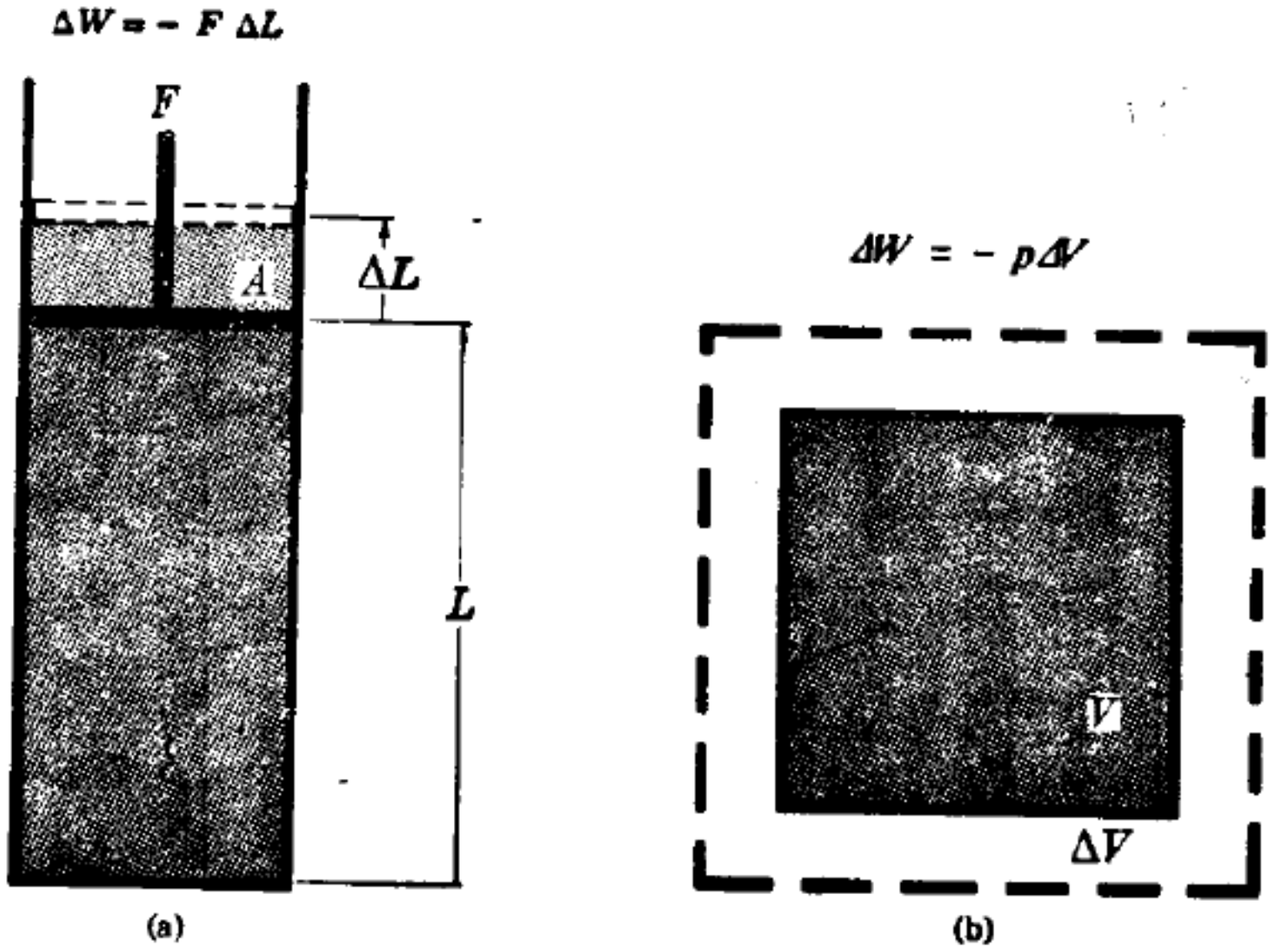


图2　(a)若活塞克服外力$|F|$移动的距离为ΔL，则气体对外界作的功为$|F|\Delta L$。外界对气体作的功ΔW是气体作的功的负值，由此得到

$$\Delta W=-|F|\Delta L。$$

体积的变化是$\Delta V=A\Delta L$，式中A是活塞的面积，于是有

$$\Delta W=-(|F|/A)\Delta V=-p\Delta V,$$

式中$p=|F|/A$是压强。(b)若由于克服均匀静压强p而使体积膨胀ΔV，则外界对气体作的功是$\Delta W=-p\Delta V$，与(a)中的相同。

假定作用在活塞上的力为 F_l，则

$$F_l = -\frac{\partial \epsilon_l}{\partial x}, \tag{3}$$

式中 x 是活塞的位移。偏微商是在粒子数不变的条件下取的。在 $-p_l dV$ 是系统的体积改变 dV 时对系统作的功，而 $d\epsilon_l$ 是系统能量的变化的情况下，式(2)是能量守恒定律的一种表示。

因此，我们把式(1)写为

$$\epsilon_l(V+\Delta V) \cong \epsilon_l(V) - p_l \Delta V, \tag{4}$$

由此可知，当体积增加 ΔV时，状态 l 的能量便减少，其减少量为压强 p_l 与体积改变量的乘积。将式(4)中 ϵ_l 和 p_l 对系综中所有系统取平均值，保留至 ΔV 的一次项，则得

$$U(V+\Delta V) \cong U(V) - p\Delta V = U(V) + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma,N} \Delta V。 \tag{5}$$

由此得到下述结果

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma,N}。 \tag{6}$$

宏观系统施加的压强的涨落是不明显的，这种涨落将在第十一章中进行讨论。通常只有对很小的系统进行特别灵敏的实验时，才会探测到这些涨落。

在粒子数不变的条件下系统的熵是内能和体积的函数：

$$\sigma = \sigma(U,V)。 \tag{7}$$

而且熵的微分① 是

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U dV。 \tag{8}$$

在等熵过程中，

$$d\sigma = 0,$$

① 这个展开式是把 $f(x)$ 的级数展开式推广到两变量函数 $f(x,y)$ 的结果。

把式(8)的两边除以 dV 得

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{\sigma}=0=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_{V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma}+\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{U}。\tag{9}$$

利用关系式(6)和 $\mathscr{T}$ 的定义，则有

$$0=\frac{(-p)}{\mathscr{T}}+\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{U},\tag{10}$$

由此得到

$$\boxed{\frac{p}{\mathscr{T}}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{U,N}。}\tag{11}$$

此式建立了压强与熵随体积的变化之间的联系，它是能量守恒定律的必然结果。

[习题 1] **处在力学接触的系统间的平衡。**当两个系统在互相接触中各自的体积 V_1、V_2 可以自由改变而总体积 $V_1+V_2=V$ 为常数时，这两个系统被定义为处于力学接触。试证明两个热接触和力学接触的系统达到平衡时 $p_1=p_2$。

---

§2 热力学恒等式

现在来研究熵的微分：

$$d\sigma=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_{V,N}dU+\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U,V}dN+\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{U,N}dV。\tag{12}$$

利用 μ 和 $\mathscr{T}$ 的定义以及式(11)中 p 的结果可把此表达式写为

$$d\sigma=\frac{1}{\mathscr{T}}dU-\frac{\mu}{\mathscr{T}}dN+\frac{p}{\mathscr{T}}dV。\tag{13}$$

把上式两边乘以$\mathscr{T}$就得到热力学恒等式①：

$$\boxed{\mathscr{T}d\sigma = dU - \mu dN + pdV,} \tag{14}$$

或以常用的符号写为

$$TdS = dU - \mu dN + pdV。 \tag{15}$$

此式仅对可逆过程才成立，因为$p/\mathscr{T}$的表示式(11)只对可逆变化成立。

上面借助于压强和体积写出了热力学恒等式：即$-pdV$是外界对系统作的功。外界作用对系统作功可以有许多不同方式。例如，作用在晶体②上的应力及弹性应变可分别由六个独立的应力分量和六个独立的应变分量来表示。对弹性晶体作功的最普遍的表达式包含有21项，而不象气体或液体问题中只有$-pdV$这一项。外电场或外磁场对系统作功的过程对固体物理学和低温物理学来说具有特殊重要性。这些过程将在第二十二章和第二十三章中讨论。目前，讨论此问题时只用$-pdV$这一项来表示对系统作的功是较简单的。下面我们来研究式(14)的更普遍的表示式。

若X_ν表示广义力，其性质满足

$$-\frac{X_\nu}{\mathscr{T}} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_\nu}\right)_{U,x\mu,N}, \tag{16}$$

式中x_ν为广义坐标，则热力学恒等式变为

$$\mathscr{T}d\sigma = dU - \mu dN - \sum_\nu X_\nu dx_\nu \tag{17}$$

---

① 这是朗道和栗弗席兹的用法。此式常被称为热力学第二定律，但在我们目前的处理方法中，赋予它以熵增加原理这个标题更为恰当(第四章)。

② H. B. Callen «热力学»一书中对弹性晶体的一般热力学问题作了论述，见H. B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, 1960, Chapter 13。

压强和体积的广义力① 和广义坐标为

$$X = -p; \qquad x = V。 \tag{18}$$

对拉伸的线性聚合物，即附录 A 中的聚合链，则有

$$X = f; \qquad dx = dl, \tag{19}$$

式中 f 是作用在该线状聚合物一端的力，dl 是聚合物的伸长量。在可逆过程中，我们有

$$\mathscr{T} d\sigma = dU - \mu dN - f dl。 \tag{20}$$

[例] **麦克斯韦关系式** (Maxwell)。我们可以把热力学恒等式写为

$$dU = \mathscr{T} d\sigma + \mu dN - p dV。 \tag{21a}$$

这个式子等价于

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{N,V} d\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\sigma,V} dN + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma,N} dV。 \tag{21b}$$

把上述两式作比较，则有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{N,V} = \mathscr{T}; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\sigma,V} = \mu; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,\sigma} = -p。 \tag{22}$$

现在 $\partial^2 U/\partial\sigma\partial V = \partial^2 U/\partial V\partial\sigma$，所以由关系式(22) 即可以推导出如下的关系式：

$$\left(\frac{\partial \mathscr{T}}{\partial V}\right)_{\sigma,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\right)_{V,N}。 \tag{23}$$

热力学量之间这一关系式就是所谓麦克斯韦关系式中的一个。其他的麦克斯韦关系式将在第十八章、第十九章给出。

---

① 在这个等效式子中压强带有负号的原因是：压强符号有规定的习惯用法，对气体来说情况更为特殊也更为简单。当边界向物体或介质的里边推进时压强总取为正。至于力，习惯就不同了，因为拉物体的力取为正：即作用在物体上的外力垂直穿过物体边界向外时为正。因此，作用在气体的单位界面上的外力与气体压强的符号相反。

§3 热　　量

热量是什么？功又是什么？为说明热量和功的概念，我们设有一个系统，与贮库热接触。我们能够使系统发生这样的变化，即外界作用对系统作的功不等于系统内能的增加。在粒子数保持不变的条件下，系统内能的改变 dU 与外界对系统作的功 DW 之差就是无限小变化中加给系统的**热量** DQ，即

$$dU - DW = DQ, \tag{24}$$

或

$$\boxed{dU = DQ + DW}。 \tag{25}$$

热力学第一定律表明能量是守恒的。式(25)就是热力学第一定律的一种表述。（热力学定律的小结在本章末给出。）

系统得到热量是由于热接触时能量从贮库传递至系统的结果（图 3）。这就是说，**由于与贮库热接触而传递给系统的能量称为热量。由其他作用而传递给系统的能量称为功。**若系统没有与贮库热接触，那也就没有热量附加到系统上。只有在外界对系统作功（如活塞的移动）的条件下，孤立系统的能量才会发生改变。符号 DQ 和 DW 定义如下：

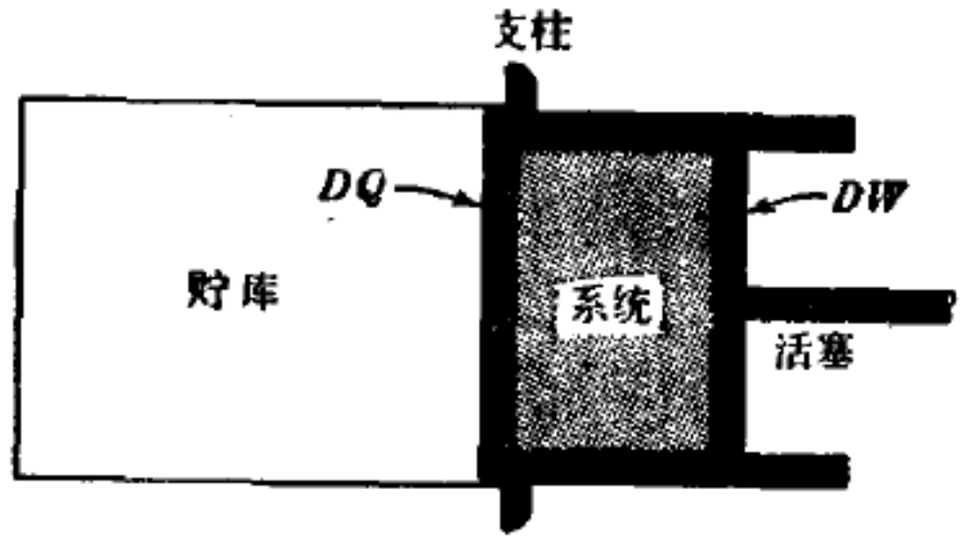


图 3　由于与贮库热接触而传递给系统的能量称为热量；由活塞移动而传递给系统的能量叫做功。

$$DQ \equiv \text{加给系统的热量；} \tag{26}$$

$$DW \equiv \text{外界对系统作的功。} \tag{27}$$

这里用大写字母 D 来表示如式(25)那样的无限小变化，这种变化并不表示系统中一个意义明确的物理性质的变化。内能 U、熵 σ 或体积 V 的变化都表示系统中有明确意义的物理性质的变化，所以写成 dU、$d\sigma$ 或 dV 来表示它们的微分。但是系统的功 W 或热量 Q 并不具有这种性质，所以用符号 DW 和 DQ 来代替 dW 和 dQ。

这里“有明确意义”一词有着非常强烈的、专门的意义：当且仅当两个系统的所有宏观物理性质都相同，同时它们的物理量 A 的值也总是相等时，这物理量才有明确意义（我们称之为状态变量）。然而用这一点来检验功和热量都不成立，所以功 W 和热量 Q 都不是状态变量。

至此为止，我们都假定了系统中的粒子数保持不变。若现在从化学势为 μ 的贮库中把 dN 个粒子加到系统中去，由于每个粒子对系统内能的贡献即为它的化学势 μ，所以系统的内能增加了 μdN。所以我们将 μdN 称为对系统作的化学功 $DW_{\circ}$ 的量值。

把式(14)和(25)合并，便得在可逆变化中的内能变化为

$$dU = \mathscr{T} d\sigma + \mu dN - pdV = DQ + DW_{\circ} + DW, \tag{28}$$

即系统内能的改变是下述三项贡献的总和：

$\mathscr{T} d\sigma$　来自与贮库热接触而引起的能量转移的贡献；

μdN　来自由贮库的粒子转移的贡献；

$-pdV$　来自活塞对系统作功的贡献。

我们列出可逆变化的以下鉴别方法：

传递给系统的热量	$DQ = \mathscr{T} d\sigma$,
对系统作的化学功	$DW_{\circ} = \mu dN$,
对系统作的机械功	$DW = -pdV$。

(29)

关于电场和磁场作的功，参阅式（22.10）、（22.15）、（23.1）和（23.2）。

作为热量传递和做功的一个例子，现考虑图 4 中气体的等温

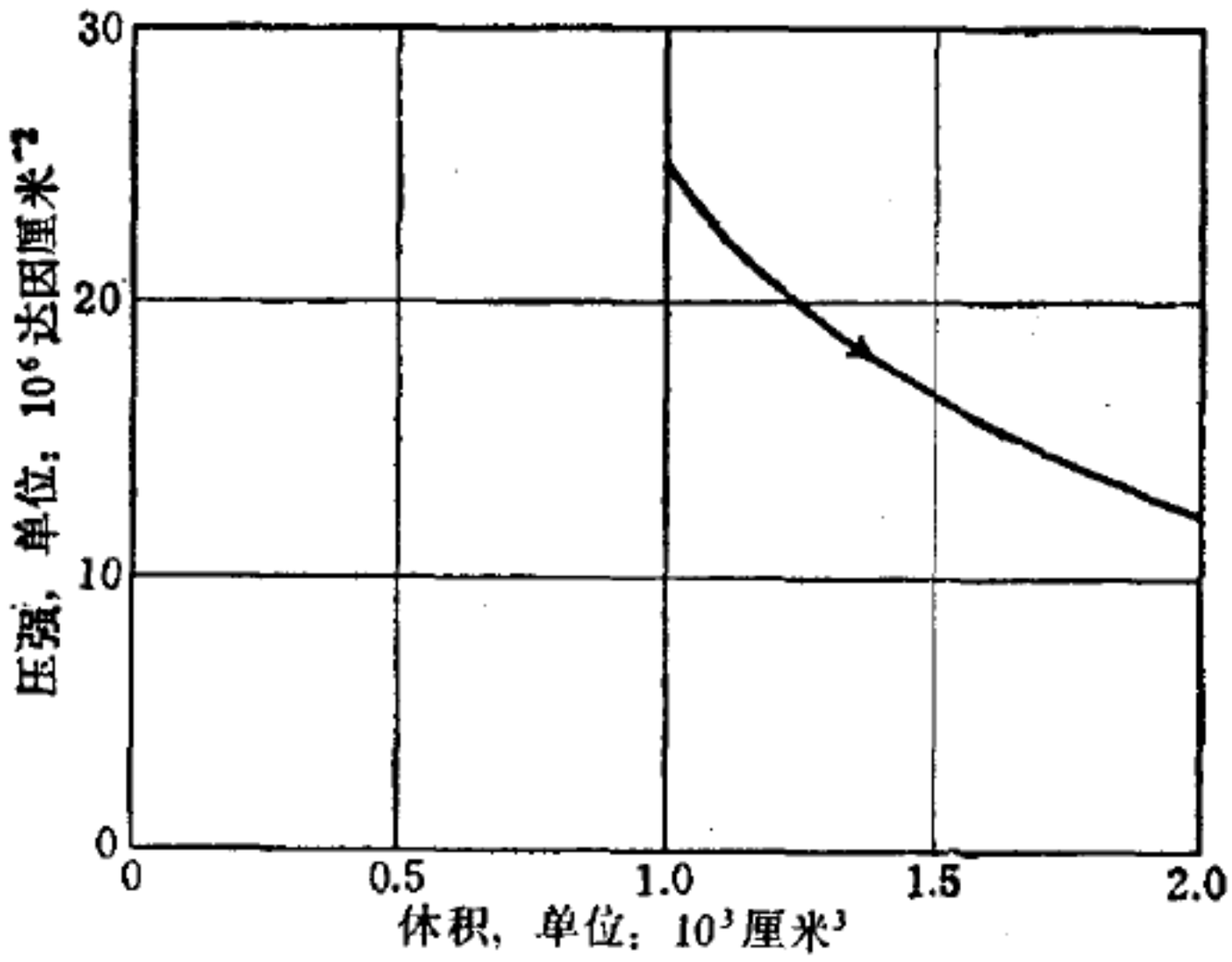


图 4a　1 摩尔的理想气体(6.02×10^{23}个分子)在 300K 时等温膨胀过程中压强随体积的变化曲线。体积从 1 升增加到 2 升。

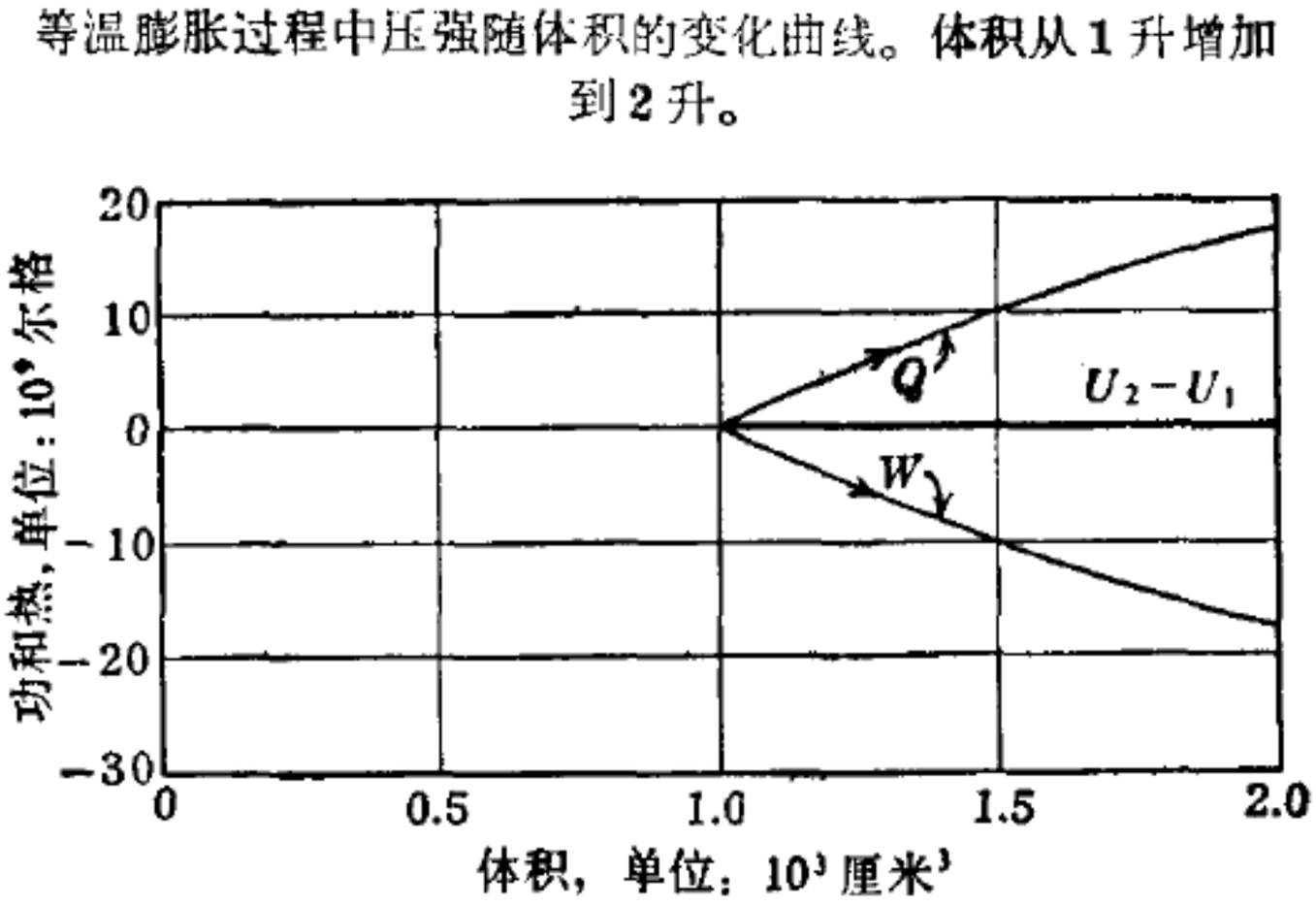


图 4b　1 摩尔的理想气体在温度为 300K 时，体积从 1 升增加到 2 升的等温可逆膨胀过程中，传递给这个系统的热量以及对系统作的功。理想气体内能的改变为零。这里的计算用到了第十一章和第十二章的结果

$$Q=\mathcal{T}\Delta\sigma=Nk_BT\log(V_2/V_1);$$

$$W=-\int pdV=-Nk_BT\log(V_2/V_1);$$

$$U_2-U_1=Q+W=0。$$

膨胀。在这个过程中，热量由贮库传递至系统，并且系统对活塞作功。图中的曲线是用第十一章和第十二章导出的结果进行计算而得到的。

§4 不可逆过程

若系统的变化是通过不可逆过程而不是由可逆过程来达到的，那么上述关系式中哪些仍然能成立呢？举例来说，假定气体向真空膨胀（图 5）。这是不可逆的过程，它不同于气体对活塞作功的可逆膨胀过程，这两个过程将在第十二章予以定量分析。

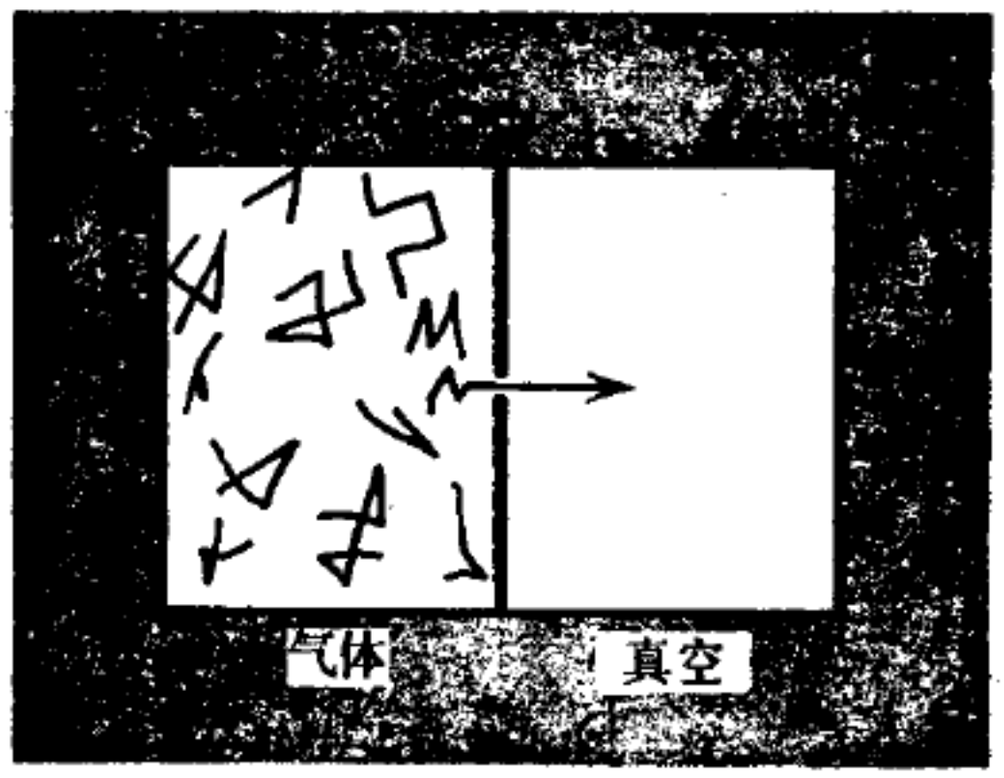


图 5 气体的真空膨胀。这个过程不是可逆的：若我们取下气体和真空间通孔上的塞子，那么已进入真空的气体分子不会回复到它最初在气体容器中的组态。这个膨胀过程不是准静态的，因为刚把塞子取下时所有分子并没有处在这个新的较大系统的平衡组态，而是处在几乎所有的分子都在此新的较大系统的左边的非平衡组态。

我们能够很普遍地论证，在不可逆过程中，为使系统发生一定的变化所需对系统作的功，总大于可逆过程的所需的功：

$$W(\text{不可逆}) > W(\text{可逆})。 \tag{30}$$

这个不等式能成立是基于下列两点理由之一：

(a) 过程由于存在耗散效应而成为不可逆，所以必须向系统提供额外的功来克服能量的耗散。

(b) 过程由于是在不允许系统作功的装置中进行而成为不可逆的。这类情况可由下例说明。

设一气体由体积 V_1 等温可逆地膨胀到 V_2。这样外界对系统作的功 W 为

$$W(\text{可逆}) = -\int_{V_1}^{V_2} p dV, \tag{31}$$

因为 V_2 大于 V_1，故 W 的值是负的。另方面气体向真空膨胀的过程是不可逆的，由于这个装置(图 5)不允许系统作功(没有活塞)，外界对系统作的功等于零，故

$$W(\text{不可逆}) = 0。 \tag{32}$$

式(31)和(32)满足不等式(30)。

无论是可逆过程还是不可逆过程，只要粒子数保持不变，由能量守恒定律总有

$$dU = DQ + DW。 \tag{33}$$

对于气体和液体，不等式(30)可写为：

$$DW(\text{不可逆}) > -pdV。 \tag{34}$$

因而由式(33)可推断出

$$DQ(\text{不可逆}) < \mathscr{T} d\sigma。 \tag{35}$$

式(34)和(35) 的左边和右边相加必然等于 dU，即系统初始组态和最终组态的内能差。

由式(35)我们有

$$\begin{array}{ll} \mathscr{T} d\sigma > DQ & \text{不可逆过程，} \\ \mathscr{T} d\sigma = DQ & \text{可逆过程。} \end{array} \tag{36}$$

§5 粒子数不变时的热量和功

用另一种方法来考虑热量和功之差常常是有帮助的。这里所处理的是与温度为 $\mathscr{T}$ 的贮库作热接触，具有恒定粒子数的系统。平衡时系统的内能是

$$U=\sum_l \epsilon_l P_l \tag{37}$$

式中 P_l 是系统处在状态 l 的几率。P_l 的值由玻耳兹曼因子给出。

用以描述系统的外参量(如体积)作无限小的准静态变化时，我们有

$$dU=\underbrace{\sum_l \epsilon_l dP_l}_{\mathscr{T}d\sigma}+\underbrace{\sum_l P_l d\epsilon_l}_{-pdV}。 \tag{38}$$

对能量 dU 的贡献一部分来自几率 P_l 的变化，另一部分来自能量 ϵ_l 的变化。第一项是热量；第二项是功。$\sum P_l d\epsilon_l$ 项与式(5)对系统作的机械功的结果是一致的。因而另一项 $\sum \epsilon_l dP_l$ 必然被认为就是式(28)中的 $\mathscr{T}d\sigma$。

[例] **熵的玻耳兹曼定义。**对玻耳兹曼因子

$$P_l=\frac{e^{-\epsilon_l/\mathscr{T}}}{Z} \tag{39}$$

取对数得到

$$\log P_l=-\frac{\epsilon_l}{\mathscr{T}}-\log Z, \tag{40}$$

$$\epsilon_l=-\mathscr{T}(\log P_l+\log Z)。 \tag{41}$$

ϵ_l 和 P_l 间这个关系式只能适用于系统处在平衡时的情况。若我们欲用式(41)描述系统的变化，则这个变化必须是可逆的。

由式(38)和(41)我们求得

$$\mathscr{T}d\sigma=\sum_i\epsilon_i dP_i=-\mathscr{T}\sum_i(\log P_i)dP_i-\mathscr{T}(\log Z)\sum_i dP_i。\quad(42)$$

但是几率是归一的，即 $\sum P_i\equiv 1$，所以 $\sum dP_i=0$。还应进一步注意到

$$d\sum_i(P_i\log P_i)=\sum_i(\log P_i)dP_i+\sum_i dP_i=\sum_i(\log P_i)dP_i。\quad(43)$$

因此式(42)可写为

$$\mathscr{T}d\sigma=\sum_i\epsilon_i dP_i=\mathscr{T}d(-\sum_i P_i\log P_i)。\quad(44)$$

这样，能够把式(42)熵的变化认为是

$$d\sigma=d(-\sum_i P_i\log P_i)。\quad(45)$$

进而把熵表为

$$\boxed{\sigma=-\sum_i P_i\log P_i。}\quad(46)$$

假如已知系统处在非简并的基态，则 $P_0=1$，这时其他所有的 P 都为零。因此 $\sigma=-1\log 1=0$。这表明从式(45)推导出式(46)时没有出现附加常数。

这个关系式称为**熵的玻耳兹曼定义**①。我们是沿着第四章 $\sigma=\log g$ 熵定义的合理思路而把它推导出来的。式(46)的形式通常很有用处。

可以把式(46)应用到闭合系统（U 是常数，N 是常数）中去：若一个闭合系统有 g 个可到达态，则对其中的每个态有

$$P_i=\frac{1}{g}。\quad(47)$$

由于 $\log 1=0$，于是

① 有时也称为吉布斯熵。

$$-P_l \log P_l = -\frac{1}{g}\log\frac{1}{g} = -\frac{1}{g}(\log 1 - \log g) = \frac{1}{g}\log g。 \quad (48)$$

式(46)中共有 g 个项都等于上述数值,因而式(46)便成为

$$\sigma = g\cdot\frac{1}{g}\log g = \log g。 \quad (49)$$

这就是熵的原来的定义。

对于与贮库作热接触和扩散接触的系统，采用类似推导出式(46)的步骤,加上适当修正,可由式(37)得到如下结果:

$$\sigma = -\sum_N\sum_l P(N,l)\log P(N,l)。 \quad (50)$$

[习题 2] $\mathscr{T}$ **和** N **恒定不变时的熵。**设①有一个与温度为$\mathscr{T}$ 的贮库作热接触的、具有恒定粒子数的系统。

(a) 由式(46)和(6.36)的结果证明

$$\sigma = \frac{U}{\mathscr{T}} + \log Z = \frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}(\mathscr{T}\log Z)。 \quad (51)$$

式(51)右边是熵的十分有用的表达式，它只包括 $\mathscr{T}$ 而与 U 无关。

由熵的表达式(51)可以解得配分函数:

$$Z = e^{-(U-\mathscr{T}\sigma)/\mathscr{T}} = e^{-F/\mathscr{T}}, \quad (52)$$

式中我们定义

$$F \equiv U - \mathscr{T}\sigma。 \quad (53)$$

这就是要在第十八章中讨论的自由能。

(b) 由热力学恒等式证明

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\mathscr{T}} + \mathscr{T}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{\mathscr{T}}。 \quad (53a)$$

---

① 参看 p. 124 的附录。

由 $F\equiv U-\mathscr{T}\sigma$，可得

$$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\mathscr{T}}, \tag{53b}$$

因而，自由能 F 的作用如同等温的体积变化过程中的有效能量。这里压强的这些结果明显地不同于式(6)，其中偏微商是在等熵条件下取的。式(53a)右边两项分别表示内能和熵对压强的贡献。晶体中能量的贡献 $-(\partial U/\partial V)_{\mathscr{T}}$ 起决定性作用，而在气体和弹性聚合物中主要是熵的贡献 $\mathscr{T}(\partial\sigma/\partial V)_{\mathscr{T}}$。熵对压强有贡献这一事实证明熵的重要性——那种认为由 $\partial U/\partial V$ 就必能了解压强全部情况的天真想法，对于等温过程来说无疑是很片面的。

[**习题 3**]① **熵的极值特性。**我们知道，只要闭合系统所有可到达态的几率 P_l 相等，则它的熵为极大。

(a) 对于与贮库作热接触的系统，求出 P_l 的表达式，使得按照玻耳兹曼定义的熵是极值。这个极值受下述条件的约束：

$$\sum P_l=1;\qquad \sum\epsilon_l P_l=U。$$

得到的 P_l 结果是

$$P_l=\frac{e^{-\beta\epsilon_l}}{\sum e^{-\beta\epsilon_m}}。$$

(b) 利用 P_l 的结果，求 σ 值，然后证明 $\beta=(\partial\sigma/\partial U)_N$，故可以认为 β 等于 $1/\mathscr{T}$。

§6 热力学关系的产生

本书通篇都要利用热力学量偏微商间的关系。推导这些关系是一种饶有趣味的数学运算，其中的大多数关系式有助于我们从

① 这个问题需要拉格朗日乘子法的数学知识。

实验上较易测定的量得到所要求的热力学量。假定已知体积是压强和温度的函数：

$$V = V(p, \mathscr{T})。 \tag{54}$$

则

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\mathscr{T}} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial \mathscr{T}}\right)_{p} d\mathscr{T}。 \tag{55}$$

(a) 考虑体积不变时发生的变化。于是 $dV = 0$，式(55)可写为

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\mathscr{T}} = -\left(\frac{\partial V}{\partial \mathscr{T}}\right)_{p}\left(\frac{\partial \mathscr{T}}{\partial p}\right)_{V}, \tag{56}$$

或写为

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathscr{T}}\right)_{p} = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\mathscr{T}}\left(\frac{\partial p}{\partial \mathscr{T}}\right)_{V}。 \tag{57}$$

(b) 用式(57)除式(56)求得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathscr{T}}\right)_{V} = \frac{1}{(\partial \mathscr{T}/\partial p)_{V}}。 \tag{58}$$

(c) 假定要求$(\partial V/\partial p)_{\mathscr{T}}$。由式(55)可得到

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\mathscr{T}} + \left(\frac{\partial V}{\partial \mathscr{T}}\right)_{p}\left(\frac{\partial \mathscr{T}}{\partial p}\right)_{\sigma}。 \tag{59}$$

定压热容量和定容热容量两者间优美的关系的推导将放在第十九章说明。

[习题 4]　熵对温度的依赖关系。试利用

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{N} dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{U} dN \tag{60}$$

和式(4.28)的结果证明

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mathscr{T}}\right)_{N} > 0 \qquad \text{当 } \mathscr{T} > 0 \text{ 时；} \tag{61}$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mathscr{T}}\right)_N<0 \qquad \text{当 } \mathscr{T}<0 \text{ 时。} \tag{62}$$

[习题 5]　熵的实验确定。在室温下如何确定固体的熵值？(a)为此，实验上应该测量哪些量？(b)需用些什么实验设备？(c)若温度为绝对零度时取能量 $U=0$，那么在室温下如何确定固体的能量？

[习题 6]　聚合物的弹性。一维系统的热力学恒等式由式(20)给出：

$$\mathscr{T}d\sigma = dU - \mu dN - fdl。 \tag{63}$$

式中 f 是作用在线性聚合物上的外力，dl 是线性聚合物的伸长量。与式(11)相类似，可以改写成微商形式从而求得

$$-\frac{f}{\mathscr{T}} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial l}\right)_{U,N}。 \tag{64}$$

试考虑由长度为 ρ 的 N 个链组成的聚合物链，每个链指向左边和指向右边的机会是均等的。由母函数(A3)可求出，从头到尾总长(直线距离)为 $l=2|m|\rho$ 的排列的数目是

$$g(N,m) = \frac{2N!}{\left(\frac{1}{2}N+m\right)!\left(\frac{1}{2}N-m\right)!}, \tag{65}$$

这个结果基本上与式(2.12)相同，但这里 m 取正值。

(a) 当 $|m|\ll N$ 时，证明

$$\sigma(l) = \log g(N,0) - \frac{l^2}{2N\rho^2}。 \tag{66}$$

(b) 证明伸长为 l 时，作用力为

$$f = \frac{l\mathscr{T}}{N\rho^2}。 \tag{67}$$

注意，作用力与温度成正比。这个力是由于聚合物趋向卷曲产生

的：无规则的螺线状排列的熵值比非螺线状组态的熵值要高。加热橡皮带(比如使用火柴)会使它收紧，而加热钢丝，则它会伸长。

詹姆士(H. E. James)和古思(E. Guth)对橡胶弹性理论进行了讨论，参见 Journal of Chemical Physics **11**, 455(1943)；Journal of polymer Science **4**, 153(1949)；也可参阅 L. R. G. Treloar, *Physics of rubber elasticity*, Oxford, 1958。

热力学定律的小结

通常研究热力学时都把它作为一门演绎的学科，而无需乎涉及熵的统计定义，方程(4.18)。用这种方法研究热力学时要引入几个称之为热力学定律的假设，它们是：

第零定律。若两个系统都与第三个系统达到热平衡，则这两个系统必定相互达到热平衡。

第一定律。能量是守恒的；热是能量的一种特殊形式。

第二定律。若某一时刻闭合系统所处的宏观组态不是其平衡组态，则最可几结果是该系统的熵随着时间的推移单调地增加。

热力学第二定律有许多表述方式①。这里给出的表述与目前的处理方法最为紧密相关。另一种重要的表述，即开耳芬(Kelvin)假设，强调的是热转换成功的限度：不可能制造出一种循环工作的机器，它只从贮库吸取热量用来作等量的机械功，而不产生任何其他影响。

第三定律。系统的熵具有这样的特性：当 $\mathscr{T}\to 0$ 时，$\sigma\to\sigma_0$，其中 σ_0 是与作用在系统上的外参量无关的常数。

① H. B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, 1960 年和 A. B. Pippard, *Elements of Classical thermodynamics*, Cambridge, 1957 年第四章对此作了极好的讨论。

上述这些定律在热物理学的统计公式表示中起到如下的作用：

(a) 第零定律是温度定义的基础。

(b) 第一定律是能量守恒的一种表述。

(c) 第二定律仍只是一个似为合理的假设，不过这个假设符合实际并为我们全部日常观测所证实。

(d) 第三定律没有任何特殊的意义；它是关于基态能级或可到达基态能级的简并度的不变性的假设。

热物理学的统计公式是建立在几个假设的基础上的：

(a) 闭合系统的所有可到达态出现的机会是均等的。

(b) 对系综所取的物理量的平均值等于该量在平衡态时的值。

(c) 在一个足够大的系统中物理量的平均值可以用此系统最可几组态中相应的值来代替。这个假设使用方便，但不是基本假设；因为，我们总是计算小系统的平均值本身，而总是把贮库取为宏观系统。

(d) 熵增加原理(第二定律)。

附　　录

在本书第一版中，熵的玻耳兹曼定义式(7.46)的主要用途是建立了如下关系式

$$-\mathscr{T}\log Z = U - \mathscr{T}\sigma \equiv F。 \tag{68}$$

我们甚至可以不用玻耳兹曼的定义也能推导上述关系式，其步骤如下：

由

$$Z(\mathscr{T},V) = \sum_i e^{-\epsilon_i/\mathscr{T}} \tag{69}$$

可得

$$d(\log Z)=\frac{1}{2}\left[\left(\sum\frac{\epsilon_l}{\mathscr{T}^2}e^{-\epsilon_l/\sigma}\right)d\mathscr{T}-\left(\frac{1}{\mathscr{T}}\sum\frac{\partial\epsilon_l}{\partial V}e^{-\epsilon_l/\sigma}\right)dV\right]$$

$$=\frac{U}{\mathscr{T}^2}d\mathscr{T}+\frac{p}{\mathscr{T}}dV。\tag{70}$$

把此结果与下列微分相比较

$$d\left(-\frac{F}{\mathscr{T}}\right)=d\left(-\frac{U}{\mathscr{T}}+\sigma\right)=\frac{U}{\mathscr{T}^2}d\mathscr{T}-\frac{dU}{\mathscr{T}}+d\sigma,\tag{71}$$

并利用热力学恒等式得到

$$d\left(-\frac{F}{\mathscr{T}}\right)=\frac{U}{\mathscr{T}^2}d\mathscr{T}+\frac{p}{\mathscr{T}}dV。\tag{72}$$

把式(72)和(70)相比较，可得式(68)的结果。任一积分常数已吸收在能量之中。我们只由第四章熵的定义出发就得到了全部结果，这从逻辑上来看是极其令人满意的。

第八章　热力学温度

本章我们讨论惯用的绝对温标即开耳芬热力学温标的定义。由这种温标确定的温度单位用 °K 或 K 表示，其中文代号为开。我们以后经常用 °K 来表示。现在就开氏温标的温度 T 与第四章定义的基本温度 $\mathscr{T}$ 之间的关系进行讨论，后者的定义是

$$\frac{1}{\mathscr{T}}\equiv\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_{V,N}。$$

§1　卡诺循环和热力学温度

初看起来下面介绍的开氏温标的定义会使读者觉得十分特殊。这个定义通过一个假想的实验给出。实际上温度从不用这种方法来确定，温度只能是用那些在热力学意义上与它等价的方法来确定。

我们取一定量的任何液体或气体进行如图 1 所示的可逆循环。这种循环就是通常用来定义开耳芬热力学温标的**卡诺循环**。卡诺循环的特点是能量交换只在两个温度时才进行，利用这个特点可以方便地定义开耳芬热力学温标。与关系式 $DQ=\mathscr{T}d\sigma$ 相类似，对一个可逆过程，我们假设开氏温度 T 具有这样的特性：$DQ=k_BTd\sigma$。这里 k_B 是待定常数，σ 是熵。我们定义惯用的熵 S 为 $S\equiv k_B\sigma$，因而 $DQ=TdS$。

卡诺循环中的四个过程是：

1→2　温度为 T_h 的等温膨胀。热量 Q_h 从高温贮库流至系统，系

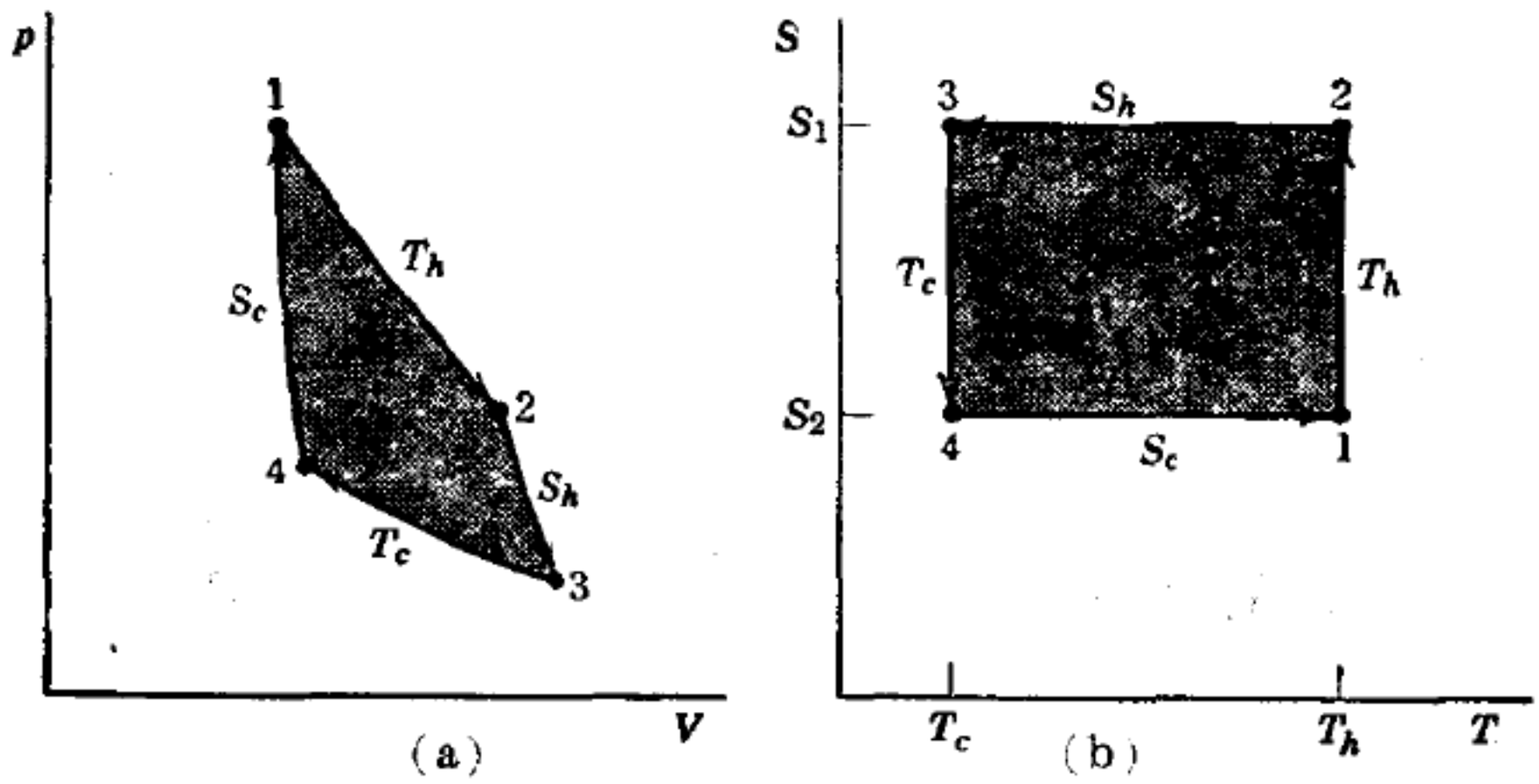


图1　卡诺循环，以(a)中压强作为体积的函数曲线和(b)中熵作为温度的函数曲线来说明。(b)中由垂直过程和水平过程定义的卡诺循环可应用于任何工作物质。由图可见，在3→4的过程中，熵减少了。这并不违反熵增加原理，因为系统不是闭合的。由3→4的过程中，我们必须对系统作功才能使它的熵减少。循环进行的方向决定了我们使用的是热机还是致冷机。图上所示的方向相应于**热机**：系统在温度为 T_h 时吸取了一定的热量，并输出了机械功。而在较低温度 T_c 时系统放出较少的热量。若这个循环沿相反方向进行，则是一个**致冷机**：系统从低温贮库吸取热量，然后向高温贮库放出较多的热量。为了提供向温度为 T_h 的高温热源放出多余热量，必须对致冷机做一定的机械功。

统熵的变化为 $\int_1^2 dS = Q_h/T_h$，式中 Q_h 是正的。

2→3　等熵膨胀。

3→4　温度为 T_c 的等温压缩。热量从系统流至低温贮库。系统熵的变化为 $\int_3^4 dS = Q_c/T_c$；式中 Q_c 是负的。

4→1　等熵绝热压缩，系统回复到原来的状态1。

这四个过程构成一个完整的卡诺循环。

系统经过一个卡诺循环后，它的净熵变化是零，因为系统最终回到了原来的组态1。温度、压强和体积也都恢复到它们的初始值。也就是说，

$$\oint dS = \int_1^2 dS + \int_3^4 dS = 0。 \tag{1}$$

注意，在等熵过程2→3或4→1中，熵没有任何改变。若循环可逆

地进行，则式(1)等价于

$$\frac{Q_h}{T_h}+\frac{Q_c}{T_c}=0, \tag{2}$$

因为

$$Q_h=T_h(S_2-S_1)=T_h(S_h-S_c);$$

$$Q_c=T_c(S_4-S_3)=T_c(S_c-S_h), \tag{3}$$

其中 Q_h 是正量，Q_c 是负量。熵 S_h 和 S_c 由图 1 确定。

图 2 和图 3 对比了热机和致冷机卡诺循环的工作状况。它们的唯一区别就是循环进行的方向相反。

$$\boxed{\frac{T_h}{T_c}=\frac{|Q_h|}{|Q_c|}}。 \tag{4}$$

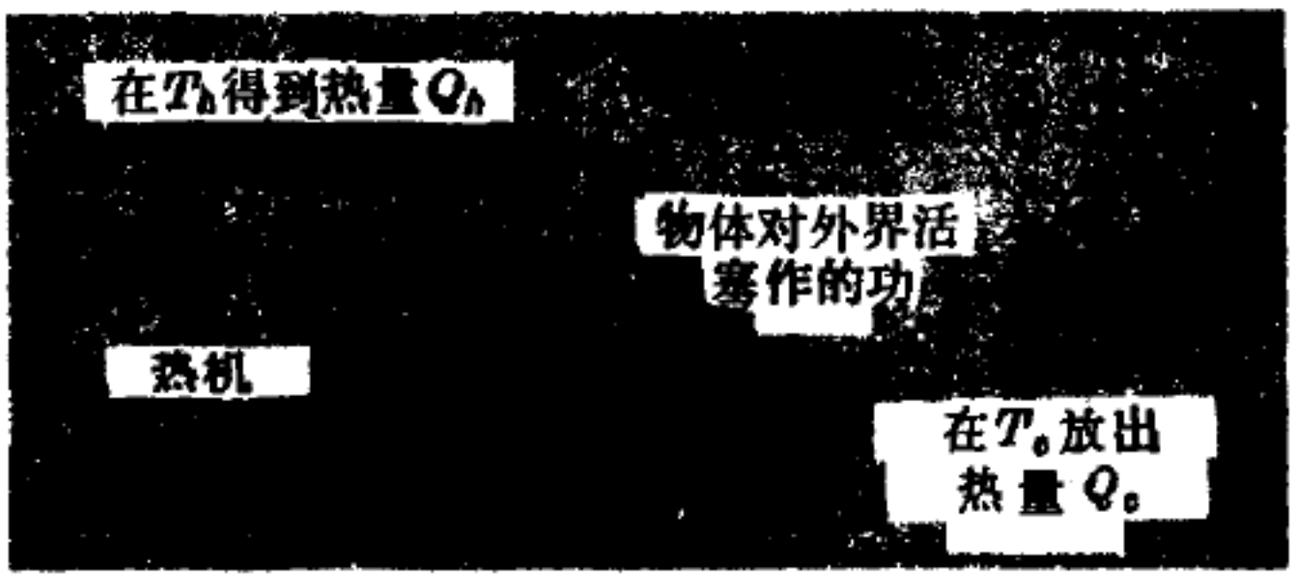


图 2　在热机中，燃料的燃烧导致热量输送给在较高温度 T_h 下作等温膨胀的工作物质。随之工作物质在等熵条件下作绝热膨胀，对外界作较多的功，与此同时它自身冷却了。在较低温度 T_c，向低温贮库放出热量 Q_c。

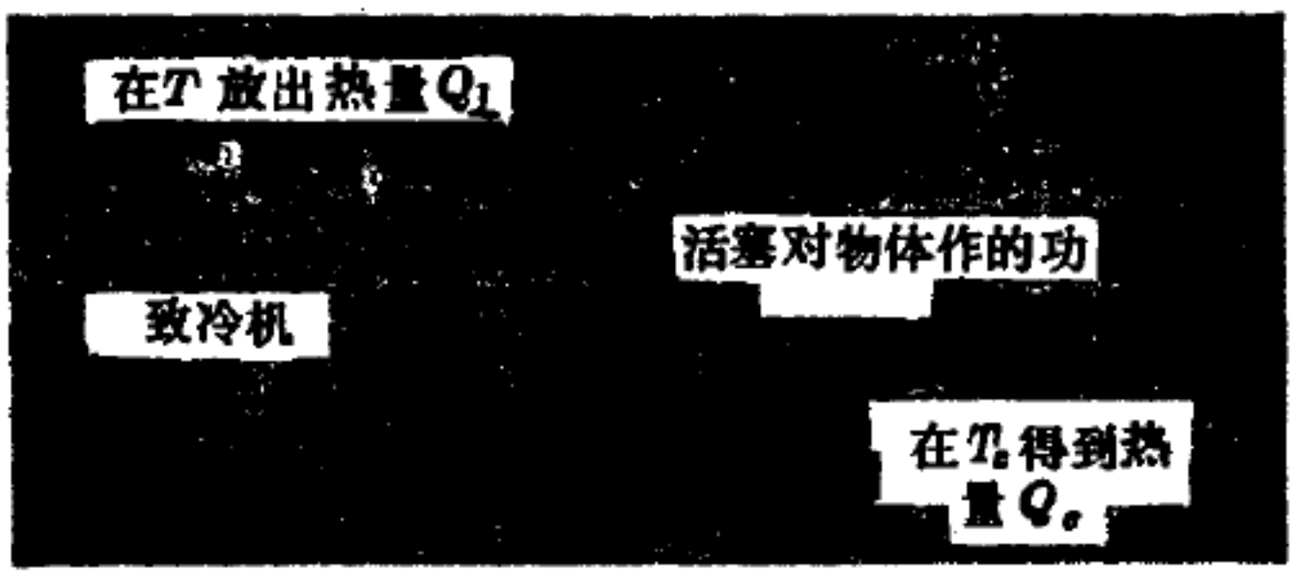


图 3　在致冷机中，冷却环中的工作物质从温度为 T_c 的低温贮库取得热量 Q_c。外界机械对工作物质作机械功，在较高温度 T_h 的等温膨胀过程中工作物质放出热量 Q_h。

我们用这个关系式定义与进行卡诺循环的特殊工作物质的性质无关的**热力学温标**。热量 Q_h 和 Q_c 可直接由实验测得。此卡诺循环是由四个过程来定义的(两个过程 $\Delta T=0$;两个过程 $\Delta S=0$),由于这个定义与循环中使用的特定的液体或气体无关,所以卡诺循环极为出色地对任何两个热力学温度的比值作出了定义。为了得到绝对温度 T_c,我们只需对某一容易设立的参考点指定出一个 T_h 的值即可。

[习题 1] **卡诺循环的效率**。我们知道,沿顺时针方向取的积分值 $\oint pdV$ 就是热机所作的功。(a)证明热机沿卡诺循环工作一次作的功是

$$|W|=\oint pdV=Q_h\left(1-\frac{T_c}{T_h}\right)。\tag{5}$$

从贮库吸收得来的热量中能够释放出来作功的热量的相对比率称为**热机的热力学效率**。卡诺热机的热力学效率是

$$\frac{|W|}{Q_h}=1-\frac{T_c}{T_h}。\tag{6}$$

根据在温度为 T_c 时从系统中放出热量 Q_c 的假设,可以证明① 在能够把热量转化为对外作功的任何循环过程中,以卡诺循环的效率最高。(b)证明,对卡诺致冷机来说,从周围吸取的热量与外界对致冷机作的功的比值是

$$\frac{Q_c}{W}=\frac{T_c}{T_h-T_c}。\tag{7}$$

---

① 设有任一其他热机循环过程在 T-S 平面上的一条曲线。这样的曲线可以用如图 1b 所示的一系列矩形卡诺循环表示。其中任何一个矩形在低于 T_h 的温度时吸取热量或在高于 T_c 的温度时放出热量,其效率都比式(6)的效率低。最大效率是一个只包括两种温度的循环的效率,即卡诺循环的效率。

森

比值 Q_c/W 称为**致冷机性能系数**。(c)注意，卡诺致冷机性能系数的值可能大于 1。说明为什么这个结论不违反能量守恒定律？

§2 开耳芬热力学温标

绝对热力学温标或**开耳芬温标**是在 1954 年采用水的三相点① 作为基本参考点而定义的(图 4)，指定水的三相点的精确温度是 273.16K。用基本温度 $\mathscr{T}$ 来表示，水的三相点值为 $\mathscr{T} = k_B T = (1.3805 \times 10^{-16}$ 尔格·度$^{-1}) \times (273.16$ 度$) = 3.771 \times 10^{-14}$ 尔格。这个值不是一个规定值，而是一个实验值，因为 k_B 是绝对温度和基本温度间的一个测量得到的转换因子。本书中凡是简单地给出K的温度都是指开耳芬温度。

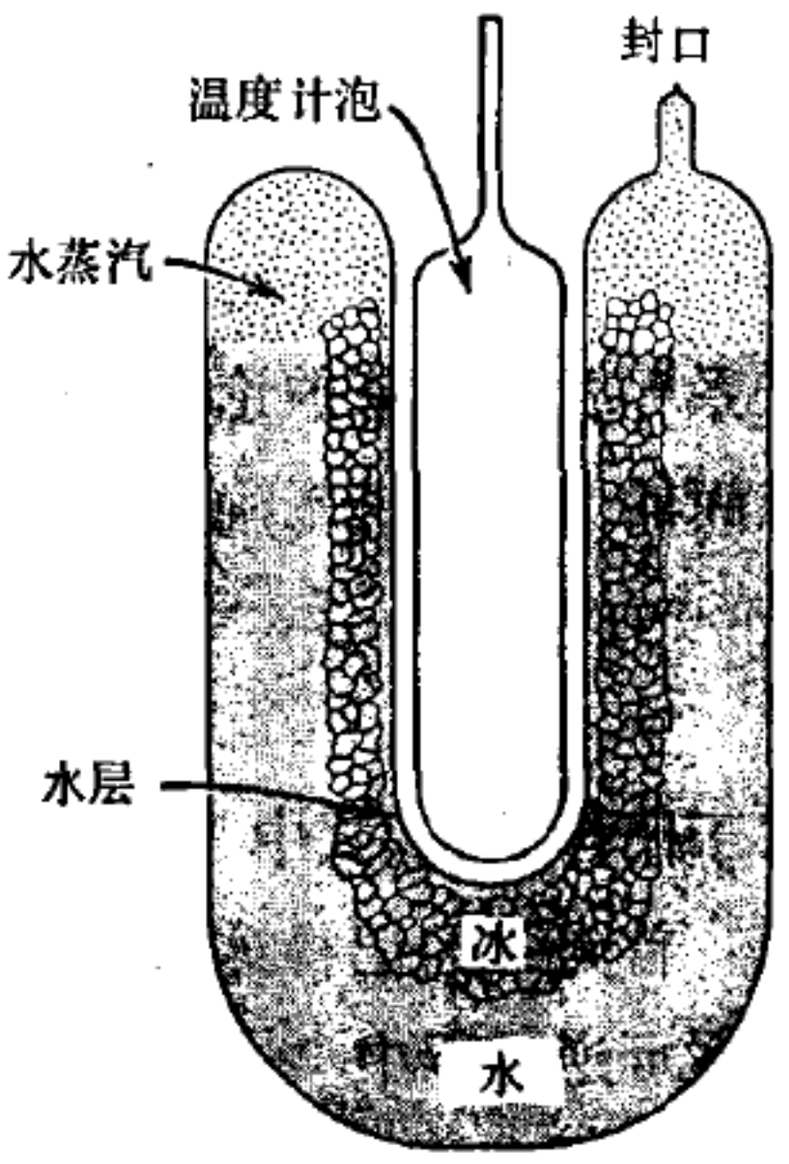


图 4　三相点槽中放有一温度计，此温度计处在水、冰、汽共存平衡的温度。这温度规定为273.16° K。

热力学百分温标的零度定义为在纯水三相点以下 0.01K 处的温度。因此，根据定义，百分温标的绝对零度的精确值等于 −273.15。这样规定的意图是使百分温标的零度完全与一大气压下冰和饱和空气下的水的平衡温度一致。国际上有关当局推荐使用摄氏温标这个名字来代替百分温标。

国际实用温标不是热力学温标。规定这种温标的目的是想用

① 水的三相点有唯一的温度和唯一的压强，在此条件下水、冰、汽共存。这些将在第二十章中讨论。

具有足够精度的实用方法来表示热力学温标以满足科研和工业实验室的日常需要。它建立在六个固定的、可再现的平衡温度基础上，它们均在一个标准大气压下测定：

0C	水的冰点(冰和饱和空气下的水)
100C	液态水和它的蒸汽
−182.970C	氧的沸点
444.600C	硫的沸点
960.8C	银的凝固点
1063.0C	金的凝固点。

§3 T 和$\mathscr{T}$的联系

如何才能建立已知开氏温度 T 值和相应的基本温度$\mathscr{T}$间的联系呢？由上节的论述可知，开氏温度是由工作在T和水的三相点间的卡诺热机来确定的，而基本温度由下式定义

$$\frac{1}{\mathscr{T}}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{N,V}, \tag{8}$$

对于闭合系统，式中 $\sigma=\log g$。

首先我们记得这两种温标互成正比，因为在第七章中已证明了在可逆过程中 $\mathscr{T}$ 具有 $DQ=\mathscr{T}d\sigma$ 这种特性，并假定T也具有 $DQ=k_BTd\sigma$ 这种特性，式中 k_B 是待定常数。因此

$$\boxed{\mathscr{T}=k_BT}。 \tag{9}$$

我们称 k_B 为玻耳兹曼常数。为联系 DQ 和 T 而假定的表达式等价于(通常也用作)卡诺循环下的T的定义。在卡诺循环下无需明显地确定 $d\sigma$ 的值，就能够巧妙地确定出 T。

实验上确定T和$\mathscr{T}$ 之间联系的方法是这样的：对于任何系

统，在已知温度T'下测出 $\mathscr{T}$。其中可能的系统有：

(a) 对于N个原子组成的理想气体，我们知道(第十一章)

$$pV = N\mathscr{T}, \tag{10}$$

式中 p、V 和 N 均可由实验测定。至于真实气体(非理想气体)，需对式(10)的理想气体定律作出小的修正，这些修正可由另外与之无关的实验来确定。

(b) 与贮库作热接触的系统处在态 1 和 2 的几率之比是

$$\frac{P_1}{P_2} = e^{-(\epsilon_1 - \epsilon_2)/\mathscr{T}}。 \tag{11}$$

对于顺磁性系统，我们通过测量其磁矩可以确定 P_1 和 P_2 的值，而$(\epsilon_1 - \epsilon_2)$的值则可用射频频谱或微波波谱测定。这样由式(11)就可计算出 $\mathscr{T}$ 值。这种方法的许多变型都能用来求出 $\mathscr{T}$。

实际中上述方法(a)被用来确定玻耳兹曼常数。目前实验确定的玻耳兹曼常数的数值① 是

$$\boxed{k_B = 1.38054(\pm 6) \times 10^{-16}\text{尔格}\cdot\text{度}^{-1}。} \tag{12}$$

常用的熵 S 的定义是这样的：使

$$DQ = TdS \tag{13}$$

在N保持不变的准静态过程中成立。但是，由 T 的定义得

$$DQ = \mathscr{T}d\sigma = k_B T d\sigma。 \tag{14}$$

由此得到

$$\boxed{S = k_B\sigma。} \tag{15}$$

---

① 参看 E. R. Cohen 和 J. W. M. DuMond, "Our knowledge of the fundamental constants of Physics and Chemistry in 1965", Reviews of Modern Physics **37**, 537(1965)。 B. N. Taylor 和 W. H. Parker 给出更新的测量数据, Reviews of Modern Physics **41**, July 1969;他们提出 $k_B = 1.380622 \pm (59) \times 10^{-16}$ 尔格·度$^{-1}$。

这个关系式建立起常用的熵 S 与基本熵 σ 间的联系。

参 考 书

H. F. Stimson, "Heat units and temperature scales for calorimetry", American Journal of Physics **23**, 614(1955).

Temperature-Its measurement and control in science and industry, vol. III, Ed.-in-Chief C. M. Herzfeld; Part I, *Basic concepts, standards and methods*, ed. F. G. Brickwedde, Reinhold, 1962。尤其可参阅 C. M. Herzfeld 的文章 "The thermodynamic temperature scale, its definition and realization", pp. 41-50.

现行的温度测量方法概述

实验室中实际使用的测量温度和校准仪器的方法已在标准教科书和有关参考书中进行讨论。在下面的表中我们列出几种最常用的方法。进行测量用的温度计均按某些基本标准作校准，这里的精度是指绝对温度测量的精度。

温　　度　　计	实用温度范围，单位：度	精度，单位：度
硝酸铬镁的磁化率①	0.002 到 1	
定容气体	4 到 20	±0.002
蒸汽压压强计	He^3: 0.3 到3.2	±0.01
	He^4: 1 到 4.2	±0.01
碳电阻	0.05 到 10	±0.01
锗电阻	0.05 到 20(能用至77K)	±0.0001
热电偶		
(a) 铜-康铜	20 到 300 以上	在 300K 时为 ±0.002 在 77K 时减至 ±0.1
(b) 金合金	4以上	
铂电阻	10 到 903	随温度而变化，在300K时一般为 ±0.01
砷化镓 *pn* 结二极管	10 到 300	±1
光测高温计	1000 以上	

① 参阅 R. B. Frankel, D. A. Shirley 和 N. J. Stone, Physical Review **140A**, 1020(1965).

第九章　费密子和玻色子：分布函数

“在一个原子中永远不可能存在两个或好几个全部量子数都相同的价电子。如果一个电子处在全部量子数都有确定值的状态，则该状态就是被占据了。”

（W．泡利1925）①

---

① 这是泡利的著名论文 Über den Zusammenhang der Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der komplexstruktur der spektren 中给出的不相容原理最初表述的摘译。见 Zeitschrift für Physik 31, 765—783 (1925)。以后我们就用**轨道**来代替论文中**状态**一词。

§1 费密子和泡利原理

泡利不相容原理的最初的表述虽不是最普遍的表述，但却是最基本的表述。用我们现在的话来说，这种表述就是任何一个轨道 l 上最多只能被一个电子占据。那什么是轨道呢？

轨道这个词在这里以及在原子和分子理论中都是非常有用的。它表示一**仅有一个粒子的系统**的薛定谔 (Schrödinger) 方程或波动方程的一个状态。在我们的实际应用中，轨道是指被限制在一定体积内，通常是立方体内的自由粒子的量子态。在第十章中我们将会看到，这些轨道形式上是很简单的。轨道这个词① 使我们能把一个具有 N 个电子的系统的薛定谔方程的一个精确量子态同指定 N 个电子处在 N 个不同轨道上而构成的一个近似量子态区别开来，在这个近似量子态中，每个轨道都是单粒子薛定谔方程的一个解。一般情况下，可被占据轨道的数目是无限的；N 个电子只占据其中的 N 个轨道。

只是在粒子间不存在相互作用的条件下轨道模型才是所研究问题的精确解。泡利原理有其更普遍的表述形式，这一形式能使我们讨论它加在 N 个粒子的精确波函数所允许的形式上的限制条件。这里我们只采用泡利原理最基本的表述，即一个轨道允许的占有率是零或 1。

泡利原理是形成原子的壳层结构的主要原因，也就是元素周期表的规律性的主要原因。作为该原理应用的一个例子即是，具有三个电子的锂原子处在基态时，一个电子在 $1s\uparrow$ 轨道上，另一个电子在 $1s\downarrow$ 轨道上，第三个电子在 $2s\uparrow$ 或 $2s\downarrow$ 轨道上。这里数字 1 或 2 是轨道的主量子数。字母 s 习惯上表示轨道角动量为零的量

① 这里使用的轨道这个词完全与原子轨道角动量无关。

子态；箭头↑或↓表示指定轨道上电子自旋的取向。如果能把 $2s$ 轨道上的电子放到任何一个 $1s$ 轨道中，则锂原子的总能量将会更低些（见图 1.1）。但是，由此会造成一个轨道同时被两个电子占据，这是泡利原理不允许的。

不相容原理与两个电子因静电斥力 e^2/r 而相互排斥这一事实毫无关系。在任何正确描述多电子系统的行为的问题中，与粒子间相互作用一起，不相容原理是一个必须加以考虑的物理定律。即便电子带的电荷为零，不相容原理仍然是正确的。例如，该原理对原子核中的中子也是成立的。

现在已经知道，凡自旋角动量或内禀角动量为 $\hbar$ 的半整数倍的一切基本粒子或复合粒子都遵从不相容原理。中子和中微子，以及电子、正电子和质子的自旋角动量都是 $\frac{1}{2}\hbar$，它们都遵从不相容原理。具有两个电子、两个质子和一个中子的总自旋为 $\frac{1}{2}\hbar$ 的 He^3 原子是遵从不相容原理复合粒子的一个例子。这个原理不适用于自旋角动量为零或 $\hbar$ 整数倍的粒子。遵守不相容原理的粒子称为**费密子**①。

物理学中已知的粒子有两类：费密子和玻色子。表 1 概述了它们的性质。对可以占有同一轨道的玻色子的数目并没有任何限制。我们将在本章的后面部分论述玻色子。一个 He^4 原子就是一个玻色子：这个原子有两个电子、两个质子和两个中子。总自旋为零。

---

① 对具有量子论知识的读者来说：若自旋量子数为1/2的粒子满足狄喇克方程，则存在有正能量和负能量的轨道。只有在全部负能量轨道被填满的情况下类电子轨道或正能量轨道才可能是稳定的。但满轨道的概念正是不相容原理。（这个论证恰恰意味着一个轨道的占有率必须是有限的；更完整的论证是利用对易关系公式证明占有率只能是零或1。参阅 F. Mandl, *Introduction to quantum field theory*, Interscience, 1960, p. 53.

表 1　费密子和玻色子的分布规律

粒子类型	自旋量子数（以 $\hbar$ 为单位）	例	轨道占有率	分　布　函　数
费密子	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \cdots$	电子、质子	0, 1,	费密-狄喇克
		中子、He^3原子		$f(\epsilon)=\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\tau}+1}$
玻色子	0, 1, 2, …	光子、氘核		玻色-爱因斯坦
		He^4 原子	0, 1, 2, 3, …	$n(\epsilon)=\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\tau}-1}$

泡利原理指的是全同费密子对一个轨道的占有率：中子和质子不是全同粒子，故一个中子和一个质子可以占有原子核中同一轨道，但两个中子不能占有同一轨道。电子和正电子虽然都是费密子，但不是全同粒子，所以一个电子和一个正电子能够占有同一轨道。对金属中正电子（带正电荷的电子）进行的许多实验① 令人信服地证明了金属中一个正电子能够占据已被一个电子占据着的传导电子轨道。

§2　费密-狄喇克分布函数

现在来研究被一个电子占据着的单个轨道② 组成的系统。如图 1 和图 2 所示，该系统与贮库作热接触和扩散接触。实际系统可由很大数目的 N 个电子组成。但只集中讨论一个轨道并把它称

① A. T. Stewart 在 *Positron annihilation* 一书中评述了金属中正电子这一专题。金属中传导电子轨道通常被称为布洛赫(Bloch)状态。

② 我们再次强调指出，轨道是一个单粒子系统的一个状态而不是存在相互作用的 N 个粒子的整个系统的状态。轨道是单粒子的薛定谔方程的解。若粒子间的相互作用相当重要，则把 N 个单粒子轨道迭加以构成 N 个粒子的状态，就不是好的近似。但对许多问题来说，这种近似效果极佳。适用于精确的多体波函数的泡利原理的更普遍的表述，放在量子力学的教科书中讨论。本书的第十章也将触及到这个问题。

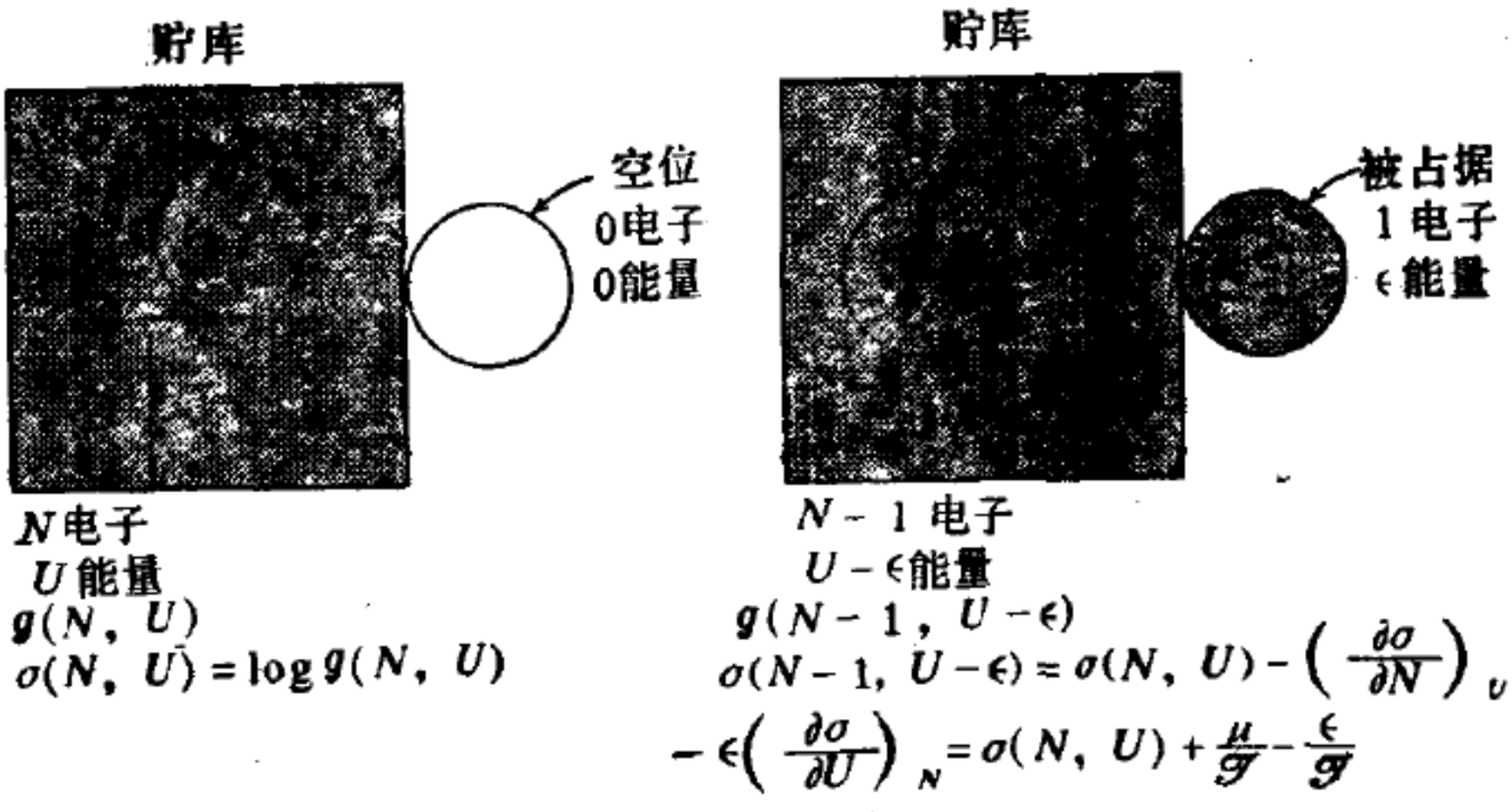


图1　我们把最多被一个电子占据的单个轨道作为系统。该系统与温度为 θ 的贮库作微弱的热接触和扩散接触。被占据轨道的能量 ϵ 可以是被限制在一定体积中且有确定自旋取向的自由电子动能。其他允许的量子态可被认为是用来构成贮库的。若系统未被电子占据，则贮库有 N 个粒子；若系统被一个电子占据，则贮库就有 $N-1$ 个粒子。

为系统是极其有助益的。被总数为 N 或 $N-1$ 个电子占据着的实际系统的所有其他轨道都被看作为贮库。现在的问题是需要求出由此挑选出来的轨道的热平均占有率。

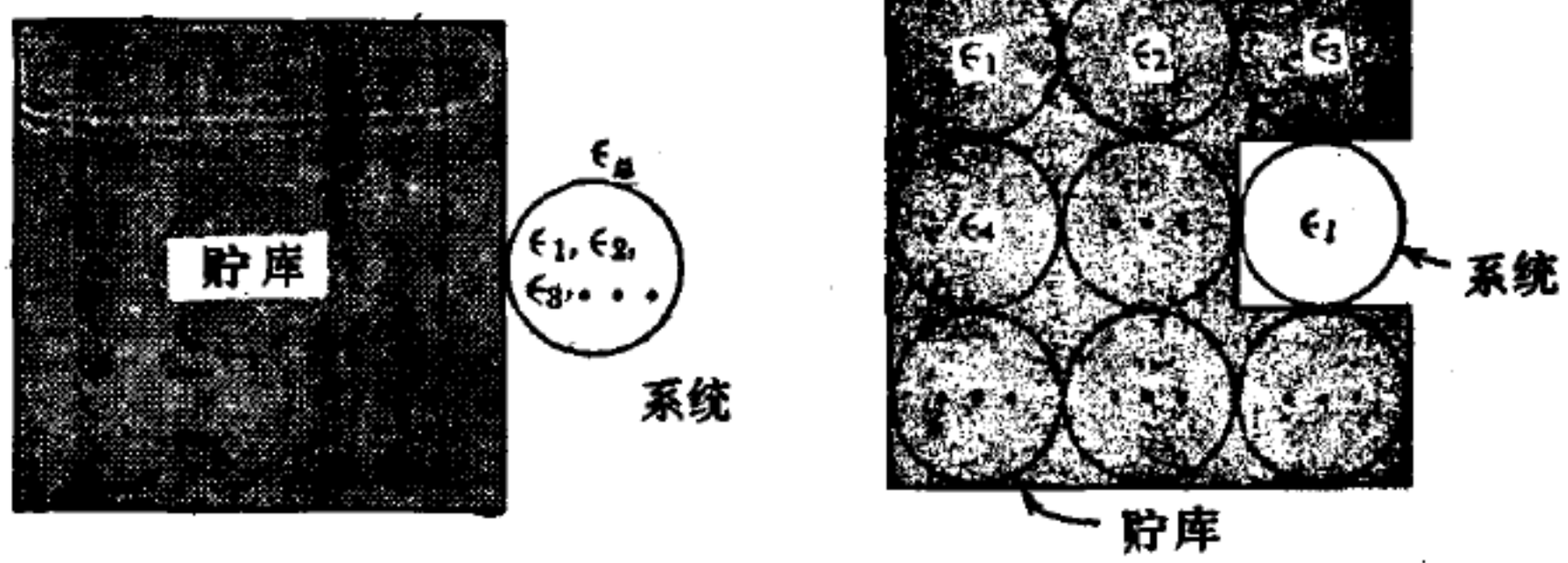
电子是费密子，一个轨道或者没有被电子占据或者被一个电子占据。由泡利不相容原理，绝不允许出现其他的占有率。如果轨道未被占据，则系统的能量便取为零；如果轨道被一个电子占据，则系统的能量是 ϵ。

这个系统的巨和很简单：由式(6.20)巨和的定义，则有

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda e^{-\epsilon/\theta}。 \tag{1}$$

这里第一项来自占有率 $n=0$ 和能量 $\epsilon=0$ 的组态。第二项 $\lambda e^{-\epsilon/\theta}$ 表示轨道被一个粒子占据时 $n=1$ 和能量为 ϵ 的组态。

轨道占有率的热平均值是巨和中 $n=1$ 的项与 $n=0$ 和 $n=1$ 这两项之和的比值：



(a) (b)

图 2 (a)中画出了研究无相互作用粒子系统的明显的方法。每个能级表示一个轨道,它是单粒子系统薛定谔方程的一个解。系统的总能量是

$$\epsilon_{总} = \sum_i n_i \epsilon_i$$

式中 n_i 是能量为 ϵ_i 的轨道 i 中的粒子数。对于费密子的情况,$n_i = 0$ 或 1。(b)把单个轨道作为系统的处理方法远比(a)的方法要简单,但却同样正确。图中所示的系统可以是能量为 ϵ_l 的轨道 l。这里把其他所有轨道看作是贮库。这种单轨道系统的总能量是 $\epsilon = n_l \epsilon_l$,其中 n_l 是该轨道上的粒子数。这里用单个轨道作为系统的理由是:我们假定粒子之间的相互作用是很微弱的。若考虑的是与轨道 l 有关的费密子系统,则存在两种可能性:或者系统的粒子数为零,能量为零;或者系统有一个粒子,能量为 ϵ_l。因此,这个系统的巨和仅由两项组成

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda e^{-\epsilon_l / \mathcal{T}}。$$

第一项来自轨道占有率 $n_l = 0$ 的组态,而第二项来自 $n_l = 1$ 的组态。

$$\langle n(\epsilon) \rangle = \frac{\lambda e^{-\epsilon/\mathcal{T}}}{1 + \lambda e^{-\epsilon/\mathcal{T}}} = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\epsilon/\mathcal{T}} + 1}。 \tag{2}$$

我们引入常用符号 $f(\epsilon)$ 来表示费密子的平均占有率,$f(\epsilon)$ 的定义是

$$f(\epsilon) \equiv \langle n(\epsilon) \rangle。 \tag{3}$$

我们记得 $\lambda \equiv e^{\mu/\mathcal{T}}$,式中 μ 是化学势。这样可把式(2)写成下述标准形式

$$\boxed{f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/\mathcal{T}} + 1}。} \tag{4}$$

这个结果通称为费密-狄喇克分布函数①。式(4)给出的是在能量为 ϵ 的单个轨道情况下费密子的平均数。图3是参数 μ 和 $\mathscr{T}$ 为特定值时的 FD(费密-狄喇克的缩写)分布函数曲线。

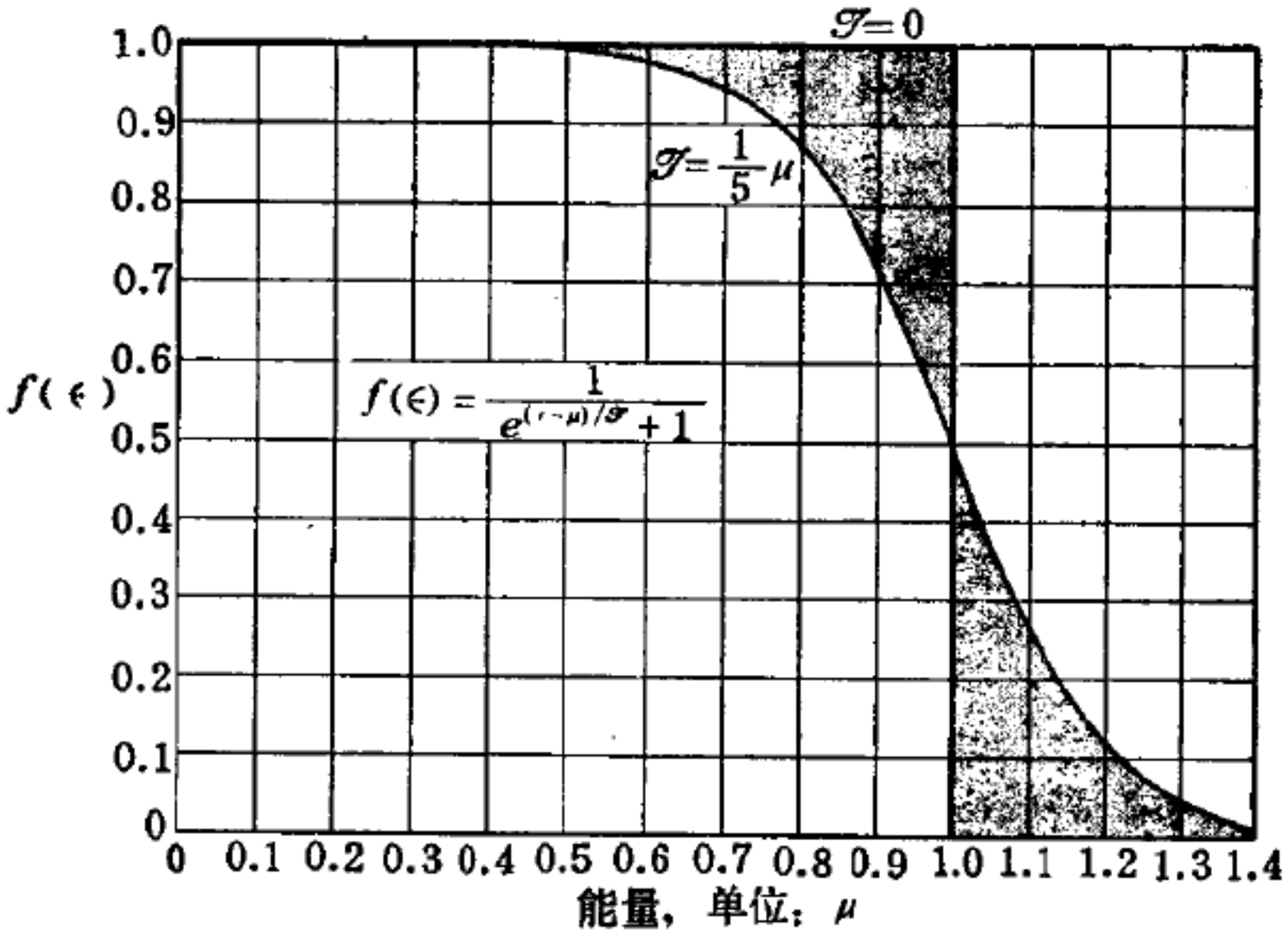


图3　温度为零和温度 $\mathscr{T}=\frac{1}{5}\mu$ 时，费密-狄喇克分布函数 $f(\epsilon)$ 随 ϵ/μ 的变化曲线。$f(\epsilon)$ 的值给出了系统处在热平衡时，一定能量的轨道被占据的百分率。当系统从绝对零度开始加热，电子便从 $\epsilon/\mu\ll1$ 的阴影区域转移到 $\epsilon/\mu\gg1$ 的阴影区域。金属的 μ 值相当于 50,000K。

在固体物理领域中，常常把化学势 μ 称为**费密能级**。化学势一般与温度有关。温度为零的 μ 值常写为 ϵ_F；也就是，

$$\mu(\mathscr{T}=0)\equiv\mu(0)=\epsilon_F。\tag{5}$$

我们把 ϵ_F 称为**费密能量**。

如图4所示，考虑由许多个独立轨道组成的一个系统。在温

---

① 这个分布函数是由费密和狄喇克两人各自独立地发现的。他们的结论都是根据前一年泡利所写的有关发现不相容原理的论文导出的。狄喇克的论文涉及到新量子力学，它包括了以这个理论作出的泡利原理假设的普遍表述形式。E. Fermi, Zeitschrift für Physik **36** 902(1926) 和 P. A. M. Dirac, Proceedings of the Royal Society of London **A112**, 661(1926).

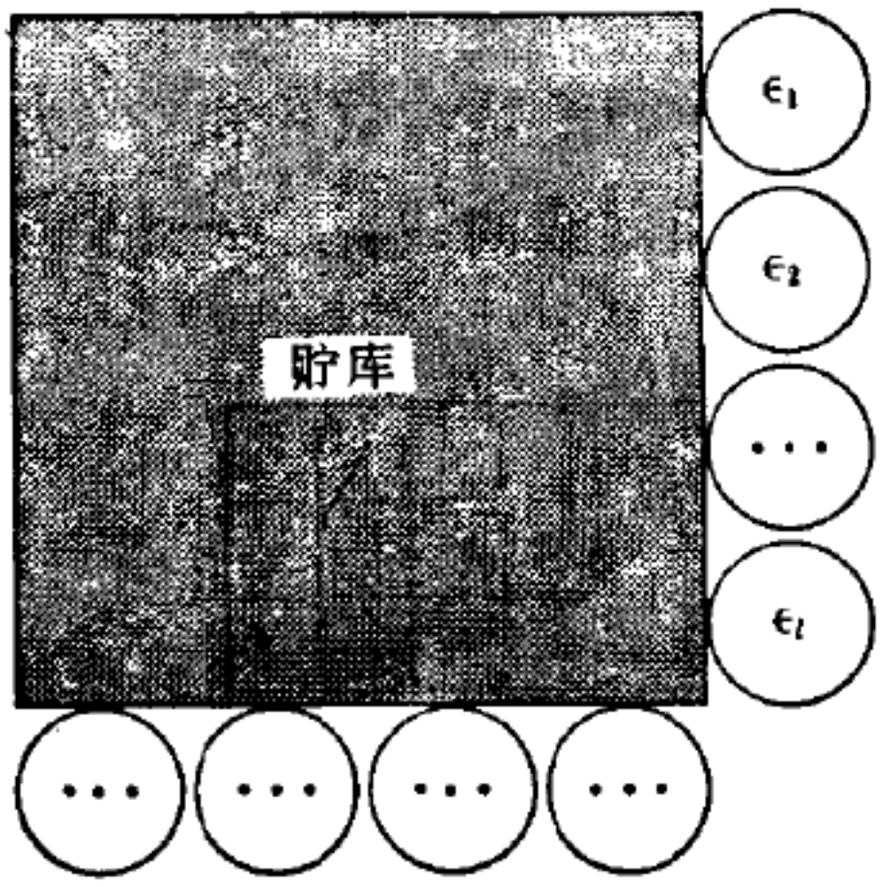


图4　一种方便的图示法，图中所考虑的系统是由彼此无相互作用的轨道组成，但这些轨道都与一共同贮库有相互作用。

度$\mathscr{T}=0$时，凡其能量低于费密能量的每个轨道都正好被一个电子占据，而能量高于费密能量的所有轨道都未被电子占据。当温度不为零时，化学势μ的值偏离费密能量，这一点将在第十四章和附录C中详细地说明。

不论在什么温度，能量等于化学势的轨道（$\epsilon=\mu$），在热平均的意义上是严格地半填满的，即其热平均占据数严格地为1/2：

$$f(\epsilon=\mu)=\frac{1}{1+1}=\frac{1}{2}。\tag{6}$$

低于此能量的轨道被填满的超过半数，而高于此能量的轨道填满的不到一半。

FD分布的物理结论将在第十四章中讨论。现在我们继续来介绍无相互作用的玻色子的统计力学，随后在第十一章中建立适当极限条件下的费密子和玻色子理想气体定律。

[习题1]　费密-狄喇克函数的导数。

(a) 证明在费密能级$\epsilon=\mu$时，所求得的$-\partial f/\partial\epsilon$的值等于$(4k_BT)^{-1}$。因而，温度越低，费密-狄喇克函数曲线的斜率越大。

(b) 对于$\mu/k_B=5\times10^4\mathrm{K}$和$T=5\times10^2\mathrm{K}$，或$\mathscr{T}=0.01\mu$的情况，仔细绘出$-\partial f/\partial\epsilon$随$\epsilon/k_B$的变化曲线。此曲线展示出一个能量的有限区域，其中对于金属特性μ值同时存在满态和空态。

[习题2]　满轨道和空轨道的对称性。

令 $\epsilon=\mu+\delta$；证明

$$f(\delta)=1-f(-\delta)。\tag{7}$$

因此，费密能级以上的轨道 δ 被占有的几率等于费密能级以下的轨道 δ 是空位的几率。空轨道有时通称为**空穴**。

[习题 3] 电子-电子强斥力事例中的分布函数。

考虑具有相同能量的两个轨道的一个系统。两个轨道都未被占据时，该系统能量为零；其中任一轨道被电子占据时，该系统的能量等于 ϵ。我们假定这两个轨道都被占据时，系统的能量比 ϵ 要高得多，设为无限大。

(a) 证明巨和是

$$\mathcal{Z}=1+2\lambda e^{-\epsilon/\mathcal{T}}。\tag{8}$$

(b) 证明该能级的系综平均电子数是

$$\langle n\rangle=\frac{1}{\frac{1}{2}e^{(\epsilon-\mu)/\mathcal{T}}+1}\tag{9}$$

这种情况会在半导体杂质原子电离的问题中遇到①。

[习题 4] 双重占有率统计学的分布函数。

设想有一门新的力学，其中一个轨道允许的占有率是 0、1 和 2。与这些占有率有关的能量值分别是 0、ϵ 和 2ϵ。

(a) 当由这种轨道组成的系统与温度为 $\mathcal{T}$ 和化学势为 μ 的贮库作热接触和扩散接触时，导出其系综平均占有率 $\langle n\rangle$ 的表达式。

(b) 现在返回到通常的量子力学上来，推导出双重简并能级的系综平均占有率的表达式；即两个轨道具有完全相同的能量 ϵ。若这两个轨道都被占据，则总能量是 2ϵ。此结果既不同于(a)，也

① 参阅 ISSP，第十章。

不同于〔习题 3〕的结果。

§3 玻 色 子

由上可知，一个轨道最多只能被一定种类的一个费密子占据。费密子是自旋为 $\hbar$ 半整数倍的粒子。现在我们来研究玻色子的行为。一个**玻色子**是自旋量子数为整数的粒子。**一个轨道可以被任意数目的玻色子占据。**

鉴于一个轨道只能被一个费密子占据，故可以看到玻色子有着根本不同于费密子的性质。而且，玻色子系统能够具有与费密子系统相当不同的物理性质。He^4 原子是玻色子；但 He^3 原子是费密子。例如，液氦低温相($T<2.17K$)明显的超流体特性可认为是玻色气体性质所引起的。在这个温度以下，液氦的流动性和热导率突然地增大(图 5)。但在液氦 He^3 中从未观测到任何超流动性现象。在卡皮扎(Kapitza)进行的实验中，发现温度低于 2.17K 的液氦 He^4 的粘滞性比温度高于 2.17K 的液氦粘滞性要小 10^7 倍以上。

光子(电磁场的量子)和声子(固体中弹性波的量子)也是玻色子的例子。它们的热学性质和费密子的完全不同。这里有两类玻色子需要进行研究。在本章和第十七章中我们论述其数目在组合系统和贮库中均是常数情况下的玻色子的行为。盛有 He^4 原子的封闭容器就是这样的一个例子：除非有漏泄，否则原子的数目是恒定的。在第十五章和第十六章中将讨论光子和声子这类玻色子，即便在容器中或在被隔离的样品中它们的数目也是可以发生变化的。例如，闭合空腔内光子的数目随着腔体温度的升高而增大。

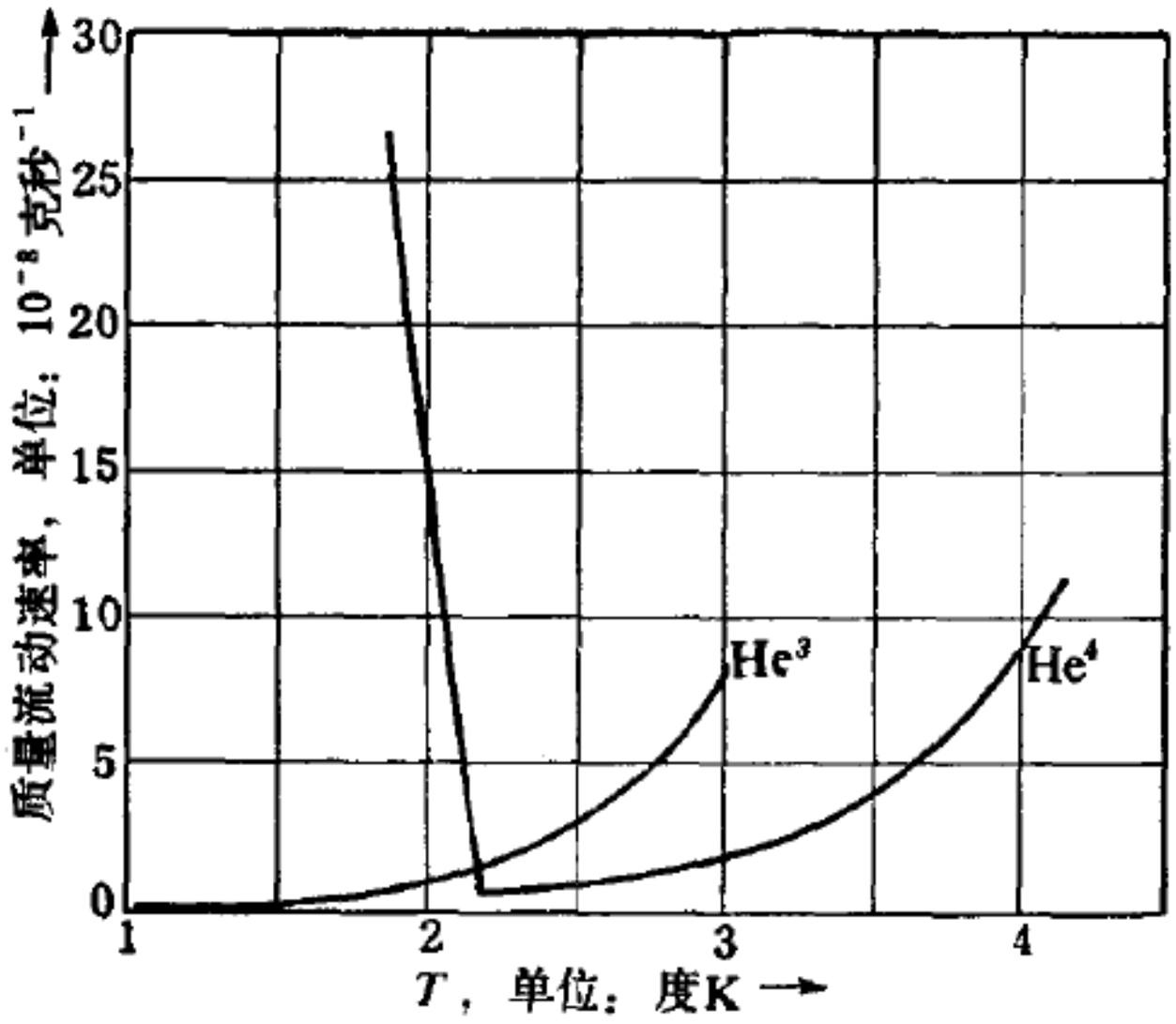


图5　重力作用下的液氦 He^3 和 He^4 通过细孔时流速的比较。要注意 He^4 中突然开始的很高的流动性或超流动性。业已证实，即便温度低至 0.1K，He^3 中也不存在超流动性。这表明了玻色子和费密子间存在着重大区别［取自 D. W. Osborne, B. Weinstock 和 B. M. Abraham 的论文，Physical Review **75**,988(1949)。］

§4　玻色-爱因斯坦分布函数

现在来考虑无相互作用的玻色子系统的分布函数。这个系统与贮库作热接触和扩散接触。在讨论玻色子问题时，我们令 ϵ 表示被一个粒子占据的单个轨道的能量。若此轨道上有 n 个粒子，则能量为 $n\epsilon$，如图 6 所示。

现在我们把一个轨道当作系统处理；此时可以忽略其他所有轨道或把它们视为贮库的一部分。这个轨道上可以置放任意数目的任何一种粒子。对这个轨道求的巨和是

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n e^{-n\epsilon/\mathcal{T}} = \sum_{n=0}^{\infty} (\lambda e^{-\epsilon/\mathcal{T}})^n 。 \tag{10}$$

n 的上限应该是组合系统和贮库中粒子的总数，但我们总可以任

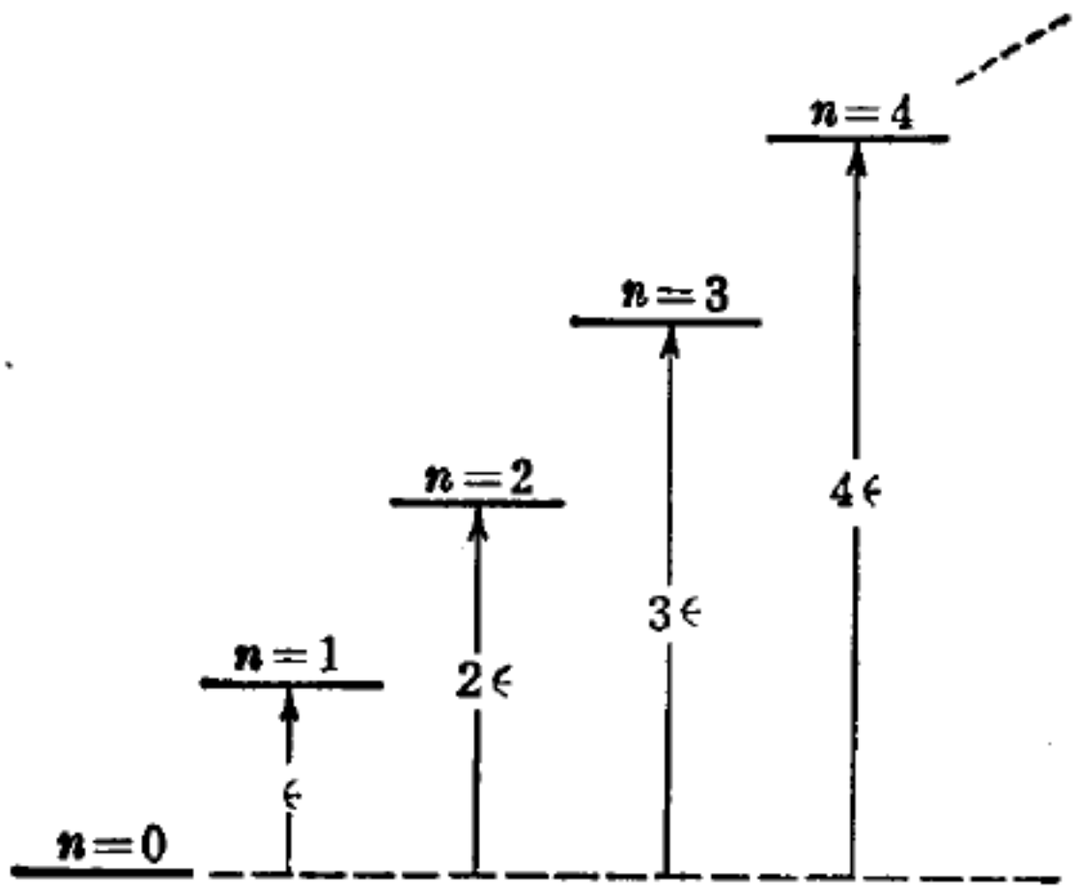


图6　无相互作用玻色子的能级示意图。这里 ϵ 是一个粒子占据一个轨道时的能量；$n\epsilon$ 是 n 个粒子占据同一轨道时的能量。可以允许任意数目的玻色子占有同一轨道。这个轨道的最低能级对巨和的贡献是1；其次一个能级的贡献是 $\lambda e^{-\epsilon/\mathcal{T}}$；以下各能级的贡献分别是 $\lambda^2 e^{-2\epsilon/\mathcal{T}}$；$\lambda^3 e^{-3\epsilon/\mathcal{T}}$；$\lambda^4 e^{-4\epsilon/\mathcal{T}}$；依次类推。巨和是

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda e^{-\epsilon/\mathcal{T}} + \lambda^2 e^{-2\epsilon/\mathcal{T}} + \cdots。$$

意地令贮库非常大，使得 n 可以从零到无穷大求和，并具有很高的精度。这个级数可以相加成一闭合式。令 $x \equiv \lambda e^{-\epsilon/\mathcal{T}}$，并设 $\lambda e^{-\epsilon/\mathcal{T}} < 1$，则巨和成为

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-\lambda e^{-\epsilon/\mathcal{T}}}。 \tag{11}$$

在所有应用中 $\lambda e^{-\epsilon/\mathcal{T}}$ 都满足上述不等式，不然系统中玻色子的数目将不受约束。

根据平均值的定义，由式(11)，在这个轨道上系综平均粒子数① 是

$$\langle n(\epsilon)\rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = \frac{x\frac{d}{dx}\sum_{n=0}^{\infty} x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = \frac{x\frac{d}{dx}(1-x)^{-1}}{(1-x)^{-1}}, \tag{12}$$

① 可以利用式(6.30)用几个较少的步骤就能推导出 $n(\epsilon)$

$$\langle n(\epsilon)\rangle = \lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\log\mathcal{Z} = -x\frac{d}{dx}\log(1-x) = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{\lambda^{-1}e^{\epsilon/\mathcal{T}}-1}。$$

将上式微商可得

$$\langle n(\epsilon)\rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{x^{-1}-1} = \frac{1}{\lambda^{-1}e^{\epsilon/\mathscr{T}}-1}, \tag{13}$$

或把$\langle n(\epsilon)\rangle$写为 $n(\epsilon)$

$$\boxed{n(\epsilon) = \frac{1}{\lambda^{-1}e^{\epsilon/\mathscr{T}}-1} = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\mathscr{T}}-1}。} \tag{14}$$

这个式子定义了玻色-爱因斯坦分布函数。数学上它与费密-狄喇克分布函数的差别只是分母上用 -1 代替了 $+1$。然而这个改变具有非常重要的物理意义，这一点将在后续章节中说明。图 7 中比较了这两种分布函数。但下一步我们将继续讨论理想气体，它表

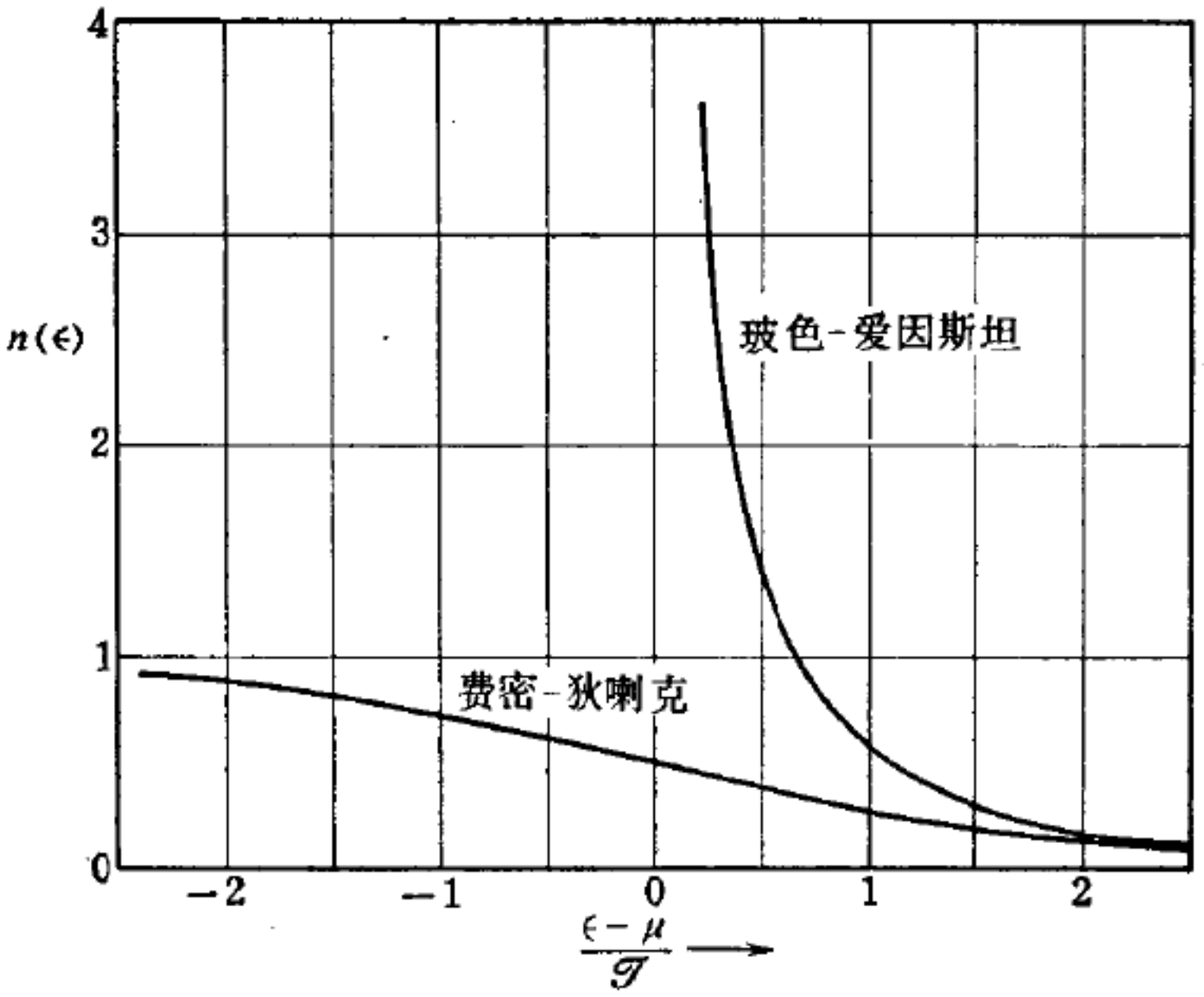
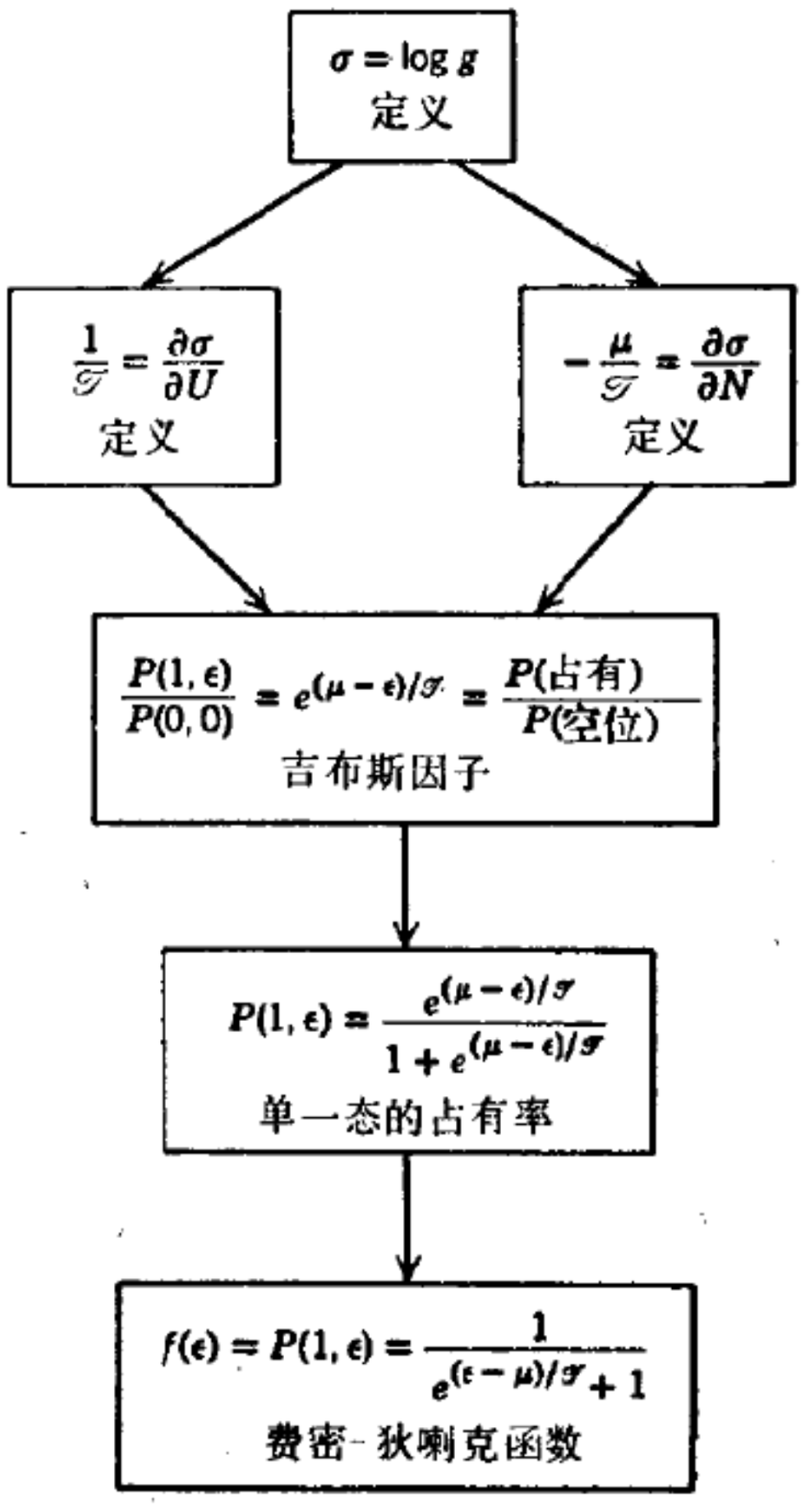


图7　玻色-爱因斯坦分布函数和费密-狄喇克分布函数的比较。$(\epsilon-\mu)/\mathscr{T}\gg 1$ 时，得到经典结果，这时两种分布变得几乎完全相同。在以后的章节中我们将要看到，在低温简并态下的 FD 分布化学势 μ 是正的，高温时变为负值。对于 BE 分布，只要选择能量的零点与最低轨道的能量一致，则化学势总是负的。

示了两种分布函数近似相等的 $\epsilon-\mu\gg\mathscr{T}$ 的极限情况①。

量 $n(\epsilon)$ 称为轨道**占有率**。对于玻色子，$n(\epsilon)$ 并不等于一个轨道被占有的几率。而费密子的轨道占有率和几率是相同的，因为一个轨道或者没有粒子，或者被一个粒子占据。

小结：费密-狄喇克分布函数的推导



① 必须记住，能量 ϵ 零点的选择总是任意的。在某一问题中所作的特定选择将影响化学势 μ 的值。但 $\epsilon-\mu$ 的值与能量 ϵ 的零点选择无关。

第十章　自由粒子：轨道的计算

§1　一维自由粒子的轨道

现在来研究一维空间中自由粒子的量子理论。由于无限高势垒，一质量为M的粒子被限制在长度为L的一维空间中(图 1)。在量子理论中，粒子的行为是用波函数$\varphi_n(x)$来描述的，这里下标n标记粒子的轨道。我们用φ表示单粒子问题的波函数，仍用ψ表示N个粒子的系统的波函数。φ称为**轨道**，而ψ称作**状态**。我们必须仔细地区分单粒子系统和N个粒子的系统这两类问题。

由量子力学可知，波函数是薛定谔方程的一个解

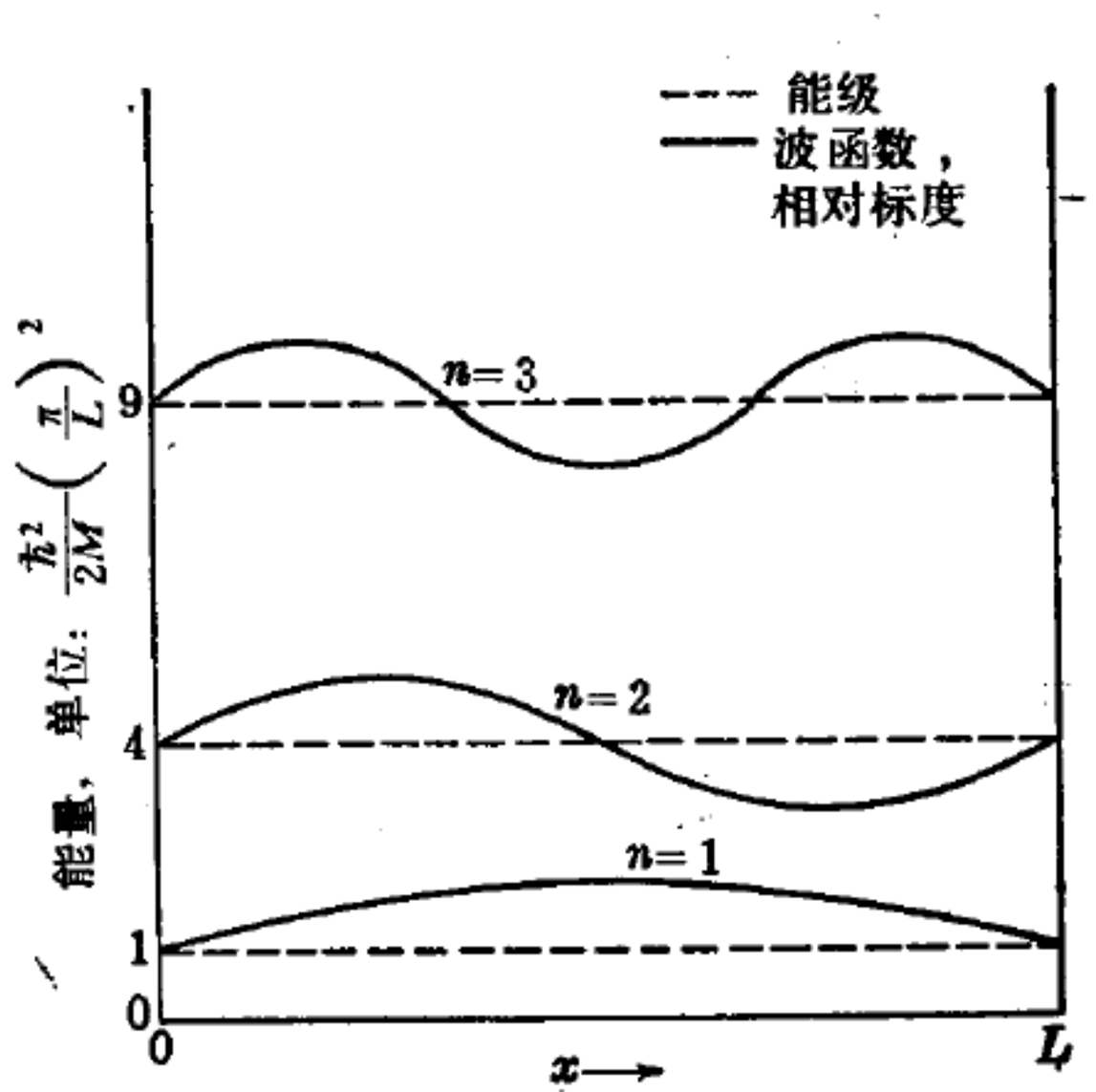


图 1　限制在一维空间长度L上的一个质量为M的自由粒子的前三个轨道。轨道用量子数n来标记，量子数n给出了波函数中半波长的数目。量子数n的能级的能量ϵ_n等于$(\hbar^2/2M)\cdot(\pi n/L)^2$。

$$\mathscr{H}\varphi_n = \epsilon_n\varphi_n, \tag{1}$$

式中$\mathscr{H}$是哈密顿算符或能量算符。我们假定$\mathscr{H}$与时间无关。自由粒子的经典能量是$\mathscr{H} = p^2/2M$,其中p是动量。

量子力学的一个假设是,在波动方程(1)中的动量p用算符$-i\hbar d/dx$来表示,这里$\hbar$是普朗克常数除以2π。因而动能算符是$p^2/2M = -(\hbar^2/2M)(d^2/dx^2)$。这样,自由粒子的薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2\varphi_n}{dx^2} = \epsilon_n\varphi_n, \tag{2}$$

式中ϵ_n是轨道n上自由粒子的能量。

由于在$x=0$和$x=L$处存在着无限高的势垒,上述方程的边界条件是在这两点的波函数的值等于零①:

$$\varphi_n(0) = 0; \qquad \varphi_n(L) = 0。 \tag{3}$$

若波函数是一个正弦函数,在距离L中有n个半波长,n是一整数,则边界条件自动得到满足:

$$\varphi_n \propto \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda_n}\right); \qquad \frac{1}{2}\lambda_n \times n = L; \qquad \lambda_n = \frac{2L}{n}。 \tag{4}$$

λ_n是波长。由式(4)得到波函数为

$$\varphi_n = C\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \tag{5}$$

式中C是由下面式(9)确定的常数。

把式(5)代入式(2)中,就可以证明式(5)的波函数就是薛定谔方程的一个解,因为

$$\frac{d\varphi_n}{dx} = C\left(\frac{n\pi}{L}\right)\cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right); \quad \frac{d^2\varphi_n}{dx^2} = -C\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \tag{6}$$

---

① 因为$\varphi^*(x)\varphi(x)dx$是发现粒子处在x到$x+dx$长度元上的几率,由此可得到方程的边界条件。在无限高势垒中发现粒子的几率等于零。

由此得到此轨道的能量 ϵ_n 为

$$\epsilon_n = \left(\frac{\hbar^2}{2M}\right)\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2。 \tag{7}$$

轨道能量是量子数 n 的二次函数，式中 n 给出波函数中半波长的数目，如图 1 所示。

我们选择波函数 φ_n 表达式(5)中的常数为 C，使得发现粒子处在 0 到 L 这段距离上的几率等于 1。波函数的物理意义就是：

$$\varphi_n^*(x)\varphi_n(x)dx \tag{8}$$

是电子处在 x 到 $x+dx$ 距离上的几率。这里要求电子在此间隔上的几率是 1：

$$\int_0^L \varphi_n^*(x)\varphi_n(x)dx = 1。 \tag{9}$$

$\sin^2$ 在间隔 L 上的积分是 $\frac{1}{2}L$，所以 $\frac{1}{2}LC^2=1$，于是处在量子态 n 的粒子的归一化波函数是

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\frac{n\pi x}{L}。 \tag{10}$$

[例] **状态和轨道。**由式(10)可知，一维问题两个能量最低的轨道是

$$\varphi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\frac{\pi x}{L}; \qquad \epsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2; \tag{11}$$

$$\varphi_2(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\frac{2\pi x}{L}; \qquad \epsilon_2 = \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2。 \tag{12}$$

如果粒子的自旋为零，则就不需要在波函数上附加自旋的下标。若粒子的自旋为 1/2，则四个能量最低的轨道是

$$\varphi_{1\uparrow}(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\sin\frac{\pi x}{L}\right)\alpha;$$

$$\varphi_{1\downarrow}(x)=\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\sin\frac{\pi x}{L}\right)\beta; \quad (13)$$

$$\varphi_{2\uparrow}(x)=\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\sin\frac{2\pi x}{L}\right)\alpha;$$

$$\varphi_{2\downarrow}(x)=\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\sin\frac{2\pi x}{L}\right)\beta。 \quad (14)$$

式中 α 表示自旋向上，β 表示自旋向下。

这些波函数都是指一个粒子的波函数。由无相互作用的、自旋为零的两个粒子构成的玻色子系统的基态 ψ_0，即两个粒子都处在 $n=1$ 的轨道上的状态是

$$\psi_0(x_a,x_b)=\frac{2}{L}\sin\frac{\pi x_a}{L}\sin\frac{\pi x_b}{L};\quad \epsilon_0=\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2(1^2+1^2), \quad (15)$$

式中 x_a、x_b 分别是粒子 a 和 b 的坐标。这是能量最低的态。它由处在最低能量轨道上的两个粒子构成。另一个玻色子态是一个粒子处在 $n=1$ 轨道上，另一个粒子处在 $n=2$ 轨道上，其波函数为

$$\psi_1(x_a,x_b)=\frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\frac{2}{L}\left[\sin\frac{\pi x_a}{L}\cdot\sin\frac{2\pi x_b}{L}+\sin\frac{\pi x_b}{L}\sin\frac{2\pi x_a}{L}\right]。 \quad (16)$$

这是系统的第一激发态，其能量是

$$\epsilon_1=\left(\frac{\hbar^2}{2M}\right)\left(\frac{\pi}{L}\right)^2(2^2+1^2)。$$

式(16)的结构对于 x_a 和 x_b 交换是对称的①：当 x_a 和 x_b 交换时

① 量子力学要求费密子波函数是反对称的——即把粒子 a 和 b 相互交换时波函数改变符号。费密子的基态是

$$\psi_0(x_a,x_b)=\frac{2}{L}\left(\sin\frac{\pi x_a}{L}\cdot\sin\frac{\pi x_b}{L}\right)\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_a\beta_b-\beta_a\alpha_b)。 \quad (16a)$$

轨道占有率 $n_1\uparrow=1$；$n_1\downarrow=1$，其他均为零。量子力学的教科书都证明了反对称性条件等价于用占有率 $n_l=0,1$ 所表述的泡利原理。

函数的符号不变。在量子力学中要求玻色子函数具有这样的对称性。

§2 三维自由粒子的轨道

现在来研究限制在体积 $V=L^3$ 的立方体中的自由粒子，式中 L 是立方体的边长。把一维问题的式(2)加以推广可得到轨道 φ_n 的波动方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})=\epsilon_{\mathbf{n}}\varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}), \qquad (17)$$

式中 $\mathbf{n}$ 表示三个正整数 n_x、n_y、n_z 的集合，这些正整数都是量子数，此外，为了不使书写过于累赘，我们常常不明显地标出自旋量子数。

上述方程的边界条件是：在立方体的各个面上 $\varphi_{\mathbf{n}}=0$。我们把坐标系的原点取在立方体的一个顶点上。这时上述波动方程的解即波函数具有如下形式：

$$\varphi_{\mathbf{n}}=C\sin\left(\frac{n_x\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi y}{L}\right)\sin\left(\frac{n_z\pi z}{L}\right), \qquad (18)$$

其中 C 与前面一样是一待定常数。量 n_x、n_y、n_z 是非零整数，都可取正值。

负整数并不给出新的轨道，而恰是重复正整数所包含的轨道：

$$\sin\left(\frac{-n_x\pi x}{L}\right)=-\sin\left(\frac{n_x\pi x}{L}\right)。 \qquad (19)$$

方程右边的负号等价于常数 C 符号的改变。但按照式(8)，只有 $|C|$ 才有物理意义，所以具有 $-n_x$ 的轨道与具有 n_x 的轨道完全一样。

把波函数 φ_n 代入式(17)中就求得在轨道 **n** 上一个电子的能量为

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2, \tag{20}$$

其中

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2。 \tag{21}$$

§3 轨道的计算①

暂且不计及自旋，可以认为当量子数 **n** 的值 n 小于某一特定值 n_0 时，轨道的数目十分接近等于在 n_x、n_y、n_z 空间中半径为 n_0 的球体的一个卦限的体积，如图 2 所示。这里出现卦限这个限制条件是因为独立轨道只是由正整数来描述的。而引起与体积有关的原因在于在 n_x、n_y、n_z 规定的空间中，整数的密度等于 1。每三个整数的集合总有一个相属的单位体积的立方体。

在允许的卦限中半径为 n 的轨道数目是

$$\gamma\cdot\frac{1}{8}\cdot\frac{4\pi}{3}n^3 = \frac{1}{6}\gamma\pi n^3。 \tag{22}$$

这里 γ 是希腊字母，表示在一定的 n_x、n_y、n_z 值下独立的自旋取向数目。在给定 **n** 值时，各个自旋取向表示不同的轨道。由量子力学可知，自旋为 I 的粒子有 $\gamma = 2I+1$。对于电子，$I=\frac{1}{2}$，$\gamma=2$。

以后我们经常要用到量子数 $\mathbf{n}\equiv n_x$、n_y、n_z 的值 n 表示 n 到 $n+\Delta n$ 范围内的轨道数目表达式。这个数等于对式(22)作 $\Delta n\frac{d}{dn}$ 运算的结果：

---

① 对于 **FD** 分布函数和 **BE** 分布函数的许多物理应用来说，本节是特别重要的。

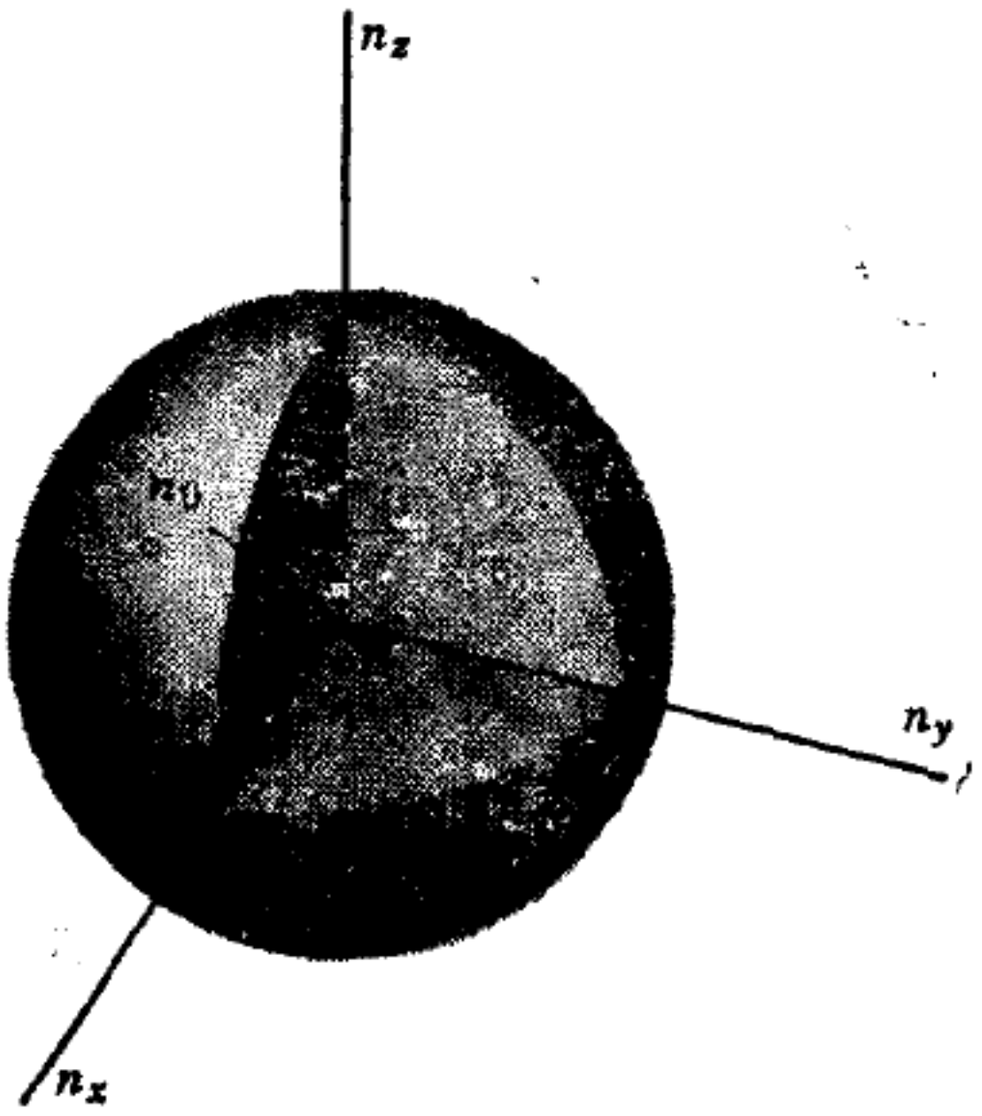


图2　自由粒子轨道量子数 n_x、n_y、n_z 所规定的空间中球体的正卦限。(对每个自旋取向)每个单位体积$\Delta n \times \Delta n_y \Delta n_z = 1$ 相应一个轨道。n_x、n_y、n_z 只允许取正值,因为负值并不给出独立的量子态。在 **n** 空间中半径为 n_0 的球体表面上轨道的能量是$(\hbar^2/2M)$。对于边长为L的盒中的粒子,$(\pi n_0/L)^2 = \epsilon_0$。若不包括自旋因子,在厚度为 Δn 的球壳的允许的卦限中轨道数目是$\frac{1}{8} \cdot 4\pi n^2 \Delta n$。

$$\Delta n \frac{d}{dn}\left(\frac{1}{6}\gamma\pi\, n^3\right) = \frac{1}{2}\gamma\pi n^2 \Delta n。 \tag{23}$$

式(22)和(23)只是近似的,但随着 **n** 空间中球体体积的增加,它们越接近于完全正确。上述方程在小球体条件下的修正已由莫尔斯和玻尔特①(Morse and Bolt)在有关室内声波问题研究中进行了讨论。可以证明,只要样品的最大长度远远大于所研究轨道的平均波长,则式(23)的结果基本上与样品体积形状无关。

---

① P.M. Morse 和 R.H. Bolt, Reviews of Modern Physics **16**, 69(1944)(尤其参阅其中第十四节); R. H. Bolt, Journal of the Acoustical Society of America **10**, 228(1939).

[习题 1]　处在基态的费密气体。

设在体积V中有一由N个自由电子组成的系统的基态。证明该系统的动能 U_0 是

$$\frac{3}{10}\cdot N\cdot\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{3\pi^2N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}。$$

[习题 2]　长方体中的轨道。

设有一限制在边长为 a、b、c 的长方体中的粒子，其中 $a=b=\eta c$。证明轨道的能量是

$$\epsilon_{\mathbf{n}}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2MV^{2/3}\eta^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+\eta^2n_z^2)。$$

式中V是体积，n_x、n_y、n_z 是正整数。粒子的质量为M。对于很长的方形管子，$\eta\ll1$；对于扁平方形管子，$\eta\gg1$。

第十一章　单原子理想气体

§1 经 典 情 况

所谓气体的经典情况就是使任何轨道上的平均原子数远远小于 1 的温度和浓度的状态。在室温和大气压下的气体很好地处于这种经典情况。下面我们要证明，在这种情况下费密子和玻色子两种系统的平衡性质是完全相同的。与经典情况相对立的**量子情况**是：一个轨道的占有率可以与 1 相比或者大于 1。在量子情况下费密子气体的性质完全不同于玻色子气体的性质，因为费密子轨道的最大占有率是 1，而玻色子轨道的最大占有率是没有限制的。下表中扼要地列出玻色子气体和费密子气体的特性。

情　况	粒 子 类 型	一 个 轨 道 占 有 率
经　典	费密子 玻色子	所有的 $n(\epsilon)\ll 1$
量　子	费密子	$n(\epsilon)\approx 1$　　对 N 个轨道
	玻色子	$n(\epsilon)\gg 1$　　对能量最低的轨道

理想气体定义为处在经典情况下的无相互作用的自由原子组成的系统。这里自由一词是指虽然这些原子被限制在盒中，但对于它们在盒中的运动未加任何限制。在热物理学的许多传统应用中，都近似认为工作物质是理想气体。在本章中我们将比较详细地研究单原子理想气体的性质。

下面来证明费密-狄喇克分布函数和玻色-爱因斯坦分布函数在经典极限下能给出轨道上平均原子数的完全相同的结果。首先

我们必须澄清在符号使用中的困难：前面已用$n(\epsilon)$来表示一个轨道的平均占有率，也用 n 来表示量子数 **n** 的值。鉴于这两个量将要在同一个方程中出现，所以不允许继续 n 的双重用法。在本章中将以 $f(\epsilon)$代替 $n(\epsilon)$或$\langle n(\epsilon)\rangle$ 来表示能量为 ϵ 的轨道的平均占有率：

$$\boxed{f(\epsilon_l)\equiv n(\epsilon_l)。}$$

请读者务必记住，现在的 ϵ_l 是一个轨道的能量而不是N个粒子系统的能量。

费密-狄喇克(FD)分布函数和玻色-爱因斯坦(BE)分布函数是

$$f(\epsilon)=\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\tau}\pm 1}, \tag{1}$$

式中加号是指 FD 分布函数，减号是指 BE 分布函数。如果对所有的量子态而言，$f(\epsilon)$远远小于 1，则对所有的 ϵ 值必然有

$$e^{(\epsilon-\mu)/\tau}\gg 1, \tag{2}$$

上述不等式成立时也就是经典极限条件得到满足，于是可以略去式(1) 分母中的± 1。这样，不论对费密子还是对玻色子都得到如下结果：

$$\boxed{f(\epsilon)\cong e^{(\mu-\epsilon)/\tau}=\lambda e^{-\epsilon/\tau},} \tag{3}$$

式中 $\lambda\equiv e^{\mu/\tau}$。式(2)的假定条件保证了 $f(\epsilon)\ll 1$。

这个结果称为**经典分布函数**，虽然它的物理意义只不过是轨道平均占有率 $f(\epsilon)$ 远远小于 1 时的费密-狄喇克分布函数和玻色-爱因斯坦分布函数的极限而已。式(3)基本上仍是用量子力学描述粒子的结果：在式(15)中将会看到，活度 λ 的表达式即使在经典情况下也总包含着量子常数 $\hbar$。任何涉及到 $\hbar$ 的理论都不是

经典理论。如果我们试图发展一种真正的经典统计力学，则必然会遇到如第十八章最后所表明的那种无法克服的困难。然而，量子统计力学的经典情况是十分重要而又有用的。

我们可以利用经典分布函数式(3)来研究单原子理想气体的热学性质。它具有很多重要方面：熵、化学势、热容量、压强-体积-温度的关系和原子速度的分布。为了能够从经典分布函数得到这些结果，要求首先求出化学势与原子浓度的关系。接着由化学势先后求出内能、熵和压强。然后我们再研究在理想气体中的涨落，以检验这里所采用的统计方法的正确性。

§2 化 学 势

通常是根据原子的总数达到等于预先指定的正确值N的要求来求出化学势的。我们对所有轨道的分布函数 $f(\epsilon)$求和，就得到气体中的原子的总数和分布函数 $f(\epsilon)$之间的关系：

$$N=\sum_l f(\epsilon_l), \tag{4}$$

式中 l 是能量为 ϵ_l 的轨道的量子数。式(4)表示总粒子数等于每个轨道上平均粒子数的总和。利用 n 到 $n+dn$ 范围内平动量子数为 n 的轨道数目的结果$\frac{1}{2}\gamma\pi n^2dn$，可以把求和变换成积分。这就是第十章的结果。于是

$$\sum_n(\cdots)\longrightarrow\frac{1}{2}\gamma\pi\int_0^\infty dnn^2(\cdots)。 \tag{5}$$

因子γ表示独立的自旋取向的数目 $2I+1$，即每个 $n\equiv n_x$、n_y、n_z 值的轨道数目。为简单起见，在本章中，我们令 $\gamma=1$，即自旋为零，除非另有说明。式(32)随后的附表包括了一般自旋值的影响。

粒子的总数可写为

$$N=\int(\text{在 } n \text{ 处 } dn \text{ 中轨道的数目})$$

$$\times(\text{在 } n \text{ 处一个轨道的平均占有率}),$$

由此得到在经典情况下有

$$N=\int_0^\infty\left(\frac{1}{2}\pi n^2 dn\right)(\lambda e^{-\epsilon/\mathscr{T}})=\frac{1}{2}\pi\lambda\int_0^\infty dn\, n^2 e^{-\epsilon/\mathscr{T}}。\tag{6}$$

请再次注意，这里 n 表示 $|\mathbf{n}|$ 而不是占有率。我们下一个目标是计算式(6)的积分，并求出 λ 值。

按照式(10.20)，限制在体积 $V=L^3$ 立方体中的质量为 M 的自由原子能量与量子数 n 的关系为

$$\epsilon=\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2,\qquad n^2=(2M\epsilon)\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2,\tag{7}$$

因此，N 的表达式成为

$$N=\frac{1}{2}\pi\lambda\int_0^\infty dn\cdot n^2\exp[-(\pi^2\hbar^2/2ML^2\mathscr{T})n^2]。\tag{8}$$

引入

$$x^2\equiv\frac{\pi^2\hbar^2}{2ML^2\mathscr{T}}n^2,\tag{9}$$

由此得到

$$N=\frac{1}{2}\pi\lambda\left(\frac{2ML^2\mathscr{T}}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dx\, x^2 e^{-x^2}。\tag{10}$$

由式(2.48)可知，这个定积分的值等于 $\frac{1}{4}\pi^{1/2}$。注意到 $L^3=V$，所以

$$\boxed{N=\frac{V\lambda}{(2\pi\hbar^2/M\mathscr{T})^{3/2}}=\frac{V\lambda}{V_Q},}\tag{11}$$

式中量子体积 V_0 定义为

$$V_0 \equiv \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\mathscr{T}}\right)^{\frac{3}{2}}。 \tag{12}$$

图 1 给出量子体积随温度的变化曲线。

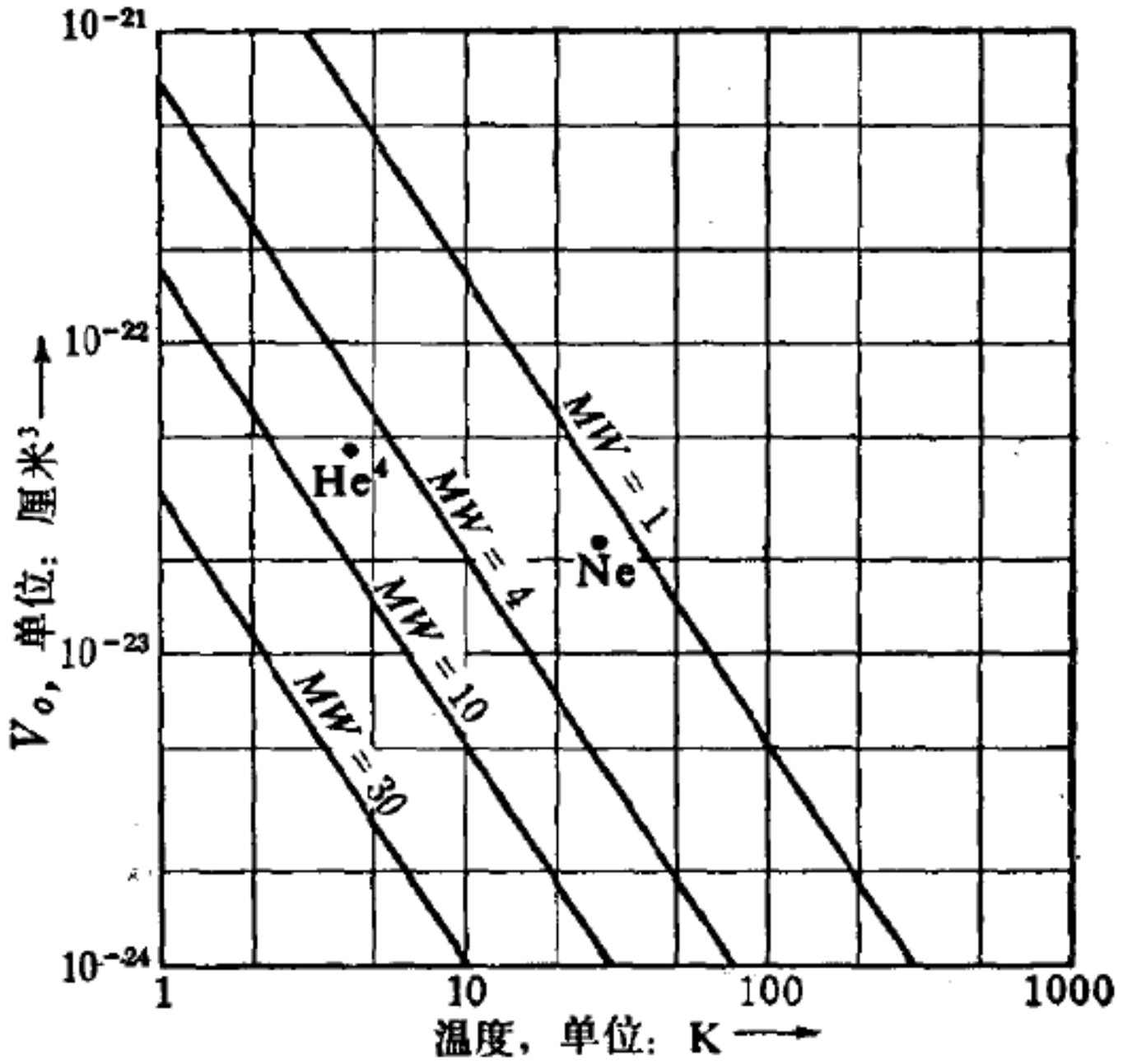


图 1　对于几种不同的分子量，量子体积随温度的变化曲线。

这里

$$V_0 = \frac{5.32\times10^{-21}}{[(MW)(T)]^{3/2}} \text{厘米}^3,$$

式中 MW 是分子量，T 是用K表示的温度。图中的两个黑点分别是在一个大气压下液氦 He^4 和液氖 Ne 在其沸点时的原子体积 $V_A = V/N$。氖在沸点时 $V_A \gg V_0$。而氦有 $V_A \simeq V_0$。

量子体积的物理意义是什么呢？由前述可知，$M\mathscr{T}$ 的量纲是

[质量]×[能量]=[质量×速度]^2=[动量]^2。

由德布罗意 (de Broglie) 关系知，动量为 p 的粒子的量子波长是 $2\pi\hbar/p$，所以 $(2\pi\hbar^2/M\mathscr{T})^{3/2}$ 是波长的立方。以后将会看到，这里的 $\mathscr{T}$ 具有理想气体原子动能 $p^2/2M$ 的数量级。因此

$$\langle p^2\rangle \approx 2M\mathscr{T},$$

和

$$\frac{\hbar}{(M\mathscr{T})^{1/2}} \approx \text{热平均波长(粗略地)。} \tag{13}$$

这个量的立方(撇开数值因子)就是与粒子的量子波长有关的体积 V_Q。在自由粒子问题中，甚至在化学反应中，这个体积会多次出现，它是热物理学中的一个基本单位。

原子的数目除以总体积就是浓度：

$$c \equiv \frac{N}{V}。 \tag{14}$$

λ 的表达式(11)可写为

$$\boxed{\lambda = e^{\mu/\mathscr{T}} = \frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\mathscr{T}}\right)^{\frac{3}{2}} = cV_Q。} \tag{15}$$

$\lambda = cV_Q$ 这个结果是单原子理想气体的绝对活度的简洁、有用而又易于记忆的表达式。绝对活度等于浓度乘以量子体积。这个式子只适用于 $\lambda \ll 1$ 或 $e^{\mu/\mathscr{T}} \ll 1$ 的情况，所以在经典情况下化学势的值一定是负的，而且小于 $-\mathscr{T}$。

利用 n^2 表示的能量 ϵ 表达式(7)，对式(6) 求积分。因而式(15)所依据的能量标度是把最低轨道($n=1$)的能量取为零点、或几乎等于零。在后面的式(74)中采用另一种能量标度。

经典分布函数现由下式给出

$$f(\epsilon) = cV_Q e^{-\epsilon/\mathscr{T}}。 \tag{16}$$

如果

$$cV_Q \ll 1, \tag{17}$$

也就是一个量子体积中的平均原子数远远小于 1，则占有率就远远小于 1。所以，在浓度很高、温度很低以及分子量很小时，不等式(17)和理想气体定律便不成立了。

图 1 画出了几种不同原子量的 V_Q 随温度的变化曲线。一般在室温和大气压下的气体浓度约具有 3×10^{19} 原子·厘米$^{-3}$的数量级。这里我们估计一下氦原子的量子体积的值。

$$V_Q=\left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\mathscr{T}}\right)^{\frac{3}{2}}\approx\left[\frac{6\times10^{-54}}{(6\times10^{-24})\times(4\times10^{-14})}\right]^{\frac{3}{2}}\approx10^{-25}\text{厘米}^3,$$

由此得到在室温和大气压下 $cV_Q\approx10^{-6}$。这个值远小于 1，所以气体是处在经典情况。我们周围的大气是确实处于经典情况。

由 λ 的定义，化学势 $\mu=\log\lambda$。利用式(15) λ 的结果，则单原子理想气体的化学势为

$$\frac{\mu}{\mathscr{T}}=\log cV_Q=\log c+\log V_Q=\log\frac{N}{V}+\frac{3}{2}\log\frac{2\pi\hbar^2}{M\mathscr{T}}。\quad(18)$$

图 2 画出了氦原子的化学势的变化。

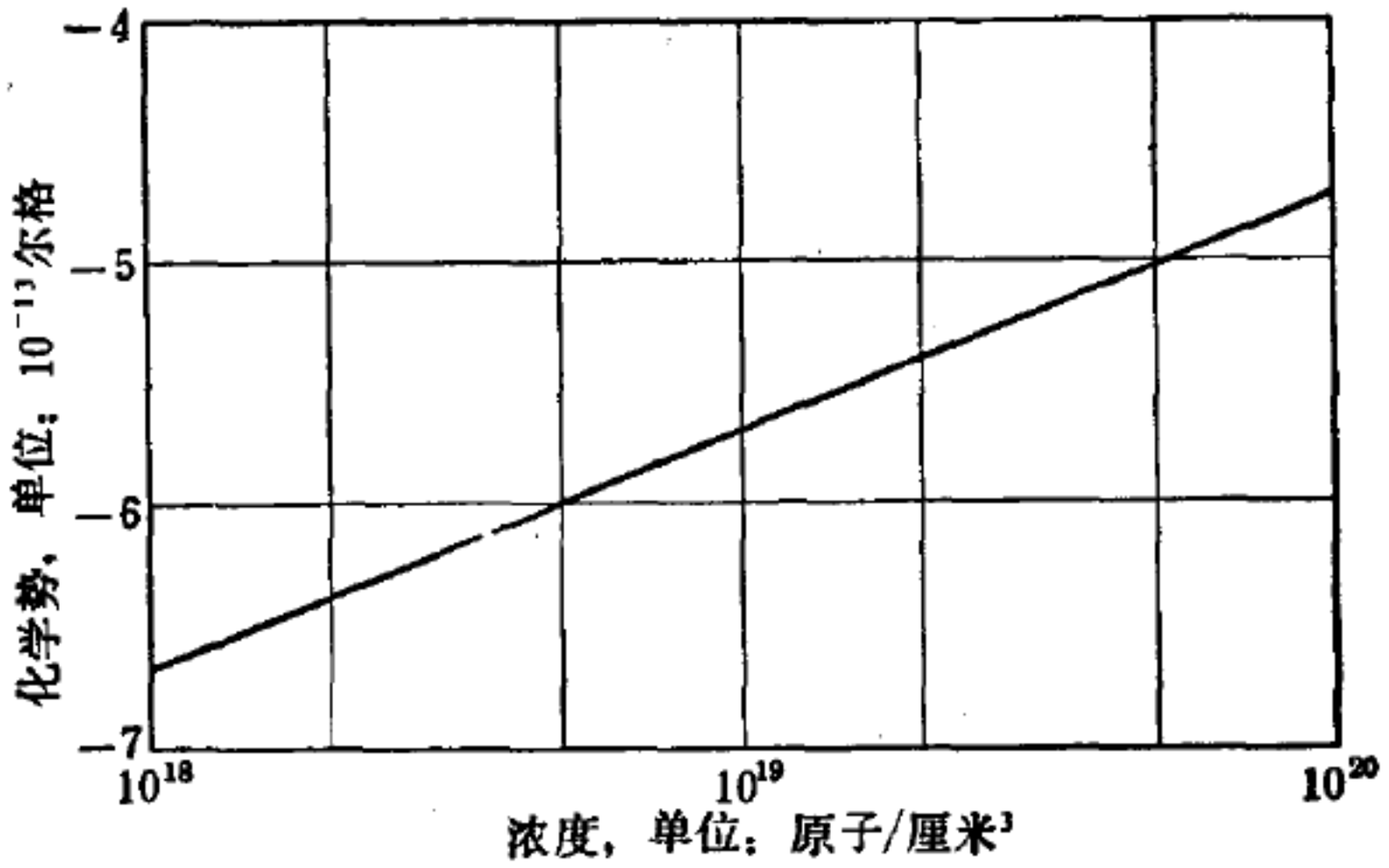


图 2　在理想气体近似条件下，300K 的液氦 He^4 的化学势。

应该注意到，浓度值很高意味着化学势的值也很高：μ 的表达式中包含了浓度的对数。这种对浓度的依赖关系正是化学势的一个重要而直观的特点，高的化学势与高的浓度相联系。粒子倾向于从浓度高的区域向浓度低的区域运动。

§3 能　　量

理想气体的总能量是

$$U=\sum_i \epsilon_i f(\epsilon_i)=\lambda\sum_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/\mathscr{T}}, \tag{19}$$

但这里将用另一种方法来计算该能量①。一个原子的配分函数是

$$Z=\sum_i e^{-\epsilon_i/\mathscr{T}}=\frac{1}{2}\pi\int_0^\infty dn n^2 e^{-(\hbar\pi n)^2/2ML^2\mathscr{T}}; \tag{20}$$

引入一个新的变数

$$x\equiv\frac{\hbar\pi n}{L}\cdot\frac{1}{(2M\mathscr{T})^{3/2}},$$

则有

$$Z=\mathscr{T}^{3/2}\cdot\frac{1}{2}\pi\cdot(2M)^{3/2}\left(\frac{L}{\hbar\pi}\right)^3\int_0^\infty dx\cdot x^2e^{-x^2}=\text{常数}\times\mathscr{T}^{3/2}。 \tag{21}$$

利用式(6.36)：

$$U=\mathscr{T}^2\frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}\log Z,$$

由配分函数我们得到能量为

$$U=\mathscr{T}^2\frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}(\log\mathscr{T}^{3/2}+\text{常数})。 \tag{22}$$

由此得到理想气体中一个原子的能量是

① 在这种直接计算能量的方法中，求得的能量为

$$U=\frac{1}{2}\pi\lambda\int_0^\infty dn\, n^2\epsilon e^{-\epsilon/\mathscr{T}}。 \tag{19a}$$

利用式(9)中 $x^2=\pi^2\hbar^2n^2/2ML^2\mathscr{T}$，则有

$$U=\frac{1}{2}\pi\lambda\left(\frac{\pi^2\hbar^2}{2ML^2\mathscr{T}}\right)^{-\frac{3}{2}}\mathscr{T}\int_0^\infty dx\, x^4e^{-x^2}, \tag{19b}$$

由式(2.49)知，其中这个定积分的值是$\frac{3}{8}\sqrt{\pi}$。代入 $N=V\lambda/V_Q$，就得到结果 $U=\frac{3}{2}N\mathscr{T}$。

$$\boxed{U=\frac{3}{2}\mathscr{T}。} \tag{23}$$

这是称为能量均分定理著名结果的一个例子：**在经典范围内，原子每个平动自由度的平均动能等于**$\frac{1}{2}\mathscr{T}$ **或者**$\frac{1}{2}k_BT$。原子是在三维空间中运动的；对于每个原子，决定运动的每一独立坐标叫做一**个自由度**。

能量均分定理的一个更普遍形式适用于经典范围内的谐振子。在式(6.72)中我们求得，在高温$\mathscr{T}\gg\hbar w$极限条件下一维谐振子的能量等于$\mathscr{T}$。这个结果可以用附录E的经典统计力学来解释。至于能量$\mathscr{T}$，其中的$\frac{1}{2}\mathscr{T}$是热平均动能，另外的$\frac{1}{2}\mathscr{T}$是热平均势能。热平均势能值为$\frac{1}{2}\mathscr{T}$这一结果只适用于谐振子；其实际大小与势能函数的具体形式有关。对于非谐振子结果就不同。多原子分子具有转动自由度，当温度比分子的转动能级间的能量差大的条件下，每个转动自由度的平均能量是$\frac{1}{2}\mathscr{T}$。这转动能量就是动能（参阅习题 9）。线性分子有两个能够被激发的转动自由度；非线性分子有三个转动自由度。

[习题 1]　极相对论性粒子气体的能量。

极相对论性粒子具有的动量p，使得$pc\gg Mc^2$，这里M是粒子的静止质量。量子波长的德布罗意关系式$\lambda=h/p$继续适用。证明如果$\epsilon\cong pc$，非简并的极相对论性气体中的每个粒子的平均能量是$3\mathscr{T}$，这个结果与非相对论性问题的结果$\frac{3}{2}\mathscr{T}$不一样。(E. Fermi 在 *Note on thermodynamics and statistics* 一书中讨论了各种有意

义的相对论性问题)。

§4 熵

第五章是在能量U不变的条件下通过熵对粒子数N的导数来定义化学势的。为求出理想气体熵的表达式，我们首先要把化学势表示成N和U的函数，而不是N和$\mathscr{T}$的函数。为此，我们利用结果$U=\frac{3}{2}N\mathscr{T}$或$\mathscr{T}=2U/3N$就能作到这点。这样式(18)化学势变为

$$\frac{\mu}{\mathscr{T}}=\log\frac{N}{V}+\frac{3}{2}\log\frac{3\pi\hbar^2N}{MU}。\tag{24}$$

为方便起见，重新整理式(24)，把含有粒子数N的项归并在一起，则有

$$\frac{\mu}{\mathscr{T}}=\frac{3}{2}\log\left(\frac{3\pi\hbar^2}{MUV^{2/3}}\right)+\frac{5}{2}\log N。\tag{25}$$

由化学势μ的定义，有

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U,V}=-\frac{\mu}{\mathscr{T}}。\tag{26}$$

在U和V恒定的条件下将式(26)求积分，得到的熵为

$$\int d\sigma=\int dN\left(-\frac{\mu}{\mathscr{T}}\right),\tag{27}$$

或者

$$\sigma(N,U,V)=\int dN\left(-\frac{\mu}{\mathscr{T}}\right)。\tag{28}$$

把式(25)代入式(28)并利用积分

$$\int_0^N dN\log N=N\log N-N。\tag{29}$$

我们求得

$$\sigma(N,U,V)=\frac{3}{2}N\log\left(\frac{MUV^{2/3}}{3\pi\hbar^2}\right)-\frac{5}{2}N\log N+\frac{5}{2}N。\quad(30)$$

这就是所要求的结果。但是对于许多用途来说，需要重新引入温度作为变量。

利用 $U=\frac{3}{2}N\mathscr{T}$，重新整理式(30)可得到熵作为温度的函数(但不是能量的函数)：

$$\boxed{\sigma(N,\mathscr{T},V)=N\log\left[\left(\frac{M\mathscr{T}}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{N}\right)\right]+\frac{5}{2}N。}\quad(31)$$

或者

$$\sigma(N,\mathscr{T},V)=N\left(-\log cV_Q+\frac{5}{2}\right)。\quad(32)$$

在经典情况下 $cV_Q\ll1$，所以 $-\log cV_Q$ 是正的。

这一结果称为单原子理想气体熵的萨克尔-特脱罗德 (Sackur-Tetrode)方程① 。此方程在历史上十分重要，也是化学热力学中的基本方程。虽然这个方程中包含了常数 $\hbar$，但在量子力学原理被人们充分知道和理解很久之前的很长时间内，这个基本结果就从有关蒸气压和化学反应平衡实验中推断出来了。那时就如何解释这个结果，向理论物理学家提出了巨大的挑战，于是在本世纪的最初几年中在这方面曾作出了许多徒劳的努力。在后面的章节中我们将会遇到式(30)和(31)的应用。

---

① O. Sackur, "Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf chemische Probleme" Annalen der Physik **36**, 950–980(1911)；也可参看 O. Sackur, Annalen der Physik **40**, 67(1913) and Tetrode, Annalen der Physik **38**, 434(1912); **39**, 255(1912).

原子的电子自旋（以 $\hbar$ 为单位）	原子核的自旋（以 $\hbar$ 为单位）	独立自旋态的总数	总 的 自 旋 熵
0	I	$(2I+1)^N$	$N\log(2I+1)$
S	0	$(2S+1)^N$	$N\log(2S+1)$
S	I	$(2S+1)^N(2I+1)^N$	$N\log(2S+1)+N\log(2I+1)$

前面我们都忽略了自旋对理想气体熵的贡献 $N\log(2I+1)$。它是由自旋为 I 的 N 个原子构成的 $(2I+1)^N$ 个独立的自旋态的对数值引起的。这一贡献称为**自旋熵**。如果原子中没有不成对的电子，则符号 I 仅表示原子核的自旋。上面的表中给出了自旋为 S 的电子系统和自旋为 I 的原子核系统的自旋熵。也许电子的自旋和原子核的自旋对自旋熵都有贡献。

由式(32)可知，如果粒子浓度 N/V 是常数，则理想气体的熵正比于粒子数 N。当两种性质完全相同的气体并排放在一起时，如果每个系统的熵都是 σ_1，则组合系统的总熵是 $2\sigma_1$。由此可见，熵是系统大小的量度：熵与粒子数成线性关系。

§5 萨克尔-特脱罗德方程的实验验证

由前可见，利用萨克尔-特脱罗德方程(31)能够计算单原子理想气体的熵。可以在选定温度和压强下把一摩尔单原子理想气体的熵计算值同实验测得的这个熵值进行比较。熵的实验值可由好几项贡献相加而求得，其中有代表性的贡献如下：

1. 固体从绝对零度加热到熔点时熵的增加；
2. 固相到液相的相变过程中熵的增加；
3. 液体从熔点加热到沸点时熵的增加；
4. 液相到气相的相变过程中熵的增加；
5. 气体从沸点升到选定温度和压强时熵的变化。

还可以对气体的非理想性进一步作微小的修正。目前已经对多种气体的理论值和实验值作过比较，发现这两组值之间十分令人满意地相符①。

根据克劳修斯(Clusius)的测量结果，这里给出对氖的详细比较的数据②：

1. 在一个大气压下，测量了从 12.3K到熔点 24.55K的固体热容量。根据德拜(Debye)定律(见第十六章)，把 12.3K以上的测量结果外推到绝对零度，从而估计出12.3K以下的固体热容量。由 $\int dT(C_p/T)$ 的数值积分求出固体在熔点的熵是

$$S_{\text{固}} = 14.29\text{焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{度}^{-1}。$$

2. 在 24.55K为了熔化固体而需要输入的热量的观测值是 335 焦耳·摩尔$^{-1}$。与熔化相关的熵是

$$\Delta S_{\text{熔化}} = \frac{335\text{焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1}}{24.55\text{度}} = 13.64\ \text{焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{度}^{-1}。$$

3. 在一个大气压下从熔点到沸点 27.2K 测量了液体的热容量。发现其熵的增加是

$$\Delta S_{\text{液}} = 3.85\text{焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{度}^{-1}。$$

4. 在 27.2K 为使液体蒸发而需输入的热量的观测值是 1761 焦耳·摩尔$^{-1}$。与蒸发相关的熵是

$$\Delta S_{\text{蒸发}} = \frac{1761\text{焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1}}{27.2\text{度}} = 64.62\ \text{焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{度}^{-1}。$$

在一个大气压下，27.2K的一摩尔气体熵的实验值是上述四

---

① 这方面的经典研究是“The heat capacity of oxygen from 12K to its boiling point and its heat of vaporization. The entropy from spectroscopic data”, W. F. Giauque 和 H. L. Johnston, Journal of the American Chemical Society **51**, 2300(1929).

② K. Clusius, Zeitschrift für Physikaliche Chemie **B31**, 459(1936).

项之和：

$$S_{气体} = S_{固} + \Delta S_{熔化} + \Delta S_{液} + \Delta S_{蒸发} = 96.40\text{焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{度}^{-1}。$$

在同样条件下由萨克尔-特脱罗德方程计算得的一摩尔氖气的熵的计算值是

$$S_{气体} = 96.45\text{焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{度}^{-1}。$$

它与实验值符合得十分好，为导出萨克尔-特脱罗德方程的整个理论方法的基础提供了证据。式(31)的结果并非臆测而得，通过观测验证发现它才是一种真正的经验。表1中还列出了氩和氪的结果。

表1　在一个大气压下，沸点的熵计算值和实验值的比较

气　体	$T_{沸点}$ 单位：度	熵　单位：焦耳·摩尔$^{-1}$·度$^{-1}$	
		实　验　值	计　算　值
Ne	27.2	96.40	96.45
Ar	87.29	129.75	129.24
Kr	119.93	144.56	145.06

[习题2]　理想气体热力学恒等式的积分。

根据粒子数恒定的热力学恒等式，我们有

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \frac{pdV}{T}。$$

证明理想气体的熵是

$$S = C_V \log T + Nk_B \log V + S_1, \tag{33}$$

式中 S_1 是与 T 和 V 无关的常数。此处我们要利用理想气体的 $(\partial U/\partial V)_T = 0$ 这一事实。注意，式(31)和(32)比式(33)更为有效，因为这两个式子是用基本常数来给出熵 S_1 的值的；也就是说它们给出的是绝对熵。

[习题 3] **混合熵**。假定N个A类原子组成的系统同N个B类原子组成的系统作扩散接触，它们的温度和体积都相同。证明达到扩散平衡后总熵增加了 $2N\log 2$。如果这两类原子全同 ($A\equiv B$)，证明这两个系统作扩散接触时总熵没有增加。增加的熵 $2N\log 2$ 称为**混合熵**。

§6 压　　强

由式(31)或(32)可见，理想气体的熵与体积的关系为

$$\sigma(V)=N\log V+\text{常数}。\tag{34}$$

利用关系式

$$\frac{p}{\mathscr{T}}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{N,U}\tag{35}$$

可求出气体的压强。由此得到

$$\frac{p}{\mathscr{T}}=\frac{N}{V}。\tag{36}$$

可以把式(36)写成下述形式

$$\boxed{\begin{aligned}&pV=N\mathscr{T};\\&pV=Nk_BT。\end{aligned}}\tag{37}$$

这个式子称为**理想气体定律**。

气体、液体或者固体的压强、体积和温度之间的关系式叫做**状态方程**；因此式(37)是理想气体的状态方程。

一摩尔气体包含有 N_0 个分子，因而对于一摩尔理想气体，我们有

$$pV=N_0k_BT=RT,\tag{38}$$

式中的气体常数R由下式定义

$$R = N_0 k_B$$
$$= (6.02252 \times 10^{23}\text{原子}\cdot\text{摩尔}^{-1})(1.38054 \times 10^{-16}\text{尔格}\cdot\text{度}^{-1})$$
$$= 8.31434 \times 10^{7}\text{尔格}\cdot\text{摩尔}^{-1}\cdot\text{度}^{-1}。 \tag{39}$$

这里N_0是**阿伏伽德罗数**，定义为一摩尔中分子的数目。它的值是6.02252×10^{23}分子/摩尔。[物理常数数值的最新评述（1969）中给出 $N_0 = 6.02217 \times 10^{23}$ 和 $k_B = 1.38062 \times 10^{-16}$。]

理想气体定律（37）是气体的统计理论中最重要的结果之一。这里的推导只用到统计力学的基本假设就实现了。如果假定能量$U = \frac{3}{2}N\mathscr{T}$，则也可以由相当初等的气体分子运动论推导出理想气体定律。我们在第十三章将介绍这种初等理论。

理想气体定律的另一种表达式也经常使用，尤其在天体物理学中。质量密度ρ由下式定义

$$\rho = \frac{NM}{V}, \tag{40}$$

式中M是原子的质量。因此$N/V = \rho M$，或

$$p = \frac{\mathscr{T}}{M}\rho; \qquad \rho = \frac{M}{\mathscr{T}}p。 \tag{41}$$

如果密度ρ是作用结果，而压强p是力，则上面右边的关系式具有如下形式：

$$\text{作用结果} = \text{常数} \times \text{力}。 \tag{42}$$

顺磁性定律(4.39)具有类似的形式，$\mathscr{M} = (N\mu_0^2/\mathscr{T})H$，这里磁矩$\mathscr{M}$是作用结果而磁场$H$是力。

[习题 4] **压强和能量密度的关系式。**(a)证明与热库作热接触的系统中的平均压强为

$$p=-\frac{\sum_i\left(\frac{d\epsilon_i}{dV}\right)e^{-\epsilon_i/\sigma}}{Z},\tag{43}$$

式中的求和遍及系统所有的状态。(b)由式(10．20)的结果证明，对于自由粒子组成的气体，作为本习题边界条件的一个结果有

$$\left(\frac{\partial\epsilon_i}{\partial V}\right)_N=-\frac{2}{3}\frac{\epsilon_i}{V}。\tag{44}$$

无论 ϵ_i 是指N个无相互作用粒子的状态的能量还是一个粒子轨道的能量，这个结果(44)都能成立。(c)证明对于非相对论性自由粒子组成的气体有

$$p=\frac{2U}{3V},\tag{45}$$

式中U是系统的热平均能量。这个结果不限于经典情况下的气体，对于费密子和玻色子粒子，只要它们具有不为零的静止质量，上式也同样成立。

§7 热 容 量

一个系统的定容热容量定义为

$$C_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V。\tag{46}$$

这个式子求导数时将原子的数目看成是恒定的。

可以利用热力学恒等式把 C_V 表示为

$$C_V\equiv\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=k_B\left(\frac{\partial U}{\partial\mathscr{T}}\right)_V,\tag{47}$$

这是因为在 $dN=0$ 和 $dV=0$ 的变化过程中，$dU=TdS$。对于单

原子理想气体，由式(23) $U=\frac{3}{2}N\mathscr{T}$ 可知

$$C_V=\frac{3}{2}Nk_B, \tag{48}$$

即每个自由度的定容热容量是$\frac{1}{2}k_B$。对于一摩尔气体，$C_V=\frac{3}{2}R$。

定压热容量定义如下：

$$C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \tag{49}$$

其中粒子数看成是恒定的。利用热力学恒等式可得

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p。 \tag{50}$$

我们预计 C_p 会大于 C_V，因为在定容加热时气体不会对外界作功，而在定压下加热时，气体会膨胀，克服外界压力作功。气体作的功表现为对 C_p 的部分贡献。

下面来求 C_p 和 C_V 的差的表达式。首先考虑多原子理想气体的 C_V。作为一种好的近似，系统的能量应是平动能量与振动能量和转动能量之和，后两项合在一起作为内部能量。因此，

$$U=U_{平动}+U_{内}, \tag{51}$$

或者

$$U=\frac{3}{2}N\mathscr{T}+Nu_{内}, \tag{52}$$

式中 $u_{内}$ 是一个分子的振动能量和转动能量。定容热容量是

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}Nk_B+Nk_B\frac{\partial u_{内}}{\partial T}, \tag{53}$$

它是式(48)推广的结果。由式(52)我们也有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p=\frac{3}{2}Nk_B+Nk_B\frac{\partial u_{内}}{\partial T}, \tag{54}$$

此式与$(\partial U/\partial T)_V$的表示式(53)完全一样。(这个结果只限于理想气体。)

现在

$$pV = Nk_BT; \qquad p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = Nk_B, \tag{55}$$

所以式(50)变为

$$C_p = C_V + Nk_B。 \tag{56}$$

在第十九章中的一个例子给出适用于固体、液体和气体的 $C_p - C_V$ 普遍表达式。对于单原子理想气体,我们有

$$C_p = \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B = \frac{5}{2}Nk_B。 \tag{57}$$

对于一摩尔的单原子理想气体,由式(56)

$$\boxed{C_p - C_V = R。} \tag{58}$$

[习题 5] 单原子理想气体 C_V 的另一种计算方法。

(a) 由式(31)证明

$$S(T) = Nk_B\log T^{3/2} + Nk_B\log V + S_1。 \tag{59}$$

(b) 由上述结果证明

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B。 \tag{60}$$

这是 C_V 结果的另一种推导方法。

§8 粒子数的涨落

为了了解与贮库作扩散接触的系统的总粒子数是否有一个明

确的变化范围，现在来计算理想气体的粒子数N相对于$\langle N\rangle$的均方偏差。均方偏差是

$$\langle(\Delta N)^2\rangle \equiv \langle(N-\langle N\rangle)^2\rangle = \langle N^2\rangle - 2\langle N\rangle\langle N\rangle + \langle N\rangle^2$$
$$= \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2。 \tag{61}$$

在式(6.62)中我们看到

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \mathscr{T}\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}。 \tag{62}$$

由式(15)可知，理想气体的粒子数与化学势的关系为

$$\langle N\rangle = e^{\mu/\mathscr{T}}(V/V_Q), \tag{63}$$

这样，粒子数均方涨落是

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \mathscr{T}\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu} = \langle N\rangle, \tag{64}$$

均方相对涨落是

$$\boxed{\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N\rangle^2} = \frac{1}{\langle N\rangle}。} \tag{65}$$

如果在所研究的体积中有宏观数目的粒子，则相对涨落是极其小的。若$\langle N\rangle = 10^{20}$，均方根相对涨落是

$$\left[\frac{\langle(\Delta N^2)\rangle}{\langle N\rangle^2}\right]^{\frac{1}{2}} = 10^{-10}。 \tag{66}$$

它表明把一个作扩散接触的系统模拟为总粒子数固定的系统时所具有的精确度。

[习题 6]　费密气体中粒子数的涨落。对费密子系统的一个轨道而言，如果$\langle n\rangle$是该轨道上的平均费密子数，证明

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = \langle n\rangle(1-\langle n\rangle), \tag{67}$$

注意，对于远远低于费密能量的那些轨道，涨落是不出现的，所以

$\langle n\rangle = 1$。

[习题 7]　玻色气体中粒子数的涨落。如果$\langle n\rangle$是玻色子系统一个轨道的占有率，证明

$$\langle (\Delta n)^2\rangle = \langle n\rangle(1+\langle n\rangle)。 \tag{68}$$

这也表明了，如果占有率很大，$\langle n\rangle \gg 1$，则相对涨落的大小是 1 左右：

$$\frac{\langle (\Delta n)^2\rangle}{\langle n\rangle^2} \approx 1, \tag{69}$$

所以实际的涨落可能是很巨大的①。第十五章将讨论这种情况的物理基础。

§9　能量的涨落

与贮库作热接触的系统没有完全恒定的能量。即使让系统与温度计或热库接触以确定系统的温度，这样作法也会造成能量值的不确定。在第六章中我们已经求出了系统能量为 ϵ 的均方涨落的著名表达式：

$$\langle (\epsilon - \langle\epsilon\rangle)^2\rangle = k_B T^2 C_V, \tag{70}$$

式中 C_V 是定容热容量。对于单原子理想气体，

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B; \qquad U = \frac{3}{2}Nk_BT = \langle\epsilon\rangle,$$

所以

$$\frac{\langle (\epsilon - \langle\epsilon\rangle)^2\rangle}{\langle\epsilon\rangle^2} = \frac{2}{3N}。 \tag{71}$$

因此理想气体能量均方根相对涨落的数量级是$1/\sqrt{N}$。对于

① 不过，若系统中的总粒子数保持不变，涨落可以减少，参看M. J. Klein and L.Tisza, Physical Review **76**, 1861 (1949)和该文中引用的文献。

$N\approx 10^{20}$，相对涨落具有 10^{-10}的数量级，这个数小至可以忽略。对于一般实验室尺度的系统而言，从所有实用目的来看，系统与贮库作热接触时，就如同它是完全隔离或闭合的那样，其能量值是完全确定的。

§10 压强的涨落

正如吉布斯在他的论文中指出的，压强涨落比能量涨落更难讨论。谈论瞬时压强是毫无意义的，因为分子同界面的碰撞具有瞬时性质。所以，如果不引入涨落频谱这个概念，我们是无法讨论气体的压强涨落的。噪声源能谱或涨落能谱概念在物理学中是有价值的，但是它超出了我们为本书所规定的范围，本书只是在附录H中讨论电路中的噪声。

§11 重力场中的平衡

我们来研究在加速度为g的均匀重力场中处于静态平衡的理想气体。我们想求出压强随高度变化的函数关系。选择了如图3所示的特殊几何形状仅为方便而已。其中的两个容器可以是从一个较大体积中切割下来的，它们相互作热接触和扩散接触，所以$\mathscr{T}_1=\mathscr{T}_2$和$\mu_1=\mu_2$。化学势的特性是解决本问题的关键。

下部容器的巨和是

$$\mathcal{Z}_1=\sum_N\sum_l e^{[N\mu_1-\epsilon_l(N)]/\mathscr{T}}, \tag{72}$$

式中$\epsilon_l(N)$是下部容器中N个粒子的状态的能量。在上部容器中，相应的N个粒子的状态l的能量增加了$NMgL$，这是N个质量为M的粒子、在加速度为g的重力场中移动距离L而引起的重力势

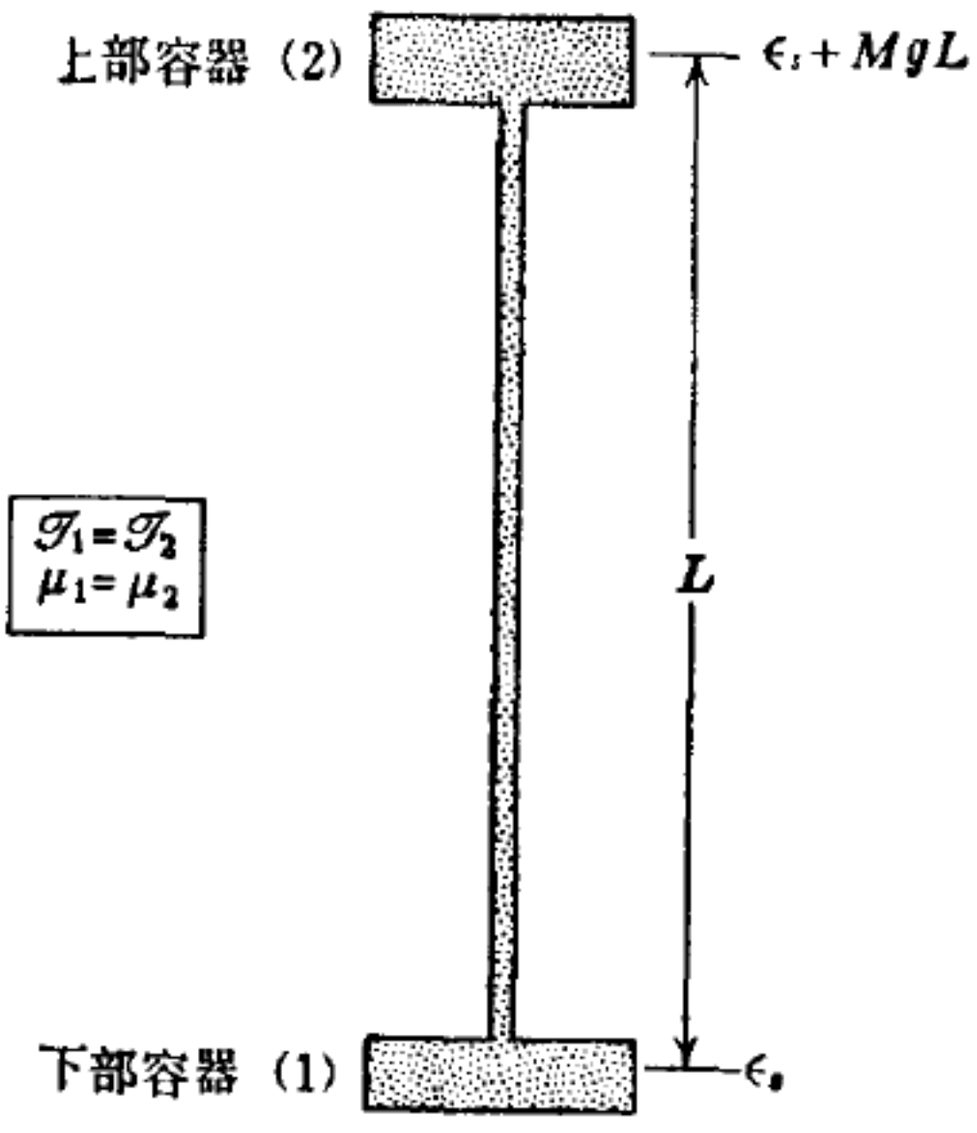


图3　在均匀重力场中作热接触和扩散接触的两个气体容器。如果在下部容器的轨道 s 能量为 ϵ_s，则上部容器中相应轨道的能量为 $\epsilon_s + MgL$。这里 g 是重力加速度。因为这两个容器作热接触和扩散接触，达到平衡时 $\mu_1 = \mu_2$ 和 $\mathcal{T}_1 = \mathcal{T}_2$。

能的值。在上部容器中这个状态的能量是

$$\epsilon_l(N) + NMgL, \tag{73}$$

所以上部容器中系统的巨和可写为

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_2 &= \sum_N \sum_l e^{[N\mu_1 - \epsilon_l(N) - NMgL]/\mathcal{T}} \\ &= \sum_N \sum_l e^{[N(\mu_1 - MgL) - \epsilon_l(N)]/\mathcal{T}}。 \end{aligned} \tag{74}$$

凡在 $\mathcal{Z}_1$ 的表示式中出现 μ_1 的地方，在 $\mathcal{Z}_2$ 的表示式中相应地方将出现 $(\mu_2 - MgL)$。由式(18)，对下部容器就有

$$\mu_1 = \mathcal{T} \log c_1 V_Q。 \tag{75}$$

式中 c_1 是下部容器中粒子的浓度。对于上部容器，需要对导出式(11)的积分式(6)作一定的修正，这是因为在每一步推导中都要用

$$\lambda_2 e^{-MgL/\mathcal{T}}$$

来代替 λ_1；所以对上部容器就有

$$\mu_2 - MgL = \mathscr{T} \log c_2 V_Q, \tag{76}$$

即

$$\mu_2 = \mathscr{T} \log c_2 V_Q + MgL。 \tag{77}$$

应该看到，μ_2 所增加的值为一个粒子的势能 MgL。

达到扩散平衡时，这两个化学势 μ_1 和 μ_2 是相等的。所以上部容器中粒子的浓度必须减少，才能使下式成立

$$\mu_1 = \mathscr{T} \log c_1 V_Q = \mathscr{T} \log c_2 V_Q + MgL = \mu_2, \tag{78}$$

或

$$\mathscr{T} \log \frac{c_1}{c_2} = MgL, \tag{79}$$

由此得到

$$\boxed{c_2 = c_1 e^{-MgL/\mathscr{T}}}。 \tag{80}$$

这个式子给出了粒子浓度对高度 L 的依赖关系。

理想气体的压强正比于浓度，所以

$$\boxed{p_2 = p_1 e^{-MgL/\mathscr{T}}}。 \tag{81}$$

此式称为**大气压方程**。它给出了在单一化学成分的等温大气层中压强 p 对高度 L 的依赖关系。

由式(81)可以看到，存在一个特征高度 $\mathscr{T}/Mg$，在此高度大气压减为原来的 $e^{-1} \cong 0.37$。为了估计出特征高度，我们来考虑分子量为28的氮分子组成的等温大气层。分子的质量是(28)(1.66×10^{-24} 克) $\cong 48 \times 10^{-24}$ 克。在温度为 290K 时 $\mathscr{T}$ 的值是(290K)(1.38×10^{-16} 尔格·度$^{-1}$) $\cong 4.0 \times 10^{-14}$ 尔格。把重力加速度取为 980 厘米·秒$^{-2}$，则特征高度的值为

$$\frac{\mathscr{T}}{Mg}\cong\frac{4.0\times10^{-14}\text{尔格}}{(48\times10^{-24}\text{克})(980\text{厘米}\cdot\text{秒}^{-2})}$$

$$\cong0.85\times10^{6}\text{厘米}=8.5\text{千米}。\qquad(82)$$

这个值大约等于5英里。H_2 和 He 这些较轻的分子向上扩展得更远，但是它们随着时间的推移大部分都逐渐逸出大气层了。

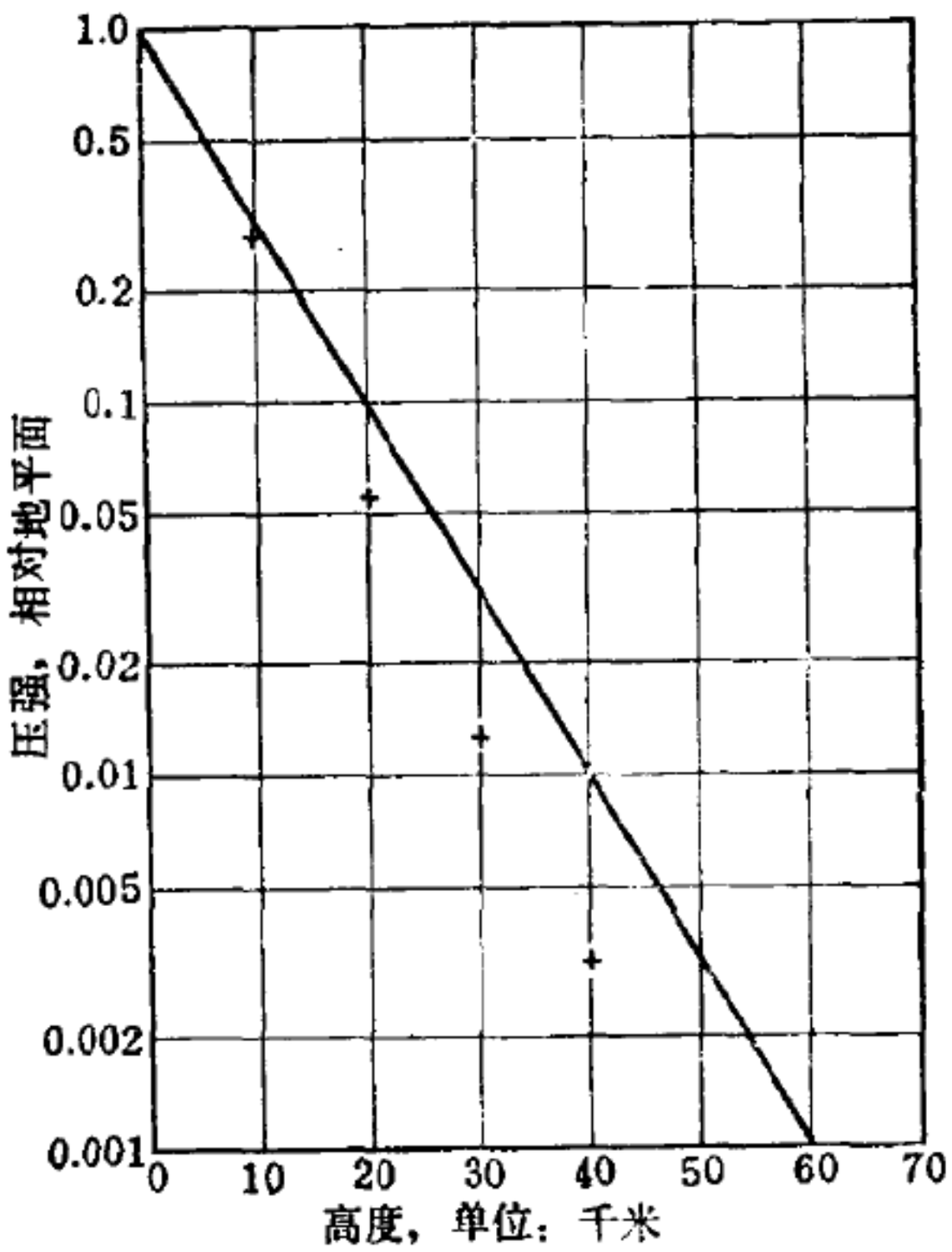


图4　290K 的 N_2 大气压强随高度减小的情况。+字表示火箭飞行采样所得的平均大气压值。实际的大气层不是等温的。

图4画出了在290K时对 N_2 计算所得的压强随高度的变化曲线。也标出了从火箭观测得到的总压强的实验值。（实际地球大气层不是等温的。）

§12 力场中的化学势

在式(15)中我们得到了自旋为零的单原子理想气体化学势的表达式

$$\mu = \mathscr{T} \log cV_Q; \tag{83}$$

式中 c 是浓度，V_Q 是量子体积。计算这个结果时是把最低轨道的能量取为零。在重力场中，所有轨道的能量都增加了 MgL，这是相对于参考平面高度为 L 的粒子重力势能。我们得到了在 L 处化学势的表达式

$$\mu(L) = \mathscr{T} \log cV_Q + MgL, \tag{84}$$

现在式中的 c 是 L 处的浓度。方程的右边有两项典型地表征化学势的组成，一项是

$$\mathscr{T} \log (\text{相对浓度}),$$

另一项是

粒子的势能。

在式(84)中应注意到 cV_Q 是量子体积 V_Q 中存在一个粒子的几率。

很容易把这个结果推广到处在静电势 $\varphi(\mathbf{r})$ 中的带电粒子系统中去。如果 q 是一个粒子的电荷，则 $q\varphi(\mathbf{r})$是该粒子的静电势能。由此得到

$$\mu(\mathbf{r}) = \mathscr{T} \log c(\mathbf{r}) V_Q + q\varphi(\mathbf{r})。 \tag{85}$$

但是对于达到扩散平衡的系统，化学势是常数而与 $\mathbf{r}$ 无关。因此，从 $\mathbf{r}_1$ 到 $\mathbf{r}_2$ 的静电势的改变必须由 $\mathbf{r}_1$ 到 $\mathbf{r}_2$ 的粒子浓度的变化来补偿：

$$\mathscr{T} \log c(\mathbf{r}_1) V_Q + q\varphi(\mathbf{r}_1) = \mathscr{T} \log c(\mathbf{r}_2) V_Q + q\varphi(\mathbf{r}_2), \tag{86}$$

即

$$\frac{c(\mathbf{r}_2)}{c(\mathbf{r}_1)} = e^{q[\varphi(r_1)-\varphi(r_2)]/\mathcal{T}}。 \tag{87}$$

这个结果说明了粒子浓度比与电势差的关系。这个结果对于半导体器件来说具有特殊的重要性：pn 结两侧的电势差引起了结两侧的电子浓度差。

§13 具有内部自由度的理想气体的化学势①

气体中，不一定只有单原子气体才是理想气体。这里我们来考虑性质完全相同的多原子分子的理想气体。每个分子有转动和振动；它们是分子的内部自由度，有别于平动自由度。假定分子在轨道 t 的总能量 ϵ_t 是两部分的和

$$\epsilon_t = \epsilon_i + \epsilon_n, \tag{88}$$

式中 ϵ_i 指的是内部自由度的能量，ϵ_n 指的是分子质心平动的能量。已知平动能量为

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2, \tag{89}$$

式中 $\mathbf{n}$ 是第十章中的平动轨道量子数。分子的振动能量 ϵ_i 已在第六章中作过说明；分子的转动能量则是习题 9 的内容。

在写出式(88)时，我们已假定分子的轨道 φ_t 能够分解为内、外两个因子的乘积。

$$\varphi_t = \varphi_i\varphi_n, \tag{90}$$

式中 φ_i 表示转动和振动的激发态，φ_n 描述平动的轨道。

在经典情况下，占据给定的平动轨道 $\mathbf{n}$ 的几率总是比 1 小得多。当我们写出这种轨道组成的系统在经典情况下的巨和时，已经略去了 λ^2 项及其他 λ 的高次项，因为这些项相应于轨道被多

① 初次阅读时本节可予以略去。

个分子占据。这个近似就是本节开始时定义的经典情况的实质所在。对于费密子系统，在任何情况下都不会出现 λ^2 项及其他 λ 的高次项。

因此，当平动量子数正好等于 **n** 和设内量子数 i 可取所有值时，经典情况下全部轨道 t 的系统的巨和是

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda \sum_i e^{-(\epsilon_i + \epsilon_n)/\mathcal{T}}, \tag{91}$$

从中提出公因子 $e^{-\epsilon_n/\mathcal{T}}$ 得到

$$\mathcal{Z} = 1 + (\lambda \sum_i e^{-\epsilon_i/\mathcal{T}}) e^{-\epsilon_n/\mathcal{T}}。 \tag{92}$$

引入内部自由度的配分函数 $Z_{内}$：

$$Z_{内} \equiv \sum_i e^{-\epsilon_i/\mathcal{T}}, \tag{93}$$

于是，式(92)变成

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda Z_{内} e^{-\epsilon_n/\mathcal{T}}。 \tag{94}$$

平动轨道 **n** 被占据的几率与分子内部运动的状态 i 无关，它的值由巨和中 λ 项与巨和 $\mathcal{Z}$ 之比给出：

$$f(\epsilon_n) = \frac{\lambda Z_{内} e^{-\epsilon_n/\mathcal{T}}}{1 + \lambda Z_{内} e^{-\epsilon_n/\mathcal{T}}} \cong \lambda Z_{内} e^{-\epsilon_n/\mathcal{T}}。 \tag{95}$$

经典情况定义为 $f(\epsilon) \ll 1$ 的情况。现在除了 $\lambda Z_{内}$ 起了 λ 的作用外，式(95)完全与单原子情况中的式(3)相似。式(95)中的量 λ 仍然是绝对活度，它与化学势的关系仍然是 $\lambda \equiv e^{\mu/\mathcal{T}}$。

对单原子理想气体推导出的若干结果与下述多原子理想气体的结果不同：

(a) 式(15)中的 λ 用下式来代替

$$\lambda = \frac{cV_Q}{Z_{内}} \tag{96a}$$

因此，式(18)的化学势必须加上新的一项 $-\mathcal{T}\log Z_{内}$：

$$\mu = \mathcal{T}(\log cV_Q - \log Z_{内})。 \tag{96b}$$

(b) 表示能量的式(22)具有下述形式

$$\frac{U}{N}=\mathscr{T}^2\frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}\log\left(Z_{内}\sum_{n}e^{-\epsilon_n/\mathscr{T}}\right)$$

$$=\mathscr{T}^2\frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}\log\sum_{n}e^{-\epsilon_n/\mathscr{T}}+\mathscr{T}^2\frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}\log Z_{内}。\qquad(97)$$

所以在多原子理想气体的情况下能量增加了一项

$$U_{内}=N\mathscr{T}^2\frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}\log Z_{内}。\qquad(98)$$

以前得到的结果 $U=\frac{3}{2}N\mathscr{T}$ 只适用于平动能量：

$$U_{平动}=\frac{3}{2}N\mathscr{T}。\qquad(99)$$

(c) 由于能量增加，热容量也增加了。

(d) 熵也增加了，式(101)给出熵增加的明显的表达式。

(e) 增加的熵与体积无关，因为 $Z_{内}$ 与体积无关。压强是

$$\frac{p}{\mathscr{T}}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{N,U}。\qquad(100)$$

所以在给定温度下，压强并不由于内部自由度的增加而发生改变。至于单原子理想气体，我们有 $pV=N\mathscr{T}$。

(f) 尽管 C_V 变化了，但关系式 $C_p-C_V=R$ 仍然不变。

[习题 8] **内部自由度的熵。**证明与内部自由度有关的熵由下 式给出

$$\sigma_{内}=N\log Z_{内}+N\mathscr{T}\frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}\log Z_{内}=N\frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}\mathscr{T}\log Z_{内}。\qquad(101)$$

[提示] 试作出

$$\sigma_{内}=\int_0^{\mathscr{T}}\frac{\partial U_{内}}{\partial\mathscr{T}}\frac{d\mathscr{T}}{\mathscr{T}},\qquad(102)$$

式中$U_{内}$由式(98)给出。对式(102)分部积分，由此求得式(101)的结果。

[**习题 9**] **分子的转动**。我们来考虑象 CO 这种双原子分子的转动量子态。每个状态的能量是

$$\frac{\hbar^2}{2I}J(J+1),$$

式中 I 是相对于通过质心并垂直于两原子连线的轴的转动惯量。转动量子数 J 可取值 0，1，2，3，…。对每个 J 值，有 $(2J+1)$ 个具有相同的转动能量的状态；每个状态由 J 在任意方向上的投影的不同加以区别的。(a)写下转动态的配分函数，对与 $\hbar^2/I$ 相比温度较高的情况，近似地然而是清楚地求出它的值。[**提示**]用积分来代替求和。(b)用与(a)相同的近似方法，写出转动对能量、熵、热容量和自由能贡献的精确表达式和近似表达式。(c) 给出低温下转动能量的近似表达式。对两个坐标轴选用适当的单位，大致作出能量随温度的变化曲线。并要证实它是正确地表示了极限特性。

推导理想气体定律步骤的小结

(a) $f(\epsilon)=\lambda e^{-\epsilon/\mathcal{J}}$	在 $f(\epsilon)\ll 1$ 的经典极限条件下一个轨道的占有率。
(b) $\lambda=\dfrac{N}{\sum_{\mathbf{n}} e^{-\epsilon_{\mathbf{n}}/\mathcal{J}}}$	给出 N 值，这个方程就确定了经典极限条件下的 λ 值。
(c) $\epsilon_{\mathbf{n}}=\dfrac{\hbar^2}{2M}\left(\dfrac{\pi n}{V^{1/3}}\right)^2$	在体积 V 的立方体中量子数为 $\mathbf{n}$ 的自由粒子轨道的能量。
(d) $\sum_{\mathbf{n}} e^{-\epsilon_{\mathbf{n}}/\mathcal{J}}=\dfrac{1}{2}\pi\int dn\, n^2 e^{-\epsilon/\mathcal{J}}$	求和转为积分的变换。

(e) $\lambda = \dfrac{NV_Q}{V}$ 代入式(b)后得到(d)的积分结果。

(f) $V_Q = \left(\dfrac{2\pi\hbar^2}{M\mathscr{T}}\right)^{3/2}$ 量子体积的定义。

(g) $\mu = -\mathscr{T}\log V$
+与体积无关的项

(h) $\sigma = -\int dN\dfrac{\mu}{\mathscr{T}} = N\log V$
+与体积无关的项

(i) $\dfrac{p}{\mathscr{T}} = \left(\dfrac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{U,N} = \dfrac{N}{V}$ 理想气体定律。

第十二章　单原子理想气体的数值计算

本章我们将说明进行单原子理想气体主要热力学性质的数值计算方法，并研究这种气体占有体积的可逆变化和不可逆变化对上述性质的影响。

在我们的典型例子中，考虑处在温度为300K、初始体积为10^3厘米^{3}的 1×10^{22} 个 He^4 原子。在这些条件下氦极为近似于单原子理想气体，所以应用第十一章的结果时具有很高的精度。

气体的压强

按照理想气体定律有

$$pV = Nk_BT; \qquad p = Nk_BT/V。 \tag{1}$$

图1是压强随 N、T 和 V 变化的示意图。由于玻耳兹曼常数 $k_B = 1.3805\times10^{-16}$ 尔格·度$^{-1}$，则有

$$p = \frac{(1\times10^{22}\text{原子})(1.38\times10^{-16}\text{尔格}\cdot\text{度}^{-1})(300\text{K})}{1\times10^{3}\text{厘米}^3}$$

$$= 4.14\times10^{5}\text{达因}\cdot\text{厘米}^{-2}。 \tag{2}$$

可以用标准大气压或另一种压强单位巴来表示以达因·厘米$^{-2}$为单位的压强。一个标准大气压定义为

$$1\text{大气压} = 1.01325\times10^{6}\text{达因}\cdot\text{厘米}^{-2}。 \tag{3a}$$

---

① 需要说明一点，为避免单位繁多、杂散，我们规定标准压强单位是达因·厘米$^{-2}$。但为了理解其他文献，读者需要掌握各种其他单位。

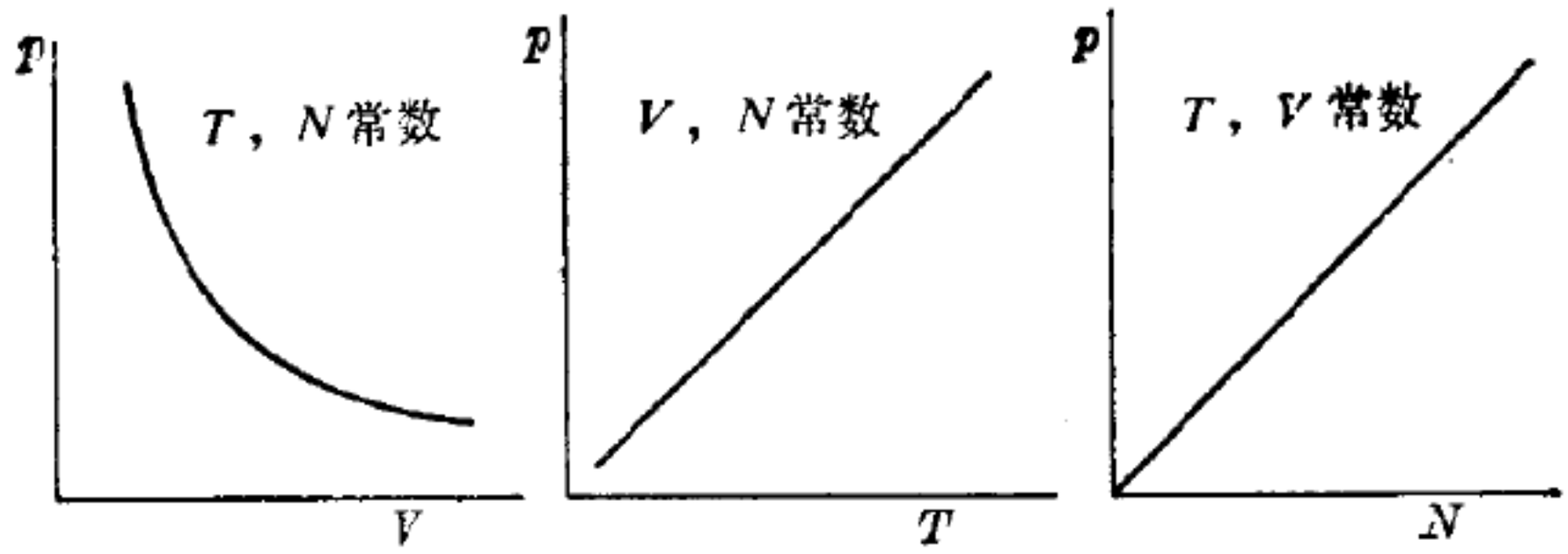


图1　理想气体的压强随 V、T 和 N 的变化关系。在很低的温度下气体不处于经典情况。在低温和高浓度(N/V)条件下原子间相互作用的影响是重要的。

这是在标准重力加速度980.665厘米·秒$^{-2}$、0°C时760毫米汞柱所施加的压强。上述例子中的压强

$$p=\frac{4.14\times10^{5}\text{达因}\cdot\text{厘米}^{-2}}{1.0133\times10^{6}\text{达因}\cdot\text{厘米}^{-2}\text{大气压}^{-1}}=0.408\text{大气压。}\quad(3b)$$

巴是压强单位，它定义为

$$1\text{巴}=1\times10^{6}\text{达因}\cdot\text{厘米}^{-2}。\quad(3c)$$

上述例子中压强 $p=0.414$巴。

气体的能量

由前可知，单原子理想气体的能量为

$$U=\frac{3}{2}Nk_{B}T。\quad(4)$$

图2为能量随温度的变化的示意图。由式(4)知，上述标准例子中的能量为

$$U=\frac{3}{2}(1\times10^{22})(1.38\times10^{-16}\text{尔格}\cdot\text{度}^{-1})(300\text{K})$$
$$=6.21\times10^{8}\text{尔格。}\quad(5)$$

我们可以用焦耳和卡路里来表示这个结果，这些单位间的换算关系式是

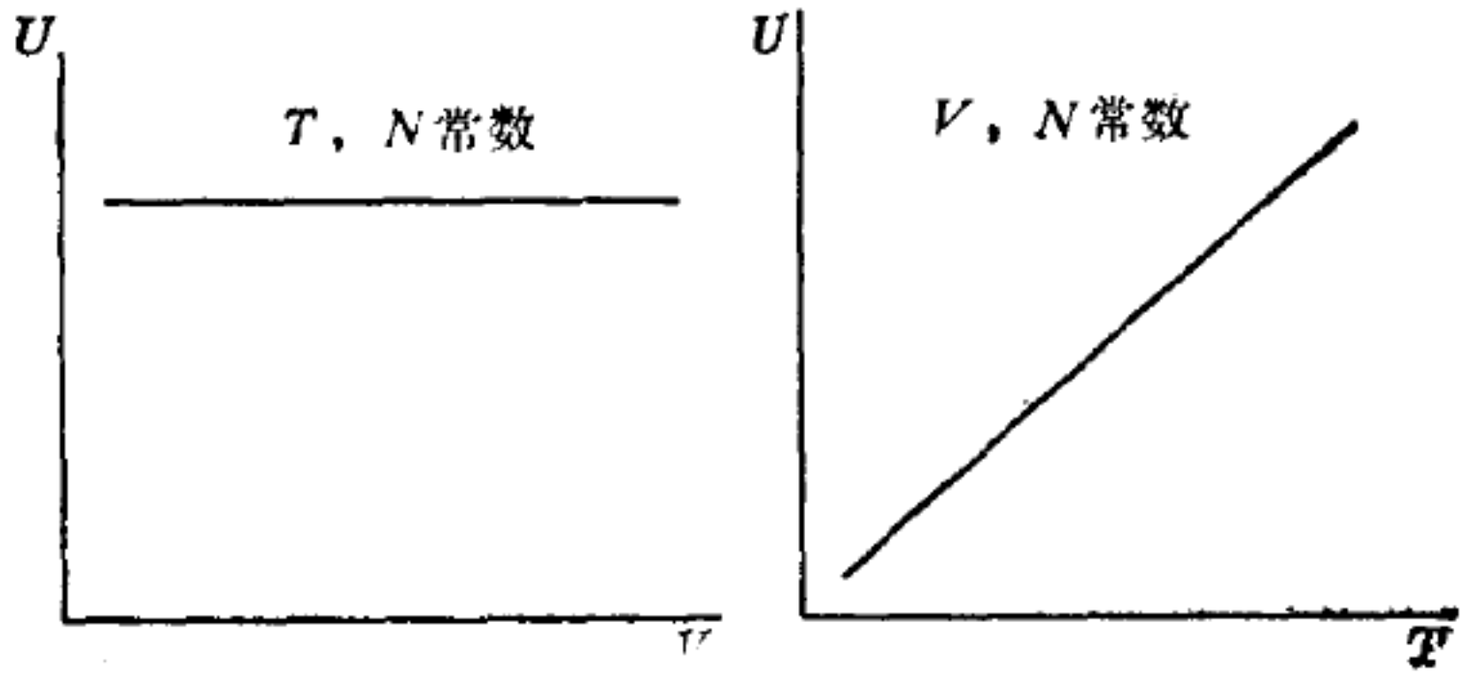


图2　理想气体的能量随V和T的变化。

$$10^7\text{尔格}\equiv 1\text{焦耳}$$

和

$$4.184\times 10^7\text{尔格}\equiv 1\text{卡路里}\equiv 4.184\text{焦耳}。\qquad (6)$$

因此，在上述典型例子中能量为

$$U\approx 62\text{焦耳}\approx 15\text{卡}。$$

焦耳的简写是J，卡路里的简写是卡。

卡路里是能量的单位，1卡路里定义为4.184焦耳。卡路里最初的定义是1克水温度升高摄氏1度所需的热量。后来在一些国家中加上了一个规定，即应该是在大气压下从14.5°C升到15.5°C。因为完全没有必要另用能量单位，所以一些国际团体明显地不鼓励把卡路里作为能量单位使用。请读者注意：通常大写字母C表示一大卡，小写字母c表示卡，一个大卡等于1000卡或1千卡。食物卡路里都是千卡。

化学文献中也使用**摩尔千卡**作为能量单位。这个单位是每摩尔1000卡。1摩尔是$N_0=6.0225\times 10^{23}$分子。利用关系式

$$23.061\text{千卡}\cdot\text{摩尔}^{-1}=1\text{电子伏},$$

可以把每摩尔多少千卡转换成每个分子多少电子伏，式中

$$1\text{电子伏}=1.6021\times 10^{-12}\text{尔格}。$$

气体常数$R\equiv N_0k_B$的值是

$$R = 8.3143 \times 10^{7} \text{尔格} \cdot \text{度}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

即 1.987 卡 · 度$^{-1}$ · 摩尔$^{-1}$。

气体的熵

由式(11.31),自旋为零的原子组成的理想气体的熵是

$$\sigma = N\left[\log\left(\frac{Mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} - \log\left(\frac{N}{V}\right) + \frac{5}{2}\right]。 \tag{7}$$

图 3a 和图 3b 画出了熵随温度和体积的变化。

一个 He^4 原子的质量等于其原子量与原子质量单位的乘积:

$$M = (4.003)(1.66 \times 10^{-24} \text{克}) = 6.64 \times 10^{-24} \text{克},$$

式中利用了原子质量单位的定义

$$\text{统一原子质量单位} \equiv 1.66042 \times 10^{-24} \text{克}, \tag{8}$$

它是一个 C^{12} 原子质量的$\frac{1}{12}$。He^4 的原子量是 4.003。

由于 $\hbar = 1.05449 \times 10^{-27}$尔格 · 秒,我们有

$$\frac{Mk_BT}{2\pi\hbar^2} = \frac{(6.64 \times 10^{-24} \text{克})(1.38 \times 10^{-16} \text{尔格} \cdot \text{度}^{-1})(300\text{K})}{(6.28)(1.11 \times 10^{-54} \text{尔格}^2 \cdot \text{秒}^2)}$$

$$= 3.94 \times 10^{16} \text{厘米}^{-2}, \tag{9}$$

和

$$\left(\frac{Mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} = 7.8 \times 10^{24} \text{厘米}^{-3}。 \tag{10}$$

这个量是在第十一章中我们用来表示 V_Q 的量的倒数。在 300K 时 He^4 的量子体积为

$$V_Q = 1.28 \times 10^{-25} \text{厘米}^3。 \tag{11}$$

在1×10^3厘米^{3}中有 1×10^{22}个原子的规定条件下,浓度为

$$c = \frac{N}{V} = \frac{1 \times 10^{22}}{1 \times 10^3 \text{厘米}^3} = 1 \times 10^{19} \text{厘米}^{-3}。 \tag{12}$$

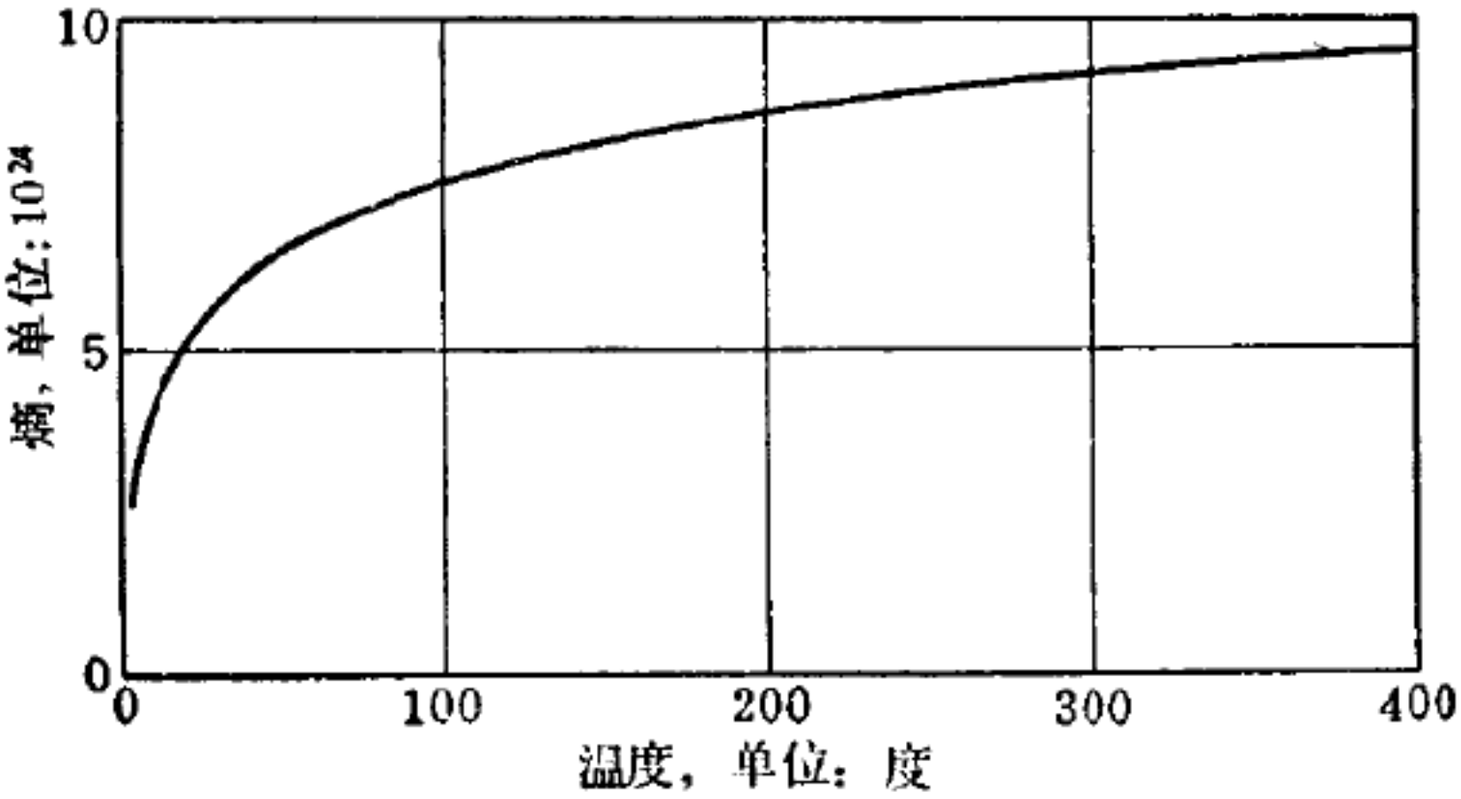


图 3a　1 大气压下 1 摩尔 He^4 的熵随温度的变化。

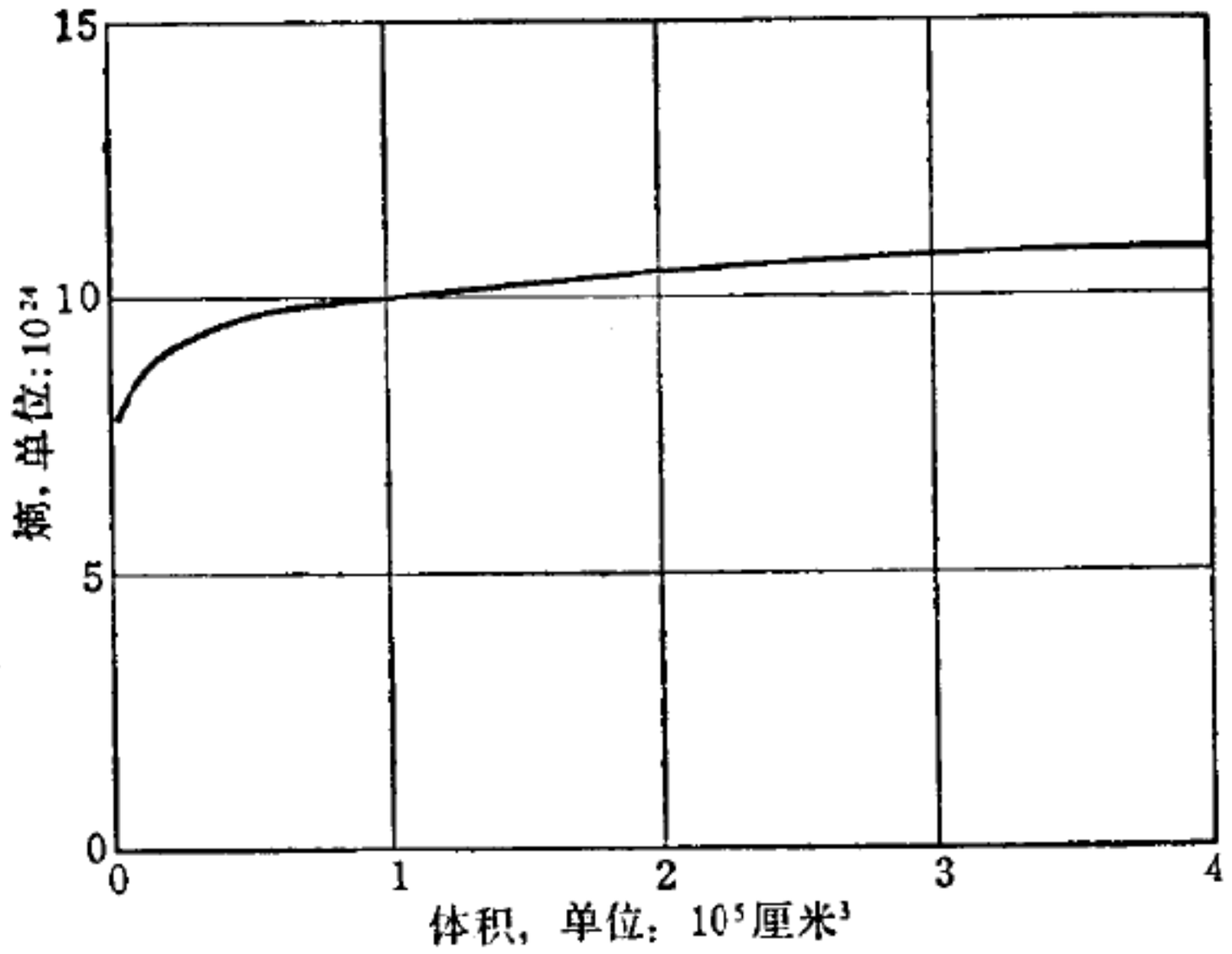


图 3b　在 300K 时 1 摩尔 He^3 的熵随体积的变化。

于是 $cV_Q \cong 1.28 \times 10^{-6} \ll 1$，所以这种气体处在经典情况下。

由式(10)和(11)，可以构成

$$\log\left[\left(\frac{Mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{N}\right] = \log[(7.8\times10^{24})(1\times10^{-19})]$$

$$= 2.30\log_{10}(7.8\times10^5) = (2.30)(5.89) = 13.55。 \quad (13)$$

这里利用了关系式

$$\log x = (\log 10)(\log_{10} x),$$

其中 $\log 10 = 2.303$。此关系式是对恒等式

$$x = 10^{\log_{10} x}$$

两边取自然对数而得到的。

由式(7)和(8)，则得具有10^{22}个原子的气体的熵值为

$$\sigma = (1 \times 10^{22})(13.55 + 2.50) = 1.60 \times 10^{23}, \qquad (14)$$

或者

$$S = k_B\sigma = (1.38 \times 10^{-16}\text{尔格}\cdot\text{度}^{-1})(1.60 \times 10^{23})$$

$$= 2.21 \times 10^{7}\text{尔格}\cdot\text{度}^{-1}。 \qquad (15)$$

熵 σ 是无量纲的量。

如果气体是核自旋为 $I = \frac{1}{2}$ 的 He^3，则熵值中还要加上自旋熵 $N\log(2I+1) = N\log 2$。而且，由于 He^3 的质量减少了，其 V_Q 值也比 He^4 的增大。

§1 缓慢等温膨胀

令气体在恒定温度下缓慢地膨胀到体积为 2×10^3厘米^{3}时止。缓慢的膨胀过程是一个**可逆过程**，因为在过程进行的任何时刻，系统都处在它的最可几组态。

膨胀后气体的压强

气体最终的体积是其最初体积的两倍，最终温度等于最初温度。因此，由 $pV = N\mathscr{T}$，可以看到最终的压强是最初压强的一半。

膨胀后气体的熵

在恒定温度下理想气体的熵对体积的依赖关系为

$$\sigma(V) = N\log V + \text{常数}, \tag{16}$$

由此得到

$$\sigma_2 - \sigma_1 = N\log(V_2/V_1) = N\log 2$$

$$= (1\times 10^{22})(0.693) = 0.069\times 10^{23}。 \tag{17}$$

在膨胀前，熵 σ_1 的值由式(14)给出；由此得到在体积 $V = 2\times 10^8$ 厘米^{3}时的熵是

$$\sigma_2 = (1.60 + 0.07)\times 10^{23} = 1.67\times 10^{23}。 \tag{18}$$

注意，体积较大时熵值较大，这是因为在相同温度下，体积较大的系统的可到达态的数目大于体积较小时的可到达态的数目。

在膨胀中气体作的功

如图 4 所示，当气体等温膨胀时，它推动活塞作功。当体积增

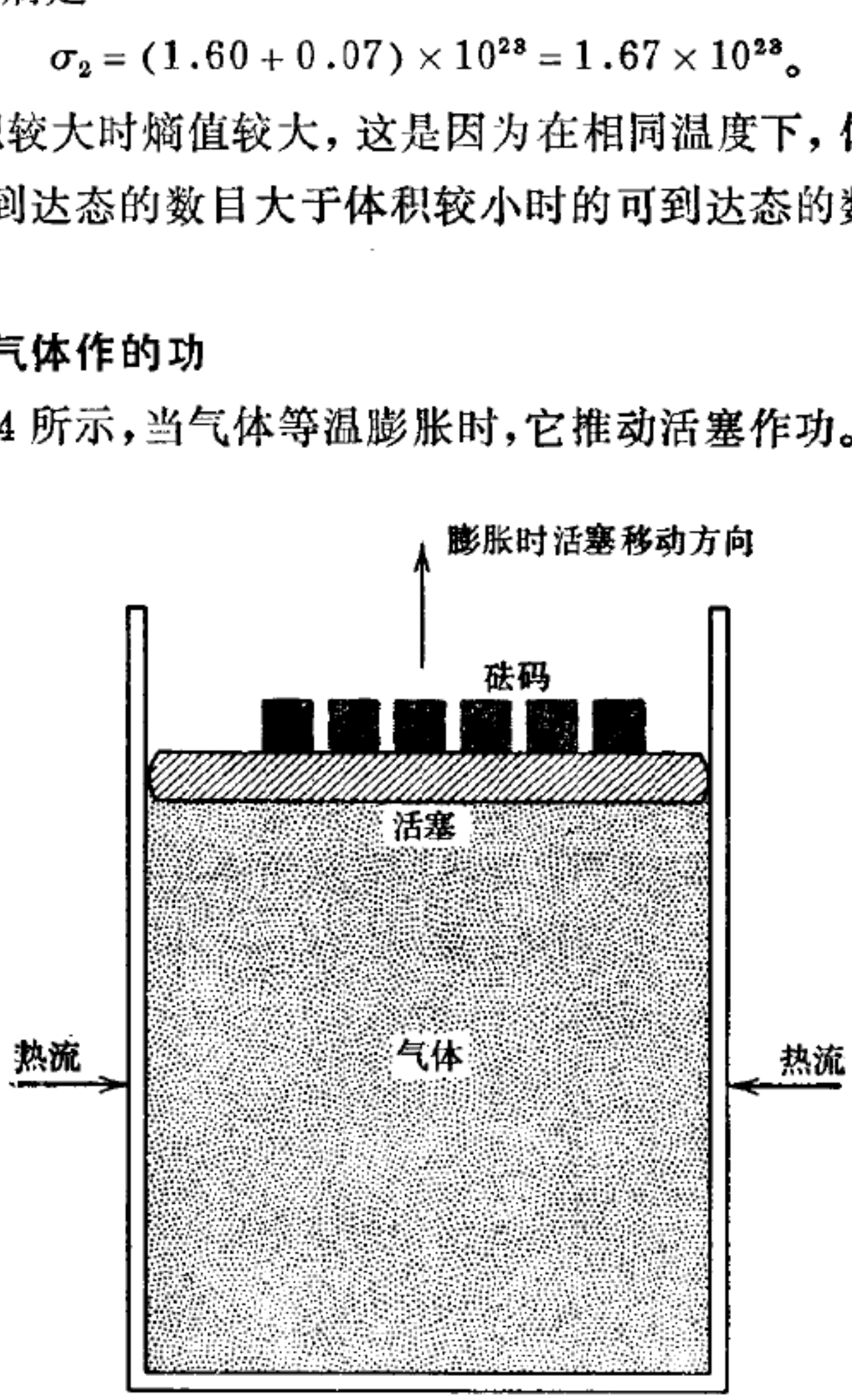


图 4　等温膨胀中气体作的功。这里气体举起重物而作功。在等温条件下，理想气体的 pV 是常数，所以压强必须减小才能使体积膨胀。通过一次移去一些重物负载，压强就减小了。

森

加一倍时气体对活塞作的功是

$$\int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{Nk_BT}{V} = Nk_BT\log\frac{V_2}{V_1} = Nk_BT\log 2。 \quad (19)$$

可以直接求出 Nk_BT，或者可把它取为初始条件下乘积 p_1V_1 的值，其大小是

$$(4.14\times10^5\text{达因}\cdot\text{厘米}^{-2})(1\times10^8\text{厘米}^3) = 4.14\times10^8\text{尔格}。$$

因此由式(19)，气体对活塞作的功是

$$Nk_BT\log 2 = (4.14\times10^8\text{尔格})(0.693) = 2.87\times10^8\text{尔格}。 \quad (20)$$

我们已经把W定义为外界作用对气体作的功。其大小是气体对活塞作功的负值，所以由式(19)

$$W = -\int pdV = -2.87\times10^8\text{尔格} = -28.7\text{焦耳}。 \quad (21)$$

在膨胀中能量的改变

单原子理想气体的能量是 $U = \frac{3}{2}Nk_BT$，因此在等温膨胀过程中能量没有改变。

由贮库流到气体中的热量

我们已经看到，等温膨胀中理想气体对活塞作功时它的能量保持不变。由于要很好地遵守能量守恒定律，在这个过程中必须有能量或热量从贮库通过容器壁流到气体中去。加到气体中的热量Q必须与活塞对气体作的功大小相等，符号相反。所以

$$Q + W = 0, \quad (22)$$

或由式(20)

$$Q = 2.87\times10^8\text{尔格} = 28.7\text{焦耳}。 \quad (23)$$

我们可以利用热量Q的这个结果由第二种方法来计算熵的改

变，第一种方法就是式(17)的方法。在一个可逆过程中有

$$\sigma_2 - \sigma_1 = \frac{Q}{\mathscr{T}} = \frac{Q}{k_B T}。 \tag{24}$$

在式(23)中已计算出Q的值，而且温度为 300K。于是

$$\sigma_2 - \sigma_1 = \frac{Q}{k_B T} = \frac{2.87 \times 10^8 \text{尔格}}{(1.38 \times 10^{-16} \text{尔格} \cdot \text{度}^{-1})(300\text{K})}$$

$$= 0.693 \times 10^{22}, \tag{25}$$

这个结果与式(17)中直接计算得到的结果相符合。

§2 熵恒定时的缓慢膨胀

前面已考虑了等温膨胀过程。现在假定气体在一个与外界隔绝的容器中体积从 1×10^3厘米^{3}缓慢地膨胀到 2×10^3厘米^3。此时不允许有热量流入气体中或从气体中流出，所以 $DQ = 0$。在这个过程中熵是常数，因为在粒子数保持恒定的准静态过程中 $DQ = \mathscr{T} d\sigma$。

熵恒定的过程称为**等熵过程**。没有任何热量流动的热力学过程称为**绝热过程**，所以可逆的绝热过程就是等熵过程。

绝热膨胀后气体的温度

在第十一章中已求出单原子理想气体的熵随体积和温度变化的表达式为

$$S(T,V) = N(\log T^{3/2} + \log V + \text{常数}), \tag{26}$$

因此如果

$$\log T^{3/2} V = \text{常数}; \qquad T^{3/2} V = \text{常数}, \tag{27}$$

则熵保持不变。在等熵膨胀过程中体积由 V_1 增加到 V_2 时，对于单原子理想气体有

$$\boxed{T_1^{3/2}V_1 = T_2^{3/2}V_2\text{。}} \tag{28}$$

利用关系式 $pV = Nk_BT$，可以把上式改写成另一种形式：

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2};\quad p_1V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = p_2V_2;\quad p_1V_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{2}{3}} = p_2V_2, \tag{29}$$

即在单原子理想气体情况下有

$$\boxed{p_1V_1^{5/3} = p_2V_2^{5/3},} \tag{30}$$

能够证明在等熵膨胀过程中 $p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma}$；这里 $\gamma \equiv C_p/C_V$ 是定压热容量和定容热容量之比。

在 $T_1 = 300\text{K}$ 和 $V_1/V_2 = \frac{1}{2}$ 时，由式(28)我们有：

$$T_2 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{2}{3}}(300\text{K}) = 189\text{K}\text{。} \tag{31}$$

这是等熵膨胀后气体的最终温度。在这个膨胀过程中气体温度降低了

$$T_1 - T_2 = 300 - 189 = 111\text{K}\text{。} \tag{32}$$

由此可见，等熵膨胀是一种重要的致冷方法。

绝热膨胀中能量的改变

能量的改变可由式(32)温度的改变计算得到。对单原子理想气体，我们有

$$U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1), \tag{33}$$

即

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= \frac{3}{2}Nk_B(T_2 - T_1) \\ &= \frac{3}{2}(1\times10^{22})(1.38\times10^{-16}\text{尔格}\cdot\text{度}^{-1})(-111\text{K}) \\ &= -2.3\times10^{8}\text{尔格}\text{。} \end{aligned} \tag{34}$$

在等熵膨胀过程中能量减少了，外界对气体作的功等于 U_2-U_1。气体作的功是 $U_1-U_2=2.3\times10^8$尔格。

对于我们的典型系统，第八章的卡诺循环计算结果如图所示，图 5 给出是 p–V 曲线图，图 6 给出 σ–T 曲线图。

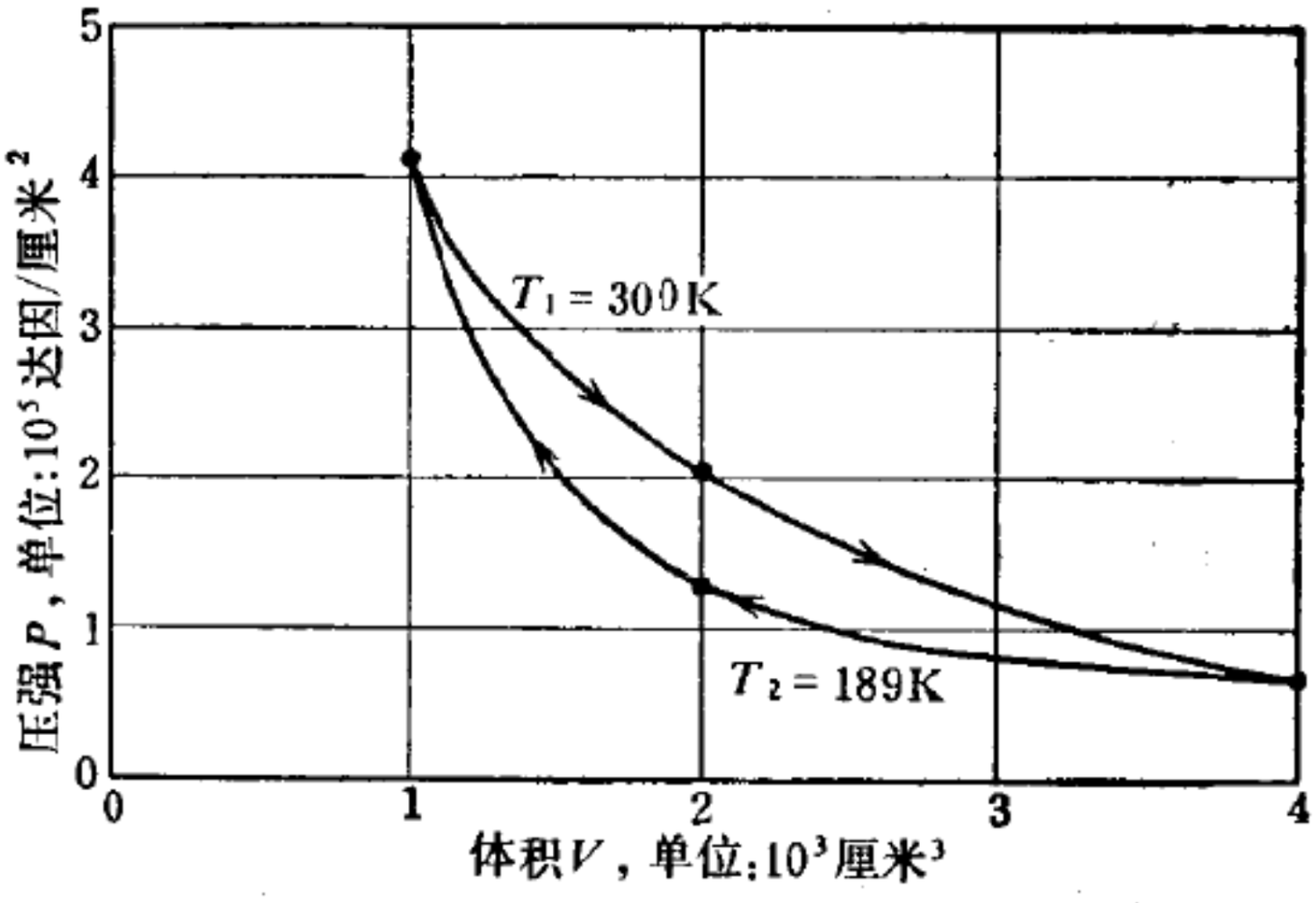


图 5　对具有 10^{22} 个原子的单原子理想气体计算得到的卡诺循环。有两段曲线是在等温过程，另二段是等熵过程。

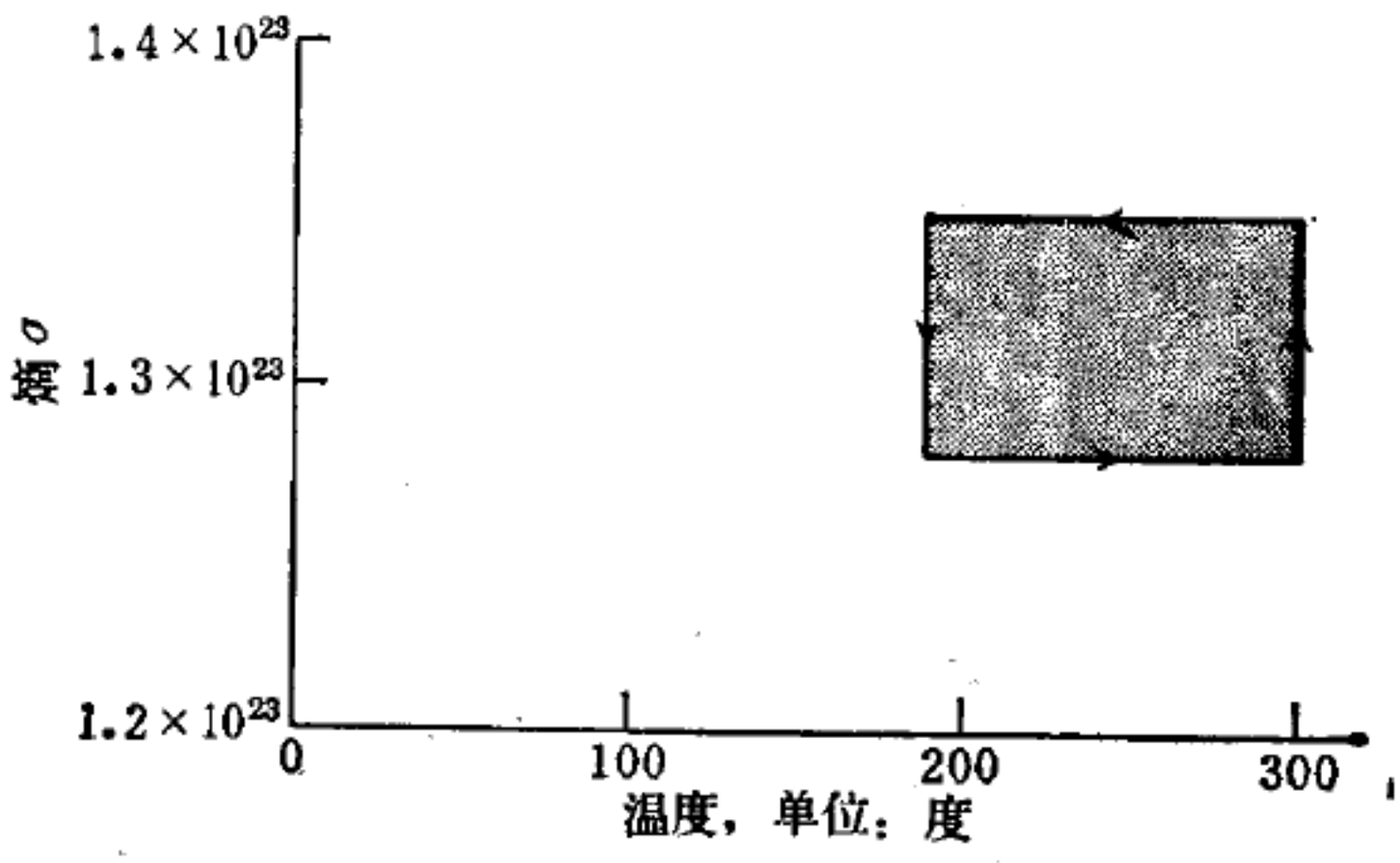


图 6　与图 5 相同的卡诺循环，但此图给出熵-温度曲线图。

§3　气体进入真空的突然膨胀

令气体突然膨胀进入真空，体积由初始的 1 升增至最终 的 2 升。这是一个不可逆过程。当隔板中的一个小孔被打开而让这个膨胀过程发生时，最初的原子冲过小孔而撞击到对面的器壁上。如果不允许通过器壁发生任何热量的流动，那么就没有什么办法能使这些原子失去它们的动能。由于气体不同部分的能量密度不一样，所以其后的气体流动可能是湍流（不可逆的）。各区域间的不可逆的能量流动最终使整个气体都处于相等的状态。

膨胀过程中外界作的功

在这个过程中，并未提供任何对外界作功的手段，所以气体作的功等于零。作功等于零并不一定是所有不可逆过程具有的特征，但是对于气体突然膨胀进入真空这种不可逆过程，气体作的功是零。

膨胀后气体的温度

在此膨胀过程中外界没有对气体作任何功，也没有任何热量加到气体中 去：$DW=0$ 和 $DQ=0$。由 于 $dU=DW+DQ$，则 有 $dU=0$。理想气体的能量没有改变，所以它的温度也没有改变。真实气体的能量在这个过程中一般说来要发生改变，因为气体原子在运动时更为分散了，这就影响到它们的相互作用能。这一效应在一般的热力学教科书中均有介绍。

膨胀过程中熵的改变

在恒定温度下，体积增加一倍时熵的增加由式(17)的结果给

出。熵的改变为

$$\Delta\sigma=\sigma_2-\sigma_1=N\log 2\doteq 0.069\times 10^{28}。\tag{35}$$

在气体进入真空的膨胀过程中，$DQ=0$。因此，这个不可逆膨胀过程的熵改变值式(35)大于 $DQ/\mathscr{T}$：

$$\mathscr{T}\Delta\sigma>DQ。\tag{36}$$

这个不等式已在第七章中建立，它在不可逆过程中总能成立。

气体膨胀进入真空不是可逆过程：在过程进行的每一阶段系统都没有处在它的最可几组态。只有在隔板拿掉前的组态和达到平衡后的最终组态才是最可几组态。在过程中间的每个阶段，组成系统的两个区域间原子的分布并不相应于平衡分布。在等温或等熵膨胀过程可逆地进行时，我们有

$$\mathscr{T}\Delta\sigma=DQ。\tag{37}$$

在表 1 中列出了本章主要结果的摘要。

表 1　理想气体膨胀实验的小结

	U_2-U_1	$\sigma_2-\sigma_1$	W	Q
准静态等温膨胀	0	$N\log\frac{V_2}{V_1}$	$-Nk_BT\log\frac{V_2}{V_1}$	$Nk_BT\log\frac{V_2}{V_1}$
准静态等熵膨胀	$-\frac{3}{2}Nk_BT_1\times\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3}\right]$	0	$-\frac{3}{2}Nk_BT_1\times\left[1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{2/3}\right]$	0
不可逆膨胀进入真空中	0	$N\log\frac{V_2}{V_1}$	0	0

[习题 1]　**非理想气体的熵。**(a)借助于麦克斯韦关系

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{\mathscr{T}}=\left(\frac{\partial p}{\partial\mathscr{T}}\right)_V,\tag{38}$$

它的证明在式(18.16)给出，证明

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\mathscr{T}}=\mathscr{T}\left(\frac{\partial p}{\partial \mathscr{T}}\right)_{V}-p。\tag{39}$$

把上式求积分得到

$$U(\mathscr{T},V)-U(\mathscr{T},\infty)=\int_{\infty}^{V}dV\left[\mathscr{T}\left(\frac{\partial p}{\partial \mathscr{T}}\right)_{V}-p\right]。\tag{40}$$

(b) 一摩尔真实气体的维里状态方程是

$$pV=RT\left[1+\frac{B(T)}{V}+\frac{C(T)}{V^{2}}+\frac{D(T)}{V^{3}}+\cdots\right],\tag{41}$$

利用维里状态方程来得到下述结果

$$U(T,V)-U(T,\infty)=-\frac{RT^{2}}{V}\left[\frac{dB}{dT}+\frac{1}{2V}\frac{dC}{dT}+\cdots\right]。\tag{42}$$

这里 $B(T)$称为第二维里系数；$C(T)$是第三维里系数。体积无穷大时的能量 $U(T,\infty)$ 就是理想气体的能量。理想气体的能量与体积无关。

(c) 氩气在 100K 时 $B(T)=-178$ 厘米^{3}·摩尔$^{-1}$，在 300K 时 $B(T)=-15$厘米^{3}·摩尔$^{-1}$。试画出 $T=200\,\mathrm{K}$ 时 $U(T,V)/U(T,\infty)$随V变化的近似曲线。这里，第三维里系数忽略不计。

[习题 2] **范德瓦耳斯** (van der Waals) **状态方程。**一摩尔真实气体的范德瓦耳斯状态方程是

$$\left(p+\frac{a}{V^{2}}\right)(V-b)=RT。\tag{43}$$

这是一个经验方程①，其中带有两个常数 a 和 b。用 $n^{2}a$ 代替 a；用 nb 代替 b 以及用 nR 代替 R 就能够把式(43) 改写成 n 个摩尔的真实气体的状态方程。式(20.38)中介绍了式 (43) 一种无量纲

① 经验是指“不了解一般原理，完全靠实验进行指导。”实际上对 a 和 b 这两项我们可以给出简单的讨论：a 项表示形式为 $1/R^{6}$ 吸引力的影响，而 b 项表示除去原子体积后空间的大小。

的形式。(a)利用维里状态方程(41)来证明

$$B(T)=b-\frac{a}{RT};\tag{44}$$

$$C(T)=b^2;\tag{45}$$

$$U(T,V)-U(T,\infty)=-\frac{a}{V}。\tag{46}$$

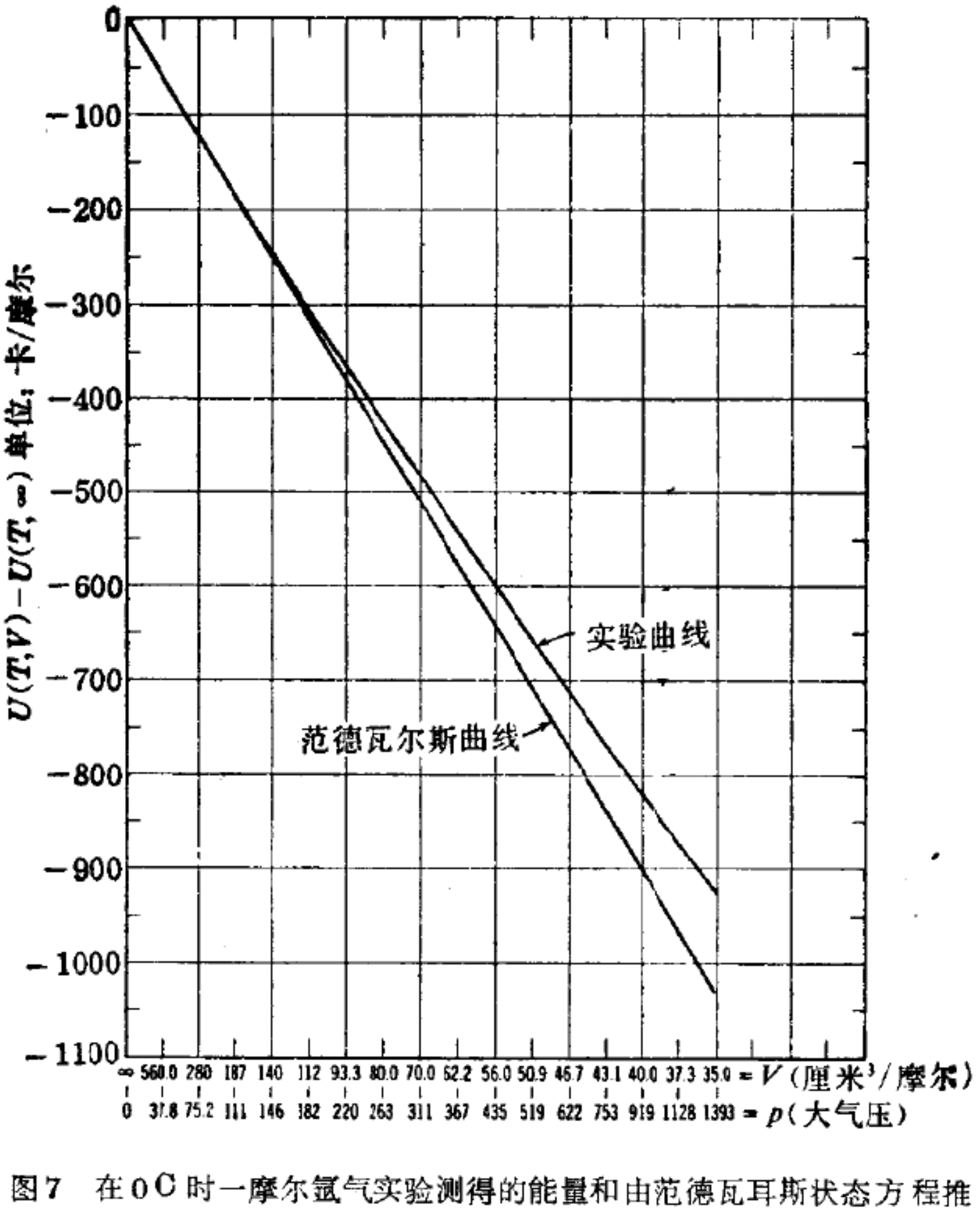


图7　在0C时一摩尔氩气实验测得的能量和由范德瓦耳斯状态方程推算出的能量。$U(T,\infty)$的值是理想气体的能量值，0C时这个值等于

$$\frac{3}{2}(1.987\text{卡}\cdot\text{度}^{-1}\cdot\text{摩尔}^{-1})(273\,\text{K})=814\text{卡}\cdot\text{摩尔}^{-1}。$$

在1000个大气压时，原子间的相互作用降低了气体的能量，其大小可与上述值相比。

注意，在能量 $U(T,V)$ 的表达式中没有 b 这一项（它与 1 摩尔的体积有关）。只有分子间相互作用力的项 a 在内能表示式中出现。图 7 是氩气的 $U(T,V)$ 随 V 变化的实验曲线。

(b) 试简要说明（约 300 字）范德瓦耳斯状态方程的物理根据。许多标准的热力学教科书都谈及这个题目；例如，参阅 J.C.Slater, *Introduction to chemical physics*, McGraw-Hill, 1939, 第 12 章。

(c) 方程(46)表明，能量随着体积的减少而降低了；试解释为何压强仍倾向使气体膨胀。

[**习题 3**] **大的涨落所需要的时间**。在第四章第一节的一个注中我们引用了玻耳兹曼的一段话，其大意是说在 0.1 升容器中的两种气体只有在 $10^{(10^{10})}$ 年这么极其长的时间中才会出现一次不混合的情况。这里我们来研究一个有关的问题：让 He^4 原子组成的气体在标准的温度和压强条件下充满体积 0.1 升的容器，试问，需要经过多长时间氦原子才会处在其全部原子只占有一半容器的那种组态。

(a) 估计出在这初始条件下系统可到达态的数目。

(b) 气体被等温压缩到体积为 0.05 升的容器中。这时，可到达态的数目为多少？

(c) 对于在 0.1 升容器中的系统，估计出下述的比值

$$\frac{\text{所有原子只占有}\frac{1}{2}\text{体积时可到达态的数目}}{\text{原子充满整个体积时可到达态的数目}}。$$

(d) 如果原子的碰撞次数是 $\approx 10^{10}$ 秒$^{-1}$。在一年中，系统中全部原子碰撞的总次数是多少？我们用这个数目可粗略地估计系统状态变化的频率。

(e) 由平衡组态出发，估计所有原子处在一半体积时预期要等待多少年。

第十三章　气体分子运动论

“我意识到枉费心机地抗拒时代潮流者仅我个人而已。但在我力所能及的范围内仍要出一分力，以便当气体理论一旦又恢复其以前的活力时，没有太多的东西须待重新发现。”

（玻耳兹曼，1898年）

在本章中，我们要给出理想气体定律的分子运动论的计算方法，并推导出气体中分子的速度分布。然后介绍经典气体中原子间的碰撞效应。我们采用初等方法讨论气体中各种输运过程：扩散、导热性和粘滞性。这些输运过程都是受碰撞效应支配的。输运过程是系统处于不平衡状态的必然结果，因此系统两部分之间存在着粒子、能量、动量或电荷的净流动。若系统处于平衡态，则不存在任何净输运过程。

鉴于输运过程的经典理论较之量子理论更为简单、明瞭，故这里完全用经典力学语言来处理这类问题。我们将不谈及状态，而只谈及速度。这种情况标志着从本学科中分出一个奇特的部分，纵然量子理论在统计物理学的概念的基本表述中有很多优点，而且它对于物质平衡性质的计算是必不可少的。所以，本章关于非平衡过程的论述可谓是经典物理学的一个“孤岛”①。

下面首先用理想气体定律 $pV = N\mathscr{T}$ 的初等推导过程来说明分子运动论的处理方法。

§1 理想气体定律的分子运动论论证

我们首先来考虑大量分子与器壁碰撞的问题。如图 1 所示，令 v_z 表示一个分子垂直于器壁平面的速度分量。如果该分子碰撞器壁后又由器壁弹射回来(类似于镜面反射)，则其动量改变为

$$2M|v_z|, \tag{1}$$

式中M为分子的质量。

碰撞器壁的分子动量的改变，说明有一个净力作用在器壁上。

① 然而，根据所谓的涨落-耗散定理，线性输运系数与平衡系统的涨落有关。这种情况一般不能简化输运系数的计算。这个定理最简单的例子是有关电阻率的计算，称为尼奎斯脱定理。其简单推导见附录 H，也可参阅 H. B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, 1960, Part III。

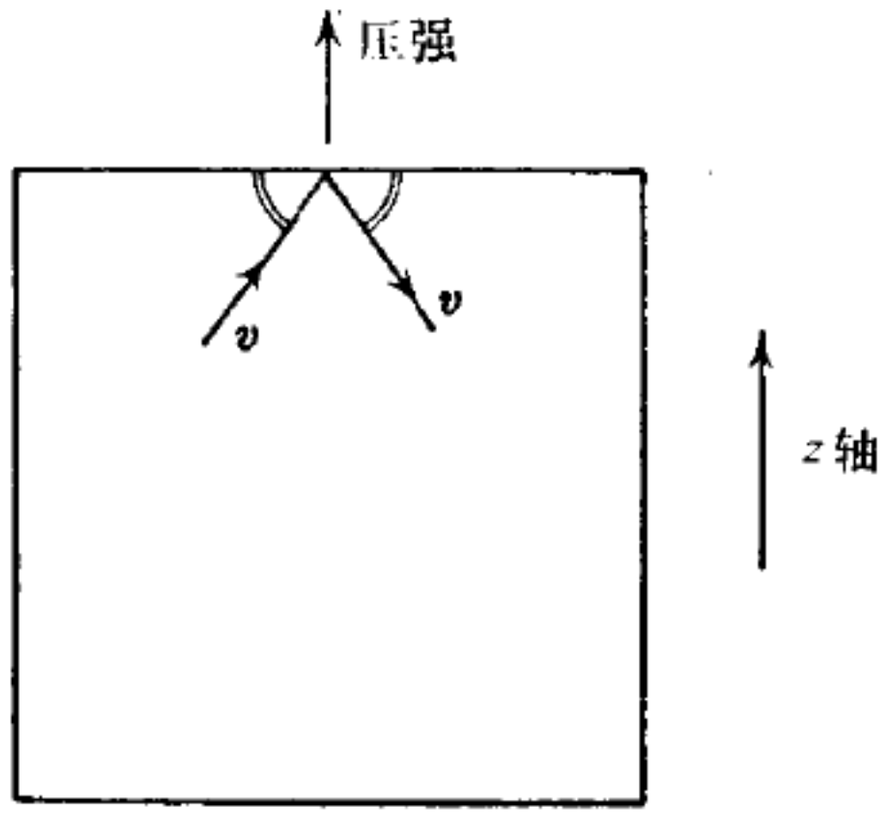


图 1　速度为 **v** 的分子从器壁以类似于镜面反射的方式弹射回来时，动量改变为 $2M|v_z|$。

由牛顿第二运动定律可知，作用在器壁上的压强等于在单位时间内碰到单位面积上的分子动量的改变：

$$p=(\text{每个分子动量的改变})$$
$$\times(\text{单位时间内碰到单位面积上的分子数})。\qquad (2)$$

在单位时间内碰到单位面积上的分子数等于长度为$|v_z|$的圆柱体中分子数的一半，即$\frac{1}{2}n|v_z|$，其中n是分子浓度。出现$\frac{1}{2}$因子是因为在给定时刻只有一半分子向器壁运动，而另一半分子则离开器壁运动。

将式(1)和(2)合并，得到

$$p=(2M|v_z|)\left(\frac{1}{2}n|v_z|\right)=nM|v_z|^2=nM\langle v_z^2\rangle。\qquad (3)$$

根据第十一章的结果，这里的$\frac{1}{2}Mv_z^2$的平均值就是$\frac{1}{2}\mathscr{T}$。我们还记得$\left\langle\frac{1}{2}Mv_z^2\right\rangle$是一个自由度的平动动能。此处，这个自由度就是指分子沿着与器壁垂直的轴的运动。因此，总压强由下式给出

$$p=n\mathscr{T}=(N/V)\mathscr{T};\qquad pV=N\mathscr{T}。\qquad (4)$$

这就是理想气体定律。所给出的分子运动论论证基本上是正确的，不过在求得式(3)时我们还可以作得更深入细致些①。

§2 麦克斯韦速度分布

下一步的任务是把理想气体的能量分布函数转换成经典的速度分布函数。(在不会引起混乱的情况下，通常把速率说成速度，这已成为物理学的惯例。)在第十一章中我们得到下列结果，对于能量为

$$\epsilon_{\mathbf{n}}=\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 \tag{6}$$

的轨道 $\mathbf{n}$ 的占有的几率是

$$f(\epsilon_{\mathbf{n}})=\lambda e^{-\epsilon_{\mathbf{n}}/\sigma}, \tag{5}$$

式中 L 是体积为 $V=L^3$ 的立方体的边长。若以 n 表征 $\mathbf{n}$ 的大小，$n\equiv|\mathbf{n}|$，则一个原子处在量子数为 n 到 $n+dn$ 间的一系列轨道上的几率等于 dn 范围内的轨道数和轨道被占据几率的乘积。由式(5)和(10.23)得到

$$\left(\frac{1}{2}\pi n^2 dn\right) f(\epsilon_{\mathbf{n}})=\frac{1}{2}\pi\lambda n^2 e^{-\epsilon_{\mathbf{n}}/\sigma}dn, \tag{7}$$

式中原子的自旋取为零。

现在要求出经典速度的几率分布，为此必须找出处在状态 $\mathbf{n}$ 的粒子的经典速度和量子数 $\mathbf{n}$ 间的关系。这里给出的结果对速度平方而言是精确的，而且，在量子力学的经典近似范围内，对速度本身也是正确的。

---

① 设 $a(v_z)dv_z$ 是单位体积中速度 z 分量取值在 v_z 和 v_z+dv_z 间的分子数。在这个速度范围内，单位时间内碰撞到器壁单位面积上的分子数为 $a(v_z)v_z dv_z$。这些分子作为集团的动量的改变为 $(2Mv_z)\cdot a(v_z)v_z dv_z$。于是总压强是

$$p=\int_0^\infty 2Mv_z^2 a(v_z)dv_z=M\int_{-\infty}^{+\infty}v_z^2 a(v_z)dv_z=Mn\langle v_z^2\rangle。 \tag{3a}$$

经典动能$\frac{1}{2}Mv^2$与量子态能量式(6)的关系由下式给出

$$\frac{1}{2}Mv^2=\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2;\qquad v=\left(\frac{\hbar\pi}{ML}\right)n;\quad n=\frac{ML}{\hbar\pi}v。\tag{8}$$

对一N个原子组成的系统，令

$P(v)\,dv$=速率或速度的大小处在$v\sim v+dv$间的可能的原子数。这个值根据式(7)用$(dn/dv)dv$代替dn计算出来，而由式(8)dn的值可知，$(dn/dv)dv$等于$(ML/\hbar\pi)dv$，因此

$$P(v)dv=\frac{1}{2}\pi\lambda n^2e^{-\epsilon n/\mathscr{T}}\frac{dn}{dv}dv=\frac{1}{2}\pi\lambda\left(\frac{ML}{\hbar\pi}\right)^3v^2e^{-Mv^2/2\mathscr{T}}dv。\tag{9}$$

为方便起见，式(9)简写为

$$P(v)dv=Av^2e^{-Mv^2/2\mathscr{T}}dv,\tag{10}$$

式中A是由归一化条件确定的常数

$$\int_0^\infty dvP(v)=N=A\int_0^\infty dvv^2e^{-Mv^2/2\mathscr{T}}。\tag{11}$$

设

$$y^2\equiv\frac{Mv^2}{2\mathscr{T}};\qquad v^2\equiv\frac{2\mathscr{T}}{M}y^2,\tag{12}$$

代入式(11)，则有

$$1=A\left(\frac{2\mathscr{T}}{M}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty dy\,y^2e^{-y^2}=A\left(\frac{2\mathscr{T}}{M}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\pi^{1/2}}{4}。\tag{13}$$

于是

$$A=4\pi\left(\frac{M}{2\pi\mathscr{T}}\right)^{\frac{3}{2}},\tag{14}$$

同时由式(10)可得

$$\boxed{P(v)=4\pi\left(\frac{M}{2\pi\mathscr{T}}\right)^{\frac{3}{2}}v^2e^{-Mv^2/2\mathscr{T}}。}\tag{15}$$

这就是**麦克斯韦速度分布律**。其曲线在图 2 表出。量 $P(v)dv$ 是原子速率处在 v 到 $v+dv$ 间隔内的几率。对于这个分布，玻耳兹曼写道：

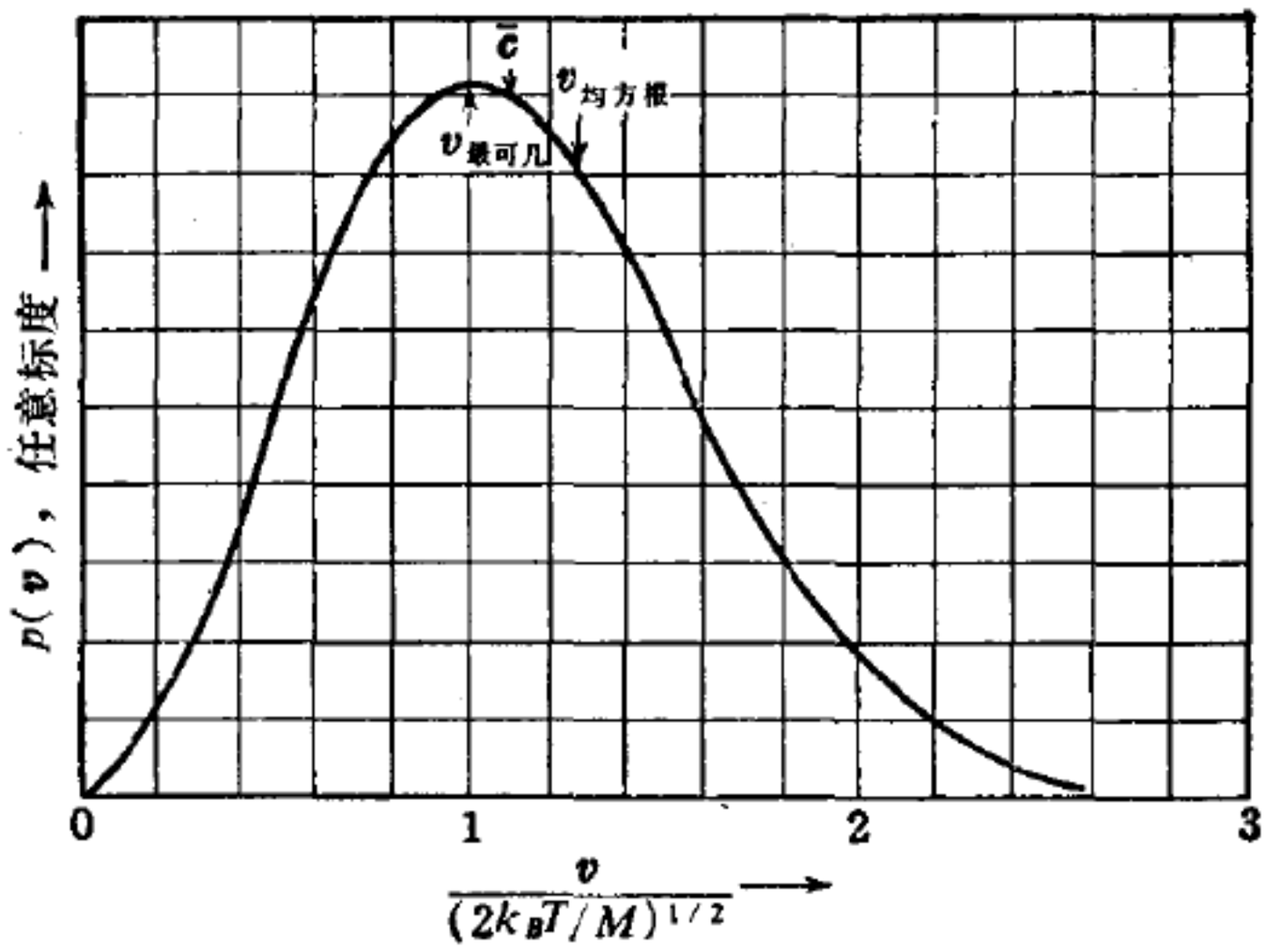


图2　作为速度函数的麦克斯韦速度分布，以最可几速度值 $v_{mp}=(2k_BT/M)^{1/2}$ 为单位。图中也画出了平均速率 $\bar{c}$ 和均方根速度 v_{rms}。

表 1　在 0C = 273K 时的分子速度

[由 $v_{rms}=(3\mathscr{T}/M)^{1/2}$ 计算而得]

气　体	v_{rms} 10^4厘米·秒$^{-1}$	气　体	v_{rms} 10^4厘米·秒$^{-1}$
H_2	18.4	Ar	4.3
He	13.1	Kr	2.86
H_2O	6.2	Xe	2.27
Ne	5.8	Hg	1.85
N_2	4.9	自由电子	1100
O_2	4.6		

“这种自动调节的最可几［组态］——我们称之为麦克斯韦速度分布，因为麦克斯韦首先求得了它在特殊情况下的数学表达式——并不是与无限多个非麦克斯韦分布相矛盾的某种特殊状态。恰恰相反，下述事实正说明了最可几组态的特性，即迄今绝大

多数可能的状态都具有麦克斯韦分布的特性，而且与这个数目相比较，明显偏离麦氏速度分布的可能的速度分布的数目是非常少的。”

[习题 1] **麦氏分布中的平均速度。**(a)用式(15)求积分，证明均方根速度 v_{rms} 是

$$v_{\mathrm{rms}}=\langle v^2\rangle^{1/2}=\left(\frac{3\mathscr{T}}{M}\right)^{\frac{1}{2}}。\tag{16}$$

因为$\langle v^2\rangle=\langle v_x^2\rangle+\langle v_y^2\rangle+\langle v_z^2\rangle$ 和 $\langle v_x^2\rangle=\langle v_y^2\rangle=\langle v_z^2\rangle$，由此得到

$$\langle v_x^2\rangle^{1/2}=\left(\frac{\mathscr{T}}{M}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{v_{\mathrm{rms}}}{\sqrt{3}}。\tag{17}$$

式(16)和(17)的结果也可直接由第十一章中理想气体平均动能的表达式得到。各种气体的 v_{rms} 值在表 1 中给出。

(b) 证明最可几速率 v_{mp} 是

$$v_{\mathrm{mp}}=\left(\frac{2\mathscr{T}}{M}\right)^{\frac{1}{2}}。\tag{18}$$

最可几速率的值指的是作为 v 的函数麦氏分布的极大值所对应的速度的值。注意 $v_{\mathrm{mp}}<v_{\mathrm{rms}}$。

(c) 证明平均速率 $\bar{c}$ 是

$$\bar{c}=\int_0^\infty dv\,vP(v)=\left(\frac{8\mathscr{T}}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}。\tag{19}$$

平均速率也可写为$\langle|v|\rangle$。均方根速度与平均速率之比为

$$\frac{v_{\mathrm{rms}}}{\bar{c}}=1.086。\tag{20}$$

(d) 证明原子速度的 z 分量的绝对值的平均值 $\bar{c}_z$ 是

$$\bar{c}_z=\langle|v_z|\rangle=\frac{1}{2}\bar{c}=\left(\frac{2\mathscr{T}}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}。\tag{21}$$

---

§3 束流分布的实验验证

马修斯(P. M. Marcuse)和麦克菲(J. H. McFee)① 报导了从恒温炉狭缝泻流而出的钾原子的速度分布的详细研究结果。图3

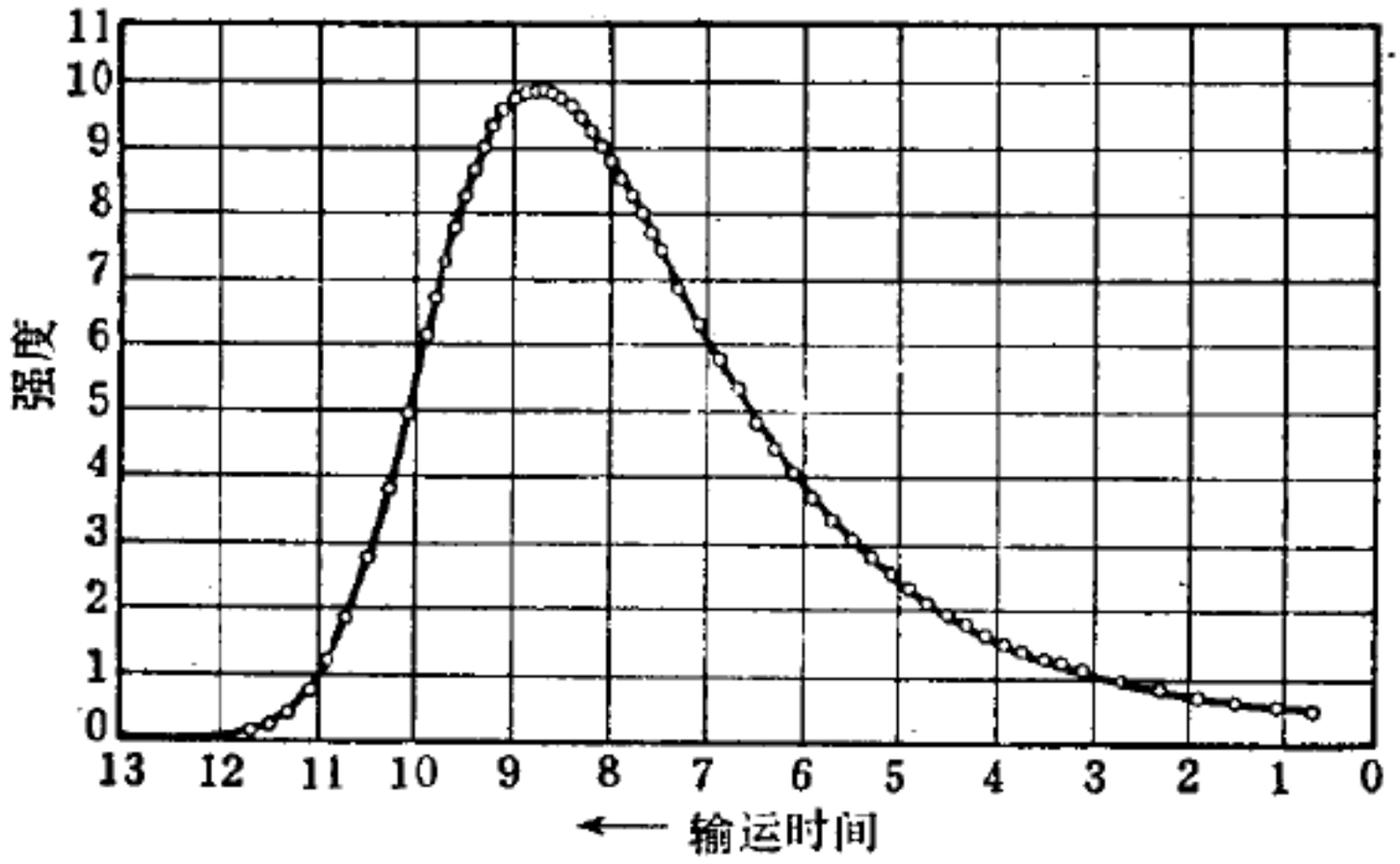


图3 对温度为157C的恒温炉出射的钾原子，测得的发射点与计算所得的麦克斯韦发射曲线。水平轴是发射原子的输运时间，强度单位是任意的。计算曲线和实际测量点都按同一极大值归一化的。炉压是0.84×10^{-3}毫米汞柱。

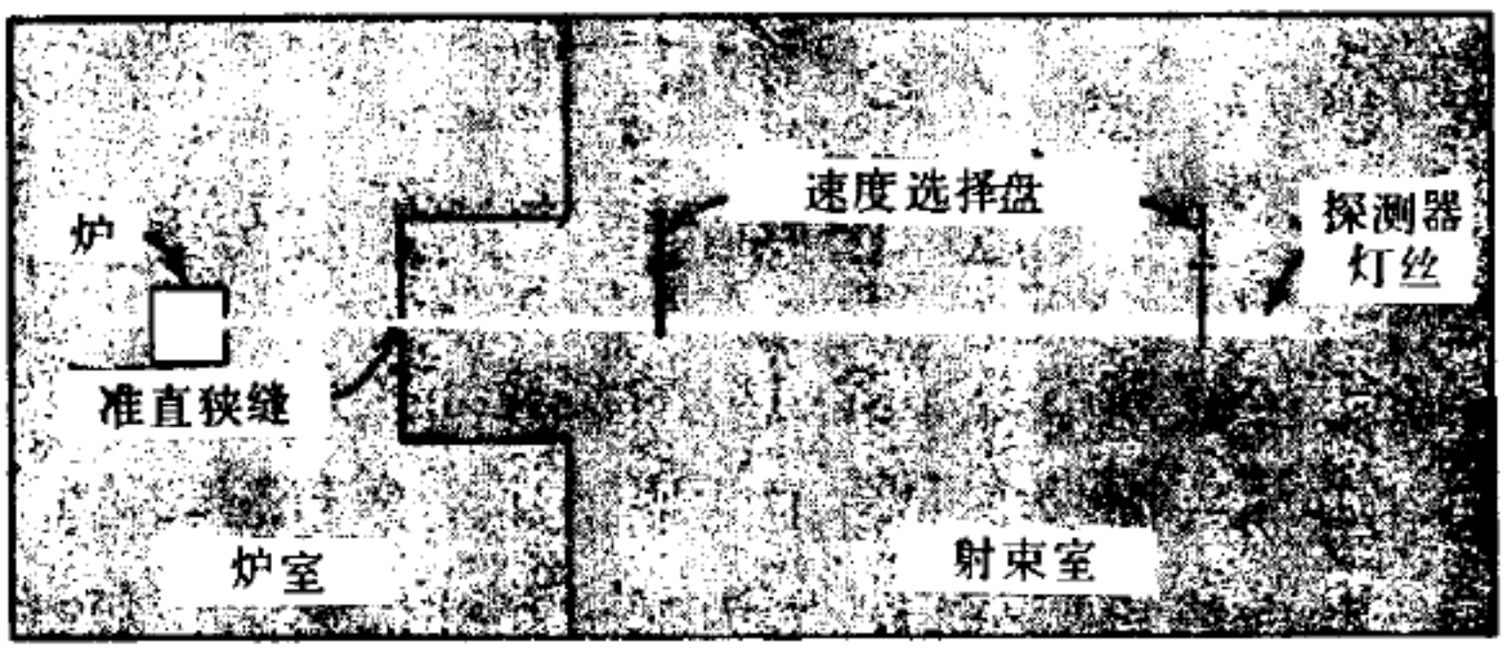


图4 束流装置顶视图。恒温炉、速度选择器和探测器安装在同一光具座上并调准直，然后把它们放在一圆柱形的真空室中。真空室分隔为炉室和射束室两部分。

---

① P. M. Marcuse 和 J. H. McFee, *Recent research in molecular beams*, ed. I. Academic Press, 1959.

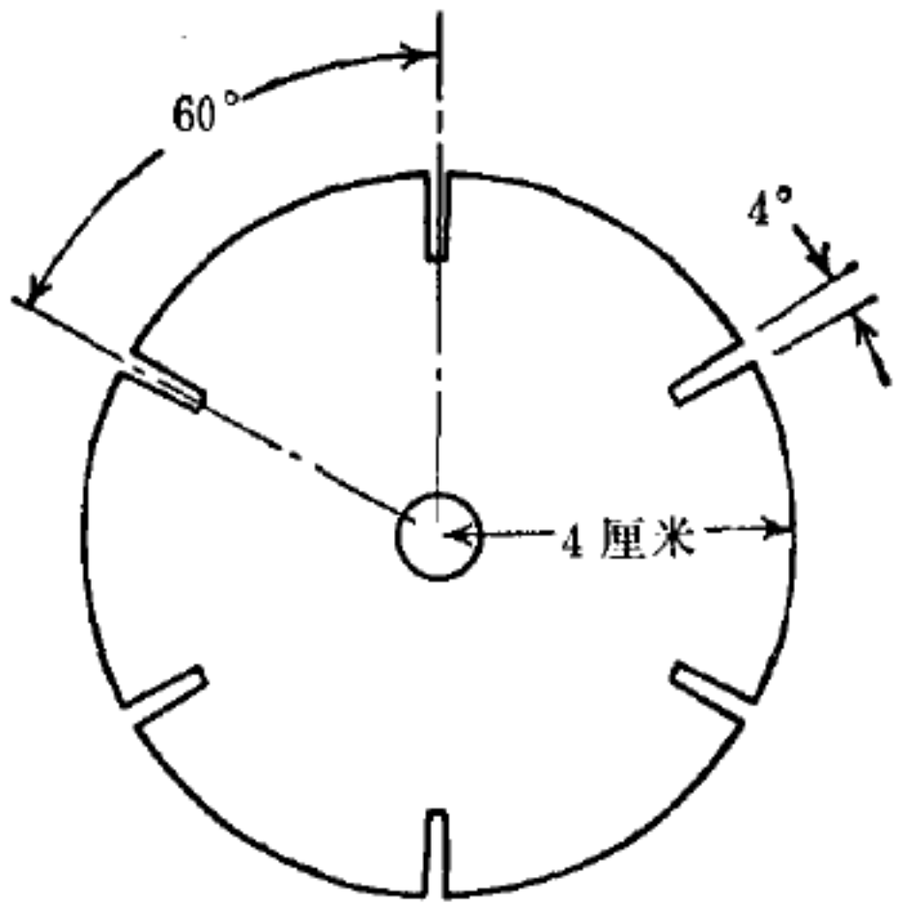


图5　选择器圆盘的详图。速度选择器由两个具有相同开缝的铝制圆盘组成。每个圆盘由一个转速为8000转/分的同步马达带动。移相器改变供给两个马达电压间的相位关系。利用光束来确定飞越时间为零时速度选择器的圆盘是否对准。光束由靠近恒温炉侧圆盘的小光源产生，然后此光束通过速度选择器由靠近另一个圆盘的光电池检测。射束室中压强始终保持$\leqslant 5\times10^{-7}$毫米汞柱。

的曲线把实验结果与式(22)的预言值作了比较。在所标出的炉压下，两者符合得很好。这个实验的某些细节在图4和图5中表出。

§4　从恒温炉出射的原子的速度分布

为了介绍麦克斯韦分布式(15)的实验证据，我们需要求出从恒温炉小孔① 向一固定方向出射的原子速度分布的表达式。这个分布不同于炉内的速度分布，因为通过小孔的通量还包括了一个垂直器壁的速度分量的额外因子(在这个实验中，用第二个小孔来

① 在这类实验中，若圆孔直径小于恒温炉中原子的平均自由程，则可认为圆孔是小的。若圆孔在上述意义下不是相当小，则由它出射的气流将受流体动力学定律的支配，而不能用气体分子运动论来处理。通过小孔的气流称为泻流。

选择出向一狭窄的固定方向出射的原子。)出射束流是加权的，以牺牲速度低的原子为代价有利于速度高的原子。

权重因子即为小孔平面法线方向上的速度分量，所以这个因子与速度 v 成正比。离开小孔的原子，其速度处在 v 和 $v+dv$ 间隔中的几率定义为 $P_{\text{束流}}(v)dv$，其中

$$P_{\text{束流}} \propto vP_{\text{麦}} \propto v^3 e^{-Mv^2/2\sigma}。 \tag{22}$$

$P_{\text{麦}}$由式(15)给出，式(15)表示的分布常常称为**麦克斯韦发射分布**，指的是通过小孔的发射。实验结果如图 3 所示。

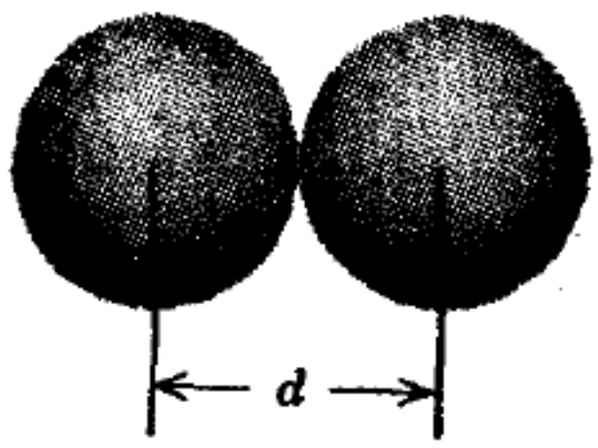
§5 碰撞截面和平均自由程

原子不是刚性球体。两原子距离较远时，原子间的势能是范德瓦耳斯(van der Waals)相互作用势能，这种范德瓦耳斯相互作用是吸引力，并近似按 $1/r^6$ 变化，其中 r 是两原子核的间距。两原子距离很近时，其相互作用是大致按 $1/r^{12}$ 变化的排斥力。相对速度高的两原子碰撞时，它们的碰撞截面通常比相对速度低的原子碰撞时的要小。碰撞截面与速度有关，因而也与气体温度有关。

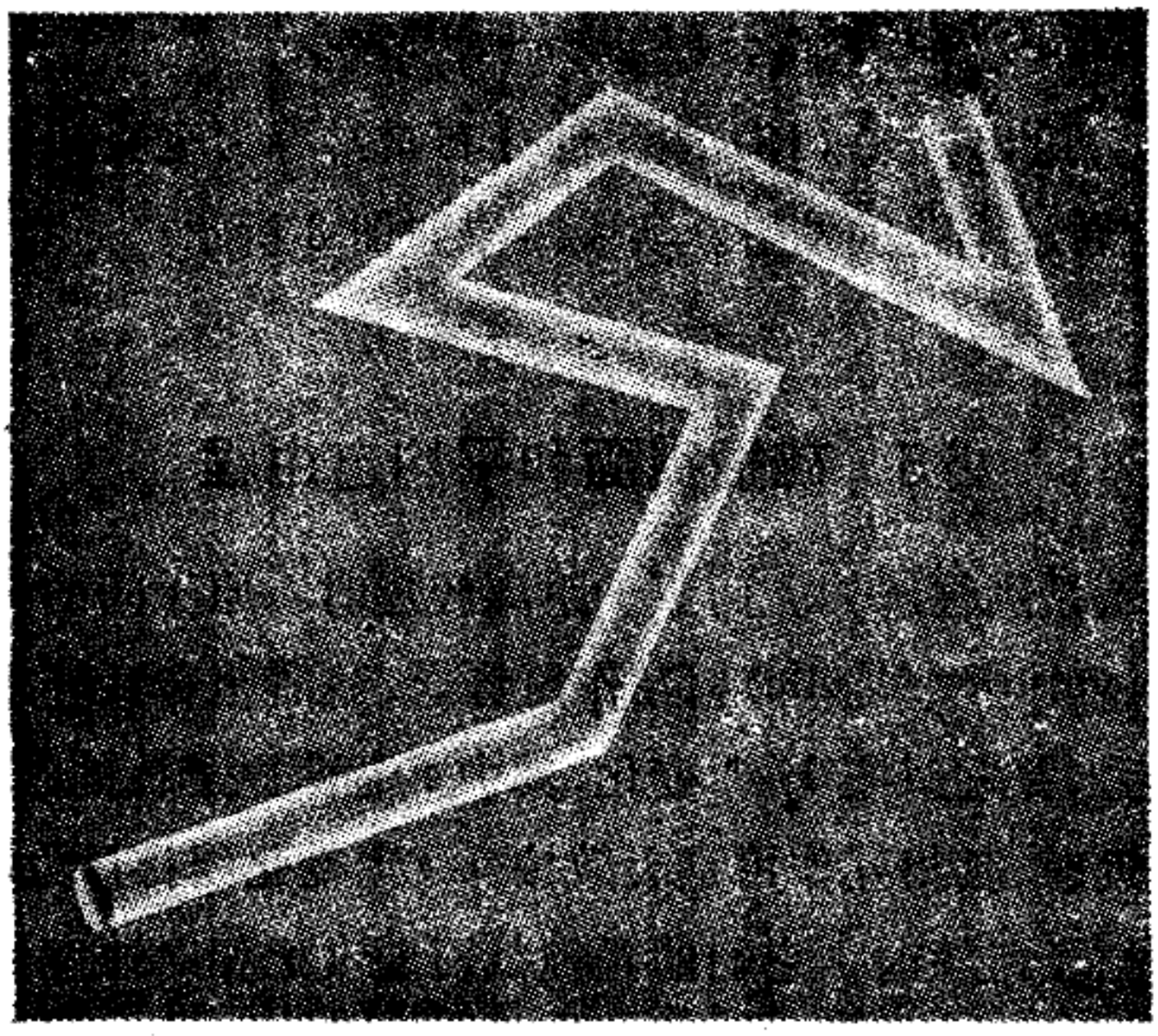
上述特点是一些细节问题，在初步考虑气体中原子间相互作用影响时，都可忽略不计。下面我们把原子看作是直径为 d 的刚性球来处理，试看情况如何。尽管这个模型是相当粗糙的，但所取的 d 值不见得是非常不正确的。可以取氦原子的直径 $d\approx 2.2$Å，氩原子的直径为 3.6Å；这两个值是文献中引用的值。

两个直径为 d 的原子，如果在运动过程中其中心距离在 d 范围内，则必定会相互碰撞(图 6)。由图 6 的论证可以看到，当一个原子经过平均距离

$$\boxed{l=\frac{1}{n\pi d^2}} \tag{23}$$



(a)



(b)

图 6 (a)两个刚性小球，如果在运动过程中其中心距离在 d 范围内，则必定发生碰撞。(b)直径为 d 的原子经过长距离 L 后，扫过的体积为 $\pi d^2 L$，在这个意义上来说，它将与中心处在该体积内的任一原子发生碰撞。如果 n 是原子浓度，则这个体积内平均原子数为 $n\pi d^2 L$，这就是碰撞次数。两次碰撞间的平均距离是

$$l = \frac{L}{n\pi d^2 L} = \frac{1}{n\pi d^2}。$$

时就会发生一次碰撞，式中 n 是单位体积中的原子数。长度 l 称为**平均自由程**：它是一个原子在两次碰撞间经过的平均距离。式(23)未考虑到其他原子的速度和某些更小的效应①。如果考虑了

① J. H. Jeans, *Introduction to the kinetic theory of gases*, Cambridge University Press, 1940, 第五章。

其他原子速度的影响，则 l 值将减为原来的$\frac{1}{\sqrt{2}}$。（运动速度慢的分子平均自由程较短，因为它会受到原来不在被该分子扫过体积内的速度较快的分子的碰撞。）

我们不难估计平均自由程的数量级。若取原子直径d为2.2Å，此值大致适用于氦原子，则其截面是

$$\pi d^2 = (3.14) \times (2.2 \times 10^{-8}\text{厘米})^2 = 15.2 \times 10^{-16}\text{厘米}^2。 \quad (24)$$

在温度为0C、压强为760毫米汞柱时，理想气体原子的浓度由洛喜密脱(Loschmidt)数给出为

$$n_0 = 2.69 \times 10^{19}\text{原子/厘米}^3。 \quad (25)$$

把式(24)和(25)代入式(23)，就得到标准状态下的平均自由程

$$l = \frac{1}{\pi n_0 d^2} = \frac{1}{(1.52 \times 10^{-16}\text{厘米}^2) \times (2.69 \times 10^{19}\text{厘米}^{-3})}$$

$$= 2.5 \times 10^{-5}\text{厘米}。 \quad (26)$$

这个值约比原子直径大一千倍。与此有关的碰撞频率是

$$\frac{v_{\text{rms}}}{l} \approx \frac{10^5\text{厘米秒}^{-1}}{10^{-5}\text{厘米}} \approx 10^{10}\text{秒}^{-1}。$$

压强为10^{-6}大气压或1达因·厘米$^{-2}$时，原子的浓度减为原来的10^{-6}倍，这时平均自由程增至为25厘米。因此，与任何特定的实验装置的尺寸相比，压强为10^{-6}大气压时的平均自由程可能就不算小了。这个问题和实验装置有关，但其结果关系到下面进行计算的正确性。在本章中，除非另作说明，我们都假设平均自由程与有关的实验装置尺度相比是较小的。长度可与实验装置相比的平均自由程区域称为克努曾(Knudsen)区域，这类问题常在关于气体分子运动论和高真空系统的教科书中论述。

对本章内以后的论题，我们只给出近似的物理处理方法。但我们将透彻地阐明基本的物理内容，而略去对立体角求平均值等这类细节问题。因此，得到的结果可差上一个数值因子，诸如$\frac{2}{3}$或$\frac{1}{2}$。

§6 输运过程

现在我们考虑一个未处于热平衡的系统。研究这种稳恒的非平衡态是有实际意义的，所谓稳恒的非平衡态即为在进行实验期间，这个系统长时间保持在同一个不平衡条件下。例如，如图 7 所示，把系统的两端分别与不同温度的两个贮库作热接触，就能在该系统中创造温度不平衡的稳恒条件。

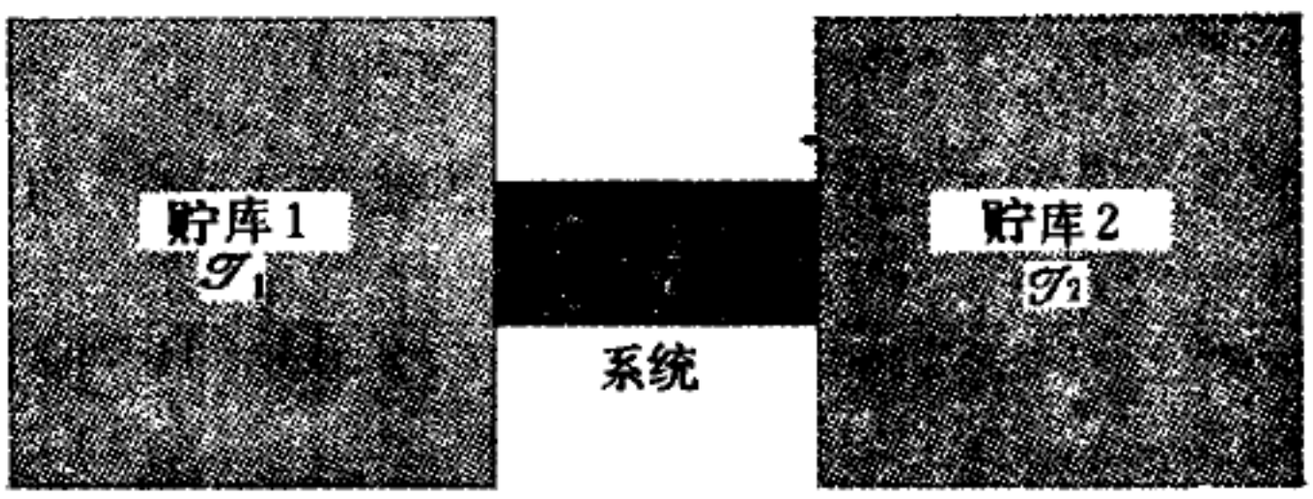


图 7　系统的两端分别与温度为 $\mathcal{T}_1$ 和 $\mathcal{T}_2$ 的贮库作热接触。

如果贮库 1 的温度较高，则能量将从贮库 1 经过该系统流到贮库 2。这个能流方向将使（贮库 1 + 贮库 2 + 系统）的总熵值增加。温差，或者更精确地说，系统单位长度上的温差是这个过程的驱动力。这个实验中通过样品输运的物理量是能量。

实验结果以及粗略和精确的计算结果都表明，能量输运的速率直接正比于温度梯度。表示输运结果的标准形式为

$$\text{通量} = (\text{系数}) \times (\text{驱动力})。\tag{27}$$

物理量 A 的通量定义是

A 的通量 = 单位时间内通过单位面积的 A 的净输运量。(28)

A 的通量是矢量，用 $\mathbf{J}_A$ 来表示。表 2 总结了各种过程的输运规律。

如果通过系统输运的物理量是能量，则我们有

$$\mathbf{J}_U = -K \operatorname{grad} T,\tag{29}$$

式中 J_U 是能量通量；负的温度梯度是驱动力；而 K 是热导系数①。

表 2　唯象的输运定律摘要

效应	输运的物理量	梯　度	系　数	定　律	系数的近似表达式
扩　散	粒子数	$-\frac{dn}{dz}$	扩散率 D	$\mathbf{J}_n = -D\,\mathrm{grad}\,n$	$D=\frac{1}{3}\bar{c}l$
热传导	能　量	$\frac{du}{dz}=\hat{C}_V\frac{dT}{dz}$	热导率 K	$\mathbf{J}_U = -K\,\mathrm{grad}\,T$	$K=\frac{1}{3}\hat{C}_V\bar{c}l$
粘滞性	横向动量	$M\frac{dv_x}{dz}$	粘滞度 η	$\frac{F_x}{A}=J_{px}=-\eta\frac{dv_x}{dz}$	$\eta=\frac{1}{3}\rho\bar{c}l$
电　导	电　荷	$-\frac{d\varphi}{dz}=E_z$	电导率 σ	$\mathbf{J}_q=\sigma\mathbf{E}$	$\sigma=\frac{nq^2l}{M\bar{c}}$

符号说明：n = 单位体积内的粒子数　　φ = 静电势
$\bar{c}$ = 平均热运动速率 = $\langle|v|\rangle$　　$\mathbf{E}$ = 电场强度
l = 平均自由程　　q = 电荷
$\hat{C}_V$ = 单位体积的热容量　　M = 粒子的质量
u = 单位体积的平均热能　　ρ = 单位体积的质量
F_x/A = 单位面积上的切应力　　p = 动量

在说明如何计算输运系数之前，试观察不计算它们会有什么样的情况。我们不妨把能量密度与粒子速度的乘积看作是能量通量。并臆测，能量密度为 ρ_U 时 z 方向上净能量通量为

$$\mathbf{J}_U \triangleq [\rho_U(2)-\rho_U(1)]\bar{c}_z \triangleq \hat{C}_V(T_2-T_1)\bar{c}_z, \qquad (30)$$

式中 $\hat{C}_V$ 是单位体积的热容量，$\bar{c}_z$ 是式(21)分子速度的 z 分量绝对值的平均值。提出式(30) 的理由是：$\rho_U(2)\bar{c}_z$ 是表征系统在温度为 T_2 的一端的能量通量，而 $\rho_U(1)\bar{c}_z$ 则是系统在 T_1 一端的能

① 虽然常把能量通量和热通量混为一谈，但它们并不一定相等。因而，我们计算的 K_U 值并不严格等于热通量 K_Q。Callen 对这一点作了出色的讨论，见该书 第十七章。

量通量。这两个通量之差就给出净能量通量(30)。

如果分子在由系统的一端到达另一端的过程中没有发生碰撞，能量的输运始终以式(21)定义的速度 $\bar{c}_z$ 进行，则上述结果确实可以认为是正确的。但是在几乎所有输运问题中，碰撞都严重地限制了能量输运的速率，因此，由于碰撞的影响，必须对能量通量表达式进行重要修正。分子只能在相当于平均自由程数量级的距离内自由穿越，其后就会发生碰撞①。假设在位置 z 点发生一次碰撞后，分子进入新的局部平衡状态，作为 z 点的特征，这时的局部温度为 $T(z)$ 和局部能量密度为 $\rho_U(z)$。

这样，由于分子只能在长为 l 的距离上无碰撞地输运能量，所以通过 z 点的平面、在 z 的正方向的能量通量等于 $\rho_U(z-l)\bar{c}_z$，而在 z 的负方向的能量通量等于 $\rho_U(z+l)\bar{c}_z$。从 $(z+l)$ 点到达 z 点的分子具有以 $(z+l)$ 点的局部温度表征的能量密度。对净能量通量，我们有

$$J_U=\frac{1}{2}[\rho_U(z-l)-\rho_U(z+l)]\bar{c}_z=-l\frac{\partial\rho_U}{\partial z}\bar{c}_z$$

$$=-l\frac{\partial\rho_U}{\partial T}\frac{dT}{dz}\bar{c}_z=-l\hat{C}_V\bar{c}_z\frac{dT}{dz}, \tag{31}$$

式中

$$\hat{C}_V\equiv\frac{\partial\rho_U}{\partial T} \tag{32}$$

是单位体积热容量。式(31)形式上与式(30)完全不同。式(30)描述的是能量的自由流动；式(31)中描述的是在一个平均自由程距离 l 上能量的随机散射或扩散(图 8)。

---

① 这个讨论假设 l 和 c 互不相关。但较快的分子的平均自由程比较慢的分子的要长。因此，式(34)中的数值因子并没有意义，写上它只是习惯而已。

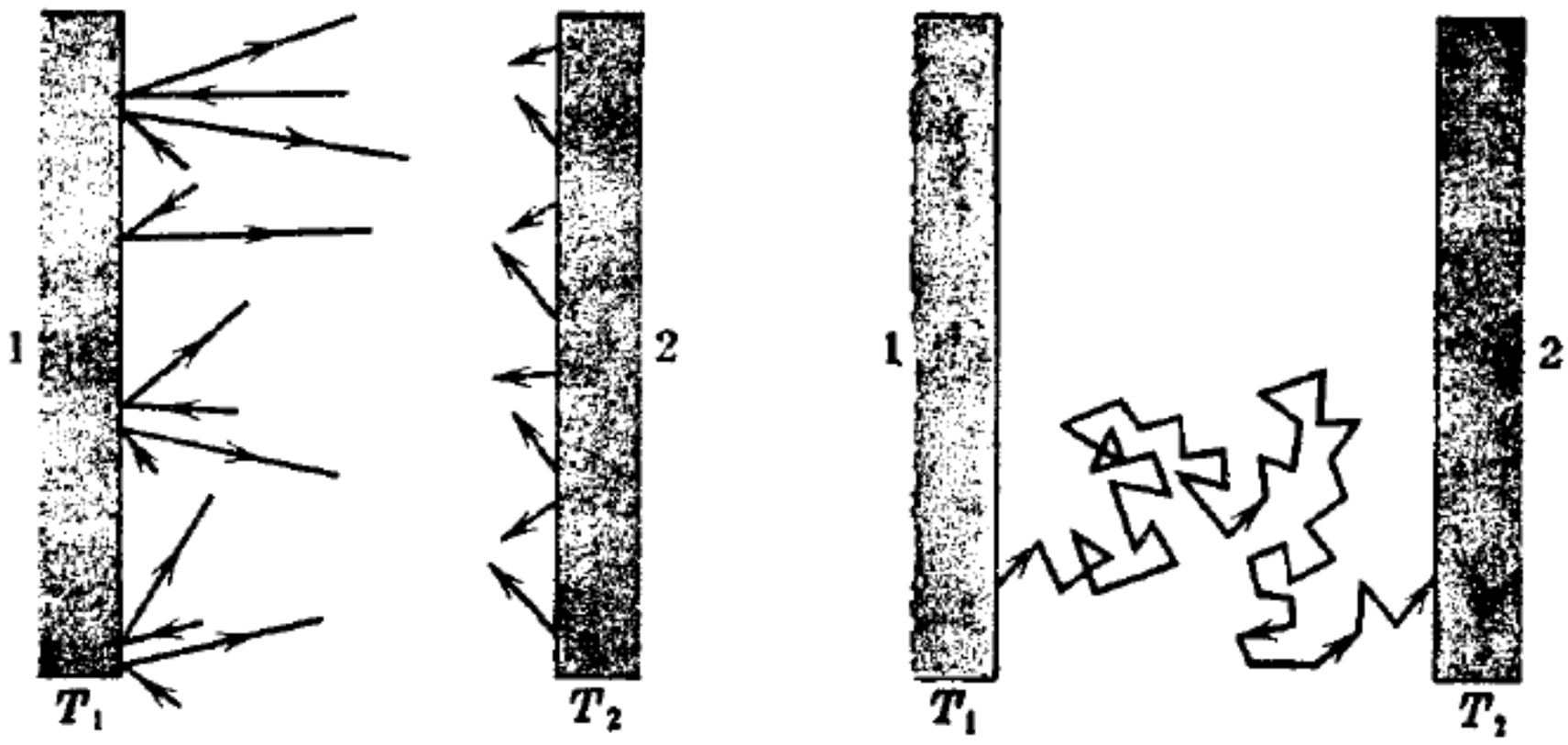


图8 (a)在无碰撞情况下(即压强很低)高温贮库1与低温贮库2之间分子运动引起的能量传递。图中箭头的长度正比于分子的速度。(b)碰撞对传递起支配作用时(压强较高)能量扩散引起的能量传递。这里箭头表示单个分子在贮库1和2之间的运动轨迹;折线表明与其他分子发生碰撞。

在式(31)中,量 l 实际上应是 l_z,即平均自由程在 z 轴方向上的投影。若适当地考虑分子运动方向① 的分布,则求得 $l_z\bar{c}_z$ 的空间平均值是 $\frac{1}{3}l\bar{c}$,所以能量通量的正确表达式是

$$J_U = -\frac{1}{3}\hat{C}_V l\bar{c}\frac{dT}{dz}。\tag{33}$$

与式(29)相比,热导系数是

$$\boxed{K = \frac{1}{3}\hat{C}_V\bar{c}l。}\tag{34}$$

热导率与平均自由程、热容量和粒子的速率成正比。经肯纳德(Kennard)修正的 K 值为 $K = 1.23\hat{C}_V\bar{c}l$,比式(34)计算值大很多。

① 我们进行 $l_z\bar{c}_z$ 平均值的计算,其中 $l_z = l\cos\theta$ 是平均自由程在 z 轴上的投影,$\bar{c}_z = \bar{c}\cos\theta$ 是速率的投影。设与 z 轴的夹角为 θ,由于空间的所有方向都是机会均等的,所以平均是在半球面上取的,球面元为 $2\pi\sin\theta d\theta$,于是有

$$\langle l_z\bar{c}_z\rangle = l\bar{c}\frac{2\pi\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta d\theta}{2\pi} = \frac{1}{3}l\bar{c}。\tag{32a}$$

§7 扩　散

考虑一个系统，其一端与化学势为 μ_1 的贮库作扩散接触，另一端与化学势为 μ_2 的贮库作扩散接触，如图 9 所示。系统和贮库中各处的温度都取为常数。

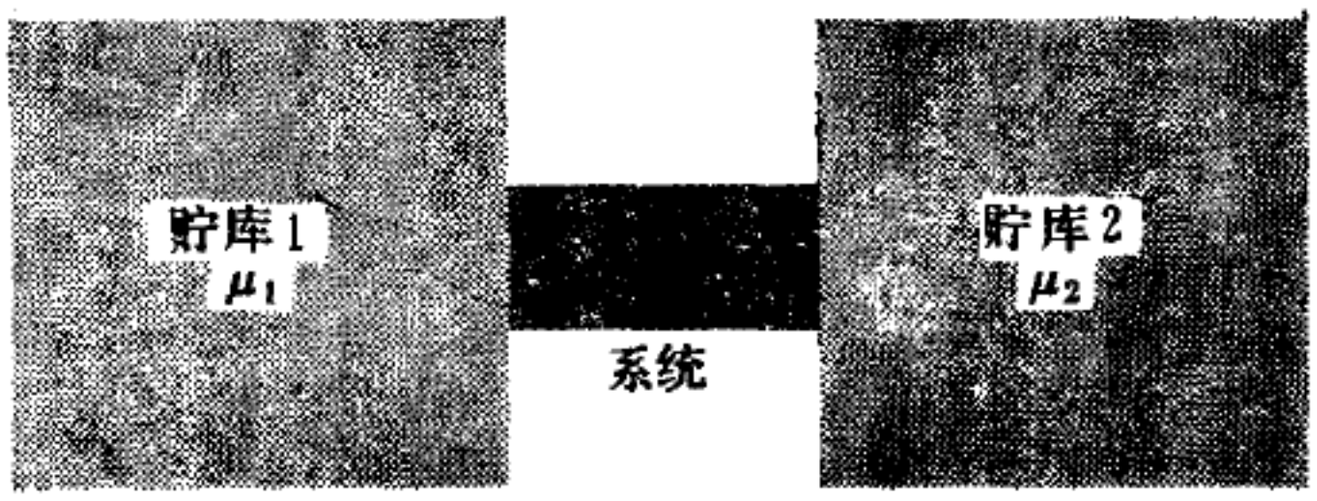


图 9　系统两端与化学势为 μ_1 和 μ_2 的两个贮库作扩散接触。系统和贮库中各处的温度都取为常数。

若贮库 1 的化学势较高，则粒子将从贮库 1 通过系统流至贮库 2。粒子流动的方向使(贮库 1 + 贮库 2 + 系统)总熵值增加。

对经常讨论的绝大多数扩散过程，贮库间的化学势之差只是粒子浓度差造成的。扩散的驱动力取为粒子浓度的梯度，通量 $\mathbf{J}_n$ 是单位时间内通过单位面积的粒子数。

$$\mathbf{J}_n = -D\,\mathrm{grad}\,n, \tag{35}$$

式中 D 是扩散常数或**扩散率**。

与式(31)的推导完全类似，z 方向的粒子通量由下式给出

$$J_n = [n(z-l_z) - n(z+l_z)]\bar{c}_z = -l_z\frac{dn}{dz}\bar{c}_z\,。 \tag{36}$$

利用式(32a)给出的 $l_z\bar{c}_z$ 空间平均值，则有

$$J_n = -\frac{1}{3}\bar{c}l\frac{dn}{dz}。 \tag{37}$$

与式(35)相比较，可以看到扩散率为

$$\boxed{D=\frac{1}{3}\bar{c}l_{\circ}} \tag{38}$$

注意，式(34)的热导系数能够写为

$$K=\hat{C}_{V}D_{\circ} \tag{39}$$

$\mathbf{J}_{U}$ 表示输运能量；$\mathbf{J}_{n}$ 表示输运粒子。

§8 粘 滞 性

“第 26 次实验…我们也观测到，当容器充满空气时，其中的单摆一直来回摆动大约 15 分钟(即一刻钟)才停止；把空气抽掉后，同一个单摆振动（让它重新摆动）并没有明显地持续更长的时间(用一个分表记录)。所以这次实验中所发生的事实并不是我们预期的，结果令人失望，聊以自慰的只是我们不曾忘记试做这个实验而已”(罗伯特·玻意耳，1660 年)。

玻意耳(Boyle) 所做的这个早期实验说明，气体的粘滞性与压强无关，这个结果“并不是我们所预期的”，因为我们原先以为较密的介质粘度更大些。

粘滞系数 η 定义为

$$Z_{x}=-\eta\frac{dv_{x}}{dz}, \tag{40}$$

式中 η 是希腊字母；v_{x} 是气体流动速度的 x 分量；Z_{x} 是气体作用在 xy 平面的单位面积上切应力的 x 分量。

由力学中的牛顿第二运动定律可知，如果 xy 平面在 x 方向上经受一净动量通量，由于它就是该平面上的动量变化率，所以在该平面上就有一个切应力 Z_{x}。如果气体的流动速度平行于该平面，而且沿 x 方向，这样的动量通量就会存在。

与式(31)的推导完全类似,净动量通量是

$$J_p^x = Mn[v_x(z-l_z) - v_x(z+l_z)]\bar{c}_z, \tag{41}$$

式中 Mn 是气体的质量密度；$v_x(z)$ 是 z 点流动速度的 x 分量；$\bar{c}_z$ 是分子平均速率的 z 分量。注意，$Mnv_x(z)$ 是 z 点动量密度的 x 分量。平均自由程的 z 分量为 l_z。于是切应力的 x 分量为

$$Z_x = J_p^x = -Mn\bar{c}_z l_z \frac{dv_x}{dz}, \tag{42}$$

或者，因为空间平均值 $\langle c_z l_z\rangle = \frac{1}{3}\bar{c}l$，我们有

$$Z_x = -\frac{1}{3}Mn\bar{c}l\frac{dv_x}{dz}。 \tag{43}$$

与式(40)相比较，粘滞系数为

$$\boxed{\eta = \frac{1}{3}Mn\bar{c}l。} \tag{44}$$

现在由式(23)可知，平均自由程 $l = 1/\pi d^2 n$，式中 d 是分子直径，n 是分子浓度。于是粘滞度可表示为

$$\eta = \frac{M\bar{c}}{3\pi d^2}, \tag{45}$$

所以，粘滞度与气体压强无关。

靳斯(Jeans)对此作了如下评论："尽管看来这个定律似乎是不可能的，但麦克斯韦纯粹以理论为依据对它作了预言。这个定律的后来的实验证明已成为气体分子运动论最显著的成功之一。"在压强很高时，分子几乎始终处于相互接触，或在压强很低时，平均自由程大于实验装置的尺度，在这些情况下，粘滞系数与压强无关的结论便不成立了。

麦克斯韦用来验证粘滞系数的压强无关性的实验装置如图10

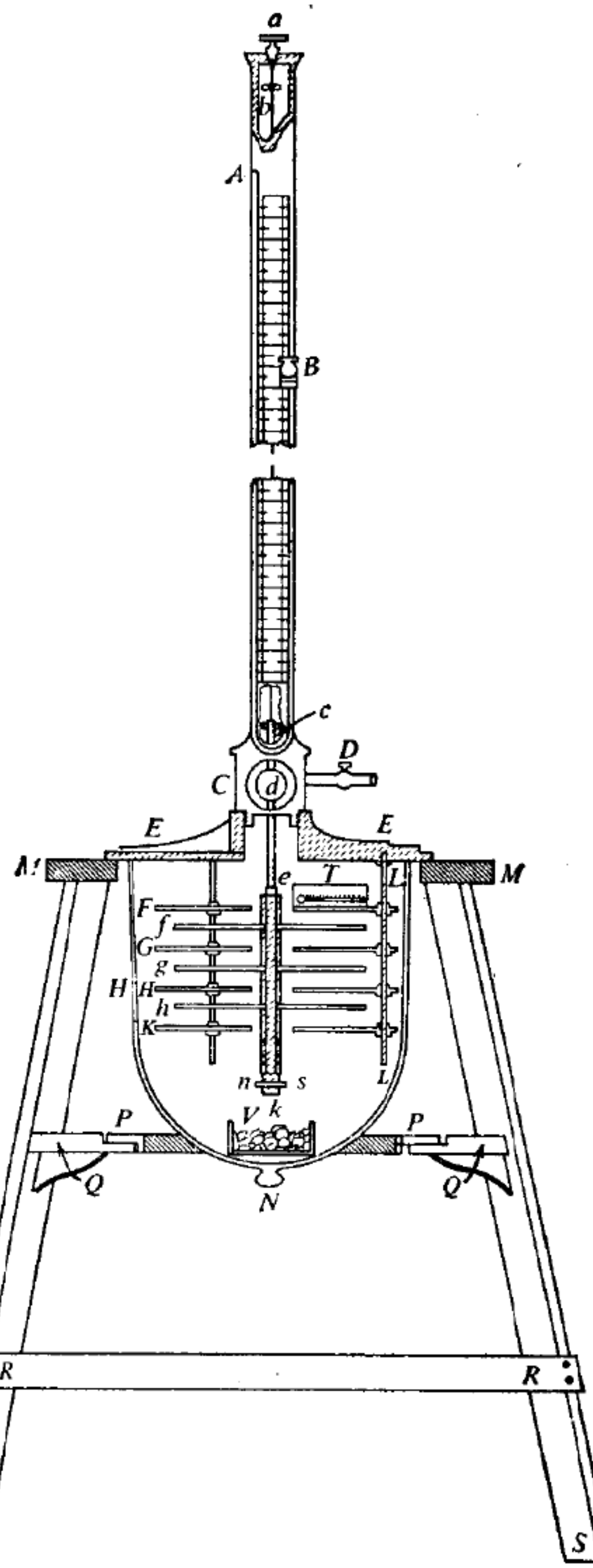


图 10　麦克斯韦用来研究压强与气体粘滞系数关系的实验装置。以一根长金属丝 b 悬挂的三个一组的圆盘相对于一组固定的平行圆盘作回摆。用一对准镜了 d 的望远镜可观测到摆动幅度和持续时间。

所示。他的实验是在压强为 0.02 和 1 大气压间进行的，在这个压强范围内悬挂着的圆盘的回摆阻尼没有发生可觉察到的变化。

把前面热导率 K 的结果式(34)与粘滞系数 η 的式(44) 相比较，得到下列关系式

$$\boxed{K=\frac{\eta\hat{C}_V}{\rho},} \tag{46}$$

式中 $\hat{C}_V/\rho$ 是单位质量气体的热容量；ρ 是质量密度。比值

$$\frac{K\rho}{\eta\hat{C}_V}$$

的观测值在表 3 上给出。观测值比前面近似计算所预言的为 1 的值稍许要高些。对分子运动论的系数 K、D、η 的计算作了许多改进，其中考虑了我们所忽略的效应，但结果变动都不大。

表 3　在 0C 和一大气压时 K、η 和 $K\rho/\eta\hat{C}_V$ 的实验值

气体	K，单位：10^{-4}卡·厘米$^{-1}$·秒$^{-1}$·度$^{-1}$	η，单位：10^{-4}克·厘米$^{-1}$·秒$^{-1}$	$K\rho/\eta\hat{C}_V$
He	3.36	1.88	2.40
Ar	0.389	2.10	2.49
H_2	3.97	0.857	1.91
N_2	0.54	1.67	1.91
O_2	0.57	1.92	1.90

η 的实验值，参阅本章结束处列举的 Hirschfelder、Curtis 和 Bird 著作第 562 和 577 页；K 的实验值，参阅第 573 页和 577 页；扩散率的实验值，参阅第 581 页。

比较扩散率和粘滞系数的表达式，则得比值

$$D=\frac{\eta}{\rho}, \tag{47}$$

式中 ρ 是质量密度。查普曼（Chapman）对气体的刚球模型进行了细致的计算，得到

$$D = 1.200\,\eta/\rho, \tag{48}$$

这与式(47)的结果差别不大。

参 考 书

L. Loeb, *Kinetic theory of gases*,第二版,Dover,1934。这本经典教科书对培养物理学家仍有巨大价值。

M. Knudsen, *Kinetic theory of gases*,Methuen, London, 1946. 基本考虑非常低压下的现象。

J. H. Jeans, *Introduction to the kinetic theory of gases*, Cambridge University Press, 1952. 论述非常详细。

J. O. Hirschfelder, C. F. Curtris 和 R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, Wiley, 1954. 一本百科全书式的著作。

L. Boltzman, *Lectures on gas theory*. 一部有伟大的历史意义的著作。

第十四章　费密-狄喇克分布的应用：金属和白矮星

所谓的简并① 费密气体就是指无相互作用或相互作用很弱的费密子组成的气体，其浓度和温度 $\mathscr{T}$ 满足

$$\mathscr{T} \ll \epsilon_F,$$

即温度 $\mathscr{T}$ 比费密能量低很多。当满足上述不等式时，能量低于费密能量的轨道几乎都被占满了，而能量高于费密能量的轨道几乎全是空的。如果一个轨道上有一个粒子，则认为它是完全占满的。

如果 $\mathscr{T} \gg \epsilon_F$，即温度比费密能量高得多时，则费密气体是非简并的。第十一章到第十三章论述的是非简并极限情况下的气体。本章介绍当 $\mathscr{T} \ll \epsilon_F$ 时的简并费密气体。

简并费密气体理论的最重要的应用是对于金属中的传导电子、白矮星的内部分析、液氦 He^3 以及核物质的应用。

§1　一维费密气体的基态

假设在一维空间中，我们欲在一长度为 L 的区域内容纳 N 个自由电子。那么该系统的基态中会有多少轨道被占据？根据泡利不相容原理，每个轨道最多能够被一个电子占据。当然，这个原理既适用于固体内的电子，也适用于原子内的电子。在一维空间中，处在形式为 $\sin(n\pi x/L)$ 的自由电子轨道上的电子的量子数是 n，

① 这是统计物理学中"简并"这个词的第二种不同用法。第一种用法已在第一章中介绍，如果具有相同能量的态不止一个，则就称此能级是简并的。

自旋量子数① 是 m_s。对于波函数中每一个整数值 n，电子的自旋有两个可能的取向，一个沿 $+z$ 或另一个沿 $-z$，对于每一个电子自旋的取向就有一个轨道，其自旋量子数为 $m_s = \pm\frac{1}{2}$。用量子数 n 表征的每一能级有两个轨道，一个自旋向上，一个自旋向下。

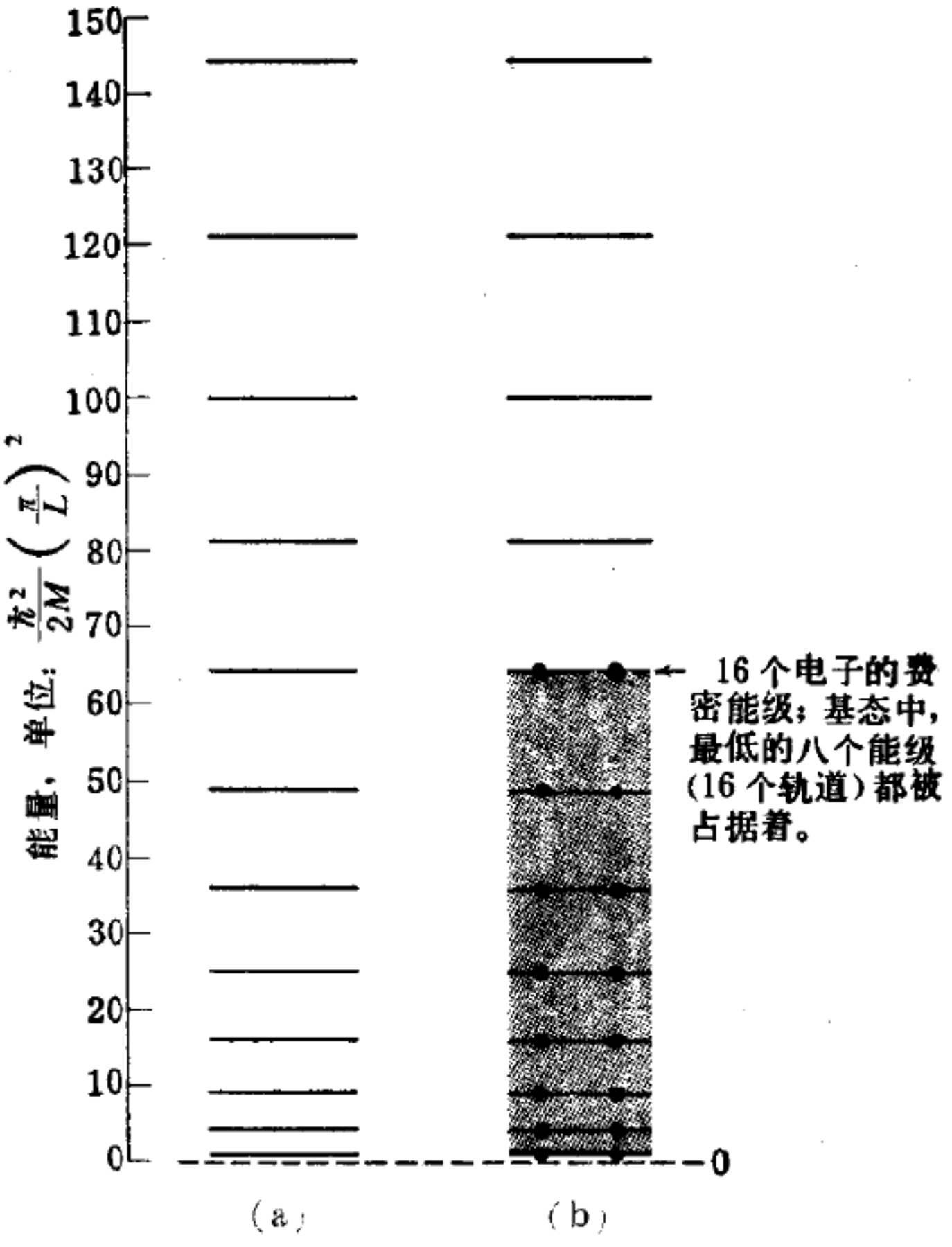


图 1　(a)约束在长度为 L 的线段上的电子，轨道量子数为 $n = 1, 2, \cdots, 12$ 的轨道能量。每一能级对应的两个轨道，一个自旋向上，一个自旋向下。(b) 16 个电子组成的系统的基态，基态中在阴影区以上的轨道都是空的。注意，在一维情况下，轨道密度随着能量增大而下降；但在三维的情况下，轨道密度上升，如图 1.2 所示。

---

① 自旋量子数是粒子的自旋沿 z 轴的投影，单位为 $\hbar$。电子的自旋是 $\hbar/2$，所以，在量子力学中它的投影值被限定为 $\pm\hbar/2$，因此对电子说来，$m_s = \pm\frac{1}{2}$。

如果系统有 8 个电子，则在基态中，$n=1,2,3,4$ 的轨道都被填满了，而 n 较高的轨道是空的。任何其他排列方式都会使能量增高。设 n_F 是在N个无相互作用电子组成的系统的基态中，最高满轨道的量子数。用电子从底部 $n=1$ 开始填充轨道，一直到N个电子填完为止。为方便起见，本章中取 n 为偶数，图 1 画出了 16 个电子组成的系统的基态中轨道填充的情况。

§2 三维费密气体的基态

设处在基态的系统具有N个电子，如果轨道的能量小于

$$\epsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi n_F}{L}\right)^2, \tag{1}$$

那么每个这样轨道被一个电子占据，费密能量 ϵ_F 即由式(1)确定。设系统位于边长为L的正方体内。倘若系统具有N个电子，最高满轨道量子数 n_F 则由式(10.22)所确定

$$N=\frac{\pi}{3}n_F^3;\qquad n_F^2=\left(\frac{3N}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}}。 \tag{2}$$

由于电子具有两种可能的自旋取向，利用式(10.22)时我们设 $\gamma=2$。

因为 $L^3=V$，可以把式(1)写成

$$\boxed{\epsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}。} \tag{3}$$

和式(10.23)中处在 $n\sim n+\Delta n$ 内的轨道量子数的结果 $\pi n^2\Delta n$ 相类似，处在基态的系统的总能量为

$$U_0=2\sum_{|\mathbf{n}|\leqslant n_F}\epsilon_{\mathbf{n}}=\pi\int_0^{n_F}dnn^2\epsilon_{\mathbf{n}}=\frac{\pi^3}{2m}\left(\frac{\hbar}{L}\right)^2\int_0^{n_F}dnn^4, \tag{4}$$

式中，$\epsilon_n=(\hbar^2/2m)(\pi n/L)^2$。上式中为了把求和转换成对球壳的一个卦限求积分，我们已令

$$2\sum_n \longrightarrow \pi\int dn\, n^2 \tag{5}$$

对式(4)求积分，利用式(1)和式(2)则有

$$U_0=\frac{\pi^3}{10m}\left(\frac{\hbar}{L}\right)^2 n_F^5=\frac{3\hbar^2}{10m}\left(\frac{\pi n_F}{L}\right)^2 N=\frac{3}{5}N\epsilon_F, \tag{6}$$

每一粒子基态的平均动能为 U_0/N，即为费密能量的$\frac{3}{5}$。图 2 画出了式(6)的结果作为体积的函数曲线。注意，当N恒定时，能量随体积的增大而减小，所以电子气的费密能量对金属键贡献的是推斥作用。

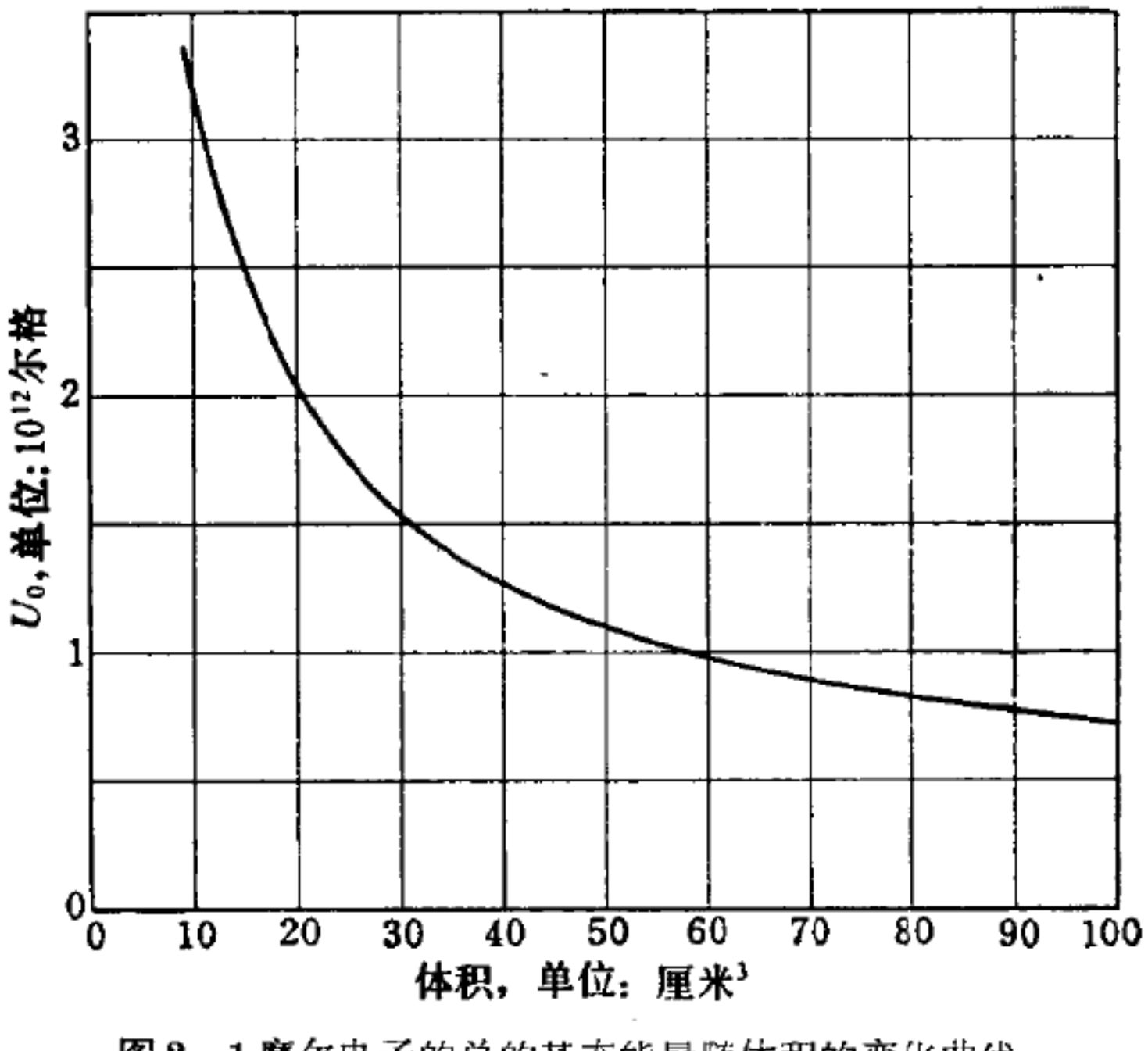


图2　1摩尔电子的总的基态能量随体积的变化曲线。

[习题 1]　**相对论性费密气体的能量**。试求出在极相对论情况下，体积V内由N个电子组成的相对论性费密气体基态的总能量。能

量由式 $E^2 = m^2c^4 + p^2c^2$ 给出，但假定 $E \cong pc$。[**提示**]动量 $p = \hbar n\pi/L$ 和非相对论性的极限情况完全一样，这里 $n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{\frac{1}{2}}$，$n_x$，$n_y$，$n_z$ 都是正整数。对直至 $n = n_F$ 的所有轨道的 pc 求和就得到总能量的近似值。更普遍的情况见 F. Juttner, Zeitschrift für Physik **47**, 542(1928)。

§3 自由粒子的轨道密度

由式(10.23)可知，对自由粒子来说，当量子数 $\mathbf{n} \equiv n_x, n_y, n_z$，则处在 $n \sim n + \Delta n$ 范围内的轨道数是

$$\frac{1}{2}\gamma\pi n^2 \Delta n, \tag{7}$$

式中 γ 是独立的自旋取向数。如果轨道能量只是 n 的函数，则如同求费密气体的基态能量 U_0 一样，总可以利用式(7)计算热平均值。

通常看来更为方便些的是，把热平均值表示成对轨道能量 ϵ 的积分来代替对轨道量子数 n 的积分。为作到这一点，要利用所谓的轨道密度函数对 n 的积分作变换。**轨道密度**定义为单位能量间隔内的轨道数目，记为 $\mathscr{D}(\epsilon)$。在文献中，$\mathscr{D}(\epsilon)$ 几乎总是被称为状态密度，但我们对单粒子的情况仍用轨道来称呼，对多粒子的情况仍用态来称呼。

现在试求在能量 ϵ 和 $\epsilon + d\epsilon$ 之间的轨道数。这个数表为 $\mathscr{D}(\epsilon)d\epsilon$，若能量 ϵ 只是 n 的函数，它由下式给出

$$\mathscr{D}(\epsilon)d\epsilon = \frac{1}{2}\gamma\pi n^2 \frac{dn}{d\epsilon} d\epsilon \tag{8}$$

如图 3 所示，式(8)的结果直接由式(7)可得。

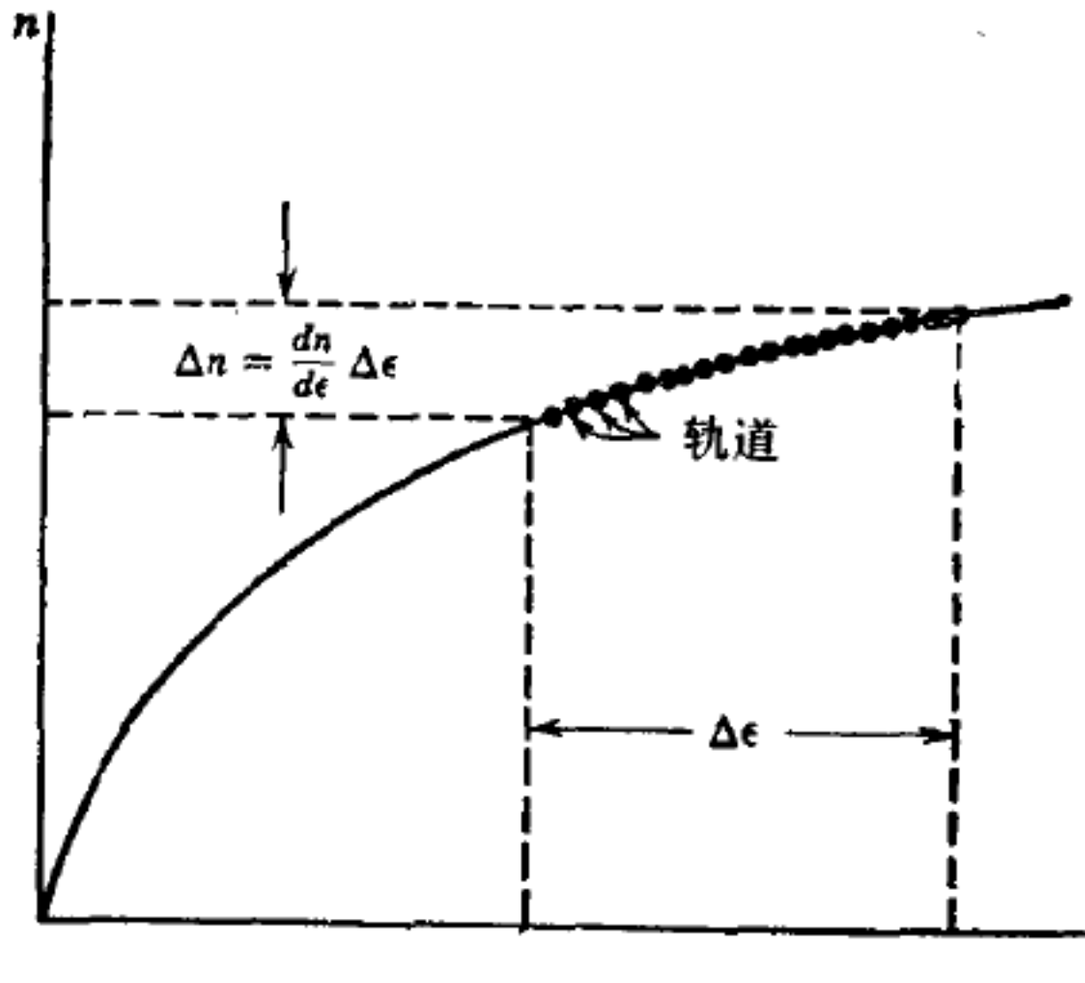


图3　能量间隔 $\Delta\epsilon$ 内的轨道数等于在量子数间隔 $\Delta n = (dn/d\epsilon)\Delta\epsilon$ 内的轨道数。

对于质量为M的自由粒子，其能量和量子数的关系由下式决定

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2; \qquad n = \left(\frac{2M\epsilon L^2}{\hbar^2\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{9}$$

由此得到

$$\frac{dn}{d\epsilon} = \left(\frac{ML^2}{2\hbar^2\pi^2\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}}; \qquad n^2\frac{dn}{d\epsilon} = \frac{L^3(2M)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^3\hbar^3}\epsilon^{\frac{1}{2}}。 \tag{10}$$

由式(8)可得轨道密度是

$$\boxed{\mathscr{D}(\epsilon) = \frac{\gamma V}{4\pi^2}\left(\frac{2M}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\epsilon^{\frac{1}{2}}。} \tag{11}$$

这就是体积V内的自由粒子轨道密度函数。轨道密度函数 $\mathscr{D}(\epsilon)$ 乘以图 4 所示的费密-狄喇克函数成为 $\mathscr{D}(\epsilon)f(\epsilon)$，即被占轨道密度(图 5)。

作为式(11)的应用例子，一个系统的电子的总数现在可以写成

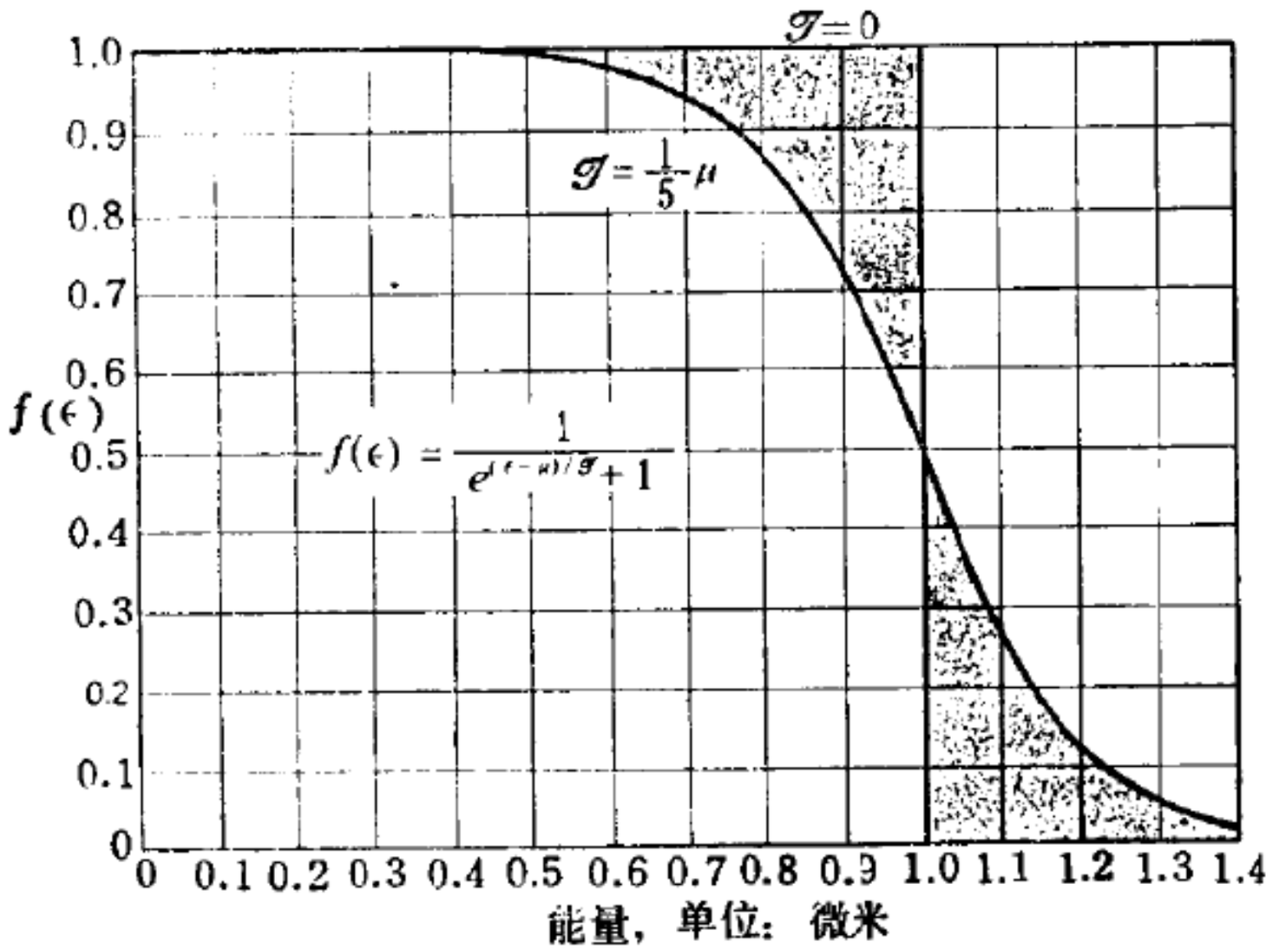


图4　温度 $\mathscr{T}$ 等于零和 $\mathscr{T}=\frac{1}{5}\mu$ 条件下，费密-狄喇克分布函数 $f(\epsilon)$ 作为 ϵ/μ 函数的曲线。$f(\epsilon)$ 的值表示系统处在热平衡时，给定能量的轨道被占据的百分率。当系统从绝对零度起开始加热时，电子从 $\epsilon/\mu<1$ 的阴影区域迁移到 $\epsilon/\mu>1$ 的阴影区域。对于金属而言，μ 相应于 50,000 K 的温度。

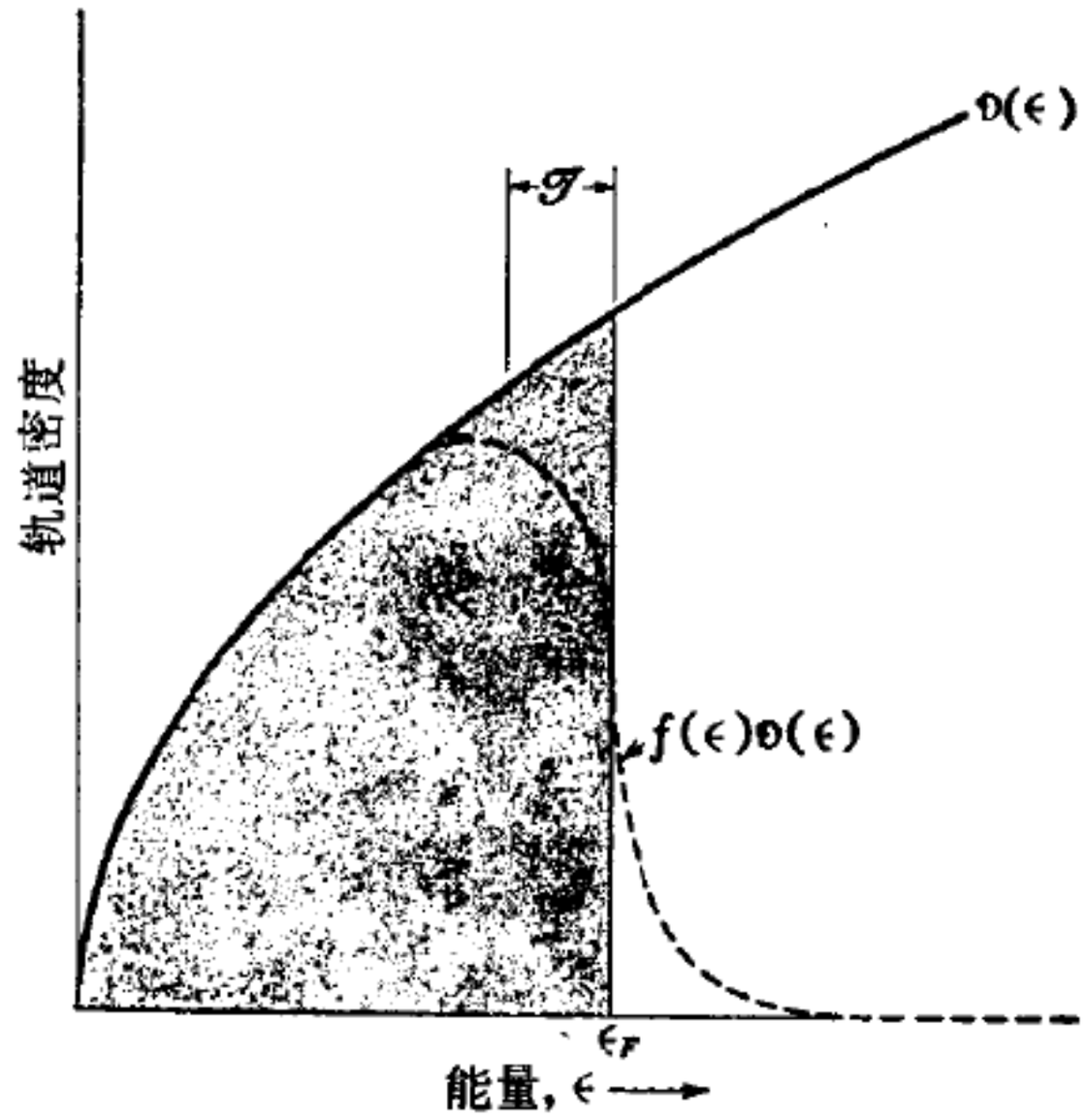


图5　在三维情况下，自由电子气的轨道密度作为能量的函数的曲线。虚线表示有限温度下被占据轨道的密度 $f(\epsilon)\mathscr{D}(\epsilon)$，但这时 $\mathscr{T}$ 比 ϵ_F 小得多。阴影区域表示在绝对零度时被占据的轨道。

$$N=\int_0^\infty d\epsilon\mathscr{D}(\epsilon)f(\epsilon), \tag{12}$$

式中，$f(\epsilon)$是 FD 分布函数。乘积 $\mathscr{D}(\epsilon)f(\epsilon)$ 是被占轨道密度。总能量是

$$U=\int_0^\infty d\epsilon\epsilon\mathscr{D}(\epsilon)f(\epsilon)。 \tag{13}$$

若系统处在基态，则能量等于和低于 ϵ_F 的所有轨道都被填满，高于 ϵ_F 的轨道是空的。这时电子数等于

$$N=\int_0^{\epsilon_F} d\epsilon\mathscr{D}(\epsilon), \tag{14}$$

而能量是

$$U_0=\int_0^{\epsilon_F} d\epsilon\epsilon\mathscr{D}(\epsilon)。 \tag{15}$$

[习题 2] **处在费密能量的轨道的密度。**设一具有N个电子的自由电子气体。证明处在费密能量 ϵ_F 的轨道的密度是

$$\mathscr{D}(\epsilon_F)=\frac{3N}{2\epsilon_F}。 \tag{16}$$

[提示] 对式(3)两边取对数从而得到 $dN/d\epsilon_F$。

[习题 3] **一维和二维情况下轨道的密度。**(a) 证明一维情况下自由粒子的轨道密度等于

$$\mathscr{D}_1(\epsilon)=\frac{\gamma L}{\pi}\left(\frac{M}{2\epsilon\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{17}$$

式中L是直线的长度。

(b)证明二维情况下

$$\mathscr{D}_2(\epsilon)=\frac{\gamma ML^2}{2\pi\hbar^2}, \tag{18}$$

其值和 ϵ 无关。式中 L^2 是表面的面积。三维的结果由式(11) 给出。

[习题 4] **简并费密气体的压强。**(a) 证明处在基态的费密电子气体具有的压强为

$$p=\frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{5}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{5}{3}} \tag{19}$$

这是因为随着立方体的体积均匀增大，所有轨道的能量都降低了：一个轨道的能量正比于 L^2 或 $1/V^{\frac{2}{3}}$。[提示]利用式(6)。

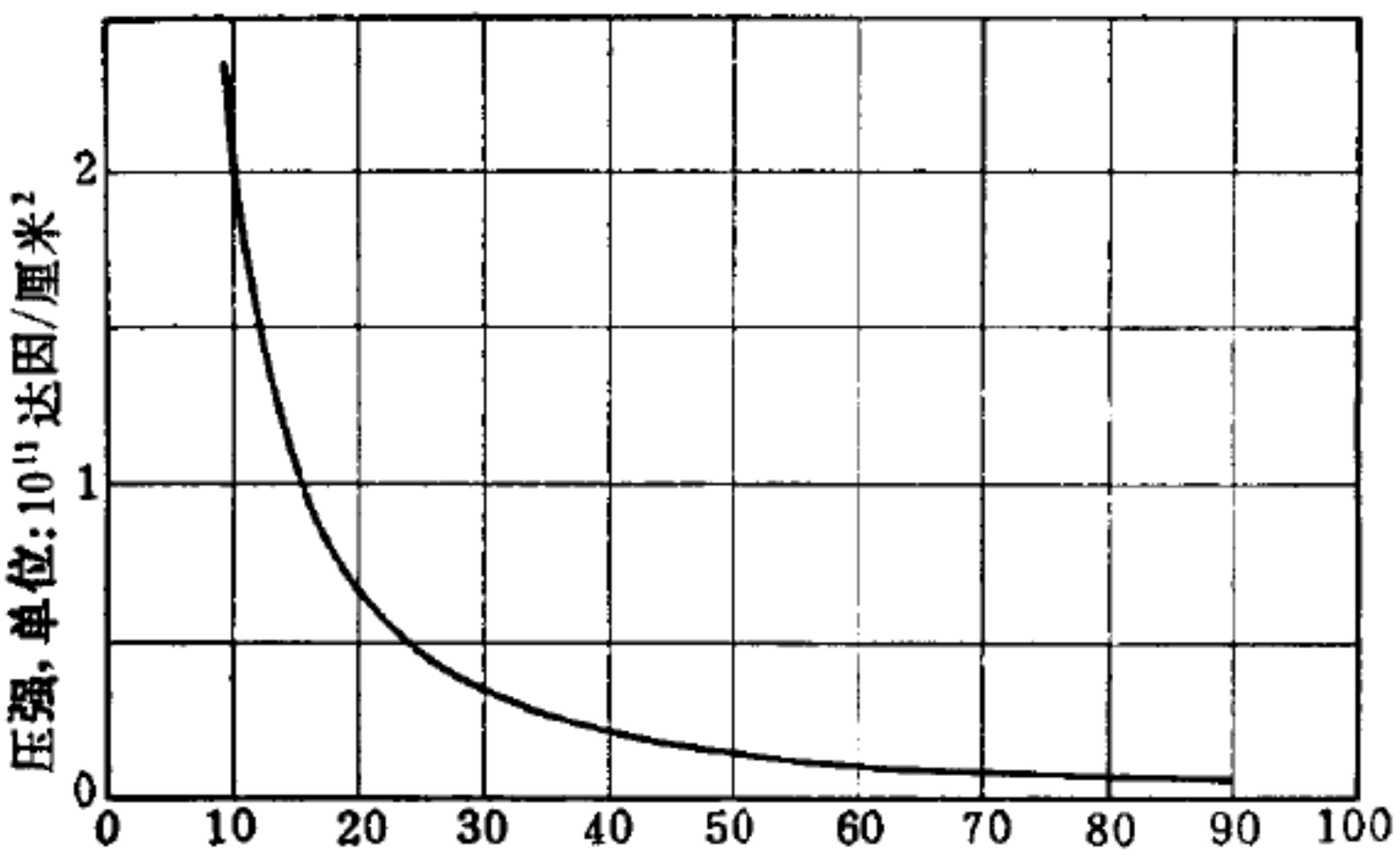


图6 基态下1摩尔电子气体的压强随体积的变化曲线。

(b)利用表 2 的数据，计算金属钠中电子的压强。图 6 画出了在基态时费密气体的压强随体积的变化曲线。

§4 电子气的能量和热容量

下面推导三维情况下简并费密电子气热容量的定量表达式。这一计算也许是简并费密气体理论中给人印象最深刻的技巧。单原子理想气体的热容量是$\frac{2}{3}Nk_B$，但是我们发现金属中电子的热容量的值低得多。下面的计算和实验结果符合得极好。

当把N个电子组成的系统的温度从零加热到$\mathscr{T}$时，其总能量增加记为$\Delta U \equiv U(\mathscr{T}) - U(0)$，因而

$$\Delta U = \int_0^\infty d\epsilon\, \epsilon\, \mathscr{D}(\epsilon) f(\epsilon) - \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon\, \epsilon\, \mathscr{D}(\epsilon), \tag{20}$$

式中$f(\epsilon)$是第九章的费密-狄喇克函数，$\mathscr{D}(\epsilon)$是单位能量间隔中的轨道数，把等式

$$N = \int_0^\infty d\epsilon\, f(\epsilon)\mathscr{D}(\epsilon) = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \mathscr{D}(\epsilon) \tag{21}$$

乘以ϵ_F，可得

$$\left(\int_0^{\epsilon_F} + \int_{\epsilon_F}^\infty\right) d\epsilon \epsilon_F f(\epsilon)\mathscr{D}(\epsilon) = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon_F \mathscr{D}(\epsilon), \tag{22}$$

利用此式可把式(20)改写成

$$\Delta U = \int_{\epsilon_F}^\infty d\epsilon(\epsilon - \epsilon_F) f(\epsilon)\mathscr{D}(\epsilon)$$

$$+ \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon(\epsilon_F - \epsilon)[1 - f(\epsilon)]\mathscr{D}(\epsilon)。 \tag{23}$$

式(23)右边第一项积分给出了电子从ϵ_F跃迁到能量$\epsilon > \epsilon_F$的轨道上的能量，第二项积分是同样的电子从低于ϵ_F的轨道跃迁到ϵ_F的能量。第一项积分中的乘积$f(\epsilon)\mathscr{D}(\epsilon)d\epsilon$是跃迁到能量为$\epsilon$到$\epsilon + d\epsilon$之间的轨道上的电子数目。第二项积分中因子$[1 - f(\epsilon)]$是电子从能量为$\epsilon$的轨道上被撤除的几率。图7画出了$\Delta U$的函数曲线。此曲线是借助附录$C$的数值结果作出的。

图8给出了六种温度值的FD分布函数对ϵ的变化曲线。取适当的费密气体的电子浓度使得$\epsilon_F/k_B = 50{,}000\mathrm{K}$，它是金属中传导电子的一个特征量。表1给出了化学势μ和绝对活度$\lambda = e^{\mu/\tau}$随温度变化的函数值。

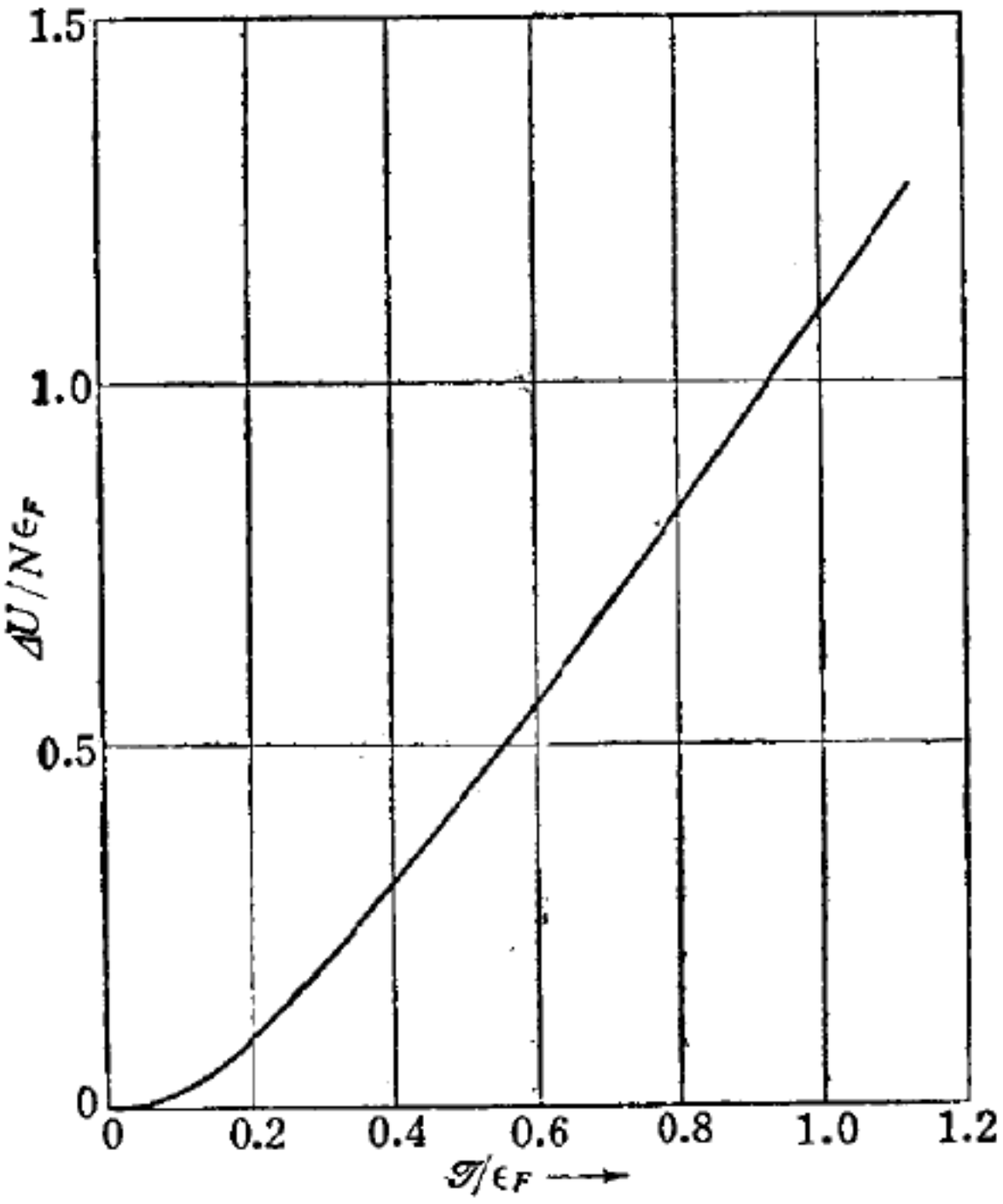


图7　在三维情况下无相互作用费密气体的能量随温度的变化曲线。能量以规范形式$\Delta U/N\epsilon_F$绘出，其中N是电子数。温度表示为$\mathscr{T}/\epsilon_F$。

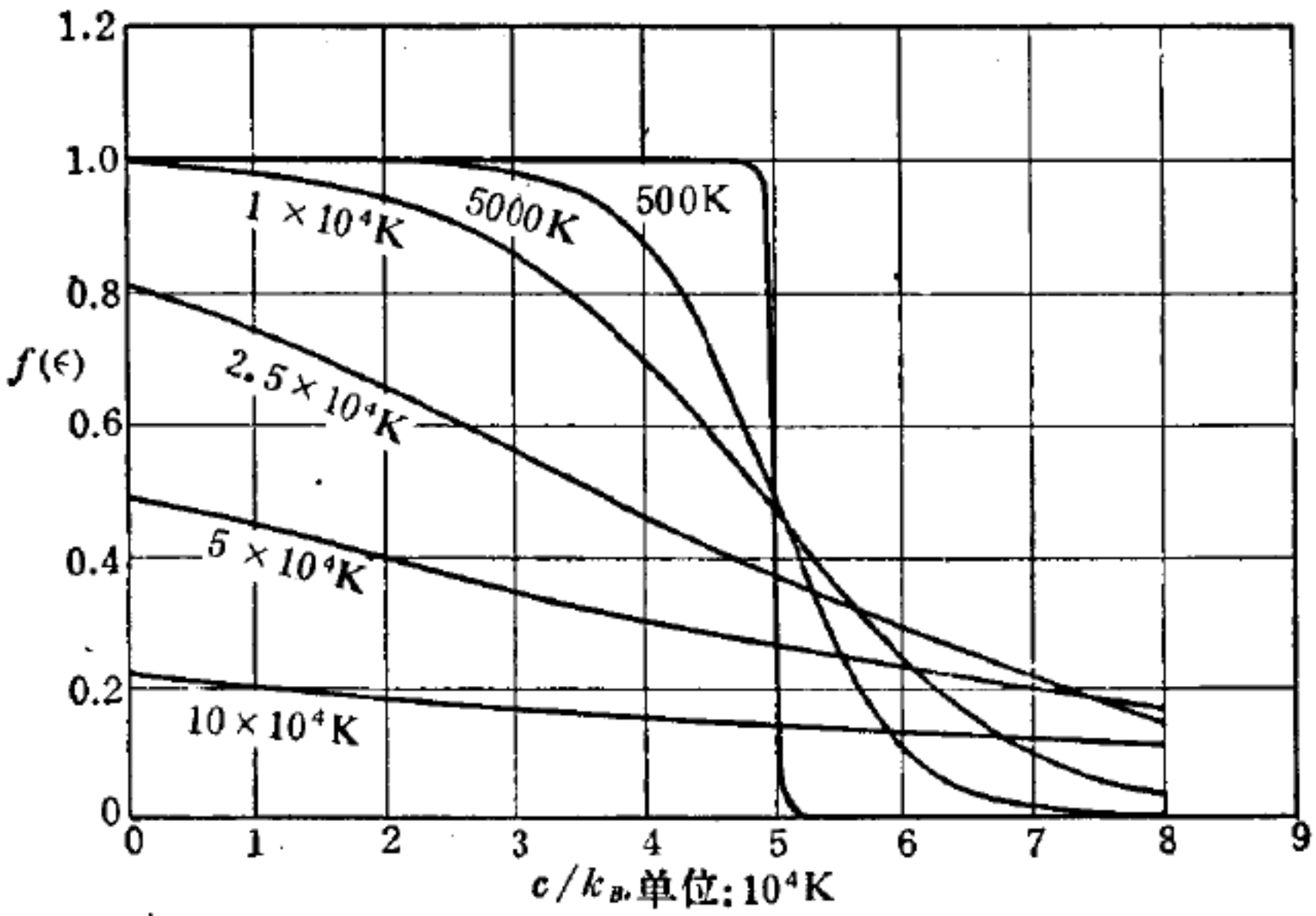


图8　各种温度下的费密-狄喇克分布函数，其中$T_F=\epsilon_F/k_B=50{,}000$K。这个结果适用于三维情形的气体。粒子的总数是恒定的，与温度无关。

表 1　几种温度下的费密气体的化学势和绝对活度

(所选择的气体满足 $\epsilon_F/k_B = 50,000\mathrm{K}$)

温度，单位：K	化学势 μ/k_B　单位：K	绝对活度　$\lambda = e^{\mu/k_BT}$
0	50000	∞
500	50000	e^{100}
5000	49700	21000
10000	48200	124
25000	36200	4.3
50000	−100*	0.98
100000	−128000	0.28

*　在温度 $k_BT = \epsilon_F$ 时，化学势接近为零，但不完全是零。

将 U 或 ΔU 的表达式对 T 取导数可以求得电子气体的热容量。式(23) 中唯一和温度相关的项是 $f(\epsilon)$，因而可以把项合并，得

$$C_{\text{电子}} = \frac{dU}{dT} = \int_0^\infty d\epsilon(\epsilon - \epsilon_F)\frac{df}{dT}\mathscr{D}(\epsilon) \tag{24}$$

在金属中有意义的温度内，$k_BT/\epsilon_F < 0.01$；由图 8 可知，导数 df/dT 只在接近 ϵ_F 的能量处才很大。一种相当好的近似方法是计算出在 ϵ_F 处的轨道密度 $\mathscr{D}(\epsilon)$并把它提出积分号，得

$$C_{\text{电子}} \cong \mathscr{D}(\epsilon_F)\int_0^\infty d\epsilon(\epsilon - \epsilon_F)\frac{df}{dT}。 \tag{25}$$

对表 1 的数据和图 8、图 9 中 μ 随 $\mathscr{T}$ 变化的曲线的研究表明，当 $\mathscr{T} \ll \epsilon_F$ 时可以用恒定的费密能量 $\epsilon_F \equiv \mu(0)$取代 FD 分布函数中的化学势 μ。这时

$$\frac{df}{dT} = \frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_BT^2}\cdot\frac{e^{(\epsilon-\epsilon_F)/k_BT}}{[e^{(\epsilon-\epsilon_F)/k_BT}+1]^2}。 \tag{26}$$

设

$$x \equiv (\epsilon - \epsilon_F)/k_BT, \tag{27}$$

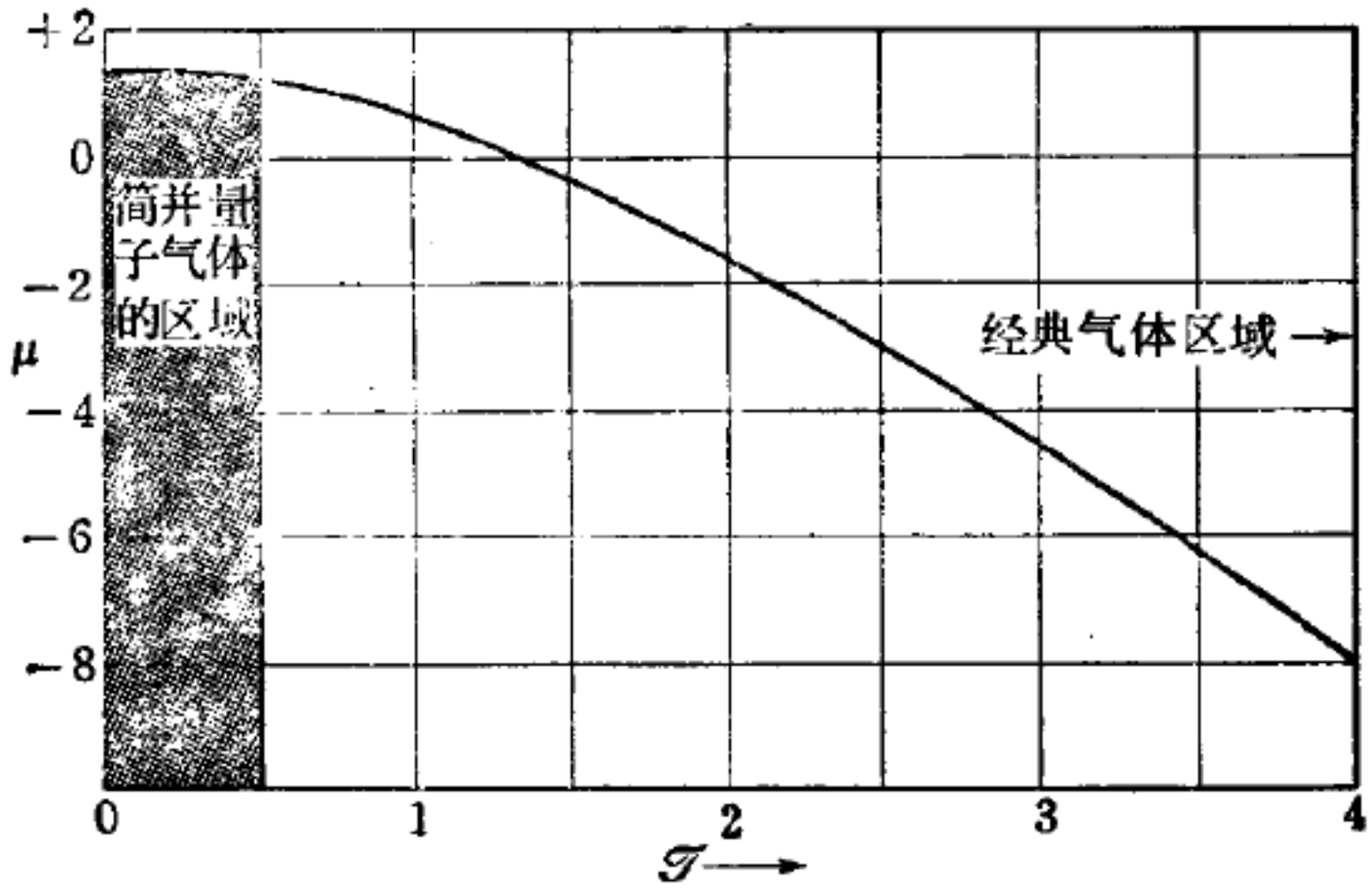


图 9　三维情况下无相互作用的费密子气体的化学势 μ 随温度$\mathscr{T}$ 的变化曲线。为作图方便，选择粒子浓度使其满足 $\mu(0)=\epsilon_F=\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{2}{3}}$。

并根据式(25)和(26)得

$$C_{\text{电子}}=k_B^2T\mathscr{D}(\epsilon_F)\int_{-\epsilon_F/k_BT}^{\infty}dx\,x^2\frac{e^x}{(e^x+1)^2}。\tag{28}$$

如果我们讨论的是低温情况，即 $\epsilon_F/k_BT\sim100$ 或更大些，则积分项中的 e^x 在 $x=-\epsilon_F/k_BT$ 处可予以忽略，把下限代之 $-\infty$ 是相当可靠的作法。积分① 成为

$$\int_{-\infty}^{\infty}dx\,x^2\frac{e^x}{(e^x+1)^2}=\frac{\pi^2}{3},\tag{29}$$

因而可以得到电子气体的热容量。

$$\boxed{C_{\text{电子}}=\frac{1}{3}\pi^2\mathscr{D}(\epsilon_F)k_B^2T。}\tag{30}$$

在习题 2 中我们已求得，在 $k_BT_F\equiv\epsilon_F$ 时费密能量处自由电

① 此积分不是初等积分，但可以从较熟知的结果 $\int_0^{\infty}dx\,\frac{x}{e^{ax}+1}=\frac{\pi^2}{12a^2}$ 出发，对两边式中参数 a 求导数计算出来。

子的轨道密度为

$$\mathscr{D}(\epsilon_F)=\frac{3N}{2\epsilon_F}=\frac{3N}{2k_BT_F}, \tag{31}$$

这里读者不要混淆，符号T_F不是费密气体的温度而只是一个方便的参考点而已。在$T\ll T_F$时，气体是简并的，在$T\gg T_F$时，则气体处于经典情况。因而式(30)成为

$$\boxed{C_{\text{电子}}=\frac{1}{2}\pi^2Nk_B\cdot\frac{k_BT}{\epsilon_F}=\frac{1}{2}\pi^2Nk_B\frac{T}{T_F}。} \tag{32}$$

我们可以从物理上解释式(32)所代表的结果。当把样品从绝对零度起加热时，主要是处在费密能级的能量范围为$\mathscr{T}$的态的那些电子才被热激发，因为 FD 分布函数只在宽度为$\mathscr{T}$的范围内经受作用，如图 4 和图 8 所示。所以，受激电子数目的数量级是NT/ϵ_F，每个电子增大的能量大约是$\mathscr{T}$。因此，电子的总热能ΔU约为

$$\Delta U\cong\frac{N\mathscr{T}^2}{\epsilon_F}。 \tag{33}$$

电子对热容量的贡献是：

$$C_{\text{电子}}=\frac{d\Delta U}{dT}=k_B\frac{d\Delta U}{d\mathscr{T}}\cong Nk_B\frac{\mathscr{T}}{\epsilon_F}\cong Nk_B\frac{T}{T_F}, \tag{34}$$

它和T成正比，与精确的结果式(30)以及实验结果相符。

[习题 5]　化学势随温度的变化。试用图解说明，为什么对一维情况下的气体μ随$\mathscr{T}$的变化的初始曲率是向上的；而在三维时，它是向下的(图 10)。[**提示**]$\mathscr{D}_1(\epsilon)$和$\mathscr{D}_3(\epsilon)$的曲线是不同的，$\mathscr{D}_1(\epsilon)$的曲线由式(17)给定，而$\mathscr{D}_3(\epsilon)$的曲线由式(11)给出。后面将会看到，最有效的是建立起粒子数N的积分，然后再考虑被积函数在两个十分不同温度时的行径。

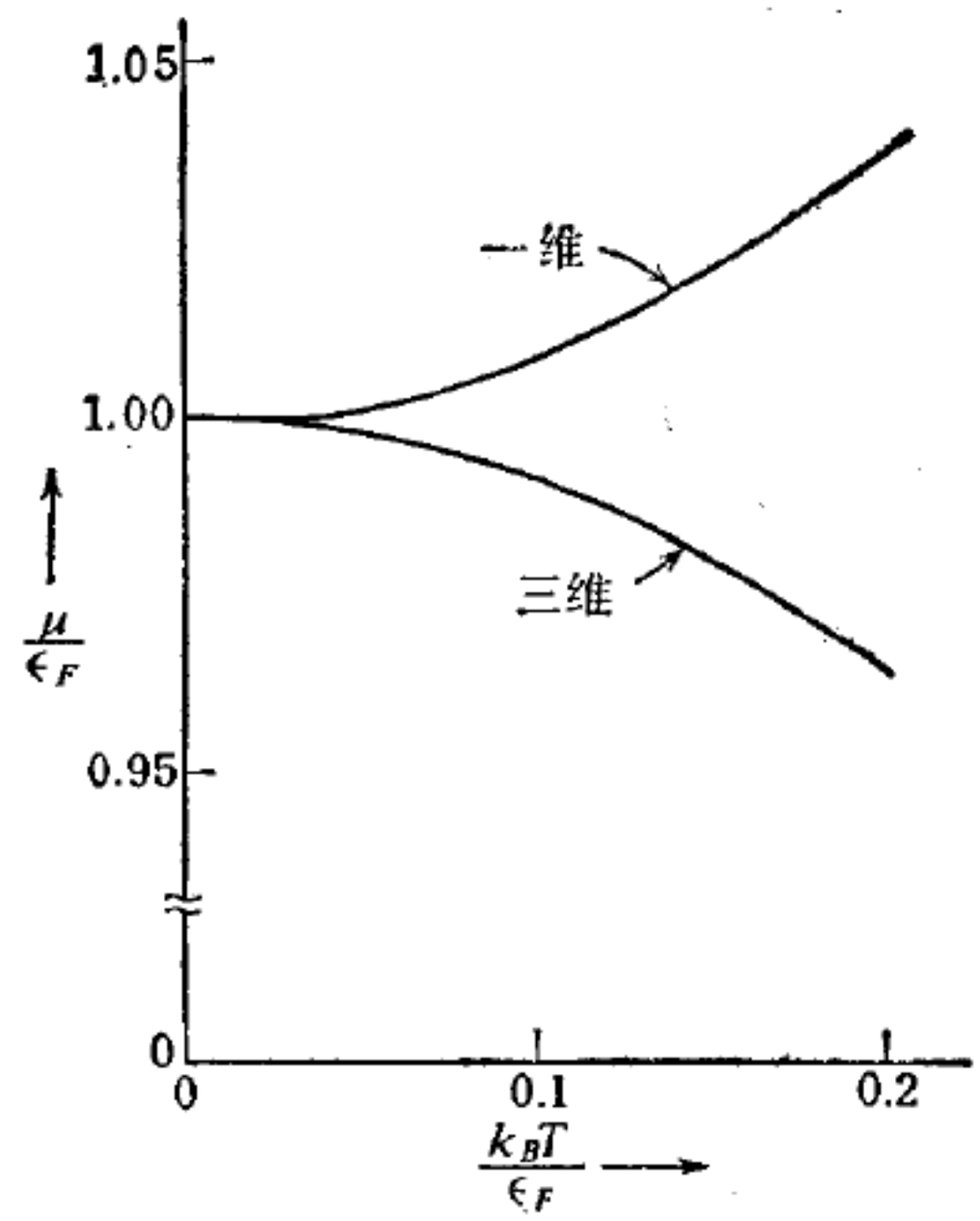


图 10　一维和三维情况下的自由电子费密气体的化学势随温度的变化曲线。一般在室温下金属有 $k_BT/\epsilon_F \approx 0.01$，所以 μ 近似接近等于 ϵ_F。这些曲线是对系统的粒子数的积分式(12)的级数展开式计算求得的。

§5　金属中的费密气体

已经清楚地确定，碱金属和铜、银、金的每个原子具有一个自由电子，即传导电子。这些元素的每个原子有一个价电子，这价电子在金属中成为传导电子。因此，传导电子的浓度等于原子的浓度，原子的浓度可以由密度和原子量或者由晶格参数计算出来。

如果金属中的传导电子的作用象自由费密子气体，则由关系式

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{35}$$

可以计算出费密能量 ϵ_F 的值。表 2 和图 11 给出了 N/V 和 ϵ_F 的

表 2　自由电子费密能量参数的计算值

元素	电子浓度 N/V 单位：厘米$^{-3}$	速度 v_F 单位：厘米·秒$^{-1}$	费密能量 ϵ_F 单位：电子伏特	费密温度 $T_F=\epsilon_F/k_B$ 单位：K
Li	4.6×10^{22}	1.3×10^{8}	4.7	5.5×10^{4}
Na	2.5	1.1	3.1	3.7
K	1.34	0.85	2.1	2.4
Rb	1.08	0.79	1.8	2.1
Cs	0.86	0.73	1.5	1.8
Cu	8.50	1.56	7.0	8.2
Ag	5.76	1.38	5.5	6.4
Au	5.90	1.39	5.5	6.4

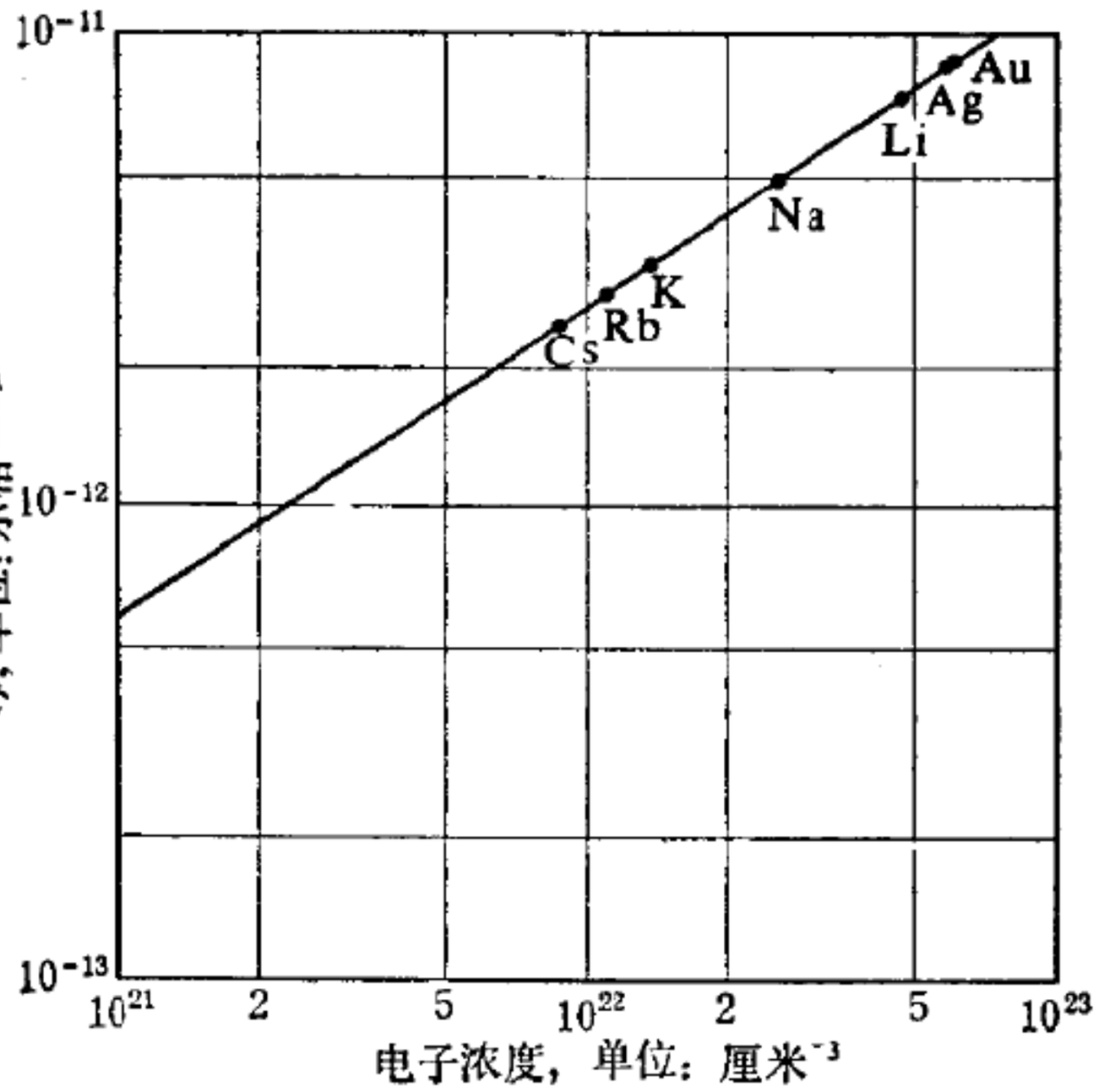


图 11　自由电子气费密能量 ϵ_F 随浓度变化的函数曲线。这里给出了几种单价金属的计算值。直线是相对 $\epsilon_F=5.835\times10^{-27}(N/V)^{\frac{2}{3}}$ 尔格作出的，N/V 的单位是厘米$^{-3}$。

值。费密面上的电子速度 v_F 也在此表上给出，其定义是：费密面上电子的动能等于 ϵ_F：

$$\frac{1}{2}mv_F^2 = \epsilon_F, \tag{36}$$

式中m是电子的质量。

普通金属① 的费密温度值$T_F \equiv \epsilon_F/k_B$的数量级是$5\times10^4$ K，所以在推导式(30)时所用的假定$T \ll T_F$在室温甚至更低的温度下是很好的近似。

许多金属的定容热容量可以写成电子贡献和晶格振动贡献之和。在低温时这两者之和具有下列形式：

$$C_V = \gamma T + AT^3, \tag{37}$$

式中γ和A是材料的特性常数。由式(32)可得$\gamma \equiv \frac{1}{2}\pi^2 Nk_B/T_F$，晶格振动项$AT^3$将放在第十六章讨论。电子贡献这一项与$T$成线性关系，在足够低的温度时起主要作用。

把给定材料的热容量实验值表示成C_V/T随T^2变化曲线是很有好处的：

$$C_V/T = \gamma + AT^2, \tag{38}$$

此时，代表实验值的点都应处在一直线上。在$T=0$的交点就给出了γ值，这样的钾的曲线如图12所示。γ的观测值在表3和表4

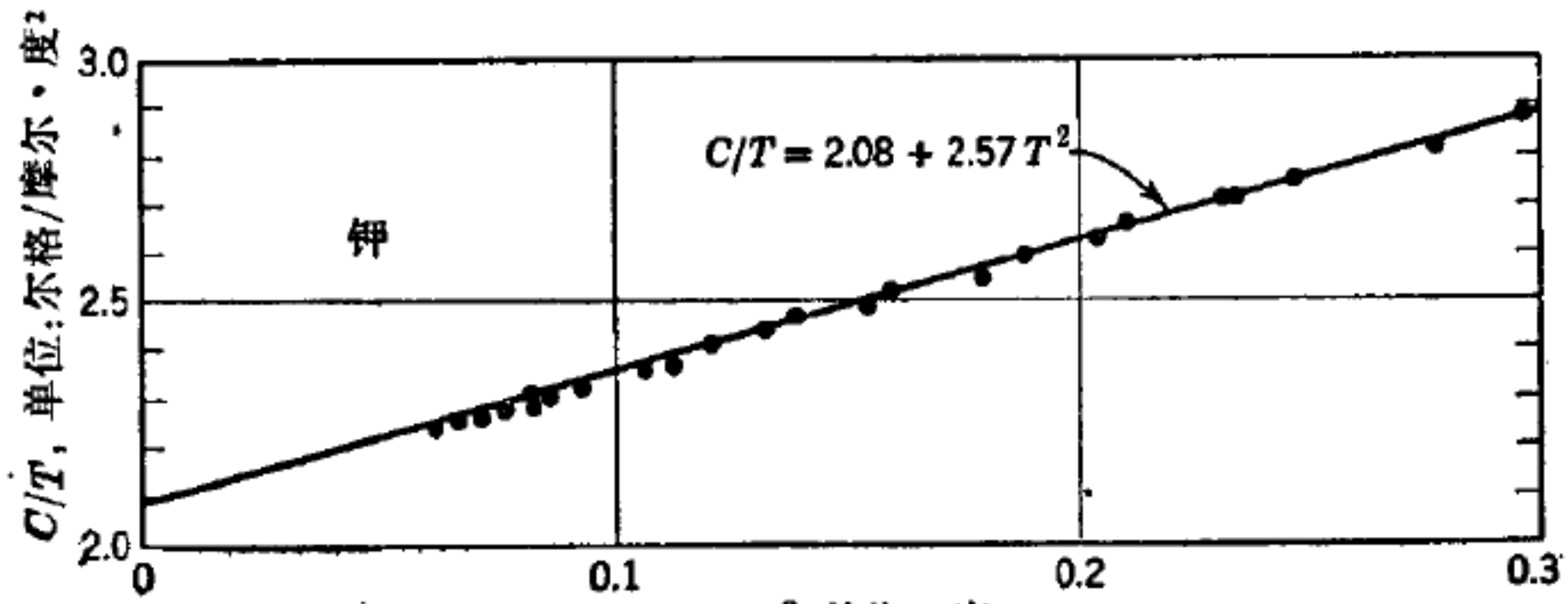


图12　钾的热容量实验值，图中用C/T对T^2的函数曲线表示。

① 通过在半导体晶体掺入适当杂质的方法可以模拟出具有任意小T_F值的金属，有关半导体的讨论在ISSP一书中第十一章给出。

表 3　单价金属的热容量的实验值和自由电子的热容量

(γ 和 γ_0 的单位是毫焦耳·摩尔$^{-1}$·度$^{-2}$ 或 10^4 焦耳·摩尔$^{-1}$·度$^{-2}$)

金　　属	γ(实验值) 毫焦耳·摩尔$^{-1}$·度$^{-2}$	γ_0(自由电子) 毫焦耳·摩尔$^{-1}$·度$^{-2}$	γ/γ_0
Li	1.63	0.75	2.17
Na	1.38	1.14	1.21
K	2.08	1.69	1.23
Rb	2.41	1.97	1.22
Cs	3.20	2.36	1.35
Cu	0.695	0.50	1.39
Ag	0.646	0.65	1.00
Au	0.729	0.65	1.13

表 4　金属的电子热容量常数 γ 的实验值

(γ 的单位是毫焦耳·摩尔$^{-1}$·度$^{-2}$)

Li 1.63	Be 0.17											B	C	N
Na 1.38	Mg 1.3											Al 1.35	Si	P
K 2.08	Ca 2.9	Sc 10.7	Ti 3.35	V 9.26	Cr 1.40	Mnγ 9.20	Fe 4.98	Co 4.73	Ni 7.02	Cu 0.695	Zn 0.64	Ga 0.596	Ge	As 0.19
Rb 2.41	Sr 3.6	Y 10.2	Zr 2.80	Nb 7.79	Mo 2.0	Tc —	Ru 3.8	Rh 4.9	Pd 9.42	Ag 0.646	Cd 0.688	In 1.69	Sn 1.78	Sb 0.11
Cs 3.20	Ba 2.7	La 10.	Hf 2.16	Ta 5.9	W 1.3	Re 2.3	Os 2.4	Ir 3.1	Pt 6.8	Au 0.729	Hg 1.79	Tl 1.47	Pb 2.98	Bi 0.008

给出。

我们把式(32)的自由电子费密气体的计算值 γ_0 和观测值 γ 作比较,其中

$$\gamma_0 = \frac{\pi^2 N k_B^2}{2\epsilon_F} = \frac{5.668\times10^{-8}}{\epsilon_F} \text{ 尔格·摩尔}^{-1}\text{·度}^{-2}, \quad (39)$$

式中费密能量以尔格为单位。或者

$$\gamma_0 = \frac{3.538 \times 10^4}{\epsilon_F} \text{ 尔格·摩尔}^{-1}\text{·度}^{-2}, \qquad (40)$$

式中 ϵ_F 的单位是电子伏特，其值如表 2 所示。如果读者还记得 1 毫焦耳 $= 10^4$ 尔格，这对理解上式将是很有助益的。表 3 所示的 γ 值与 γ_0 符合得较好是单价金属的特点。其中的偏差归因于电子-电子和电子-晶格的相互作用，计算它们需要较高深的数学方法。

[习题 6] 作为费密气体的液氦 He^3。 He^3 原子具有自旋 $I = \frac{1}{2}$，它是费密子。(a)把它们看成是无相互作用的费密子气体，和表 2

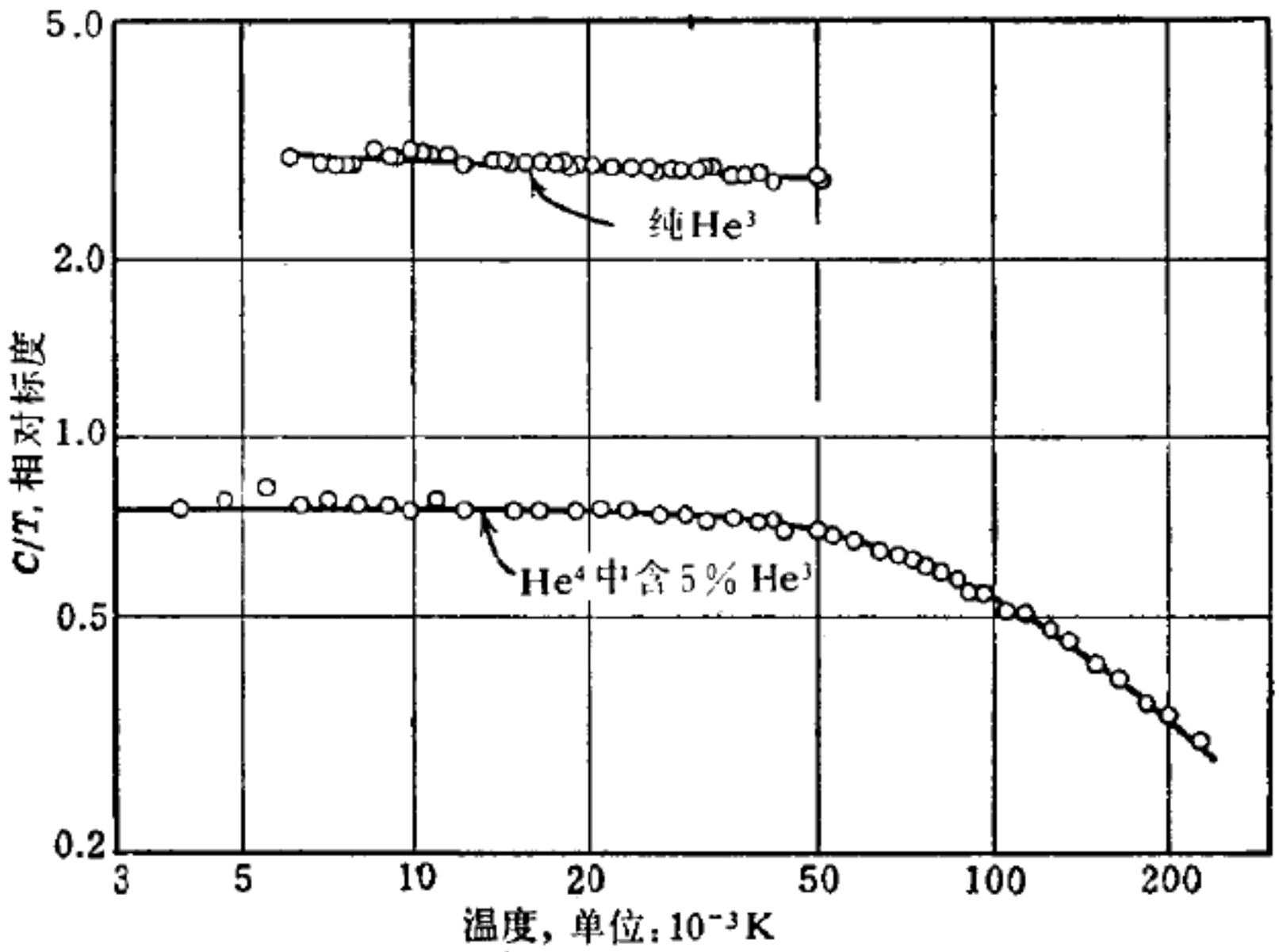


图 13　液氦 He^3 和液氦 He^4 中含有 5% 的 He^3 的热容量。纵轴表示 C/T，横轴表示 T。因此，对处在简并温度范围内的费密气体，定容下的 C/T 理论曲线是一水平线。纯 He^3 的曲线是在定压下作出的，所以有一些倾斜。液氦 He^4 中含有 He^3 的溶液的曲线表明：He^3 在溶液中的作用象一费密气体；从低温向高温变化时，简并逐渐过渡成非简并。穿过溶液实验点的实线是在 $T_F = 0.331$K 时作出的，如果取原子有效质量为 He^3 原子质量的 2.38 倍，则此曲线与自由原子的计算值相符合。

一样，计算绝对零度时 He^3 的费密求参量 v_F，ϵ_F 和 T_F。(b)计算在 $T \ll T_F$ 的低温时的热容量，并把它和在 $T < 0.1K$ 时观测到的实验值 $C_V = 2.89 N k_B T$ 作比较，观测是 A. C. 安德森等人完成的，参见 Physical Review **130**, 495(1963)；也可参见图 13。有关液氦 He^3 极为出色的介绍，可参见 J. Wilks, *The properties of liquid and solid helium*, Clarendon Press, 1967 和 J. C. Wheatley, "Dilute solutions of He^3 in He^4 at low temperatures", American Journal of Physics **36**, 181–210(1968)。D. S. Betts 对建立在 He^3–He^4 混合物基础上的致冷机原理作过评论，参见 Contemporary Physics **9**, 97(1968)。这种致冷机在连续工作期间可以产生低达 0.01K 的稳恒温度。

§6 白 矮 星

白矮星① 的质量可以和太阳相比拟，太阳的质量和半径分别是

$$M_\odot = 1.99 \times 10^{33} \text{ 克}; \qquad R_\odot = 7.0 \times 10^{10} \text{ 厘米}。 \tag{41}$$

白矮星的半径非常小，也许是太阳的 0.01 倍。太阳是正常的恒星，其密度约为 1 克·厘米$^{-3}$。白矮星的密度超乎寻常地高，其数量级为 10^4—10^7 克·厘米$^{-3}$。在这样高的密度下的物质形态是什么呢？据认为，处在白矮星中这样的高密度时原子完全被电离成原子核和自由电子，故其电子气体是一种简并气体。

天狼星的伴星是第一个被发现的这类天体。1844 年，贝塞耳

① 白矮星的性质介绍可以参见 L. H. Aller, *Astrophysics, nuclear transformations, stellar interiors, and nebulae*, Ronald, pp. 84-90 (1954)。也可参阅 D. H. Menzel, P. L. Bhatnagar, H. K. Sen, *Stellar interior*, Chapter 12。邻近太阳的星体中有3%是白矮星。

(Bessel)观察到天狼星的运行轨道沿着一直线而略为有些摆动，仿佛它有一不可见的伴星(图 14)。1862 年，克拉克(Clark)在接近于它的预言位置上发现了这颗伴星，即天狼星 B。通过对轨道的测量确定出天狼星B的质量为 1.96×10^{33} 克。现在我们应用第十五章导出的热辐射能量的性质，比较天狼星B的表面温度和辐射能量通量，估计出天狼星B的半径是 1.9×10^{9} 厘米。

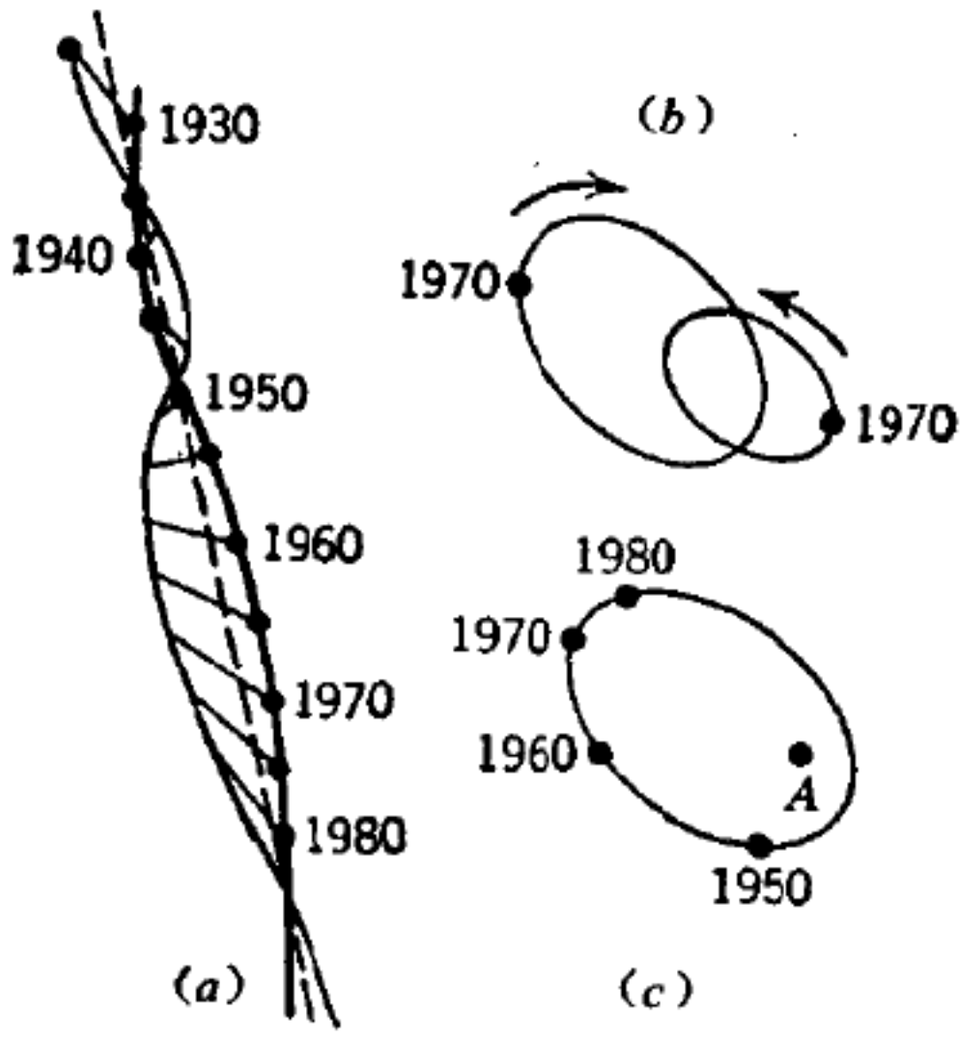


图 14　天狼星的目视轨道。(a)中粗线表示主星的正弦状运动。细线表示白矮星伴星的正弦状运动。虚线是此系统引力中心的运动。(b)中曲线表出了这两颗伴星绕它们的公共引力中心运动的视轨道。(c)是表示伴星绕主星运动的视轨道。

从天狼星B的质量和半径导出其平均密度为：

$$\rho=\frac{M}{V}=\frac{1.96\times10^{33}\text{克}}{\frac{4}{3}\pi(1.9\times10^{9}\text{厘米})^{3}}\approx0.69\times10^{5}\text{克}\cdot\text{厘米}^{-3},\quad(42)$$

故构成白矮星的物质必然是很紧密地堆积着。有关这种超乎寻常高的密度值，爱丁顿 (Eddington) 曾在 1926 年作了如下的评述："除非该结果不可靠，否则就没有任何特殊的理由以怀疑的态度来看待这一计算结果"。其他白矮星具有更高的密度，命名为范玛伦

二号星的平均密度是 6.8×10^{6} 克·厘米$^{-3}$。而我们注意到太阳的密度只有 1 克·厘米$^{-3}$。

当氢原子密度为 10^{6} 克·厘米$^{-3}$ 左右时，它每个原子占有的体积是

$$V_A\approx\frac{1}{(10^{6}\text{摩尔}\cdot\text{厘米}^{-3})\cdot(6\times10^{23}\text{原子}\cdot\text{摩尔}^{-1})} \tag{43}$$

$$=2\times10^{-30}\text{厘米}^{3}/\text{原子}$$

即每个原子占有体积 2×10^{-6}Å^{3}。最近邻的平均间距则为 0.01Å 左右，作为比较、对照，氢分子的核间间距为 0.74Å。

在这样高的密度条件下，原子的电子不再依附于单个原子核。正如爱丁顿① 在 1924 年最先提出的，这些电子被电离并构成了电子气。白矮星内的物质被引力紧紧地吸引在一起，这种引力就是存在于所有星体中的结合力。

白矮星的状态是这样的：在它的内部的电子气是简并的；温度远远低于费密能量 ϵ_F。浓度为 1×10^{30} 电子·厘米$^{-3}$ 的电子气的费密能量是：

$$\epsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\approx0.5\times10^{-6}\text{尔格}\approx3\times10^{5}\text{电子伏特}, \tag{44}$$

它比典型金属的费密能量值约大10^{5}倍。费密温度为 $T_F\equiv\epsilon_F/k_B\approx3\times10^{9}$K。一般认为，一恒星或白矮星内部的温度② 是 10^{7}K 的数量级。这就是维持和星体表面发射辐射能的速率相适应的热核反应所需要的温度。因此，在白矮星内，$T\ll T_F$。一个白矮星内部的电子气是高度简并的，尽管它具有很高的电子温度，其热能也远远低于费密能量。

① A. S. Eddington, *Internal constitution of the star*, Cambrige University Press, 1926。

② 由于星体表面辐射的致冷作用，其表面温度就低得很多　太阳的表面温度是 6000K 左右。

那么电子能量是否属于相对论范畴呢？之所以关心这个问题是因为在推导费密气体理论时用到了电子动能的非相对论性表达式 $p^2/2m$。与一个电子的静止质量等价的能量是

$$\epsilon_0 = mc^2 \approx (1\times10^{-27}\text{克})(3\times10^{10}\text{厘米/秒}^2)^2$$
$$\approx 1\times10^{-6}\text{尔格}。 \tag{45}$$

这个能量和我们在式(44)中对白矮星中电子的费密能量所估计的数量级相同。相对论效应是显著的，但不是主要的。倘若密度大于上述采用的估计值时，费密气体应该作为相对论性气体① 来处理。

白矮星内的原子核是否也构成简并费密气体？回答是的，费密能量与粒子的质量成反比。核子，即质子和中子的费密能量可以由相同浓度的电子费密能量求得，只要把电子的费密能量乘以质量比值 $m/M = 1/1840$。在上述估计的条件下，核子的费密能量约为 0.25×10^{-9} 尔格。这个值稍小于与 $1\times10^{7}\text{K}$ 相应的热能 k_BT，后者为 1.4×10^{-9} 尔格。因此，核子气体虽然很接近于简并的，但可以不是简并的。已经知道某些类型的白矮星，据信它们具有简并的核子分布。

[习题 7] **白矮星的质量-半径关系式。**考虑一质量为 M、半径为 R 的白矮星，设其电子是简并的但却是非相对论性的；质子是非简并的。(a)证明引力自能的大小为

$$-\frac{GM^2}{R}, \tag{46}$$

式中 G 是引力常数(如果质量密度在半径 R 的球内是一常数，则准确的势能值为 $-3GM^2/5R$)。(b)证明电子的动能大小是

---

① 参见 D. H. Menzel, P. L. Bhatnagar and H. K. Sen, *Stellar interior*, Wiley, 1963。书中第二章和第十二章的讨论。

$$\frac{\hbar^2 N^{5/3}}{mR^2} \cong \frac{\hbar^2 M^{5/3}}{mM_H^{5/3}R^2}, \tag{47}$$

式中m是单个电子的质量，M_H是单个质子的质量。(c)证明当引力能和动能具有相同的数量级时(这是力学中维里定理所要求的，参见附录 D)，则有

$$M^{1/3}R \approx 10^{20}\text{克}^{1/3}\text{厘米}。 \tag{48}$$

(d)如果此白矮星的质量等于太阳的质量(2×10^{33}克)，问此白矮星的密度是多少？(e)据认为脉冲星是由冷的中子简并气体构成的星。证明对该中子星说来有

$$M^{1/3}R \approx 10^{17}\text{克}^{1/3}\text{厘米}。 \tag{48a}$$

问此中子星的质量等于太阳质量时，它的半径值是多大？

§7 核 物 质

核物质是指存在于原子核内的物质状态。在核物质中，构成核的中子和质子至少在定性上可以视为简并费密子气体。这里我们来估计一下核物质中核子气体的费密能量①。

含有A个核子的原子核的半径由经验公式给出②：

$$R \cong (1.3\times10^{-13}\text{厘米})\times A^{1/3}, \tag{49}$$

式中，$A=Z$个质子$+(A-Z)$个中子。按照这一关系可知每个粒子的平均体积是一常数值，因为体积随R^3变化因而正比于A。核物质中核子的浓度是

① 参见 J. M. Blatt 和 V. F. Weisskopf, *Theoretical nuclear physics*, Wiley, 1952; M. A. Preston, *Physics of the nucleus*, Addison-Wesley, 1962。

② 这个关系式是建立在核对粒子散射的各种实验以及核结合能理论上的推论的基础上的。

$$\frac{N}{V}\cong\frac{A}{\frac{4}{3}\pi(1.3\times10^{-13}\text{厘米})^3A}\approx0.11\times10^{39}\text{厘米}^{-3},\qquad(50)$$

它比白矮星的核子浓度约高 10^8 倍。中子和质子不是全同粒子。中子的费密能量并非必须等于质子的费密能量。它们之中任一种粒子的浓度各自具有熟知的关系式

$$\epsilon_F=\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{3\pi^2N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}。\qquad(51)$$

为简单起见，我们设质子数等于中子数。由于 $Z\cong\frac{1}{2}A$，对式(50)除以 2 即可求得核子的浓度是

$$\left(\frac{N}{V}\right)_{\text{质子}}\cong\left(\frac{N}{V}\right)_{\text{中子}}\approx0.05\times10^{39}\text{厘米}^{-3},\qquad(52)$$

费密能量为

$$\epsilon_F\cong(3.17\times10^{-30})(N/V)^{2/3}\approx0.43\times10^{-4}\text{尔格}$$
$$\approx27\text{ 兆电子伏特}。\qquad(53)$$

在简并费密气体中一个粒子的平均动能是费密能量的$\frac{3}{5}$，所以在核物质中每个核子的平均动能是 16 兆电子伏特。

[习题 8]　**费密子的熵。**式(19.30)确立了一个普遍结果，即在恒定的 μ 和 V 时有

$$\sigma=\frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}(\mathscr{T}\log\mathscr{Z})\qquad(54)$$

考虑一轨道，它可以不被占据或被一个粒子占据，相应能量分别是零或 ϵ_F。证明本问题中的熵可以写成

$$\sigma=-[f\log f+(1-f)\log(1-f)],\qquad(55)$$

式中 f 是费密-狄喇克分布函数。试把此结果和玻色子的式(15.12)比较。

第十五章　光子的普朗克分布函数

“此表达式…是简单的：$S=f(U/\nu)$，式中 ν 是振子的频率。我将根据另一种理由来推导它。”

（M. 普朗克①，1900 年 10 月 19 日。）

“[我们来考虑]频率为 ν 的 N 个振子间的能量 U 的分布。如果把 U 看成是无限可分的，则分布的数目可能有无穷多个。然而我们认为——这是整个计算的本质所在——U 是由数目完全确定的有限的相等部分构成的，并且使用了自然常数 $h=6.55\times10^{-27}$ 尔格·秒。当把这个常数乘以振子的共同频率 ν 时则给出以尔格为单位的能量元 ϵ…。”

（M. 普朗克②，1900 年 12 月 14 日。）

① Max Planck, *Physikalische Abhandlungen und Vortrage*, Vieweg, Brauschweig, 1958。我们这两段引语录自“正常光谱中能量均分定律”这篇划时代论文之前的文章。目前 h 值取为 6.626×10^{-27} 尔格·秒。有关普朗克量子论工作的历史回顾的优秀著作有 M. J. Klein, Physics Today **19**, 23 (Nov. 1966)；也可参阅 D. ter Haar, *Old quantum theory*, Pergamon, 1967。

② 普朗克后来说，他把这个假设作为一种绝望的行动。

现在我们要研究的是关于能量为 ϵ 的轨道占有率的玻色子分布函数

$$\langle n\rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\sigma}-1} \tag{1}$$

的一个应用，它是普朗克在他使用了能量量子概念的第一部著作中得出的。普朗克研究了热辐射问题：即与包含着辐射的空腔腔壁达到热平衡时电磁能量按频率的分布是什么？

为了和实验相符，他求得的结果是

$$\langle n\rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\sigma}-1}, \tag{2}$$

式中$\langle n\rangle$是角频率为 ω 的腔模中的光子数目。这里 $\hbar\omega=\epsilon$ 是单个光量子或光子所占有的轨道或模的能量。“**光子**”这一词表示电磁场能量的量子。

如果设化学势等于零，则从式(1)可以得到结果式(2)。后面我们将从第一定律推导出式(2)，但应注意到普朗克和玻色-爱因斯坦结果间的差别根源在于系统内的光子数不是一个守恒量，而在式(1)最初的推导中，我们明显地假定了粒子数是守恒的。腔壁处在高温时腔内的光子数远远大于腔壁处于低温时的数目。系统加上贮库的总光子数并不守恒。因此象以前导出化学势概念那样，把熵的变分看作$(\partial\sigma/\partial N)\delta N$ 不再是合适的了。现在就来说明处理光子系统时如何避免这一步。

§1 光子分布

我们需要对第九章给出的玻色-爱因斯坦分布函数的推导稍作修改。这里考虑能量为 ϵ 的轨道，它可以被 $0,1,2,\cdots,n,\cdots$个粒子占有。但此处我们把系统设想为一个具有谐振子性质的单一

粒子①。量子理论中这种振子具有能量为 0ϵ, 1ϵ, 2ϵ, …, $n\epsilon$,…的轨道，如图1所示。我们把振子作为和贮库作热接触的系统来处理，但并不容许振子自己扩散到贮库中去。一个振子等价于空腔内电磁场的一个模。

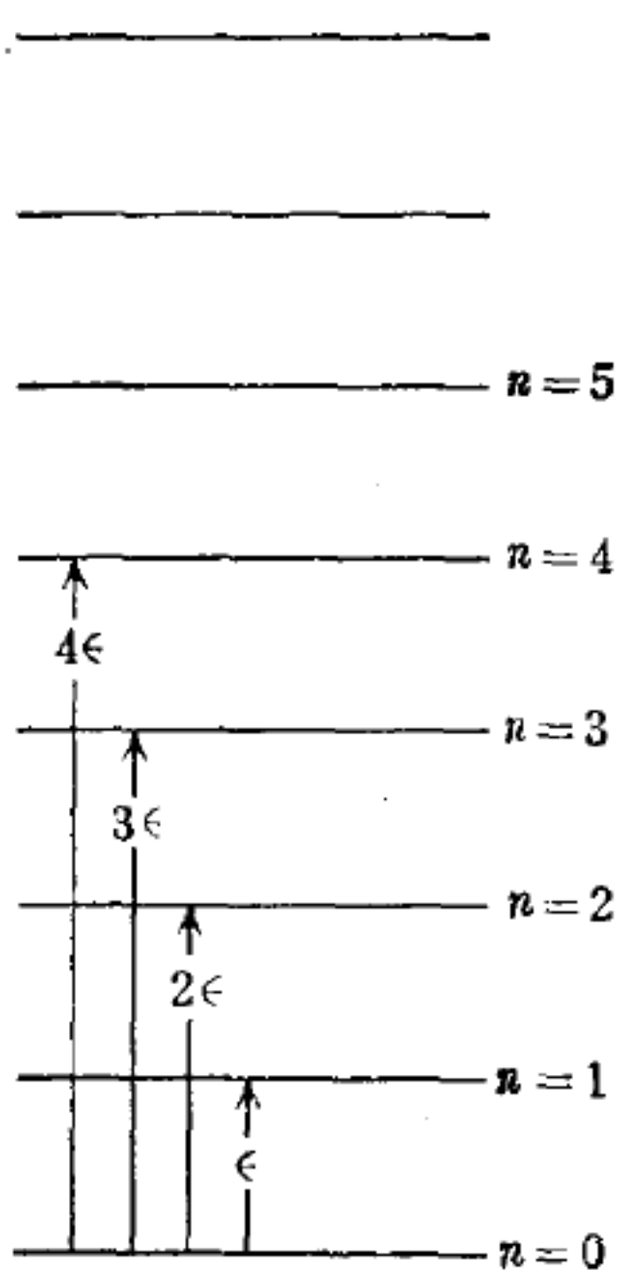


图1　表示电磁场频率为 ω 的一个模的振子轨道。当振子处在能量 $n\epsilon = n\hbar\omega$ 的轨道上时，等价于在该模上有 n 个光子。

在谐振子的量子理论中证明了其基态能量比静止的经典谐振子能量大 $\frac{1}{2}\hbar\omega$（量子理论中的谐振子在基态中并不处于静止）。一个量子谐振子的第 n 个轨道的能量是 $\left(n+\frac{1}{2}\right)\epsilon$，式中 $\frac{1}{2}\epsilon$ 是该谐振子的零点能。谐振子的零点量子运动具有一定的物理后果；例如，氢原子能级的兰姆移位是由电磁场的零点振幅造成的。处在绝对零度的晶体对 X 射线的非弹性散射也是原子的这种零点振动引起的。但是在本章及后继章节的全部讨论中将忽略这个零点能。这样作能简化方程的外形而不会改变其热力学的结论，因为给定温度下的谐振子系统的熵并不因是否包括零点能而受到影响。

当振子激发从而占有能量为 $n\epsilon_l$ 的轨道时，系统在各个方面都等价于具有 n 个处在状态 l 的光子的系统。振子中占有轨道数目的变化等价于真实系统中光子数目的变化。但此振子系统是由一个也仅由一个振子所组成。我们使系统内的振子保持恒定，即

① 普朗克引入了频率为 ω 的谐振子概念来表示空腔内电磁场频率为 ω 的模。振子和电磁场相关而与腔壁无关。这里的 ϵ 等于 $\hbar\omega$。

不让此系统和贮库交换振子而只允许交换能量。采用这样的守恒机制，化学势就不会在问题中出现。这里我们要用到玻耳兹曼因子，它在第六章中是由粒子数取为恒定不变的吉布斯因子得到的。因此，我们用配分函数代替巨和进行讨论。

对一个振子的系统而言，其配分函数为

$$Z=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-n\epsilon/\mathscr{T}}, \tag{3}$$

式中 n 是具有能量 ϵ 的光子数。热平均占有率为：

$$\langle n\rangle=\frac{\sum ne^{-n\epsilon/\mathscr{T}}}{\sum e^{-n\epsilon/\mathscr{T}}}=\frac{\sum nx^n}{\sum x^n}, \tag{4}$$

式中 $x\equiv e^{-\epsilon/\mathscr{T}}$，可以把式(4)表成

$$\langle n\rangle=x\frac{d}{dx}\log\sum x^n=-x\frac{d}{dx}\log(1-x)$$

$$=\frac{x}{1-x}=\frac{e^{-\epsilon/\mathscr{T}}}{1-e^{-\epsilon/\mathscr{T}}}=\frac{1}{e^{\epsilon/\mathscr{T}}-1}, \tag{5}$$

这就是我们所希望的结果式(2)。

频率为 ω 的模的热平均光子数为

$$\boxed{\langle n\rangle=\frac{1}{e^{\hbar\omega/\mathscr{T}}-1}}, \tag{6}$$

式中 $\hbar\omega\equiv\epsilon$。此式称为**普朗克分布函数**。图 2 给出它随温度变化的函数曲线。设化学势等于零，则玻色-爱因斯坦分布(1)简化成普朗克分布。表 1 给出了与普朗克分布有关的函数值。

高温下 $\mathscr{T}\gg\hbar\omega$ 的普朗克分布的渐近形式具有特殊的意义。设 $y=\hbar\omega/\mathscr{T}$；当 $y\ll1$ 时，则有

$$\langle n\rangle=\frac{1}{1+y+\frac{1}{2}y^2+\cdots-1}\cong\frac{1}{y}\cdot\frac{1}{1+\frac{1}{2}y}\cong\frac{1}{y}\left(1-\frac{1}{2}y\right), \tag{6a}$$

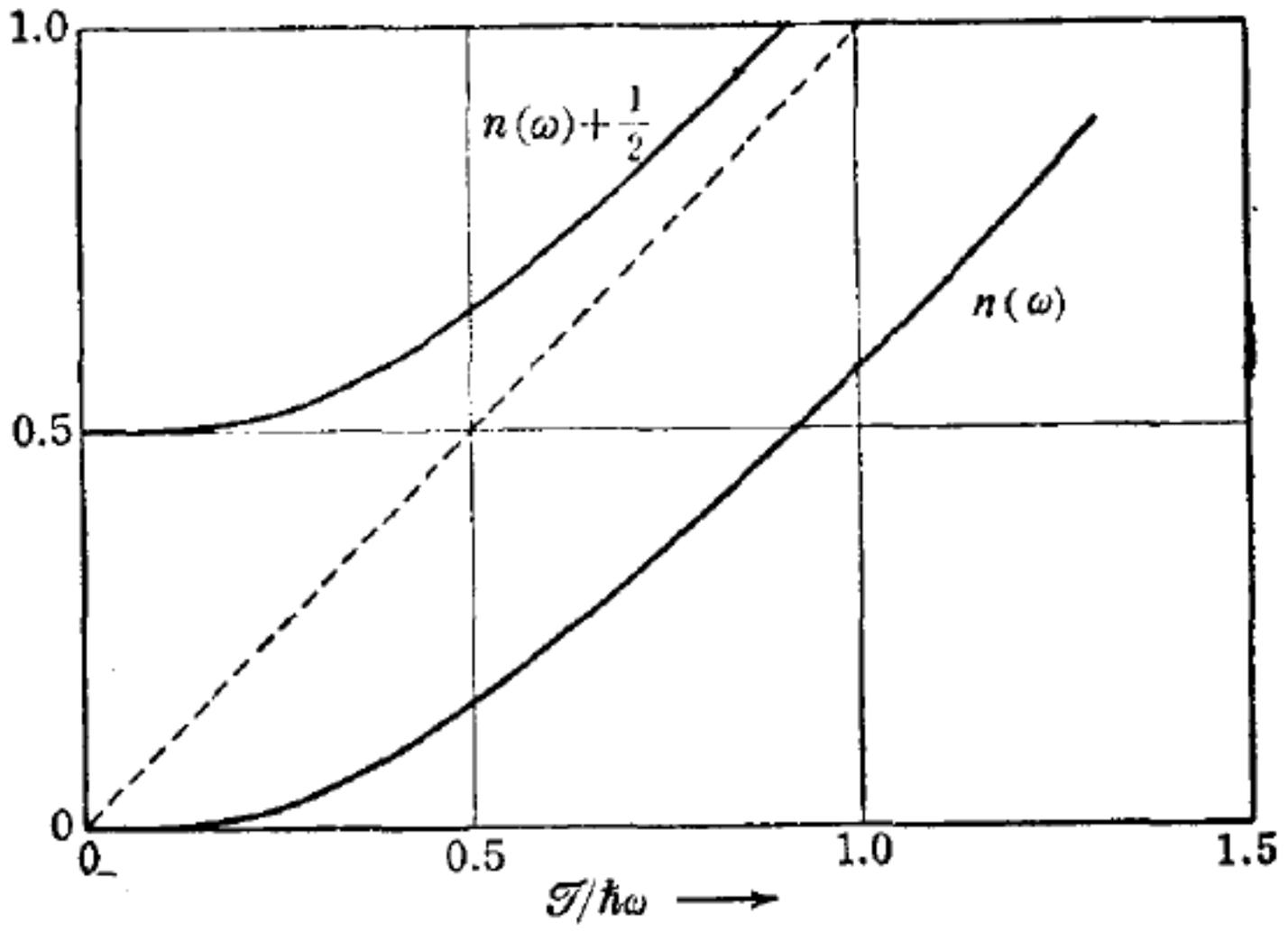


图2　作为约化温度 $\mathcal{T}/\hbar\omega$ 的函数的普朗克分布。这里 $\langle n(\omega)\rangle$ 是频率为 ω 的模的热平均光子数。图上也给出了 $\langle n(\omega)\rangle+\frac{1}{2}$ 的曲线，其中的 $\frac{1}{2}$ 是该模的有效零点占有率。虚线是经典极限。注意，可以把正文中的式(6)改写成

$$\langle n\rangle+\frac{1}{2}=\frac{1}{2}\mathrm{ctnh}\,\hbar\omega/2\mathcal{T}。$$

表 1　与普朗克分布有关的函数

x	$\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}$	$\frac{x}{e^x-1}$	$\ln(1-e^{-x})$	$\frac{x}{e^x-1}-\ln(1-e^{-x})$
0.00	1.00000	1.00000	$-\infty$	∞
0.05	0.99979	0.97521	-3.02063	3.99584
0.10	0.99917	0.95083	-2.35217	3.30300
0.15	0.99813	0.92687	-1.97118	2.89806
0.20	0.99667	0.90333	-1.70777	2.61110
0.25	0.99481	0.88020	-1.50869	2.38888
0.30	0.99253	0.85749	-1.35023	2.20771
0.35	0.98985	0.83519	-1.21972	2.05491
0.40	0.98677	0.81330	-1.10963	1.92293
0.45	0.98329	0.79182	-1.01508	1.80690
0.50	0.97942	0.77075	-0.93275	1.70350
0.55	0.97517	0.75008	-0.86026	1.61035
0.60	0.97053	0.72982	-0.79587	1.52569
0.65	0.96552	0.70996	-0.73824	1.44820
0.70	0.96015	0.69050	-0.68634	1.37684

续表

x	$\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}$	$\frac{x}{e^x-1}$	$\ln(1-e^{-x})$	$\frac{x}{e^x-1}-\ln(1-e^{-x})$
0.75	0.95441	0.67144	−0.63935	1.31079
0.80	0.94833	0.65277	−0.59662	1.24939
0.85	0.94191	0.63450	−0.55759	1.19209
0.90	0.93515	0.61661	−0.52184	1.13844
0.95	0.92807	0.59910	−0.48897	1.08809
1.00	0.92067	0.58198	−0.45868	1.04065
1.05	0.91298	0.56523	−0.43069	0.99592
1.10	0.90499	0.54886	−0.40477	0.95363
1.15	0.89671	0.53285	−0.38073	0.91358
1.20	0.88817	0.51722	−0.35838	0.87560
1.25	0.87937	0.50194	−0.33758	0.83952
1.30	0.87031	0.48702	−0.31818	0.80520
1.35	0.86102	0.47245	−0.30008	0.77253
1.40	0.85151	0.45824	−0.28315	0.74139
1.45	0.84178	0.44436	−0.26732	0.71168
1.50	0.83185	0.43083	−0.25248	0.68331
1.6	0.81143	0.40475	−0.22552	0.63027
1.7	0.79035	0.37998	−0.20173	0.58171
1.8	0.76869	0.35646	−0.18068	0.53714
1.9	0.74657	0.33416	−0.16201	0.49617
2.0	0.72406	0.31304	−0.14541	0.45845
2.1	0.70127	0.29304	−0.13063	0.42367
2.2	0.67827	0.27414	−0.11744	0.39158
2.3	0.65515	0.25629	−0.10565	0.36194
2.4	0.63200	0.23945	−0.09510	0.33455
2.5	0.60889	0.22356	−0.08565	0.30921
2.6	0.58589	0.20861	−0.07718	0.28578
2.7	0.56307	0.19453	−0.06957	0.26410
2.8	0.54049	0.18129	−0.06274	0.24403
2.9	0.51820	0.16886	−0.05659	0.22545
3.0	0.49627	0.15719	−0.05107	0.20826
3.2	0.45363	0.13598	−0.04162	0.17760
3.4	0.41289	0.11739	−0.03394	0.15133
3.6	0.37429	0.10113	−0.02770	0.12883
3.8	0.33799	0.08695	−0.02262	0.10958
4.0	0.30409	0.07463	−0.01849	0.09311
4.2	0.27264	0.06394	−0.01511	0.07905
4.4	0.24363	0.05469	−0.01235	0.06705
4.6	0.21704	0.04671	−0.01010	0.05681
4.8	0.19277	0.03983	−0.00826	0.04809
5.0	0.17074	0.03392	−0.00676	0.04068
5.2	0.15083	0.02885	−0.00553	0.03438
5.4	0.13290	0.02450	−0.00453	0.02903
5.6	0.11683	0.02078	−0.00370	0.02449
5.8	0.10247	0.01761	−0.00303	0.02065
6.0	0.08968	0.01491	−0.00248	0.01739

按 AMS №.55 国家标准局“数学函数手册”，右面那一列与式(13)的熵有关。

即

$$\langle n\rangle \cong \frac{\mathscr{T}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}。 \tag{6b}$$

若在上式两边加上有效零点占有率$\frac{1}{2}$，则有

$$\langle n\rangle + \frac{1}{2} \cong \frac{\mathscr{T}}{\hbar\omega}。 \tag{6c}$$

量值$\mathscr{T}/\hbar\omega$通常是振子激发时的经典极限的结果。式(6c)说明，把零点占有率包括进来将对占有率函数式(6)的渐近行为有所改善。我们记得，谐振子能量的严格的量子力学解是$\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$，式中$n$是任意整数，$\omega$是振子的经典频率。

[例] **谐振子的熵。**一个谐振子的热平均能量已在第六章求出。这一结果用现在的说法即是占有率$\langle n(\epsilon)\rangle$和单位占有率能量$\epsilon$的乘积：$U=\epsilon\langle n(\epsilon)\rangle$，式中$\epsilon\equiv\hbar\omega$。占有率$\langle n(\epsilon)\rangle$可以用普朗克分布函数来描述，故

$$U=\frac{\epsilon}{e^{\epsilon/\mathscr{T}}-1}, \tag{7}$$

它与式(6.72)相同。在$\mathscr{T}\gg\epsilon$极限情况下，则有经典结果$U\cong\mathscr{T}$，其中$\frac{1}{2}\mathscr{T}$来自动能，另一$\frac{1}{2}\mathscr{T}$来自势能。谐振子能量这种等分正是能量均分定理的一个实例。对非谐振子，这等式并不成立。

由式(7)求解$1/\mathscr{T}$，则有

$$\frac{1}{\mathscr{T}}=\frac{1}{\epsilon}\log\left(1+\frac{\epsilon}{U}\right)=\frac{1}{\epsilon}\left[\log\left(1+\frac{U}{\epsilon}\right)-\log\left(\frac{U}{\epsilon}\right)\right]。 \tag{8}$$

对$\partial\sigma/\partial U=1/\mathscr{T}$积分，得到熵为

$$\sigma = \int_0^{\mathscr{T}} \frac{dU}{\mathscr{T}} = \frac{1}{\epsilon}\int_0^U dU\left[\log\left(1+\frac{U}{\epsilon}\right) - \log\left(\frac{U}{\epsilon}\right)\right]。 \tag{9}$$

利用$\mathscr{T}=0$ 时 $U=0$，此结果可由能量U 的表达式(7)导出。我们现在进行积分就得到

$$\sigma(U) = \left(1+\frac{U}{\epsilon}\right)\log\left(1+\frac{U}{\epsilon}\right) - \left(\frac{U}{\epsilon}\right)\log\left(\frac{U}{\epsilon}\right)。 \tag{10}$$

它的形式与本章一开始普朗克的引语中的历史形式$S=f(U/\nu)$相仿，只是其中$\epsilon = h\nu$。

图 3 是 $\sigma(U)$随U变化的函数曲线。与第六章论述的两态系统不一样，此曲线的斜率总是正的。因而谐振子决不会存在负温度的状态。这是因为它的能量没有上限，而两态系统的能量却有上限。现在，

$$\frac{U}{\epsilon} = \langle n(\epsilon)\rangle = n,$$

故熵可以写为

$$\sigma = (1+n)\log(1+n) - n\log n, \tag{11}$$

式(10)、(11)中单个 n 代表 $\langle n(\epsilon)\rangle$。谐振子集合的熵是各个振子熵的总和

$$\sigma = \sum_j [(1+n_j)\log(1+n_j) - n_j \log n_j]。 \tag{12}$$

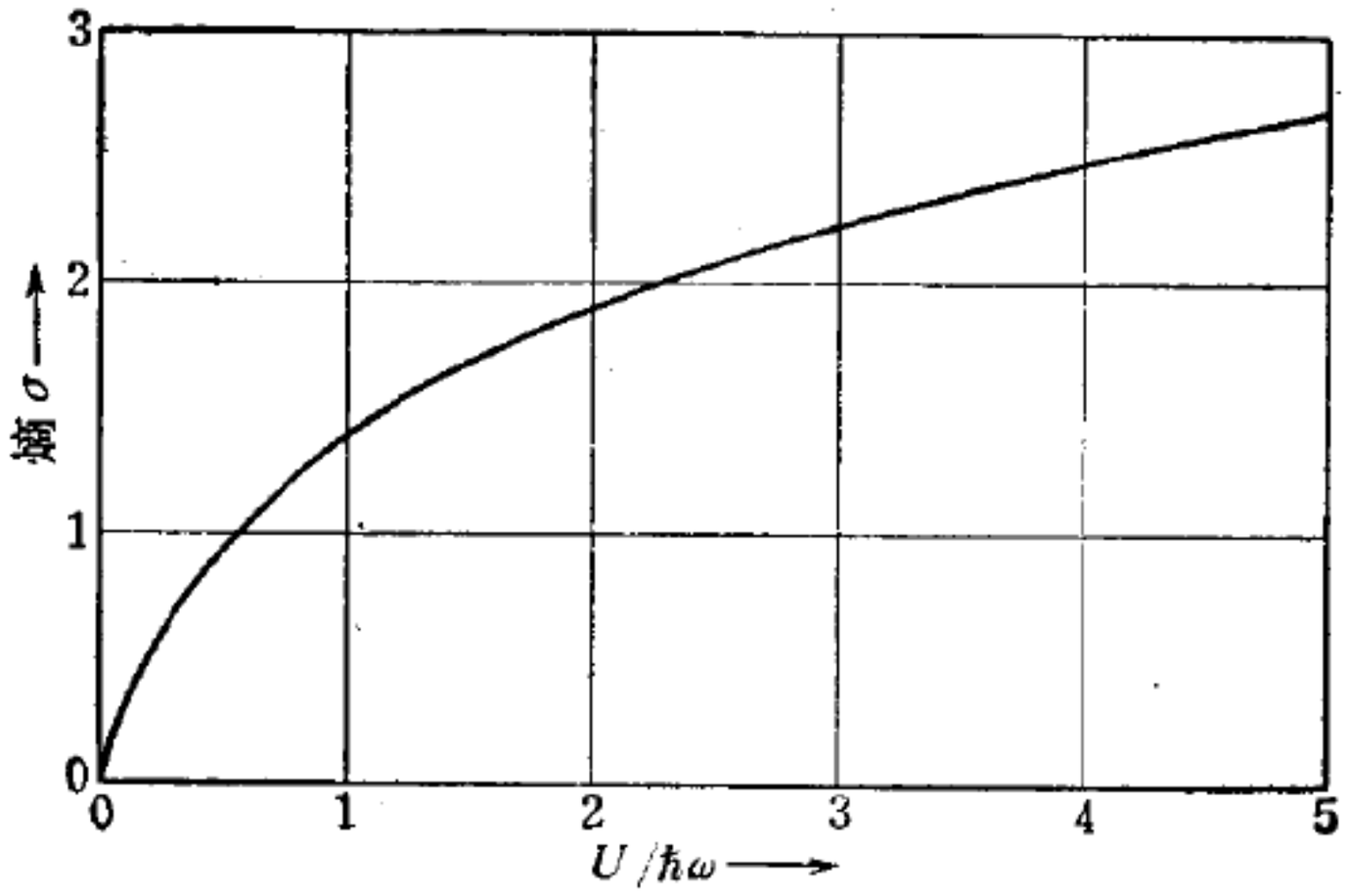


图 3　频率为 ω 的谐振子的熵随能量的变化曲线。

把表示 n 的普朗克分布函数式(6)代入式(11)，作某些整理后可得

$$\sigma(\mathscr{T}) = \frac{\hbar\omega/\mathscr{T}}{e^{\hbar\omega/\mathscr{T}} - 1} - \log(1 - e^{-\hbar\omega/\mathscr{T}})。 \tag{13}$$

此式右边的函数值已列在表 1 。图 4 是熵随温度的变化曲线。

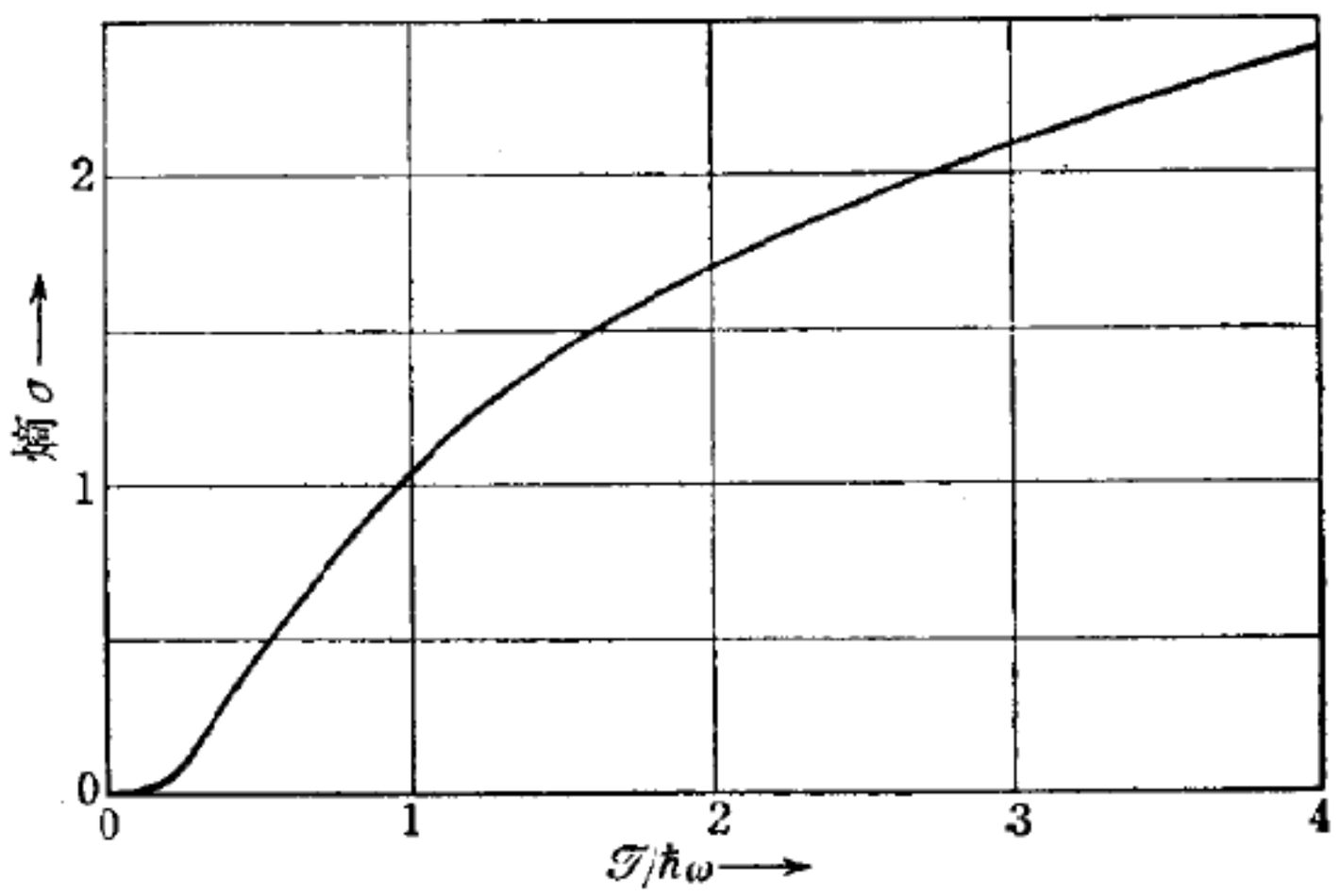


图 4　频率为 ω 的谐振子的熵随温度的变化曲线。

§2　光子模的密度

普朗克分布函数最初是在研究热平衡状态下，腔壁温度为$\mathscr{T}$的空腔内电磁辐射能量分布时推导出来的。这种辐射称为**热辐射**或**黑体辐射**。

为求解能量分布的问题，我们需要求出光子模的密度。在第十四章中已介绍了轨道密度函数$\mathscr{D}(\epsilon)$，其定义是单位能量间隔内的轨道数。利用立方体内的平面波轨道的量子数 $n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{\frac{1}{2}}$，可以求得任何类型粒子$\mathscr{D}(\epsilon)$的普遍表达式：

$$\mathscr{D}(\epsilon)=\frac{1}{2}\gamma\pi n^2\frac{dn}{d\epsilon}。\tag{14}$$

对光子说来，一个给定模有两个独立的偏振方向①，故 $\gamma=2$。

在光子情况下把$\mathscr{D}(\epsilon)$定义为

$$\mathscr{D}(\omega)\equiv\text{单位频率间隔内的光子数}\tag{15}$$

稍为方便些，式中的频率是圆频率 ω。和式(4)直接类比则有

$$\boxed{\mathscr{D}(\omega)=\pi n^2\frac{dn}{d\omega}。}\tag{16}$$

这里$\mathscr{D}(\omega)d\omega$ 是频率在 ω 和 $\omega+d\omega$ 之间的光子模的数目。式(16)中，符号 n 是量子数 **n** 的量值，读者不要把它和占有率混淆。式(16)中的因子 $dn/d\omega$ 和所讨论的粒子类型(光子、电子等)有关，但因子 n^2 则与粒子的类型无关。

为了计算式(16)，须要知道光子的 $dn/d\omega$。光子频率是通过电磁波方程

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi_{\mathbf{n}}=\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi_{\mathbf{n}}}{\partial t^2},\tag{17}$$

与量子数 n_x，n_y，n_z 发生关系的，式中 c 是光速，ψ 可以是电场强度或磁场强度中的任一个分量。

例如，若 ψ 是电场强度的 z 分量 E_z，则对边长为 L 的立方形金属空腔内的辐射有

$$\psi_{\mathbf{n}}=E_z=Ce^{-i\omega t}\sin(n_x\pi x/L)\sin(n_y\pi y/L)\cos(n_z\pi z/L),\tag{18}$$

式中 C 是常数。式(18)的结果满足电场强度的切向分量在腔壁为零的边界条件。因而在 $x=0$，L 和 $y=0$，L 的平面上，E_z 均为

---

① 光子的自旋等于1，但从相对论考虑，以光速运动的自旋为1的粒子只有两个独立偏振，而不是三个。参见 E. P. Wigner, Relativistic invariance and quantum phenomena, Reviews of Modern Physics **29**, 255-268(1957)。

零。(这里没有必要全面地讨论空腔内电磁场的模,因为在电学和磁学教科书中都有论述。)

把它代入式(17),可以看到如果

$$\frac{\omega^2}{c^2}=\frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2), \tag{19}$$

则式(18)就是上述波动方程的解。现在令 $n^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2$,故式(19)可以写成

$$n=\frac{L\omega}{\pi c}。 \tag{20}$$

因而

$$\frac{dn}{d\omega}=\frac{L}{\pi c}。 \tag{21}$$

把式(20)和(21)代入式(16)可以求得光子模的密度

$$\mathscr{D}(\omega)=\pi\left(\frac{L}{\pi c}\right)^3\omega^2。 \tag{22}$$

由于体积 $V=L^3$,则单位频率间隔内的光子模的数目是

$$\boxed{\mathscr{D}(\omega)=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2。} \tag{23}$$

这一结果能在真空情况中应用,如果介质存在色散,则这个结果要有所修正(见 Kittel, *Elementary statistical physics*, Wiley, 1958, p. 180)。

§3 普朗克辐射定律

电磁场的单模内的热能是$\langle n(\omega)\rangle\hbar\omega$。单模能量乘以单位频率间隔内的模数或乘以 $\mathscr{D}(\omega)$ 给出了单位频率间隔内全部模的热

能。用 $u(\omega)$表示单位频率间隔内的热能，于是由$\langle n\rangle$的表示式(6)和 $\mathscr{D}(\omega)$ 的表示式(7)得

$$\boxed{u(\omega)=\langle n\rangle\hbar\omega\cdot\mathscr{D}(\omega)=\frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\mathscr{T}}-1},} \tag{24}$$

这一结果就是有关热辐射频率分布的著名的**普朗克辐射定律**。图5是 $u(\omega)$作为ω函数的曲线。

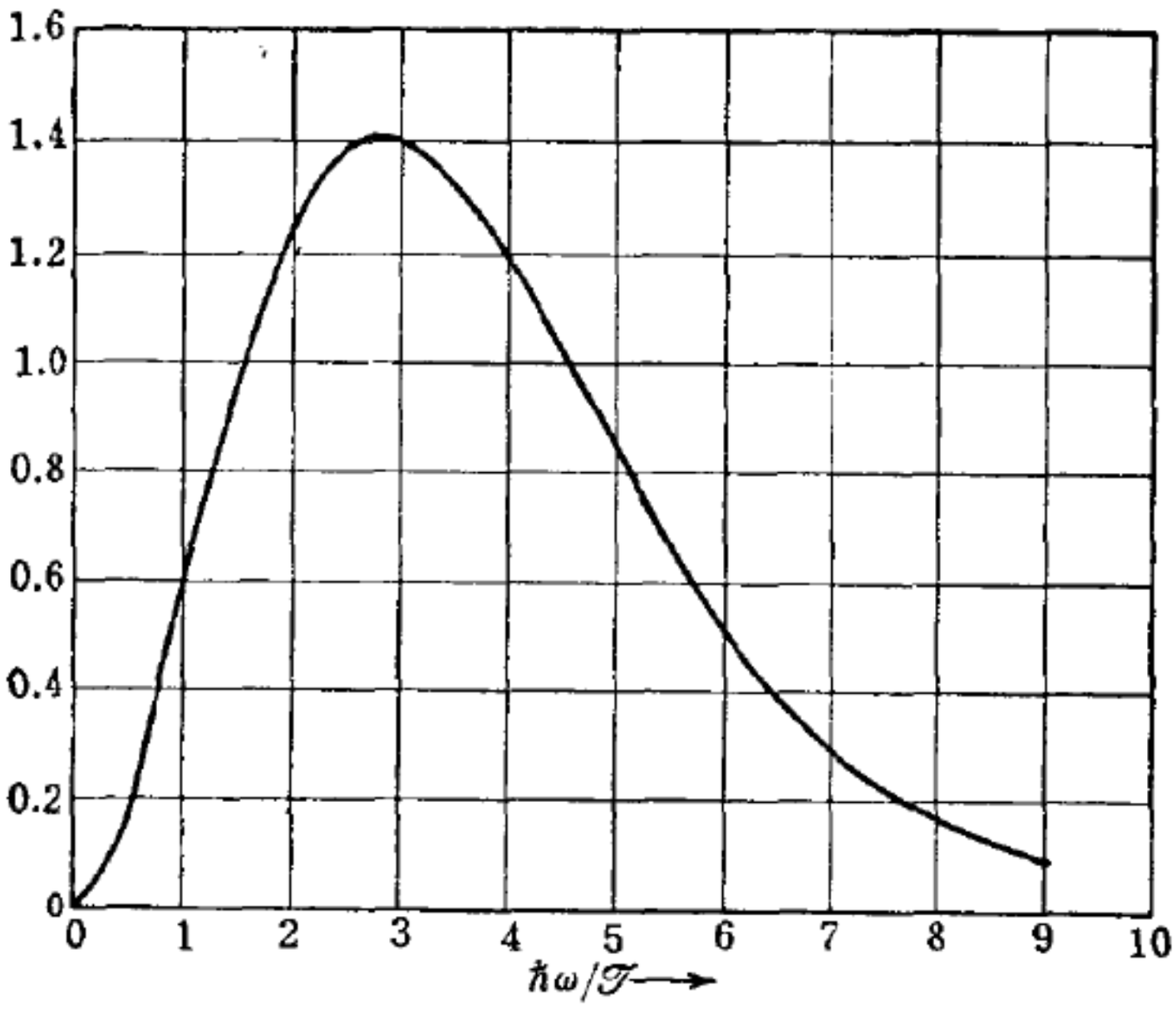


图5　$x^3/(e^x-1)$的曲线，其中$x\equiv\hbar\omega/\mathscr{T}$。普朗克辐射定律包含这个函数。黑体温度可以在单位频率间隔内辐射能量密度取最大的频率 ω_{max} 处求得。此频率正比于温度。

在整个频率范围内对 $u(\omega)$ 求积分，可以得到空腔内的总电磁能量。并以 $x\equiv\hbar\omega/\mathscr{T}$代入，则有

$$U(\mathscr{T})=\int_0^\infty d\omega u(\omega)=\frac{V\mathscr{T}^4}{\pi^2\hbar^3c^3}\int_0^\infty dx\frac{x^3}{e^x-1}, \tag{25}$$

右边的定积分① 是无量纲的，其值为$\frac{1}{15}\pi^4$。总能量与温度的四次方 T^4 成正比：

$$U(\mathscr{T})=\frac{\pi^2V\mathscr{T}^4}{15\hbar^3c^3}=\left(\frac{\pi^2Vk_B^4}{15\hbar^3c^3}\right)T^4。\tag{26}$$

辐射能量密度与 T^4 成正比这个结果通称为**斯忒藩-玻耳兹曼辐射定律**，它最初是从后面习题 4 的热力学论证中推导出来的。

现在我们来研究由腔壁上一个小孔中逸出的辐射能流问题。在温度为$\mathscr{T}$的空腔中，通过单位面积小孔发射的能量的速率约等于腔内能量密度与光速的乘积，即

$$\frac{cU(\mathscr{T})}{V}。\tag{27}$$

精确的结果比式(27)小，其值等于式(27)的$\frac{1}{4}$。用J_U表示辐射能流，则

$$J_U=\frac{cU}{4V}=\left(\frac{\pi^2k_B^4}{60\hbar^3c^2}\right)T^4。\tag{28}$$

此式称为辐射能量的发射速率的**斯忒藩定律**，T^4 的系数就是**斯忒藩-玻耳兹曼常数**σ，其值为 5.67×10^{-5} 尔格·厘米$^{-2}$·秒$^{-1}$·度$^{-4}$。以式(28)所表示的速率进行辐射的物体称为黑体。

[习题 1] **辐射能流。**推导出包含在式(28) 结果中的几何因子。

[习题 2] **太阳的表面温度。** 太阳至地球的总辐射能流的值称为地球的**太阳常数**。这个观测值是对所有的发射波长进行积分求得

---

① 这定积分计算如下

$$\int_0^\infty dx\,\frac{x^3}{e^x-1}=\int_0^\infty dx\,x^3e^{-x}\cdot\frac{1}{1-e^{-x}}=\int_0^\infty dx\;x^3\sum_{p=1}^{\infty}e^{-px}=\left(\sum_{p=1}^{\infty}\frac{1}{p^4}\right)\int_0^\infty dy\,y^3e^{-y}。\tag{26a}$$

此积分系初等积分，其值为6。求和迅速收敛至1.0823；准确值是$\pi^4/90$，这已由席曼斯基（Zemansky）证明，参见他所著的书 p. 637。

的，并把它作为一个天文单位(定义成地球-太阳的平均距离)，其值是

$$\text{太阳常数} = 0.136 \text{ 焦} \cdot \text{秒}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-2}。 \tag{29}$$

(a)证明太阳总的能量产生的速率是 4×10^{26}焦·秒$^{-1}$。(b)根据这个结果以及斯忒藩定律$J_U = 5.67\times10^{-12}T^4$ 焦·秒$^{-1}$·厘米$^{-2}$；证明把太阳作为黑体处理时，其表面的有效温度是 $T\cong6000\text{K}$。这里取太阳至地球的距离为 1.5×10^{13} 厘米，太阳的半径的 7×10^{10} 厘米。

[习题 3] **辐射压强。**证明对光子气体有

$$\text{(a)}\qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma = -\sum_l n_l\hbar\frac{d\omega_l}{dV}, \tag{30}$$

式中 n_l 是模 l 的光子数。

$$\text{(b)}\qquad \frac{d\omega_l}{dV} = -\frac{\omega_l}{3V}; \tag{31}$$

$$\text{(c)}\qquad p = \frac{U}{3V}。 \tag{32}$$

因而辐射压强等于$\frac{1}{3}\times$(能量密度)。这个结果的另一种推导方法在第十八章给出。

(d)把此辐射压强值和太阳所具有的、浓度为 1 摩尔·厘米$^{-3}$的 H 原子气体动压强作比较，大致在什么温度下这两个压强值才相等？[30×10^6K]据认为太阳的平均温度接近 20×10^6 度，其浓度极不均匀，在其中心处高达 100 摩尔·厘米$^{-3}$，其动压强远远大于辐射压强。

[习题 4] **斯忒藩-玻耳兹曼定律。**可以应用式(32)的结果，给出如式(26)所示的温度对辐射能量密度的依赖关系的热力学推导。我们虽然不能使用下面的论证来求得式 (26)中 $\mathscr{T}^4$ 前面的因子，但求出 $\mathscr{T}^4$ 仍是可能的。利用关系式(12.39)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\mathscr{T}} = \mathscr{T}\left(\frac{\partial p}{\partial \mathscr{T}}\right)_{V} - p$$

证明

$$U(\mathscr{T}) = U_0 \mathscr{T}^4,$$

式中 U_0 是与温度无关的常数。

[习题 5] 太阳内部的平均温度。(a)试估计习题 14.7(a)中太阳引力自能的数量级，其中 $M_\odot = 2\times10^{33}$ 克，$R_\odot = 7\times10^{10}$ 厘米。引力常数 G 为 6.6×10^{-8} 达因·厘米^2·克$^{-2}$。(b)设太阳中原子的总热能等于$-\frac{1}{2}$引力能。这就是附录 D 维里定理的结论。试估计太阳的平均温度。可以把粒子的平均质量取为电子与质子的平均质量，因为太阳的密度是很不均匀的，所以这一估计给出的温度值过低。

"各种星体的中心温度范围在 1.5 到 3.0×10^7 度之间，这里并不包括理想气体定律不再成立的(如白矮星)简并物质构成的星体和平均密度极其小的星体(如巨星和超巨星)。" (O. Struve, B. Lynds, and H. Pillans, *Elementary astronomy*, Oxford University Press, 1959。)

---

§4 星体的表面温度的估计

如习题 2 中一样，星体的总的辐射速率可以估计为它的表面积与能量通量 J_ν 的乘积。星体的能量通量和它的表面温度有关。表面温度也可以由星体辐射能量的最大发射值所在的频率计算出来(参见图 5)。这个频率值与我们所要求的究竟是单位频率间隔内的能量通量还是单位波长间隔内的能量通量有关。对于单位频率间隔内的能量通量，其极大值由普朗克定律，即方程(24)给出

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{x^3}{e^x-1}\right)=0, \tag{33}$$

即

$$3-3e^{-x}=x。$$

这个方程可以数值求解，它的根是

$$\frac{\hbar\omega_{\max}}{k_BT}=x_{\max}\approx 2.82, \tag{34}$$

如图 5 所示。

图 5 中极大值的波长是 $\lambda_{\max}=2\pi c/\omega_{\max}$，由于 $\lambda_{\max}$ 用厘米表示，故

$$\lambda_{\max}(\text{厘米})\approx\frac{2\pi\hbar c}{2.82k_BT}\approx\frac{0.51}{T(\text{度})}。 \tag{35}$$

下面的表 2 给出几种有意义情况下的 λ 的极大值。需要强调指出，这里给出的 $\lambda_{\max}$ 值适用于横轴是由频率表示的场合。我们注意到在这个图中，太阳辐射的极大值处在红外区域。

表　2

物　　体	温　　度（度）	$\lambda_{\max}$（厘米）
宇宙的原始辐射	3	0.16
地球(表面)	300	1.6×10^{-3}
太阳(表面)	6000	0.8×10^{-4}

[习题 6]　地球表面的温度。 试计算地球表面的温度，这里设地球是一个处在热平衡的黑体，它再辐射出的热辐射能量和它从太阳获得的能量相等，还假设在昼夜的循环过程中，地球表面处于恒温。计算需要的原始数据是 $T_\odot=5800\text{K}$，$R_\odot=7\times10^{10}$ 厘米，地-日距离是 1.5×10^{13} 厘米。

[习题7]　中微子气体。 中微子是费密子，具有 1/2 自旋。它们

是以光速运动的无质量的粒子。其波函数和光子一样满足波动方程(17)。(a)证明能量 ϵ 和 $\mathbf{n}$ 的关系是

$$\frac{\hbar^2\pi^2n^2}{L^3}=\frac{\epsilon^2}{c^2}。\tag{36}$$

(b)证明单位能量间隔内的轨道数是

$$\mathscr{D}(\epsilon)=\frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3}\epsilon^2。\tag{37}$$

有人提出① 宇宙中到处充满着由原子核蜕变的副产品所形成的简并中微子气体。中微子和物质只有很弱的相互作用，所以要探测出简并中微子气体的存在是很困难的。

§5 光子涨落

在习题 11.7 中我们说明了，玻色子的某一轨道中的粒子数会出现巨大涨落的现象。现在就来定性给出光子巨大涨落的物理解释。

假设光子是由数目很大的N个非相关单色光源以随机的相位产生出来的。令 n 是小体积内这种光子的数目，取 $N\gg n$。这里只讨论 $n\gg1$ 的经典极限情况。因为光子数和场能量成正比，而场能量正比于 $E^*E=|E|^2$，故 n 值正比于电场强度的平方。式中 $*$ 表示复共轭。因此

$$n\propto E^*E,\tag{38}$$

式中E是电场强度。

以希腊字母 ξ（读作“克西”）表示单个光源的电场强度，则N

① 参见 S. Weinberg, *Universal neutrino degeneracy*, Physical Review **128**, 1457(1962)。

个光源的总电场强度正比于

$$E^*E=\xi^2\Big(\sum_k e^{i\varphi_k}\Big)^*\Big(\sum_j e^{i\varphi_j}\Big)=\xi^2\Big(\sum_k e^{-i\varphi_k}\Big)\Big(\sum_j e^{i\varphi_j}\Big), \quad (39)$$

式中 φ_j 是第 j 个光源的相位。因此

$$E^*E=\xi^2\Big[N+\sum_{jk}{}' e^{i(\varphi_j-\varphi_k)}\Big]=\xi^2\Big[N+2\sum_{j>k}\cos(\varphi_j-\varphi_k)\Big], \quad (40)$$

式中N这一项来自式(39)中对 $k=j$ 的双重求和的那一部分。

在对相位的随机值取平均时，$\cos(\varphi_j-\varphi_k)$ 的值为零，因此

$$\langle E^*E\rangle=N\xi^2。 \quad (41)$$

现在我们知道，

$$\langle(\Delta n)^2\rangle=\langle(n-\langle n\rangle)^2\rangle=\langle n^2\rangle-\langle n\rangle^2 \quad (42)$$

是均方涨落的普遍性质，所以相对均方涨落是

$$\frac{\langle(\Delta n)^2\rangle}{\langle n\rangle^2}=\frac{\langle(E^*E)^2\rangle-\langle E^*E\rangle^2}{\langle E^*E\rangle^2}。 \quad (43)$$

为计算式(43)，必须求出$\langle(E^*E)^2\rangle$。对式(40)平方可得

$$(E^*E)^2=\xi^4\Big[N+\sum_{jk}{}' e^{i(\varphi_j-\varphi_k)}\Big]^2$$

$$=\xi^4\Big[N^2+2N\sum_{jk}{}' e^{i(\varphi_j-\varphi_k)}+\sum_{lm}{}' e^{i(\varphi_l-\varphi_m)}\sum_{jk}{}' e^{i(\varphi_j-\varphi_k)}\Big]。 \quad (44)$$

当对相位取平均时，中间项等于零；右面求和项中只有$N(N-1)$个项不为零，这时 $l=k$ 和 $m=j$，每项的值均等于1。所以在极限条件 $N\gg1$ 时，有

$$\langle(E^*E)^2\rangle\cong 2N^2\xi^4。 \quad (45)$$

再者，由式(41)，有$\langle E^*E\rangle^2=N^2\xi^4$，故式(43)成为

$$\frac{\langle(\Delta n)^2\rangle}{\langle n\rangle^2}\cong\frac{2N^2\xi^4-N^2\xi^4}{N^2\xi^4}=1。 \quad (46)$$

这个结果是建立在电磁波的半经典模型的基础上的。它说明当平均光子数目增大时，光子数的相对涨落的变化不是平滑的。可以把式(46)的意思用这样的说法来表示：光子好象是以波包形式行进。

布朗(Brown)和特威斯(Twiss)① 报导了有关光子的巨大涨落的实验。他们求得了两相干光束② 的光子之间的确定的相互关系。其装置如图 6 所示。他们由经典电磁理论计算出这个相互关系，其结果和实验符合得很好。此相关性自然取决于光束中单位时间的量子数平方值。

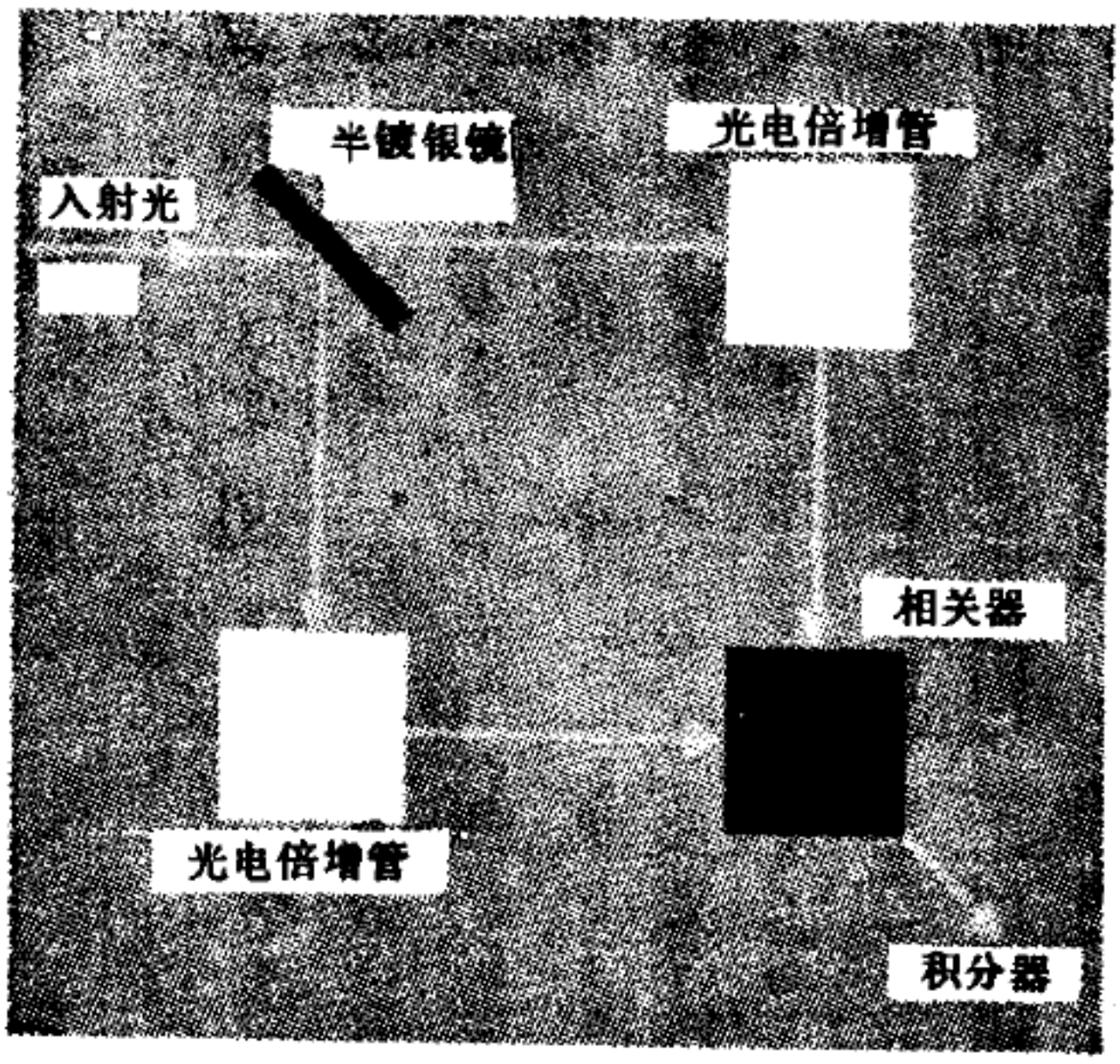


图 6　布朗和特威斯关于光子相关的实验装置。

珀塞尔(Purcell)③ 以波包模型对光子的过度涨落现象作出了简单的解释。设想有一波包流，每个长约 $c/\Delta\nu$，且次序是随机性

① R. H. Brown and R. Q. Twiss, Nature **177**, 27(1956)。

② 也就是说，当一个光子寄存在一个通道上，在同一时间间隔内，另一光子也寄存在第二个通道中的几率要比该事件为非相关时来得大。

③ E. M. Purcell, Nature **178**, 1449(1956)。

的。每个波包含有一个光子。总是会存在一定的几率使这样的两个波列偶尔发生重叠。当波包重叠时，就发生了干涉，其结果是波包可以带有 0～4 个光子，所以光子密度的涨落是很大的。因对电子进行过相类似的实验，证明了正常涨落是受到了抑制而不是增大，这是由于泡利原理排除了波列偶尔重叠的可能性。

参 考 文 献

D. H. Menzel, P. L. Bhatnagar, and H. K. Sen, *Stellar interiors*, Wiley, 1963.

M. Planck, *Theory of heat radiation*, Dover, New York, 1959, 平装版本。

L H. Aller, *Astrophysics, nuclear transformations, stellar interiors and nebulae*. Ronald, New York, 1954.

第十六章　固体内的声子：德拜理论

“我决心计算连续固体可能出现的自由振动频谱分布，并认为这一分布是真实分布的一个足够好的近似。自然，一俟波长变得和原子间的距离可以相比，则晶格声频谱必然和真实分布会有偏离。…唯一需要作的事情就是按下述事实作调整：即每个有限大小的固体含有一定数目的原子，因而具有一定数目的自由振动。…在足够低的温度下，当辐射完全和斯忒藩-玻耳兹曼辐射定律相似时，固体的振动能量大小将与 T^4 成正比。”

（P. 德拜）

固体中弹性波的能量是量子化的，正如空腔中电磁波的能量是量子化的一样。弹性波中能量的量子称为**声子**。和光子一样，一列频率为ω的弹性波中的热平均声子数由第十五章的普朗克分布函数严格地给出，

$$\langle n(\omega)\rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\mathscr{T}}-1}。\tag{1}$$

我们假定弹性波的频率与弹性应变的振幅无关。这个结果是根据线性弹性理论的假设作出的，这假设如胡克定律所示，应变和应力成正比。

我们希望求出固体中弹性波的能量和热容量①。由光子得到的某些结论可以转为声子的结论。如果设所有弹性波的速度都相等，也就是说它和频率、传播方向以及偏振方向无关，则这些结果是相当简单的。诚然这一假设并不十分精确，但它确实很好地考虑了在许多固体中观测到的结果的普遍趋势。倘以某些额外的计算量为代价，则我们总能够作出所有的波具有相同速度的假设。

这些实验结果有两个重要的特点：在低温时，非金属固体的热容量随T^3变化；在高温时，热容量与温度无关，样品中每个原子的热容量值等于$3k_B$。

§1 声子模的数目

空腔中可能存在的电磁波的模数是没有限制的，但有限固体中弹性模的数目是有界的。若固体由N个原子组成，由于每个原子有三个自由度，所以弹性模的总数是$3N$。

和电磁波有两个可能的偏振方向相反，弹性波有三个可能的

① 有关固体中弹性波热性质的深入讨论，请参见 ISSP 的第四、五、六章和该书中引用的参考文献。

偏振，两个横向偏振和一个纵向偏振。在横弹性波中，原子的位移和波的传播方向垂直；在纵波中原子的位移与传播方向平行。弹性波中声子模的密度比电磁波大$\frac{3}{2}$倍。单位频率间隔内的声子模的数目可由关于光子模的数目的式(15.23)求得，其中附加这样的修正

$$\mathscr{D}(\omega)=\frac{3V}{2\pi^2 v_s^3}\omega^2。\tag{2}$$

式中，v_s 是弹性波速度的适当平均值，它可由$\frac{1}{v^3}$对偏振、频率和方向取平均求得。此固体的体积是 V。

$\mathscr{D}(\omega)$这个结果只适用于小于、等于最大频率的范围，此最大频率记为 ω_D。假定高于 ω_D 的频率不存在任何声子模：

$$\mathscr{D}(\omega>\omega_D)=0。\tag{3}$$

因此可认为声子频谱在 ω_D 处截止；这个频率称作**德拜频率**①。

ω_D 的值由总模数等于自由度数目 $3N$ 的条件来确定：

$$3N=\int_0^{\omega_D}d\omega\mathscr{D}(\omega)=\frac{V}{2\pi^2 v_s^3}\omega_D^3,\tag{4}$$

即

$$\omega_D=\left(\frac{6\pi^2 N v_s^3}{V}\right)^{\frac{1}{3}}。\tag{5}$$

比值 V/N 是每个原子的体积。利用式(5)能得出式(2) 的轨道密度如下

$$\mathscr{D}(\omega<\omega_D)=9N\cdot\frac{\omega^2}{\omega_D^3}。\tag{6}$$

---

① 截止波长定义为 $\lambda_D\equiv v_s/\omega_D$。利用 ω_D 的式(5)，有 $\lambda_D=(V/6\pi^2N)^{1/3}$，它的长度具有晶格常数的数量级。

§2 德拜 T^3 定律

在温度 $\mathscr{T}$ 时，固体的总弹性能量就是单位频率间隔内的声子模数与频率为 ω 的模的能量的乘积对 ω 所求的积分：

$$U(\mathscr{T})=\int_0^{\omega_D} d\omega \mathscr{D}(\omega)\langle n\rangle \hbar\omega=\frac{9N\hbar}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\mathscr{T}}-1}, \quad (7)$$

式中占有率 $\langle n\rangle$ 由普朗克分布函数式(1)给出。作代换 $x\equiv\hbar\omega/\mathscr{T}$，则

$$U(\mathscr{T})=\frac{9N\mathscr{T}^4}{(\hbar\omega_D)^3}\int_0^{x_D} dx\frac{x^3}{e^x-1}。 \quad (8)$$

这里

$$x_D\equiv\frac{\hbar\omega_D}{\mathscr{T}}\equiv\frac{\theta}{T}, \quad (9)$$

式中德拜温度 θ 定义为 $\theta\equiv\hbar\omega_D/k_B$。

能量表达式(8)在 $T\ll\theta$ 的低温下具有特别重要的意义。由于式中积分限 x_D 远远大于 1，于是可以用无穷大来代替 x_D。由图 15.5 可知，超过 $x=10$ 的那部分对被积函数没有什么贡献。如第十五章一样，这个定积分的值为

$$\int_0^{\infty} dx\frac{x^3}{e^x-1}=\frac{\pi^4}{15}。 \quad (10)$$

因而在低温极限下能量为

$$U(T)\cong\frac{3\pi^4Nk_BT^4}{5\theta^3}, \quad (11)$$

它正比于 T^4。

当 $T\ll\theta$ 时，其热容量为

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{12\pi^4Nk_B}{5}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3。 \quad (12)$$

这结果就称为**德拜T^3定律**①。图 1 给出了导出T^3定律的定性的物理论证。高温极限是习题 1 所讨论的对象。图2给出氩的实验结果。

表 1 列出了有代表性的德拜温度的实验值。C_V 随 T/θ 变化的计算曲线如图 3 所示。德拜固体的有关的几种热力学函数在表 2 列出，其曲线如图 4 所示。

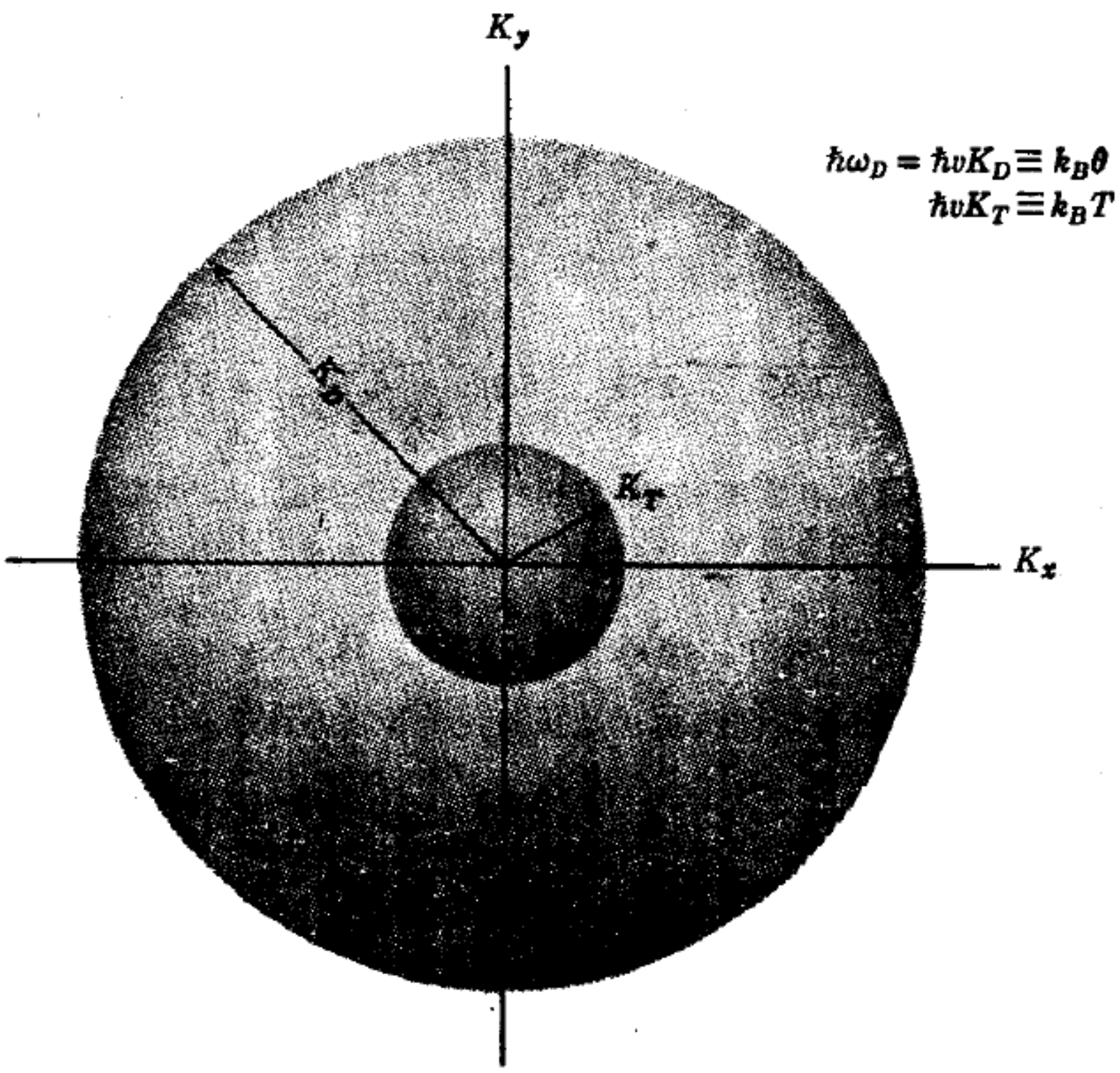


图 1　图中我们以形式为 $e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$ 的行波模定性地解释德拜 T^3 定律。设所有小于 K_T 的波矢的声子模具有经典能量 k_BT，而在 K_T 和德拜截止波矢 K_D 之间的模完全没有激发。在 $3N$ 个可能的模中，被激发模的比率是$(K_T/K_D)^3=(T/\theta)^3$，这正是内球与外球的体积比。因此能量为

$$U\cong k_BT\cdot 3N\cdot\left(\frac{T}{\theta}\right)^3,$$

热容量为

$$C_V\cong 12Nk_B\left(\frac{T}{\theta}\right)^3。$$

---

① P. Debye, Annalen der Physik **39**, 789(1912); M. Born and T. V Kármán, Physikalische Zeitschrift **13**, 297(1912); **14**, 65(1913).

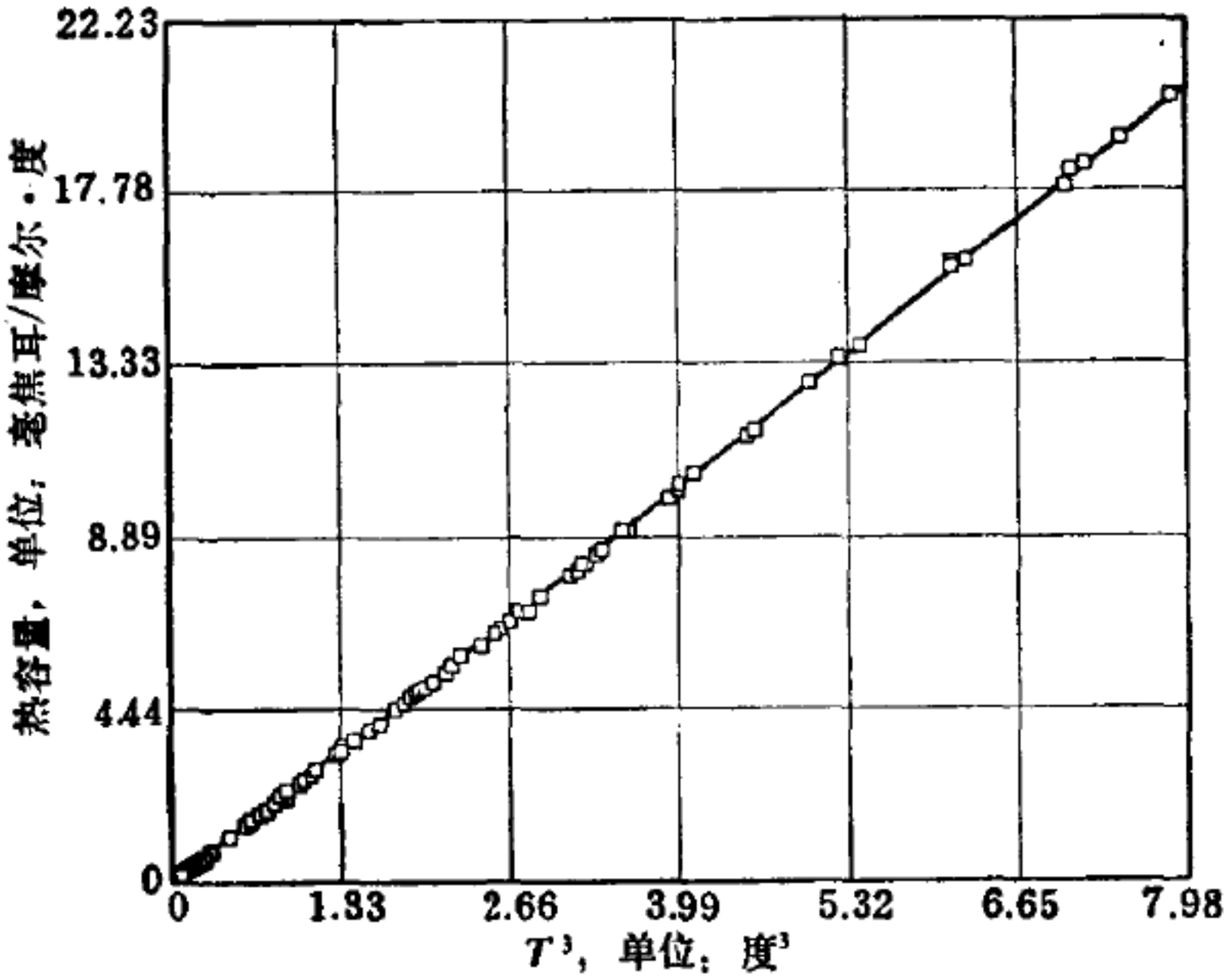


图2　在低温下固态氩的热容量，它相对于 T^3 绘出的曲线表明它和德拜 T^3 定律符合得极好。这些数据中，θ 值是92度。

表1　德拜温度 θ_0(单位: K)

(θ 的零角标表示它是实验值的低温极限值)

Li 344	Be 1440											B	C 2230	N	O	F	Ne 75
Na 158	Mg 400											Al 428	Si 645	P	S	Cl	Ar 92
K 91	Ca 230	Sc 360	Ti 420	V 380	Cr 630	Mn 410	Fe 470	Co 445	Ni 450	Cu 343	Zn 327	Ga 320	Ge 374	As 282	Se 90	Br	Kr 72
Rb 56	Sr 147	Y 280	Zr 291	Nb 275	Mo 450	Tc	Ru 600	Rh 480	Pd 274	Ag 225	Cd 209	In 108	Snw 200	Sb 211	Te 153	I	Xe 64
Cs 38	Ba 110	Laβ 142	Hf 252	Ta 240	W 400	Re 430	Os 500	Ir 420	Pt 240	Au 165	Hg 71.9	Tl 78.5	Pb 105	Bi 119	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd 200	Tb	Dy 210	Ho	Er	Tm	Yb 120	Lu 210
Th 163	Pa	U 207	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

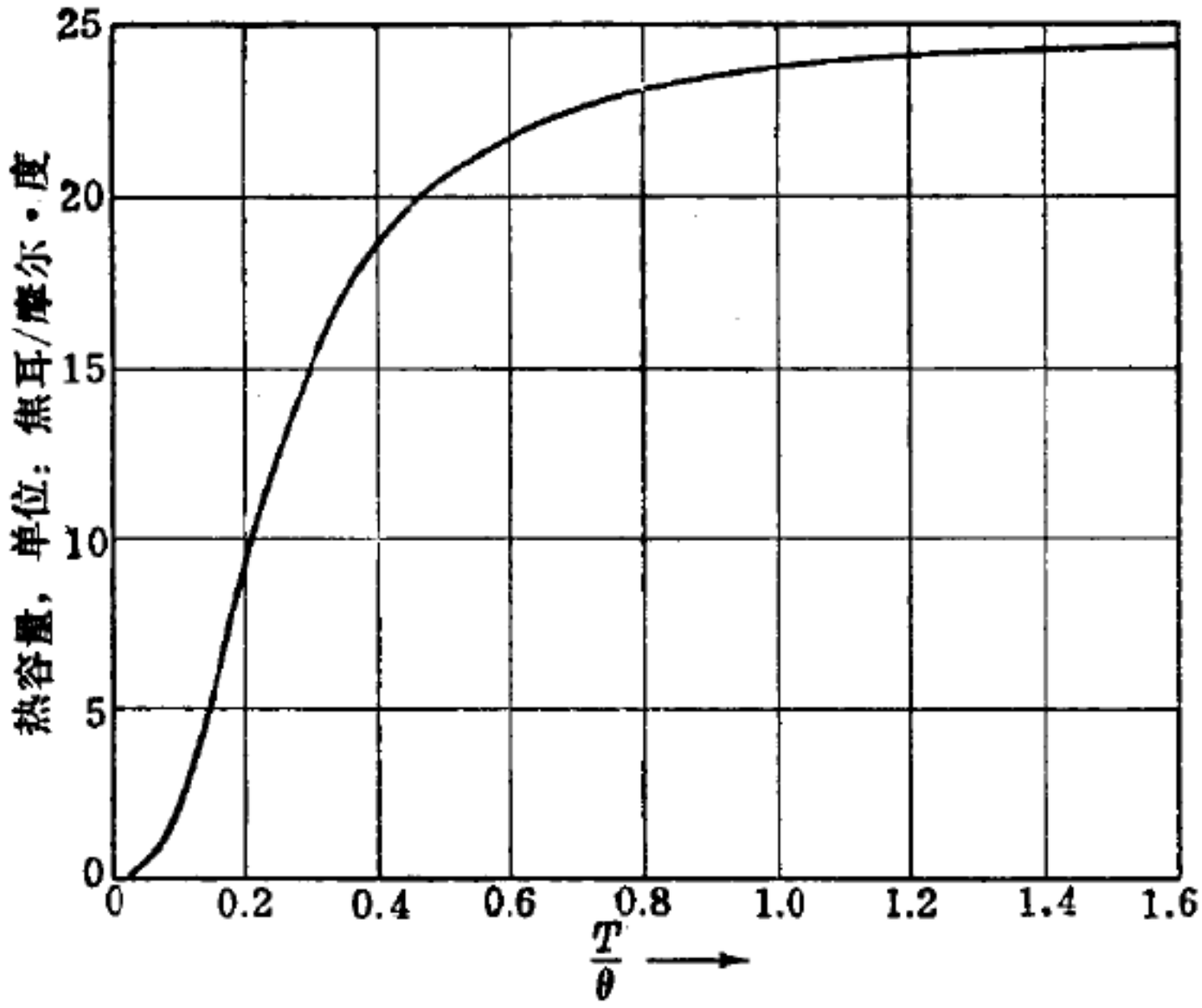


图3　根据德拜近似而得到的固体的热容量 C_v，纵坐标的单位是焦·摩尔$^{-1}$·度$^{-1}$。横坐标的单位是按德拜温度 θ 归一化的温度。T^3 定律适用范围低于 0.1θ，在较大的 T/θ 处的渐近值是24.943焦·摩尔$^{-1}$·度$^{-1}$。

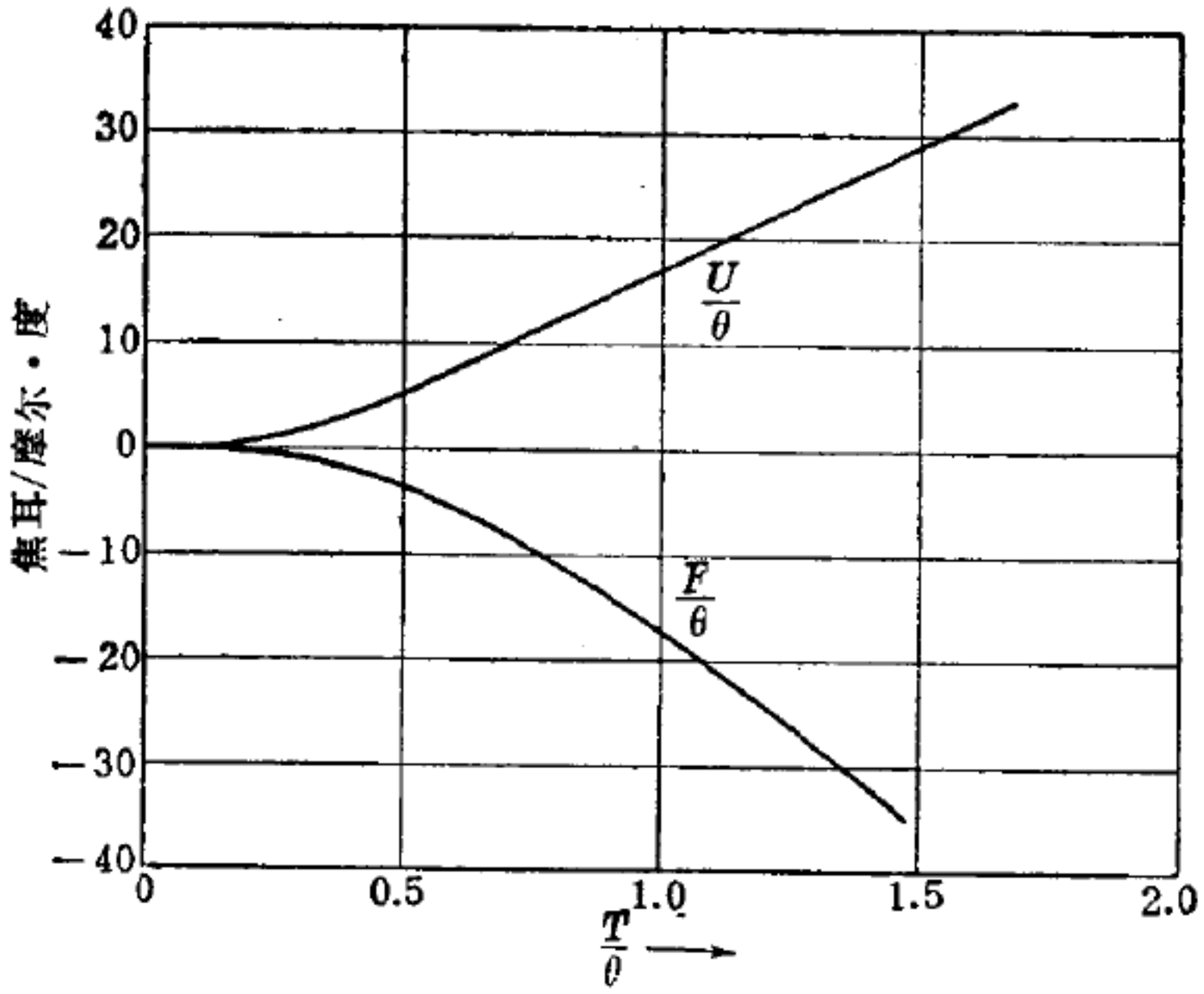


图4　按照德拜理论，固体的能量为 U 和自由能为 $F=U-TS$。固体的德拜温度为 θ。

表 2　德拜理论中的 C_V, S, U 和 F 的值

[这些值是由式(7)和(9)求得，如要求更为完整的表可参阅 The Landolt-Bornstein table, 6th ed., Vol. 2, Part 4. pp. 745-747。]

$\frac{\theta}{T}$	CV，单位：焦耳·摩尔$^{-1}$·度$^{-1}$	U/θ，单位：焦耳·摩尔$^{-1}$·度$^{-1}$	F/θ，单位：焦耳·摩尔$^{-1}$·度$^{-1}$	S，单位：焦耳·摩尔$^{-1}$·度$^{-1}$
0	24.943	∞		∞
0.1	24.93	240.2	-666.8	90.70
0.2	24.89	115.6	-251	73.43
0.3	24.83	74.2	-137	63.34
0.4	24.75	53.5	-87	56.21
0.5	24.63	41.16	-60.3	50.70
0.6	24.50	32.9	-44.1	46.22
0.7	24.34	27.1	-33.5	42.46
0.8	24.16	22.8	-26.2	39.22
0.9	23.96	19.5	-20.9	36.38
1.0	23.74	16.82	-17.05	33.87
1.5	22.35	9.1	-7.23	24.49
2	20.59	5.5	-3.64	18.30
3	16.53	2.36	-1.21	10.71
4	12.55	1.13	-0.49	6.51
5	9.20	0.58	-0.23	4.08
6	6.23	0.323	-0.118	2.64
7	4.76	0.187	-0.066	1.77
8	3.45	0.114	-0.039	1.22
9	2.53	0.073	-0.025	0.874
10	1.891	0.048	-0.016	0.643
15	0.576	0.0096	-0.0032	0.192

[习题 1]　高温极限下固体的热容量。证明在 $T \gg \theta$ 的极限条件下 $C_V \cong 3Nk_B$，这就是说每个原子的热容量为 $3k_B$。

[习题 2]　光子与声子的热容量。考虑一德拜温度等于 100K，密度为 10^{22} 原子·厘米$^{-3}$ 的介质固体。试估计在什么温度时，光子对热容量的贡献等于声子在 1K 时对热容量的贡献。

[习题 3] **在低温时固体内的能量涨落。**考虑在德拜 T^3 定律有效的温度范围内，一个由 N 个原子组成的固体。此固体和贮库作热接触。试应用第六章有关能量涨落结果，证明方均根能量的相对涨落的数量级是

$$\mathscr{F}=\left[\frac{1}{N}\left(\frac{\theta}{T}\right)^3\right]^{\frac{1}{2}}。$$

设对于每边长为 0.01 厘米的粒子，$T=10^{-2}\mathrm{K}$，$\theta=200\mathrm{K}$ 和 $N\approx 10^{15}$，则

$$\mathscr{F}\approx 0.1,$$

这个值并不是小得不值一提的。对于体积为 1 厘米^3 的介质粒子，在 $10^{-5}\mathrm{K}$ 时的能量的相对涨落数量级为 1。

[习题 4] **在低温时液氦 He^4 的热容量。**当温度低于 0.6K 时，液氦 He^4 中的纵声波的速度是 2.383×10^4 厘米·秒$^{-1}$。此液体中不存在任何横声波，液体密度为 0.145 克·厘米$^{-3}$。(a) 计算德拜温度。(b) 根据德拜理论计算每克 He^4 的热容量，并与实验值 $C_V=0.0204\times T^3$ 焦·克$^{-1}$·度$^{-1}$作比较。实验值与 T^3 有关这一事实表明，声子是温度低于 0.6K 时液氦 He^4 中的最重要激发。读者请注意，此实验值是用每克液体来表示的。这些实验经韦比斯等人完成[参见 J. Wiebes, C. G. Niels-Hakkenberg and H. C. Kramers, Physica **23**, 625(1957)。]然而在液氦 He^3 中，当温度低于 0.1K 时热容量主要受与 T 成正比的项支配；这和金属一样，适合于单个费密子的激发。

第十七章　玻色子物理学：爱因斯坦凝聚和液氦 He^4

“在论述气体简并度的论文中(1924—1925)，爱因斯坦提到了玻色-爱因斯坦理想气体的一种奇特的凝聚现象。然而这一有意义的发现从那时以来几乎完全被人们遗忘了…。”

[F. 伦敦, Journal of Physical Chemistry **43**,49(1939)。]

处在一定转折温度的无相互作用的玻色子气体会出现一种十分异常的效应，因为当低于这一温度时，系统中总粒子数的相当大部分占据着一个最低能量的轨道，这个轨道称为基态轨道。在同一温度下，所有其他轨道，包括次低能量轨道只有数目相对说来可予以忽略的粒子占据着。所有轨道的总占有率总是等于该系统内规定的粒子数。这一效应称为**爱因斯坦凝聚**。

如果基态占有率的这个结果只是在极其接近零度，譬如说低于 10^{-20}K 时才成立，则我们无需感到奇怪了。提到这个温度是因为它比体积为 1 厘米^3 的系统的最低轨道和次低轨道之间的能量间隔来得小，这点读者在解习题 1 时就会看到。但是，正如下面证明的那样，对于虚构的无相互作用的氦原子气体，用观测到的液氦密度计算得到的凝聚温度比上述值要高得多，约为 3K。

计算得到的 3K 温度值可以认为是它很接近于实际温度值 2.17K，在这个温度下，能够观察到在液氦里发生了向新的物态的转变(图 1)。我们认为，在低于 2.17K 的液氦 He^4 中，有很大一部分 He^4 原子凝聚在系统的基态轨道上①。显然，在一个大气压、温度为 4.2K 的条件下，导致 He^4 液化的原子间作用力是太微弱了，不足以破坏 2.17K 时玻色子的凝聚或爱因斯坦凝聚。液氦在这方面的特性如同气体一样。向基态轨道上的凝聚这件事肯定与玻色子的性质有关。对费密子而言不容许出现这种凝聚现象，至少就低至 0.001K 的温度说来，迄今从未观测到液氦 He^3 的性质有相应的转变。He^3 原子的自旋为$\frac{1}{2}$，它是费密子。

我们能给出若干论据以支持把液氦看成是无相互作用粒子气体的论点。初看起来这是把问题过于简单化了，但液氦确实存在着足以说明上述观点是正确的一些重要的特点。

① 这与气体凝聚成液体时在坐标空间中出现的那种凝聚并不相同。

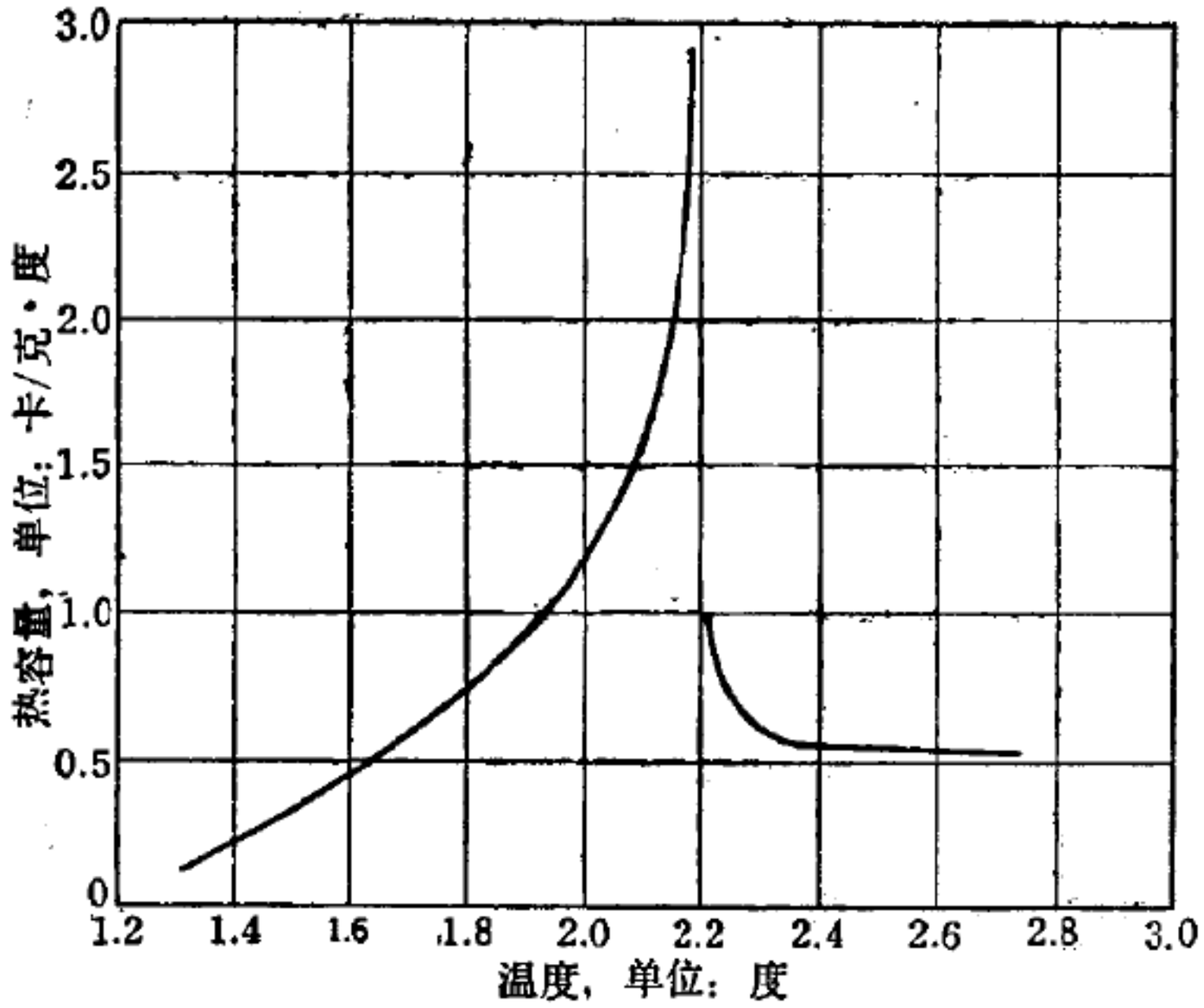


图1　液氦(He^4)的热容量。2.17K 附近的尖峰是此液氦性质有重大转变的证明。高于该转变温度时液氦的粘滞度同于正常液态的典型值，而低于该转变温度时的粘滞度由通过狭缝的流速确定，其值很小，至少比该转变温度以上的粘滞度的值小 10^6 倍。这种转变由于其图形的形状类似希腊字母 λ，通常称为 λ 转变。

(a) 在绝对零度时，液氦 He^4 的摩尔体积等于由已知的氦原子间相互作用计算出来的体积值的 3.1 倍。实验上和理论上都已清楚知道了一对氦原子间的相互作用力的大小，应用固体物理的标准的初等方法，从这些力的值能够计算出氦原子的静态晶格的平衡体积。在典型计算中我们求得摩尔体积是 9 厘米^3·摩尔$^{-1}$，与观测值 27.6 厘米^3·摩尔$^{-1}$ 的大小可以相比。因此，氦原子的分子运动对液氦状态有很大的影响，它因而产生一种膨胀结构，在这种结构中原子在某种程度上能在可观的距离上自由运动。可以说，这量子零点运动就是与这种摩尔体积的膨胀相对应的。

(b) 在正常状态下液氦的输运性质和常规的经典气体并无很大不同。特别是热导率 K 和粘滞度 η 与单位质量热容 $\hat{C}_v$ 的乘积的比值是

$$\frac{\rho K}{\eta \hat{C}_V} = \begin{cases} 2.6, & \text{在 2.8K 时} \\ 3.2, & \text{在 4.0K 时} \end{cases}$$

这些值很接近第十三章中经典气体的估计值，已经求出后者的比值是 1。用改进的方法对经典气体计算所求得的比值甚至更接近上述液氦的观测值。此液氦的输运系数的值本身就处在由相同密度气体所求得的计算值数量级范围之内。

(c) 此液氦中的作用力是相当弱的，当高于 5.2K 的临界温度，即观测到的最高沸点时，这种液氦便不复存在。其结合能或许会比静态晶格的平衡组态下的结合能大上十倍，但正是原子零点运动引起了摩尔体积膨胀，导致结合能下降到所观测到的值。临界温度值正比于结合能。

(d) 在绝对零度的条件下，压强为 25 个大气压时，这种液氦是稳定的；压强高于 25 大气压时固态氦更加稳定。

当温度冷却至 2.17K 以下时，液氦 He^4 转变成新的物态，它具有非常奇异的性质。在流体实验中① 测得其粘滞度值基本上是零(图 9.5)，而热导率则非常高。我们说处在转变温度以下的液氦 He^4 是超流体。更精确地是把低于转变温度的液氦 He^4 记为液氦 II，并认为液氦 II 是正常流体成分和超流体成分两部分的混合物。正常流体成分由(热)激发轨道上的氦原子组成，而超流体成分由凝聚至基态轨道上的氦原子组成。

我们把高于转变温度的液氦 He^4 称为 He I。下面可以看到，液氦 He I 中没有任何超流体成分，因为这里的基态轨道占有率可以忽略，其数量级和其他低位轨道占有率的值相同。液氦 I 和 II 存在的温度和压强范围如图 2 所示。

---

① 在其他实验安排中，测得的也许是有效粘滞度。在凝聚温度下任一有限温度的液态 He II 中的圆盘振荡正是这样的。对于两种不同粘滞度的流体的混合物而言，一些实验测量的是平均粘滞度，另一些实验测量的是 $1/\eta$ 的平均值，即平均流动性。

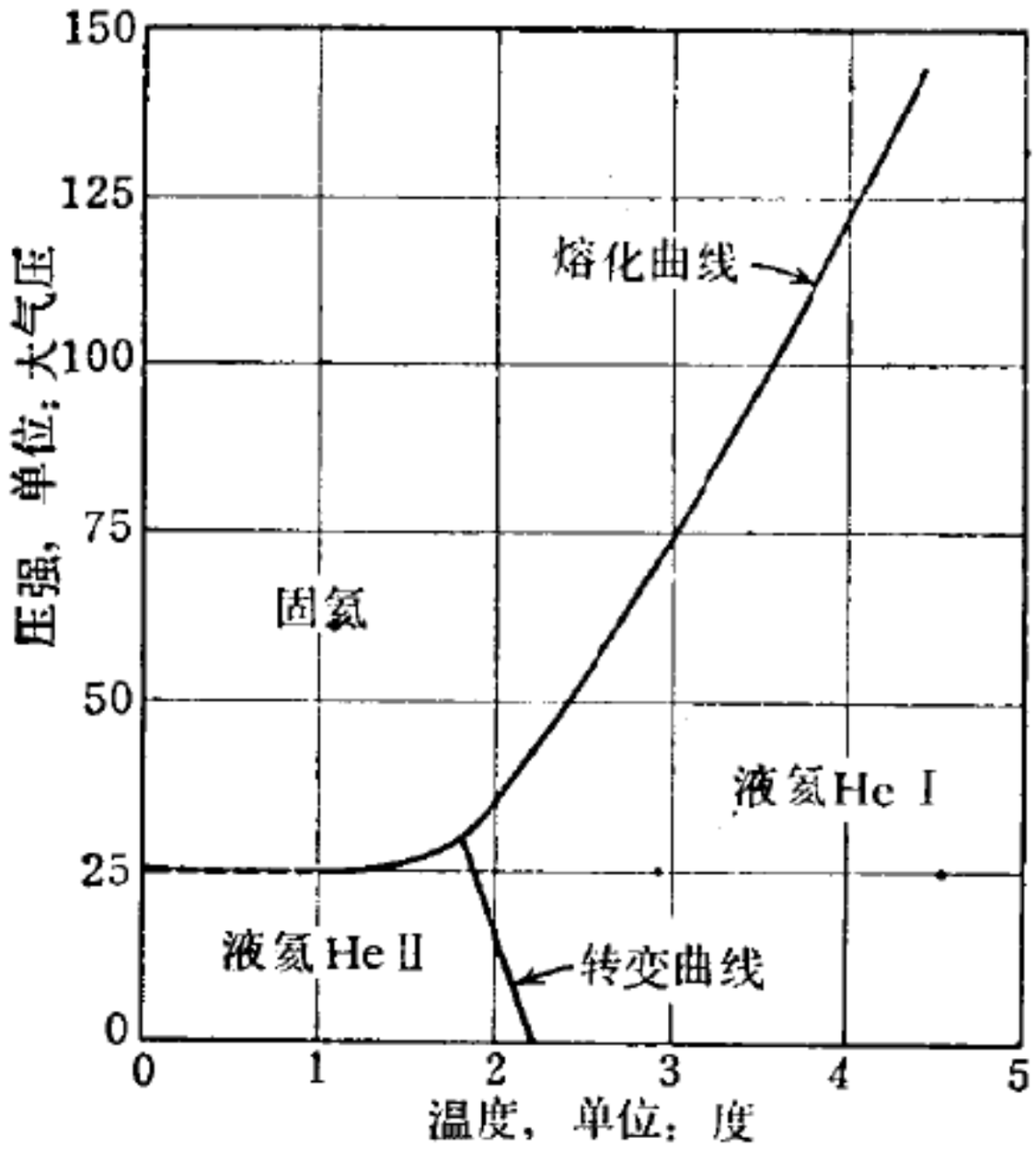


图2　液氦和固态氦(He^4)的熔化曲线和两种形式的液氦 HeI 和 He II 之间的转变曲线。由于系统的原子凝聚至基态轨道上，故液氦 HeII 形式呈示出超流动性质。注意，在温度为绝对零度下，压强低于25大气压时氦是液体。本图没有包括液-汽(沸腾)曲线。

超流体性质的产生并不是原子至基态轨道的爱因斯坦凝聚的自动的结论。深入的计算表明，正是原子间存在的某种形式(几乎是任何一种形式)的相互作用导致凝聚至基态轨道的原子的超流体性质的产生。

§1　接近绝对零度时的化学势

爱因斯坦凝聚的关键是玻色子系统在低温时的化学势的特性。化学势关系到大量布居在基态轨道上粒子的表观的稳定性。

考虑一个由数目很大的、N 个无相互作用的玻色子组成的系统。当该系统在绝对零度时，所有粒子都占据着最低能量的轨道，

系统处在能量最小的状态。在 $\mathscr{T}=0$ 时，所有粒子应该处在最低能量的轨道，这点是十分自然的。下面我们要进一步说明，在低温，尽管是实验上可达到的低温时，相当大一部分粒子仍处在基态轨道。

如果选择基态轨道的能量为零，则由玻色-爱因斯坦分布函数

$$n(\epsilon,\mathscr{T})=\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\mathscr{T}}-1}, \tag{1}$$

可得 $\epsilon=0$ 的基态轨道的占有率为

$$n(0,\mathscr{T})=\frac{1}{e^{-\mu/\mathscr{T}}-1}。 \tag{2}$$

当 $\mathscr{T}=0$ 时，基态轨道的占有率等于该系统中的总粒子数，所以

$$n(0,0)=N=\lim_{\mathscr{T}\to 0}\frac{1}{e^{-\mu/\mathscr{T}}-1}=\lim_{\mathscr{T}\to 0}\frac{1}{1-\frac{\mu}{\mathscr{T}}-1}。 \tag{3}$$

这里已经利用了级数展开式 $e^{-x}=1-x+\cdots$。我们知道 x 为 $\mu/\mathscr{T}$，它必然比 1 小得多，否则总粒子数 N 就不会很大。

由式(3)可知，当 $\mathscr{T}\to 0$ 时求得

$$N=-\frac{\mathscr{T}}{\mu};\qquad \mu=-\frac{\mathscr{T}}{N}。 \tag{4}$$

为证实 μ 值的这一结果，取极限：

$$\lim_{\mathscr{T}\to 0} n(0,\mathscr{T})=\frac{1}{e^{1/N}-1}\cong\frac{1}{\left(1+\frac{1}{N}+\cdots\right)-1}\cong N,$$

当 $N\gg 1$ 时，此式成立且有很高的精确度。我们进一步由式(4)注意到，当 $\mathscr{T}\to 0$ 时有

$$\lambda\equiv e^{\mu/\mathscr{T}}\cong 1-\frac{1}{N}, \tag{5}$$

注意，为了使每个轨道的占有率不是负值，玻色子系统的化学势在

能量上必须始终低于基态轨道。

[**习题 1**] **第一激发轨道。**(a)以尔格为单位，计算一个处在体积为 1 厘米^3 的立方体内的 He^4 原子的第一激发轨道和基态轨道间的能量差 $\Delta\epsilon$。(b)若系统有 $N=10^{22}$ 个原子，则在 $T=1\,K$ 时系统中有多少原子处在第一激发轨道？可以取用式(5)给出的 λ 值，但要看到现在 $1/N$ 和 1 相比以及和 $\Delta\epsilon/\mathscr{T}$ 相比都是可以忽略的。(c) 如果用玻耳兹曼因子给出第一激发轨道布居与基态轨道粒子布居的比值，试把(b)的结果和这一笨拙而又不正确的解答作比较。

---

§2 基态轨道占有率随温度的变化关系

在第十四章中已看到，对自旋为零的粒子，单位能量间隔内的自由粒子轨道的数目是：

$$\mathscr{D}(\omega)=\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2M}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\epsilon^{\frac{1}{2}}。\tag{6}$$

位于基态轨道和激发轨道的 He^4 原子的总数由全部轨道的占有率之和给出

$$\begin{aligned}N&=\sum_j n_j=N_0(\mathscr{T})+N_e(\mathscr{T})\\&=N_0(\mathscr{T})+\int_0^\infty d\epsilon\mathscr{D}(\epsilon)n(\epsilon,\mathscr{T})。\end{aligned}\tag{7}$$

这里，已经把对 j 所求的和分成两部分。式中 $N_0(\mathscr{T})$是对 $n(0,\mathscr{T})$写出的，即温度为 $\mathscr{T}$时位于基态轨道的原子数。式(7)中的积分① 给出所有激发轨道上的原子数 $N_e(\mathscr{T})$，其中 $n(\epsilon,\mathscr{T})$

---

① 由于没有一个激发轨道具有"宏观大"的占有率，所以我们可以利用激发轨道布居的积分形式。

是 BE 分布函数。此积分只给出激发轨道上的原子数而不包括基态轨道上的原子数，因为在 $\epsilon=0$ 时函数 $\mathscr{D}(\epsilon)$ 等于零。为了正确地计算原子数，必须单独地计算 $\epsilon=0$ 的轨道的占有率 N_0。虽则只包含一个轨道，但是在玻色子气体中，N_0 的值可以非常大。这个特点对其他气体并没有什么重要意义，但对玻色子气体说来，它是绝对重要的。我们称 N_0 为液氦 He II 中**超流体成分**的原子数，称 N_e 为其**正常流体成分**的原子数。所导得结果的整个奥秘就是在低温下的化学势 μ，在能量上较之第一激发轨道更接近于基态轨道。μ 接近基态轨道这一情况导致系统大多数布居处在基态轨道上。

对 $\epsilon=0$ 的轨道，如式(2)所示，BE 分布是

$$N_0(\mathscr{T})=\frac{1}{\lambda^{-1}-1}, \tag{8}$$

式中 λ 与温度 $\mathscr{T}$ 有关。

在所有激发轨道中粒子数以 $\mathscr{T}^{\frac{3}{2}}$ 的形式增大：

$$N_e(\mathscr{T})=\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2M}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty d\epsilon\frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{\lambda^{-1}e^{\epsilon/\mathscr{T}}-1},$$

或者令 $x\equiv\epsilon/\mathscr{T}$，则

$$N_e(\mathscr{T})=\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2M}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\mathscr{T}^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty dx\frac{x^{\frac{1}{2}}}{\lambda^{-1}e^{x}-1}。 \tag{9}$$

注意这里的因子 $\mathscr{T}^{\frac{3}{2}}$ 给出了 N_e 对温度的依赖关系。

在足够低的温度下，基态中的粒子数就会是一个非常大的数。式(8)说明，只要 $N_0\gg1$，λ 必然很接近 1。因而在以液氦 He II 相存在的整个温度范围内，λ 极其精确地恒定不变，因为 N_0 的宏观数值致使 λ 接近于 1。

当 $\lambda=1$ 时，式(9)中的积分值① 为

$$\int_0^\infty dx\frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^x-1}=1.306\pi^{\frac{1}{2}}。\tag{11}$$

因而处在激发态的原子数目为

$$N_e=\frac{1.306V}{4}\left(\frac{2M\mathscr{T}}{\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}=\frac{2.612V}{V_Q},\tag{12}$$

式中用到了第十一章中的量子体积的符号

$$V_Q\equiv\left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\mathscr{T}}\right)^{\frac{3}{2}}。\tag{13}$$

把 N_e 除以 N 即可得出激发轨道上的相对原子数：

$$\frac{N_e}{N}\cong 2.612\frac{V}{NV_Q}=\frac{2.612}{cV_Q},\tag{14}$$

式中 $c\equiv N/V$ 是浓度。只要有大量的原子处在基态上，则导至式(14)的 $\lambda\approx 1$ 或 $1-1/N$ 的结果仍然有效。

§3 爱因斯坦凝聚温度

爱因斯坦凝聚温度② $\mathscr{T}_0$。定义为处在激发态的原子数等于总的原子数时的温度，亦即是 $N_e(\mathscr{T}_0)=N$。当温度高于 $\mathscr{T}_0$ 时，基态轨道的占有率不是一个宏观大的数；当温度低于 $\mathscr{T}_0$ 时，基态的占有率才是宏观大的数。由式(12)，用 N 代替 N_e 可以求得凝聚温度

① 为计算这个积分，可以把它写成

$$\int_0^\infty dx\frac{x^{1/2}}{e^x-1}=\int_0^\infty dx\frac{x^{1/2}e^{-x}}{1-e^{-x}}=\sum_{s=1}^\infty\int_0^\infty dx x^{1/2}e^{-sx}=\left(\sum_{s=1}^\infty\frac{1}{s^{3/2}}\right)\int_0^\infty dy y^{1/2}e^{-y}。\tag{10}$$

其中无穷项求和数值上很容易演算出它的值为 2.612；利用式(2.48)，令 $y=u^2$ 可以把此积分变换成

$$2\int_0^\infty du u^2e^{-u^2}=\frac{1}{2}\sqrt{\pi}。$$

② A. Einstein, Akademie der Wissenschaften, Berlin, Sitzungsberichte **1924**, 261; **1925**, 3.

$$\boxed{\mathscr{T}_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{M}\left(\frac{N}{2.612V}\right)^{\frac{2}{3}}。} \tag{15}$$

现在式(14)可以写成为

$$\frac{N_e}{N} \cong \left(\frac{\mathscr{T}}{\mathscr{T}_0}\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{16}$$

式中N是总的原子数。如图3所示，当温度低于$\mathscr{T}_0$时，位于激发轨道的原子数以$\mathscr{T}^{\frac{3}{2}}$的形式变化。

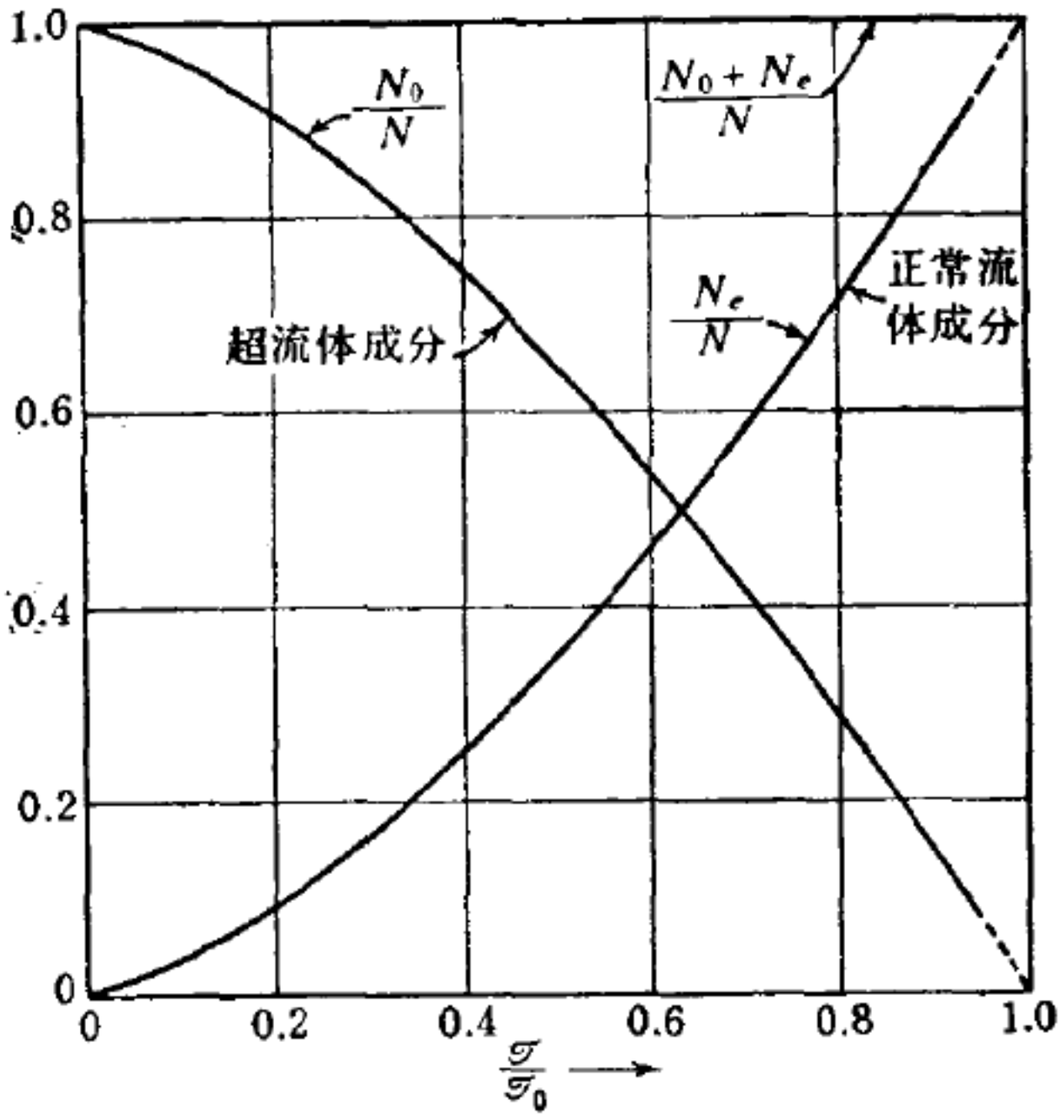


图3　凝聚的玻色子气体：基态轨道上的原子的相对值N_0/N和所有激发轨道上的原子相对值N_e/N对温度的依赖关系。

玻色子的爱因斯坦凝聚温度$\mathscr{T}_0$数值上可以与费密子的费密温度相比较，

$$\mathscr{T}_F = \left(\frac{\hbar^2}{2M}\right)\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}。$$

如果两种粒子的质量和浓度都相等，则有

$$\frac{\mathscr{T}_F}{\mathscr{T}_0}=\frac{T_F}{\mathscr{T}_0}=\frac{[3\pi^2(2.612)]^{\frac{2}{3}}}{4\pi}\approx 1.45 \qquad (17)$$

金属中电子的 T_F 值约为 5×10^4K，而 He^4 原子的 T_0 的计算值约为 3K。这些值的巨大差异是由于质量相差太大的缘故。由于轨道占有率有巨大差别，当温度低于 T_0 或T_F 时玻色子系统和费密子系统的物理行为是截然不同的。

基态轨道上的粒子数可由式(16)求得：

$$N_0=N-N_e=N\left[1-\left(\frac{\mathscr{T}}{\mathscr{T}_0}\right)^{\frac{3}{2}}\right]。 \qquad (18)$$

我们注意到N具有 10^{22} 的数量级。对于稍小于$\mathscr{T}_0$ 的$\mathscr{T}$值，如图 3 所示，大量粒子将处在基态轨道上。我们说，处在基态轨道的粒子在温度低于 $\mathscr{T}_0$ 时构成了凝聚相或超流体相。

以 K 为单位时，凝聚温度的数值关系为

$$T_0=\frac{115}{V_M^{\frac{3}{2}}M}\text{度}, \qquad (19)$$

式中 V_M 是摩尔体积(单位：厘米^3·摩尔$^{-1}$)，M是分子量。对于液氦，$V_M=27.6$ 厘米^3·摩尔$^{-1}$，$M=4$；因而 $T_0=3.1$K。在液氦 He^4 中，呈有超流体性质的低温(He II) 相和性质与正常液体一样的高温(He I)相之间的转变温度实验值是 2.17K。

[习题 2]　**温度低于 $\mathscr{T}_0$ 时的能量和热容量。**对限制在体积V中、N个无相互作用、自旋为零的玻色子气体，试求出在 $\mathscr{T}<\mathscr{T}_0$ 的范围内，能量和热容量作为温度函数的表示式。要求将定积分化成无量纲形式；但不必对它演算。图 4 画出了在温度高于 $\mathscr{T}_0$ 和低于 $\mathscr{T}_0$ 时计算得到的热容量。其实验曲线如图 1 所示。两条曲线的差别是显著的，可以认为这是由原子间的相互作用效应造成的。

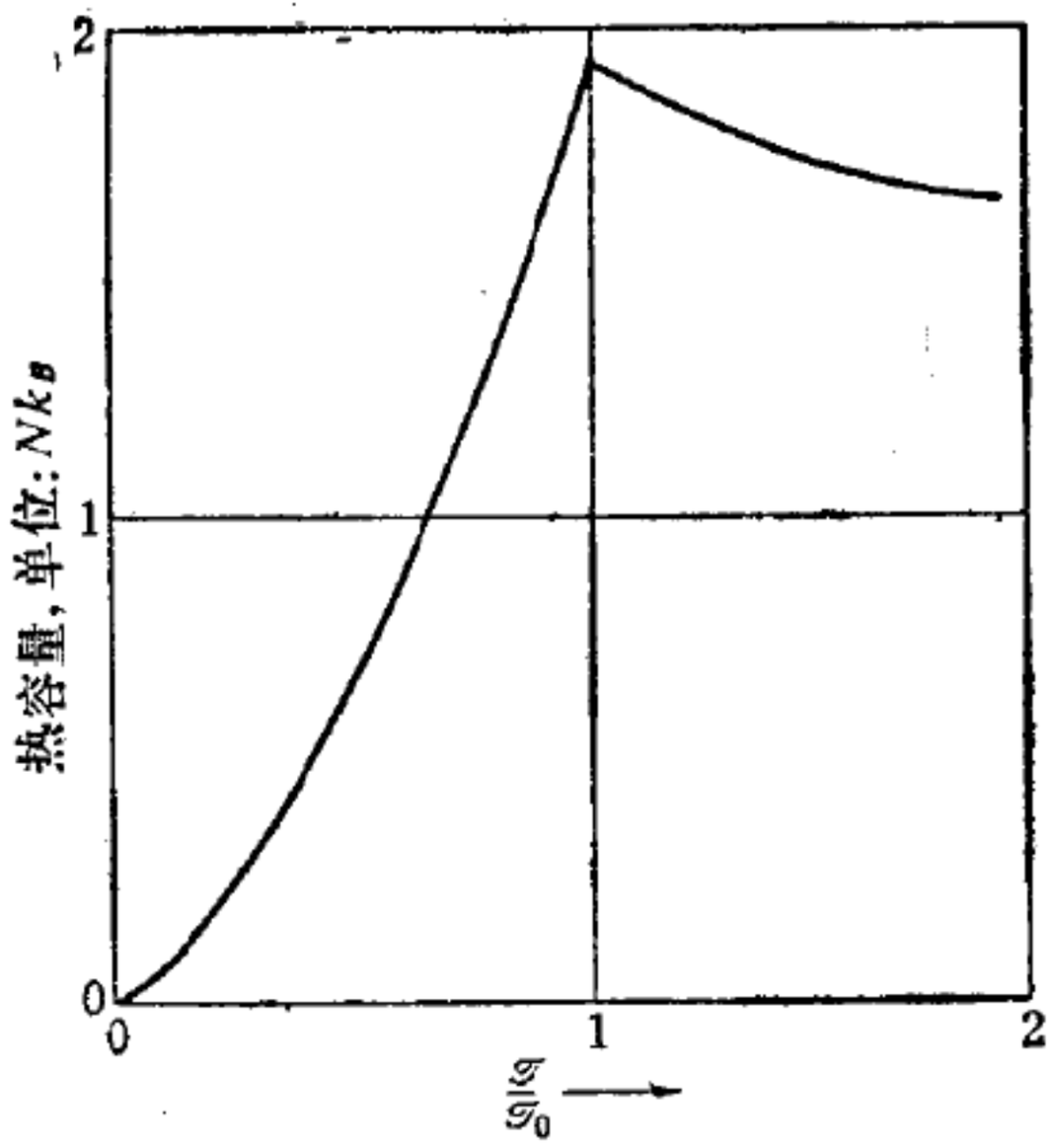


图 4　理想玻色-爱因斯坦气体的定容热容量。

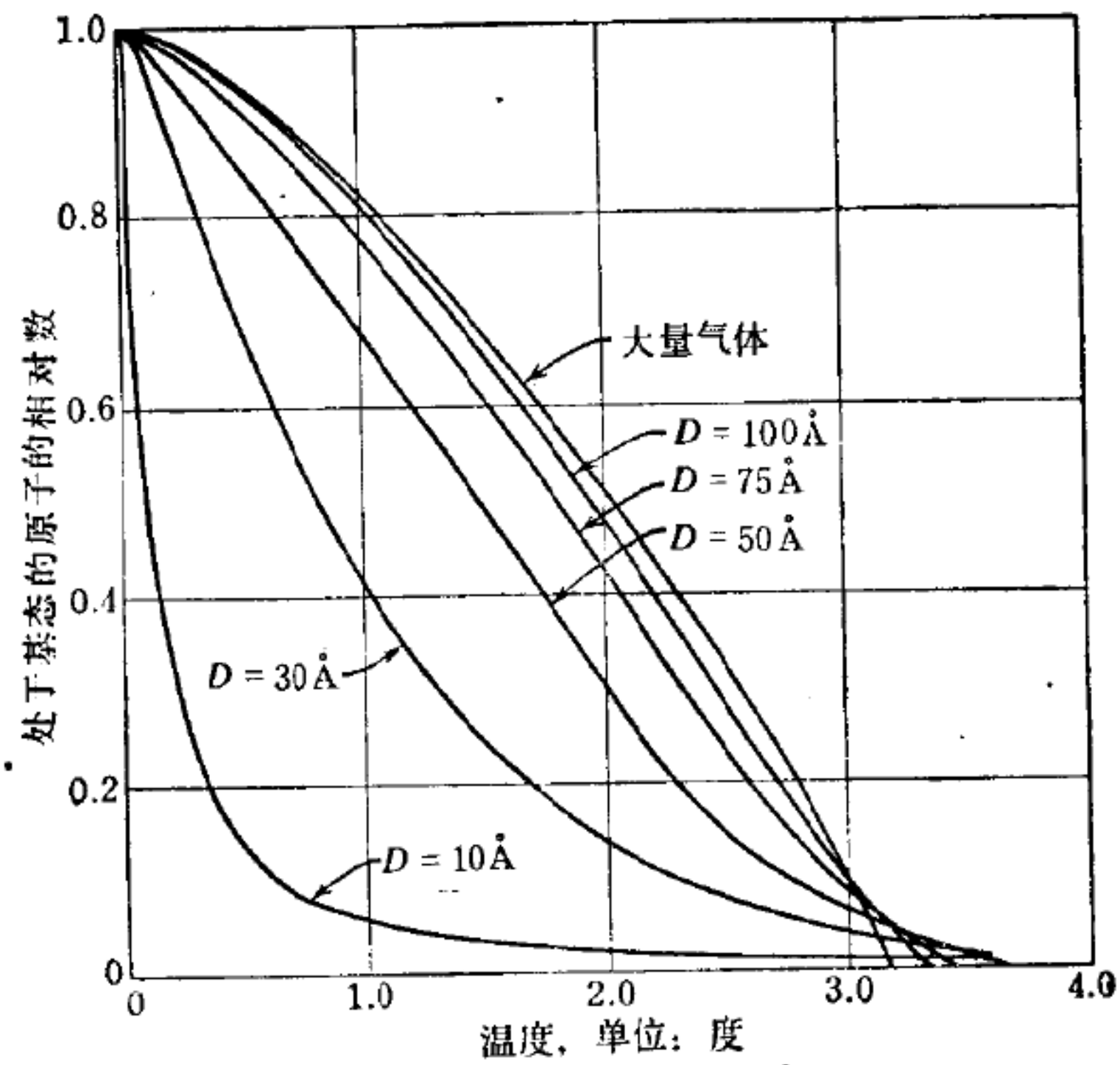


图 5　对边长为 1000 Å 不同厚度 D 的正方板，无相互作用的 He^4 原子的基态轨道的占有率的计算值。

[习题 3] 一维玻色子气体。计算一维无相互作用的玻色子气体的 $N_\sigma(\mathscr{T})$中的积分，并证明此积分是不收敛的。计算中取 $\lambda=1$（这个问题实际上应该用在有限线段上对轨道求和来处理）。请读者注意，限制在一有限薄的体积内的玻色子气体的基态轨道的占有率的问题已由米尔斯作过处理，见 D. L. Mills, Physical Review **134**, A306(1964)，图 5 即选自他的著作。

§4 氦的相关系

He^4 的相图如图 2 所示①。液-汽曲线可以从 5.2K 的临界点直到绝对零度而不会出现任何固相。在转变温度，称为 He I 的正常液体转变成称为 He II 的、具有超流性质的液相。被称为 λ 点的温度是三相点，在这个温度液氦 He I、液氦 He II 和氦蒸汽共存。基森(Keeson) 是第一个使氦固化的人，他发现在压强低于 25 个大气压时不会出现固态氦②。另一个三相点在 1.743K，在这个温度下固态氦和两个液氦相 He I 和 He II 平衡。连结这两个三相点的线段分割出 He I 和 He II 存在的区域。

He^3 的相图如图 6 所示。它和 He^4 的不一样，只有单一的液相，而且此液相没有任何超流性质显示出来。这个相图确实以引人注目的方式显示出 He^3 费密子性质的重要性，因为如在第二十章将解释的那样，在低温下曲线的负斜率表明，费密液体的熵低于固体的熵。

① 第二十章讨论相图。

② 伯特拉姆等对固态氦作了有意义的讨论，参见 B. Bertram and R. A. Guyer, Scientific American, August 1967, pp. 85-95。根据温度和压强的条件，固态 He^4 以三种晶态结构形式出现。

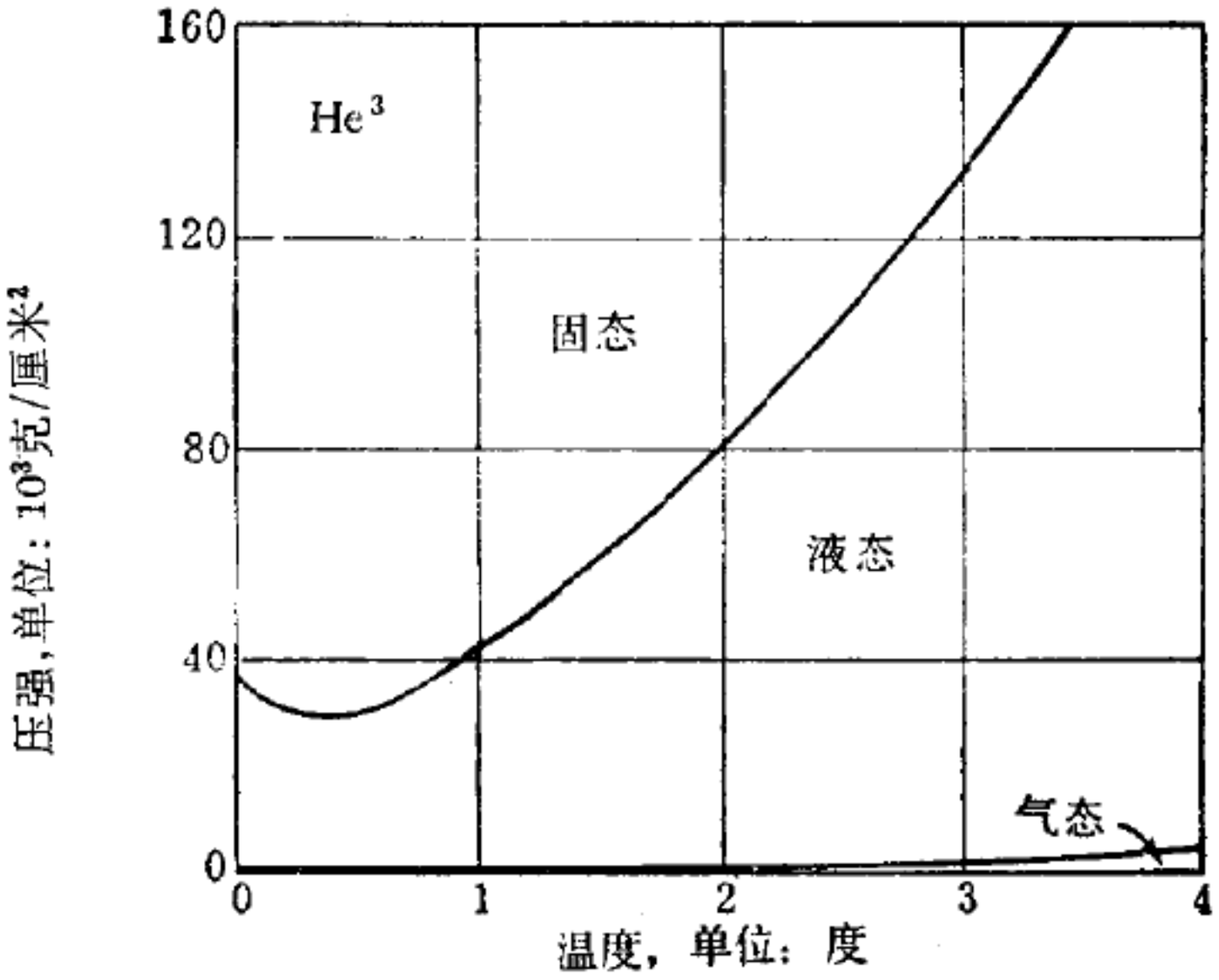


图6　液氦 He^3 的相图，它和液氦 He^4 不一样，本图只包含一种液氦。完全不显示出任何超流性质。相边界的负斜率区域暗示着其中固相比液相更为无序，这点将在第二十章讨论。在此区域内必须加热液氦才能使它凝固！ He^3 和 He^4 两者的固相均有若干种晶态，因为它们与液氦性质无关，故这里没有表明它们的相边界。

§5　准粒子和超流动性

对于多种用途而言，液氦 He II 的超流体成分的行为就好象它是真空，就好象它全然不存在。超流体的 N_0 个原子全被凝聚至基态轨道上并没有任何激发能量，根据定义，基态轨道绝不具有激发能。只有相对于实验室参考系给于超流体的质心以某一速度时，也就是超流体相对于实验室流动时，它才具有能量。

N_0 个原子的凝聚成分，流动时粘滞度为零，只要这种流动不致使超流体产生激发，也就是说没有任何原子在基态轨道和激发轨道之间跃迁，就会一直继续进行下去。这种跃迁也许会由于原子和液氦在其内流动的管壁之间的不规则碰撞而产生。倘若发生

了碰撞，则出现了跃迁，它就是运动流体的能量损耗和动量损耗的原因。所以如果碰撞能够发生，则这种流动不再是无阻力的了。

超流动性的判据包含了液氦 He II 中激发能和激发动量的关系。若激发轨道确实象自由原子的轨道一样，那么利用原子能量 ϵ 和动量 Mv 或 $\hbar\mathbf{k}$ 之间的自由粒子关系式

$$\epsilon = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{1}{2M}(\hbar k)^2, \quad (20)$$

可以证明，不能期望会有超流动性发生，式中 $k = 2\pi/$波长。但是由于原子间存在着相互作用，与自由粒子激发不一样，低能激发是纵声波，纵声子。总之，即便我们原先不了解超流体，那么纵声波能在液体中传播这件事也并非是不合情理的。

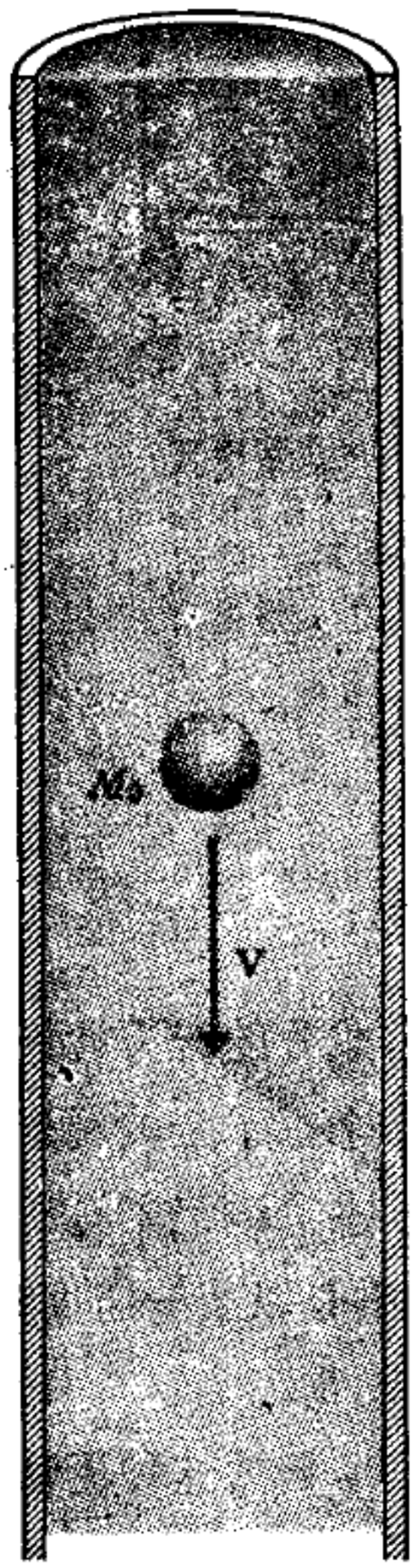


图7　质量 M_0 的物体以速度 V 下落到盛有绝对零度的液氦 He II 的圆柱内。

这里已形成了一些术语来描述多原子系统的低位激发态。这些态称为**元激发**，按其粒子性而言称为**准粒子**。纵声子就是液氦 He II 的元激发。我们将给出它的明白无误的实验证明，但首先还是要推导出超流动性的必要条件。这个条件会说明，元激发的类声子性质为什么会导致液氦 He II 的超流体行为。

我们来研究图 7 中的物体，它可以是一颗滚珠，也可以是一个中子，其质量为 M_0，以速度 V 下落至温度为绝对零度的静止的液氦柱中，所以开始没有激

励出任何元激发。如果物体运动产生元激发，则就会有一阻尼力作用到该物体上。为了产生能量为 ϵ_k 和动量为 $\hbar_k$ 的元激发，必须满足能量守恒定律：

$$\frac{1}{2}M_0V^2 = \frac{1}{2}M_0V'^2 + \epsilon_k, \tag{21}$$

式中 V' 是产生元激发后的该物体速度。而且，还必须满足动量守恒定律

$$M_0\mathbf{V} = M_0\mathbf{V}' + \hbar\mathbf{k}。 \tag{22}$$

即使对此过程中产生的激发的方向不加限制，这两个守恒定律总不能同时得到满足。为说明这个问题，我们把式(22)改写成

$$M_0\mathbf{V} - \hbar\mathbf{k} = M_0\mathbf{V}',$$

此式两边取平方则有：

$$M_0^2V^2 - 2M_0\hbar\mathbf{V}\cdot\mathbf{k} + \hbar^2k^2 = M_0^2V'^2。$$

上式两边同乘以 $1/2M_0$，则有

$$\frac{1}{2}M_0V^2 - \hbar\mathbf{V}\cdot\mathbf{k} + \frac{1}{2M_0}\hbar^2k^2 = \frac{1}{2}M_0V'^2。 \tag{23}$$

由式(21)减去式(23)，可得

$$\hbar\mathbf{V}\cdot\mathbf{k} - \frac{1}{2M_0}\hbar^2k^2 = \epsilon_k。 \tag{24}$$

所以当这个方程被满足时，速度 $\mathbf{V}$ 就存在一个最小值。当 $\mathbf{k}$ 的方向和 $\mathbf{V}$ 平行时，就会出现这个最小值。这个临界速度即为

$$V_c = \frac{\epsilon_k + \frac{1}{2M_0}\hbar^2k^2}{\hbar k}\text{的最小值。} \tag{25}$$

如果令物体的质量 M_0 很大，则这个条件表示起来就会简单些，对此则有

$$V_c = \frac{\epsilon_k}{\hbar k} \text{的最小值。} \tag{26}$$

一个以低于 V_c 的速度运动的物体不能够在液氦中产生激发，所以该运动将是无阻尼的。一个以较高速度运动的物体由于生成激发将会遇到阻力。

式(26)有一简单的几何形式。我们作一元激发能量 ϵ 随激发动量 $\hbar k$ 的变化曲线。我们从原点引一直线，使它从下面方向与曲线刚刚相接触。此直线的斜率就等于临界速度。如果它和自由原子的激发一样，能量为 $\epsilon_k = \hbar^2 k^2/2M$，则直线的斜率为零，临界速度也等于零：

自由原子：
$$V_c = \frac{\hbar k}{2M} \text{的最小值} = 0。 \tag{27}$$

在声频范围内，液氦 He II 的低能声子的能量为

$$\epsilon_k = \hbar\omega_k = \hbar v_s k, \tag{28}$$

式中，波长和频率的乘积等于声速 v_s，或圆频率 ω_k 等于 v_s 和波矢 k 的乘积。现在临界速度为

声子：
$$V_c = \frac{\hbar v_s k}{\hbar k} \text{的最小值} = v_s。 \tag{29}$$

如果式(28)对所有波矢都成立，则临界速度 V_c 等于声速，但在液氦 He II 情况并不这样。观测到的临界流动速度确实不为零，但大大低于声速并且通常低于图 8 所示的直线，这大概是因为 $\hbar k$ 的函数 ϵ_k 的曲线在非常高的 $\hbar k$ 值时即转向下方。

液氦 II 中元激发的真实频谱已由慢中子的非单性散射的观测① 所确定。其实验结果如图 8 所示。实的直线是中子实验所包括的波矢范围内的朗道临界速度，对于这直线，临界速度是

① 这种方法在 ISSP 第五章中讨论。

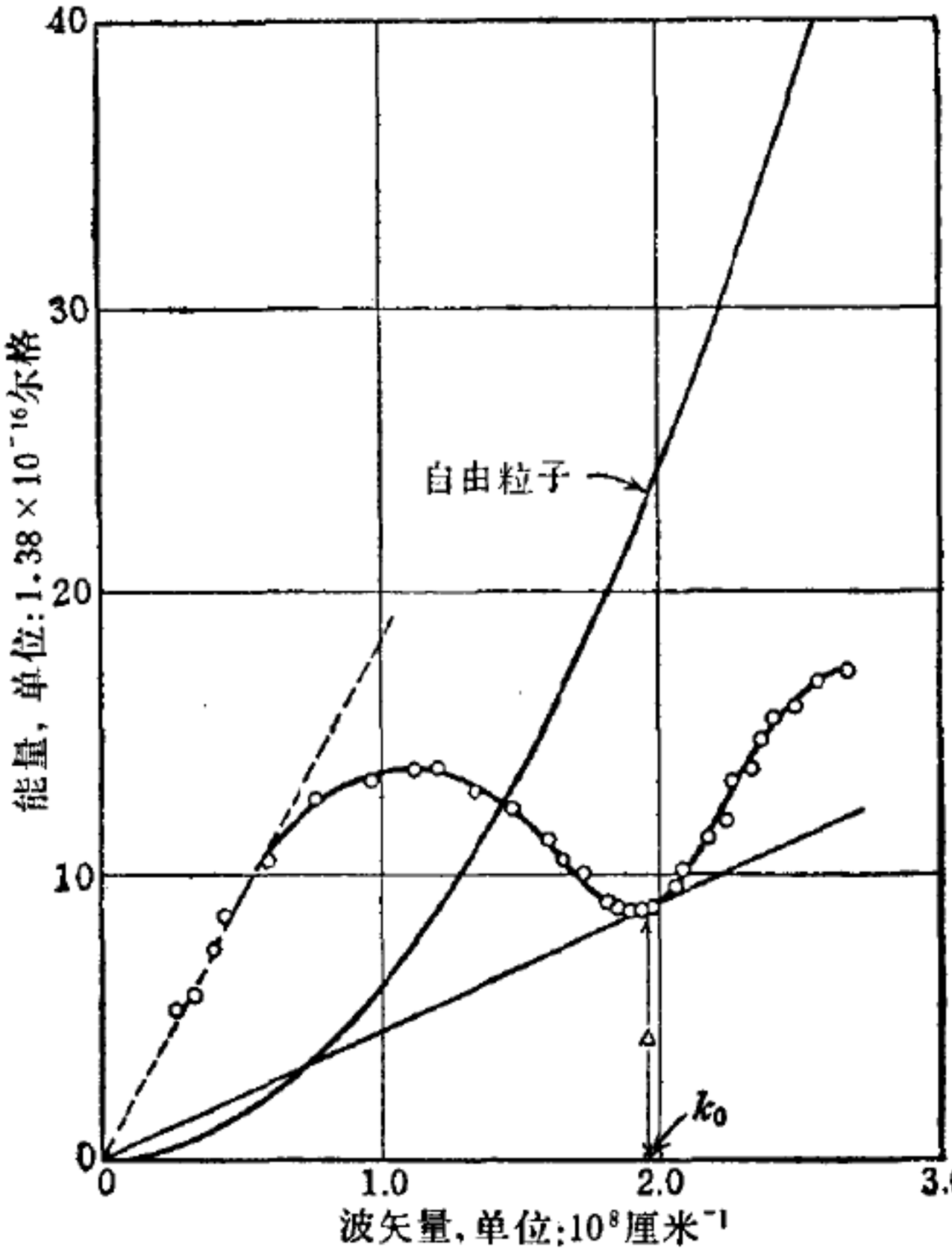


图8　温度为 1.12K 的液氦的元激发的能量 ϵ_k 随波矢 k 的变化曲线。从原点向上的抛物线表示在绝对零度时自由氦原子的理论计算曲线。圆圈对应所测得的激发的能量和动量。通过这些点作出平滑曲线。从原点向上引出的虚线是根据声速为 237 米/秒计算得到的理论声子分支曲线。直的实线以适当单位给出了临界速度：即此直线给出了实验所包含的 k 值区域内的最小的 ϵ_k/k 值。在零和约 0.6×10^8 厘米$^{-1}$ 之间曲线的线性区域称为**声子区域**，中心在 1.9×10^8 厘米$^{-1}$ 极小值附近的区域称为频谱的**旋子区域**。

$$V_c=\frac{\Delta}{\hbar k_0}\approx 5\times10^8 \text{ 厘米/秒}, \tag{30}$$

式中 Δ 和 k_0 在图上标出。

在一定的压强和温度的实验条件下，已观察到① 在液氦 II 溶

① L. Meyer and F. Reif, Physical Review **123**, 727(1961); G. W. Rayfield, Physical Review Letters **16**, 934(1966).

液中，带电氦离子的运动几乎同自由粒子运动一样，并且具有约 5×10^{8} 厘米/秒的极限漂移速度，与式(30)的计算值大致相同。在另外一些实验条件下，由于生成涡旋环，这些离子的运动限制在较低速的范围内。这种涡旋环具有的波矢值高于图 8 所包括的范围，图中没有画出。

有关临界速度必要条件的表示式(29)比这里给出的计算结果还要普遍。计算表明，如果物体的速度 V 小于临界速度 V_c，则物体可以无阻力地通过处于绝对零度的液氦 He II。然而，当温度高于绝对零度而低于爱因斯坦温度时，将存在热激励生成的元激发的正常流体成分。正常流体成分是物体运动的阻力的来源。超流体最初就是在这样的实验中出现的：液氦通过容器侧壁上的细管流出。正常流体成分可以滞留在容器之内，与此同时超流体成分却无阻力地泄漏出来。我们对临界速度所作的推导在这种情况下也是成立的：$\mathbf{V}$ 是超流体相对管壁的速度；M_0 是此流体的质量。由于液氦流与管壁的机械无规性之间的相互作用，速度高于 $\mathbf{V}_c$ 时就会有激发生成。

参 考 文 献

R. B. Dingle, "Theories of helium II", Advances in Physics **1**, 111 (1952)。它是有关双流体理论的极好评述。

J. Wilks, *Properties of liquid and solid helium*, Oxford University Press, 1967。它是有关 He^3 和 He^4 实验数据的非常透彻的解释性评述。

第十八章　自　由　能

试考虑一个在恒定温度条件下能作可逆膨胀的系统。在膨胀过程中该系统推动外界活塞作功：当体积从 V_1 膨胀到 V_2 时该系统对活塞作的功是

$$\int_{V_1}^{V_2} pdV,$$

它就是图 1 曲线下面的面积。系统所做的功由两个来源提供：为维持温度恒定所需的、通过器壁进入该系统的热流以及随着体积的增大而减小的系统的内能。对于理想气体这一特殊情况，内能的变化为零，但在一般场合下内能的变化不等于零。

这两个来源对系统所作功的贡献可以用一个物理量表示，即

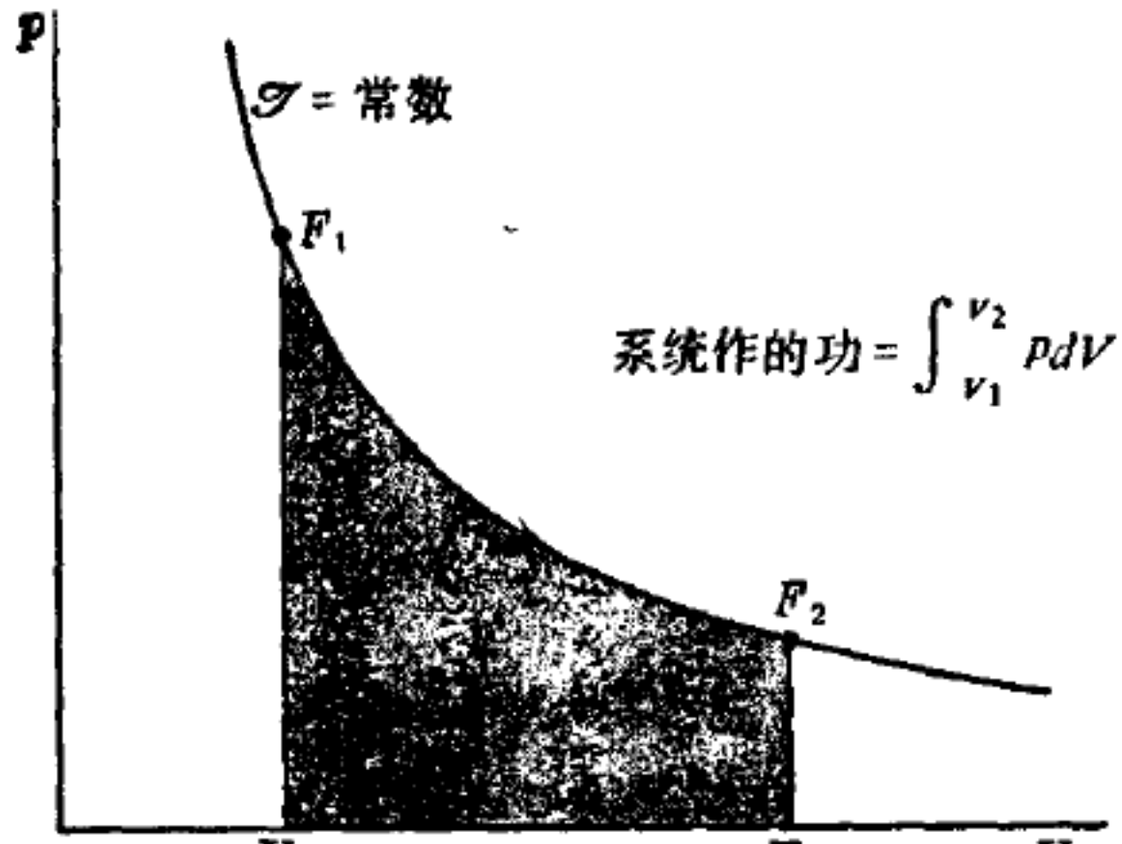


图 1　一个普通系统(不一定是理想气体)的体积可以从 V_1 可逆地膨胀到 V_2，而温度保持恒定。该系统对外界活塞作的功等于 $p-V$ 曲线下的面积值。正如后面将会看到的，这个功等于该系统自由能的减少。

自由能 F。把自由能引入热物理这门学科的一个原因正是这一性质：它告诉我们在等温过程中系统可以完成的功有多少。

自由能还具有另外一些重要而有用的性质：

(a) 一个与热库作热接触的等容系统，平衡时自由能为极小；

(b) 自由能可由配分函数 Z 直接求得

$$F = -\mathscr{T}\log Z;$$

(c) 由自由能可以直接计算熵。

§1 压　　强

我们首先来建立压强和自由能之间的关系。在第七章引入压强时曾证明

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma,N}。 \tag{1}$$

压强与能量随体积变化的速率有关，此导数在熵恒定时取的。恒定的熵表明在整个膨胀过程中，系统处在任一给定量子态 l 上的几率是恒定的。因为实验经常是在恒定温度下进行的，故我们要求以温度恒定时的偏微商表示的压强表达式。下面推导的结果本是第七章的一个习题的内容，但它实在是太重要了，值得在这里重新推导。

为了得到所希望的压强表达式，我们从热力学恒等式

$$\mathscr{T}d\sigma = dU - \mu dN + pdV \tag{2}$$

出发，在 $\mathscr{T}$ 和 N 恒定的情况下，对体积求导数，得

$$\mathscr{T}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},N} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},N} + p, \tag{3}$$

因而

$$\boxed{p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\mathscr{S},N}+\mathscr{T}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\mathscr{S},N}。} \tag{4}$$

这个结果与式(1)之间的差别是因为在式(1)中熵取为恒定，而在式(4)中温度取为恒定而引起的。

注意，在式(4)中对压强作出贡献的有两项。大致说来，项 $-(\partial U/\partial V)_{\mathscr{S},N}$ 是产生压强的机械来源，它类似于正常晶态固体或钢圈弹簧的弹性力。对理想气体说来，这一项等于零。项 $\mathscr{T}(\partial\sigma/\partial V)_{\mathscr{S},N}$ 对压强的贡献是由于熵对体积的依赖关系而引起的。例如，我们知道在气体中，熵随体积的增大而增大。唯有这一项才和理想气体的压强相关。在绝对零度时，项 $\mathscr{T}(\partial\sigma/\partial V)_{\mathscr{S},N}$ 等于零，所以在绝对零度时只存在机械压强。

式(4)的形式导致我们引入称为自由能的这一物理量①：

$$\boxed{F\equiv U-\mathscr{T}\sigma。} \tag{5}$$

对等温过程中系统所作的功而言，自由能起到“有效势能”的作用。为证明这一性质可把式(5)两边对体积取导数，$\mathscr{T}$ 取为恒定，得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},N}=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},N}-\mathscr{T}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},N}。 \tag{6}$$

与式(4)比较我们看到，

$$\boxed{p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},N}。} \tag{7}$$

压强只与自由能对体积的偏微商有关。把它与式(1)比较可以看到，U 是在熵恒定时的“有效势能”，而 F 是在温度恒定时的“有效势能”。

① 它也称为亥姆霍兹自由能。

§2 恒定温度时的有用功

在可逆等温膨胀过程中，系统对活塞作的功可由对式(7)两边从初态体积 V_1 到终态体积 V_2 求积分得到

$$\text{系统所作的功} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} dV \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{g,N}$$
$$= F(V_1) - F(V_2)。 \tag{8}$$

因此，与热库作热接触时，系统在可逆过程中所作出的功等于该系统自由能的减少。自由能是系统在等温过程中可供使用的能量的量度。此自由能的一部分是由系统的机械形变的变化提供的，另一部分则由在恒定温度下热库流向该系统的热量来提供。

[习题 1] 作用在线性聚合物上的力。利用对长度 l 所取的等温导数，求出表征作用在线性聚合物上的力 f 的式(4)和式(7)的相似关系。

---

§3 熵和能量

给定一个系统的自由能，我们怎样求得其熵和能量呢？为求出熵的表达式，我们对自由能取微分：

$$dF = d(U - \mathscr{T}\sigma) = dU - \mathscr{T} d\sigma - \sigma d\mathscr{T}。 \tag{9}$$

根据热力学恒等式，则有

$$dU - \mathscr{T} d\sigma = \mu dN - p dV; \tag{10}$$

利用它把 dF 写成

$$dF = \mu dN - pdV - \sigma d\mathscr{T}。 \tag{11}$$

这个结果用 dN, dV 和 $d\mathscr{T}$ 给出可逆过程的 dF。式中 μ, p 和 σ 是系统处于平衡时的值。

由于有式(11)，故我们可以说自由能具有 N, V, $\mathscr{T}$ 这三个自然独立变量。以这些变量表示的微分 dF 为

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,\mathscr{T}} dN + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \mathscr{T}}\right)_{V,N} d\mathscr{T}。 \tag{12}$$

和式(11)比较求得

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,\mathscr{T}}; \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},N}; \quad \sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathscr{T}}\right)_{V,N}。 \tag{13}$$

这样就得到前面[在式(7)中]的压强关系。

熵的关系式特别有用。我们先利用它由自由能得出系统的能量。借助式(13)，有

$$F \equiv U - \mathscr{T}\sigma = U + \mathscr{T}\left(\frac{\partial F}{\partial \mathscr{T}}\right)_{V,N}, \tag{14}$$

即

$$U \equiv F - \mathscr{T}\left(\frac{\partial F}{\partial \mathscr{T}}\right)_{V,N} = -\mathscr{T}^2\left(\frac{\partial}{\partial \mathscr{T}}\frac{F}{\mathscr{T}}\right)_{V,N}。 \tag{15}$$

[习题 2] 麦克斯韦关系式和体弹性模量。(a) 证明

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathscr{T}}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},N}; \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{\mathscr{T},V}。 \tag{16a}$$

在 H. B. Callen, *thermodymamics*, Wiley, 1960 一书中的第七章给出了麦克斯韦关系式的完整讨论。

(b) 等温体弹性模量的定义是：

$$B_{\mathscr{T}} \equiv -N\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},N}。 \tag{16b}$$

用上述第二个麦克斯韦关系式证明，对气体或液体可以把此式写成为费密液体理论中广泛使用的形式：

$$B=\frac{N^2}{V}\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{\mathscr{T},N}。\tag{16c}$$

[**提示**] 利用压强和化学势与粒子数N有关，且通过浓度$c=N/V$关系式只与体积有关这一事实。

§4 自由能和配分函数

自由能与配分函数

$$Z=\sum_i e^{-\epsilon_i/\mathscr{T}}\tag{17}$$

有一简单和直接的关系，由于这个原因，热物理学中许多计算都以自由能为出发点。

习题7.2的内容表明，从玻耳兹曼的熵定义式(7.46)可以导出结果

$$\boxed{F=-\mathscr{T}\log Z}。\tag{18}$$

这里我们只是证实式(18)与F等于$U-\mathscr{T}\sigma$的定义是相一致的①。试作成下式：

$$\mathscr{T}\left(\frac{\partial F}{\partial\mathscr{T}}\right)_{V,N}=-\mathscr{T}\log Z-\frac{\sum\epsilon_i e^{-\epsilon_i/\mathscr{T}}}{Z}。\tag{19}$$

可以看到此式右边等于$F-U$，故式(19)可以写成

$$\mathscr{T}\left(\frac{\partial F}{\partial\mathscr{T}}\right)_{V,N}=F-U,\tag{20}$$

① R. Gray 指出，其他函数也能满足式(14)的微分方程。例如，$-\mathscr{T}\log\alpha Z$，其中α是任一正数。但只有函数(18)导得的σ值才和原先$\sigma=\log g$的定义相一致。

它严格等于式(14)的结果。

有时把式(18)写成

$$e^{-F/\mathcal{T}} = Z \tag{21}$$

也是有用的。

[习题 3] **两态系统的自由能。**(a)求出两态系统自由能的表达式，其中一个态的能量是零，另一个态的能量是 ϵ。(b)从自由能求出该系统的能量，熵和热容量的表达式。

[习题 4] **谐振子的自由能。**(a)证明谐振子的自由能为

$$F = \mathcal{T}\log(1-e^{-\hbar\omega/\mathcal{T}}) = -\frac{1}{2}\hbar\omega + \mathcal{T}\log\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2\mathcal{T}}\right)。\tag{22}$$

注意在 $\mathcal{T}\gg\hbar\omega$ 的高温条件下，展开对数内的宗量可得

$$F\cong\mathcal{T}\log\frac{\hbar\omega}{\mathcal{T}}。$$

(b) 由式(22)的中间式子，证明熵等于

$$\sigma = \frac{\hbar\omega/\mathcal{T}}{e^{\hbar\omega/\mathcal{T}}-1} - \log(1-e^{-\hbar\omega/\mathcal{T}})。\tag{23}$$

求出当 $\mathcal{T}\gg\hbar\omega$ 时熵的表达式。

[习题 5] **光子气体的辐射压强。**(a) 证明光子气体的配分函数是

$$Z = \frac{1}{\prod_l (1-e^{-\hbar\omega_l/\mathcal{T}})},\tag{24}$$

式中的乘积遍及所有轨道 l。

(b) 证明自由能为

$$F = \mathcal{T}\sum_l \log(1-e^{-\hbar\omega_l/\mathcal{T}})。\tag{25}$$

(c) 证明压强等于

$$p = -\hbar\sum_i \frac{d\omega_i/dV}{e^{\hbar\omega_i/\mathscr{T}}-1}。 \tag{26}$$

在习题 15.3 中，利用光子模的边界条件我们已经证明了对光子有

$$\frac{d\omega_i}{dV} = -\frac{\omega_i}{3V}。 \tag{27}$$

同时求得辐射压强为

$$p = \frac{1}{3}u, \tag{28}$$

式中 u 是单位体积的能量密度。这是一个著名的结果，它在星体的内部结构理论中起到很重要的作用。

(d) 证明对于光子气体有

$$F = -\frac{\pi^2 V\mathscr{T}^4}{45c^3\hbar^3}。 \tag{29}$$

[提示] 利用关系式(15)和熟知的空腔总辐射能表达式就能很方便地求出。

§5 平衡态的自由能极小

现在证明，在一个与贮库作热接触的恒定体积的系统的最可几组态中，系统的自由能为极小。这个极小值既是相对于与贮库作能量交换而言，也是相对于该系统的其他量和内参数成立的。我们知道，除了体积恒定外，该系统的粒子数和温度也保持不变。

系统＋贮库的总能量总是一恒值：

$$dU_s + dU_r = 0。 \tag{30}$$

下标 s 是指系统，r 是指贮库。因而①，

① 本书初版中的有关论述较为冗长，现在的式 (31)-(34) 代替初版的式(31)-(37)。

$$\sigma_r+\sigma_s=\sigma_r(U-U_s)+\sigma_s(U_s)$$

$$=\sigma_r(U)-U_s\left(\frac{\partial\sigma_r}{\partial U}\right)_V+\sigma_s(U_s), \tag{31}$$

即

$$\sigma_r+\sigma_s=\sigma_r(U)-\frac{F}{\mathscr{T}}, \tag{32}$$

式中

$$F\equiv U_s-\mathscr{T}\sigma_s, \tag{33}$$

根据温度的定义

$$\frac{1}{\mathscr{T}}=\left(\frac{\partial\sigma_r}{\partial U}\right)_V。 \tag{34}$$

现在，在平衡态下，$\sigma_s+\sigma_r$ 相对于 U_s的变化取极大，因此由式(32)可知，F相对于 U_s 的变化取极小。任何相对于最可几组态的偏离都会使自由能增大。

这个论证是十分普遍的。在恒定温度和恒定体积的热平衡态中，自由能为极小。究竟自由能为极小是相对什么来说的呢？我们可以用下面的例子来澄清这个疑问。这个例子涉及一个磁性系统。若一磁性系统处于热平衡，且具有恒定温度和恒定磁场强度时，其自由能为极小。这是一个标准的论述，对于在规定的约束条件下系统的任何变化它都是正确的。但更有教益的是研究某一特定的变化，譬如说是磁矩的变化。我们引入对任一磁化强度的值(平衡或非平衡态下)均有定义的一广义的自由能函数，当这个函数相对于磁化强度取极小值时(在恒定的$\mathscr{T}$和H的条件下)，就可确定出自由能值并给出磁化强度的平衡值。

[例] **朗道自由能函数和顺磁磁化率。**作为自由能极小性质的一个应用例子，我们计算在外磁场中由N个自旋组成的模型系统的

自由能。与第二章所述一样，这些自旋是彼此独立无关，我们希望求出系统与温度为$\mathscr{T}$的贮库热接触时的自由能和平衡磁化强度。

引入朗道自由能函数

$$\tilde{F}(m;\mathscr{T},H)\equiv U(m;\mathscr{T},H)-\sigma(m;\mathscr{T},H)\mathscr{T},$$

按第二章的定义，式中自旋余量 $2m$ 是向上自旋数和向下自旋数之差。相对于m取极小的朗道函数确定了(平衡态下)系统的自由能 $F(\mathscr{T},H)$。这里我们需要严谨的用词：现在我们把自由能这个词看成只在热平衡态才有定义。而朗道函数 $\tilde{F}$ 对任何场合，无论是平衡态还是非平衡态都有定义。在 $\tilde{F}$ 极小时，m的值或磁化强度的值规定了m或磁化强度的热平衡值。明确地引入朗道函数能避免很多混乱和不一致性，通常伴随着探索自由能极值性质时出现的这个函数是以苏联理论物理学家朗道来命名的，朗道把它用到很多问题上，最著名的是液体中涨落的研究以及铁电体、超导体和反铁磁晶体中跃迁的分析。$\tilde{F}$ 推广至非平衡条件作为自由能来使用类似于第四章使用的广义熵。事实上，上面所述的以及式(39)的函数 $\sigma(m;\mathscr{T},H)$是广义熵的一个例子。

试考虑处在具有$\frac{1}{2}N+m$ 个向上自旋和$\frac{1}{2}N-m$ 个向下自旋的组态的系统。其能量为

$$U(m)=-2m\mu_0 H, \tag{38}$$

式中 μ_0 是自旋的磁矩。处在这种组态的系统在 $m\ll N$ 近似条件下的熵已在第四章求得，它是

$$\sigma(m)=N\log 2-\frac{2m^2}{N}, \tag{39}$$

其实并不一定要作这个近似，但这样作就使得论证更加明确。

作为m函数的朗道自由能函数是

$$\tilde{F}(m;\mathscr{T},H)\equiv U(m)-\mathscr{T}\sigma(m)$$

$$=-2m\mu_0H-\mathscr{T}N\log 2+\frac{2\mathscr{T}m^2}{N}。\quad (40)$$

此函数图形如图2、图3所示。可以看到，对给定m值，磁场趋向于降低此自由能，而温度趋向于增大此自由能。

当系统处在平衡时，对于恒定的$\mathscr{T}$、H，$\tilde{F}(m;\mathscr{T},H)$相对于$m$取极小。于是有

$$\left(\frac{\partial\tilde{F}}{\partial m}\right)_{\mathscr{T},H}=0=-2\mu_0H+\frac{4\mathscr{T}m}{N}。\quad (41)$$

满足这个平衡条件的m值记为$\langle m\rangle$，由式(41)有

$$\langle m\rangle=\frac{N\mu_0H}{2\mathscr{T}}。\quad (42)$$

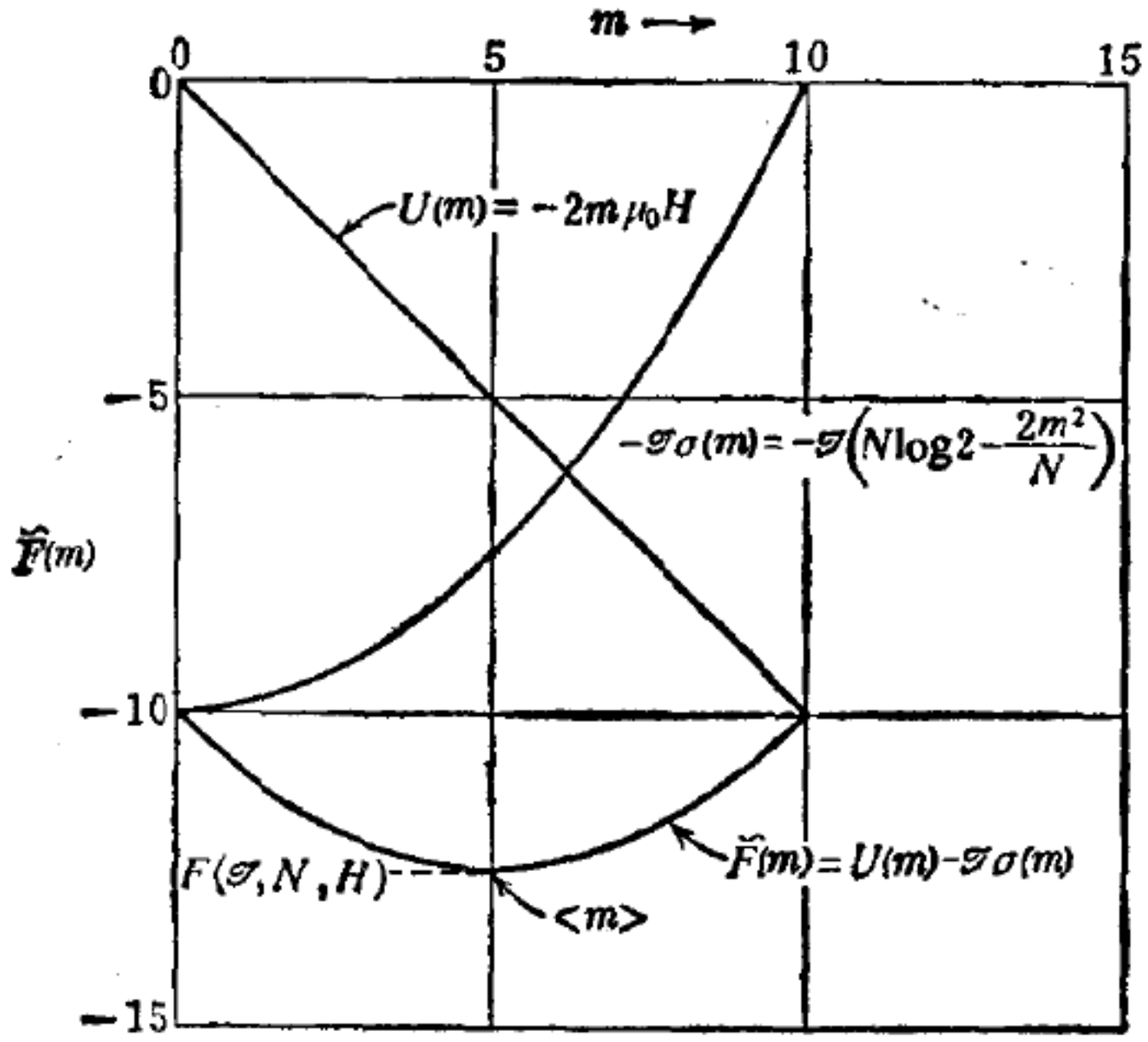


图2　对特定的温度$\mathscr{T}$，粒子数N和磁场H的值确定出自旋余量$2m$的平衡值$\langle m\rangle$。平衡位于$\tilde{F}(m)$的极小值处。在低温时F主要决定于U，但在高温时$-\mathscr{T}\sigma$便成为主要项。

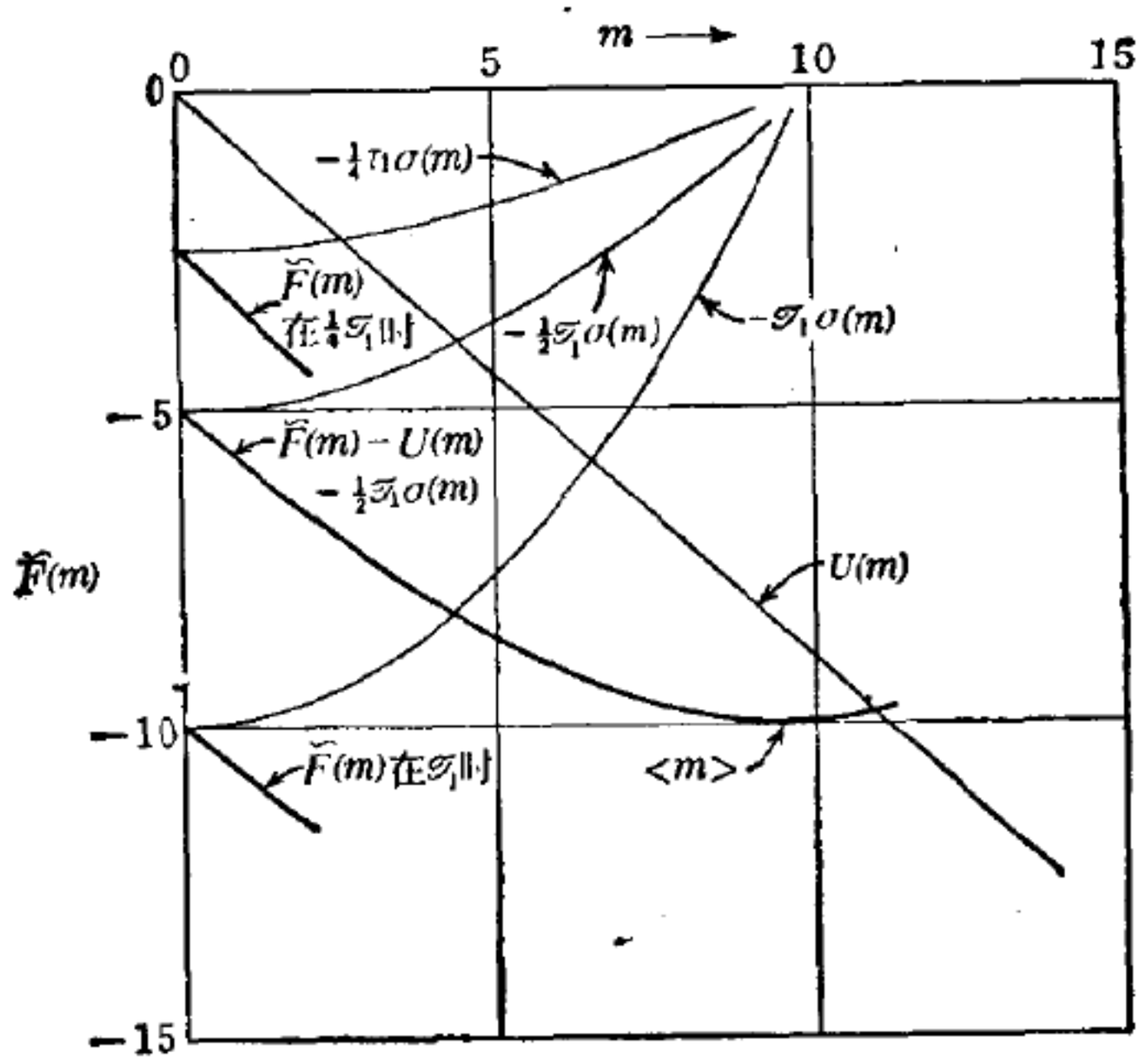


图3　在恒定H值时，三种温度：$\frac{1}{4}\mathscr{T}_1$，$\frac{1}{2}\mathscr{T}_1$，$\mathscr{T}_1$ 下的 $U(m)$ 和 $-\mathscr{T}\sigma(m)$的变化曲线。朗道自由能函数在 $\langle m\rangle = 20, 10$ 和5处分别出现极小。为了和图2的 $\mathscr{T}_1$曲线比较，这里只对$\frac{1}{2}\mathscr{T}_1$ 温度的情形下完整地作出自由能曲线。这里应注意，$\langle m\rangle$ 的变化和图2中$\langle m\rangle$的变化不同。

把此$\langle m\rangle$值代入到 $\tilde{F}(m;\ \mathscr{T},\ H)$ 中可以得到平衡时系统的自由能

$$F(\mathscr{T},H) = -N\mathscr{T}\log 2 - \frac{N\mu_0^2H^2}{2\mathscr{T}}。\qquad (43)$$

在这个问题中，自由能与独立变量 H，$\mathscr{T}$ 有关。

为验证式(42)和(43)，我们引用单位体积的关系式(23.37)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{\mathscr{T}} = -M。$$

现在由式(43)有

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{\mathscr{T}} = \frac{N\mu_0^2H}{\mathscr{T}},\qquad M = 2\mu_0\langle m\rangle = \frac{N\mu_0^2H}{\mathscr{T}},$$

它和式(42)相一致。式中的M是磁化强度。

[例] **自旋-自旋相互作用的平均场理论**①。在上述模型系统中，自旋只和外磁场相互作用，但彼此之间没有作用。现在附加考虑自旋间存在的相互作用。这里并不追究此相互作用的物理缘由。我们只要求它是顺磁性的作用：当更多的自旋彼此变得平行时，该系统的能量降低了。在此我们进一步假设——这称为**平均场近似**——相互作用能只取决于自旋余量，即向上的自旋超过向下的自旋的数目大小；也就是说，取决于$2|m|$。平均场近似是一个粗糙、然而却又有用的假设。它没有确切考虑真实相互作用对自旋间距离的依赖关系：在实际固体中，一对自旋间的相互作用强度是与这对自旋分隔的距离有关。所以，一对自旋互相平行的几率就依赖于它们分隔距离。

形式上，平均场近似在于把$-\alpha m^2$项附加到自由能函数中去，式中α为正的常数。这一项规定了自旋余量$2m$愈大则自由能函数的值愈低。因而只要与以前一样有$|m| \ll N$，式(40)变成

$$\tilde{F}(m) = -\alpha m^2 - 2m\mu_0 H - \mathscr{T} N \log 2 + \frac{2\mathscr{T} m^2}{N}, \tag{44}$$

平衡时，

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial m}\right)_{\mathscr{T},H} = 0 = -2\alpha m - 2\mu_0 H + \frac{4\mathscr{T} m}{N}, \tag{45}$$

因而取代式(42)有

$$\langle m \rangle = \frac{\frac{1}{2} N \mu_0 H}{\mathscr{T} - \frac{1}{2}\alpha N}。 \tag{46}$$

---

① 参见 ISSP 一书的第十六章，里面对同一问题给出了好几个物理学的求解方法。现在的正式解答包括在自由能函数的应用的练习中。有关自由能对铁电体的应用，请参见同书第十四章。

这个结果表明，在某一个温度值即分母项为零时的温度：

$$\mathscr{T}_c=\frac{1}{2}\alpha N。\tag{47}$$

$\langle m\rangle$会发生某种剧烈的变化。这个温度称为**居里温度**，它标志着铁磁性的开始。在温度低于$\mathscr{T}_c$时，即使$H=0$，$\langle m\rangle$也可以不为零，这就是所谓的铁磁性。但在$\sigma(m)$的表达式(39)中我们作了$|m|\ll N$的近似，而这个近似对于讨论铁磁态的更详尽的细节说来还不是太好。

[**习题 6**] **铁磁区域。**试把项βm^4附加到自由能函数式(44)中，式中β是正的常数。令$H=0$，求出当$\mathscr{T}\leqslant\mathscr{T}_c$时$\langle m\rangle$作为$\mathscr{T}$的函数的表达式，并简略作出这结果的曲线。

---

§6 理想气体的自由能和配分函数

我们利用第十一章的结果来求单原子理想气体的自由能和配分函数的表示式。这些结果具有料想不到的特征。

由式(21)的N个自由粒子系统的配分函数Z_N

$$Z_N=e^{-F/\mathscr{T}}=e^{-(U-\mathscr{T}\sigma)/\mathscr{T}}\tag{48}$$

出发，应用第十一章的结果$U=\frac{3}{2}N\mathscr{T}$和由萨克尔-特脱罗德方程给出的$\sigma$值，对自旋为零的原子求得

$$Z_N=e^{-\frac{3}{2}N}\left[\left(\frac{M\mathscr{T}}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{V}{N}\right)\right]^N e^{\frac{5}{2}N}=e^N N^{-N}V^N\left(\frac{M\mathscr{T}}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}N}。\tag{49}$$

利用斯特令近似公式

$$e^{-N}N^N\cong N!\tag{50}$$

把$e^N N^{-N}$合并，则有

$$Z_N = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar^2/M\mathscr{T})^{3/2}} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{V_Q}\right)^N, \tag{51}$$

这是理想气体极限条件下正确的配分函数。如果我们试图沿用历史上僵硬的方法推导这个式子，则就能更充分地估价这一重要结果的意义了。

由N个原子组成的理想气体的配分函数为

$$Z_N = \sum_l \exp[-\epsilon_l(N)/\mathscr{T}], \tag{52}$$

式中 $\epsilon_l(N)$ 是N个粒子系统的状态 l 的能量本征值。也许我们期望能够把式(52) 因式分解成每个粒子的各个配分函数的乘积①：

$$Z_N \overset{?}{=} \left[\sum_n e^{-\epsilon_n/\mathscr{T}}\right]^N, \tag{53}$$

提出这个乘积形式的根据在于粒子彼此独立无关。而且，式(53)保证了自由能 $F_N = -\mathscr{T}\log Z_N$ 对每个粒子是可加的。式中 ϵ_n是单个自由粒子轨道的能量本征值：

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \tag{54}$$

如第十章所示。

于是，式(53)成为

$$Z \overset{?}{=} \left[\sum_{n_x} e^{-\alpha n_x^2}\right]^{8N}, \tag{55}$$

其中

$$\alpha \equiv \frac{\hbar^2\pi^2}{2ML^2\mathscr{T}}。 \tag{56}$$

求和遍及所有正整数 n_x。

如果用积分对式(55)的求和作近似，可得

① 如我们将会看到的那样，式(53)等号上的疑问符号表示这个方程是不正确的。

$$\sum_{n_x} e^{-\alpha n_x^2} = \int_0^\infty dn_x e^{-\alpha n_x^2} = \left(\frac{\pi}{4\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} = (2\pi M\mathscr{T})^{\frac{1}{2}}\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)。 \quad (57)$$

因而由 $L^3 = V$，式(55)成为

$$Z \overset{?}{=} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}}(2\pi M\mathscr{T})^{\frac{3}{2}N} = \left(\frac{V}{V_Q}\right)^N \quad (58)$$

它和正确结果式(51)的差别是正确结果中多一个因子 $1/N!$。在推导式(58)时，倘若我们采用量子力学的理论，则答案甚至还会包含 $\hbar$。那么在上述论证中，错误出在什么地方呢？

表达式(58)给出的配分函数的值太大了，大出一个因子 $N!$。这种偏离是由于用量子力学处理N个全同粒子所引起的。式(58)过高地计算了N个粒子系统态的数目。即便粒子完全独立无关，在量子力学中还必须考虑到所谓全同粒子的不可分辨性这一点。这是泡利原理的一个方面，是对费密子和玻色子都有影响的方面。在前面几章中已自动正确地把它考虑进去了。它对理想气体问题的影响是：把N个粒子系统态的数目，也就是式(53)遍及所有态的求和值减少为原来的 $1/N!$。错误是在写下式(53)时犯的。意识到这一点后，作为一种替代，式(53)应该写成

$$Z = \frac{1}{N!}[\sum e^{-\epsilon_n/\mathscr{T}}]^N。 \quad (59)$$

前面式(49)至(51)正确(而且直接)的结果的优点是：整个不可分辨性问题自动作了处理，不带有任何牵强和含混。附录E对经典统计力学作了更进一步的讨论。

利用式(49)的 Z，由定义 $F \equiv U - \mathscr{T}\sigma$ 或由关系式 $F = -\mathscr{T}\log Z$可以求得N个原子的单原子理想气体的自由能。我们有

$$F = -N\mathscr{T}\left(1 + \log\frac{V}{NV_Q}\right), \quad (60)$$

其中 $V_Q \equiv (2\pi\hbar^2/M\mathscr{T})^{\frac{3}{2}}$。

下一章将给出热力势G的定义。它等于$U-\mathscr{T}\sigma+pV$或$F+pV$。对理想气体有$pV=N\mathscr{T}$，因而由式(60)导得

$$G=N\mathscr{T}\log cV_Q, \tag{61}$$

式中$c=N/V$是浓度。通常把G表示成p，$\mathscr{T}$和N的函数，所以，对理想气体有

$$G=N\mathscr{T}\log\frac{pV_Q}{\mathscr{T}}。 \tag{62}$$

从化学势的结果$\mu=(\partial F/\partial N)_{\mathscr{T}}$，如第十一章所求得的，理想气体的化学势为

$$\boxed{\mu=\mathscr{T}\log cV_Q,} \tag{63}$$

把它和式(61)比较，可以看到$G=N\mu$；这正是下一章导出的普遍结果。

[例] **激发的自由能。**试研究一复杂分子或包含以两种状态1和2中任一种状态存在的亚单元的系统。当亚单元和分子的其他部分隔离时，它的激发能量表示为

$$\Delta\epsilon=\epsilon_2-\epsilon_1。$$

当亚单元附着在分子上时，由于在附着点附近分子的弹性畸变，故激发能量变成

$$\Delta\epsilon'=\epsilon_2'-\epsilon_1'。$$

畸变能量和亚单元究竟处在状态1还是状态2的情况有关，而且分子振动能谱也会和亚单元的状态有关。因此，当亚单元从一状态变到另一状态时，该系统的每个振动态的能量随振动态的热占有率一起发生变化。因此亚单元状态对系统的能量的影响与温度有关。

若能量差$\Delta\epsilon$或$\Delta\epsilon'$与用于表示亚单元处在态1或态2的几

率的玻耳兹曼因子里的量没有关联时，则情况就复杂了。看来正确的能量差是和温度有关的，但由定义可知，这里的态是整个系统的态，所以整个计算方法都是建立在所有能量态和温度无关这个假设上。我们的方案是把能量 ϵ_l 代入到理论中去，然后求出所有的热效应。总之，我们能够求出和 $\Delta\epsilon$ 或 $\Delta\epsilon'$ 相似的一个量，它将给出所希望的亚单元问题的正确结果。

与温度无关的状态是指系统作为整体的那些状态而言，对于这样的系统，其配分函数为

$$Z=\sum_l e^{-\epsilon_l/\mathscr{T}}=e^{-F/\mathscr{T}}, \tag{64}$$

式中 F 是式(21)的自由能。我们现在假定，状态 ϵ_l 的集合能够分成两部分，一部分状态是亚单元处在状态 1；另一部分状态是亚单元处在状态 2。这样，配分函数就是这两部分之和：

$$Z=Z_1+Z_2=e^{-F_1/\mathscr{T}}+e^{-F_2/\mathscr{T}}, \tag{65}$$

式中自由能 F_1 和 F_2 的定义是

$$F_1\equiv-\mathscr{T}\log Z_1;\qquad F_2\equiv-\mathscr{T}\log Z_2。 \tag{66}$$

发现系统中亚单元处在状态 1 的几率是

$$P_1=\frac{Z_1}{Z}=\frac{e^{-F_1/\mathscr{T}}}{Z}, \tag{67}$$

P_2 也有类似的结果。

亚单元处在状态 2 的几率与处在状态 1 的几率之比为

$$\frac{P_2}{P_1}=\frac{e^{-F_2/\mathscr{T}}}{e^{-F_1/\mathscr{T}}}=e^{-(F_2-F_1)/\mathscr{T}}。 \tag{68}$$

因而，对于该系统中的许多能量状态受系统某一部分状态的特殊变化影响的过程来说，在系统的两种状态间，自由能的变化

$$\Delta F=F_2-F_1 \tag{69}$$

起到玻耳兹曼因子里的有效能量的作用。这个结果在化学中被广

泛地利用，但有时它却使物理学家感到奇怪。量 ΔF 可称为激发的自由能；它一般是温度的函数。

这一结果是对定容系统导出的，但可以把它推广到定压系统。和式(68)相似有

$$\frac{P_2}{P_1}=\frac{e^{-(pV_2+F)/\mathscr{T}}}{e^{-(pV_1+F)/\mathscr{T}}}=\frac{e^{-G_2/\mathscr{T}}}{e^{-G_1/\mathscr{T}}}, \tag{70}$$

式中的热力势 $G\equiv U-\mathscr{T}\sigma+pV$ 将在第十九章研究。利用第六章的方法，把它推广到与贮库作热接触和机械接触的系统，很容易导出式(70)的结果。伴随着系统和贮库之间体积的“交换”而发生的熵的变化是指数项出现 $-pV/\mathscr{T}$ 的原因。

参 考 文 献

E. A. Guggenheim, "Grand partition functions and the so-called 'thermodynamic probability.'" Journal of Chemical Physics **7**, 103 (1939).

第十九章　热力势，巨势和焓

自由能对讨论处在恒定体积和恒定温度的系统的平衡组态是有用的。但很多实验，特别在许多化学反应中，是在恒定压强(通常是一个大气压)条件下进行的。因而引入另一函数来处理恒定压强与恒定温度下的平衡组态的问题更为合适。这个新函数和自由能F有密切的关系。

我们定义热力势G为

$$\boxed{G\equiv U-\mathscr{T}\sigma+pV。} \tag{1}$$

它也常常称为吉布斯自由能；化学家常常称它为自由能。与第十八章完全类似，我们也可定义一个广义的即朗道热力势函数$\tilde{G}$来描述非平衡态的情况，并保留量G以标记热平衡时热力势的值。

§1　热力势的性质

热力势的主要性质是：

(a) 在恒定压强下和贮库作热接触的系统，平衡时热力势取极小。

(b) 对单一化学成分组成的系统，热力势除以粒子数等于化学势。

在第二十章和二十一章，我们将要介绍热力势在相平衡及化学平衡中的应用，两者都是有广泛意义的问题。

§2 熵和化学势

热力势的微分 dG 为

$$dG = dU - \mathscr{T}d\sigma - \sigma d\mathscr{T} + pdV + Vdp。 \tag{2}$$

在可逆变化中，热力学恒等式为

$$\mathscr{T}d\sigma = dU - \mu dN + pdV, \tag{3}$$

因而式(2)成为

$$\boxed{dG = \mu dN - \sigma d\mathscr{T} + V dp。} \tag{4}$$

由此可知，G 是变量 $N, \mathscr{T}, p$ 的函数，故此微分可以写成

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\mathscr{T},p} dN + \left(\frac{\partial G}{\partial \mathscr{T}}\right)_{N,p} d\mathscr{T} + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N,\mathscr{T}} dp。 \tag{5}$$

比较式(4)和式(5)，我们得到关系式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\mathscr{T},p} = \mu; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \mathscr{T}}\right)_{N,p} = -\sigma; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N,\mathscr{T}} = V。 \tag{6}$$

下面我们来研究作为 $N, \mathscr{T}$ 和 p 的函数的热力势。这里 $\mathscr{T}$ 和 p 是**强度量**：即当两个全同系统放置在一起时，强度量的量值并不改变。但 G 和粒子数 N 成线性关系：当两个全同系统放置在一起时 G 值增大一倍。由于 U，σ 和 V 都与 N 成线性关系，如果忽略可能存在的表面效应的话，就可以推导出这个结果。因而 G 对 $N, \mathscr{T}$ 和 p 的函数关系必然如下所示

$$G = N\Phi(p, \mathscr{T}), \tag{7}$$

式中 $\Phi(p, \mathscr{T})$ 只是 p 和 $\mathscr{T}$ 的函数，而与N无关。由式(7)得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,\mathscr{T}} = \Phi(p, \mathscr{T})。 \tag{8a}$$

在式(6)中我们看到

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,\mathscr{T}} = \mu, \tag{8b}$$

故 Φ 必定和 μ 完全相同，于是

$$\boxed{G(N,p,\mathscr{T}) = N\mu(p,\mathscr{T})。} \tag{9}$$

因此，对单组分系统而言，化学势等于每一粒子的热力势 G/N。如果同时有好几个化学组分存在，则要用对所有组分求和来代替式(19)，于是有

$$G = \sum_i N_i \mu_i \tag{10}$$

在第二十一章中，我们将在恒温恒压条件下，探究 $G = \sum N_i\mu_i$ 相对于参加反应的分子个数的变化取极小值这一性质，借此来阐述化学平衡理论。特别请参见式(21.18)—(21.22)。

[例] $\mathscr{T}\to 0$ 时的热膨胀。如果使 $\partial^2 G/\partial\mathscr{T}\partial p$ 和 $\partial^2 G/\partial p\partial\mathscr{T}$ 相等，则很容易求得另一个麦克斯韦关系：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial\mathscr{T}}\right)_p = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right)_{\mathscr{T}}。 \tag{11}$$

诚如热力学第三定律所指出的那样，若在 $\mathscr{T}\to 0$ 时熵趋近一恒定的极限值，则当 $\mathscr{T}\to 0$ 时 $(\partial\sigma/\partial p)_{\mathscr{T}}\to 0$，然后由式(11)可得 $\mathscr{T}\to 0$ 时 $(\partial V/\partial\mathscr{T})_p\to 0$。

体胀系数的定义是

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial\mathscr{T}}\right)_p, \tag{12}$$

当 $\mathscr{T}\to 0$ 它便趋于零。

[例] 单原子理想气体的热力势。在式(18.62)中我们求得

$$G = N\mathscr{T}\log V_Q + N\mathscr{T}\log\frac{p}{\mathscr{T}}。 \tag{13a}$$

用式(8)能够求得化学势为：

$$\mu(p,\mathscr{T})=\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,\mathscr{T}}=\mathscr{T}\log V_{Q}+\mathscr{T}\log\frac{p}{\mathscr{T}},\quad(13b)$$

它和第十一章的结果相同。

[例]①　**超流体液氦中的有效力。**假设我们把一个 He^4 原子加到液氦 He II 的超流体成分上去，同时保持体积不变。这时系统内能变化的表达式是

$$dU=\mathscr{T}d\sigma+\mu dN-pdV。\quad(14a)$$

但由于 $dV=0$ 以及超流体成分的熵为零，故 $d\sigma=0$。因此，对一个原子有

$$\Delta U=\mu。\quad(14b)$$

这个结果表明，液氦的化学势 μ 对超流体成分的运动说来就是有效势能。因而力学的加速度方程假定具有下列形式：

$$M\frac{d\mathbf{v}_s}{dt}=-\mathrm{grad}\mu,\quad(14c)$$

式中 $\mathbf{v}_s$ 是超流体速度，M 是 He^4 原子的质量。液氦 He II 的两种流体模型中都用到这个方程。

§3　平衡态的热力势极小

我们现在来研究如图 1 所示的系统，它与温度为 $\mathscr{T}$ 的热库(1)作热接触，同时和保持压强为 p 的压强贮库(2)作机械接触。假设系统加上这两个贮库的总能量恒定不变：

$$dU_s+dU_{r_1}+dU_{r_2}=0\quad(15)$$

① 这个例题在第一次阅读本教材时可以略去。

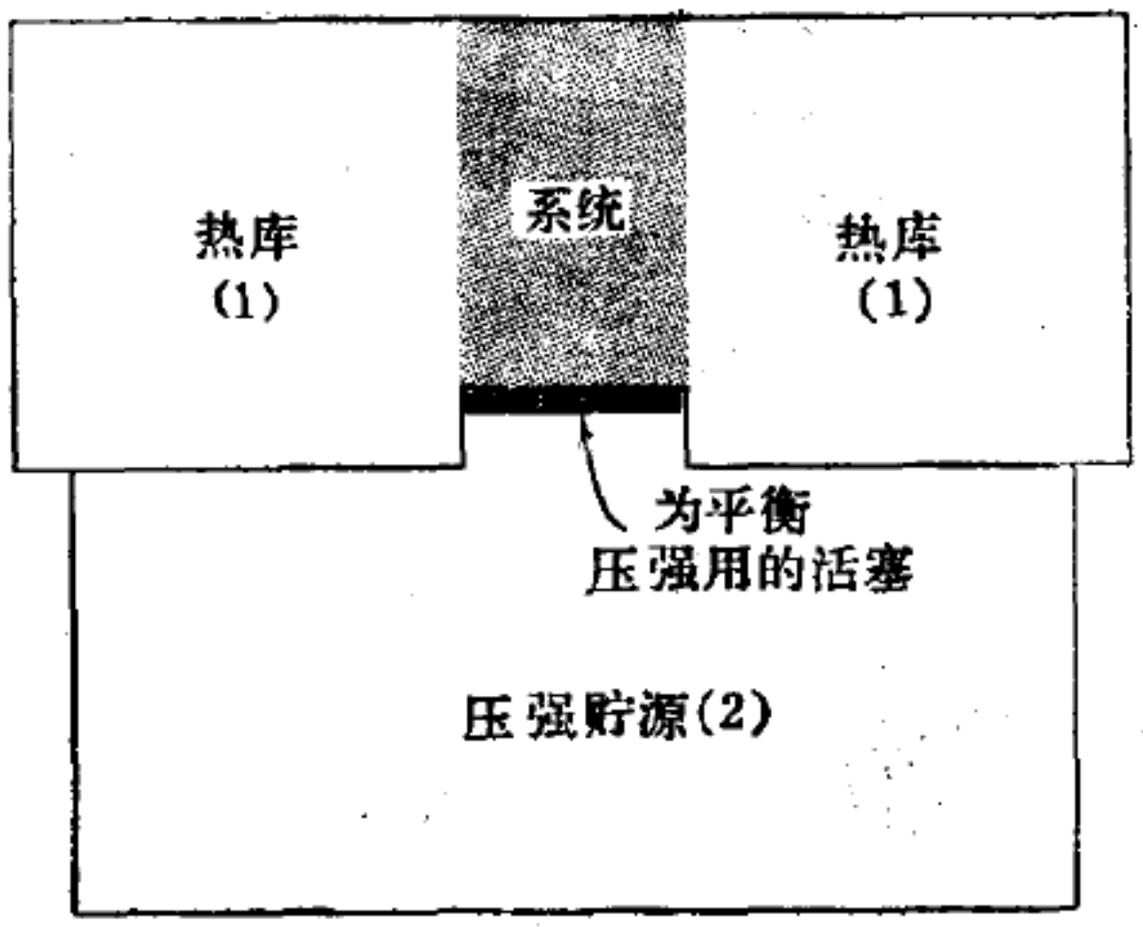


图1　和热库处在热平衡，同时与为维持恒压的压强贮库处在机械平衡的系统。该压强贮库是绝热的。

此系统加上热库，一起处在最可几组态时总的熵值是极大，所以

$$d\sigma_s + d\sigma_{r_1} = 0。 \tag{16}$$

这里没有把压强贮库的熵的变化包括在内，因为压强贮库既没有和系统也没有和热库作热接触。由热力学恒等式和式(16)，在可逆变化中有

$$dU_{r_1} = \mathscr{T} d\sigma_{r_1} = -\mathscr{T} d\sigma_s。 \tag{17}$$

借助于分隔系统和压强贮库的活塞的移动，可以使压强贮库对系统保持恒定的压强。压强贮库体积的减小引起系统的体积作等量的增加：

$$dV_s = -dV_{r_1}。 \tag{18}$$

压强贮库是绝热的，故它的熵不随体积变化。因而

$$dU_{r_1} = -pdV_{r_1} = pdV_s。 \tag{19}$$

把式(17)和(19)代入式(15)可得

$$0 = dU_s - \mathscr{T} d\sigma_s + pdV_s = d(U_s - \mathscr{T}\sigma_s + pV_s) = dG_s。 \tag{20}$$

因此，在恒温恒压时，系统的最可几组态的热力势取极值。

为了证明 G_s 的极值是极小值，必须研究有限变化 $\Delta\sigma_s$ 和

$\Delta\sigma_{r_1}$。因为熵在平衡时是极大值，故代替式(16)我们有

$$\Delta\sigma_s+\Delta\sigma_{r_2}\leqslant 0;\qquad \Delta\sigma_{r_1}\leqslant -\Delta\sigma_s; \tag{21}$$

对于有限变化，方程(20)可写成

$$\Delta U_s-\mathscr{T}\Delta\sigma_s+p\Delta V_s\geqslant 0, \tag{22}$$

故

$$\Delta G_s\geqslant 0。 \tag{23}$$

因而在恒温恒压时，对系统最可几状态的任何偏离都会使热力势增大。

§4 巨　　势

什么样的热力学函数对巨和$\mathscr{Z}$具有如同自由能对配分函数Z相同的关系呢？在第十八章我们已求得

$$F=-\mathscr{T}\log Z。 \tag{24}$$

类似地我们引入一个Ω函数，其定义是

$$\mathscr{Z}\equiv e^{-\Omega/\mathscr{T}};\quad 即\quad \Omega\equiv -\mathscr{T}\log\mathscr{Z}, \tag{25}$$

式中$\mathscr{Z}$是巨和，Ω是大写希腊字母，读作奥米伽。式(25)定义的Ω称为巨势。

巨势具有一些有意义的性质。我们首先证明，式(25)的定义是和下式一致的：

$$\Omega=U-\mathscr{T}\sigma-N\mu。 \tag{26}$$

我们对此式取微分，则有

$$d\Omega=dU-\mathscr{T}d\sigma-\sigma d\mathscr{T}-\mu dN-Nd\mu, \tag{27}$$

对可逆过程应用热力学恒等式$\mathscr{T}d\sigma=dU+pdV-\mu dN$，可得

$$d\Omega=-\sigma d\mathscr{T}-pdV-Nd\mu。 \tag{28}$$

因而Ω是$\mathscr{T}$，V，μ的函数。由式(28)有

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathscr{T}}\right)_{V,\mu}=-\sigma;\quad\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},\mu}=-p;\quad\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{\mathscr{T},V}=-N。\tag{29}$$

为证明 $\Omega=U-\mathscr{T}\sigma-N\mu$，利用巨和的定义

$$\mathscr{Z}=\sum_N\sum_l e^{(N\mu-\epsilon_l)/\mathscr{T}},$$

并对 $\Omega=-\mathscr{T}\log\mathscr{Z}$ 求导数可得

$$\frac{\partial\Omega}{\partial\mathscr{T}}=\frac{\partial}{\partial\mathscr{T}}(-\mathscr{T}\log\mathscr{Z})$$

$$=-\log\mathscr{Z}+\frac{1}{\mathscr{T}}(N\mu-U)=\frac{\Omega+N\mu-U}{\mathscr{T}}。\tag{30}$$

由式(29)可知，上式左边等于$-\sigma$；同时由式(26)可知，上式右边也等于$-\sigma$。所以式(25)和式(26)是一致的；用式(9)直接把吉布斯因子代入到玻耳兹曼的熵定义的表示式(7.50)也可以导出它们是相等的这个结论。

因为由式(1)和(9)可得

$$G=U-\mathscr{T}\sigma+pV=N\mu,\tag{31}$$

故我们可以把式(26)的巨势写成

$$\boxed{\Omega=-pV=-\mathscr{T}\log\mathscr{Z}。}\tag{32}$$

这个简单关系式在真实气体理论中是很有用的。真实的气体是非理想气体；它可以是简并的，原子间彼此也可以有相互作用。

广义势 Ξ(希腊字母，读作“克西”)为：

$$\Xi(\mathscr{T},p,N)\equiv\sum_s\sum_l e^{-(\epsilon_s+pV_s)/\sigma};\tag{33}$$

它具有一有意义的性质，即 $G=-\mathscr{T}\log\Xi$。为证明这点，我们以 $\mathscr{T}$，p，N 为独立变量求出 $d(\log\Xi)$；再利用 $\mu=\partial U/\partial N$，然后由热力学恒等式把它和$-G/\mathscr{T}$ 的微分作比较。

[习题 1] 费密气体的状态方程。(a)证明，对费密气体有

$$pV = \mathscr{T}\int_0^\infty d\epsilon \mathscr{D}(\epsilon)\log[1+e^{(\mu-\epsilon)/\mathscr{T}}], \tag{34}$$

式中 $\mathscr{D}(\epsilon)$是单位能量间隔的轨道数。(b)利用自由粒子 $\mathscr{D}(\epsilon)$的明显表达式,对式(34)作分部积分则得到

$$pV = \frac{2}{3}\int_0^\infty d\epsilon\, \epsilon\mathscr{D}(\epsilon)\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/\mathscr{T}}+1} = \frac{2}{3}U, \tag{35}$$

它和习题(11.4)给出的普遍结果相符。

[习题 2] 无相互作用的点阵气体的状态方程。(a)对附录B的点阵气体,证明有

$$\mathscr{Z} = (1+\lambda)^{N_0}。 \tag{36}$$

式中 N_0 是点位数目,λ 由原子数 N 表示的关系

$$\frac{N}{N_0} = \frac{\lambda}{1+\lambda} \tag{37}$$

来确定。

(b) 证明

$$pV = N_0\mathscr{T}\log\frac{N_0}{N_0-N}。 \tag{38}$$

(c) 证明对 $N \ll N_0$,这个式子简化成理想气体定律的形式

$$pV \cong N\mathscr{T}, \tag{39}$$

它与附录B相符。

§5 焓①

焓H的定义是

$$\boxed{H \equiv U + pV}。 \tag{40}$$

① 焓是一个系统的热力学函数,在英文中有多种名称,如 enthalpy, heat function, heat content, total heat 等,我们都用焓表示。——译者注

当把H作为焓的符号使用时，读者绝不要把它和磁场或哈密顿量相混淆。

dH 的微分是

$$dH = dU + pdV + Vdp。 \tag{41}$$

利用热力学恒等式

$$\mathscr{T}d\sigma = dU - \mu dN + pdV, \tag{42}$$

我们有

$$dH = \mathscr{T}d\sigma + Vdp + \mu dN。 \tag{43}$$

在恒定压强($dp = 0$)和恒定组分($dN = 0$)条件下，如果把热量可逆地加到系统中去，则有

$$dH = \mathscr{T}d\sigma = DQ \tag{44}$$

在这些条件下，H的变化等于所加入的热量。这就是函数 $H = U + pV$ 命名为焓的缘由。

由式(43)可以看到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \sigma}\right)_{p,N} = \mathscr{T}; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{\sigma,p} = \mu; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{\sigma,N} = V。 \tag{45}$$

由式(44)得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \mathscr{T}}\right)_{p,N} = \mathscr{T}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mathscr{T}}\right)_{p,N}, \tag{46}$$

所以定压热容量由下式给出：

$$C_p \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N}。 \tag{47}$$

通常在实验上测定 C_p 比测定 C_V 来得简单。因而化学家们一般只提供由式(47)中 C_p 的积分得到的焓值表：

$$\boxed{H(\mathscr{T}) = H(0) + \int_0^T dTC_p(T)。} \tag{48}$$

液态水的结果如图 2 所示。

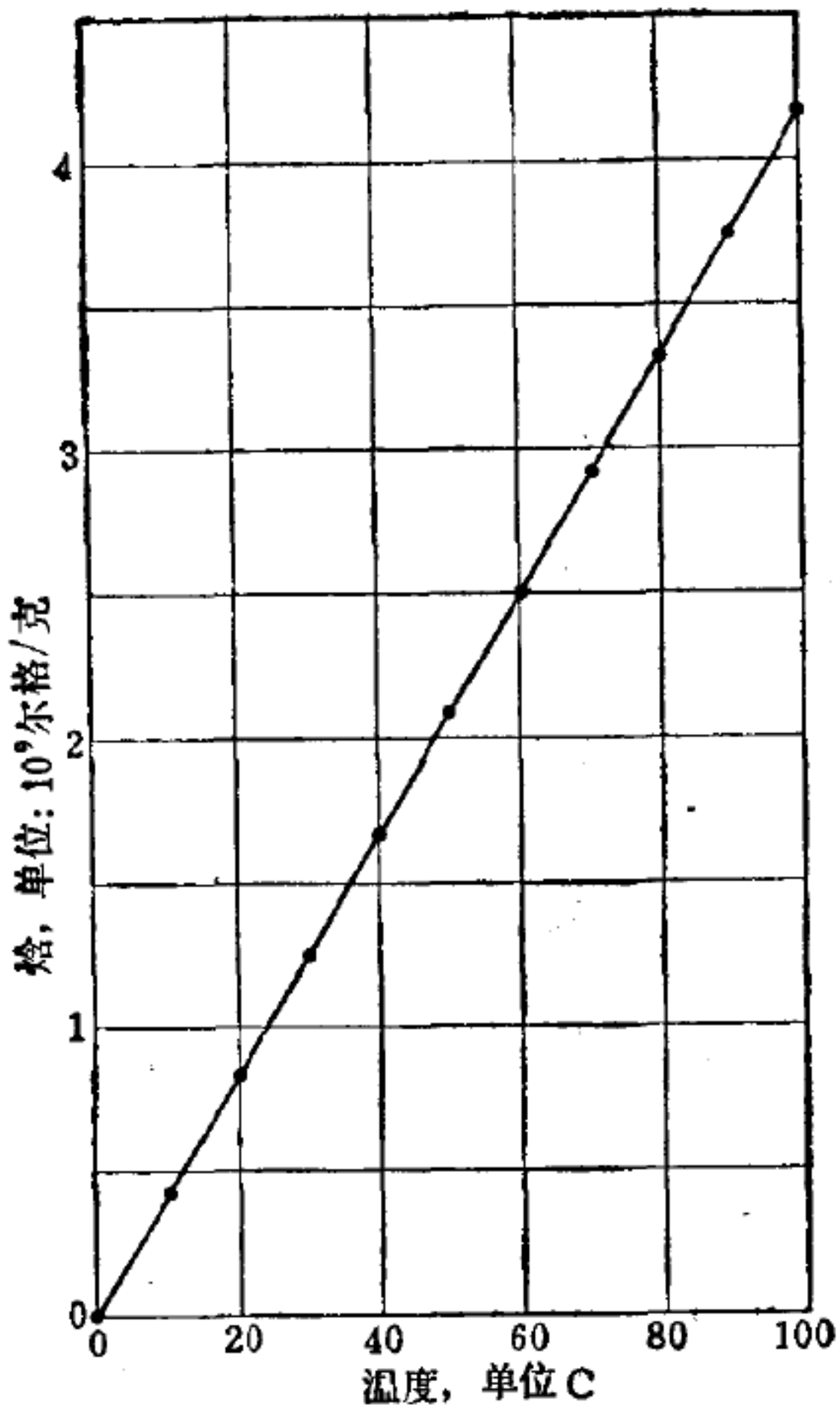


图2　在一个大气压、0℃时(对空气是饱和的)水的焓。由于在这个范围内 C_p 与温度无关，所以它与 T 的关系是近似线性关系。

[例]　**C_V 和 C_p 之间的普遍关系式。**由于从直接测量易于得到 $(\partial V/\partial T)_p$ 和 $(\partial V/\partial p)_T$，所以用这些导数表示 C_p-C_V 是比较方便的。在前面第十一章已求得一摩尔理想气体的 $C_p-C_V=R$。下面的普遍结果在于我们成功地运用了热力学关系。

我们把熵 S 看成是温度 T 和压强 p 的函数，对它取微分得

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp。\tag{49}$$

求出$(\partial S/\partial T)_V$为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \tag{50}$$

或者,在乘以T后有

$$C_V=C_p+T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V。 \tag{51}$$

利用由式(11)导得的麦克斯韦关系$(\partial S/\partial p)_T=-(\partial V/\partial T)_p$,我们有

$$C_V=C_p-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V。 \tag{52}$$

为进一步进行计算,写下

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp, \tag{53}$$

因而对等容过程有

$$0=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V。 \tag{54}$$

把式(54)整理得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=-\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}。 \tag{55}$$

现在合并式(52)和(55),有

$$C_V=C_p+\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}。 \tag{56}$$

这个重要关系式可以用**热膨胀率**α和**绝热压缩率**K_T表示,其中

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{57}$$

$$K_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T。 \tag{58}$$

因而热容量之差为

$$\boxed{C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{K_T},} \tag{59}$$

式中 C_p 和 C_V 是对体积等于 V 的材料来说的。

由式(12)可知，$T\to 0$ 时 $\alpha\to 0$，而真实材料的压缩率趋向于一有限的极限值。因而当 $T\to 0$ 时有 C_p 趋近于 C_V。

定压热容量和定容热容量之比为 C_p/C_V 用 γ 表示(希腊字母，读作“伽玛”)，由式(59)我们有

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{TV\alpha^2}{C_V K_T}。 \tag{60}$$

§6 有用的热力学关系式小结

(a) 熵 $\sigma(U, N, V)$的关系式：

$$\frac{1}{\mathscr{T}} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{N,V}, \quad -\frac{\mu}{\mathscr{T}} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{U,V}, \quad \frac{p}{\mathscr{T}} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{U,N}。$$

(b) 内能 $U(\sigma, V, N)$的关系式：

$$\mathscr{T} = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{V,N}, \qquad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma,N}, \qquad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\sigma,V}。$$

(c) 内能 $U(\mathscr{T}, V, N)$的关系式：

$$\sigma = \int_0^U \frac{dU}{\mathscr{T}}, \qquad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = k_B\left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{T}}\right)_{V,N}。$$

(d) 化学势 $\mu(\mathscr{T}, V, N)$的关系式：

$$\sigma = -\int_0^N dN \cdot \frac{\mu}{\mathscr{T}}。$$

(e) 配分函数 Z 或自由能 $F(\mathscr{T}, V, N) = U - \mathscr{T}\sigma = -\mathscr{T}\log Z$ 的关系式：

$$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathscr{T}}\right)_{V,N} = \mathscr{T}\frac{\partial}{\partial \mathscr{T}}\log Z + \log Z;$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\mathscr{T},N} = \mathscr{T}\frac{\partial}{\partial V}\log Z;$$

$$U = -\mathscr{T}^2\frac{\partial}{\partial \mathscr{T}}\frac{F}{\mathscr{T}} = \mathscr{T}^2\frac{\partial}{\partial \mathscr{T}}\log Z;$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\mathscr{T},V} = -\mathscr{T}\frac{\partial}{\partial N}\log Z。$$

(f) 巨和$\mathcal{Z}(T, \mu, V)$的关系式：

$$\sigma = \frac{\partial}{\partial \mathscr{T}}(\mathscr{T}\log \mathcal{Z}); \qquad \text{[由式(19.30)得到]}$$

$$pV = \mathscr{T}\log \mathcal{Z};$$

$$N = \mathscr{T}\frac{\partial}{\partial \mu}\log \mathcal{Z} = \lambda\frac{\partial}{\partial \lambda}\log \mathcal{Z}。$$

(g) 热力势 $G(\mathscr{T}, p, N) = U - \mathscr{T}\sigma + pV$ 的关系式：

$$\sigma = -\left(\frac{\partial G}{\partial \mathscr{T}}\right)_{p,N}; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{\mathscr{T},N}; \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\mathscr{T},p}; \quad G = N\mu。$$

(h) 焓 $H(\sigma, p, N)$的关系式：

$$\mathscr{T} = \left(\frac{\partial H}{\partial \sigma}\right)_{p,N}; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{\sigma,N}; \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{\sigma,p};$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} = k_B\left(\frac{\partial H}{\partial \mathscr{T}}\right)_{p,N}$$

第二十章　蒸气压方程

§1 等 温 线

在恒定温度条件下一定数量的物质的压强随体积变化的曲线是由该物质的热力学性质决定的。这种曲线称为**等温线**。本章研究真实气体的等温线，其中原子和分子彼此有相互作用，而且在适当条件下可以束缚在一起形成液相或固相。相就是系统的一部分，性质均匀并具有确定的边界。

真实气体的等温线在 $p-V$ 图上能够表示出相互达到平衡的液-气共存的区域。如图 1 所示，有一部分体积含有气相原子或气相原子。蒸气这一术语是用以表征和它的液态或固态达到平衡的那种气体。

在固-气共存的低温区也存在等温线，这里对液-气平衡叙述的每个论断对固-气平衡和液-固平衡也都成立。

只有当等温线的温度低于某一**临界温度** T_c 时，液-气才可能在这段等温线内共存。在高于临界温度的等温线上，不论压强多大，只有单相即流体相存在(这里既没有任何理由把它称为液体，也没有任何理由把它称为气体，因而把它称为流体)。几种有代表性气体的临界温度值在表 1 列出。

液相和气相绝不能沿体积为零到体积为无穷大的整个等温线范围内都共存，而最多只是在其中一段范围内共存。对于温度恒定和原子数恒定的系统，存在着一个体积值，凡体积大于这个值时，其中的全部原子都以气相存在。在室温下，置放在抽空密封钟罩内

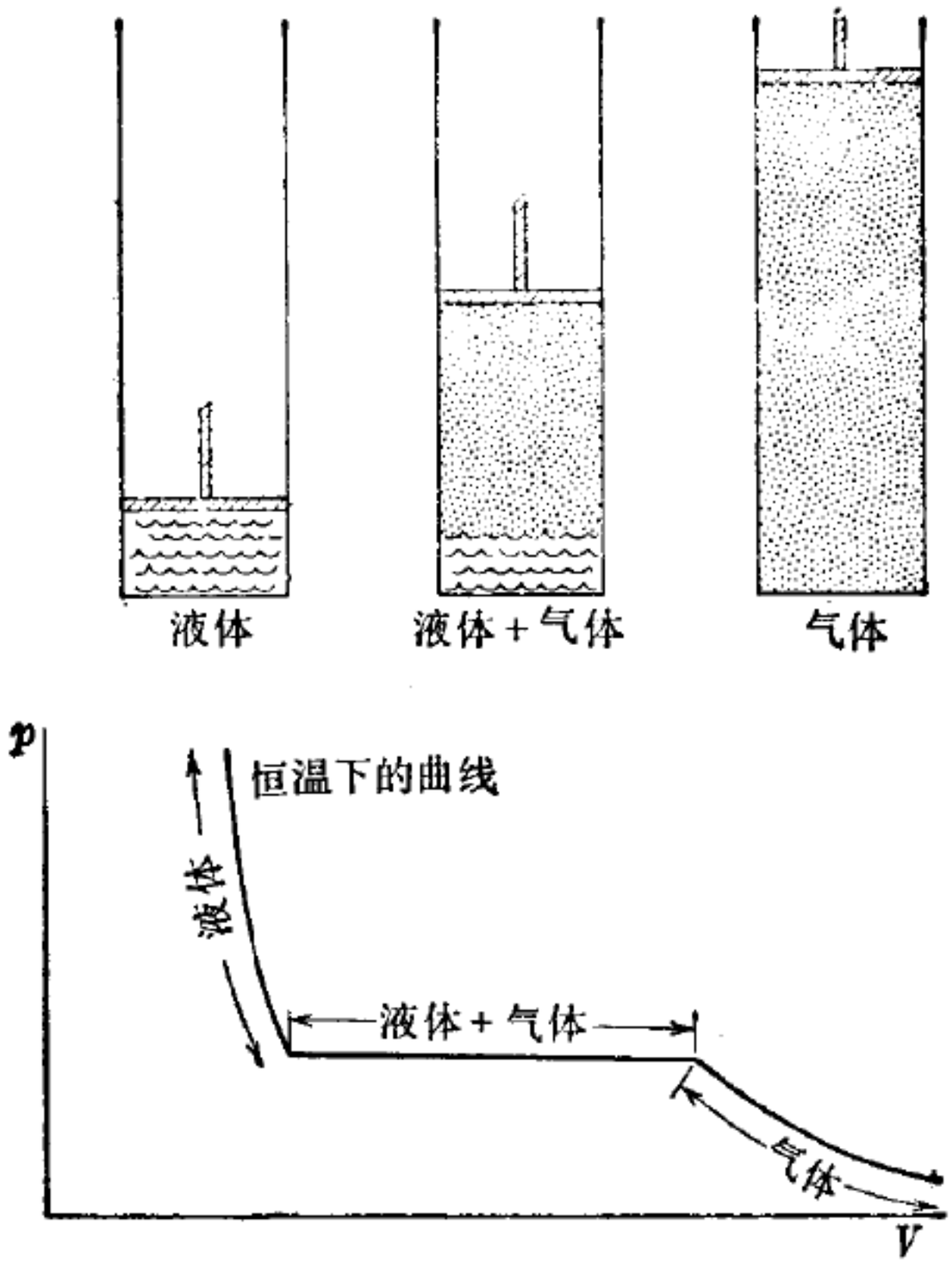


图1　在液相和气相可以共存的温度，也就是 $T<T_c$ 时，真实气体的压强-体积等温线。在液体＋气体的两相区域，压强恒定，但体积可以变化。对给定的温度，只存在单一压强值能使液-气平衡。倘若在此压强下使活塞向下运动，某些气体会凝结成液体，但只要还有气体残留，压强就能保持不变。

表1　气体的临界温度

	T_c 单位：K		T_c 单位：K
He	5.2	H_2	33.2
Ne	44.4	N_2	126.0
Ar	151	O_2	154.3
Kr	210	H_2O	647.1
Xe	289.7	CO_2	304.2

的小水滴会全部蒸发掉，而使钟罩内充满处在某一低压下的 H_2O 气体。暴露在正常空气中的水滴在室温下也会全部蒸发掉。但存在着一个体积值；体积小于此值时，蒸气中的原子都会凝聚成液态。这些体积关系如图 1 所示。

§2 相 平 衡

两相共存的热力学条件就是作热接触、扩散接触和机械接触的两个系统的平衡条件。这些条件是 $\mathscr{T}_1=\mathscr{T}_2$，$\mu_1=\mu_2$，$p_1=p_2$ 或

$$\mathscr{T}_l=\mathscr{T}_g;\quad \mu_l=\mu_g;\quad p_l=p_g, \tag{1}$$

式中下标 l 和 g 分别表示液相和气相。

这些条件中最有意义的是：如果两相共存，则它们的化学势相等。化学势的值是在液相和气相共同温度和共同压强条件下取的，故

$$\boxed{\mu_l(p,\mathscr{T})=\mu_g(p,\mathscr{T})。} \tag{2}$$

在 p-$\mathscr{T}$ 图两相不共存的一般点上，等式(2)不能成立：如果 $\mu_l<\mu_g$，则只有液相是稳定的，但如果 $\mu_g<\mu_l$，则只有气相才是稳定的。应该记住在过热过程和过冷过程中可能会出现亚稳相。

§3 p 随 $\mathscr{T}$ 变化的共存曲线的推导

令 p_0 是在温度 $\mathscr{T}_0$ 时气液两相共存的压强。假定两相也在邻近的点 p_0+dp，$\mathscr{T}_0+d\mathscr{T}$ 处共存。p-$\mathscr{T}$ 图上的两相共存曲线把 p-$\mathscr{T}$ 平面划分成相图，图 2 所示为 H_2O 的相图。其共存条件为

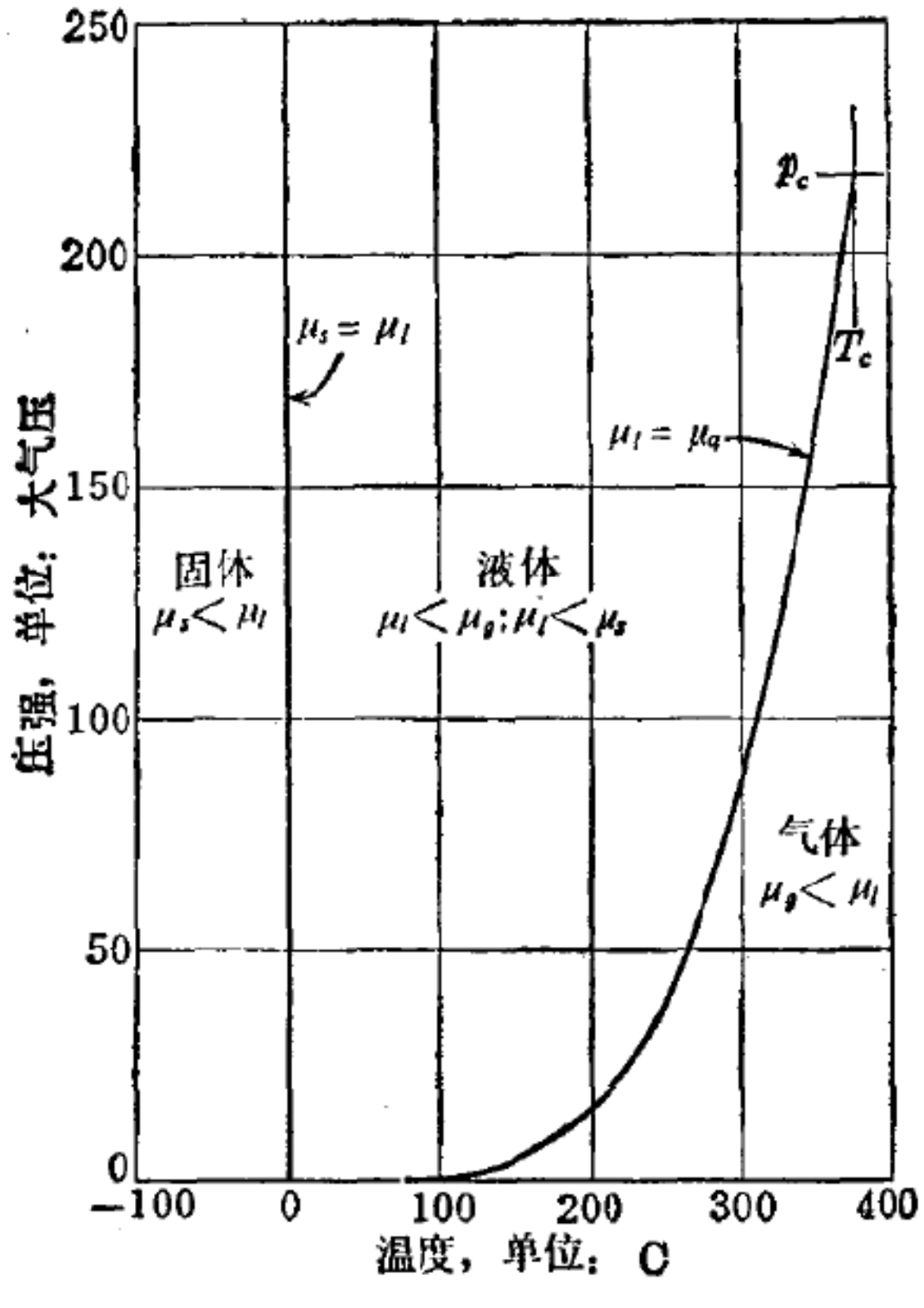


图2 H_2O 相图。图上画出了固、液、气相的化学势 μ_s，μ_l 和 μ_g 的关系。这里冰和水的相边界不是严格的垂直线，实际的斜率是负值，不过量值很大。

$$\mu_g(p_0, \mathscr{T}_0) = \mu_l(p_0, \mathscr{T}_0), \tag{3}$$

和

$$\mu_g(p_0 + dp, \mathscr{T}_0 + d\mathscr{T}) = \mu_l(p_0 + dp, \mathscr{T}_0 + d\mathscr{T})。 \tag{4}$$

方程(3)和(4)给出了 dp 和 $d\mathscr{T}$ 之间的关系。

对式(4)两边作级数展开可得

$$\mu_g(p_0, \mathscr{T}_0) + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p}\right)_{\mathscr{T}} dp + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial \mathscr{T}}\right)_p d\mathscr{T} + \cdots$$

$$= \mu_l(p_0, \mathscr{T}_0) + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial p}\right)_{\mathscr{T}} dp + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial \mathscr{T}}\right)_p d\mathscr{T} + \cdots。 \tag{5}$$

利用式(3)和(5)，在 dp 和 $d\mathscr{T}$ 趋于零的极限条件下得到

$$\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p}\right)_{\mathscr{T}} dp + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial \mathscr{T}}\right)_p d\mathscr{T} = \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial p}\right)_{\mathscr{T}} dp + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial \mathscr{T}}\right)_p d\mathscr{T}。 \quad (6)$$

把这个结果经过整理后给出

$$\frac{dp}{d\mathscr{T}} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_l}{\partial \mathscr{T}}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial \mathscr{T}}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p}\right)_{\mathscr{T}} - \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial p}\right)_{\mathscr{T}}}, \quad (7)$$

这就是共存曲线或**蒸气压曲线**的微分方程。

式(7)中出现的化学势的导数可以用易于测量的物理量来表示。在第十九章中论述热力势时我们已求得关系式

$$G = N\mu(p, \mathscr{T}); \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N,\mathscr{T}} = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \mathscr{T}}\right)_{N,p} = -\sigma。 \quad (8)$$

利用定义

$$v \equiv \frac{V}{N}; \qquad s = \frac{S}{N}, \quad (9)$$

有

$$\frac{1}{N}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N,\mathscr{T}} = \frac{V}{N} = v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T;$$

$$\frac{1}{N}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N,p} = -\frac{S}{N} = -s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p。 \quad (10)$$

我们记得 $\mathscr{T} = k_B T$ 和 $S = k_B \sigma$。因而式(7)的 dp/dT 成为

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l}。} \quad (11)$$

式中 $s_g - s_l$ 是把一个分子从液相转移到气相时系统熵的增加，$v_g - v_l$ 是把一个分子从液相转移到气相时系统体积的增加。

我们要从根本上理解：式(11)的导数 dp/dT 并不直接来自气体的状态方程。这个导数既不是由 $pV = Nk_B T$，也不是由这个状

态方程的其他修正形式计算得来的。反之，这个导数是指 p 和 T 的一种非常特殊的变化，在此变化中气-液两相一直共存。只要遵从 $N_l + N_g = N$（为常数）的条件，体积变化时每个相的原子数也发生变化。这里 N_l 和 N_g 分别表示液相和气相的原子数。

当系统的温度保持恒定时，把一个分子准静态地从液相转移到气相时，必须给系统增加一定的热量；量 $s_g - s_l$ 直接与这个热量值有关（如果在这个过程中，外界没有给系统提供热量，则分子转移到气相时，系统的温度会下降）。根据准静态过程中热量和熵的变化之间的联系，准静态转移中附加的热量为

$$DQ = T(s_g - s_l)。 \tag{12}$$

量

$$L \equiv T(s_g - s_l) \tag{13}$$

为**汽化潜热**的定义，它是用初等量热学很容易测定的量。

令

$$\Delta v = v_g - v_l \tag{14}$$

表示把一个分子从液相转移到气相时的体积变化。将式(11)、(13)和(14)合并可得

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta v}。} \tag{15}$$

此式称为**克劳修斯-克拉珀龙方程**或**蒸气压方程**。这个方程的推导成功是热力学学科早期的一个显著的成就。实验上很容易确定式(15)两边的量值，并且以很高的精度证实了这个方程的正确性。

另外，如果作出下列两个近似，则可得到式(15)特别有用的形式：

(a) 假定 $v_g \gg v_l$：即以气相形式存在的一个原子占有的体积

远远大于以液相(或固相)形式存在的时的体积，故可以用 v_g 代替 Δv：

$$\Delta v \cong v_g = \frac{V_g}{N_g}。 \tag{16}$$

在大气压下 $v_g/v_l \approx 10^3$，所以这是很好的近似。

(b) 假定理想气体定律 $pV_g = N_g k_B T$ 适用于气相，故式(16)可以写成为

$$\Delta v \cong \frac{k_B T}{p}。 \tag{17}$$

利用这种程度适中的近似，蒸气压方程成为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{k_B T^2} p; \qquad \frac{d}{dT} \log p = \frac{L}{k_B T^2}, \tag{18}$$

式中 L 是每个分子的潜热。若给定 L 作为温度的函数，对这个方程可以积分求得共存曲线。

此外，如果在所研究的温度范围内潜热 L 与温度无关，则可以把 $L = L_0$ 提出积分号外，因而对式(18)积分得到

$$\int \frac{dp}{p} = \frac{L_0}{k_B} \int \frac{dT}{T^2}, \tag{19}$$

因而

$$\log p = -\frac{L_0}{k_B T} + 常数; \qquad p(T) = p_0 e^{-L_0/k_B T}, \tag{20}$$

式中 p_0 是常数。我们记得 L_0 的定义是一个分子汽化的潜热。如果 L_0 改为代表一摩尔的潜热，则式(20)成为

$$p(T) = p_0 e^{-L_0/RT}, \tag{21}$$

式中 R 是气体常数，如式(11.39)所示，$R \equiv N_0 k_B$。

图 3 是 $\log p$ 随 $1/T$ 变化的、正如近似结果式(20)所预示的那样水和冰的蒸气压曲线。在很大范围内这曲线是线性的。

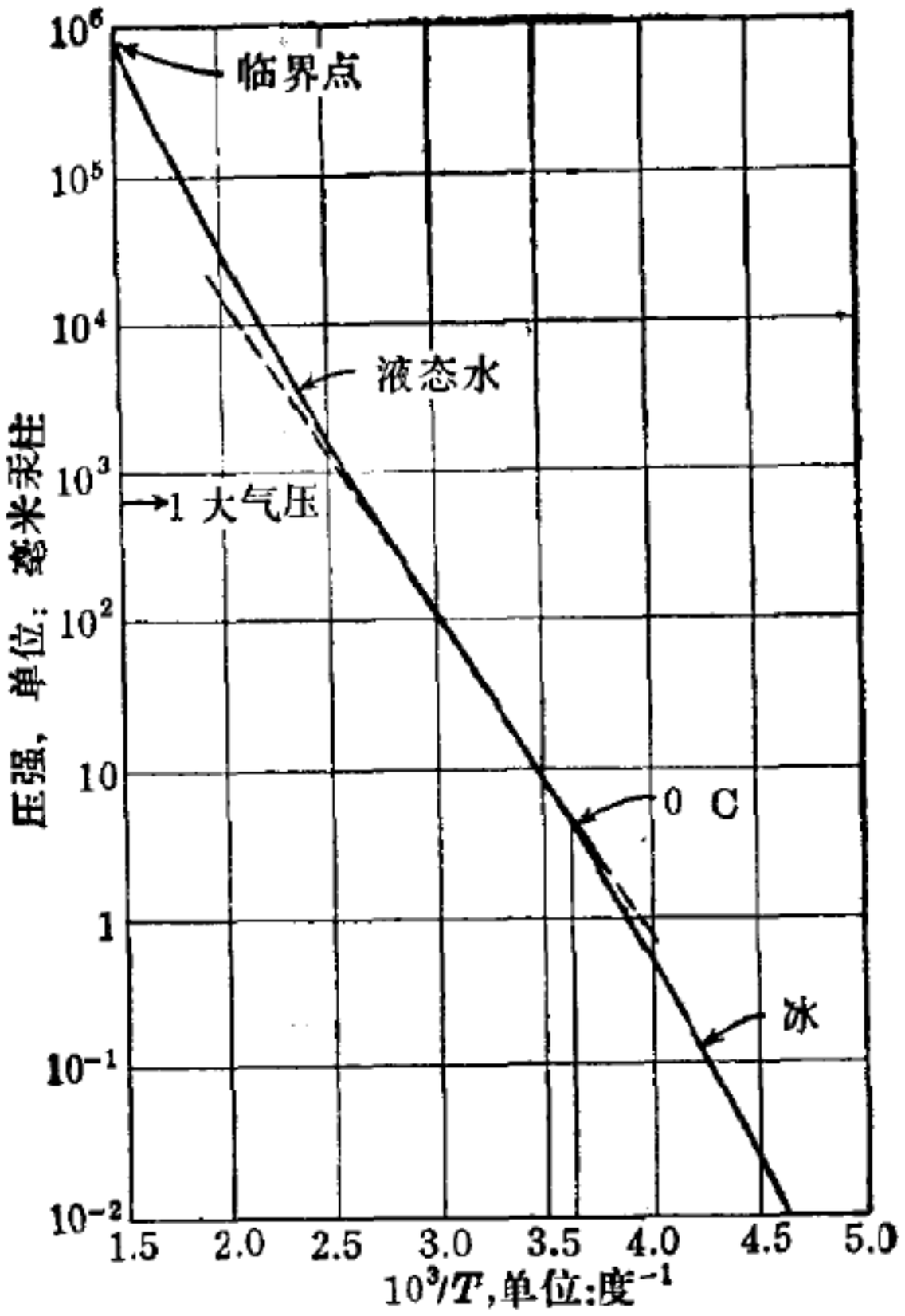


图3　相对于 $1/T$ 作出的水和冰的蒸气压曲线。纵坐标是对数坐标，虚线是一直线。

He^4 的蒸气压曲线如图 4 所示。在 1 到 5K 之间的温度测量工作中，广泛地用到了这条曲线。

图 17.2 画出了低温下 He^4 的相图。我们注意到低于 1.4 K 的液-固线接近于水平线，由式(11)可以推断出，在这区域内液体的熵非常接近等于固体的熵，因而几乎没有任何熔化的潜热。由于正常液体的结构较之固体无序得多，所以很显然，这两相的熵值应该相同。在低温下 He^3（图 17.6）的液-固曲线斜率是负的；由于固体的体积小于液体的体积，由式(11)得出，在这个区域内，液体的熵值小于固体的熵值，固体比液体更为无序！

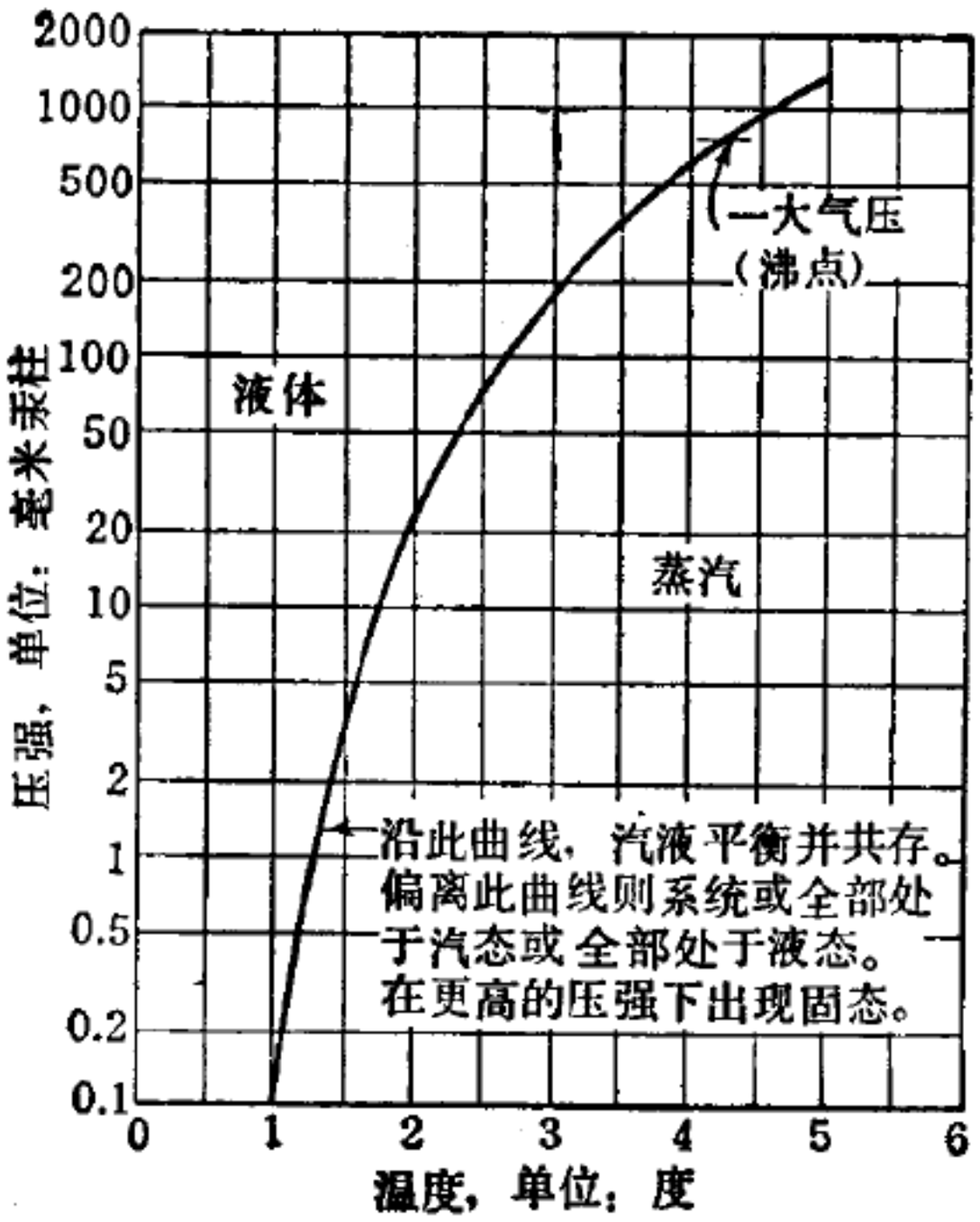


图4　He^4 蒸气压随温度变化的曲线。

〔例〕　**气-固相平衡的模型系统。**我们建立一个简单模型来描述与气体达到平衡的固体，如图5所示。可以很容易地导出这个模型的蒸气压方程，正由于此模型比较简单，故这里讨论的是固体而不是液体。

设此固体由N个原子组成，每个原子的束缚情况如同频率为ω的谐振子受固定力心的束缚一样。处在基态的每个原子的束缚能为ϵ_0，也就是说，以静止的自由原子为标准，基态原子的能量是$-\epsilon_0$。单个谐振子的能态是$n\hbar\omega-\epsilon_0$，式中n是正整数或零（图6），为简单起见，设每个原子只能作一维振动。三维情况下谐振子的结果留作习题讨论。

固体中单个谐振子的配分函数为

$$Z_1=\sum_n e^{-(n\hbar\omega-\epsilon_0)/\tau}=e^{\epsilon_0/\tau}\sum_n e^{-n\hbar\omega/\tau}=\frac{e^{\epsilon_0/\tau}}{1-e^{-\hbar\omega/\tau}}。\qquad(22)$$

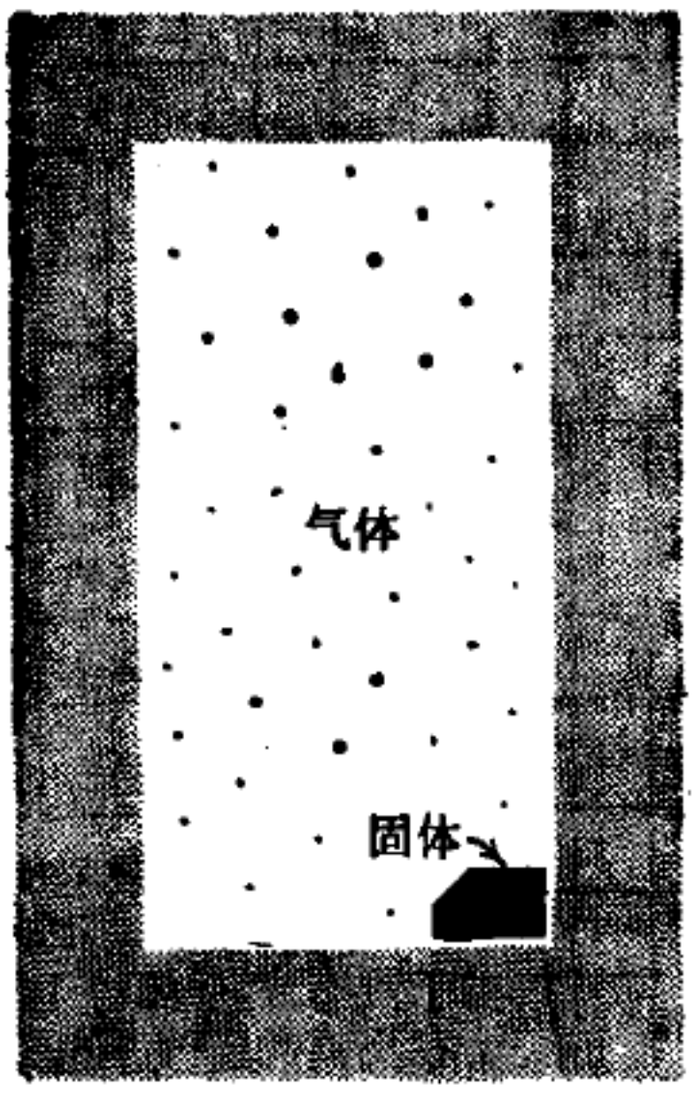


图5　固相中的原子和气相中的原子达到平衡。平衡压强是温度的函数。固相中原子的能量低于气相中原子的能量，但固相中原子的熵趋向于比气相的熵要高。这两种效应的消长决定了平衡组态。在低温下大多数原子处在固相，在高温下全部或大多数会处在气相。

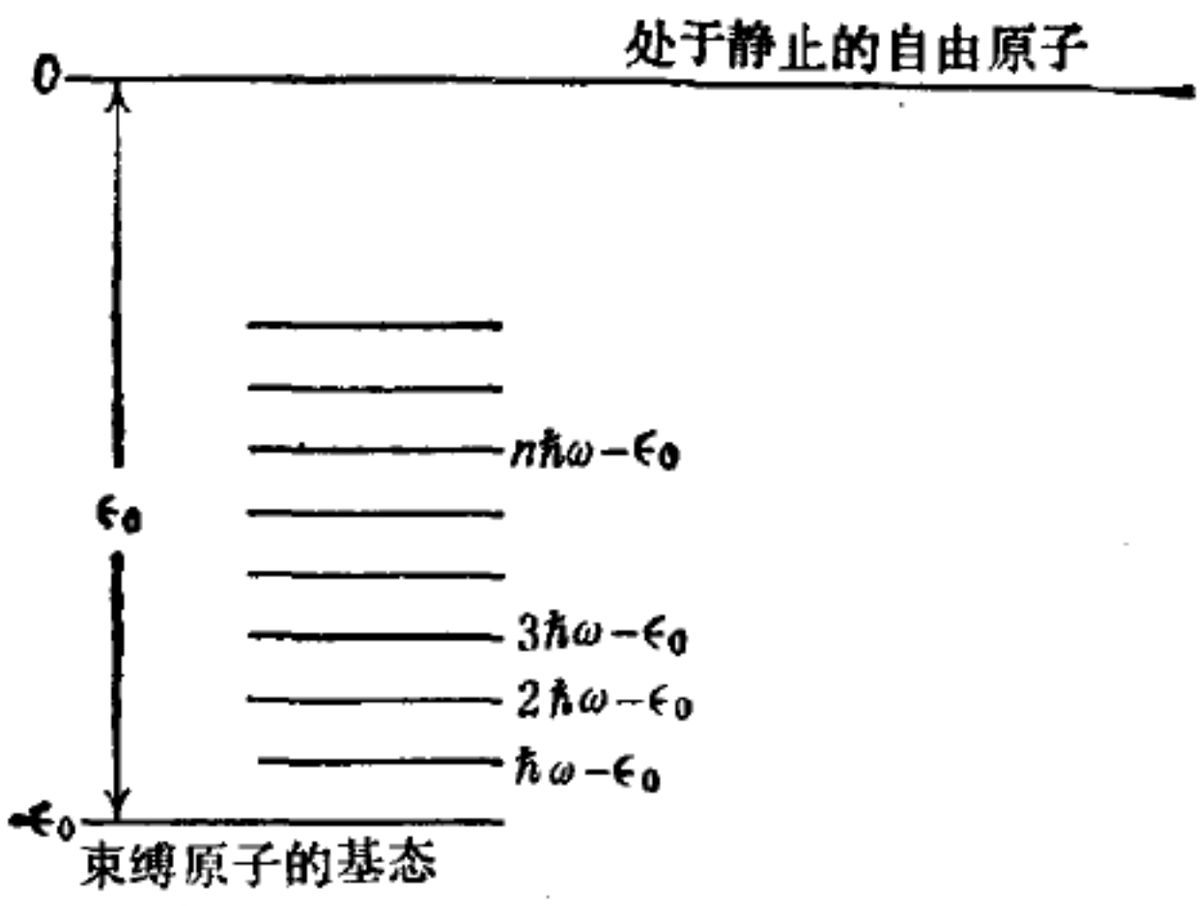


图6　频率为 ω 的谐振子的束缚原子能态。设基态能量比处在气相的静止自由原子能量低 ϵ_0。

固体中单个振子的自由能 F_s 为

$$F_s = U_s - \mathscr{T}\sigma_s = -\mathscr{T}\log Z_s。 \tag{23}$$

固体中每个原子的热力势为

$$G_s = U_s - \mathscr{T}\sigma_s + pv_s = F_s + pv_s = \mu_s。 \tag{24}$$

固体中的压强等于和它相接触的气体中的压强，但固相中每个原子的体积 v_s 比气相中每个原子的体积 v_g 远远小得多：$v_s \ll v_g$。

如果忽略 pv_s 项，则可以得到固体的化学势 $\mu_s \cong F_s$，因而绝对活度为

$$\lambda_s \equiv e^{\mu_s/\mathscr{T}} \cong e^{F_s/\mathscr{T}} = e^{-\log Z_s} = \frac{1}{Z_s} = e^{-\epsilon_0/\mathscr{T}}(1 - e^{-\hbar\omega/\mathscr{T}})。 \tag{25}$$

为了描述气相，我们作理想气体近似，并且取原子的自旋为零。由第十一章的结果，我们有

$$\lambda_g = \frac{N_g V_Q}{V} = \frac{pV_Q}{\mathscr{T}} = \frac{p}{\mathscr{T}}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\mathscr{T}}\right)^{\frac{3}{2}}。 \tag{26}$$

当

$$\lambda_g = \lambda_s \tag{27}$$

或

$$\frac{p}{\mathscr{T}}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\mathscr{T}}\right)^{\frac{3}{2}} = e^{-\epsilon_0/\mathscr{T}}(1 - e^{-\hbar\omega/\mathscr{T}}) \tag{27}$$

成立时，气相与固体达到平衡。由此求解得到作为温度的函数的蒸气压为

$$p = \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \mathscr{T}^{\frac{5}{2}} e^{-\epsilon_0/\mathscr{T}}(1 - e^{-\hbar\omega/\mathscr{T}})。 \tag{28}$$

现在来研究高温和低温这两种极限情况：

(a) 当 $\mathscr{T} \ll \hbar\omega$ 时，项 $e^{-\hbar\omega/\mathscr{T}}$ 可予以忽略。蒸气压定律中含有 $dp/d\mathscr{T}$，我们作出这个导数的表达式

$$\frac{dp}{d\mathscr{T}}=\left(\frac{5}{2\mathscr{T}}+\frac{\epsilon_0}{\mathscr{T}^2}\right)p=\frac{\left(\epsilon_0+\frac{5}{2}\mathscr{T}\right)}{\mathscr{T}}\cdot\frac{p}{\mathscr{T}}$$

$$=\frac{\left(\epsilon_0+\frac{5}{2}\mathscr{T}\right)}{\mathscr{T}}\cdot\frac{N_g}{V}, \tag{29}$$

所以在此极限条件下每个原子的潜热是 $\epsilon_0+\frac{5}{2}\mathscr{T}$。

(b) 当 $\mathscr{T}\gg\hbar\omega$ 时，展开

$$(1-e^{-\hbar\omega/\mathscr{T}})=\left[1-\left(1-\frac{\hbar\omega}{\mathscr{T}}+\cdots\right)\right]\cong\frac{\hbar\omega}{\mathscr{T}}。 \tag{30}$$

因而

$$p=\left(\frac{M}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\mathscr{T}^{\frac{3}{2}}\omega}{\hbar^2}e^{-\epsilon_0/\mathscr{T}}, \tag{31}$$

和

$$\frac{dp}{d\mathscr{T}}=\frac{\left(\epsilon_0+\frac{3}{2}\mathscr{T}\right)}{\mathscr{T}}\cdot\frac{N_g}{V}。 \tag{32}$$

[习题 1] 气-固相平衡。现在研究前面例子的更为现实的情况：令固体中的振子作三维运动。(a) 证明在高温范围($\mathscr{T}\gg\hbar\omega$) 内，蒸气压为

$$p\cong\left(\frac{M}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\omega^3}{\mathscr{T}^{\frac{1}{2}}}e^{-\epsilon_0/\mathscr{T}}。 \tag{33}$$

(b) 证明每个原子的潜热是 $\epsilon_0-\frac{1}{2}\mathscr{T}$。

[习题 2] 计算水的 dp/dT 值。对处在液-汽平衡的水，由蒸气压方程计算出 p 接近一个大气压时的 dT/dp 值。在手册中，100C 的汽化热为 539.5 卡/克，把这个结果用单位：度/大气压来表示。

[习题 3] **冰的汽化热。**在 -2C 温度时，水蒸汽对冰的压强是 3.88 毫米汞柱，在 0C 时是 4.58 毫米汞柱。以焦耳·摩尔$^{-1}$为单位，试估计 -1C 时的冰的汽化热。

[习题4] **范德瓦耳斯方程的临界点。**在习题 12.2 中介绍了范德瓦耳斯状态方程。对 n 分子摩尔，方程成为

$$\left[p+a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V-nb)=nRT。\tag{34}$$

本题中我们定义了一些量如下：

$$p_c=\frac{a}{27b^2};\qquad V_c=3nb;\qquad RT_c=\frac{8a}{27b}。\tag{35}$$

(a) 证明范德瓦耳斯方程为

$$\left(\frac{p}{p_c}+\frac{3}{(V/V_c)^2}\right)\left(\frac{V}{V_c}-\frac{1}{3}\right)=\frac{8T}{3T_c}。\tag{36}$$

图 7 作出了这个方程在几条接近临界温度时的曲线。此方程还可以用无量纲变量

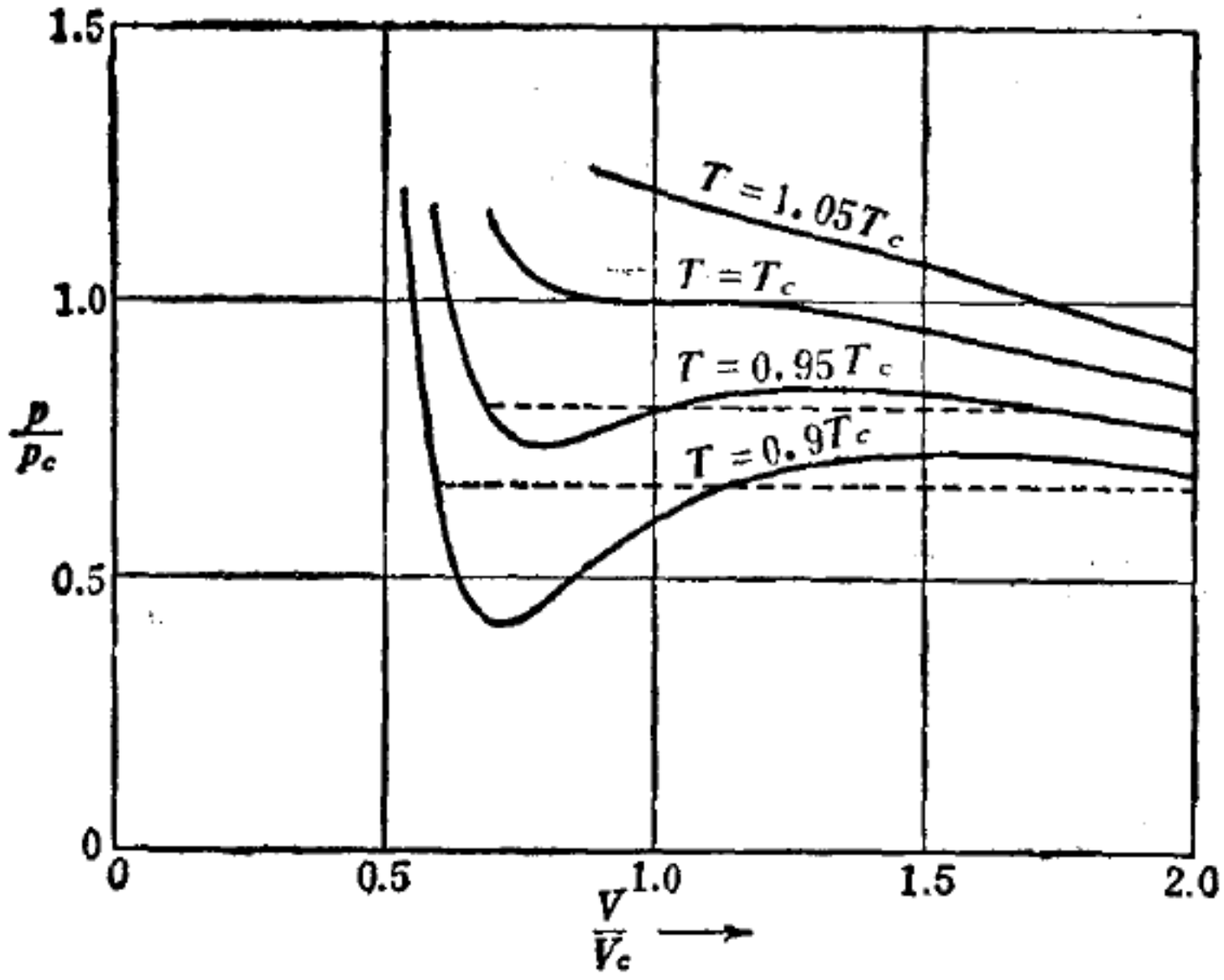


图 7　接近临界温度的范德瓦耳斯状态方程。

$$\hat{p}\equiv\frac{p}{p_c};\qquad \hat{V}\equiv\frac{V}{V_c};\qquad \hat{T}\equiv\frac{T}{T_c},\tag{37}$$

写成

$$\left(\hat{p}+\frac{3}{\hat{V}^2}\right)\left(\hat{V}-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\hat{T}。\tag{38}$$

这个结果通称为对应态定律。

(b) 在临界点，恒定 $\hat{T}$ 条件下 $\hat{p}$ 相对 $\hat{V}$ 的变化曲线具有一个拐点，局部极大与局部极小在这一点重合。在拐点有

$$\left(\frac{\partial\hat{p}}{\partial\hat{V}}\right)_{\hat{T}}=0;\qquad \left(\frac{\partial^2\hat{p}}{\partial\hat{V}^2}\right)_{\hat{T}}=0。\tag{39}$$

证明如果

$$\hat{p}=1;\qquad \hat{V}=1;\quad \hat{T}=1。\tag{40}$$

则这些条件就得到满足。

(c) 证明范德瓦耳斯气体的热力势可以写成([提示]先求出 F)

$$G=\frac{nRTV}{V-nb}-\frac{2n^2a}{V}-nRT\log(V-nb)+f(n,T),\tag{41}$$

式中 $f(n, T)$与体积无关。这个结果不易变换成作为温度和压强的函数的分析形式。用数值方法我们得到图 8 所示的曲线。当 $T\geqslant$

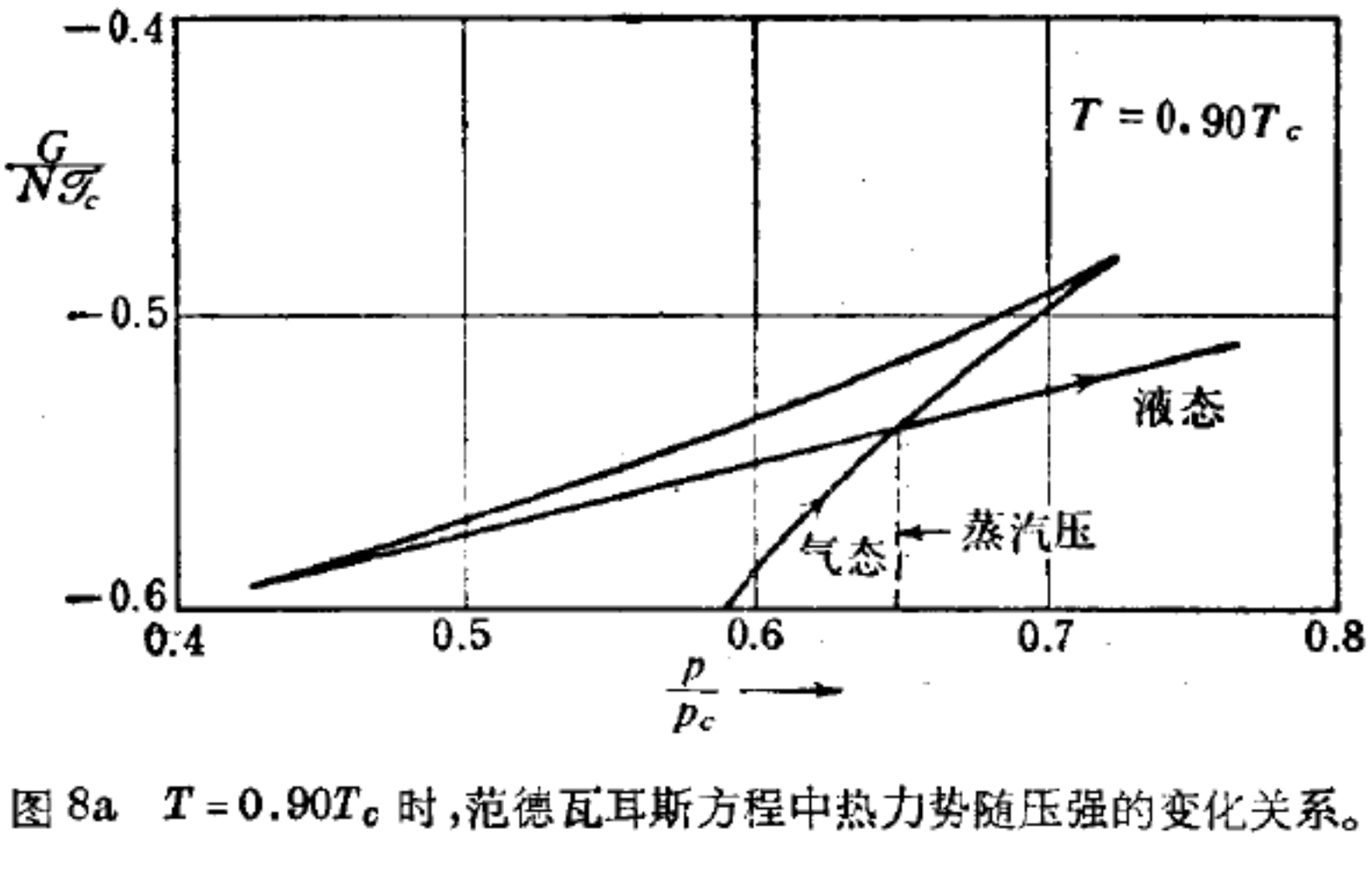


图 8a　$T=0.90T_c$ 时，范德瓦耳斯方程中热力势随压强的变化关系。

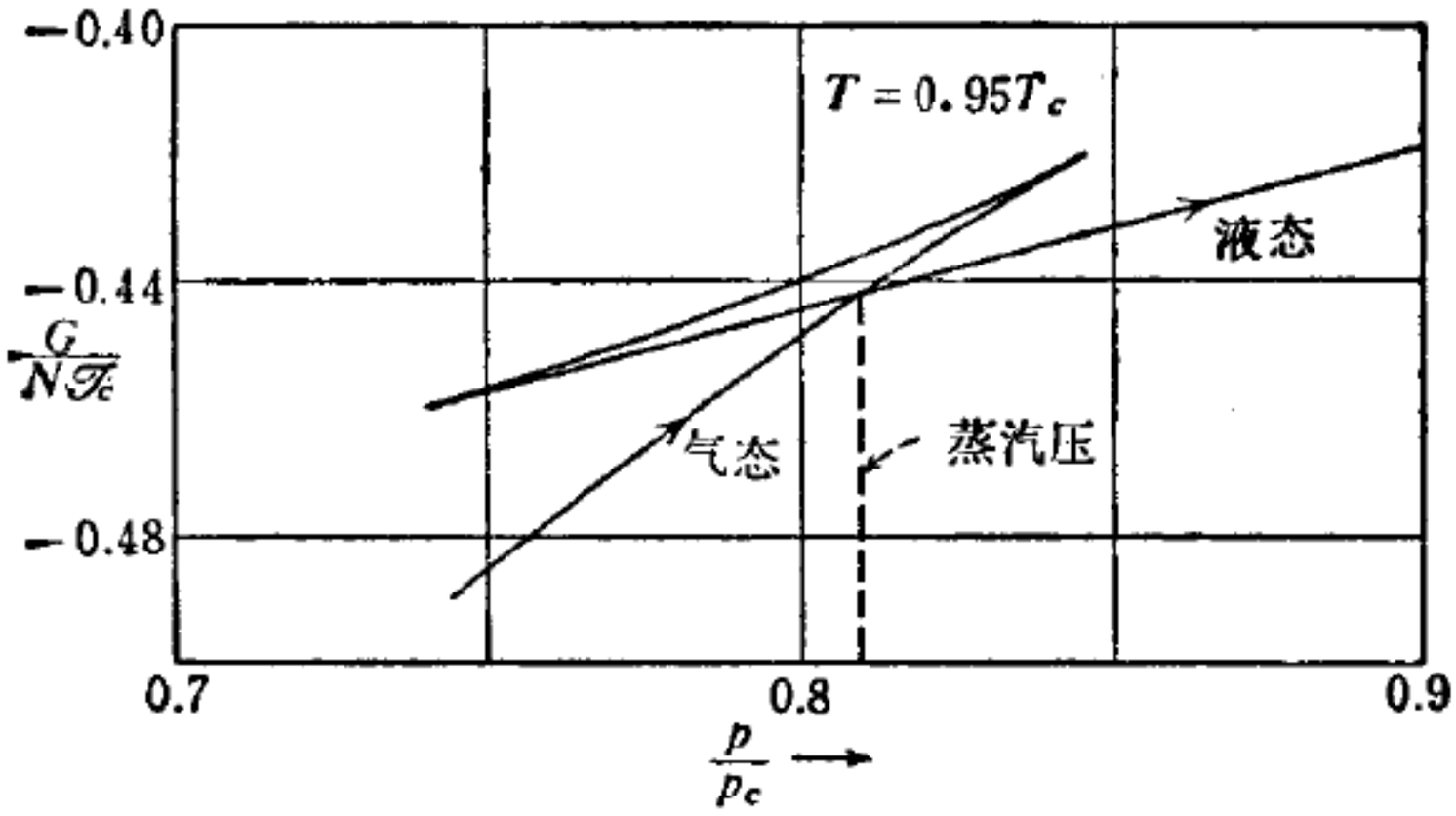


图 8b　$T = 0.95T_c$ 时，范德瓦耳斯方程中热力势随压强的变化关系。

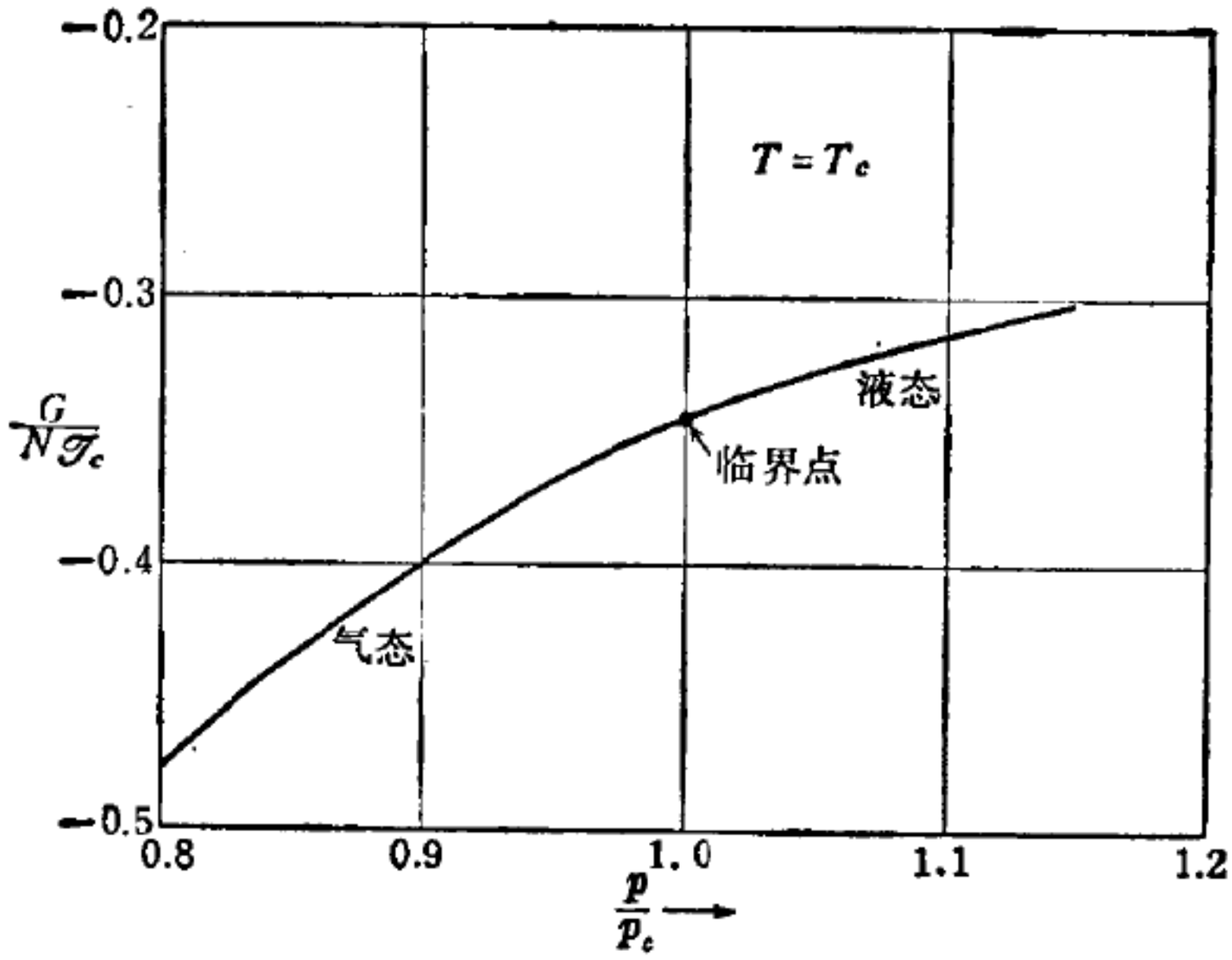


图 8c　$T = T_c$ 时，范德瓦耳斯方程中热力势随压强的变化关系。

T_c 时，每个压强值只有一个热力势的值。当 $T < T_c$ 时，在一定压强区域内，每个压强值有三个热力势的值。最低的值表示稳定态，其他分支表示非稳定态，曲线截交处的压强给出了在此温度下气-液相的转变压强。这个压强就是蒸气压。

参 考 文 献

P. W. Bridgman, "Water, in the liquid and five solid forms, under pressure", Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **47**, 441-558 (1912).

P. W. Bridgman, "The phase diagram of water to 45000 kg/cm²", Journal of Chemical Physics **5**, 964-986 (1937).

B. M. Abraham, D. W. Osborne, and B. Weinstock, "The vapor pressure, critical point, heat of vaporization, and entropy of liquid He^3", Physical Review **80**, 366-371 (1950).

S. G. Sydoriak and T. R. Roberts, "Thermodynamic properties of liquid helium three. Vapor pressures below 1°K", Physical Review **106**, 175-182 (1957).

H. N. V. Temperly, *Changes of state* Cleaver-Hume Press, London, 1956, Chapter 2. 虽然自 1956 年以来在相变工作方面有了很多重大进展，但这仍是一篇非常好的论述相变的综合性文章。

第二十一章　反应中的平衡

从事热力学工作的人们大都用热力学来预言彼此之间有相互作用的粒子的平衡浓度，或者用浓度数据来确定反应物生成的能量。反应物可以是原子、分子、电子、离子或原子核。这种类型的科学作用具有重要意义的领域是十分广泛的，它包括低温物理学、天文物理学、地球物理学、分子生物学、生物化学和化学。本章首先讨论简单类型的反应，然后推导出各种反应样品间平衡条件的一般理论。

§1　点位上原子的吸附：朗缪尔等温线

现在来研究与含有独立点位的表面相接触的理想气体，每个点位可以吸附或者束缚住气体的一个原子。倘若这样来考虑问题，则就能看出点位吸附原子就是化学反应原始形式。问题是求出作为气相原子浓度的函数的被原子占有的表面点位百分率。此处我们忽略点位间的任何相互作用。这个吸附问题是与某些重要的生物化学反应有关的。

由于表面点位彼此是无关的，所以为了计算出平均占有率只考虑一个点位就足够了。一个表面点位的巨配分函数是(参见图1)

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda e^{-\epsilon/\tau}, \tag{1}$$

式中 ϵ 是被吸附原子的能量，其值是相对于离该点位无穷远的原子而言的。若必须附加能量才能使该原子从这个点位移出，则 ϵ 是负值。式(1)的第一项来自零占有率，第二项来自点位被一个原

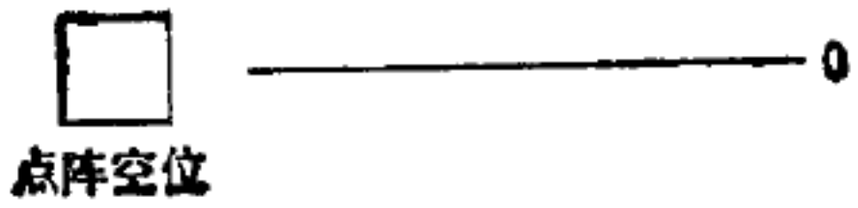


图1　被点阵点位所吸附的原子，图中的 ϵ 是相对于离点位无穷远原子而言的被吸附原子的能量。若为了把原子从点位移出必须附加能量，则 ϵ 是负值。

子占有的占有率。我们假定只有这两种可能性。

表面上的原子与气体中的原子相互平衡，故表面和气体的化学势相等，

$$\mu(\text{表面}) = \mu(\text{气体}); \qquad \lambda(\text{表面}) = \lambda(\text{气体}) \tag{2}$$

式中 $\lambda \equiv e^{\mu/\mathscr{T}}$。由第十一章，对于自旋为零的原子组成的单原子理想气体，我们求得以气体压强表示的气体 λ 值①，其关系式为

$$\lambda = \frac{NV_0}{V} = \frac{pV_0}{\mathscr{T}}。 \tag{3}$$

式中 V_0 是量子体积。在恒定温度条件下，理想气体的 λ（气体）和压强成正比。

由式(1)求得的被占据的表面点位百分率为

---

① 如果分子具有自旋和所谓的内禀自由度，则由式(11.96a)，我们用

$$\lambda = \frac{NV_0}{V} e^{F_{内}/\mathscr{T}} \tag{3a}$$

代替式(3)。这里的内禀自由度的自由能 $F_{内}$ 与内配分函数有关

$$F_{内} = -\mathscr{T} \log Z_{内}。 \tag{3b}$$

本章旨目的是重新定义所谓的内禀自由度的涵意，以期包括内配分函数中自旋为 $2I+1$ 的简并情况。

$$f=\frac{\lambda e^{-\epsilon/\vartheta}}{1+\lambda e^{-\epsilon/\vartheta}}=\frac{1}{\lambda^{-1}e^{\epsilon/\vartheta}+1}, \tag{4}$$

它与费密-狄喇克分布函数相同。把式(3)代入式(4)可得

$$f=\frac{1}{\left(\frac{\mathscr{T}e^{\epsilon/\vartheta}}{pV_Q}\right)+1}=\frac{p}{\left(\frac{\mathscr{T}e^{\epsilon/\vartheta}}{V_Q}\right)+p}, \tag{5}$$

或利用 $p_0\equiv(\mathscr{T}/V_Q)e^{\epsilon/\vartheta}$，有

$$\boxed{f=\frac{p}{p_0+p},} \tag{6}$$

式中 p_0 相对于压强是一常数，但与温度有关。式(6)结果是物理学家们所熟知的**朗缪尔**(Langmuir)**吸附等温线**，如图 2 所示。当时发展这个理论是用来描述固体表面的气体吸附的。在低压下气体的吸附正比于压强，但在如 $p\gg p_0$ 的高压时，由于大部分点位都被占据，故吸附达到饱和。

我们可以借助于气相或液相中原子的浓度 $c\equiv N/V$，利用式(6)表示被占据的点位百分率：

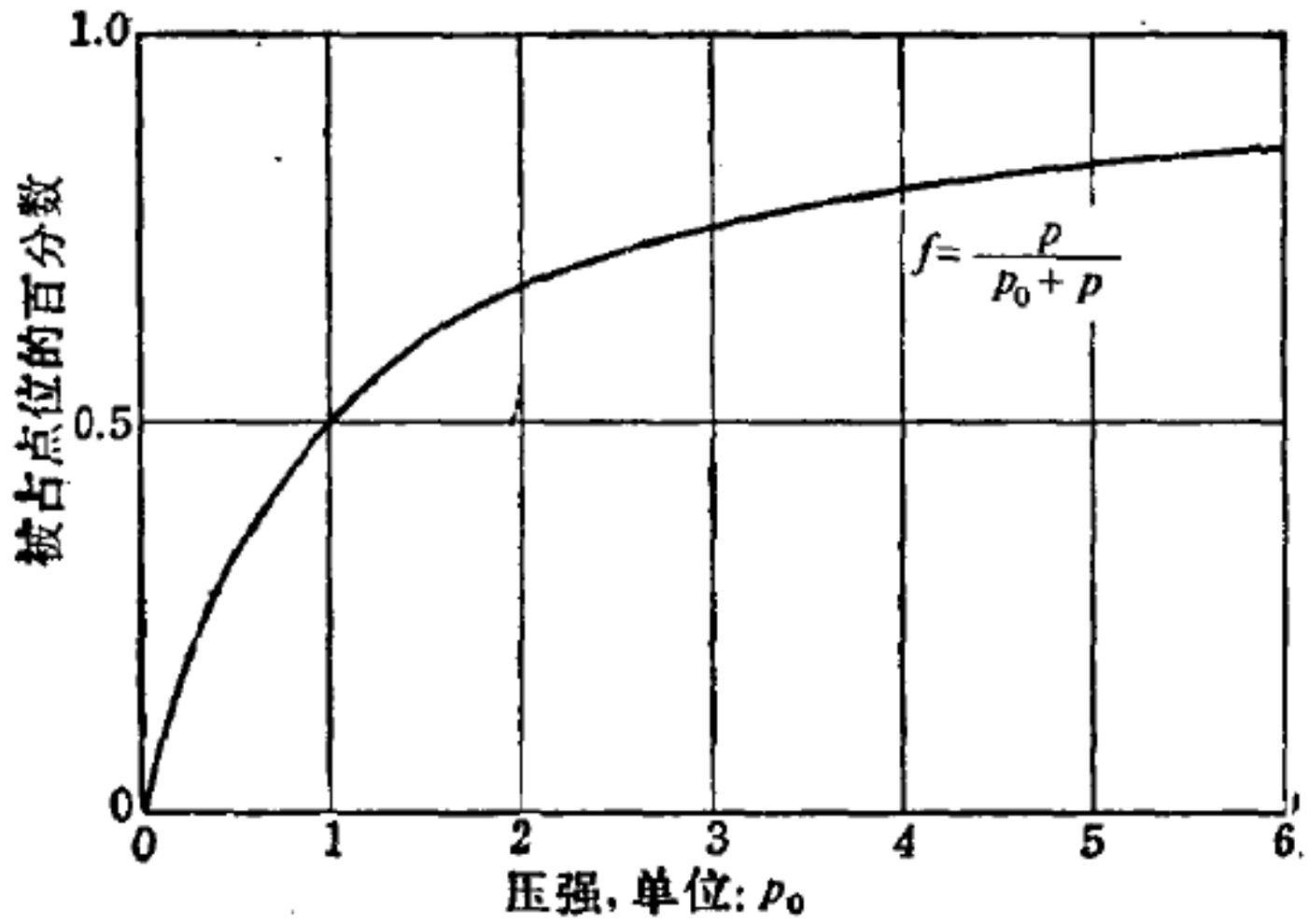


图 2　按照朗缪尔吸附等温线，原子与吸附点位间的反应。

$$f=\frac{c}{c_0+c};\qquad c_0\equiv\frac{e^{\epsilon/s}}{V_Q},\tag{7}$$

式中 c_0 是与浓度无关的常数，式(7)和生物化学动力学所使用的密歇利斯-曼登(Michaelis-Menten)方程密切相关①。

§2 氧的吸附

式(6)和(7)的结果描述了重要的化学和生物学过程。下列的反应是一个出色的生物化学实例：

$$\text{肌红朊}+\text{氧}\rightleftarrows\text{氧络肌红朊};$$

它可以写成

$$\mathrm{Mb}+\mathrm{O_2}\rightleftarrows\mathrm{MbO_2}。\tag{8}$$

肌红朊是一种重要的蛋白质分子，分子量约为17,000。人们已经弄清楚它的分子结构。就本节的目的而言，我们需要知道的只是每个 Mb 分子能够与一个以分子氧形式存在的氧分子结合这一事实。反应式(8)是在水溶液条件下研究的。

这里我们要研究的是与氧分子结合的肌红朊分子的百分率，令

$$[\mathrm{Mb}]=\text{肌红朊的浓度；}$$
$$[\mathrm{O_2}]=\text{氧的浓度；}$$
$$[\mathrm{MbO_2}]=\text{氧络肌红朊的浓度。}$$

则所求的百分率是

$$f=\frac{[\mathrm{MbO_2}]}{[\mathrm{MbO_2}]+[\mathrm{Mb}]},$$

---

① L. Michaelis and M. L. Menten, "Die Kinetik der Invertinwirkung", Biochemische Zeitschrift **49**, 333–369 (1913); 也可参见 C. Tanford, *Physical chemistry of macromolecules*, Wiley, 1961, pp. 641–645.

或

$$f=\frac{1}{\frac{[Mb]}{[MbO_2]}+1}=\frac{[O_2]}{\frac{[Mb][O_2]}{[MbO_2]}+[O_2]}。\qquad(9)$$

这个表达式具有与式(7)相同的形式 $f=c/(c_0+c)$。式中 c 是水溶液中氧分子的浓度。应该注意，项

$$\frac{[Mb][O_2]}{[MbO_2]}$$

起着 c_0 的作用，它由本身是变量的因子构成。无疑，这种特殊组合事实上必然和压强无关而只是温度的函数。我们在后面将会看到这个结果是质量作用定律的特殊情况。

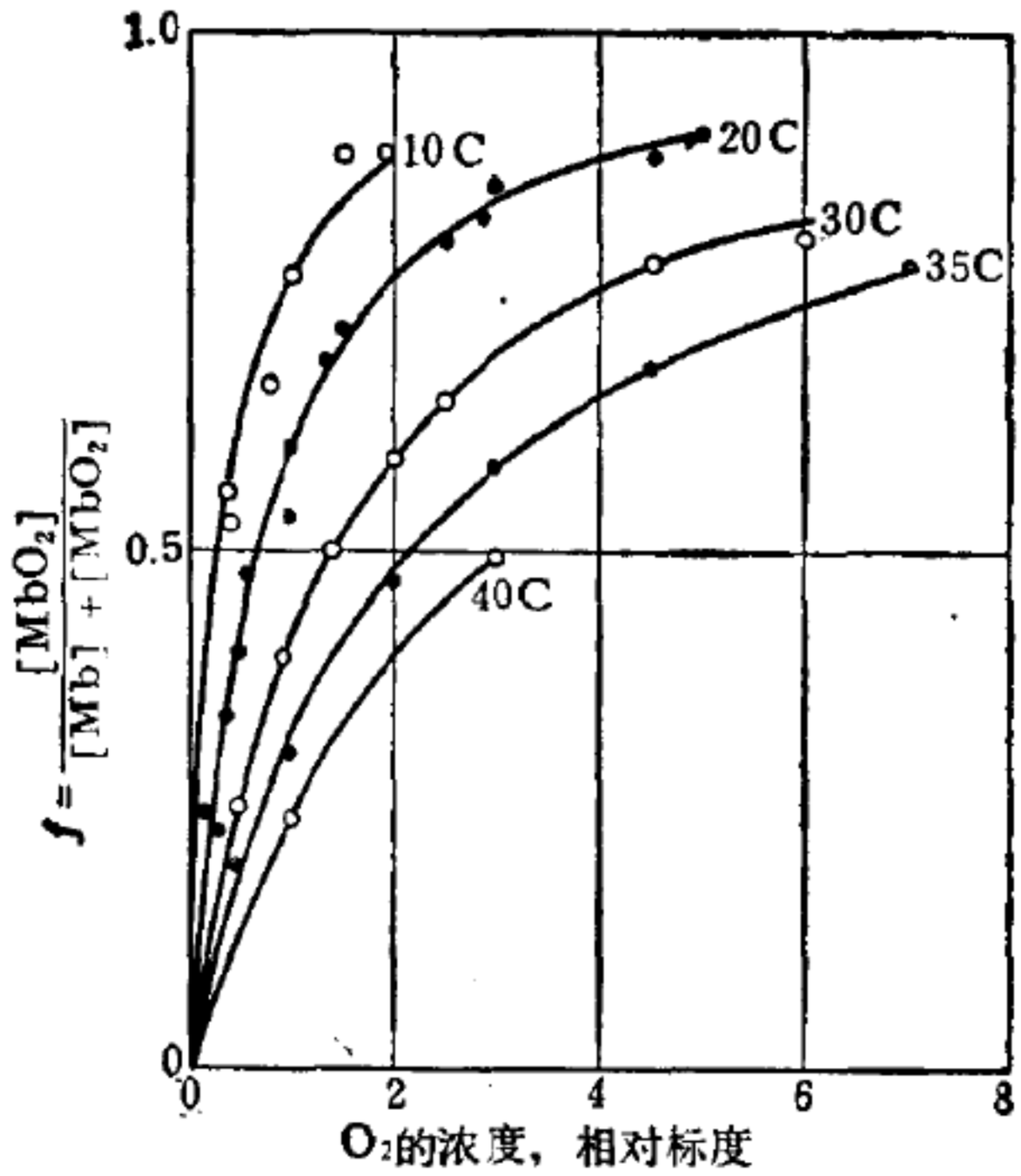


图3　肌红朊分子 Mb 和氧的反应可以看作是 O_2 分子吸附在肌红朊的大分子点位上的例子。由这一结果能很精确地导出朗缪尔等温线。每个肌红朊分子能吸附一个氧分子。图上曲线表示出吸附 O_2 的肌红朊的百分率作为 O_2 的分压强的函数。此曲线是对溶液中的人体肌红朊作出的。肌红朊可以在肌肉中发现。就是它造成了肌肉的颜色。图中的温度单位是摄氏度。

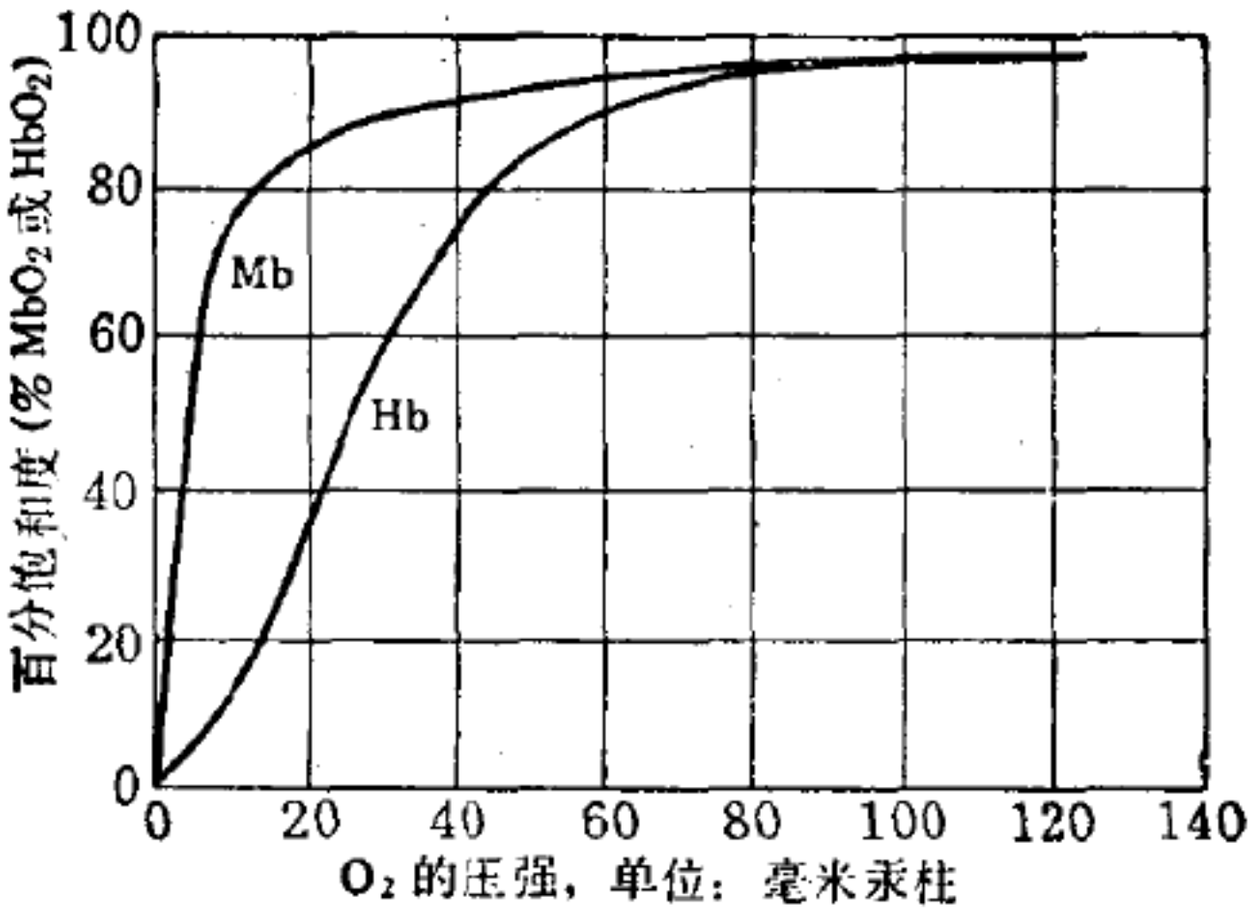


图4　在水溶液中，与肌红朊(Mb)和血红朊(Hb)分子相结合的 O_2 的饱和曲线。O_2 的分压强值在横轴表出。纵轴表出了具有一个被束缚氧分子的 Mb 分子的百分率；或者是具有一个被束缚氧分子的 Hb 束的百分率。在动脉和静脉的压力范围内，血红朊的氧含量变化很大，这一情况具有明显的生理意义。肌红朊曲线具有预示的反应形式 $Mb+O_2 \rightleftharpoons MbO_2$，而血红朊曲线则完全不同。这完全可能是由于与四束 Hb 相结合的氧分子之间存在相互作用造成的。另一种解释是在 **J. Monod, J. Wyman and J. P. Changeux**, "On the nature of allosteric transitions", Journal of Molecular Biology **12**, 88 (1965) 一文中提出的。

不同温度下相对占有率随氧的浓度变化的实验结果如图 3 所示。图 4 中比较了观察到的肌红朊和血红朊的氧饱和曲线（血红朊是血液中携带氧的成分，它由四束分子组成，每束分子与单束肌红朊几乎完全一样，而且都可以和单个氧分子结合）。历史上，血红朊吸附氧的经典研究工作是 C. 玻耳(Christian Bohr)完成的①，他是 N. 玻耳 (Niels Bohr) 的父亲。血红朊 (Hb) 的氧饱和曲线在低压下缓慢上升，所以单个 O_2 分子与 Hb 分子的结合能低于它与 Mb 分子的结合能。在高的氧的分压强下，Hb 曲线有一段向上凹，但从未发现过 Mb 的曲线有这种特点，这对于人类具有重要的生理意义。

① 例如参见 **C. Bohr, Zentralblatt für Physiologie 17**, 682 (1903).

[习题 1] O_2 在 Mb 和 Hb 上的吸附。证明，如果吸附 O_2 的 Hb 分子的四个点位彼此没有相互作用，则饱和曲线的形状必然与 Mb 的相同。

[习题 2] 氢的热电离。我们可以把在下列反应 $e+H^+ \rightleftharpoons H$ 中产生的原子态氢看成是一个电子吸附在质子 H^+ 上的结果，式中 e 为电子。证明反应物的平衡浓度满足关系式

$$\frac{[e][H^+]}{[H]}=\frac{e^{-\mathscr{I}/\mathscr{T}}}{V_Q}, \tag{10}$$

式中 $\mathscr{I}$ 是电离原子态氢所需的能量，而量子体积是指电子的量子体积，其表示式为

$$V_Q=\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m\mathscr{T}}\right)^{\frac{3}{2}}; \tag{11}$$

式中 m 是电子的质量。式(10)中的方括号表示浓度。这里我们忽略了粒子的自旋，这个假定并不影响最终结果。

如果所有的电子和质子都是由氢原子的电离而产生的，则质子的浓度等于电子的浓度，于是电子的浓度为

$$[e]=[H]^{\frac{1}{2}}V_Q^{-\frac{1}{2}}e^{-\mathscr{I}/2\mathscr{T}}。 \tag{12}$$

(类似的问题也会在半导体物理学中出现，它与电子的施主即杂质原子的热电离有关)。我们应该注意的是：

(a) 指数中包含的是 $\frac{1}{2}\mathscr{I}$ 而不是 I，这表明此问题不是一个简单的“玻耳兹曼因子”的问题。

(b) 电子浓度和氢原子浓度的平方根成正比。

(c) 如果把额外的电子加入到系统中去，则式(10)表明质子的浓度会下降。

§3 反应平衡的一般理论

前面已成功地处理了如下类型的化学方程式的反应问题：

$$B+C \rightleftarrows BC, \qquad 即\ B+C-BC=0, \tag{13}$$

式中样品 B、C 型分子与 BC 型分子达到平衡。我们还需要处理更多种类反应物的复杂化学反应。为达到这一点，必须建立起形式更加普遍的理论。

我们可以把普遍的化学反应方程写成为

$$\nu_1 A_1+\nu_2 A_2+\cdots+\nu_l A_l=0, \tag{14}$$

或

$$\sum_j \nu_j A_j=0 \tag{15}$$

式中 A_j 表示反应物的类型，ν_j 是反应方程式中第 j 类反应物的系数。由反应式(13)我们有

$$A_1=B;\ A_2=C;\ A_3=BC;\ \nu_1=1;\ \nu_2=1;\ \nu_3=-1。\tag{16}$$

讨论化学平衡一般是对处在恒温和恒压条件下的化学反应而言的。由第十九章可知，在这些条件下平衡时的热力势是

$$G=U-\mathscr{T}\sigma+pV。\tag{17}$$

相对于反应物组成比例的变化取极小值。由式(19·4)，热力势的增量为

$$dG=-\sigma d\mathscr{T}+Vdp+\sum_j \mu_j dN_j, \tag{18}$$

式中 μ_j 是由式(5·13)定义的第 j 类反应物的化学势。

当压强恒定时，有 $dp=0$；在温度恒定时，有 $d\mathscr{T}=0$。因而式(18)简化成

$$dG=\sum_j \mu_j dN_j。\tag{19}$$

可以看到，反应中热力势的变化是与反应物的化学势密切相

关的。平衡时这一变化一定是零。

第 j 类反应物分子数的变化 dN_j 与化学方程式 $\sum\nu_j A_j = 0$ 中的系数 ν_j 成正比。我们可以把 dN_j 写成为

$$dN_j = \nu_j d\hat{N}, \tag{20}$$

式中 $d\hat{N}$ 是反应发生次数的增量。因而式(19)成为

$$dG = \left(\sum_j \nu_j \mu_j\right) d\hat{N}。 \tag{21}$$

在恒压和恒温条件下，平衡时 $dG = 0$，故

$$\boxed{\sum_j \nu_j \mu_j = 0。} \tag{22}$$

这就是恒温和恒压下，物质转化时的一般平衡条件。

§4 理想气体平衡：质量作用定律

如果我们假设每个组分起到与理想气体一样的作用，则就得到简单而又非常有用的普遍形式的平衡条件 $\sum\nu_j\mu_j = 0$。气体不一定是单原子气体，这时，第 j 类组分的化学势 μ_j 由下式给出：

$$e^{\mu_j/\mathscr{T}} = \frac{N_j}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{M_j\mathscr{T}}\right)^{\frac{3}{2}} e^{F_{j内}/\mathscr{T}}, \tag{23}$$

其中用到了式 (3a)，$F_{内}$ 是指第 j 类分子的内自由能。内部激发包括了振动，转动和电子激发以及所有原子核的取向。

令

$$c_j \equiv \frac{N_j}{V} \tag{24}$$

表示第 j 类组分的分子浓度，对式(23)两边取对数并乘以 $\mathscr{T}$，则可得第 j 类组分的化学势为

$$\mu_j = \mathscr{T}\log c_j + \frac{3}{2}\mathscr{T}\log\left(\frac{2\pi\hbar^2}{M_j\mathscr{T}}\right) + F_{j内}。 \tag{25}$$

化学势的这个结果包括两项之和，一项是浓度的对数，另一项只是温度的函数

$$\mu_j = \mathscr{T}\log c_j + \mathscr{T}\chi_j(\mathscr{T}), \tag{26}$$

其中 χ_j 的定义是

$$\chi_j(\mathscr{T}) = \frac{3}{2}\log\left(\frac{2\pi\hbar^2}{M_j\mathscr{T}}\right) + \frac{F_{j内}}{\mathscr{T}}。 \tag{27}$$

式中 χ 是希腊字母，读作“希”。应该注意到，内自由能 $F_{j内}$ 是第 j 类化学组分的化学势的附加项。

现在平衡条件 $\sum\nu_j\mu_j = 0$ 成为

$$\sum\nu_j\mu_j = \mathscr{T}\sum(\nu_j\log c_j + \nu_j\chi_j) = 0, \tag{28}$$

即

$$\sum\log c_j^{\nu_j} = -\sum\nu_j\chi_j。 \tag{29}$$

把式(29)取 e 的幂则可得

$$\prod_j c_j^{\nu_j} = \exp(-\sum\nu_j\chi_j)。 \tag{30}$$

我们定义平衡常数 $K_c(\mathscr{T})$ 为

$$K_c(\mathscr{T}) \equiv \exp(-\sum\nu_j\chi_j)。 \tag{31}$$

K_c 的下标 c 是指式（30）左边出现的浓度 c_j；以后我们还要引入以化学组成的分压表示的有关平衡常数 K_p。现在把式(30)和(31)联立，有

$$\boxed{\prod_j c_j^{\nu_j} = K_c(\mathscr{T}),} \tag{32}$$

这一重要结果称为**质量作用定律**。这个结果说明浓度的特征积只是温度的函数。而且还可以看到，任何一种反应物的浓度变化会迫使其他一种或多种反应物的平衡浓度发生变化。

[例] **原子氢与分子氢的平衡。** 对于分子氢分解成原子氢的反应 $H_2 - 2H = 0$，质量作用定律式(32)的表述是

$$[H_2][H]^{-2} = \frac{[H_2]}{[H]^2} = K_c(\mathscr{T}), \tag{33}$$

式中$[H_2]$是分子氢的浓度，$[H]$表示原子氢的浓度。由此可得

$$[H] = \frac{[H_2]^{1/2}}{K_c^{1/2}}; \tag{34}$$

也就是在给定温度下，原子氢的浓度与分子氢浓度的平方根成正比。这个结果和氢的热电离问题中的式(12)形式相同。

§5 标准自由能的变化

化学家找到了用所谓的标准自由能变化来表示的反应平衡常数的一个非常有用的表达式。本节我们要阐明这个概念以有助于读者理解化学和生物化学方面的文献。

在式(26)中我们写出了第 j 类组分化学势的表示形式

$$\mu_j = \mathscr{T}\log c_j + \mathscr{T}\chi_j(\mathscr{T}), \tag{35}$$

式中 χ_j 由式(27)给出。式(35)也可以写成

$$\mu_j = \mu_j^0 + \mathscr{T}\log c_j, \tag{36}$$

式中

$$\mu_j^0 \equiv \mathscr{T}\chi_j(\mathscr{T})。 \tag{37}$$

式(36)的定义使得浓度 c_j 等于 1 时，μ_j 等于 μ_j^0。可以设想 μ_j^0 是包含与浓度无关的那部分化学势。这部分化学势和第 j 类组分的分子结构有关。

我们可以称 μ_j^0 为标准化学势，它是对第 j 类组分在其浓度

为 1 时的化学势的标准化的表示。标准表上给出的值通常是指每立升中一摩尔浓度下的值。

式(31)的平衡常数可以用标准化学势来表示，这就是 μ_j^0 的用处。利用式(31)，我们有

$$K_c(\mathscr{T}) \equiv \exp\left(-\sum \nu_j \chi_j\right) = \exp\left(-\sum \nu_j \mu_j^0/\mathscr{T}\right)$$
$$= \exp\left(-\Delta\mu^0/\mathscr{T}\right)。 \tag{38}$$

这里

$$\Delta\mu^0 \equiv \sum \nu_j \mu_j^0 \tag{39}$$

称为反应中标准化学势的变化①。

[习题 3] **反应热和范托夫关系式。** 我们由式(20)定义 $d\hat{N}$，使得 $dN_j = \nu_j d\hat{N}$。(a) 证明

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \hat{N}}\right)_{\mathscr{T},p} = \left(\frac{\partial G}{\partial \hat{N}}\right) - \mathscr{T}\frac{\partial}{\partial \hat{N}}\frac{\partial G}{\partial \mathscr{T}} = -\mathscr{T}\sum \nu_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \mathscr{T}}\right)_p, \tag{40}$$

式中 $H \equiv U + pV$ 是第十九章的焓。

上式的左边通称为**反应热**。它是在恒温恒压的可逆变化中，当 $\Delta\hat{N} = 1$ 时加到系统的热量。[当 $\Delta\hat{N} = 1$ 时，化学反应是一次完成的；$\hat{N}$ 的定义在式(20)给出]。

(b) 证明理想气体的质量作用定律可以写成

$$\prod_j p_j^{\nu_j} = K_p(\mathscr{T}), \tag{41}$$

式中 p_j 是第 j 类化学组分的分压，$K_p(\mathscr{T})$ 只是温度的函数，但它和式(31)中的 $K_c(\mathscr{T})$ 完全不同。

(c) 证明反应热满足

---

① 化学表中的值称为标准自由能的变化。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \hat{N}}\right)_{\mathscr{T},p} = \mathscr{T}^2\left(\frac{\partial}{\partial \mathscr{T}}\log K_P(\mathscr{T})\right)_p 。 \qquad (42)$$

这就是把反应热和平衡常数 $K_p(\mathscr{T})$ 联系起来的**范托夫** (van't Hoff)**定律**。通常是利用式(42)的积分形式，在合适的温度范围内实验上确定并外推出反应热的值来求得 $K_p(\mathscr{T})$。

参考文献

生物反应:

H. R. Mahler and E. H. Cordes, *Biological chemistry*, Harper and Row, 1966;特别请参看其中的第五章"生物化学变化中的平衡和热力学"和第六章"酶动力学"。

I. M. Klotz, *Energy changes in biochemical reactions*, Academic Press 1967 pp. 108. 这是一篇值得一读的有关各主要专题的简明介绍的文章。

第二十二章　电场中的系统：功和能量

热物理学中某些最有意义的物理应用与置于电场或磁场中的系统的变化有关。这些问题不存在任何特别的困难，但需要有一个外场对系统作功的合适表示式。然而处理场的作用有两种不同的方式，这两种方式对系统作的功给出不同的结果。两种方式都是有用的。我们称其中一种方式为**方案 *A***，另一种为**方案 *B***。两者的差别在于在系统的能量中包含什么样的量值问题，也就是把多大部分的场能算作是系统能量的一部分。本章的中心问题是导出有外电场作用时的两个结果。第二十三章把这些结果转换到有磁场作用的实验中去。

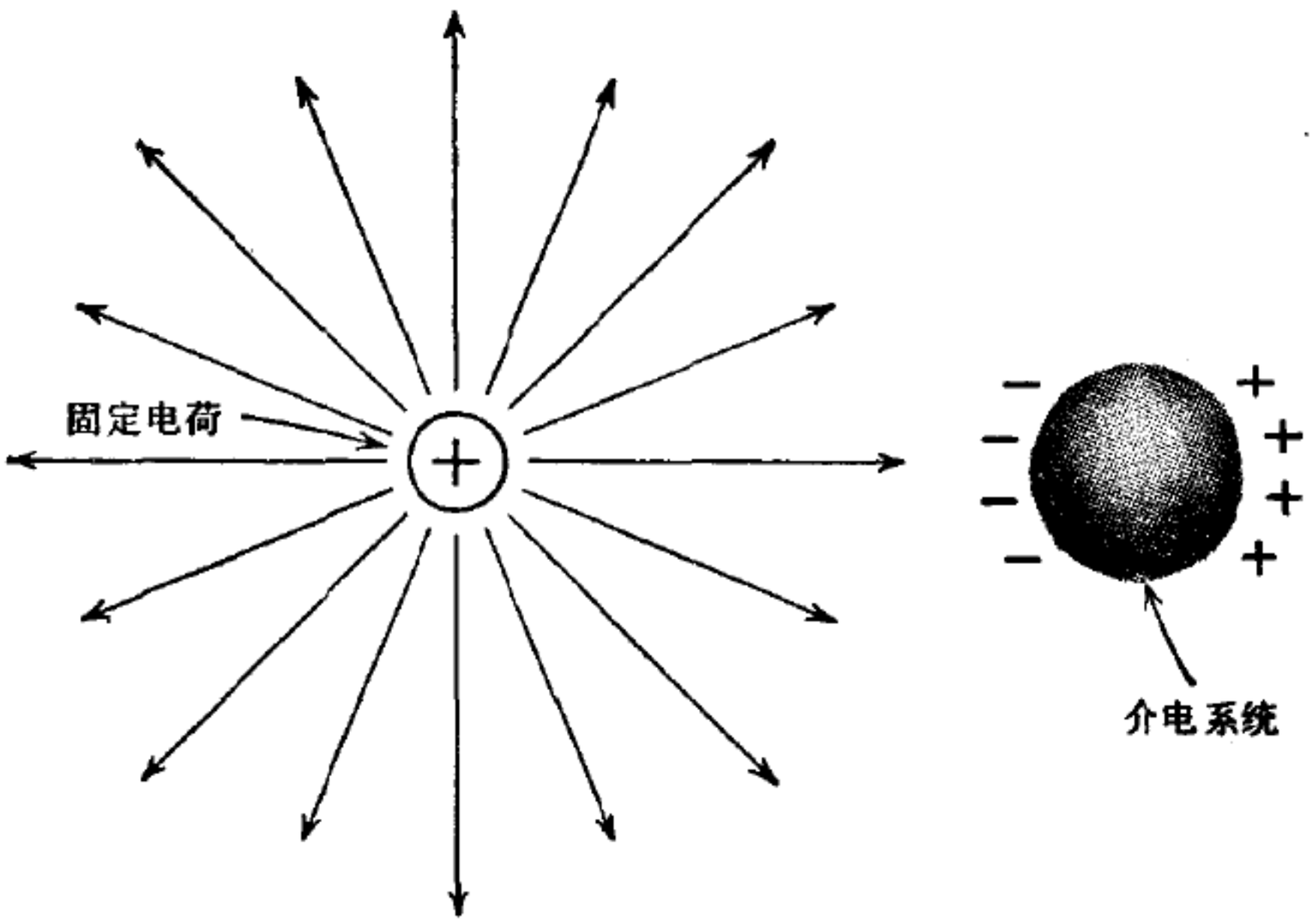


图 1　由固定电荷产生的电介质系统的极化。这个系统是从无穷远移入到此固定电荷的电场内。

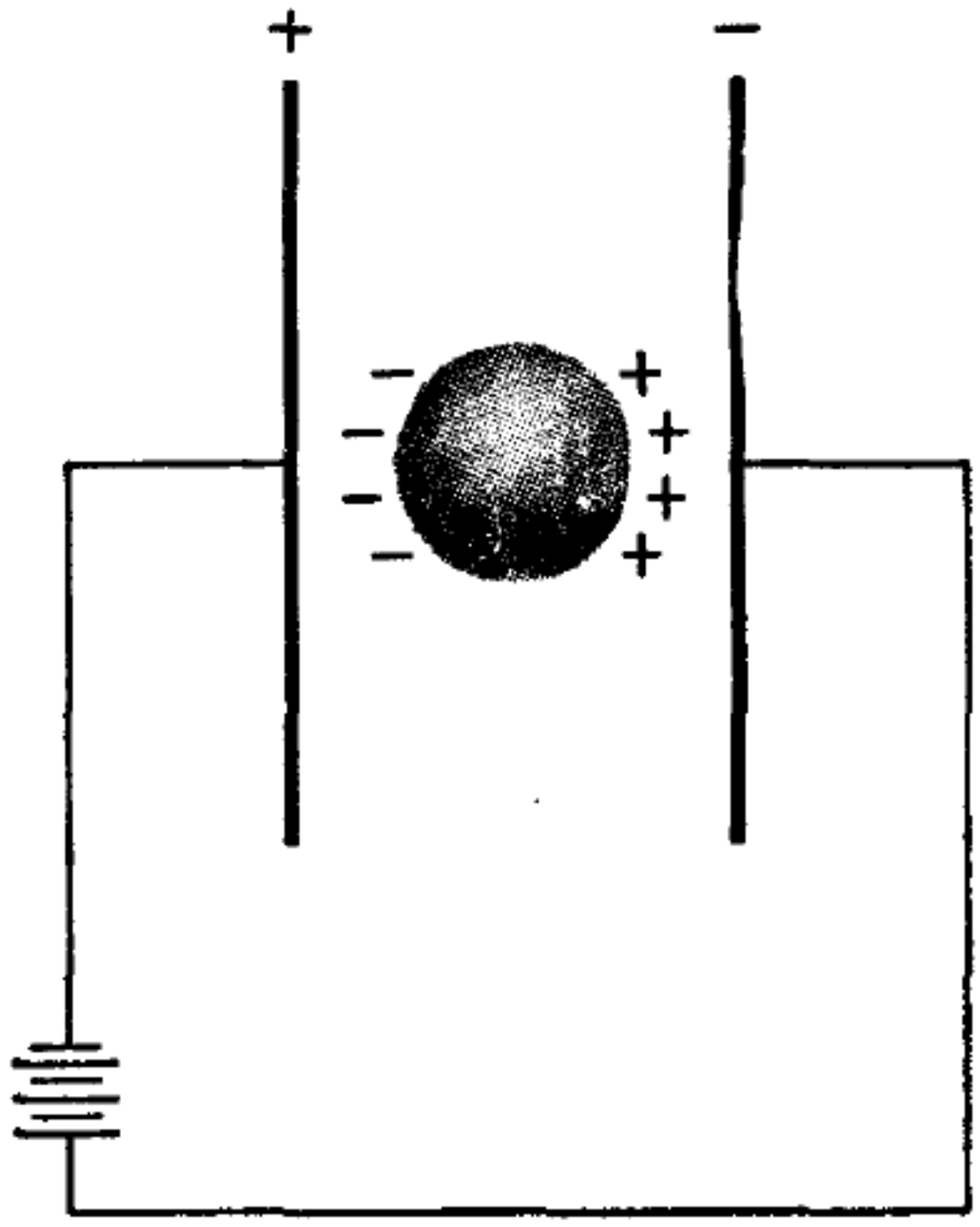


图2　由充电的电容器平板产生的电介质系统的极化，电荷是从电池移到电容器的平板上。

试考虑用电场极化电介质系统的两种不同方法①。方案A是把系统置于固定电荷的场中使系统极化（图1）；方案B则是对包含着系统的电容器平板两边施加一直流电压来使系统极化（图2）。

§1　作用在电偶极子上的力

我们首先来导出作用在非均匀电场中的电偶极子上力的表达式。令 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ 表示对极化系统说来是固定外电荷产生的电场；因而 $\mathbf{E}$ 称为外电场或作用电场。试考虑在 $\mathbf{r}$ 处的一个中性分子或

① 关于电介质性质讨论参见 E. M. Purcell, *Electricity and magnetism*, McGraw-Hill, 1965, Chapter 9; C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 4th ed., Wiley 1971, Chapter 13.

分子集合，并用相距为 $\mathbf{R}$ 的电荷 $\pm q$ 表示该分子的偶极矩，如图 3 所示。这个偶极矩既可以是永久的，也可以是由电场感应产生的，或者两者兼有之。外电场作用在分子上的净力是作用在分子两端的力的差：

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = q\{\mathbf{E}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) - \mathbf{E}(\mathbf{r})\}。 \tag{1}$$

分子偶极矩的定义是

$$\mathbf{p} = q\mathbf{R}。 \tag{2}$$

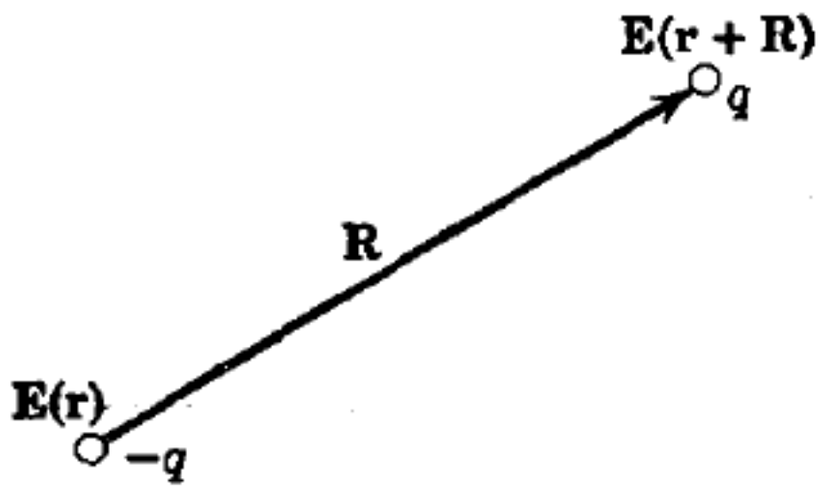


图 3　求解作用在偶极子上的力的示意图。

现在对式(1)作级数展开，力的 x 分量级数展开式中的主要项为：

$$\begin{aligned} F_x(\mathbf{r}) &= q\{E_x(\mathbf{r}+\mathbf{R}) - E_x(\mathbf{r})\} \\ &= q\left\{R_x\frac{\partial E_x}{\partial x} + R_y\frac{\partial E_x}{\partial y} + R_z\frac{\partial E_x}{\partial z}\right\}。 \end{aligned} \tag{3}$$

由麦克斯韦方程可知，静电场的 $\operatorname{curl}\mathbf{E} = 0$，故

$$\frac{\partial E_x}{\partial y} = \frac{\partial E_y}{\partial x}; \qquad \frac{\partial E_x}{\partial z} = \frac{\partial E_z}{\partial x}, \tag{4}$$

因而作用在分子上力的 x 分量可写成为

$$F_x(\mathbf{r}) = q\left\{R_x\frac{\partial E_x}{\partial x} + R_y\frac{\partial E_y}{\partial x} + R_z\frac{\partial E_z}{\partial x}\right\}, \tag{5}$$

从而

$$F_x(\mathbf{r}) = q\mathbf{R}\cdot\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial x} = \mathbf{p}\cdot\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial x}。 \tag{6}$$

这个力的表达式中包含了偶极矩和电场的梯度。

这就是外电场作用在分子上的力。现在，在这个假想的实验中，有一个大小相等方向相反的力作用在偶极子上，它也就是为保持偶极子处在点 r 不动或让偶极子准静态地从无穷远缓慢移到 r 而作用在偶极子上的力。正是通过这个力来表示外界机械作用的，这个力为

$$\mathbf{F}' = -\mathbf{F}; \tag{7}$$

$$\mathbf{F}'_x(\mathbf{r}) = -\mathbf{p}\cdot\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial x} \tag{8}$$

如图 4 中所示平盘上的重物对偶极子作功或反之偶极子对该重物作功。

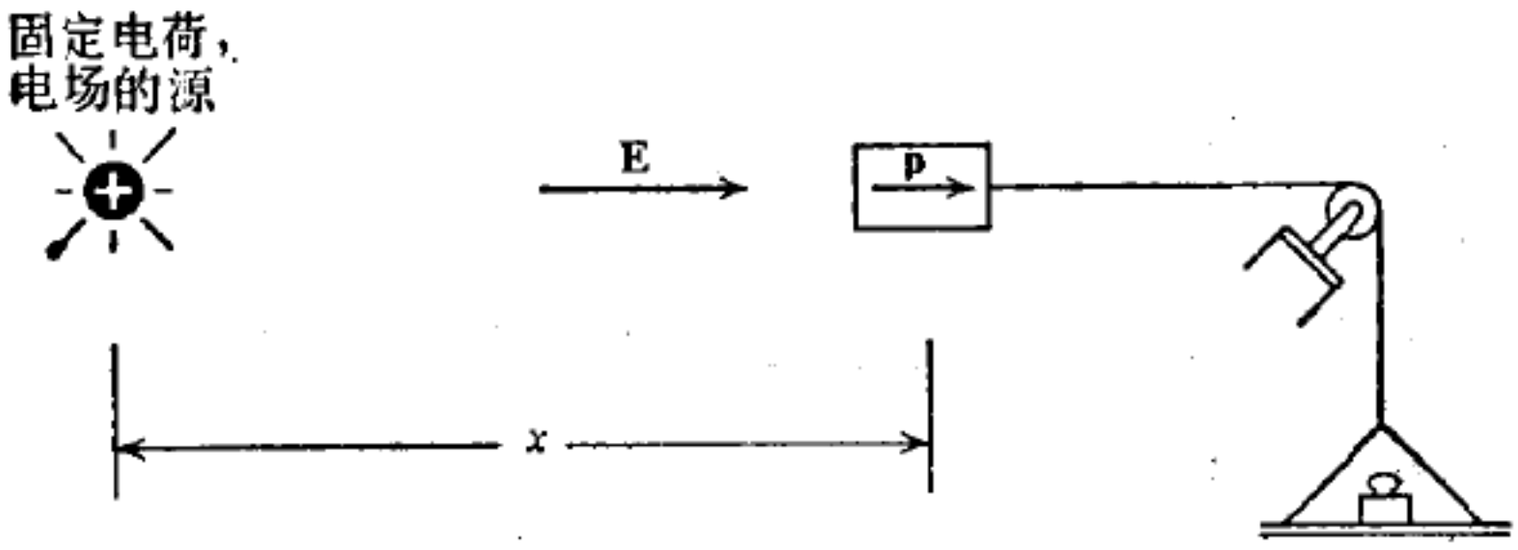


图 4　偶极子被固定电荷吸引，于是朝着电荷所在的方向运动。平盘上的重物对偶极子作的功 W_A 是

$$W_A = -\int_0^{\mathbf{E}_1} \mathbf{p}\cdot d\mathbf{E}$$

§2　在电场中移动偶极子所作的功

在外电场中把偶极子从无穷远位移到 $\mathbf{r}_1$ 处时，外界作用所作的功确定了方案 A 意义下的功的量值 W_A。这个功是力 $\mathbf{F}'$ 乘以元位移 $d\mathbf{r}$ 的积分：

$$W_A = \int_\infty^{\mathbf{r}_1} \mathbf{F}'\cdot d\mathbf{r} = \int_\infty^{\mathbf{r}_1} (F'_x dx + F'_y dy + F'_z dz)。 \tag{9}$$

由 F'_x 的式(8)和 F'_y、F'_z 与之类似的方程，我们可以得到对偶极子所作的功是

$$W_A = -\int_{\infty}^{\mathbf{r}_1} \mathbf{p}\cdot\left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial x}dx + \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial y}dy + \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial z}dz\right) = -\int_{0}^{\mathbf{E}_1} \mathbf{p}\cdot d\mathbf{E} \tag{10}$$

式中 0 是指在无穷远的电场值，$\mathbf{E}_1$ 是在位置 $\mathbf{r}_1$ 的电场值；这就是方案A意义下所作的功。

§3 在零电场中使偶极子极化所作的功

现在提出一个不同的问题：在强度为零的外电场中，使偶极子极化需作多大的功？这就是方案B意义下的功。我们能够找到一个间接过程，通过它使这种极化现象较易理解。在此过程中，对偶极子作的功完全成为偶极子的内能。由于没有任何外场，故它与外场的相互作用能为零。为了用间接方法计算这个功，可以考虑如下的可逆过程：

(a) 分子是在外电荷场中从无穷远移至 $\mathbf{r}_1$。

(b) 当分子在 $\mathbf{r}_1$ 时，存在着偶极矩 $\mathbf{p}_1$，且其值固定在 $\mathbf{p}_1$ 不变。

(c) 固定不变的偶极矩 $\mathbf{p}_1$ 从 $\mathbf{r}_1$ 运动到电场为零的无穷远处。

我们从零电场里的永久偶极矩 $\mathbf{p}_0$ 出发，其中 $\mathbf{p}_0$ 可以是零，再以仍处在零电场中的偶极矩 $\mathbf{p}_1$ 告终。在这过程中，对此偶极子作的净功有多少呢？

在步骤(a)中，作的功是如式(10)计算的 W_A。在步骤(b)中，至少原则上没有作任何功。而在步骤(c)中，当把偶极子从电场 $\mathbf{E}_1$ 带回到零电场时功是由式(10)来计算的，其中设 $\mathbf{p}$ 等于固定偶

极矩 $\mathbf{p}_1$：

$$-\int_{E_1}^{0}\mathbf{p}_1\cdot d\mathbf{E}=-\mathbf{p}_1\cdot\int_{E_1}^{0}d\mathbf{E}=\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{E}_1。\tag{11}$$

现在的积分上下限对应于由 $\mathbf{r}_1$ 位移到无穷远过程中电场的变化。

令 W_B 表示在依次采取步骤(a),(b),(c)中对偶极子作的总功，则

$$W_B=W_A+0+\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{E}_1=-\int_0^{E_1}\mathbf{p}\cdot d\mathbf{E}+\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{E}_1。\tag{12}$$

利用下列两个恒等式

$$d(\mathbf{p}\cdot\mathbf{E})\equiv\mathbf{p}\cdot d\mathbf{E}+\mathbf{E}\cdot d\mathbf{p}\tag{13}$$

和

$$\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{E}_1\equiv\int_0^{p_1\cdot E_1}d(\mathbf{p}\cdot\mathbf{E})=\int_0^{E_1}\mathbf{p}\cdot d\mathbf{E}+\int_0^{p_1}\mathbf{E}\cdot d\mathbf{p},\tag{14}$$

可以把这个结果简化。式(12)成为

$$W_B=-\int_0^{E_1}\mathbf{p}\cdot d\mathbf{E}+\int_0^{E_1}\mathbf{p}\cdot d\mathbf{E}+\int_{p_0}^{p_1}\mathbf{E}\cdot d\mathbf{p},$$

从而

$$\boxed{W_B=\int_{p_0}^{p_1}\mathbf{E}\cdot d\mathbf{p}。}\tag{15}$$

这就是在零电场中，偶极矩从 $\mathbf{p}_0$ 变到 $\mathbf{p}_1$ 时所作的功。它是方案 B 意义下对偶极子作的功。我们要注意，这个方案纵然是用零电场中的极化过程来定义的，但功的表达式却包含了获得所希望的极化度的电场。

式(12)给出 W_A,W_B 和 $\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{E}_1$ 的关系，它们表示在图 5。由它们的定义可以看到，W_A 和 W_B 是以两种十分不同的过程来量度所作的功的。

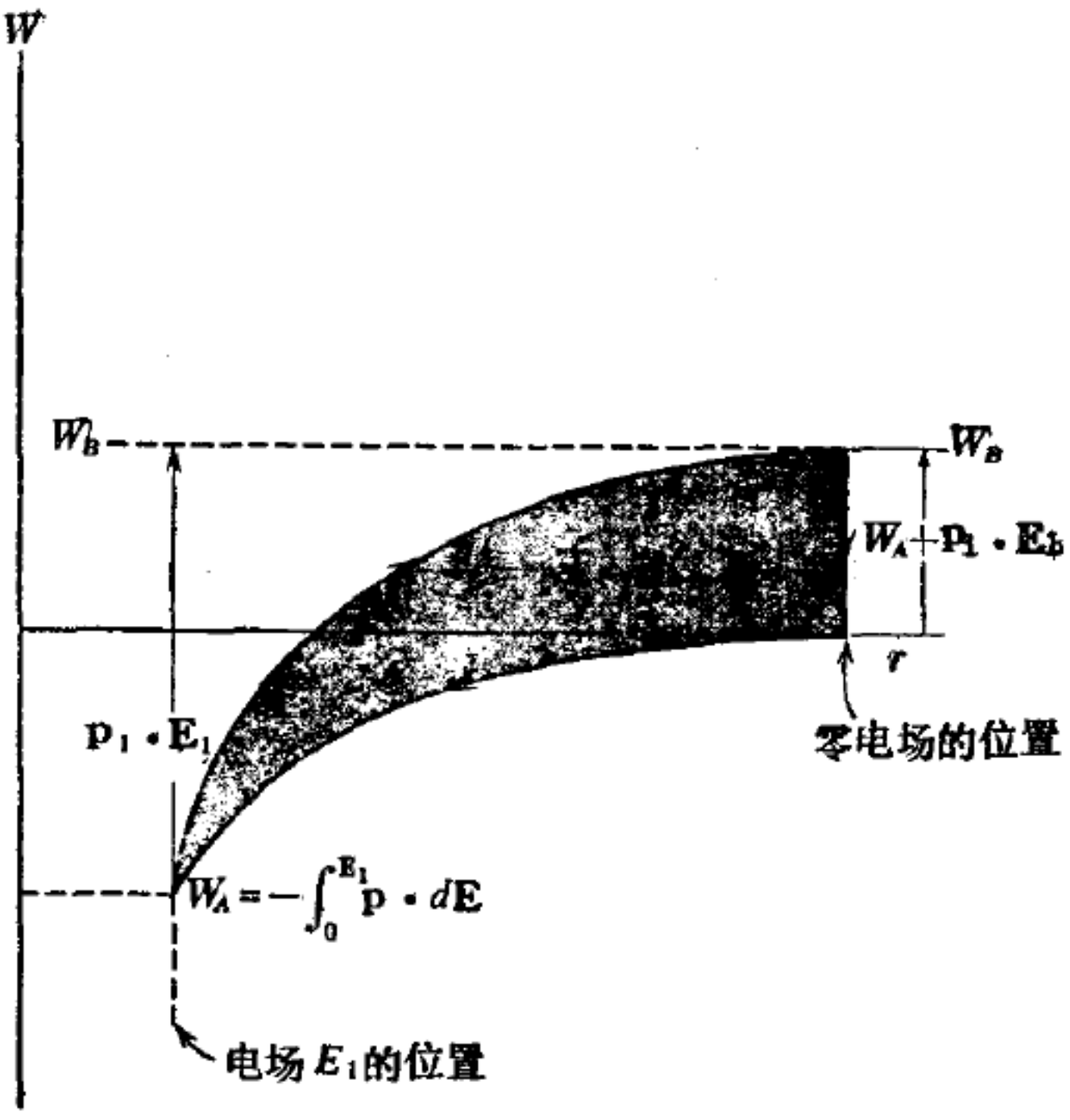


图5　可极化分子的W_A定义和W_B定义之间的关系。

[例]　**永久电偶极矩。**　设分子没有任何感应偶极矩而只有永久偶极矩 $\mathbf{p}_0$。这时把分子从无穷远移到 $\mathbf{r}_1$ 处，对分子作的功是

$$W_A=-\int_0^{E_1}\mathbf{p}_0\,d\mathbf{E}=-\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{E}_1。\tag{16}$$

在零电场中，由于 $\mathbf{p}_1=\mathbf{p}_0$，故使分子极化所作的功为

$$W_B=\int_{\mathbf{p}_0}^{\mathbf{p}_1}\mathbf{E}\cdot d\mathbf{p}=0。\tag{17}$$

可以看到，由于给出的是永久偶极矩，在依次采取的步骤(a)，(b)，(c)中，它的值没有改变，故对这个永久偶极矩没有作出任何"内机械功" W_B。功 $W_A=-\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{E}_1$ 只是永久偶极矩与电场的相互作用能而已。

[例]　**感应电偶极矩。**　设分子永久偶极矩为零，但存在感应电偶极矩，感应电偶极矩与外电场的关系是

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}。 \tag{18}$$

式中 α 称为**极化率**。在写下式(18)时，其实已假定了分子是各向同性的，所以 $\mathbf{E}$ 和分子轴的夹角并不影响感应偶极矩的大小和方向。如果假定偶极子中的电荷 $\pm q$ 是由满足胡克定律的力束缚起来的，则 α 便和 $\mathbf{E}$ 无关。

由式(10)可知，把分子从无穷远移到 $\mathbf{r}_1$ 处所作的功为：

$$W_A = -\int_0^{\mathbf{E}_1} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{E} = -\int_0^{E_1} \alpha E dE = -\frac{1}{2}\alpha E^2。 \tag{19}$$

由式(15)可知，在零电场中使分子极化所作的功为

$$W_B = \int_0^{p_1} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{p} = \frac{1}{\alpha}\int_0^{p_1} p dp = \frac{1}{2\alpha}p_1^2。 \tag{20}$$

因为 $p_1 = \alpha E_1$，我们可以把 W_A 写成

$$W_A = -\frac{1}{2}p_1 E_1 = -\frac{1}{2\alpha}p_1^2,$$

它与 W_B 的结果正相反。因而可以把 W_A 设想为极化功 $W_B = \frac{1}{2\alpha}p_1^2$ 以及感应偶极矩 p_1 与场 E_1 的相互作用能 $-p_1 E_1$ 两项之和。

§4 W_A 和 W_B 与能量的关系

在可逆过程中，按照在电场中作功的方式，第七章中的热力学恒等式可以采取两种形式。如果是在固定电荷的电场中移动偶极子而作功(**方案** A)，则利用式(10)的 W_A，我们有

$$\boxed{dU_A = \mathscr{T} d\sigma + \mu dN - \mathbf{p} \cdot d\mathbf{E}。} \tag{21}$$

如果是在零电场中使偶极子极化而作功(**方案** B)，则利用式(15)

的 W_B，有

$$\boxed{dU_B = \mathscr{T} d\sigma + \mu dN + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{p}_{\circ}} \tag{22}$$

由于有两种不同的能量变化表达式，故必然有两种不同意义的系统能量。能量理所当然应取决于此系统定义中包括的内容，这就是有两种不同意义能量的缘由。由式(12)可见，方案 A 中相互作用 $-\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_1$ 算成是系统能量的一部分。方案 B 中，这个相互作用能并没有计入到系统中去，而是属于外界设备对系统作的功。我们在附录 F 中表明，理论计算中使用 U_A 是比较方便的。

如果熵恒定，粒子数恒定，则有

$$dU_A = -\mathbf{p} \cdot d\mathbf{E}; \tag{23}$$

$$dU_B = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{p}_{\circ} \tag{24}$$

感应电偶极矩的极化能 U_A 和 U_B 如图 6 所示。

在第十八章我们已看到，在恒定温度和恒定粒子数的条件下，可逆变化过程的自由能 $F = U - \mathscr{T}\sigma$ 的变化是一种对系统作功的量度。现考虑函数

$$F_A \equiv U_A - \mathscr{T}\sigma \tag{25}$$

的微分，由 dU_A 的式(21)，它为

$$dF_A = dU_A - \mathscr{T} d\sigma - \sigma d\mathscr{T} = \mu dN - \mathbf{p} \cdot d\mathbf{E} - \sigma d\mathscr{T}_{\circ} \tag{26}$$

因此当 $\mathscr{T}$ 和 N 恒定时有

$$dF_A = -\mathbf{p} \cdot d\mathbf{E}_{\circ} \tag{27}$$

在 $\mathscr{T}$，N 恒定的条件下，过程 A 中对位于电场中的偶极子所作的功等于 F_A 的变化。

自由能 F_B 的定义是

$$F_B \equiv U_B - \mathscr{T}\sigma_{\circ} \tag{28}$$

利用 dU_B 的式(22)，F_B 的微分为

$$dF_B = dU_B - \mathscr{T} d\sigma - \sigma d\mathscr{T} = \mu dN + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{p} - \sigma d\mathscr{T}; \tag{29}$$

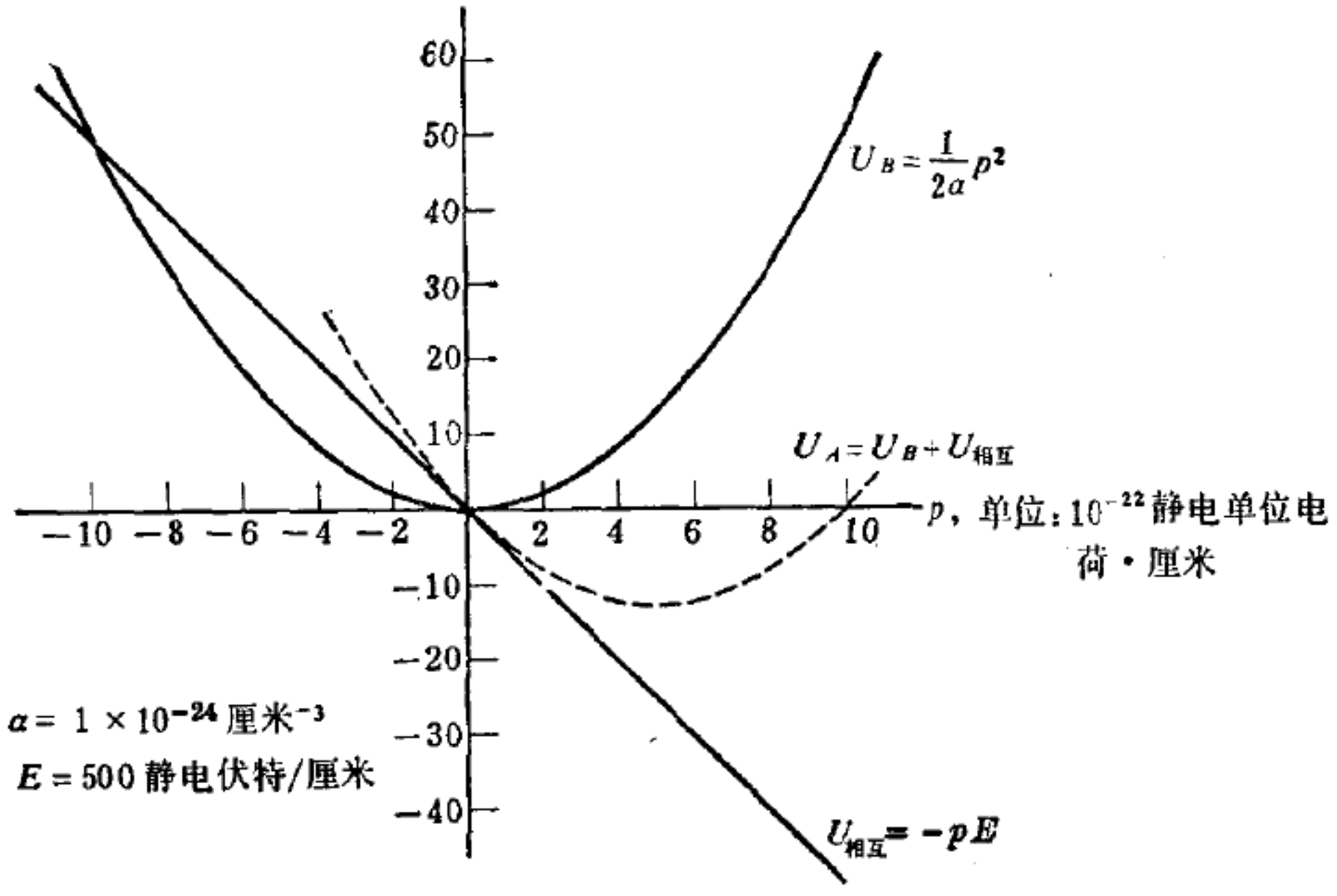


图6　对熵恒定的系统，极化能 U_A，U_B 和相互作用能 $U_{内} = -\mathbf{p}\cdot\mathbf{E}$ 随感应偶极矩 $\mathbf{p}$ 的变化的函数曲线。相互作用能是对电场 $E = 500$ 静电伏特·厘米$^{-1}$ 作出的，p 看成是可调参量。对选定的 E 值，曲线 $U_A = U_B + U_{内}$ 的极小值给出偶极矩平衡值 $p = 5 \times 10^{22}$ 静电单位电荷·厘米。

在 $\mathscr{T}$，N 恒定的条件下，我们有

$$dF_B = \mathbf{E}\cdot d\mathbf{p}; \tag{30}$$

F_B 的变化等于过程 B 中作的功。

当 $\mathbf{p}$ 与 $\mathbf{E}$ 平行时，由式(27)可得到一个有用的关系式：

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial E}\right)_{\mathscr{T},N} = -p。 \tag{31}$$

现在令 F_A 是单位体积的自由能，再次微商有

$$\left(\frac{\partial^2 F_A}{\partial E^2}\right)_{\mathscr{T},N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{\mathscr{T},N} = -\chi; \tag{32}$$

这里的 p 是单位体积的偶极矩或极化度，χ 是电介质极化率。

§5 W_A 的测量

对处在零电场的系统，我们能够测定它从态 l 到态 l' 作光谱跃迁时所发射的光子频率：

$$\hbar\omega(0)=\epsilon_l(0)-\epsilon_{l'}(0) \tag{33}$$

式中能量 ϵ 和频率 ω 的宗量表示零作用电场。由光谱实验结果可以确定出单个态相对于标准能量零点的能量值。

态 l 和 l' 的能量是电场的函数。在外电场的作用下，由于

$$\hbar\omega(E)=\epsilon_l(E)-\epsilon_{l'}(E) \tag{34}$$

相对于 $\hbar\omega(0)$ 有位移，故光子能量也是电场的函数。光谱线的频率随静电场场强的变化称为斯塔克效应。如求 $\epsilon_l(0)$ 一样，用光谱学方法可以求得能量 $\epsilon_l(E)$。

设处在状态 l 的系统从无穷远可逆地移动到电场强度为 E 的点。位移过程中对系统作的功是

$$W_A=\epsilon_l(E)-\epsilon_l(0)=\Delta U_A。 \tag{35}$$

这个位移定义了 W_A。因为在整个过程中，系统始终处在状态 l，故在此过程中熵没有任何变化，对系统作的功等于能量变化 ΔU_A。在附录 F 中给出 U_A 和 U_B 关系的量子理论的公式。

§6 W_B 的测量

W_B 定义为电场不存在时的极化能，怎样才能测量它呢？我们可以用电容器的实验测量 W_B。

试考虑把电介质系统置放到真空电容器平行板间过程中的能量变化，情况如图 7 所示。外电压源 V 可逆地对该平行板充电使电容器平行板间产生强度为 $E=V/L$ 的电场，其中 L 是平行

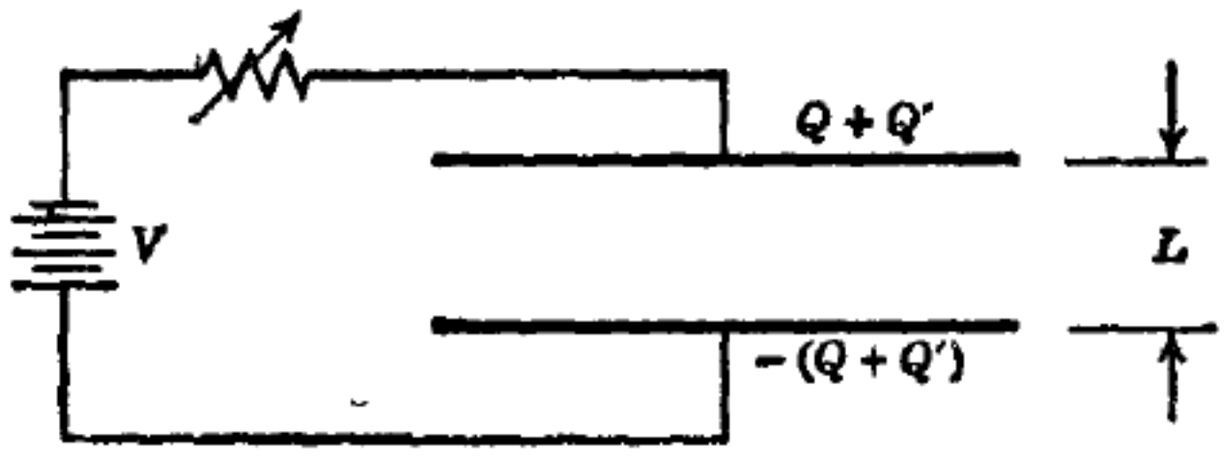


图7　电容器。系统的偶极矩 p 感应出电荷 Q'；当电容器中间是空的时，电池感应出电荷 Q。

板电容器的板间距。

把平行板充电到某给定电压 V，当平行板间存有电介质样品时，电源提供的功比没有样品放入时来得大。如现在所见，所作的额外功等于 W_B。

当电压为 V 时，令电容器带正电的平行板上的电荷是 Q。当电介质系统放在平行板之间后，则带正电平行板上的电荷从 Q 增大到 $Q+Q'$；带负电平行板上的电荷为 $-(Q+Q')$。样品的偶极矩 p_1 在平板上感应出额外电荷 Q'，其值是①：

$$|Q'| = \frac{|p_1|}{L}, \tag{36}$$

这里我们把 p_1 的方向取为垂直于平行板。此电荷值模拟出平行板上与 p_1 的值相等而符号相反的偶极矩，其原因是：从电容器外的地点观察，由于此感应偶极矩，电容器屏蔽了原来偶极子的场。

外电源对空电容器可逆地充电时作的功是：

$$W(\text{空}) = \int_0^Q V dQ = L\int_0^Q E(Q)dQ = \int_0^{QL} E d(QL)。 \tag{37}$$

现在我们研究平行板间存在电介质的电容器。如果偶极矩中有一部分是永久的，设它为 p_0，则在下面表征电容器充电过程中作功的积分中，积分下限应取为 p_0。电容器充电到 $Q+Q'=Q+$

① C. Y. Fong 和 C. Kittel 讨论了这个结果的证明过程，American Journal of Physics, **35**, 1091 (1967).

p_1/L 时所作的功等于

$$W = L\int_{p_0/L}^{Q+p_1/L} E(Q)dQ = \int_{p_0}^{QL+p_1} Ed(QL)。 \tag{38}$$

式(38)和(37)的差值等于电容器充电时对电介质作的功

$$\int_{p_0}^{p_1} Ed(QL) = \int_{p_0}^{p_1} Edp。 \tag{39}$$

这就是前面式(15)定义的 W_B 严格的结果。因此，电容器实验真实地测量出 W_B，它定义为在零电场中使系统极化时所作的功。

[习题 1] 在绝对零度时极化度对温度的依赖关系。

(a) 证明对单位体积物质有：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathscr{T}}\right)_E = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{\mathscr{T}}。 \tag{40}$$

(b) 证明作为热力学第三定律一种表述的推论，在 $\mathscr{T}=0$ 时有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathscr{T}}\right)_E = 0。 \tag{41}$$

(例如，这个结果可以应用到铁电晶体自发极化对温度的依赖关系中。)

参 考 文 献

E. A. Guggenheim, "On magnetic and electrostatic energy", Proceedings of the Royal Society of London **A155**, 49(1936).

E. A. Guggenheim, "The thermodynamics of magnetization", Proceedings of the Royal Society of London **A155**, 70(1936).

第二十三章　磁场中的系统：功和能量

外界作用对磁场中的系统作功的表达式可以直接由第二十二章对电学系统的处理结果照搬过来。这里用**m**表示样品的总磁矩。我们只需在第二十二章结果中作下列代换：用磁场**H**代替电场**E**，磁矩**m**代替电偶极矩**p**。磁化强度**M**取代极化强度**P**，两者的定义都是对单位体积而言的。（物理世界中显然不存在自由磁单极，这就要求在计算W_A的过程中不作任何变化。）因此，与式(22.10)相类似，在**方案*A***中，

$$\boxed{W_A = -\int_0^{\mathbf{H}_1} \mathbf{m}\cdot d\mathbf{H}} \tag{1}$$

它是将样品从零磁场放到**H**磁场中时，必须对样品作的功，式中**H**是加给样品的外加永久磁体的场。

场**H**理解为是真空中固定的外界永久源产生的磁场。这里不需要区分**B**和**H**，因为真空中**B**=**H**。从事磁学和固体物理学的学者习惯用**H**表示真空中的磁场，这里就按照他们的约定办法。我们定义W_B是在强度为零的外界磁场中磁化样品所需作的功。与式(22.15)相类似，在**方案*B***中有

$$\boxed{W_B = \int_{\mathbf{m}_0}^{\mathbf{m}_1} \mathbf{H}\cdot d\mathbf{m}_0} \tag{2}$$

磁学系统的热力学恒等式是：

方案*A*：
$$dU_A = \mathscr{T}d\sigma + \mu dN - \mathbf{m}\cdot d\mathbf{H}; \tag{3}$$

方案*B*：
$$dU_B = \mathscr{T}d\sigma + \mu dN + \mathbf{H}\cdot d\mathbf{m}_0。 \tag{4}$$

这些关系式依赖于式(1)和(2)，并且都与式(22.21)和(22.22)类似。式中μ是化学势，不是磁矩。

磁偶极子与电偶极子的相似性揭示出W_A的物理意义。在第二十二章已经看出，利用电容器充电过程中作的功能够计算出W_B。我们需要作出这个过程的磁学模拟，并将证明W_B是使位于螺线管中的样品磁化时所需作的功。

§1 功W_B的测量

经由一长而中空的螺线管的电流i产生的磁场是：

$$H=\frac{4\pi}{c}ni, \tag{5}$$

式中n是单位长度上的匝数。现在把磁性材料均匀地填充在螺线管内。倘若螺线管的截面积是A，则材料的磁化强度变化ΔM产生的磁通量变化为$4\pi A\Delta M$；而磁通量的变化又引起螺线管两端产生一个电压降：

$$V=-\frac{1}{c}4\pi nlA\frac{dM}{dt}, \tag{6}$$

如果螺线管的长度为l，总的匝数就是nl。在这样的电压下，电流i作功的功率①为$-iV$。由式(5)和(6)可得电池作的功是

$$-i\int Vdt=\frac{1}{c}4\pi ni(lA)\Delta M=\Omega H\Delta M, \tag{7}$$

式中$\Omega=lA$是螺线管的体积。因而使单位体积材料磁化需要作的功是$\int HdM$，它与式(2)定义的W_B完全一样。

① 电荷Q反抗电压V而运动时对外界装置作的功是$-QV$，根据电流i的定义，作功的功率是$-(dQ/dt)V$或$-iV$。

§2 W_A 和哈密顿量的关系①

薛定谔方程中的哈密顿量是

$$\mathscr{H}(\mathbf{H}) = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \mu_s \cdot \mathbf{H} \tag{8}$$

时，其能量本征值是带有电荷 q，自旋磁矩 μ_s 的单个粒子系统的能级。式中 **A** 是磁场 **H** 的矢势，**p** 是粒子的动量。附录 F 中证明其磁功等于 $\mathscr{H}(\mathbf{H}) - \mathscr{H}(0)$ 的系综平均值：

$$W_A = \langle \mathscr{H}(\mathbf{H}) - \mathscr{H}(0) \rangle。 \tag{9}$$

这个关系式类似于电场问题中的(F.12)。对于功的定义说来，过程A的意义在于：功直接与原子系统惯用的哈密顿量表示的能量变化联系在一起。

在方案A中，自由能的定义是：

$$F_A \equiv U_A - \mathscr{T}\sigma, \tag{10}$$

因而由 dU_A 的式(3)，则有

$$dF_A = dU_A - \mathscr{T}d\sigma - \sigma d\mathscr{T} = \mu dN - \sigma d\mathscr{T} - \mathbf{m}\cdot d\mathbf{H}。 \tag{11}$$

由配分函数

$$Z(H) = \sum_l e^{-\epsilon_l(H)/\mathscr{T}}, \tag{12}$$

其中 $\epsilon_l(H)$是$\mathscr{H}(H)$ 的能量本征值，以及常用关系式 $F = -\mathscr{T} \times \log Z$ 可以计算出 F_A。

由式(11)，利用矢量的标积$\mathbf{m}\cdot d\mathbf{H} = MdH$，对单位体积我们有

---

① 式(8)到式(13)的材料是属于附录F所叙述的高水平的教材，高年级大学生在阅读时可以略去这部分。

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial H}\right)_{\mathscr{T},N} = -M; \qquad \left(\frac{\partial^2 F_A}{\partial H^2}\right)_{\mathscr{T},N} = -\chi, \tag{13}$$

式中M是磁化强度，χ 是磁化率。

[习题 1] 熵对场的依赖关系。证明

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_{\mathscr{T},N} = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{T}}\right)_{H,N}。 \tag{14}$$

利用这个关系式从磁化强度随温度的变化关系可以求得熵对场的依赖关系。[提示]已知对单位体积的材料有

$$dF_A = \mu dN - \sigma d\mathscr{T} - MdH, \tag{15}$$

因而

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial \mathscr{T}}\right)_{H,N} = -\sigma; \qquad \left(\frac{\partial F_A}{\partial H}\right)_{\mathscr{T},N} = -M。 \tag{16}$$

[习题 2] 理想顺磁体。证明对理想顺磁体有 $(\partial U_B/\partial H)_{\mathscr{T},N} = 0$。

理想顺磁体的定义是：它的磁化强度只是 $H/\mathscr{T}$ 的函数。其热力学恒等式是

$$dU_B = \mathscr{T} d\sigma + \mu dN + HdM, \tag{17}$$

式中

$$\left(\frac{\partial U_B}{\partial H}\right)_{\mathscr{T},N} = \mathscr{T}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_{\mathscr{T},N} + H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\mathscr{T},N}。 \tag{18}$$

因而

$$\left(\frac{\partial U_B}{\partial H}\right)_{\mathscr{T},N} = \mathscr{T}\left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{T}}\right)_{H,N} + H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\mathscr{T},N}。 \tag{19}$$

[例] 超导体的稳定能量。在低温时大多数金属元素显示出从有限导电率的正常态转变成无穷大导电率的超导态的现象① 。例如，

① ISSP 的第十二章概述了超导体的性质。

铅的超导态在低于7.19K 时是稳定的，而正常态高于此温度才是稳定的。就我们现今所能确定的数值而言，超导态的导电率是无穷大：在某一实验中超导环中的电流的衰减时间估计不少于100,000 年。

以正常态能量为标准，确定超导态稳定能量是热力学一个带有实质性的问题。只要直接测定出绝对零度到转换温度 T_c 这个温度范围内两种态的热容量，这个稳定能量就可以确定出来了。由于我们已能够用足够大的磁场使样品保持在正常态，故这两种态的测量都可以进行。以铅为例，其超导态在强度为800 高斯的磁场作用下已被完全破坏；因而，正常态金属的温度低于 T_c 的热容量测量是在磁场内进行的，而对于超导体，则在零磁场内测量。为得到这两个态的能量差 U_N-U_S 和熵差 $\sigma_N-\sigma_S$，可以对热容量测量值积分并最终求得自由能差 F_N-F_S。绝对零度时的能量差称为超导态的稳定能量；温度为 $\mathscr{T}$ 时的自由能差则称为稳定自由能①。

也可以由作用磁场强度 H_c 的值直接求得稳定能量和稳定自由能，此磁场值足以破坏超导态并使样品回复到正常态。作出这个论证是与超导体(至少是这里所考虑的一般软超导体)呈有近乎理想的逆磁性这一重要特性有关的。按照迈斯纳效应，体超导体的磁感强度 **B** 等于零，故超导体可以模拟成具有磁化强度**M**的逆磁材料，**M**由下式决定：

$$\mathbf{B}\equiv\mathbf{H}+4\pi\mathbf{M}=0;\qquad \mathbf{M}=-\mathbf{H}/4\pi。\tag{20}$$

理解外加磁场 $\mathbf{H}_a$ 对于超导态转变成正常态的影响的最简单方法是：研究把超导体从无穷远(那里，作用磁场为零)移到永久

---

① 在采用热容量测定方法时，我们假定了正常态的热力学性质近似与场强无关，故有 $F_N(H)\cong F_N(0)$。而且也利用到这一个事实：即在临界温度下，正常相和超导相的自由能是相等的。

磁体的场内位置 **r** 时，对超导体所作的功。关于作功的方案 A 对本题特别适合。在此过程中(如图 1 所示)对单位体积样品作的功是

$$W = -\int_0^{\mathbf{H}_a} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}_a, \tag{21}$$

如果样品是长针状的，其轴和外加磁场平行，则 $\mathbf{H}_a$ 是式(20)中使用的场，于是对单位体积样品我们有

$$\mathbf{M} = -\frac{\mathbf{H}_a}{4\pi}, \tag{22}$$

或者

$$W_S = \frac{1}{4\pi}\int_0^{H_a} H_a dH_a = \frac{1}{8\pi}H_a^2。 \tag{23}$$

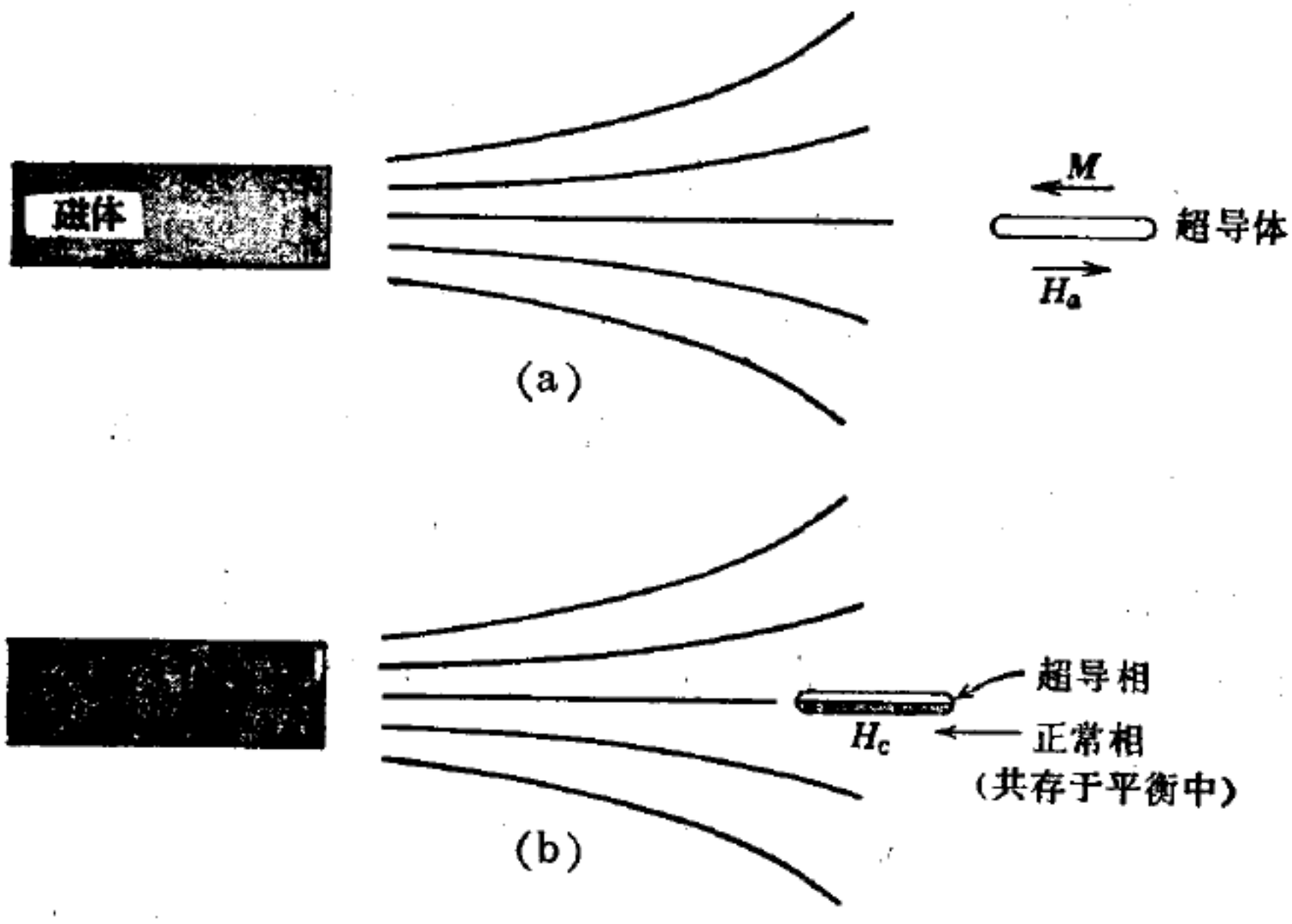


图 1 (a)(如果迈斯纳效应是完全的话)超导体中 $B=0$，并且其效果犹如它具有磁化强度 $M=-H_a/4\pi$。把单位体积的超导体从无穷远移到永久磁体的场强为 H_a 的位置时，场对超导体作的功是

$$W = -\int \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}_a = \frac{1}{8\pi}H_a^2。$$

(b) 当外加磁场的场强值达到 H_c 时，正常态可以与超导体平衡共存。共存时自由能密度相等：$F_N(\mathcal{T}, H_c) = F_S(\mathcal{T}, H_c)$。

应该注意到超导体位移过程中作的功是正的，在长针的表面层感应出的超流是为了抵消把长针从零磁场移到磁场 H_a 时，通过针内的磁通量的增大。

这过程(方案 A 的过程)的热力学恒等式是

$$dU = \mathscr{T} d\sigma - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}_a, \tag{24}$$

或者，对超导体有

$$dU_S = \mathscr{T} d\sigma + \frac{1}{4\pi} H_a dH_a 。 \tag{25}$$

因而在绝对零度，当把超导体从外加场强为零的位置移到外加场强为 H_a 的位置时，超导体的能量密度增量为

$$\boxed{U_S(H_a) - U_S(0) = \frac{1}{8\pi} H_a^2 。} \tag{26}$$

(在 $\mathscr{T} = 0$ 时，由于 $\sigma = 0$，故无须考虑热力学恒等式中的 $\mathscr{T} d\sigma$ 的项)。

我们把超导体的式(23)和(26)的结果与正常的非磁性金属的相应结果作比较。倘若忽略正常态下金属传导电子很小的顺磁磁化率①，则由于磁化强度 M 是零，所作的功是

$$W_N = -\int_0^{H_a} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}_a = 0 。 \tag{27}$$

由此得出当把超导体从外加场强为零的位置移到外加场强为 H_a 位置时，样品的能量改变是

$$U_N(H_a) - U_N(0) = 0 。 \tag{28}$$

如果实验给出了绝对零度的临界磁场值 H_c($\mathscr{T} = 0$ 时)，则上述这些结果就是确定绝对零度的超导态稳定能量所需的全部结

① 这通常是一个合适的，但不是始终是合适的假设。其实这个理论无需此假设也能很容易地处理。

界。当磁场为临界值时，正常态和超导态的能量是相等的，即

$$U_N(H_c) = U_S(H_c)。 \tag{29}$$

当外加场强等于 H_c 时，样品无论处在什么态都是稳定的。现在由式(28)，我们有

$$U_N(H_c) = U_N(0), \tag{30}$$

由式(26)有

$$U_S(H_c) = U_S(0) + \frac{1}{8\pi}H_c^2; \tag{31}$$

因此平衡条件式(29)成为

$$U_N(0) = U_S(0) + \frac{1}{8\pi}H_c^2。 \tag{32}$$

在绝对零度时，单位体积样品的超导态的稳定能量为：

$$\boxed{\Delta U \equiv U_N(0) - U_S(0) = \frac{1}{8\pi}H_c^2。} \tag{33}$$

例如，绝对零度时铝的 H_c 实验值是 105 高斯，故

$$\Delta U = \frac{(105)^2}{8\pi} \approx 440 \text{ 尔格} \cdot \text{厘米}^{-3}, \tag{34}$$

此值与热学测量结果符合得很好。

如我们目下所表明的，在有限温度时，正常相与超导相的平衡并不是在它们的能量相等时达到的，而是在它们的自由能相等时才成立。试考虑自由能

$$F(\mathscr{T}, H) = U - \mathscr{T}\sigma, \tag{35}$$

其微分是

$$dF = dU - \mathscr{T}d\sigma - \sigma d\mathscr{T}。 \tag{36}$$

由来自式(24)的 $dU = \mathscr{T}d\sigma - MdH_a$ 代入上式可得

$$dF = -\sigma d\mathscr{T} - MdH_a。 \tag{37}$$

在恒定温度和由永久磁体提供的恒定外加磁场下的变化过程中，有 $d\mathscr{T}=0$ 和 $dH_a=0$，由此

$$dF=0。\tag{38}$$

这就是热力学平衡条件。在临界磁场 $H_c(\mathscr{T})$ 中，这两相共存。如果 V_S 是超导相的体积，V_N 是正常相的体积，则总的自由能是

$$F=F_N\frac{V_N}{V}+F_S\frac{V_S}{V};\qquad V_S+V_N=V。\tag{39}$$

为得到如式(38)要求的、对于两相的相对体积变化有 $dF=0$，则我们必然得到

$$\boxed{F_N(\mathscr{T},H_c)=F_S(\mathscr{T},H_c)。}\tag{40}$$

平衡时两个相的自由能相等。由以前的论证很容易得到稳定自由能密度为

$$\Delta F\equiv F_N(\mathscr{T},0)-F_S(\mathscr{T},0)=\frac{1}{8\pi}H_c^2,\tag{41}$$

式中临界场强 H_c 现在取自温度 $\mathscr{T}$ 时的值。这里我们已作了正常态自由能与磁场无关的近似。

对于这个问题，用方案 A 的处理方法(永久磁体)比方案 B(螺线管＋电池)更为简单，因为在磁体的情况下，超导相与正常相在固定的 H_c 值条件下共存并达到热平衡，它们的相对体积可以变化而磁体无需对它们作功。但在螺线管的情况下，由于两个相的相对体积改变时通过螺线管的磁通量也会改变，这样为了维持固定的 $H_a=H_c$，必须让电池对它作功。

参 考 文 献

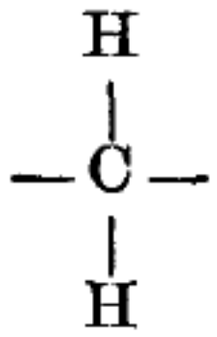
R. Becker and W. Döring, *Ferromagnetismus*, Springer, Berlin, 1939.

附录 A　线性聚合物的状态

我们来考虑与第二章处理的磁矩系统紧密相关的一个模型系统。一个线性聚合分子① 是由完全一样的小化学单元连成的无分支长链组成，如下式所示：

$$-R-R-R \quad \cdots \quad -R-R,$$

式中R表示重覆的化学单元。最简单的线性聚合物就是聚甲烯(一般称为聚乙烯)。式中R表示的单元是



在此链中，相邻的重覆单元间由单链相连。现在每条链含有 10^6 或者更多单元的长链分子已能制备出来。

试用箭头→表示聚合物中长度为 ρ 的重覆单元，ρ 是指一个单元从头至尾的长度。考虑一聚合物的模型系统，其中连结相邻单元的键角等于 0°或 180°，诚然已知不存在这样的聚合物，但是它具有一定启发性。系统中只有 0°和 180°这两种键角才是允许的，也就是说可以用下列方式来连结两个R单元：

$$\overrightarrow{1} \qquad \overrightarrow{2}$$

或

---

① 线性聚合物统计学的详尽讨论请参见 P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, 6th ed., Cornell University Press, 1966; C. Tanford, *Physical chemistry of macromolecules*, Wiley, 1963, Chapter 3; T. M. Birshtein and D. B. Ptitsyn, *Conformations of macromolecules*, Interscience, 1966.

$$\overset{1}{\underset{2}{\rightleftarrows}},$$

这里我们为避免印刷上的重迭，已把箭头沿版面的竖直方向稍为移动了一下位置。

N个单元组成的聚合物的态以一系列向左和向右的箭头来表征，如

$$\overrightarrow{1}\ \overrightarrow{2}\ \overleftarrow{3}\ \overrightarrow{4}\ \overrightarrow{5}\ \overleftarrow{6}\ \cdots\ \overrightarrow{N}。 \tag{1}$$

这一线列理解成符号。从这种典型的线列(1)的长度可以猜测到，第1个分子尾部到第N个分子的首部的直线距离不是$N\rho$，尾部到首部的直线距离由下式给出

$$\mathbf{r}\equiv\sum_{s=1}^{N}\boldsymbol{\rho}_s \tag{2}$$

它称为长度。

和N个元磁体组成的模型系统完全一样，聚合物具有2^N个态。这些态的区别在于它们的亚单元相对取向不同。和式(2.11)相似，利用母函数

$$(\rightarrow+\leftarrow)^N \tag{3}$$

能方便地按长度对状态作出分类。这里的箭头是水平方向放置的，因为我们已任意选定水平轴为化学单元R的轴向，而在磁问题中取自旋的轴向为垂直轴方向。

[习题1] 模型聚合物的均方长度。 假定所有的状态是机会均等的，证明上面引入的模型聚合物的均方长度为

$$\langle r^2\rangle=N\rho^2。 \tag{4}$$

[提示] 先计算出

$$\langle\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}\rangle=\left\langle\left(\sum_{s=1}^{N}\boldsymbol{\rho}_s\right)\cdot\left(\sum_{t=1}^{N}\boldsymbol{\rho}_t\right)\right\rangle=\sum_s\rho_s^2+\left\langle\sum_{s\neq t}\boldsymbol{\rho}_s\cdot\boldsymbol{\rho}_t\right\rangle。 \tag{5}$$

若对此模型假定 $s \neq t$，且 ρ_s 和 ρ_t 方向为非相关，则$\langle \rho_s \cdot \rho_t \rangle$的值是多少？我们说 ρ_s 和 ρ_t **非相关**的意思是，ρ_s 的← 和 →取向与 ρ_t 的←和→取向没有任何关系。

$\langle r^2 \rangle$的值对溶液中大分子的物理性质，如粘滞度和光散射具有重要的意义。（如 $N>100$，则通常称此聚合物为**大分子**。）当 $N=10^6$ 和 $\rho=3$Å，则均方根长度$\sqrt{\langle r^2 \rangle} \approx 3000$Å，分子的曲线长度是 $N\rho = 3\times 10^6$Å。

[习题 2]　聚合物单元的自由结合。现在假定相邻两组 R 之间的角度的取值是完全自由的，不再限于是 0°和 180°。ρ_2 的方向完全和 ρ_1 的方向无关，取向可以等几率地处在任一元立体角内。这个模型较之前面给出的模型更实际些。试证明均方长度为

$$\langle r^2 \rangle = N\rho^2, \tag{6}$$

式中 r 是第一组的尾部到第 N 组的首部的直线距离，这个模型称为非约束聚合物链（图 1）。

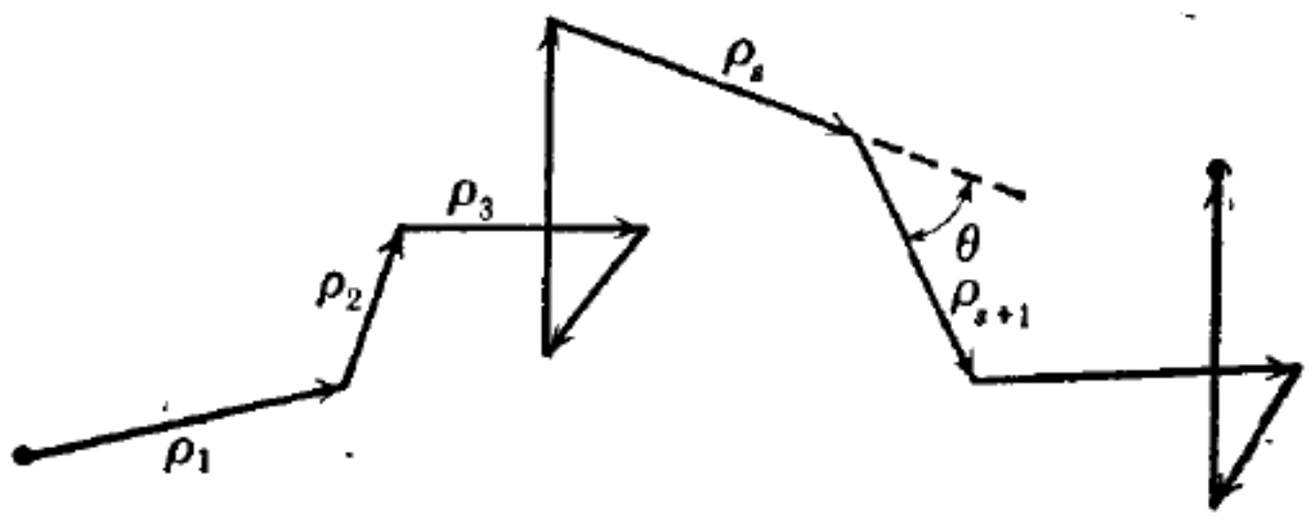


图 1　非约束聚合物链。键长 ρ 全都相等，但矢量 ρ_s 的终端等几率地处在以 ρ_{s-1} 首部为圆心的球面上。

[习题 3]①　**受抑制的键角。**假设链中相邻的化学单元彼此构成固定的 θ 角，另一方面，这个链能够自由转动。如图 2 所示，单元 ρ_s 和 ρ_{s+1} 彼此构成夹角 θ，单元 ρ_{s+1} 和 ρ_{s+2} 彼此构成同样的夹角 θ。在聚乙烯链中，θ 可以认为是70°左右，这就是说它等于 180° 减去碳原子单链的四面体特征角 109°28′。ρ_s 和 ρ_{s+1} 构成的平面

① 这个问题是很有意义的，但看来比习题 2 要难些。

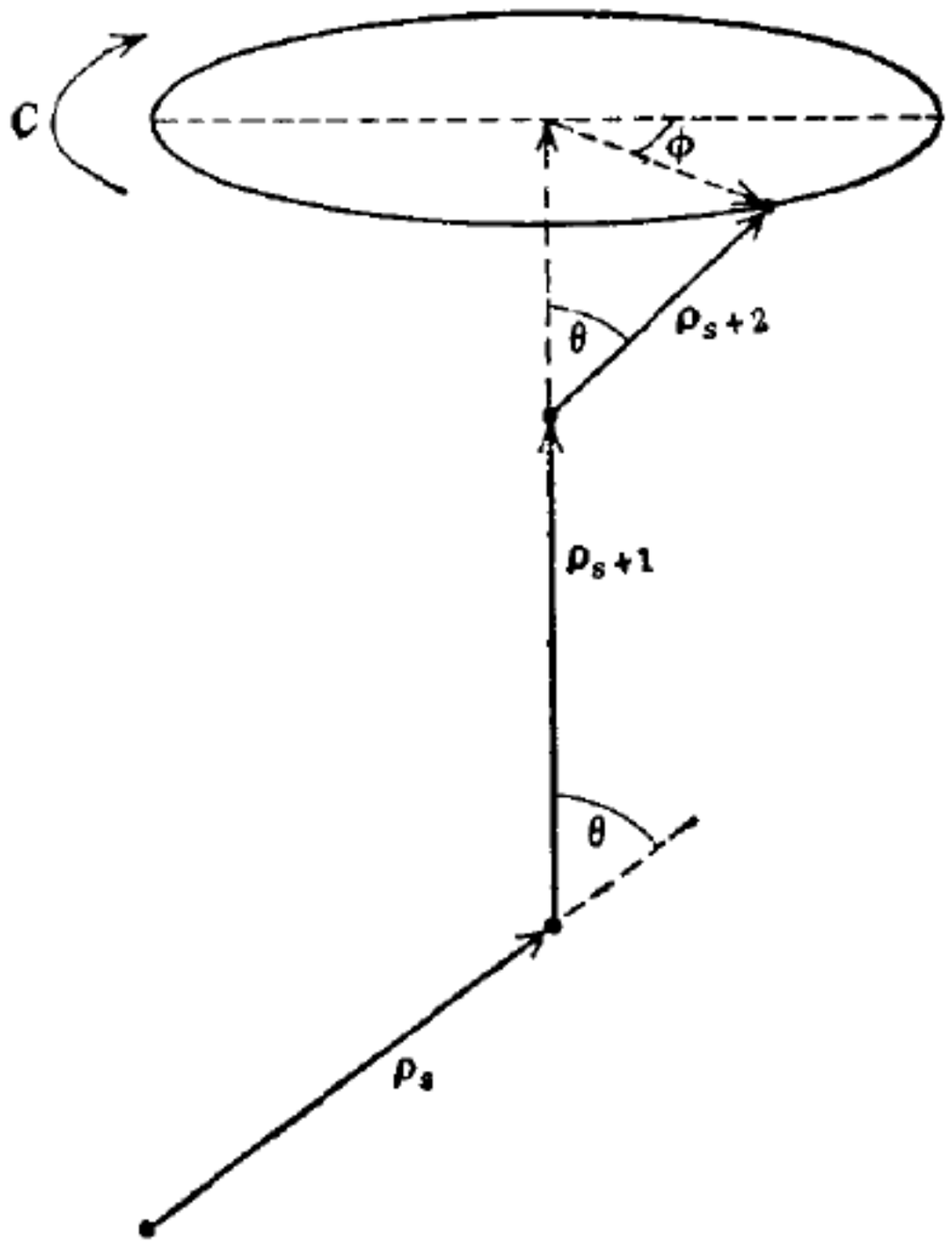


图2　聚甲烯链中三个相邻的单元，前两个单元位于图所在的平面内，ρ_{s+2} 的终端可以处在圆周 c 的任意部位上。

与由 ρ_{s+1} 和 ρ_{s+2} 构成的平面之间的随机性夹角为 φ。在这个模型中由于

$$\langle \rho_s \cdot \rho_{s+1} \rangle = \rho^2 \cos\theta 。 \tag{7}$$

故 ρ_s 和 ρ_{s+1} 不再是非相关的。作某些仔细考虑后，读者可以看出，由于

$$\langle \rho_s \cdot \rho_{s+n} \rangle = (\cos\theta)^n \rho^2 。 \tag{8}$$

任何两个单元都是相关的。这个结果是本问题的核心。对相应的级数求和，证明当 $N \gg 1$ 时有

$$\langle r^2 \rangle = N\rho^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}, \tag{9}$$

利用四面体键的相应角度 θ，证明聚甲烯链有 $\langle r^2 \rangle = 2N\rho^2$。

这个模型允许相邻的键比真实的聚合物链转动得更自由。在

真实的聚合物中，转动受约束所起的作用是增大了$\langle r^2\rangle/N\rho^2$的比值；对四面体链而言就是高于 2。佛罗里(Flory)给出了下列实验值：

聚合物	单　元	$\langle r^2\rangle/N\rho^2$
聚　甲　烯	$-CH_2-$	6.7
聚氧化甲烯	$-CH_2-O-$	8 到 10
多　　肽	$-NH-\underset{\displaystyle CH_2R'}{\underset{\vert}{CH}}-CO-$	8.5 到 9.5

附录 B　无相互作用的点阵气体

自由原子的理想气体状态方程是

$$PV = N\mathscr{T}。\tag{1}$$

此式在第十一章导出。从物理观点来看，理想气体压强的来源完全在于撞击容器壁的原子的动能。显然我们能够寻求出一个简单的模型，它不具有任何动能但呈有相同的状态方程 $PV = N\mathscr{T}$。这个数学模型称为**无相互作用的点阵气体**(此模型是有些人为性质的，若全然没有任何能量，则实际上也无从规定出温度值。)

无相互作用气体是由分布在 N_0 个点位上的N个无相互作用原子构成的，其中每个点位或没有被占据或只被一个原子占据。所有原子都在点位上，但并不是每个点位都被占据着。对给定的 N_0 和 N，独立的排列数目精确等于N个自旋向下，N_0-N 个自旋向

上，总自旋为 N_0 系统的状态数目。自旋问题已在第二章作过考虑了，以现有的记号作代换

$$\frac{1}{2}N-m\longrightarrow N,\qquad \frac{1}{2}N+m\longrightarrow N_0-N,$$

则状态数或排列数的解为：

$$g(N_0,N)=\frac{N_0!}{(N_0-N)!N!} \tag{2}$$

熵为

$$\sigma(N_0,N)=\log g(N_0,N)。 \tag{3}$$

利用斯特令近似公式 $\log x!\cong x\log x-x$ 可得

$$\sigma(N_0,N)\cong N_0\log N_0-(N_0-N)\log(N_0-N)-N\log N。 \tag{4}$$

若 $x\gg1$，对这里使用的数量级说来，斯特令近似公式是相当好的近似。

压强和熵的关系如第七章中所示，

$$\frac{p}{\mathscr{T}}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{N,U}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0}\right)_{N,U}\frac{dN_0}{dV}。 \tag{5}$$

在这个问题中应注意到当体积改变时原子数目 N 保持不变。图 1 表出其排列情况。

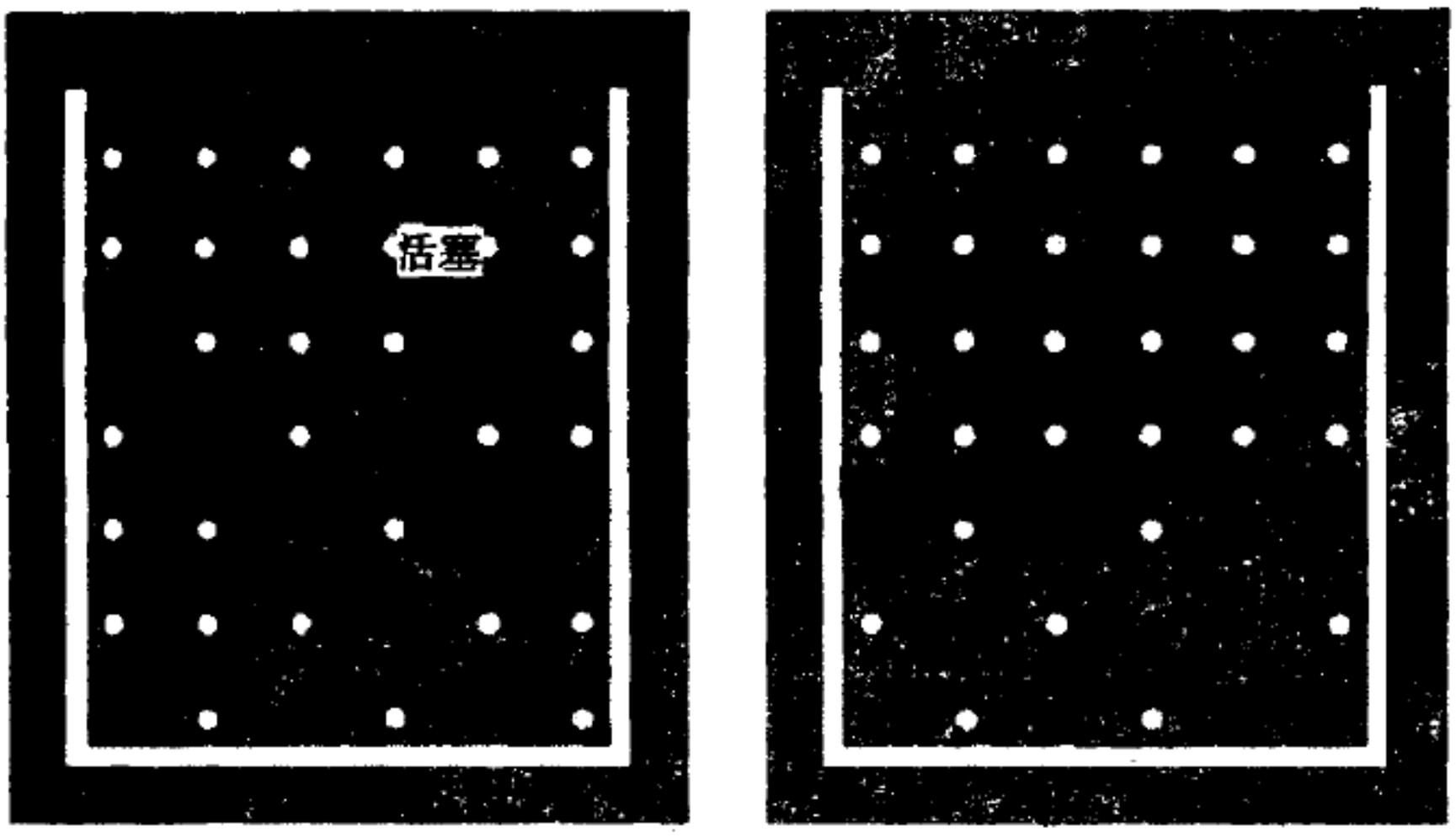
由式(4)我们有

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0}\right)_{N,U}=\log\frac{N_0}{N_0-N}=-\log\left(1-\frac{N}{N_0}\right)。 \tag{6}$$

这样就得到了，在相对占有率 N/N_0 取任意值的条件下求解压强所需要的全部关系式。当相对占有率很小时，这个结果简化成理想气体定律。当 $N\ll N_0$ 时，把对数展开给出了

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0}\right)_{N,U}=\frac{N}{N_0}。 \tag{7}$$

点位数 N_0 与点位浓度 n 和体积 V 的关系为



(a) (b)

图 1　点阵气体的压缩情况。白圆点表示点阵的点位，黑圆点表示点阵点位上的原子。我们设想活塞只压缩原子，点阵的点位不受影响。

$$N_0 = nV; \qquad \frac{dN_0}{dV} = n。 \tag{8}$$

这里假设单位体积内的点位数是和体积无关的常数。

因而利用式(7)和(8)，式(5)成为

$$\frac{p}{\mathscr{T}} = \frac{N}{N_0}n = \left(\frac{N}{nV}\right)n = \frac{N}{V}, \tag{9}$$

或

$$pV = N\mathscr{T}。 \tag{10}$$

倘若原子间或点位间没有任何相互作用且被占据的点位相对比率≪1，则上式就是点阵气体的状态方程。在这个问题中，压强完全是由于体积增大时熵增大引起的。这里不存在任何动能。体积增大时熵趋向于增大，但这种趋向又受到压强的约束。

附录 C　费密气体化学势的数值计算

确定化学势作为温度函数的工作是很重要的。它包含有数值积分，应用业已出版的有关 FD 分布的图表①，可以使此数值积分工作大大减轻。

我们在第十四章已看到，在温度 $\mathscr{T}$ 时费密气体中的电子数是：

$$N \equiv \langle N \rangle = \int_0^\infty d\epsilon \mathscr{D}(\epsilon) f(\epsilon, \mathscr{T}) = \int_0^\infty d\epsilon \frac{\mathscr{D}(\epsilon)}{e^{(\epsilon-\mu)/\mathscr{T}}+1}。 \tag{1}$$

但是，如果样品中的电子数恒定不变，则必须随温度变化而改变 μ 值以保持 N 值固定不变。这就是本问题的实质。困难在于这个问题没有简单明显的解，必须进行数值计算。

如把 $\mathscr{D}(\epsilon)$ 写成

$$\mathscr{D}(\epsilon) = A\epsilon^{\frac{1}{2}}, \tag{2}$$

式中常数 A 由下面的式(6)给出，则

$$N = A\int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{(\epsilon-\mu)/\mathscr{T}}+1} = A\mathscr{T}^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty dx \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{x-\eta}+1}, \tag{3}$$

为了用无量纲形式写出积分，上式假设了

$$x \equiv \epsilon/\mathscr{T}; \qquad \eta \equiv \mu/\mathscr{T}。$$

我们写出

---

① J. McDougall and E. C. Stoner, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **237**, 67-104(1938); E. C. Stoner, Philosophical Magazine **28**, 257-286 (1939)。这些表也给出了计算能量和磁化率时所需的量。较深入的参考材料我们建议读者参考 A. Fletcher et. al., *An index to mathmatical tables*, 2nd ed., Addison-Wesley, 1962

$$\mathscr{I}(\eta)\equiv\int_0^\infty dx\frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{x-\eta}+1}; \tag{4}$$

然后由式(3)必然能确定出化学势为 $\mu=\mathscr{T}\eta$，才能使

$$\mathscr{I}(\eta)\equiv\frac{N}{A\mathscr{T}^{3/2}}。 \tag{5}$$

在习题(14.2)中已求得$\mathscr{D}(\epsilon_F)=3N/2\epsilon_F$。与式(2)在 $\epsilon=\epsilon_F$ 时求得的结果比较，我们得到

$$A=\frac{3N}{2\epsilon_F{}^{3/2}}。 \tag{6}$$

由此有

$$\mathscr{I}(\eta)=\frac{2}{3}\left(\frac{\epsilon_F}{\mathscr{T}}\right)^{\frac{3}{2}}。 \tag{7}$$

下面来确定出 η 值。在图 1 中，利用表 1，我们已画出了$\mathscr{I}$随

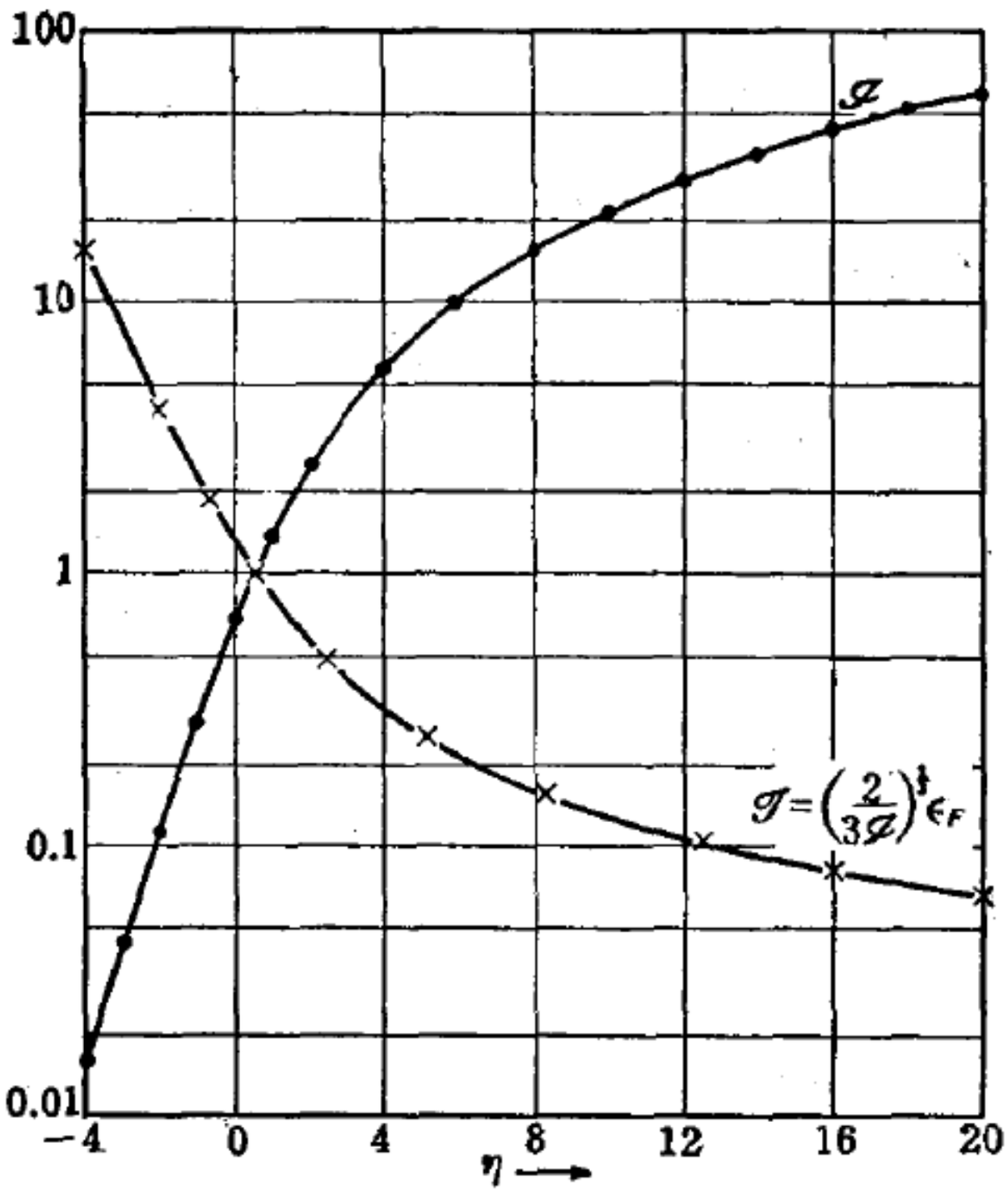


图 1　费密-狄喇克积分 $\mathscr{I}$ 随 $\eta(=\mu/\mathscr{T})$的变化曲线。本图也给出了与温度成正比的 $\mathscr{I}^{-2/3}$ 曲线。

表 1　作为 $\eta \equiv \mu/\mathscr{T}$ 的函数的费密-狄喇克积分 $\mathscr{I}$

η	$\mathscr{I}$	η	$\mathscr{I}$	η	$\mathscr{I}$	η	$\mathscr{I}$	η	$\mathscr{I}$
-4.0	0.016	0.0	0.678	4.0	5.770	8.0	15.380	12.0	27.951
-3.9	0.017	0.1	0.733	4.1	5.965	8.1	15.662	12.1	28.297
-3.8	0.019	0.2	0.792	4.2	6.163	8.2	15.945	12.2	28.645
-3.7	0.021	0.3	0.854	4.3	6.363	8.3	16.231	12.3	28.994
-3.6	0.023	0.4	0.920	4.4	6.566	8.4	16.518	12.4	29.344
-3.5	0.026	0.5	0.990	4.5	6.772	8.5	16.807	12.5	29.696
-3.4	0.029	0.6	1.063	4.6	6.980	8.6	17.097	12.6	30.050
-3.3	0.032	0.7	1.141	4.7	7.191	8.7	17.390	12.7	30.404
-3.2	0.035	0.8	1.222	4.8	7.404	8.8	17.684	12.8	30.760
-3.1	0.039	0.9	1.307	4.9	7.620	8.9	17.980	12.9	31.118
-3.0	0.043	1.0	1.396	5.0	7.837	9.0	18.277	13.0	31.477
-2.9	0.047	1.1	1.489	5.1	8.058	9.1	18.576	13.1	31.837
-2.8	0.052	1.2	1.586	5.2	8.281	9.2	18.877	13.2	32.199
-2.7	0.058	1.3	1.687	5.3	8.506	9.3	19.180	13.3	32.562
-2.6	0.064	1.4	1.792	5.4	8.733	9.4	19.484	13.4	32.927
-2.5	0.070	1.5	1.900	5.5	8.962	9.5	19.790	13.5	33.293
-2.4	0.077	1.6	2.013	5.6	9.194	9.6	20.097	13.6	33.660
-2.3	0.085	1.7	2.130	5.7	9.428	9.7	20.407	13.7	34.028
-2.2	0.094	1.8	2.250	5.8	9.665	9.8	20.717	13.8	34.398
-2.1	0.104	1.9	2.374	5.9	9.903	9.9	21.030	13.9	34.770
-2.0	0.114	2.0	2.502	6.0	10.144	10.0	21.344	14.0	35.142
-1.9	0.126	2.1	2.634	6.1	10.387	10.1	21.660	14.1	35.517
-1.8	0.138	2.2	2.769	6.2	10.631	10.2	21.977	14.2	35.892
-1.7	0.152	2.3	2.908	6.3	10.878	10.3	22.296	14.3	36.269
-1.6	0.167	2.4	3.050	6.4	11.127	10.4	22.616	14.4	36.647
-1.5	0.183	2.5	3.196	6.5	11.378	10.5	22.938	14.5	37.026
-1.4	0.201	2.6	3.345	6.6	11.632	10.6	23.262	14.6	37.407
-1.3	0.221	2.7	3.498	6.7	11.887	10.7	23.587	14.7	37.789
-1.2	0.242	2.8	3.654	6.8	12.144	10.8	23.913	14.8	38.172
-1.1	0.265	2.9	3.814	6.9	12.403	10.9	24.242	14.9	38.557
-1.0	0.290	3.0	3.976	7.0	12.664	11.0	24.571	15.0	38.943
-0.9	0.317	3.1	4.142	7.1	12.927	11.1	24.903	15.1	39.330
-0.8	0.346	3.2	4.311	7.2	13.192	11.2	25.235	15.2	39.718
-0.7	0.378	3.3	4.483	7.3	13.459	11.3	25.570	15.3	40.108
-0.6	0.412	3.4	4.658	7.4	13.728	11.4	25.905	15.4	40.499
-0.5	0.449	3.5	4.837	7.5	13.999	11.5	26.243	15.5	40.892
-0.4	0.489	3.6	5.018	7.6	14.271	11.6	26.581	15.6	41.285
-0.3	0.531	3.7	5.202	7.7	14.546	11.7	26.922	15.7	41.680
-0.2	0.577	3.8	5.388	7.8	14.822	11.8	27.263	15.8	42.076
-0.1	0.626	3.9	5.578	7.9	15.100	11.9	27.607	15.9	42.474
0.0	0.678	4.0	5.770	8.0	15.380	12.0	27.951	16.0	42.873

After J. McDougall and E. C. Stoner, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **237**, 67-104(1938).

η 变化的曲线。由电子浓度可以计算出 ϵ_F

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 N/V)^{\frac{2}{3}}。 \tag{8}$$

然后如图 1 所示，对于 $\frac{2}{3}\epsilon_F^{\frac{3}{2}} = 1$ 的特定值，作出 $\mathscr{T}(\eta, \epsilon_F)$ 相对于 η 的变化曲线。这个特定值只是为方便而选择的，可以通过合适的选择浓度来求得。把 η 乘以 $\mathscr{T}$ 就得到化学势 μ，μ随 $\mathscr{T}$ 的变化曲线如图 14.9 所示。

三维情况下费密气体的能量、熵、热容量和自由能随温度 $\mathscr{T}$ 的变化曲线如图 2 所示。几种热力学函数值在表 2 列出。

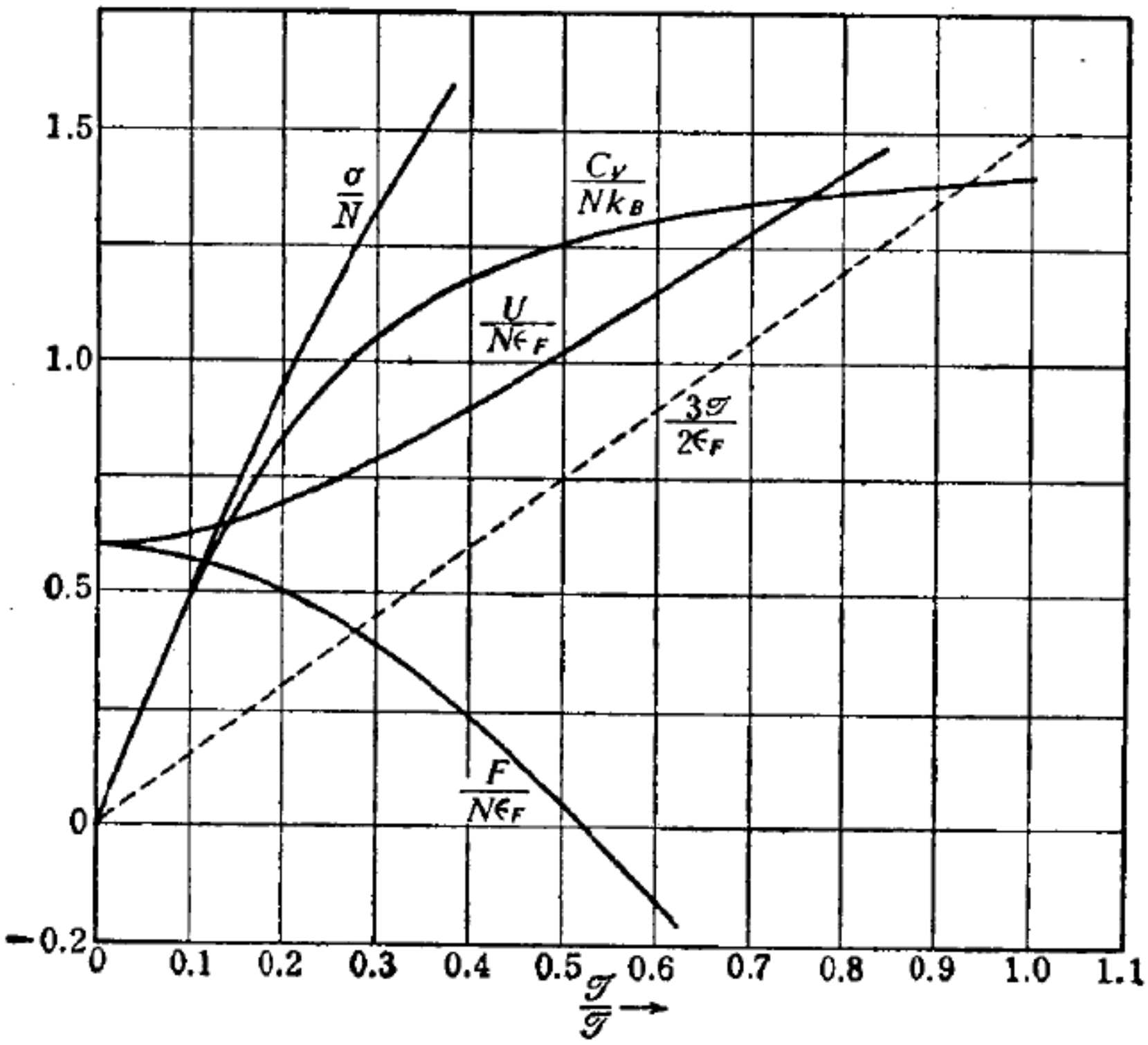


图 2　费密气体的热力学函数。图中给出了规一化的能量、熵、热容量和自由能随规一化的温度变化的曲线。同时也表出了规一化至 ϵ_F 的经典能量 $\frac{3}{2}\mathscr{T}$ 的曲线。

表 2　费密气体的热力学函数

$\frac{\mathscr{T}}{\mathscr{T}_F}$	$\frac{\mu}{\epsilon_F}$	$\frac{U}{N\epsilon_F}$	$\frac{F}{N\epsilon_F}$	$\frac{\sigma}{N}$
0.00	1.00000	0.60000	0.60000	0.00000
0.05	0.99794	0.60615	0.59384	0.24612
0.10	0.99164	0.62428	0.57545	0.48831
0.15	0.98073	0.65336	0.54516	0.72132
0.20	0.96458	0.69152	0.50357	0.93975
0.25	0.94262	0.73671	0.45147	1.14095
0.30	0.91458	0.78724	0.38976	1.32493
0.35	0.88045	0.84181	0.31925	1.49303
0.40	0.84035	0.89949	0.24069	1.64699
0.45	0.79449	0.95960	0.15475	1.78854
0.50	0.74311	1.02164	0.06202	1.91925
0.55	0.68649	1.08525	-0.03701	2.04048
0.60	0.62487	1.15014	-0.14189	2.15338
0.65	0.55850	1.21609	-0.25223	2.25895
0.70	0.48761	1.28294	-0.36768	2.35802
0.75	0.41242	1.35054	-0.48793	2.45130
0.80	0.33314	1.41879	-0.61272	2.53939
0.85	0.24994	1.48760	-0.74180	2.62282
0.90	0.16300	1.55690	-0.87493	2.70204
0.95	0.07248	1.62663	-1.01194	2.77744
1.00	-0.02146	1.69674	-1.15262	2.84936
1.05	-0.11305	1.68303	-1.23507	2.91810
1.10	-0.19918	1.67084	-1.31307	2.98391
1.15	-0.28047	1.65994	-1.38710	3.04704
1.20	-0.35743	1.65015	-1.45754	3.10769
1.25	-0.43050	1.64132	-1.52472	3.16604
1.30	-0.50005	1.63332	-1.58893	3.22225
1.35	-0.56640	1.62605	-1.65044	3.27648
1.40	-0.62984	1.61941	-1.70945	3.32886
1.45	-0.69061	1.61334	-1.76617	3.37951
1.50	-0.74893	1.60776	-1.82077	3.42853
1.55	-0.80499	1.60262	-1.87340	3.47603
1.60	-0.85895	1.59788	-1.92421	3.52209
1.65	-0.91098	1.59350	-1.97331	3.56681
1.70	-0.96120	1.58943	-2.02082	3.61025
1.75	-1.00974	1.58565	-2.06684	3.65248
1.80	-1.05671	1.58212	-2.11146	3.69358
1.85	-1.10220	1.57883	-2.15476	3.73359
1.90	-1.14632	1.57576	-2.19682	3.77258
1.95	-1.18913	1.57288	-2.23772	3.81060
2.00	-1.23072	1.57018	-2.27750	3.84768

After E. C. Stoner, Philosophical Magazine **28**,257-286(1939).

附录D　维里定理的证明

维里定理建立起受反平方律的力束缚的粒子的平均动能和平均势能间的联系

$$\langle \text{动能} \rangle = -\frac{1}{2}\langle \text{势能} \rangle, \tag{1}$$

式中的角括号表示系统在长时间内的平均值。当所有粒子彼此相隔无穷远时定义势能值为零。

我们现在证明对反平方律的力，诸如重力的维里定理。试研究质量为 M_1, M_2, M_3, …以 1,2,3, …, N 来标识的N个粒子。第 i 和第 j 个粒子之间的势能为

$$U_{ij} = \frac{C_{ij}}{r_{ij}}, \tag{2}$$

式中 $C_{ij} = -GM_iM_j = C_{ji}$ 和 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$。引力常数为 G。总的势能为

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}{}' \sum_{j=1}^{N} \frac{C_{ij}}{r_{ij}}, \tag{3}$$

式中出现 1/2 是因为在双重求和中每对力计算了两次。$\sum$上带撇表示求和中需排除 $i=j$ 这一项。

现在写出N个运动方程，每个粒子方程为

$$M_i\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N}{}' \frac{C_{ij}}{r_{ij}^3}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)。 \tag{4}$$

对上式两边作 $\mathbf{r}_i$ 点积后再对所有粒子求和

$$\sum_{i=1}^{N} M_i\left(\mathbf{r}_i \cdot \frac{d\mathbf{v}_i}{dt}\right) = \sum_{i=1}^{N}{}' \sum_{j=1}^{N} \frac{C_{ij}}{r_{ij}^3}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\cdot\mathbf{r}_i。 \tag{5}$$

等式左边可以写成

$$\sum M_i\left(\mathbf{r}_i\cdot\frac{d\mathbf{v}_i}{dt}\right)=\sum\left[-M_iv_i^2+\frac{d}{dt}M_i(\mathbf{r}_i\cdot\mathbf{v}_i)\right], \tag{6}$$

其中用到了等式

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{r}\cdot\mathbf{v})=\mathbf{v}^2+\mathbf{r}\cdot\frac{d\mathbf{v}}{dt}。 \tag{7}$$

式(5)右边可以写成

$$\sum_i{}'\sum_j\frac{C_{ij}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\cdot\mathbf{r}_i}{r_{ij}^4}。 \tag{8}$$

在这个表达式中，i 和 j 是虚设的标志，它们可以用其他符号代替而不会改变求得的值。因而式(8)等于

$$\sum_i{}'\sum_j\frac{C_{ji}(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i)\cdot\mathbf{r}_j}{\mathbf{r}_{ji}^3}。 \tag{9}$$

但因 $r_{ij}=r_{ji}$，$C_{ij}=C_{ji}$，故可以把式(9)写成

$$-\sum_i{}'\sum_j\frac{C_{ij}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\cdot\mathbf{r}_j}{\mathbf{r}_{ij}^3}。 \tag{10}$$

把式(8)的一半值加上式(9)的一半值，并利用

$$(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)=r_{ij}^2,$$

则可得式(5)右边的势能为

$$\frac{1}{2}\sum_i{}'\sum_j\frac{C_{ij}}{r_{ij}}=U。 \tag{11}$$

等式(6)和(11)给出

$$-\frac{1}{2}\frac{d}{dt}(\sum M_i\mathbf{r}_i\cdot\mathbf{v}_i)+(\text{总动能})=-\frac{1}{2}(\text{总势能})。 \tag{12}$$

若粒子处在某个有限体积内但位置不确定，则式(12)左边第一项长时间平均值为零。平均值包括了多次运动循环，于是 $\mathbf{r}\cdot\mathbf{v}_1$ 取正

值机会和它取负值的机会一样多。这样余下的部分就是受引力或静电力束缚的粒子集合的等式：

$$\langle \text{总动能} \rangle = -\frac{1}{2}\langle \text{总势能} \rangle 。 \tag{13}$$

附录 E　统计力学的经典极限

如第四章所述，由于闭合系统的熵能以一种明晰而确定的方式定义为系统可到达量子态的对数：

$$\sigma = \log g, \tag{1}$$

故用系统的量子态就能简单地描述出统计力学。在试图表述统计力学的经典、非量子态的模式时，我们会遇到一个迫切的问题，因为在经典力学中没有与量子态严格相对应的量。在没有量子化的情况下，我们不知道应该对什么来进行计数。这个问题是非常严峻的，但它的解已为人们所知。

如果知道了作为时间函数的 $6N$ 个坐标和动量的变量 p，q，则 N 个原子组成的单个系统随时间的演变就可得知。其演变在图上表示为六维 p、q 空间中的一条轨道。这一空间就是所谓的系统**相空间**。图 1 中，[p] [q]示意出 $3N$ 个动量和 $3N$ 个坐标。

表征系统的点在相空间中沿一定轨道运动。系统的物理性质可由沿轨道的时间平均计算而得。如图 2 所示，也可以建立一个系综，并计算在单个时间内的系综平均值。

与量子态最为相近的经典类似量就是系统相空间的体积元

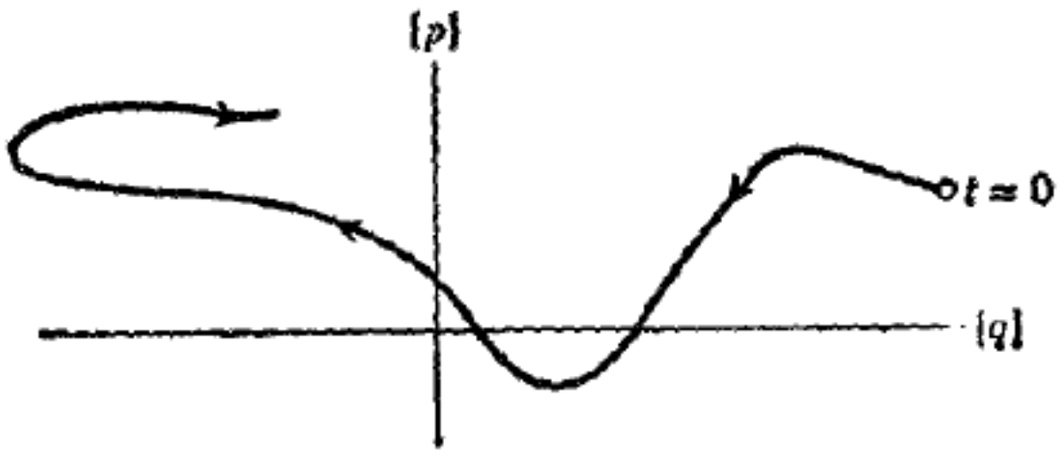


图 1　系统在相空间中的轨道。

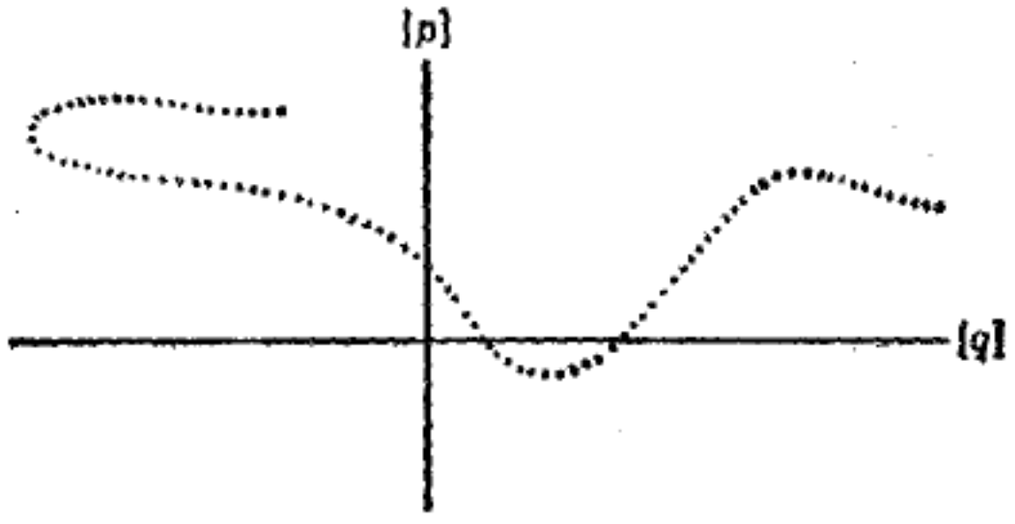


图 2　系综中的一部分；图中的这部分系综代表了图 1 所示的那部分轨道。每个点对应系综中的一个系统。在真实的系综中，系统一般是沿着或接近轨道几乎连续地分布着的。

$$dp_1 \cdots dp_{sN} dq_1 \cdots dq_{sN} \equiv d\mathbf{p}d\mathbf{q} \tag{2}$$

可以证明，对闭合系统说来，只要给定其系综中的系统数目，则与之有关的相空间体积是和时间无关的（这个结果就是刘维定理的一种表述，在大多数统计力学教科书中都有此定理的证明）。更精确地说，给出相空间的体积元 $d\mathbf{p}d\mathbf{q}$ 中系统的数目

$$P(\mathbf{p},\mathbf{q})d\mathbf{p}d\mathbf{q} \tag{3}$$

来标志系综。随着时间推移，代表点在相空间中运动；我们说它们是沿着流线运动的。刘维定理表明，P 沿流线的时间变化率为零；因而与给定代表点（代表系综中系统的点）数目相关的体积在运动中守恒。相空间中体积守恒是经典力学中与可到达量子态数目守恒最为相近的一个规律。

这个论证表明，在经典过渡中应该把相空间的某个体积和每

一个量子态联系起来。问题是这个体积元的大小应是多大呢？现在我们就来寻找相空间的体积元 V_P，它能重现出三维空间体积 V 中单个自由粒子的结果式(18.58)

$$Z=\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi M\mathscr{T})^{\frac{3}{2}}。\tag{4}$$

这个量子力学结果对单粒子是正确的。这里试用经典的配分函数

$$Z=\frac{1}{V_p}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}dp_xdp_ydp_z\int_V dq_xdq_ydq_ze^{-p^2/2M\mathscr{T}},\tag{5}$$

来重现这个结果，式中用对体积元 $d\mathbf{p}d\mathbf{q}$ 的积分来代替对量子态的求和。指数中 $p^2/2M$ 是系统的能量 ϵ。加入体积 V_P 可使配分函数变成无量纲的，现在的目的就是求出 V_P。

对 $d\mathbf{q}$ 积分得到体积 V，再对 $d\mathbf{p}$ 积分得到

$$\begin{aligned}Z&=\frac{V}{V_P}\cdot 4\pi\int_0^{\infty}p^2e^{-p^2/2M\mathscr{T}}dp=\frac{V}{V_P}\cdot 4\pi(2M\mathscr{T})^{\frac{3}{2}}\int_0^{\infty}s^2e^{-s^2}ds\\&=\frac{V}{V_p}\cdot(2\pi M\mathscr{T})^{\frac{3}{2}}。\end{aligned}\tag{6}$$

如果

$$V_P=(2\pi\hbar)^3,\tag{7}$$

则这结果和量子结果(4)完全一样。

对N个粒子的系统，可以推断出

$$V_P=(2\pi\hbar)^{3N}。\tag{8}$$

它确保了Z是无量纲的（此积分是对$6N$维相空间进行的）。对N个全同粒子，在 $V\gg NV_Q$ 的经典极限条件下，如推导式(18.59)一样必须在配分函数中加入因子 $1/N!$，因而经典的配分函数是

$$Z=\frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}\iint e^{-\mathscr{H}(p,q)/\mathscr{T}}d\mathbf{p}d\mathbf{q}。\tag{9}$$

这个近似公式只是在经典极限条件下才给出正确结果。

附录 F　电场中的功和哈密顿量

电荷 q_i 组成的系统在外界静电场中的运动可用下面的哈密顿量来描述

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \sum_i q_i \varphi(\mathbf{r}_i), \tag{1}$$

式中 $\varphi(\mathbf{r})$是场的静电势函数

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\operatorname{grad}\varphi(\mathbf{r})。 \tag{2}$$

可以把 $\varphi(\mathbf{r}_i)$在原点 $\mathbf{r}_0$ 展开：

$$\varphi(\mathbf{r}_i) = \varphi(\mathbf{r}_0) + (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0)\cdot\nabla\varphi(\mathbf{r}_0) + \cdots, \tag{3}$$

故

$$\sum q_i \varphi(\mathbf{r}_i) = (\sum q_i)[\varphi(\mathbf{r}_0) - \mathbf{r}_0\cdot\nabla\varphi(\mathbf{r}_0)]$$
$$+ (\sum q_i \mathbf{r}_i)\cdot\nabla\varphi(\mathbf{r}_0) + \cdots。 \tag{4}$$

对于电中性系统，总电荷 $\sum q_i = 0$，由总的偶极矩定义我们有

$$\mathscr{P} = \sum q_i \mathbf{r}_i, \tag{5}$$

利用 $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$，因而

$$\mathscr{H}(\mathbf{E}) = \mathscr{H}_0 - \mathscr{P}\cdot\mathbf{E} + \cdots。 \tag{6}$$

这里被略去的项是展开式(4)中的高阶项，称为四极矩、八极矩等。式中 $\mathscr{H}_0$ 包含着与系统外的固定电荷电场无关的那一部分哈密顿量。

处在外电场中系统的状态 l 的能量本征值 $\epsilon_l(E)$ 由薛定谔方程给出

$$\mathscr{H}(E)\psi_l(E) = \epsilon_l(E)\psi_l(E)。 \tag{7}$$

利用这个方程可以得到能量表达式：式(7)的对角矩阵元为

$$\epsilon_l(E) = (\psi_l(E),\ \mathscr{H}_0\psi_l(E)) - \mathbf{E}\cdot(\psi_l(E), \mathscr{P}\psi_l(E)) \tag{8}$$

当 $E=0$ 时，有

$$\epsilon_l(0)=(\psi_l(0),\mathscr{H}_0\psi_l(0))。\tag{9}$$

在外加电场作用下能量变化为

$$\Delta U_A(l)=\epsilon_l(E)-\epsilon_l(0)=(\psi_l(E),\mathscr{H}_0\psi_l(E))$$
$$-(\psi_l(0),\mathscr{H}_0\psi_l(0))-\mathbf{E}\cdot(\psi_l(E),\mathscr{P}\psi_l(E))。\tag{10}$$

如第二十二章所讨论那样，上式右边前两项对应于场强为零的电场中所观测到的“冻结”的极化系统的极化能 ΔU_B。第三项是偶极子$\mathscr{P}$和电场 $\mathbf{E}$ 的相互作用能。因而式(10)可以写成

$$\epsilon_l(E)-\epsilon_l(0)=\Delta U_A(l)=\Delta U_B(l)-\overline{\mathscr{P}}\cdot\mathbf{E}。\tag{11}$$

式中 $\overline{\mathscr{P}}$ 是偶极矩的量子力学平均值。

可以看出测量过程 A 的重要性。因为在这种过程中，对系统作的功 ΔU_A 等于在外加电场作用下系统能量本征值的改变。对其取热平均则有

$$\Delta U_A=\langle\epsilon(E)-\epsilon(0)\rangle=\langle\mathscr{H}(E)-\mathscr{H}_0\rangle\tag{12}$$

由于配分函数中包含着电场中的能量本征值，所以电场中系统的配分函数和 W_A 密切相关：

$$Z(E)=\sum_l e^{-\epsilon_l(E)/\mathscr{T}}。\tag{13}$$

电场中系统的自由能和配分函数取常用的一般关系

$$F(E)=-\mathscr{T}\log Z(E)。\tag{14}$$

由于它是基于过程 A 的能量定义上，故可以把它写作 F_A。

根据定义，W_A 是把电介质系统从无穷远移到固定电荷电场中点 $\mathbf{r}_1$ 时对系统作的功。原则上这个功可由第二十二章大致描述过的粗糙方法来确定，或者由电场 $\mathbf{E}$ 对处在其中原子发射的光子频率的影响来确定。

附录 G　泊松分布

几率理论的一个著名结果就是众所周知的泊松分布定律。这个结果在物理学、生物学、运筹研究以及工程学的计数实验设计和分析中是非常有用的。这里研究的统计方法本身能够很优美地推导出与随机采样过程出现小数量对象有关的泊松定律。举例说来，一千个硬币中平均有一个是坏的，那么给出一百个硬币样品，其中不出现坏的硬币的几率是多少呢？在十九世纪初期的法国，在对刑事和民事审判中运气的作用进行新奇而令人注目的研究中①，这个问题第一次得到研究并获得解决的。

借助于图 1 中改进过的点阵气体，可以推导出泊松分布定律。试考虑一个与气体作热接触和扩散接触，有 R 个独立点阵点位的模型系统（R 是很大的数）。这里的气体作为贮库。每个点位可以出现或者不吸附原子或者吸附一个原子的情况。

倘若给出了性质完全相同的系统的系综的吸附原子平均数 $\langle n\rangle$，则我们要求出在 R 个点位上吸附所有 $0,1,2,\cdots,n,\cdots$ 个原子的几率

$$P(0),P(1),P(2)\cdots,P(n),\cdots。$$

泊松分布就是这一问题的解答。

如图 2 所示，考虑由单个点位组成的系统。为处理问题的方便，设原子和点位的结合能为零。如果计算中包括结合能，则求得的分布形式也是相同的。该系统的巨和为

---

① S. D. Poisson, *Recherches sur la probabilité des jugements en matière criminelle et en matière civile*, Paris 1837

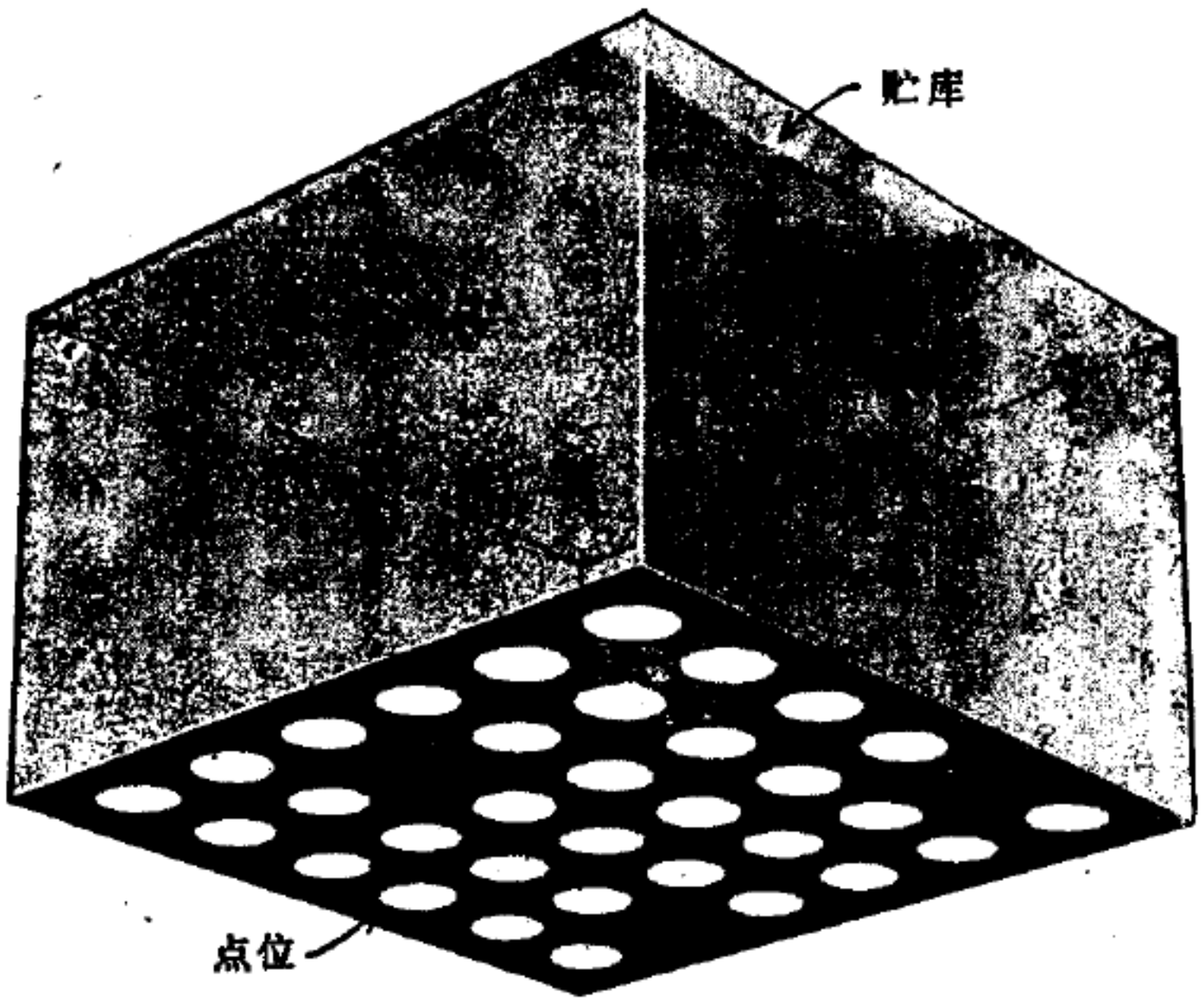


图1　点阵点位的平面与容器中气体作热接触和扩散接触。图上没有画出气体中的原子。实心圆点表示吸附了一个原子的点阵点位。

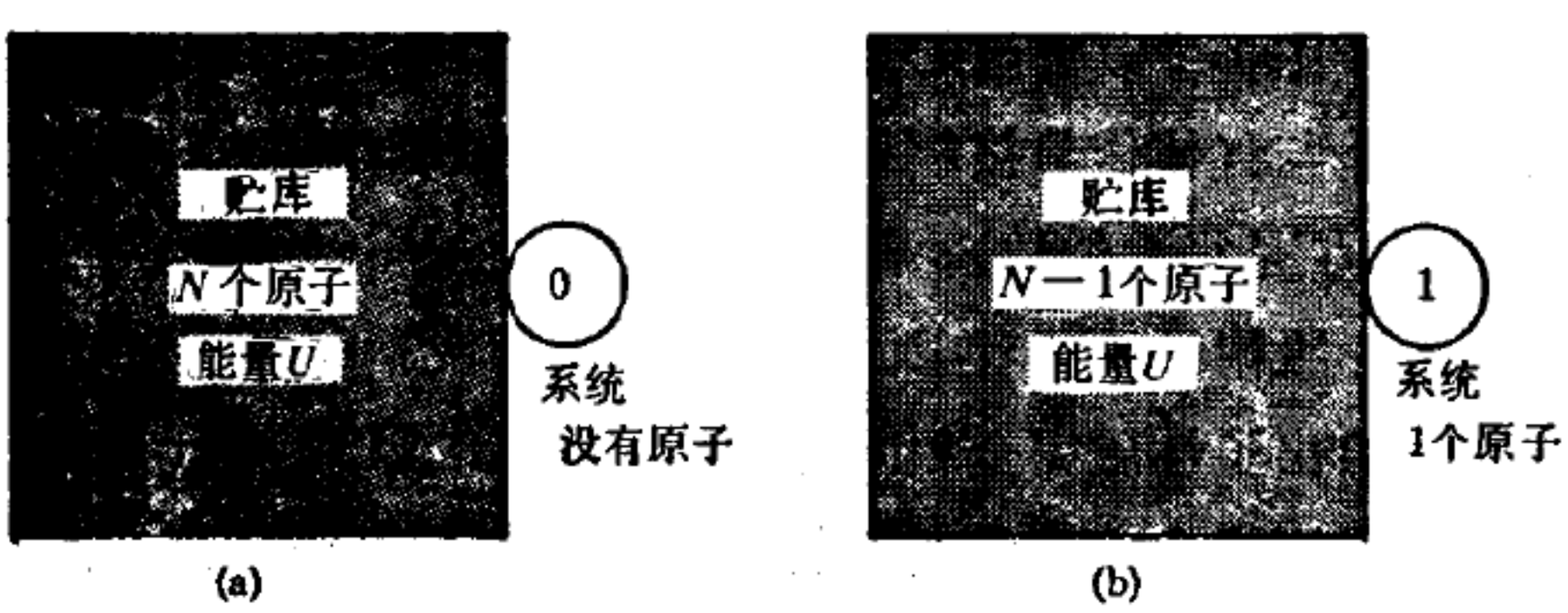


图2　与贮库接触的一个点位的系统。原子和点位的结合能取为零。在(a)中，点位未被占据；(b)中点位被一个原子占据着。

$$\mathcal{Z}_1 = 1 + \lambda, \tag{1}$$

式中，项 λ 正比于这个点位被占据几率，项 1 正比点位未被占据的几率。因而点位被占据的相对几率为

$$f = \frac{\lambda}{1+\lambda}。 \tag{2}$$

我们注意到如果 $\lambda \ll 1$，则 $f \cong \lambda$。根据第五章的论证，若点阵和贮

库作扩散接触，必然会有

$$\lambda(\text{点阵}) = \lambda(\text{气体}), \tag{3}$$

所以由贮库中气体的状态可确定出 λ 的真实值，理想气体的 λ（气体）值已在第十一章给出。

现在把上述处理方法推广到 R 个独立点位上去，如图 1 所示。因此

$$\mathcal{Z}_{总} = \mathcal{Z}_1\mathcal{Z}_2\cdots\mathcal{Z}_R = (1+\lambda)^R \tag{4}$$

由第二章的论证可知，$(○ + ●)^R$ 或 $(1+\lambda)^R$ 的二项式展开是对 R 个点位系统的每个态进行一次也仅仅一次的计算工具。每个点位有两个不同的态，即○态表示未被占据，●态表示已占据，对应巨和中的项 λ^0 的 1 和项 λ^1 的 λ。

在 $f \ll 1$ 的低占有率极限条件下，可以看到 $f \cong \lambda$，由此

$$\langle n\rangle = fR = \lambda R \tag{5}$$

是总的吸附原子数的平均值。泊松分布就是涉及到这种低占有率极限的。现在能够把式(4)写成

$$\mathcal{Z}_{总} = \left(1+\frac{\lambda R}{R}\right)^R = \left(1+\frac{\langle n\rangle}{R}\right)^R。 \tag{6}$$

下一步令 R 无限地增大，同时保持被占据点位平均数 $\langle n\rangle$ 为恒定（请读者记住，泊松分布是讨论稀疏事件的！）。由指数函数定义，我们有

$$\lim_{R\to\infty}\left(1+\frac{\langle n\rangle}{R}\right)^R = e^{\langle n\rangle}, \tag{7}$$

故

$$\mathcal{Z}_{总} \cong e^{\langle n\rangle} = e^{\lambda R} = \sum_n \frac{(\lambda R)^n}{n!}。 \tag{8}$$

上式最后一步是把指数函数展成幂级数。

$\mathcal{Z}_{总}$ 中的 λ^n 项与 n 个点位被占据的几率 $P(n)$ 成正比。用巨

和作规一化因子，在 $R\to\infty$ 极限条件下有

$$P(n)=\frac{\lambda^n R^n}{n!}\cdot\frac{1}{\mathcal{Z}_{总}}=\frac{\lambda^n R^n e^{-\lambda R}}{n!},\tag{9}$$

或由于 $\lambda R=\langle n\rangle$，即得

$$\boxed{P(n)=\frac{\langle n\rangle^n e^{-\langle n\rangle}}{n!}。}\tag{10}$$

这就是**泊松分布定律**。

人们对几率 $P(0)$ 即所有点位都未被占据的几率有着特殊的兴趣。利用 $\langle n\rangle^0=1$ 和 $0!=1$，从式(11)可求得

$$P(0)=e^{-\langle n\rangle};\qquad \log P(0)=-\langle n\rangle。\tag{11}$$

因而占有率是零的几率直接和被占据的点位平均数 $\langle n\rangle$ 相关。由这一事实可提出一个确定 $\langle n\rangle$ 的简单实验程序：只要计数出没有任何吸附原子的系统就可。

表 1 给出了若干 $\langle n\rangle$ 的 $P(n)$ 值。图 3 给出 $\langle n\rangle=0.5,1,2$ 和 3 的示意图。

表 1　泊松分布函数 $P(n)=\dfrac{\langle n\rangle^n e^{-\langle n\rangle}}{n!}$

	$\langle n\rangle$ 0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1	2	3	4	5
$P(0)$	0.9048	0.7408	0.6065	0.4966	0.4066	0.3679	0.1353	0.0498	0.0183	0.0067
$P(1)$	0.0905	0.2222	0.3033	0.3476	0.3659	0.3679	0.2707	0.1494	0.0733	0.0337
$P(2)$	0.0045	0.0333	0.0758	0.1217	0.1647	0.1839	0.2707	0.2240	0.1465	0.0842
$P(3)$	0.0002	0.0033	0.0126	0.0284	0.0494	0.0613	0.1805	0.2240	0.1954	0.1404
$P(4)$		0.0003	0.0016	0.0050	0.0111	0.0153	0.0902	0.1680	0.1954	0.1755
$P(5)$			0.0002	0.0007	0.0020	0.0031	0.0361	0.1008	0.1563	0.1755
$P(6)$				0.0001	0.0003	0.0005	0.0120	0.0504	0.1042	0.1462
$P(7)$						0.0001	0.0034	0.0216	0.0595	0.1044
$P(8)$							0.0009	0.0081	0.0298	0.0653
$P(9)$							0.0002	0.0027	0.0132	0.0363
$P(10)$								0.0008	0.0053	0.0181

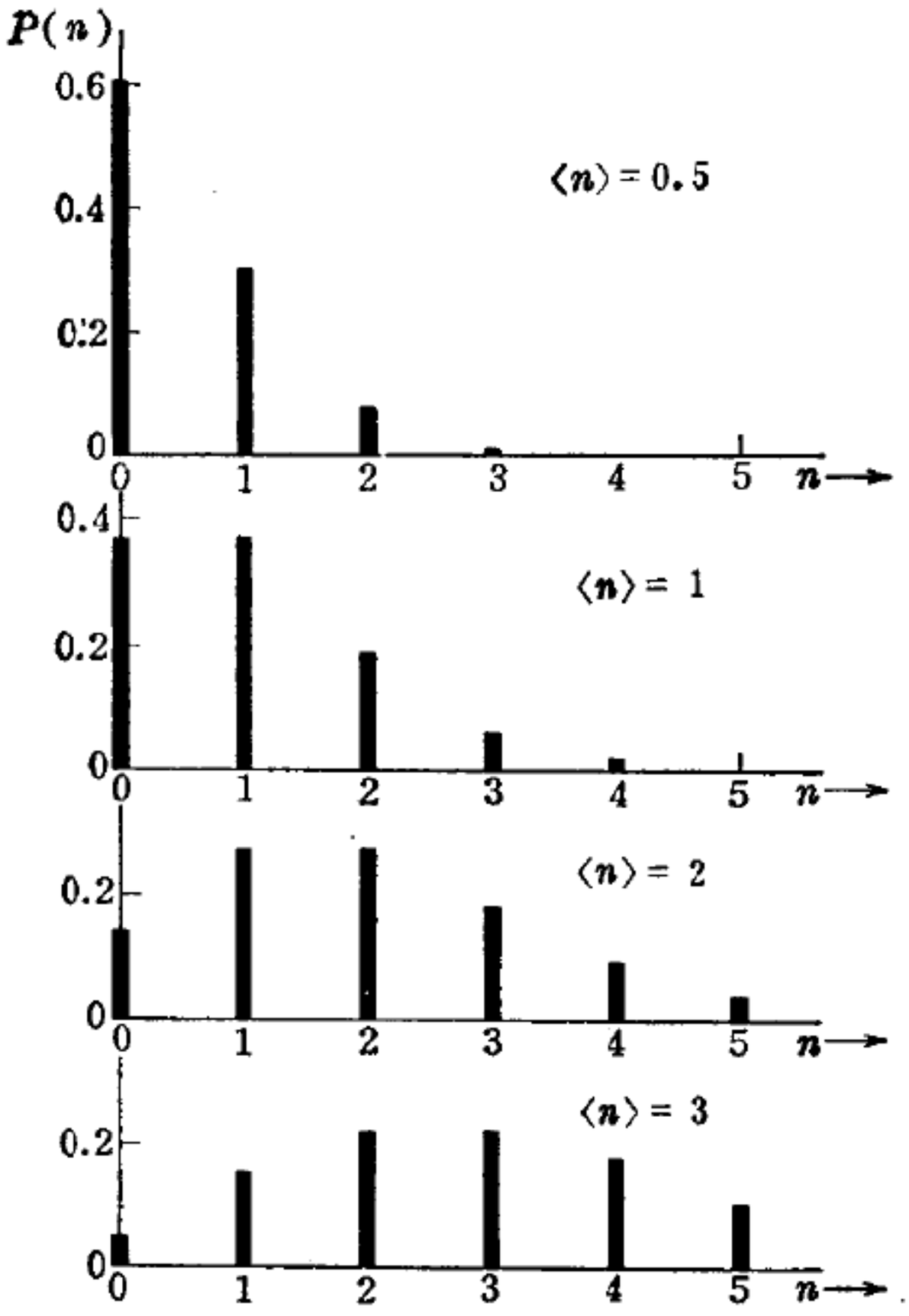


图3　对若干⟨n⟩值，P 随 n 变化的泊松分布示意图。

[例]　**正确和不正确的计算状态的方法。**(a) R 个点位的巨和并不是

$$\mathcal{Z}_{总} = 1 + \lambda + \lambda^2 + \cdots + \lambda^R。 \tag{12}$$

其理由何在?

(b) 巨和为

$$\mathcal{Z}_{总} = (1+\lambda)^R = 1 + R\lambda + \frac{R(R-1)}{2!}\lambda^2 + \cdots + \lambda^R$$

$$= \sum_{n=0}^{R} g(R,n)\lambda^n, \tag{13}$$

式中

$$g(R,n)=\frac{R!}{(R-n)!\,n!}$$

是二项式系数。请注意对给定原子数 n，$g(R,n)$ 是与系统状态无关的数。巨和是对所有的状态而不是对所有的能级求和。

[习题 1] 分子生物学中的泊松分布。

参考文献：E. L. Ellis and M. Delbrück, "The growth of bacteriophage", Journal of General Physiology **22**, 365 (1939); G. Stent 的巨著，*Molecular biology of bacterial viruses*, Freeman, 1938.

分子生物学的简单经典系统就是某种病毒(谓之噬菌体)和污水中的大肠杆菌相互作用。病毒微粒只能在细菌内部倍增。图 4 表出了病毒进入细菌的情况，它能破坏细胞的生化机理。在细胞内病毒成倍增长。在 37°C 条件下约经 20 分钟细菌的细胞壁就发生破裂。这样就消灭了细菌，释放出约 100 个新的病毒微粒，亦即是和原先传染给细菌的单个病毒一模一样的 100 个病毒。

分子生物学在实验期间的最初实验通常是确定溶液中病毒微粒的绝对浓度。这个任务可以通过机智地运用泊松分布来完成。

下面稍有变动地描述爱丽丝-台尔勃鲁克（Ellis–Delbrück）的实验。设在 100 个试管内装满处在培养液中的大肠杆菌。如果让它们在 37°C 存放一整夜，则在翌日早晨 100 个试管都应呈有雾状物，这是因为在培养液中的细菌倍增得极其快，而且其大小(~1 微米)最适宜散射可见光。

如果在含有大肠杆菌的某一试管中加入单个病毒微粒，然后让试管存放过夜，其结果将是：试管完全变得澄清。原因何在呢？这是病毒比细菌增殖得快得多。存放期间的病毒微粒会击破并消

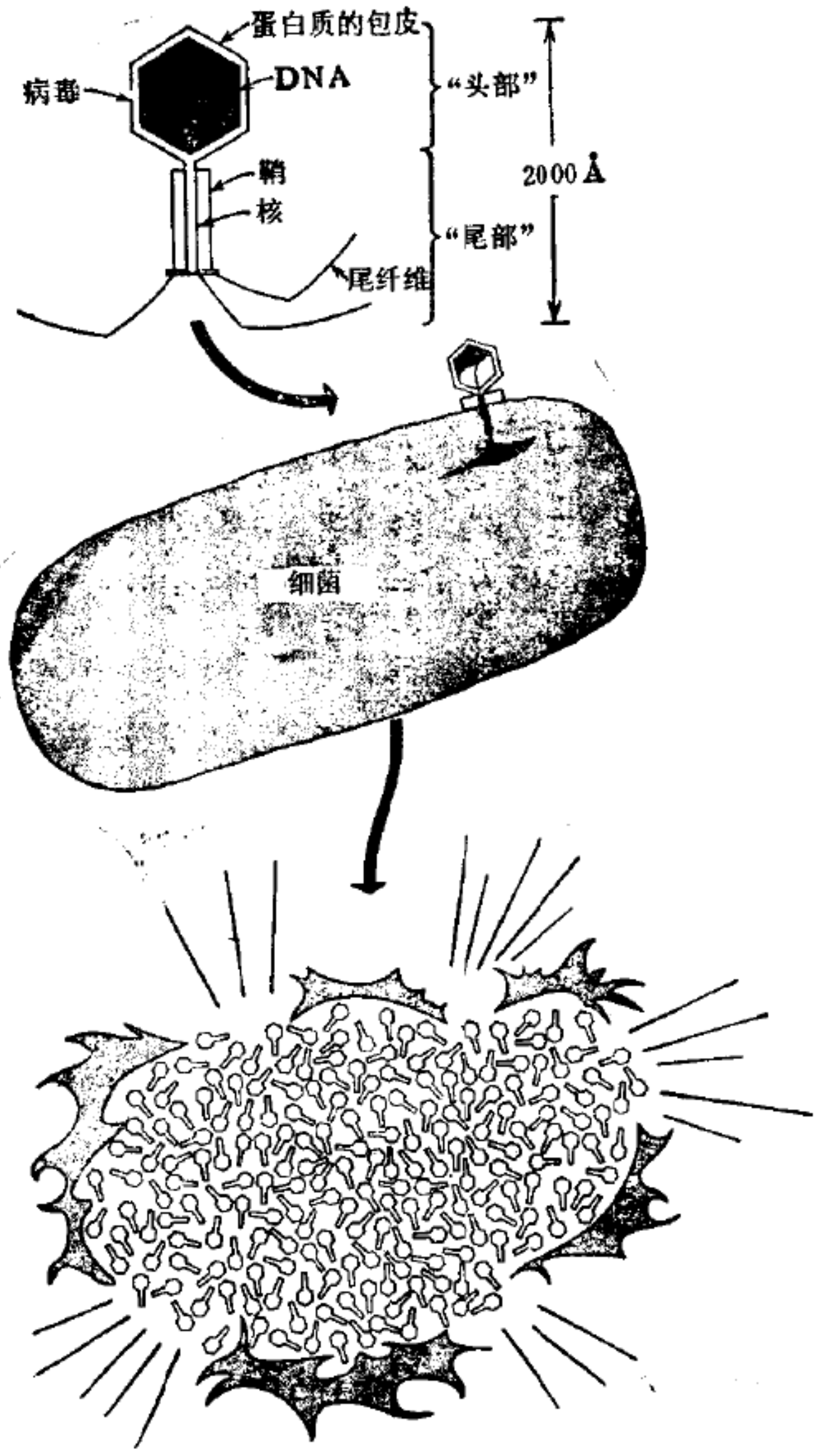


图 4　病毒噬菌体的感染过程。以纵截面表示的成熟病毒微粒用它的尾部纤维附着在细菌上，然后把鞘紧缩，病毒核就穿透细胞壁，病毒微粒的 DNA（脱氧核糖核酸）就进入细菌内。在 37℃条件下经 20 分钟，细胞发生爆裂，释出几百个新的成熟的病毒微粒。

灭存在于试管中的每一个细菌。但病毒本身和细菌碎片都太小了，不足以有效地散射可见光，因而最终的溶液是澄清的。如果最

初在试管中已有两个或多个病毒存在，则最后结果就无法与一个病毒的结果区分开来，因为试管都是澄清的。

设想从盛有病毒溶液的大容器内取出 1 毫升溶液加入到 100 个试管中去，经过存放期后，发现有 39 个试管呈现雾状，问在原先的 1 毫升病毒溶液中病毒的平均数为多少？

[例] **$P(0)$的初等推导方法。**令总数为N的细菌随机地分布在L个盘内。每个盘可看成是具有众多点位的系统，每个点位允许细菌附着在上面。L个盘表示L个全同系统的系综。每个盘内平均细菌数为

$$\langle n\rangle = \frac{N}{L}。\tag{14}$$

若每次分布一个细菌，则一个盘子获得此细菌的几率为 $1/L$。而盘子得不到此细菌的几率为

$$\left(1-\frac{1}{L}\right)。\tag{15}$$

N次试验中，这个盘子得不到任何细菌的几率为

$$P(0)=\left(1-\frac{1}{L}\right)^{N},\tag{16}$$

这是因为每次试验加入了一个式(15)的因子。

利用 $\langle n\rangle = N/L$ 可以把式(16)写成

$$P(0)=\left(1-\frac{\langle n\rangle}{N}\right)^{N}。\tag{17}$$

已知在N很大的极限情况下，由指数函数的定义有

$$e^{-\langle n\rangle}=\lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{\langle n\rangle}{N}\right)^{N}。\tag{18}$$

因而当 $N\gg1$ ，$L\gg1$ 时有

$$P(0)=e^{-\langle n\rangle}, \tag{19}$$

它和式(11)相同。

[习题 2] **随机脉冲。**以每秒钟 1 个的平均速率对放射源发射出的 α 粒子进行计数。(a) 5 秒钟内正好计得有 10 个 α 粒子的几率是多少？(b) 1 秒钟内计得有 2 个粒子的几率是多少？(c) 5 秒钟内一个粒子也计不到的几率又是多少？[注意，(a)和(b)的答案是不一样的。]

参 考 文 献

T. C. Fry, *Probability and its engineering uses*, Van Nostrand, 1928. 这是一本经典的初等教科书。

附录 H　尼奎斯脱定理

尼奎斯脱定理研究的是电路元件上的电压自发热涨落现象。它在实验物理学和电子学中具有重要的意义。这个定理定量表示出热平衡时电阻产生的热噪声电压。因此，在估计实验仪器信噪比极限值时需用到它。尼奎斯脱定理原有的形式① 是这样表述的：在温度 T 的热平衡条件下，电阻 R 上的均方电压为

---

① 见 H. Nyquist, Physical Review 32, 110(1928)；更深入的讨论见 C. Kittel, *Elementary statistical physics*, Wiley, 1958, Sections 27–30.

$$\boxed{\langle V^2\rangle = 4Rk_BT\Delta f,} \tag{1}$$

式中 Δf 是测量电压涨落用的频带宽度①；而在给定范围以外的所有频率分量值均予以忽略。下面要证明，单位频率间隔内电阻对匹配负载释出的热噪声功率为 k_BT；式(1)中出现因子 4 的原因是：在图 1 的电路中，释至任意电阻负载 R' 的功率为

$$\langle I^2\rangle R' = \frac{\langle V^2\rangle R'}{(R+R')^2}。 \tag{2}$$

当匹配时，$R' = R$，其值为$\langle V^2\rangle/4R$。

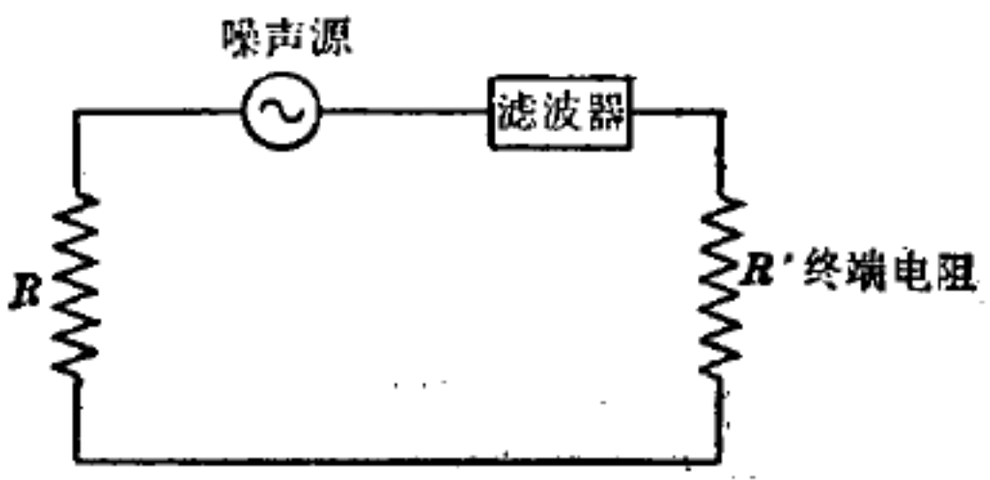


图 1　具有把功率输至负载 R' 的热噪声源的电阻 R 的等效电路。电流为

$$I = \frac{V}{R+R'},$$

故负载上耗散的均方功率为

$$\mathscr{P} = \langle I^2\rangle R' = \frac{\langle V^2\rangle R'}{(R+R')^2}。$$

当 $R' = R$ 时，这个值相对于 R' 为极大。在这种条件下称负载和电源匹配。匹配时有 $\mathscr{P} = \langle V^2\rangle/4R$。滤波器能限制所讨论的频带宽度，也就是说它是均方电压涨落适用的频带宽度。

试考虑如图 2 所示的、长度为 l 的无损耗传输线，其特征阻抗是 $Z_c = R$，每个终端和电阻 R 相接。从而传输线的终端都是匹配的，在这个意义上所有经由传输线的能量均无反射地被这个匹配电阻吸收。整个电路保持在温度 T。

---

① 在本附录中，频率这个词指单位时间内的循环次数而不是指单位时间内的弧度。

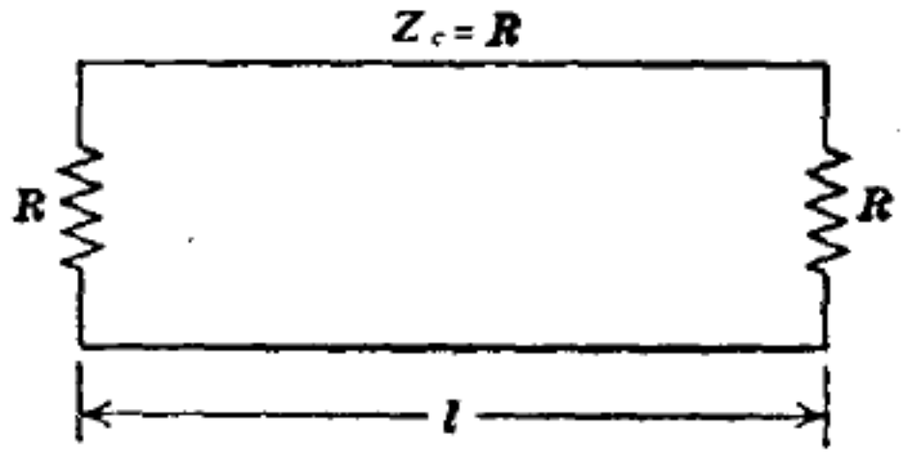


图2　表述尼奎斯脱定理推导时用的，长为 l 的具有匹配终端的传输线。传输线的特征阻抗 Z_c 的值为 R。按照传输线的基本定理，当终端电阻具有相同的 R 值时，它们才能与传输线匹配。

传输线实质上是一维电磁空腔。下面将遵照第十五章给出的热平衡下光子分布的论证，但我们现在处理的是一维空间而不是三维空间。在下列频率间隔内

$$\delta f = \frac{c'}{l}, \tag{3}$$

传输线有两个光子或电磁模(每个模沿一个方向传播)，式中 c' 是传输线的传播速度。设在此传输线内只有一个偏振模。根据普朗克分布式(15.7)，平衡时每个模具有能量：

$$\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}。 \tag{4}$$

通常研究的是经典极限情况下即 $\hbar\omega \ll k_B T$ 的线路，故每个模的热能为 k_BT。由此得出频率间隔 δf 内的传输能量为

$$2k_BT\ \frac{\Delta f}{\delta f} = \frac{2k_BTl}{c'}\Delta f。 \tag{5}$$

能量单向流出传输线的速率为

$$k_BT\Delta f。 \tag{6}$$

从这一端流出的功率在另一端全部被终端阻抗 R 吸收；当终端阻抗和传输线匹配时，不会出现任何反射。这时输入负载的功率为①

① 热平衡时负载必然以同样的速率向传输线发射能量，否则温度会升高。

$$\mathscr{P} = \langle I^2 \rangle R = k_B T \Delta f, \tag{7}$$

但由于 $V = 2RI$，故有

$$\boxed{\langle V^2 \rangle = 4k_B T \Delta f}。 \tag{8}$$

这个结果就是论述电阻热噪声电压的尼奎斯脱定理。

实验上$\langle V^2 \rangle$与R和T的依赖关系是约翰逊(J. B. Johnson)①发现的。他从观测的噪声值确定出玻耳兹曼常数，得到的结果与正确值的偏差在8%之内。图3表出了他所作的，在恒温和Δf条件下$\langle V^2 \rangle$相对R的变化曲线。

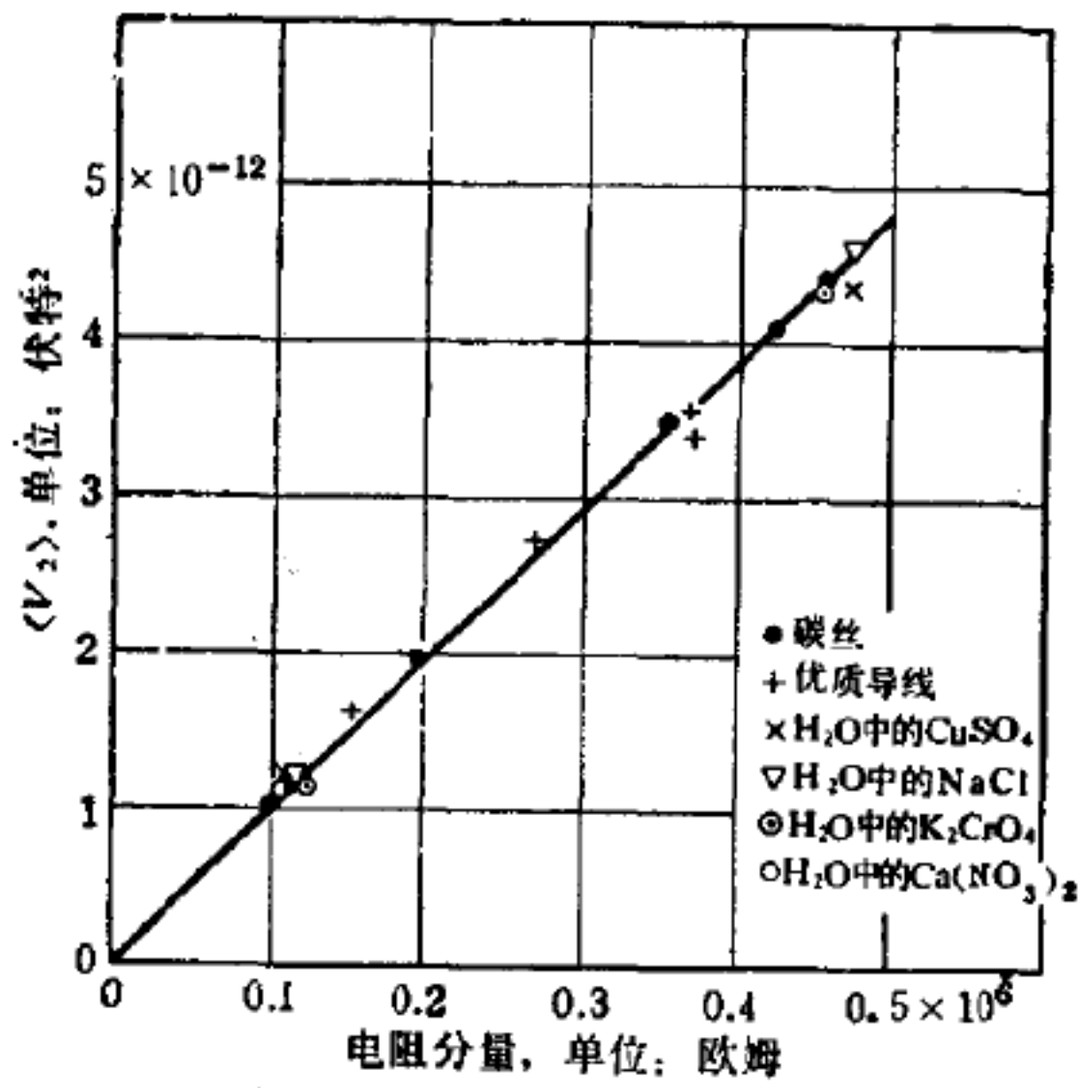


图3　包括电解质在内的各种类型导体平方电压随电阻的变化曲线。

① 见 J. B. Johnson, Physical Review 32, 97(1928).

附录 I　玻耳兹曼输运方程

这里用玻耳兹曼输运方程来导出输运过程的经典理论。输运方程方法对处理流动过程非常有用，在很多场合下这个方法使用起来也很容易。

我们在六维笛卡儿坐标 **r** 和速度 **v** 空间中进行研究。分布函数 $f(\mathbf{r},\mathbf{v})$由下列关系式定义：

$$f(\mathbf{r},\mathbf{v})d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \text{在 } d\mathbf{r}d\mathbf{v} \text{ 中的粒子数。} \tag{1}$$

它在点 **r**，**v** 处的时间变化率 $\partial f/\partial t$ 既可以是由于粒子进、出体元的漂移引起的，也可以是由粒子间碰撞所产生的，所以为：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{漂移}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{碰撞}} \tag{2}$$

这里假设粒子数守恒。如果不守恒，式(2)的右方还须加入表示粒子产生和复合的项。例如，在晶体管理论和核反应理论中，这个附加项是完全必要的。

导出玻耳兹曼方程的最简单方法是按下列的论证进行。试考虑时间变化 dt 对分布函数 $f(t,\mathbf{r},\mathbf{v})$的影响。倘若沿着流线考虑，则力学的刘维定理表明，如不计及碰撞影响，分布是守恒的：

$$f(t+dt,\mathbf{r}+d\mathbf{r},\mathbf{v}+d\mathbf{v}) = f(t,\mathbf{r},\mathbf{v})。 \tag{3}$$

于是有

$$f(t+dt,\mathbf{r}+d\mathbf{r},\mathbf{v}+d\mathbf{v}) - f(t,\mathbf{r},\mathbf{v}) = dt\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{碰撞}} \tag{4}$$

上式右边给出了碰撞的影响。由上可知

$$dt\frac{\partial f}{\partial t}+d\mathbf{r}\cdot\mathrm{grad}_{\mathbf{r}}f+d\mathbf{v}\cdot\mathrm{grad}_{\mathbf{v}}f=dt\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞},\tag{5}$$

或令 $\boldsymbol{\alpha}$ 表示加速度 $d\mathbf{v}/dt$，有

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\mathrm{grad}_{\mathbf{r}}f+\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathrm{grad}_{\mathbf{v}}f=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞}。}\tag{6}$$

这就是普遍形式的玻耳兹曼方程。加速度以作用在粒子上的外力来表示。

可以用稍为不同的表示方法来进行推导。若粒子数守恒，则必然有

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{漂移}+\mathrm{div}\,f\mathbf{u}=0\tag{7}$$

式中 $\mathbf{u}$ 是六维空间的速度矢量

$$\mathbf{u}\equiv(\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z,\mathrm{v}_x,\mathrm{v}_y,\mathrm{v}_z)。$$

现在利用矢量恒等式

$$\mathrm{div}\,f\mathbf{u}=f\,\mathrm{div}\,\mathbf{u}+\mathbf{u}\cdot\mathrm{grad}\,f。$$

刘维定理表明 $\mathrm{div}\,\mathbf{u}=0$，因而

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{漂移}=-\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathrm{grad}_{\mathbf{v}}f-\mathbf{v}\cdot\mathrm{grad}_{\mathbf{r}}f,\tag{8}$$

它和式(6)相符。

碰撞项$(\partial f/\partial t)_{碰撞}$会要求特殊的处理方法，但在大多数问题中，可以近似证明引入一弛豫时间$\mathscr{T}_0(\mathbf{r},\mathbf{v})$① 是合适的，其定义是：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞}=-\frac{(f-f_0)}{\mathscr{T}},\tag{9}$$

式中 f_0 是热平衡分布函数。设速度的非平衡分布是由于突然移走外力而产生的。由式(9)可以得到此分布趋向平衡的衰减时间。

① 这里 $\mathscr{T}_0$ 是时间，不是温度。

注意到根据定义 $\partial f_0/\partial t = 0$，故

$$\frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\mathscr{T}_0}, \tag{10}$$

此方程的解为

$$(f - f_0)_t = (f - f_0)_{t=0} e^{-t/\mathscr{T}_0}。 \tag{11}$$

联立式(2)，(8)和(9)，我们得到弛豫时间近似下的玻耳兹曼输运方程①：

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathrm{grad}_{\mathbf{v}} f + \mathbf{v} \cdot \mathrm{grad}_{\mathbf{r}} f = -\frac{f - f_0}{\mathscr{T}_c}。} \tag{12}$$

定态时，$\partial f/\partial t = 0$。

电子气体的电导率

我们来研究处在场强为 x 方向的电场 E 和温度梯度为 $d\mathscr{T}/dx$ 中的一个样品。研究的步骤是先近似求解玻耳兹曼方程，得到分布函数。然后求出电荷通量和能量通量。我们只限于讨论稳恒态的情况(直流条件)故 $\partial f/\partial t = 0$。对处在电场中质量为 m、电荷为 q 的粒子，由于加速度等于

$$\alpha = \frac{qE}{m}, \tag{13}$$

故输运方程成为

$$\frac{qE}{m}\frac{\partial f}{\partial u} + u\frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{f - f_0}{\mathscr{T}_c}, \tag{14}$$

式中的 u 是速度在 x 的分量。整理式(14)后有

$$f = f_0 - \mathscr{T}_c\left(\frac{qE}{m}\frac{\partial f}{\partial u} + u\frac{\partial f}{\partial x}\right), \tag{15}$$

---

① 如果证明不出导入弛豫时间是正确的话，则必须详尽地处理碰撞项，对粒子从 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 逸出过程和粒子进入这体元过程引入跃迁几率。一般情况下这会导至出一个积分-微分方程。

式中 f_0 是热平衡下的分布函数。$\mathscr{T}_c$ 的下标 c 是为了把弛豫时间和温度区分开来。现在假设温度梯度很小而且是弱场，则分布函数的变化也很小，f 中的平方项和$(f-f_0)$叉乘项可予以忽略，也就是假定了$(f-f_0)\ll 1$。在这样的近似条件下，有

$$f=f_0-\mathscr{T}_c\left(\frac{qE}{m}\frac{\partial f_0}{\partial u}+u\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)。\tag{16}$$

用叠代方法可以求出高阶的影响，即求解式(15)右边圆括号里的项时，每个阶次的计算都用到前一个较低阶次的解。

现在 f_0 是粒子能量 ϵ，温度 $\mathscr{T}$ 及化学势 μ 的函数；而能量又是速度的函数。因而

$$\frac{\partial f_0}{\partial x}=\frac{\partial f_0}{\partial \mu}\frac{d\mu}{dx}+\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{T}}\frac{d\mathscr{T}}{dx},\tag{17}$$

和

$$\frac{\partial f}{\partial u}=\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\frac{d\epsilon}{du}=mu\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}。\tag{18}$$

电导率一般是在 $d\mathscr{T}/dx=0$ 和 $dn/dx=0$ 条件下定义的，这里 n 是载流子浓度。故有 $\partial f_0/\partial x=0$，于是式(16)简化为：

$$f=f_0-\mathscr{T}_c\,qEu\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}。\tag{19}$$

对带有电荷 q 的粒子，由于 f_0 是速度分量 u_0 的偶函数，从而 $\int uf_0dv=0$，故电流密度为

$$j_q=\int qufdv=-\mathscr{T}_c\,q^2E\int u^2\left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right)dv。\tag{20}$$

把 $\mathscr{T}_c$ 提出积分号之外，这是由于我们假定弛豫时间与速度无关的结果，但这一理论能很容易地摆脱掉此限制条件。

对于麦克斯韦分布有

森

$$f_0 = n\left(\frac{m}{2\pi\mathscr{T}}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2\mathscr{T}}, \tag{21}$$

式中 v 是速度的大小：$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$。这里的 $\mathscr{T}$ 是温度。形状如式(21)的分布函数被看作是属于 f_0 的定义式(1)。这个定义和第十一章或第十三章所使用的定义不同。注意到对麦克斯韦分布有

$$\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = -\frac{1}{\mathscr{T}} f_0, \tag{22}$$

故由式(20)得

$$j_q = \frac{\mathscr{T}_c e^2 E}{\mathscr{T}} \int u^2 f_0 dv。 \tag{23}$$

但 x 方向运动的动能是

$$\frac{1}{2} m \int u^2 f_0 dv = \frac{1}{2} n\mathscr{T}, \tag{24}$$

因而

$$j_q = \frac{nq^2\mathscr{T}_c}{m} E。 \tag{25}$$

故电导率为 $\sigma = j_q/E$，即

$$\boxed{\sigma = \frac{ne^2\mathscr{T}_c}{m}}。 \tag{26}$$

译 者 附 记

热物理学一书，是根据美国加利福尼亚大学C. 基特尔(Charles Kittel)博士于1969年撰写的《*Thermal Physics*》一书翻译出来的。内容包括热力学和统计力学两部分。热力学和统计力学是比较成熟的学科，各自有一套完整的体系，传统上也往往分成两门课程向学生讲授。本书作者不满足于沿袭已久的体系，而是以量子力学的语言作为开端，来统一表述热力学和统计力学的内容，成为一个单一的热物理学的体系。这种描述方法与先经典、后量子以及分成两门课的传统处理方法不同，不少读者无疑会感到新鲜和不习惯。但我们觉得这正是本书的一个特点，将本书翻译出来供我国读者参考，定会有所裨益。作者知识面广，理论造诣较深，因此本书内容较丰富，涉猎较广，叙述精炼，逻辑性较强，条理清楚。本书不仅以一种简单的、统一的方式比较清楚地阐明热物理学的基本概念，并简洁而广泛地介绍了热物理学的这些概念在其他学科领域(例如，生物物理学，天体物理学，等离子体物理学，低温物理学等等)中的应用，使人读来颇开眼界。

基特尔博士现年64岁，为美国加利福尼亚大学教授，在固体物理学方面有很深的造诣，曾获美国1957年Oliver Buckley固体物理学奖金。他的著作颇多，曾于1953年发表“固体物理学导论”(*Introduction to Solid State Physics*)一书，颇负盛名。其后几经修改，多次重版，至今已有第五版。我国有相应的译本。本书不少材料取自这本导论，为方便起见，凡提到这本导论时，均用英文缩写ISSP来表示。

本书有些名词术语和传统的用法略有不同。例如，系统的“内能”，由于原书是以量子力学的表述谈及系统的能量的，而且原文绝大部分地方都用“energy”一词，少数地方用到“internal energy”，因此我们一律酌情译出。又例如，原文中多次使用“reservoir”一词，我们将它译成“贮库”，只在原书写明“Heat reservoir”的地方，才译成“热库”。因为原文中“reservoir”一词有时指系统可以与之交换粒子的粒子库，有时指系统可以与之交换能量的能库，有时两者兼而有之，所以我们译成“贮库”，这样使这个词涵义更广一些。其他这里不一一列举了。

限于我们的水平，尽管我们作了一定的努力，但译文必定存在不当之处和错误，我们诚恳地期待同志们的批评和指正。

译者　1980.8.于北京