热力学与统计物理

刘　川

version 2.0

北京大学物理学院

开篇说明

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

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

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

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

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

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

何方式销售给任何人；也不允许将其外传给非本课程的学生和教师；不允许将本讲义的部分或全部放在网络上。一经发现，一切严重后果，嘿嘿嘿，自己掂量着办吧。

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

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

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

刘川，二零零二年仲夏

目录

第一部分. 热 力 学 3

1. 热力学的历史 5

2. 热力学的基本规律 13

§1. 热力学体系及平衡态的描写 13

§2. 准静态过程和功 15

§3. 热力学第一定律 16

§4. 理想气体及其卡诺循环 17

§5. 热力学第二定律和熵 20

§5.1. 热力学第二定律 20

§5.2. 卡诺定理和绝对热力学温标 23

§5.3. 克劳修斯不等式和熵 24

§5.4. 熵增加原理 27

§6. 热力学基本微分方程 29

3. 均匀系的平衡性质 31

§7. 麦克斯韦关系和勒让德变换 31

§8. 热力学函数和特性函数 33

§9. 磁性介质的热力学理论 37

§10. 平衡热辐射场的热力学理论 39

4. 单元系的复相平衡 41

§11. 平衡判据 41

§12. 单元复相系的相平衡 42

§12.1. 单元复相系的相平衡条件 42
§12.2. 平衡的稳定性条件 44
§12.3. 相图和克拉珀龙方程 45
§12.4. 范氏气体的气液两相的转变 48
§12.5. 曲面分界时的平衡条件和液滴的形成 51
§13. 相变的朗道理论 53
§13.1. 二级相变的朗道理论 53
§13.2. 一级相变的朗道理论 54
§13.3. 三临界点的朗道理论 55

5. 多元系的相和化学平衡 57

§14. 多元均匀系的热力学基本方程 57
§15. 多元系的复相平衡及相律 59
§16. 化学反应 60
§17. 混合理想气体 62
§17.1. 混合理想气体的热力学性质 62
§17.2. 理想气体的化学平衡 63
§18. 理想溶液 64
§19. 热力学第三定律 67

第二部分. 统 计 物 理 71

6. 统计物理的历史 73

7. 近独立子系的最可几分布 83

§20. 经典力学中运动状态的描述 83
§21. 量子力学中运动状态的描述 84
§22. 粒子的状态与 μ-空间体积元的对应关系 87
§23. 近独立子系的运动状态的描述与统计法 87
§24. 等几率原理 89
§25. 微观态的数目 90
§26. 玻耳兹曼分布 92
§27. 玻色分布和费米分布 94

8. 玻耳兹曼统计 97

§28. 热力学公式 . . . 97
§29. 玻耳兹曼关系 . . . 100
§30. 经典极限与能均分定理 . . . 101
§30.1. 经典极限 . . . 101
§30.2. 能均分定理 . . . 102
§31. 经典理想气体 . . . 104
§31.1. 单原子分子理想气体的热力学函数 . . . 104
§31.2. 麦克斯韦速度分布律 . . . 106
§31.3. 理想气体的热容量 . . . 107
§32. 二能级系统与顺磁性 . . . 111

9. 玻色和费米统计 115

§33. 热力学公式 . . . 115
§34. 理想玻色气体 . . . 117
§34.1. 非相对论性理想玻色气体 . . . 117
§34.2. 玻色爱因斯坦凝聚 . . . 118
§35. 黑体辐射 . . . 120
§36. 固体的热容量 . . . 122
§37. 理想费米气体 . . . 126
§37.1. 弱简并的理想费米气体 . . . 126
§37.2. 强简并的理想费米气体 . . . 127

10. 系综理论 131

§38. 系综理论的基本概念 . . . 131
§39. 微正则系综 . . . 134
§40. 正则系综与巨正则系综 . . . 136
§41. 热力学公式 . . . 138
§42. 涨落的准热力学理论 . . . 141
§43. 自旋模型及其相变 . . . 142
§43.1. 自旋模型的微观机制 . . . 143
§43.2. 平均场近似：初步讨论 . . . 144
§43.3. 平均场近似：普遍理论 . . . 148

§43.4. 临界点附近的涨落与关联 150
§43.5. 临界现象中的普适性 152
§43.6. 易兴模型的高温展开和对偶性 152
§44. 实际气体的状态方程 155

11. 非平衡态统计 159

§45. 玻耳兹曼微分积分方程 160
§46. 玻耳兹曼 H 定理 164
§47. 细致平衡条件与平衡分布 166
§48. 输运现象 167
§48.1. 玻耳兹曼方程的驰豫时间近似 167
§48.2. 流体的粘滞现象 168
§48.3. 金属的电导率 169

12. 平衡涨落与非平衡态热力学 171

§49. 昂萨格关系 171
§50. 不可逆过程热力学 174
§50.1. 局部的熵产生率 174
§50.2. 力、流和昂萨格关系 176

A. 概率与随机过程 179

§1. 概率、随机变量与分布函数 179
§2. 常见的概率分布函数 180
§2.1. 二项式分布 180
§2.2. Poisson 分布 180
§2.3. 高斯正态分布 181
§3. 随机过程 181
§4. Markov过程 182
§5. Fokker-Planck方程 182

第一部分

热 力 学

第一章　　热力学的历史

热学起源于人类对冷热现象的本质的研究。中国在公元前三百年的战国时期，邹衍创立了所谓的五行学说， 提出万物由天地间五种相生相克的物质（水，火，木，金，土）演化而成。这种学说与古希腊的元素说很类似。古希腊的元素说 据说是 Heraclitus 在约公元前500 年提出的。他认为自然界由四种元素构成：火，土，水，气。这一学说实际上是后来著名的热质说的鼻祖。早在古希腊时期，就有关于热的另一个学说，即认为热是物质运动的一种表现。这是基于摩擦生热的现象提出的。这两种学术观点一直停留在空论的阶段。其主要原因是热学的实验还远远没有达到科学实验的阶段，当然也就谈不上科学的理论了。这种情形一直延续过了黑暗的中世纪。

¶ 到了十八世纪，情况有了转变。1714 年（大约康熙年间），Daniel Fahrenheit 改进 了水银温度计并且制定了华氏温标。从此，热学逐步走上了实验科学的轨道。随着实验技术的进步，一种尽管概念上是错误的，但却可以解释一些实验结果的关于热的学说就诞生了。这就是著名的热质说。它的内容是： 热是一种可透入一切物体的流质，称为热质。它不生不灭。一个物体的冷热程度由它所含的热质的多少而定。

热质说可以很好的解释许多热现象。可以说一直到热力学第一定律建立时，热质说一直是处于统治地位的。虽然有一些实验热质说不能很令人信服地解释，但也绝没有任何实验能令人信服地驳倒热质说。[1] 不仅如此，反而有许多实验支持热质说，其中甚至有一些被认为是热质说的巨大成功。值得一提的是 Pierre Simon de Laplace 关于空气中声速的计算（1816年）。 另外还有 Joseph Fourier 的热传导理论（1807，1822年）和 Sadi Carnot 的热机效率的理论（1824年）。其实，所有上述这些成功的理论并不依赖于热是一种物质的假设，但是在当时它们都被看成是热质说成功的范例。总之，在1820年代，几乎所有的科学家都认为热质说是一个成功的理论，至少在当时看来，没有比它更有说服力的了。

与热质说相对的，是热的运动说。 虽然也有许多名人，包括 Francis Bacon，洛莫诺索夫等，支持运动说，但是他们的观点并没有引起物理学界的重视，主要是由于热与功之间的数量关系当时并没有被找到。

[1] 摩擦生热往往被列为热质说无法解释的一个实验。但是实际上它可以归结为（尽管有点牵强）摩擦时对物体内的热质进行了挤压，所以并不能很确凿地驳倒热质说。



图 1.1：伟大的法国数学家和物理学家拉普拉斯（Pierre Simon de Laplace，1749－1827）。他创立了我们现在热力学中常用的偏导数符号和一系列方法。1816年他修正了牛顿关于声速的计算，得到了很好的结果。

¶ 还应指出的是，无论是热质说还是运动说，都似乎无法解释辐射热的现象。这一现象早已为人们所熟知。热是如何从太阳传递到地球上来的？这是当时无法解释的问题。为了解释这一现象，在1830年左右，产生了所谓的热的“波动说”。 热的“波动说”初听起来很怪异，但它实际上是与当时的一些历史事件相关的。一个是在1800年 William Herschel 发现了红外线可以产生热。这使得人们相信热与光的本质是相同的；另一个重要的历史事件就是光的波动说的确立。

¶ 对于光的本质的认识，人类也经历了十分曲折的过程。在1820年以前，人们普遍认为光是一种物质。这种理念从某种程度上说源于对牛顿的崇拜。牛顿认为光是一种物质，具体地说是一束粒子流，这使得光在均匀物质中以直线运动；遵从反射定律等等。光的波动说的例子在一般教科书中总是列举出英国物理学家 Thomas Young 的著名双缝干涉实验。但实际上，尽管 Thomas Young 很早就完成了他的著名的双缝干涉实验，尽管 Young 费尽心机地找出牛顿的某句话，说明牛顿并不反对光是一种波；但还是没有人相信他的结论。从此可见牛顿粒子说的“余毒”有多么的深厚根基。光的波动说的确立主要归功于另一个历史事件。

1818年，法国科学院举行了一次关于光的衍射的有奖竞赛。竞赛的参加者中有一位光的波动说的高手，他就是 Augustin Fresnel。现在学过光学的同学没有人会不知道著名的

刘川制造



图 1.2：牛顿（Sir Isaac Newton，1643－1727），公认人类历史上最伟大的科学家。微积分方法（或用牛顿当时的名称“流数术”）、经典力学定律、万有引力，如果能发现这三者之一就足以称为一个伟大的物理学家了，只有牛顿一人集三者于一身，再加上他在自然科学上其他的贡献，他当之无愧地成为人类历史上最伟大的科学家。

费聂耳的，不过在当时他还是一个相当普通的人。 他的论文是讨论光在一个实心圆盘上的衍射问题。Fresnel 运用光的波动说得到了衍射花样的优美的数学公式。五名竞赛的评委都是法国科学院中的赫赫有名的人物，其中三个人是支持粒子说反对波动说的。这三个人中就有著名的数学家、物理学家泊松（Simon Denis Poisson）。Poisson 不愧是高手，他从 Fresnel 的公式中发现了这样一个事实：按照 Fresnel 的公式，在实心圆盘的黑影的中心会出现亮的（增强的）衍射斑。这显然与日常常识相悖，因为大家都认为影子的中心应当是黑影而不是亮斑。Poisson 当然更是掩饰不住地兴奋，他认为这次可以把光的波动说彻底赶出历史舞台了。评委中的另一位是支持波动说的是 Arago。他是鼓励 Fresnel 参加这次竞赛的始作俑者。面对 Poisson 的责难，他也着实困惑了一阵子。但是他还是决定与 Fresnel 一起做一下实验。果然，没过多久 Fresnel 和 Arago 的实验证明：Poisson 错了，Fresnel 的结论是对的，在实验中，他们在圆盘的影子中心的的确确发现了亮斑，完全与光的波动说预言的一致。最后，五位评委决定将这次的大奖授予 Fresnel。这不光是 Fresnel 本人的成功，更主要的是光的波动说的成功。从此以后，光的

刘川制造

波动说就正式被广泛接受了。[2]

既然光与热是同源的，光的波动说又获得了巨大成功，人们便开始考虑热的波动说。首先提出这一点的是法国物理学家 André Marie Ampère。[3] 这点并不奇怪，Ampère 是 Fresnel 的好朋友，所以很自然地受到波动说的影响。在1832和1835年的两篇文章中，他考虑了振动的原子和振动的以太的相互作用问题，认为热的传播是靠原子的振动与以太振动的相互作用进行的。最终的结果是使得所有原子的"活力"（原先的文章中用了拉丁词vis viva）相同。

¶ 我们介绍了热的波动说这个初听起来有些怪诞的理论是因为这个理论实际上起到了从热质说向热的运动说过渡的作用。热质说中的热质可以与波动说中以太的运动联系起来。物体所含热质的多少就是它所含以太的多少或以太运动的多少。从另一个角度看，波动说又与热的运动说密切相关。正如 Ampère 所说的波动本质上是一种运动，即可以是原子的运动，也可以是以太的运动。所以，借助于一个神秘的中介－以太，热的波动说成为了从热质说向运动说过渡的一个理论。

¶ 人们从热质说向运动说的根本转变起始于十九世纪四十年代。德国医生 J. R. Mayer (1814-1878) 首先提出了能量守恒的观点（1842年道光年间），他认为热是能量的一种形式，可以与机械能相互转换。但是他的理论还缺乏确凿实验的验证，因此并没有马上被物理学界接受。[4] 直到 James Prescott Joule (1818-1889)，用了近二十年的时间，进行了多种实验，从实验上测定了热功当量。到1850 年，Joule 的实验结果已经被科学界所公认（他本人也被推选为英国皇家学会会员），能量守恒定律也被公认为自然界的基本规律。热力学第一定律也就是能量守恒定律，它是自然界最基本的规律之一。为了它的建立，人们进行了不懈的努力探求。特别值得一提的是焦耳（ J. P. Joule ）的工作。

1818年的圣诞夜（12月24日），英国 Manchester 附近的一个小镇的啤酒厂长主家中喜得贵子。这个孩子虽然对啤酒厂的经营并没有什么造诣，但他却为人类对能量的认识作出了巨大贡献，他就是后来著名的物理学家焦耳。他从师于英国著名化学家道尔顿（

[2] 自此以后，几乎没有人在认为光是粒子，牛顿的粒子说被淡忘了。牛顿也有犯错误的时候呀，大家认为。而如果还有人怀疑光是一种波，大家一定会认为他/她疯了，特别是在 Maxwell 说明了光是电磁波以后。但是，科学有时需要一些疯狂。爱因斯坦就是这样一个"疯子"，是他在1905年首先提出了光仍然具有粒子性，从而解释了光电效应。

[3] André Marie Ampère(1775-1836)，伟大的法国物理学家。青年时，正赶上轰轰烈烈的法国大革命。他的父亲被送上了断头台。这对他打击很大，好几年才缓过劲来。他是数学和物理上的奇才，最主要的贡献是在电磁学上。

[4] Mayer 的经历相当的凄惨。他本人是一个医生，并没有受过很严格的物理学的训练。所以，他的论文总是遭到冷遇。几经周折，他的文章才在他的好朋友李比希的化学药学杂志上得以发表。当然，他的理论招致了大量的攻击。他本人也因此患上精神分裂，只能在精神病院内生活。以至于到了1850年以后，在焦耳和其他物理学家的呼吁下，大家才注意到 Mayer 的贡献，并致信李比希询问 Mayer 的情况。到那时，连李比希也不知道 Mayer 的近况，他甚至认为 Mayer 早已经死了。直到后来一个偶然的机会，人们才得知 Mayer 仍然健在。1860年，Mayer 获得了英国皇家协会以及欧洲许多科学协会的奖章，总算对他一生的工作有了最终的，尽管是迟到的承认。

刘川制造



图 1.3：卡诺（Nicolas Leonard Sadi Carnot，1796－1832），1824年提出著名的卡诺定理。

Dalton ），并开始研究电磁学方面的问题。著名的 Joule-Lenz 定律就是这时期提出的。焦耳的最大成就就是热功当量的测定。他潜心研究这一问题达二十几年，用无可争辩的实验事实证明了热只是能量的一种形式并可以与机械能相互转换。理所应当的，焦耳成为了国际单位制中能量的单位。焦耳的另一个贡献是他对气体内能的研究，特别是与 Thomson （就是 Kelvin ）所做的气体节流过程实验。这一效应现在被称为焦耳－汤姆孙效应并被应用于工业的气体液化过程。1889 年10 月11 日，焦耳去世。

另外值得一提的是，德国生理和物理学家 Hermann von Helmholtz 也对能量守恒定律的建立起了重要作用。 Helmholtz 的本行是一位生理学的教授，但是他对于物理本源的追求使得他在物理学方面的成就甚至比他生理学方面的更出名。除了对于能量守恒定律的建立做出了巨大贡献以外，他还是麦克斯韦电磁理论的忠实宣传者。当麦克斯韦写出他的著名的电磁场方程以后，这些方程并没有在欧洲大陆得到认可。亥姆霍兹几乎是当时欧洲唯一的懂得并且积极宣讲麦克斯韦理论的科学家。Helmholtz 本人还提出了“自由能”的概念（Helmholtz free energy）。他还影响了另一位对于统计物理有重要贡献的科学家，美国的吉布斯（J. Willard Gibbs）。

¶ 热力学第一定律建立没有多久，第二类永动机的尝试又被判处了死刑。在1850和1851 年，德国物理学家克劳修斯（Rudolf Clausius）和英国物理学家开尔文（ Lord

刻 川 制 造



图 1.4：开尔文（Lord Kelvin，William Thomson，1824-1907），提出热力学第二定律的开尔文表述。他还以经典物理的“两朵乌云”的说法而闻名。

Kelvin 原名 William Thomson ）分别提出了热力学第二定律的表述。事实上，在1848 年 Kelvin 就根据法国物理学家卡诺（Nicolas Leonard Sadi Carnot）在1824年证明的一个定理制定了绝对热力学温标。Carnot 当年的证明是基于错误的热质说的，因此证明本身是错误的。Clausius 和 Kelvin 发现，要证明 Carnot 定理，实际上需要一个独立于热力学第一定律的新的定律，这就是热力学第二定律。他们两个人的表述现在都成为热力学第二定律的标准表述形式，并且在逻辑上是完全等价的。在热力学第二定律的建立过程中，有三个人值得写上一笔。一个是卡诺，一个是克劳修斯，一个是开尔文。

法国物理学家卡诺（Nicolas Leonard Sadi Carnot）生于1796 年的儿童节，1832年8月24日死于霍乱，年仅36 岁。由于害怕传染，他生前的许多著作和文稿都被焚毁。他的父亲是法国相当知名的数学家。他青年时就以优异成绩考入巴黎工艺学院学习，从师于著名学者 S. D. Poisson，J. L. Gay-Lussac，A.-M. Ampere 和 D.F.J. Arago。1814年，他进入工兵学校，两年后升任少尉。可是卡诺上尉显然对于军中的事情没有什么兴趣。从1820年起，他请长假回家，潜心于蒸汽机的研究，这在当时是十分时髦的东东。1824年，他发表著名的 Carnot 定理。但他一生都信奉热质说，直到近去世时才放弃热质说。

英国物理学家开尔文（Lord Kelvin 原名 William Thomson），生于1824年，那年 Carnot 正好发表了著名的卡诺定理。1907 年他在苏格兰去世。从1846 年起，他就一直担

刘川制造



图 1.5：克劳修斯（Rudolf Clausius，1822-1888），提出热力学第二定律的克劳修斯表述，为热的运动说的建立起了重要作用，他还提出了分子运动自由程的概念。

任 Glasgow 大学的教授。由于铺设大西洋海底电缆有功，英国政府封他男爵，故改名。他制定了绝对热力学温标，对热力学第二定律的建立起了关键作用。他还是以太学说的忠实信徒，所以在1900 年的一次讲话中他提出了到十九世纪末，遮盖在经典物理上空的两朵乌云的说法，这使得他后来颇为出名。开尔文还是一位十分伟大的教育家。

德国（普鲁士）物理学家克劳修斯（Rudolf Clausius）是热力学第二定律的另一个主要奠基人。他1822 年1 月2 日生于波兰（当时是普鲁士）。1840年，他入柏林大学。1850年，他发表了它的著名论文“Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nehmen”。他给予热的运动说以新生。这篇文章可以说是将热质说赶出历史舞台的檄文。克劳修斯重新审定了卡诺的工作，提出了热力学第二定律的克劳修斯表述。在1854年的另一篇论文中他证明了著名的克劳修斯不等式，从而引进了熵 这个态函数。在这篇论文的末尾，他写道：宇宙的能量是常数；宇宙的熵趋于一个最大值。这成了热寂说的起源。 克劳修斯在分子运动论中的贡献是提出了分子平均自由程的概念。

¶ 热力学第一定律和热力学第二定律构成了热力学的基石。后来，能斯特（Walther Nernst 1864-1941）又补充了关于低温现象的定律，这个定律现在被称为热力学第三定律，这个定律是能斯特总结化学反应在低温时的行为得出的。它指出绝对零度是不可达到的。 后来希腊人 Carathéodory 把热平衡定律升格为热力学第零定律，加上 热力学第一定律，热力学第二定律，热力学第三定律，于是整个经典热力学体系可以相当好地公

刻 川 制 造

理化。

¶ 进入二十世纪，热力学这个古老的学科也有很大发展。例如人们把它应用到非平衡态（但仍然是近平衡的）发展了非平衡态热力学理论，还提出了所谓耗散结构理论。另一方面，也有人试图把热力学特别是熵的概念运用到社会科学中。本课程将主要讨论经典的热力学理论和它的一些典型应用。最后需要指出的是，热力学只是人们关于热现象的宏观理论。与之相辅相成的微观理论是统计物理。热力学与统计物理构成了关于热现象的经典理论。

相关的阅读

热学的历史（或者说热力学）的历史在许多教科书上都有比较简单的叙述。有兴趣的读者可以参考王竹溪先生的《热力学》中的第一章[1]。另外，Franz Mohling 的书中的一开始也有十分不错的论述[11]，不过它的重点是统计物理的历史。另外一个关于历史的来源是《中国大百科全书》物理卷中有关条目的论述[14]。如果读者对于热力学和统计物理的历史有更深的兴趣，强烈推荐 Stephen G. Brush 的专著。[13]

刘川制造

第二章　　热力学的基本规律

本章提要

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

§1. 热力学体系及平衡态的描写

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

热力学体系中物理性质均匀的一个宏观的部分称为一个相。 热力学系统可以按照相的多少分为单相系，即仅有一个相的系统（例如液态的水）和复相系，即具有多于一个相的系统（例如冰水混合物）。 还可以按照化学组元的个数来分，分为单元系，即仅含有一

种化学组元的系统（例如化学纯的水）和多元系，即具有多个化学组元的系统（例如盐水、空气等）。[1]

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

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

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

$$F(\theta, x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0 \ . \tag{2.1}$$

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

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

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

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \ , \ \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \ , \ \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \ . \tag{2.2}$$

注意，这三个系数不是独立的。利用偏导数的基本性质，容易证明：

$$\alpha = \kappa\beta p \ . \tag{2.3}$$

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

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

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

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

刘川制造

所以，只要知道了其中任意两个，第三个就完全确定了。从实验上讲，压强系数 β 比较难于测量，原因是在温度改变了以后，实验上很不容易保持体积不变。所以一般都采用测量膨胀系数 α 和压缩系数 κ 的方法确定物态方程。在统计物理中，状态方程可以通过统计物理的方法计算得到。

§2. 准静态过程和功

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

¶ 准静态过程的方便之处是：在一个微小的准静态过程中，外界对系统所做的微功 $đW$ 可以用系统的态变量及其微分来表达。我们用了符号 $đ$ 而不是 d 来表示一个微小的准静态过程中的微功是要强调这个物理量与该微小的准静态过程有关。它不是一个与过程无关的量。例如，理想气体在一个微小的等温过程和一个微小的等压过程中的微功就不同。与过程无关的微分量一定是系统的某个态函数的微分，我们用符号 d 来表示，例如体积的变化 dV，温度的变化 dT 等等。

在本课程中我们主要利用下列体系的微功表达式：

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

$$đW = -pdV \ . \tag{2.4}$$

- 磁性介质中的功：当磁感应强度 $\mathbf{B}$ 有一变化 $d\mathbf{B}$ 时，磁场 $\mathbf{H}$ 所做的微功为：[4][6]

$$đW = \frac{V}{4\pi}\mathbf{H}\cdot d\mathbf{B} \ . \tag{2.5}$$

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

$$đW = \frac{V}{4\pi}\mathbf{E}\cdot d\mathbf{D} \ . \tag{2.6}$$

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

$$đW = \sigma dA \ , \tag{2.7}$$

其中 σ 为该表面的表面张力。

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

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

刻川制造

¶ 推而广之，一个普遍的准静态过程中外界对体系所做的功的形式可以写为：

$$đW = \sum_{i=1}^{r} Y_i dy_i \ , \tag{2.8}$$

其中 y_i 称为该系统的（热力学）广义坐标 而 Y_i 称为相应的广义力。

§3. 热力学第一定律

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

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

热力学第一定律 *第一类永动机是不可能造成的。*

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

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

$$dU = đQ + đW \ , \tag{2.9}$$

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

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

$$C_y = \lim_{\Delta\theta\to 0} \frac{Q_y}{\Delta\theta} \ , \tag{2.10}$$

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

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

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

刘川制造

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

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V \ , \tag{2.11}$$

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

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_p \ , \tag{2.12}$$

其中函数 H 称为系统的焓 （ enthalpy ），它的定义为：

$$H \equiv U + pV \ . \tag{2.13}$$

很显然，焓与内能一样也是态函数。

§4. 理想气体及其卡诺循环

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

$$PV = nRT \ , \tag{2.14}$$

其中 P，V，T 分别为理想气体的压强，体积，（理想气体温标下的）温度。R 为理想气体常数，n 为摩尔数。实际上，在建立了热力学第二定律后，我们对理想气体的定义可以只取上面的第二条，第一条可以由第二条出发利用热力学关系导出。容易证明，理想气体的热容量也只是温度的函数。比如，理想气体的定容热容量为：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V = \frac{dU}{d\theta} \ . \tag{2.15}$$

对于定压热容量，利用状态方程，我们有：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p + nR \ . \tag{2.16}$$

利用偏微分换元公式：[10]

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p \ , \tag{2.17}$$

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

刻 川 制 造

注意到对理想气体，上式中的第二项为零，于是我们得到：

$$C_p - C_V = nR \ . \tag{2.18}$$

这说明理想气体的定压和定容热容量的差是一个常数。但需要指出的是，理想气体的热容量本身在很宽的温度范围内并不是常数，只有在较小的温度范围以内才近似可以看成常数。

历史 1 *在历史上，理想气体的状态方程是建立在三个独立的实验定律基础上的。首先研究这一问题的是英国物理学家玻意耳（ Robert Boyle ）。玻意耳生于1627年1月25日，1691年12月30日在伦敦去世。玻意耳一生未婚。玻意耳是个典型的实验物理学家，他一生做了大量的物理实验，内容涉及许多方面，特别是关于空气的力学性质（当时称空气的可压缩性为空气的弹性）。1660年他把他的实验结果编纂成书《涉及空气弹性及其效果的新物理－力学实验》。这本书当时受到了不少基督徒的非难，认为书中必定有诈。玻意耳本人是个相当虔诚的教徒，为了“洗清罪名”，他又仔细地研究了气体的体积随压强的变化关系（在温度保持不变的前提下，尽管玻意耳没有明确意识到这点）。结果他发现了著名的玻意耳定律。这个定律的重大意义在于，它是人们在经典力学定律后发现的第一个物理定律。七年以后，法国物理学家马略特（ E. Mariotte ）也独立发现了同一规律。由于马略特的表述也许比玻意耳更完整些，又或许数据更加令人信服，所以这一定律后来又称为玻意耳－马略特定律。*[11] *玻意耳还是近代化学的开创者之一。由于他年轻时对宗教所犯下的“罪行”，他晚年主要致力于调和宗教与科学的矛盾，还专门捐款反对无神论。*

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

历史 2 *焦耳对于气体内能对体积的依赖关系做了许多工作。在1854年，他做了气体自由膨胀过程中温度改变的实验，这是一个等内能过程。*[12] *温度随体积的偏微商：*

$$\lambda = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \ , \tag{2.19}$$

[11] 值得一提的是，牛顿也曾经研究过气体的弹性问题。他的方法更类似于统计物理的研究方法。牛顿假设气体是一些原子规则地排列在一起，相邻的原子之间有排斥力，大小反比于距离。这样他也可以得到气体压强与体积成反比的结论。参见第 6 章中对于历史的论述。

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

刘川制造

被称为焦耳系数。焦耳系数直接与内能对体积的偏微商联系在一起：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\lambda C_V \ , \tag{2.20}$$

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

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

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \ , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu C_p \ , \tag{2.21}$$

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

¶ 在历史上起了非常重要作用的一个过程就是理想气体的绝热过程。根据热力学第一定律，在一个微小的绝热过程中：$dU + pdV = 0$，利用热容量的关系，可以写成：

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \ , \tag{2.22}$$

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

$$pV^\gamma = C \ . \tag{2.23}$$

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

历史 3 *在历史上，法国数学家、物理学家拉普拉斯（ Laplace ）是第一个提出可以用测量声速的方法来测量 γ 的数值的人。他从牛顿（ Newton ）的声速公式出发，认为：*

$$c_s^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \ , \tag{2.24}$$

其中 p 是气体的压强，ρ 是气体的密度。拉普拉斯认为，在声波的传播中，气体的膨胀和压缩进行的很快，所以可以近似认为是绝热的。这是对于原先牛顿公式唯一的改动，

刻 川 制 造

牛顿以前的公式中压强对于密度的微商是在等温的情形下来计算的。如果上面的偏导数改在绝热的情形下来计算，简单的推导指出：

$$c_s^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = -v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = \gamma\frac{p}{\rho} \ . \tag{2.25}$$

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

历史 4 *著名的卡诺循环（Carnot cycle）是由法国物理学家卡诺（N.L. Sadi Carnot）在 1824 年提出的。当时蒸汽机已经被广泛地应用于各个行业。但是所有蒸汽机的效率都很低。于是，如何提高蒸汽机的效率成为当时时髦的行当。卡诺（1796.6.1－1832.8.24）在 1824 年发表了他的著名论文《谈谈火的动力和能发动这种动力的机器》，他证明了（尽管他的证明是错的）著名的 Carnot 定理（下一节要讲到），为热力学第二定律的建立起到了开创性的关键作用。*

¶ Carnot 循环由一个热机工作于两个恒温热源之间的两个等温和两个绝热过程组成，参见示意图2.1(a)。在 PV 曲线上，一个 Carnot 循环如图 2.1（b）所示。经过简单的计算（参见一般普通物理热学教科书）就可以证明，以理想气体为工作物质的 Carnot 热机的效率 由下式给出：

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \ . \tag{2.26}$$

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

§5. 热力学第二定律和熵

§5.1. 热力学第二定律

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

如果把一个高温物体与一个低温物体接触，经过一段时间二者会达到热平衡。常识告诉我们：这个过程也具有不可逆性。也就是说，如果不施加外部的影响，热是不会自动地从一个温度较低物体流向另一个温度较高的物体的；否则电冰箱和空调生产厂家就全部倒闭了。这些事实说明，制造所谓第二类永动机 的尝试也将 是徒劳的。所谓第二类永

刘川制造

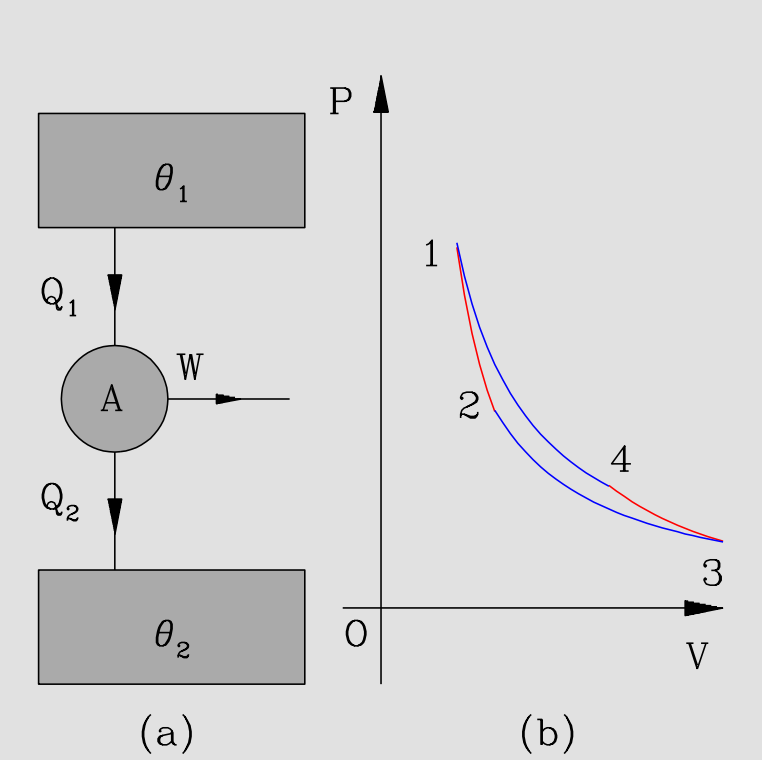

图 2.1：（a）一个 Carnot 热机的示意图，它工作于两个恒温热源之间；（b）卡诺循环在 PV 图上的表示，它由两条等温线和两条绝热线围成。

动机是指，从单一的大热源吸热而把它完全转化为功的机器。如果这是可能的话，人类可以尝试使海洋的温度降低一个很小的量而获得几乎是用之不竭的能源。[13]但是这种尝试也象第一类永动机一样，总是以失败而告终。这使人们逐渐认识到：冥冥之中，一定是有某个新的物理规律在起作用。这个规律实际上就是热力学第二定律。最先提出热力学第二定律的是德国物理学家克劳修斯（ Rudolph Clausius ）和英国物理学家开尔文（ Lord Kelvin，原名 William Thomson ）。热力学第二定律实际上是确定了体系的一个新的态函数－熵。

热力学第二定律

- *Clausius 表述：不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化*

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

刻 川 制 造

- *Kelvin 表述：不可能从单一热源吸热把它变为有用功而不产生其他影响，即第二类永动机是造不成的*

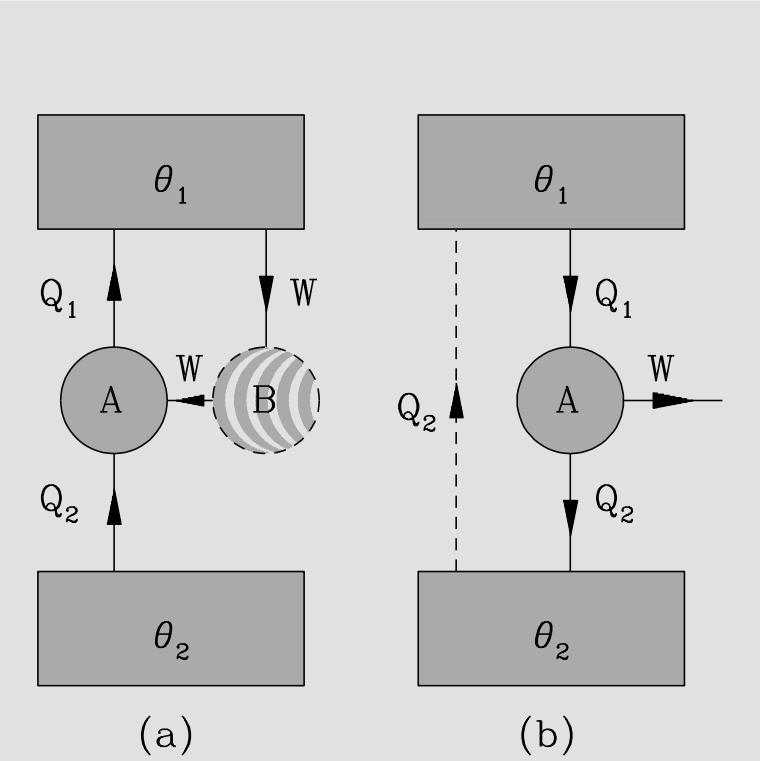

图 2.2：证明热力学第二定律的 Kelvin 表述与 Clausius 表述等价。

¶ 热力学第二定律的上述两种表述是完全等价的。要证明这一点，可以参照图 2.2 所示。 在图 2.2 的 (a) 中，我们假定热力学第二定律的开尔文表述不正确，也就是说，我们可以制造某个热机（在图中，我们把这个假想的热机记为 B ），它从某个单一热源 θ_1 吸热 W 并把它完全变成有用功。于是，我们可以利用这部分功来带动另一个卡诺热机 A，使得热机 A 从另一个低温热源 $\theta_2 < \theta_1$ 吸热 Q_2 而向热源 θ_1 放热 Q_1。这样一来，两个热机联合作用的结果是热量 Q_2 从低温热源被吸收并传递给高温热源 θ_1 并且没有引起其它变化，这直接与热力学第二定律的克劳修斯表述矛盾。

在图 2.2 的 (b) 中，我们假定热力学第二定律的克劳修斯表述不正确，也就是说，我们有某种方法使得热量 Q_2 可以从低温热源 θ_2 传递到高温热源 θ_1 而且不引起其它变化。我们可以取一个可逆卡诺热机，让它工作于高温热源 θ_1 和低温热源 θ_2 之间，并且在低

刘川制造

温热源处正好放出热量 Q_2。于是，两个热机联合作用的结果是，我们从单一热源 θ_1 吸收了热量 $Q_1 - Q_2$ 并把它完全转化成有用功且没有产生其它影响，这与热力学第二定律的开尔文表述矛盾。

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

§5.2. 卡诺定理和绝对热力学温标

¶ 承认了热力学第二定律，我们可以来证明著名的卡诺定理：

定理 1 (Carnot,1824) *所有工作于两个恒温热源之间的热机，以可逆热机的效率为最大，并且所有可逆热机的效率都相等，它只与两个恒温热源的温度有关，与工作物质无关。*

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

$$\eta_A = \frac{W_A}{Q_{1A}} = 1 - \frac{Q_{2A}}{Q_{1A}} \quad , \quad \eta_B = \frac{W_B}{Q_{1B}} = 1 - \frac{Q_{2B}}{Q_{1B}} \quad . \tag{2.27}$$

我们现在要证明 $\eta_A \geq \eta_B$。

假定卡诺定理不对，即 $\eta_A < \eta_B$，为了方便起见，我们假设 $Q_{1A} = Q_{1B}$。[14]由此可知 $W_B > W_A$。于是我们可以利用热机 B 输出的功来推动热机 A 来进行逆向循环。由于热机 A 是可逆热机，它逆向循环必定从低温热源吸收热量 Q_{2A} 而在高温热源放出热量 $Q_{1A} = Q_{1B}$。同时，由于 $W_B > W_A$，所以热机 B 除了推动热机 A 逆向循环以外，还可以净向外界输出功 $W_B - W_A > 0$。于是，两个热机联合作用的结果是，我们实现了从单一热源 θ_2 吸收热量并把它完全变成有用功，同时没有带来其它变化，这与热力学第二定律的开尔文表述矛盾。因此，必定有 $\eta_A \geq \eta_B$。显然如果热机 B 也是可逆的，我们可以类似地证明 $\eta_B \geq \eta_A$。所以，所有可逆热机的效率必定相等，它只与两个热源的温度有关，与工作物质无关。这就证明了卡诺定理。

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

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) \quad , \tag{2.28}$$

[14]这并不影响普遍性。如果在一个循环中两个热机从高温热源的吸热不相等，我们总可以调整两个热机做循环次数的比例使得在某一定次循环后，两者从高温热源吸收的热量相等

刻 川 制 造

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

$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1) \ , \tag{2.29}$$

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

$$\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2) \ . \tag{2.30}$$

从上述三式中，我们可以推得：

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)} \ . \tag{2.31}$$

由 θ_3 的任意性可知，上式只有在函数 F 取下列形式时方能成立：

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} \ . \tag{2.32}$$

于是，Carnot 定理指出可逆热机的效率中：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} \ . \tag{2.33}$$

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

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \ , \tag{2.34}$$

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

§5.3. 克劳修斯不等式和熵

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

刘川制造

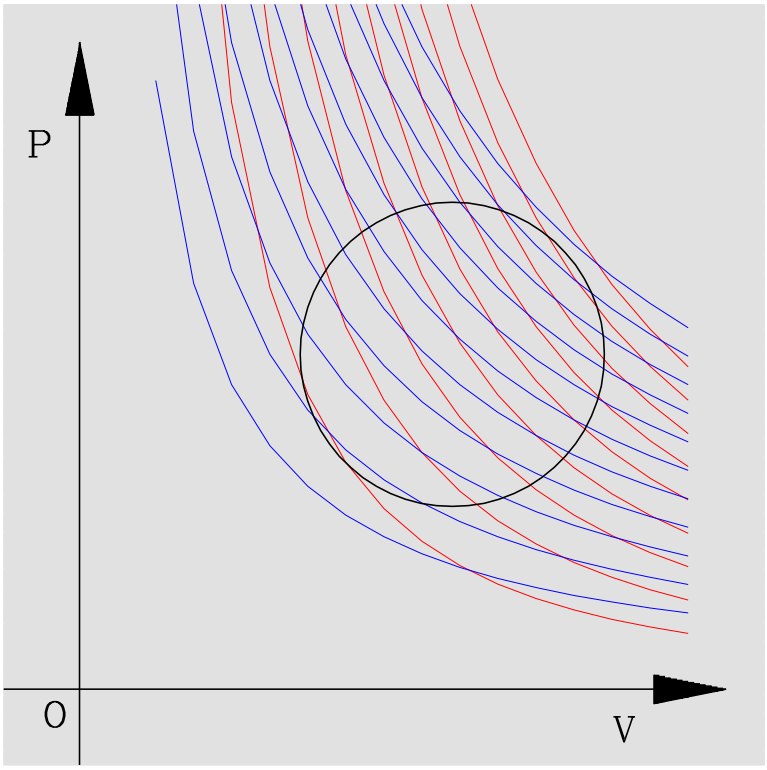

图 2.3：用许多微小的 Carnot 循环来逼近任意一个循环。

定理 2 (Clausius,1854) *在任意循环过程中，*

$$\oint \frac{đQ}{T} \leq 0 \ , \tag{2.35}$$

其中等号仅对可逆循环过程成立。

这个定理的证明可以通过把任意一个可逆循环过程用许多 Carnot 循环来逼近从而得到证明。参见图 2.3。

克劳修斯不等式的另一个证明的方法是假设体系与 n 个热源接触，温度分别为 T_1，T_2，$\cdots$，T_n，并且分别从这 n 个热源吸收热量 Q_1，Q_1，$\cdots$，Q_n （当 $Q_i < 0$ 时意味着在该热源放出热量）。构造另一个热源 T_0，并使 n 个可逆 Carnot 热机工作于 T_0 和 T_1，T_2，$\cdots$，T_n 之间，参见图 2.4。这些可逆卡诺热机分别从热源 T_0 吸收热量 Q_{01}，Q_{02}，$\cdots$，Q_{0n} 而在热源 T_1，T_2，$\cdots$，T_n 分别放出热量 Q_1，Q_2，$\cdots$，Q_n。于

刻 川 制 造

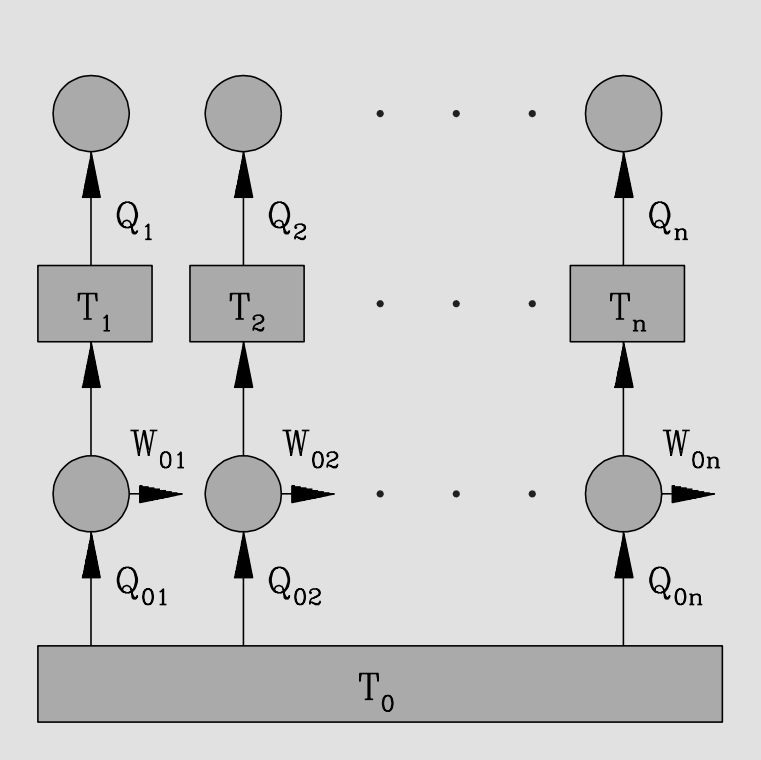

图 2.4：Clausius 不等式的证明：用许多 Carnot 热机与任意一个循环联合运行。

是，当体系和这些可逆卡诺热机经过一个联合的循环以后，净效果是我们从单一热源 T_0 吸收了热量：

$$Q_0 \equiv \sum_{i=1}^{n} Q_{0i} = \sum_{i=1}^{n} \frac{T_0}{T_i} Q_i \ , \tag{2.36}$$

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

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \ . \tag{2.37}$$

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

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} = 0 \ . \tag{2.38}$$

刘川制造

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

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

$$S - S_0 = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dU - đW}{T} \quad . \tag{2.39}$$

其微分表达是：

$$TdS = đQ = dU - đW \quad . \tag{2.40}$$

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

例题 2.1 *理想气体的熵函数。*
对于理想气体，我们有： $dU = C_V dT$，$pV = nRT$。*所以我们有：*

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + nR \frac{dV}{V} \quad , \tag{2.41}$$

将上式积分（注意理想气体的热容量也只是温度的函数）得到：

$$S(V,T) = \int \frac{C_V}{T} dT + nR \log V + S_0 \quad , \tag{2.42}$$

其中 S_0 *为一积分常数。如果用压强和温度来表达，理想气体的熵为：*

$$S(p,T) = \int \frac{C_p}{T} dT - nR \log p + S_0 \quad , \tag{2.43}$$

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

$$\begin{aligned} S(V,T) &= C_V \log T + nR \log V + S_0 \quad , \\ S(p,T) &= \int C_p \log T - nR \log p + S_0 \quad , \end{aligned} \tag{2.44}$$

⋈

---

§5.4. 熵增加原理

¶ 根据前面的讨论，我们可以得到一个非常著名的原理：熵增加原理：

刻 川 制 造

定理 3 *当体系由一个平衡态经绝热过程到达另一个平衡态时，体系的熵永不减少。如果过程是可逆的，它的熵不变；如果过程是不可逆的，它的熵增加。*

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

$$\frac{đQ}{T} - \frac{đQ_r}{T} \leq 0 \ . \tag{2.45}$$

但是根据熵的定义，在可逆准静态过程中 $đQ_r = TdS$，于是我们得到：

$$đQ \leq TdS \ , \tag{2.46}$$

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

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

例题 2.2 *理想气体的绝热自由膨胀过程。*
在这个过程中，理想气体的体积从 V_1 绝热自由膨胀到 V_2，我们来计算这个过程中的熵的改变。由于理想气体的内能没有改变（绝热所以 $Q = 0$，自由膨胀所以 $W = 0$，因此 $\Delta U = 0$ ）而理想气体的内能只是温度的函数，所以在此过程中理想气体的温度也不变。利用理想气体的熵的表达式 (2.42)，我们得到：

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 = nR \log \frac{V_2}{V_1} \ . \tag{2.47}$$

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

例题 2.3 *最大功问题。*
为了简单起见，考虑两个相同的物体，它们具有相同的热容量 C_V，并假设热容量为常数。开始时，两个物体分别具有温度 T_1 和 $T_2 < T_1$。我们同时假设两个物体的体积是不变的。我们想知道，这两个物体所能够向外输出的最大功是多少。这类问题有时又被称为最大功原理。很显然，当两个物体最终具有相同温度时，它们将不能对外输出任何功，否则将与热力学第二定律的开尔文表述矛盾。因此，要求出最大的功，我们可以假设终态两个物体具有相同的温度 T_f。应当注意的是，T_f 的数值与两个物体所经过的过程有关。按照热力学第一定律，两个物体对外输出的功为：

$$W = C_V(T_1 - T_f) + C_V(T_2 - T_f) = C_V(T_1 + T_2 - 2T_f) \ , \tag{2.48}$$

刘川制造

另一方面，两个物体所构成的体系的总的熵变为：

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \log \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \quad . \tag{2.49}$$

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

$$W_{\max} = C_V (T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}) \quad . \tag{2.50}$$

⋈

§6. 热力学基本微分方程

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

$$dU = TdS + đW = TdS + \sum_{i=1}^{r} Y_i dy_i \quad , \tag{2.51}$$

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

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

相关的阅读

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

刻 川 制 造

刘川制造

第三章　　均匀系的平衡性质

本章提要

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

§7. 麦克斯韦关系和勒让德变换

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

$$dU = TdS - pdV \quad . \tag{3.1}$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad . \tag{3.2}$$

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

¶ 有时有必要把热力学基本微分方程用其他独立参数表达。这可以通过勒让德变换（

Legendre ）来方便地实现。[1]比如说，如果想用 (S,p) 做独立变数，我们有：

$$d(U+pV) \equiv dH = TdS + Vdp \ , \ \ H = U + pV \ , \tag{3.3}$$

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

$$d(U-TS) \equiv dF = -SdT - pdV \ , \ \ F \equiv U - TS \ , \tag{3.4}$$

$$d(U+pV-TS) \equiv dG = -SdT + VdP \ , \ \ G \equiv U - TS + pV \ . \tag{3.5}$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \ , \tag{3.6}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \ , \tag{3.7}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \ . \tag{3.8}$$

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

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

$$dU = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right] dV \ , \tag{3.9}$$

于是，我们得到：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \ , \tag{3.10}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \ , \tag{3.11}$$

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

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

刘川制造

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

¶ 类似地，对于理想气体的热容量，我们可以得到：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \ , \tag{3.12}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \ . \tag{3.13}$$

另外，利用偏微分的换元公式：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \ , \tag{3.14}$$

我们可以证明:

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \ . \tag{3.15}$$

这个式子把两个热容量的差与物态方程的量联系起来，还可以用膨胀系数 α 和压缩系数 κ 来表达：

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa} \ . \tag{3.16}$$

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

§8. 热力学函数和特性函数

¶ 对于一个一般的 PVT 系统，如果我们有了它的物态方程：

$$V = V(p, T) \ , \tag{3.17}$$

那么由焓的微分关系：

$$dH = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp \ , \tag{3.18}$$

我们可以积分得到体系的焓:

$$H = H_0 + \int C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp \ , \tag{3.19}$$

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

刻 川 制 造

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

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \ , \tag{3.20}$$

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

$$C_p = C_{p_0} - T\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp \ , \tag{3.21}$$

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

$$dS = C_p\frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \ , \tag{3.22}$$

求积分便可以得到熵。有了态函数 H 和 S，均匀系的热力学平衡性质就完全确定了。所以，在 PVT 系统中，只要实验测定了物态方程和在某一个固定压强下的定压热容量 作为温度的函数，就可以确定体系的所有热力学函数和热力学性质。

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

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \ , \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \ . \tag{3.23}$$

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

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

¶ 对于单元均匀系而言，每摩尔的吉布斯函数被称为化学势（ chemical potential ）μ：

$$G(T,p) \equiv n\mu(T,p) \ , \tag{3.24}$$

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

[4]注意，这个关系只对单元系成立。对于多元系的化学势，我们将在后面讲到。

刘川制造

例题 3.1 *理想气体的热力学函数*

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

$$s = \int c_V \frac{dT}{T} + R\log V + s_0 \ , \tag{3.25}$$

$$s = \int c_p \frac{dT}{T} - R\log p + s_0 \ . \tag{3.26}$$

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

$$h = \int c_p dT + h_0 \ , \tag{3.27}$$

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

$$\mu(T,p) = RT(\phi(T) + \log p) \ , \tag{3.28}$$

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

$$\begin{aligned} \phi(T) &= \frac{1}{RT}\int c_p dT - \frac{1}{R}\int c_p \frac{dT}{T} + \frac{h_0}{RT} - \frac{s_0}{R} \\ &= -\int \frac{dT}{RT^2}\int c_p dT + \frac{h_0}{RT} - \frac{s_0}{R} \ . \end{aligned} \tag{3.29}$$

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

例题 3.2 *范氏气体的热力学函数*

对于一摩尔的范氏气体，其状态方程为：

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \ . \tag{3.30}$$

其中常数 a 和 b 分别代表了气体分子之间有效的吸引以及分子固有体积（有效排斥）的效应（见第 §44 节中对于范氏气体的统计物理讨论）。根据它的状态方程我们有：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b} \ , \tag{3.31}$$

刻 川 制 造

按照热力学公式 (3.10) 我们得到：

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} \ . \tag{3.32}$$

因此，我们可以将上式积分得到：

$$\begin{aligned} u &= \int c_V dT - \frac{a}{v} + u_0 \\ s &= s_0 + \int \frac{c_V}{T} dT + R\log(v-b) \ , \end{aligned} \tag{3.33}$$

其中我们利用了范氏气体的定容热容量与体积无关的事实。[5] ⋈

例题 3.3 *表面体系的热力学函数*
一个二维表面系统的自由能的微分表达式是：

$$dF = -SdT + \sigma dA \ , \tag{3.34}$$

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

$$\sigma(T) = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T \ . \tag{3.35}$$

将此式积分便得到表面系统的自由能：

$$F(A,T) = \sigma(T)A \ . \tag{3.36}$$

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

$$S = -A\frac{d\sigma}{dT} \ , \ U = A(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}) \ . \tag{3.37}$$

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

---

[5] 读者可以利用麦氏关系以及范氏气体的状态方程来证明这一点。

刘川制造

§9. 磁性介质的热力学理论

¶ 在本节中我们讨论均匀磁性介质的热力学理论。按照第 2 章中的公式 (2.5)，热力学基本微分方程为（我们这里忽略体积变化）：

$$dU' = TdS + Vd\left(\frac{\mathbf{H}^2}{8\pi}\right) + V\mathbf{H}\cdot\mathbf{M} \ , \tag{3.38}$$

其中等式右边的第二项是静磁场的真空能。令除去这一部分真空中静磁场能以外的体系能量为 U，我们称 U 为磁性介质的内能。同时，由于体积变化可以忽略，我们将用 U 来代表单位体积 的磁性介质内能。我们只考虑 $\mathbf{M}$ 与 $\mathbf{H}$ 沿同一方向的磁性介质的情形，这时热力学基本微分方程为：

$$dU = TdS + \mathcal{H}d\mathcal{M} \ . \tag{3.39}$$

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

$$C_{\mathcal{H}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \ . \tag{3.40}$$

我们得到磁性介质的 Maxwell 关系：

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T} \ . \tag{3.41}$$

注意到：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S} = -\frac{C_{\mathcal{H}}}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S} \ , \tag{3.42}$$

我们得到：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S} = -\frac{T}{C_{\mathcal{H}}}\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \ . \tag{3.43}$$

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

$$\mathcal{M} = \chi\mathcal{H} = \frac{C}{T}\mathcal{H} \ , \tag{3.44}$$

其中 C 为一个常数。将居里定律代入 (3.43) 式，得到：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S} = \frac{C\mathcal{H}}{TC_{\mathcal{H}}} \ . \tag{3.45}$$

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

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

刻 川 制 造

例题 3.4 *电介质的热力学关系*

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

$$dU = TdS + \mathcal{E}d\mathcal{P} \ . \tag{3.46}$$

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

例题 3.5 *磁致伸缩效应*

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

$$dU = TdS - pdV + \mathcal{H}d(V\mathcal{M}) \ , \tag{3.47}$$

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

$$dG = -SdT + Vdp - V\mathcal{M}d\mathcal{H} \ , \tag{3.48}$$

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

$$G(T,p,\mathcal{H}) = G(T,p,\mathcal{H}=0) - \frac{1}{2}\chi V\mathcal{H}^2 \ . \tag{3.49}$$

于是磁性介质的体积变化为:

$$V - V_0 = -\frac{\mathcal{H}^2}{2}\left(\frac{\partial \chi V}{\partial p}\right)_T \ . \tag{3.50}$$

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

$$\frac{V - V_0}{V} = \chi\frac{\mathcal{H}^2}{2}\kappa_T \ , \tag{3.51}$$

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

刘川制造

§10. 平衡热辐射场的热力学理论

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

$$U(T,V) = u(T)V \quad , \tag{3.52}$$

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

$$p = \frac{1}{3}u \quad . \tag{3.53}$$

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

将空窖中的电磁辐射看成一个热力学体系，利用热力学关系：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad , \tag{3.54}$$

可以得到内能密度 $u(T)$ 所满足的一个微分方程：

$$u = \frac{T}{3}\frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \quad . \tag{3.55}$$

其中我们利用了关系 (3.53)。将方程积分得到：

$$u(T) = aT^4 \quad . \tag{3.56}$$

即空窖内的电磁辐射的内能密度与温度的四次方成正比。

¶ 空窖内电磁辐射的熵也可以求出。为此，我们利用热力学基本方程：

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + pdU}{T} = \frac{1}{T}d(aT^4V) + \frac{1}{3}aT^3dV \\ &= 4aT^2VdT + \frac{4}{3}aT^3dV = \frac{4}{3}ad(VT^3) \quad . \end{aligned} \tag{3.57}$$

所以积分得到：

$$S = \frac{4}{3}aT^3V \quad , \tag{3.58}$$

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

刻 川 制 造

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

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

$$J=\frac{1}{4}cu \ , \tag{3.59}$$

其中 c 为光速。由此我们得到平衡热辐射的辐射通量密度为：

$$J=\frac{c}{4}aT^4=\sigma T^4 \ , \tag{3.60}$$

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

¶ 作为一个宏观理论，热力学可以方便地推导出平衡热辐射的能量密度与温度的关系。但是，如果我们感兴趣更为细致的问题，比如能量按照辐射频率的分布，仅仅利用热力学理论就不那么容易讨论了。这个问题需要用统计物理的方法来进行研究，参见第 9 章第 §35 节中的讨论。这直接导致著名的普朗克公式和量子论的诞生。

相关的阅读

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

刘川制造

第四章　　单元系的复相平衡

本章提要

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

§11. 平衡判据

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

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

在其他一些情况下，我们还会用到如下的自由能判据和吉布斯函数判据。

自由能判据：一个体系在温度和体积不变时，对于各种可能的虚变动来说，平衡态的自由能最小。

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

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

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

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

$$f(x_1, x_2, \cdots, x_n) + \sum_{\nu=1}^{m} \lambda_\nu \phi_\nu(x_1, x_2, \cdots, x_n) \ , \tag{4.1}$$

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

§12. 单元复相系的相平衡

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

$$du = Tds - pdv \ , \tag{4.2}$$

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

$$\begin{aligned} dU &\equiv d(nu) = udn + ndu = udn + n(Tds - pdv) \\ &= (u - Ts + pv)dn + TdS - pdV = TdS - pdV + \mu dn \ , \end{aligned} \tag{4.3}$$

其中 $\mu = u - Ts + pv$ 为一摩尔该物质的吉布斯函数，即化学势。我们后面会看到（第 §15 节），化学势的高低决定了化学反应和相变的进行方向。公式 (4.3) 就是一个开放的单元均匀系的热力学基本微分方程。

§12.1. 单元复相系的相平衡条件

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

刘川制造

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

$$\bar{\delta}S \equiv \delta S - \frac{1}{T}\delta U - \frac{p}{T}\delta V + \frac{\mu}{T}\delta n = 0 \ , \tag{4.4}$$

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

$$\delta s_\alpha = \frac{\delta u_\alpha}{T_\alpha} + \frac{p_\alpha}{T_\alpha}\delta v_\alpha \ , \tag{4.5}$$

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

$$\begin{aligned} \bar{\delta}S &= \sum_\alpha n_\alpha \left(\frac{1}{T_\alpha}-\frac{1}{T}\right)\delta u_\alpha + \sum_\alpha n_\alpha \left(\frac{p_\alpha}{T_\alpha}-\frac{p}{T}\right)\delta v_\alpha \\ &+ \sum_\alpha \left(s_\alpha - \frac{u_\alpha}{T} - \frac{pv_\alpha}{T} + \frac{\mu}{T}\right)\delta n_\alpha \ . \end{aligned} \tag{4.6}$$

由于引入了拉格郎日乘子，δu_α、δv_α 和 δn_α 现在可以看成独立的变量。于是，在达到平衡时我们有：

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_\alpha}-\frac{1}{T} &= 0 \ , \\ \frac{p_\alpha}{T_\alpha}-\frac{p}{T} &= 0 \ , \\ s_\alpha - \frac{u_\alpha}{T} + \frac{pv_\alpha}{T} + \frac{\mu}{T} &= 0 \ . \end{aligned} \tag{4.7}$$

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

$$T_\alpha = T \ , \ p_\alpha = p \ , \ \mu_\alpha = \mu \ . \tag{4.8}$$

如果上述平衡条件不能满足，那么体系会发生一个真实的变动（而不再是虚变动），这个真实的变动的方向是使体系的总的熵的变化大于零。例如，如果热平衡条件不满足，那么体系会向 $\sum_\alpha(\frac{1}{T_\alpha}-\frac{1}{T})\delta u_\alpha > 0$ 的方向变动。也就是说，如果某个 $T_\alpha > T$，与之相应的 $\delta u_\alpha < 0$，即能量会从这个相传向其他相。类似地，如果力学平衡条件没有满足（为简单起见，假定热平衡条件已经满足），那么体系会向 $\sum_\alpha(\frac{p_\alpha}{T_\alpha}-\frac{p}{T})\delta v_\alpha > 0$ 的方向变动。也就是说，如果某个 $p_\alpha > p$，与之相应的 $\delta v_\alpha > 0$，即该相的体积会膨胀。如果化学平衡条件没有满足，那么体系会向 $\sum_\alpha(-\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha}+\frac{\mu}{T})\delta n_\alpha > 0$ 的方向变动。也就是说，如果某个 $\mu_\alpha > \mu$，与之相应的 $\delta n_\alpha < 0$，即该相的摩尔数会减少。即物质会从化学势高的相经过相变到化学势低的相，这也就是化学势这个名称的由来。

刻 川 制 造

§12.2. 平衡的稳定性条件

¶ 上一小节我们利用熵判据，得到了单元系平衡的条件，这个条件体现为系统的熵的一级变分为零。这仅仅保证了熵取极值，而不一定是按照熵判据的要求是一个极大值。要确保这个极值是个极大值，就必须研究熵的二级变分。所以，现在我们假定上一节中讨论的平衡条件都已经得到满足了，我们来进一步讨论这个平衡是稳定的条件。平衡的稳定性是由体系的熵的二级变分决定的（由平衡条件，它的一级变分已经为零）。体系的熵为一个稳定的极大的条件是，（引入了相应于约束条件的拉格郎日乘子后的）熵的二级变分小于零：

$$\bar{\delta}^2 S \equiv \delta^2 S - \frac{1}{T}\delta^2 U - \frac{p}{T}\delta^2 V + \frac{\mu}{T}\delta^2 n \leq 0 \ . \tag{4.9}$$

熵的二级变分为：

$$\delta^2 S = \sum_\alpha \left(n_\alpha \delta^2 s_\alpha + 2\delta n_\alpha \delta s_\alpha + s_\alpha \delta^2 n_\alpha \right) \ . \tag{4.10}$$

对于内能和体积我们也有类似的表达式。将这些表达式带入公式 (4.9)，并且利用平衡条件直接进行计算，我们得到：

$$\bar{\delta}^2 S = \sum_\alpha n_\alpha \left(\delta p_\alpha \delta v_\alpha - \delta T_\alpha \delta s_\alpha \right) \ . \tag{4.11}$$

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

$$\delta p \delta v - \delta T \delta s \leq 0 \ . \tag{4.12}$$

这就是我们要求的平衡的稳定性条件。

¶ 利用平衡的稳定性条件 (4.12)，我们可以得到一系列的热力学不等式。例如，如果我们选取 T 和 v 为独立变量，我们可以把 δp 和 δs 表示为 T 和 v 的变分，再利用麦氏关系我们得到：

$$\frac{c_v}{T}(\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T (\delta v)^2 > 0 \ . \tag{4.13}$$

因此我们看到，平衡稳定性要求：

$$c_v > 0 \ , \ -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0 \ , \tag{4.14}$$

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

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

刘川制造

§12.3. 相图和克拉珀龙方程

¶ 当两相达到平衡时，温度和压强满足一定的关系，这个关系确立了 (T,p) 平面上的一条曲线，它把 (T,p) 平面分成两个区域，分别对应于两相，这样的图称为相图。我们日常见到的物质的相可以分为气相（或称非凝聚相）和凝聚相（一般包括液相和固相，其中液相又可以称为软凝聚相。）。

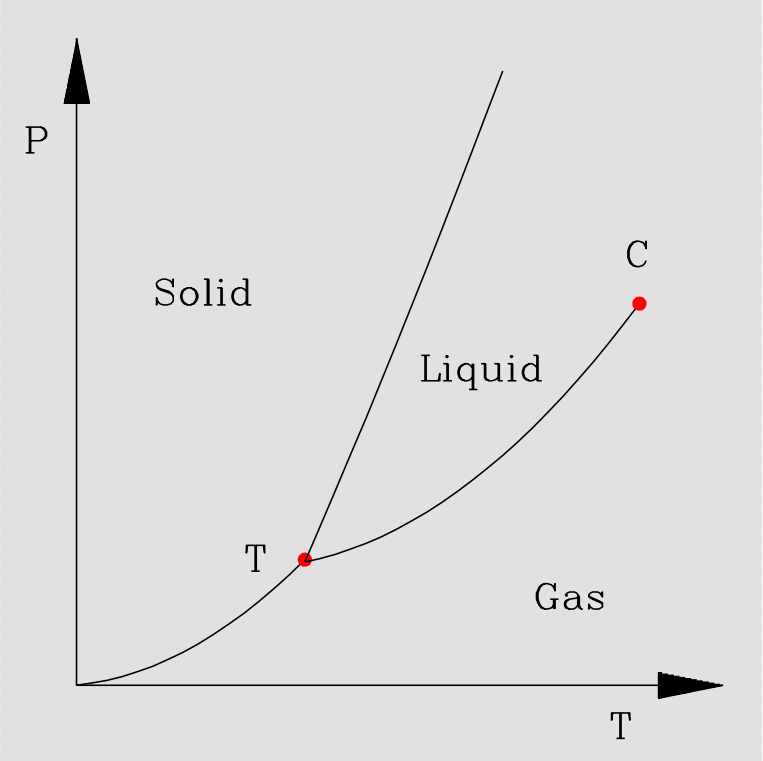

图 4.1：一个典型的相图，由固相、液相和气相组成。

气相只能有一个相，固相一般可以有多个相存在，它们往往对应于不同的晶格结构或对称性。液相通常情况下也只有一个相，但有些特殊的物质可以有多个液相（比如液氦、液晶）。我们在图 4.1 中画出了一个典型的相图，图中的三条曲线将图分为三个区域，分别对应于固相、液相和气相。

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

$$T_\alpha = T_\beta = T \ , \ p_\alpha = p_\beta = p \ , \ \mu_\alpha(T,p) = \mu_\beta(T,p) \ . \tag{4.15}$$

原则上，上式确定了两相平衡时的温度与压强的关系。但是由于化学势作为温度和压

刻 川 制 造

强的函数关系一般在理论上不容易得到，多数情况下相变曲线还是由实验给出。利用热力学理论，可以对相变曲线的斜率做出预言，这就是著名的克拉珀龙（Clapeyron）方程。假定 (T,p) 和 $(T+dT,p+dp)$ 为相变曲线上临近的两个点，我们有：

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta \ . \tag{4.16}$$

对于两相分别利用热力学关系:

$$d\mu = -sdT + vdp \ , \tag{4.17}$$

其中 s 和 v 分别为摩尔熵和摩尔体积，带入上式我们得到：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{L}{T(v_\beta - v_\alpha)} \ . \tag{4.18}$$

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

¶ 在克拉珀龙方程中，我们引入了相变潜热：

$$L \equiv T(s_\beta - s_\alpha) = h_\beta - h_\alpha \ . \tag{4.19}$$

由于两相的熵一般并不相等，所以一般说来相变潜热不等于零，[1]同时两相的摩尔体积也不同，[2]也就是说，体系在发生相变时，它的熵和体积会有一个跃变。这样的相变被称为一级相变。 如果注意到每摩尔的吉布斯函数（即化学势）在相变时是连续的，熵和体积是吉布斯函数的一阶导数，我们可以说：一级相变是吉布斯函数连续而它的一阶导数不连续的相变。在一级相变的相变曲线上，可能存在这样的点（称为临界点），当相变曲线上的点趋于这个点时，一级相变的熵和体积跃变逐渐趋于零（相应的相变潜热也趋于零）。于是系统将经过一个所谓的高级相变。 按照 Ehrenfest 的分类，吉布斯函数及其一阶导数都连续，但吉布斯函数的二阶导数不连续的相变称为二级相变； 吉布斯函数及其一、二阶导数都连续，但吉布斯函数的三阶导数不连续的相变称为三级相变，如此等等。目前，实验上已经发现许多二级相变，但实际上它们与 Ehrenfest 的定义并不是十分吻合。因为在多数已经发现的二级相变中，吉布斯函数的二阶导数实际上在相变点附近是发散的。

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

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

刘川制造

例题 4.1 *水的三相点的数值*

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

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v^\alpha - v^\beta)}{\lambda} = -0.00752K/atm \ . \tag{4.20}$$

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

$$t_3 = \frac{dT}{dp} \times \frac{760 - 4.579}{760} = 0.00747^0C \ . \tag{4.21}$$

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

$$p_3 = 4.579 + \frac{dp}{dT} \times 0.00747 = 4.582mmHg \ . \tag{4.22}$$

这些数据与直接观测到的水的三相点的温度及压强相当吻合。 ⋈

例题 4.2 *潜热随温度的变化*

如果我们将方程 (4.19) 两边对温度求导数，就可以得到相变潜热随温度的变化关系：

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta + \left[\left(\frac{\partial h^\alpha}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial h^\beta}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{dp}{dT}\right) \ . \tag{4.23}$$

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

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta + \frac{\lambda}{T} - \left[\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p\right]\frac{\lambda}{v^\alpha - v^\beta} \ . \tag{4.24}$$

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

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta \ . \tag{4.25}$$

当热容量近似为常数时，相变潜热大约线性地依赖于温度。 ⋈

刻 川 制 造

例题 4.3 *蒸气压方程*

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

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{RT^2}\ , \tag{4.26}$$

如果我们把相变潜热看成是常数，[3]*那么上式可以积分得到:*

$$p=p_0e^{\frac{-\lambda}{RT}}\ , \tag{4.27}$$

由此可见饱和蒸汽压随温度增加而迅速增加。 ⋈

§12.4. 范氏气体的气液两相的转变

¶ 范氏气体的状态方程是（为方便起见，我们取一个摩尔的范氏气体）：

$$(p+\frac{a}{v^2})(v-b)=RT\ , \tag{4.28}$$

其中参数 a 和 b 分别反映了气体分子的相互吸引和固有体积效应（见第 §44 节）。范氏气体的状态方程可以同时描写液体和气体及其相互间的相变。 它的等温线具有如下特性（参见图 4.2 ）：如果温度高于某个临界温度时，在整条 等温线上都满足平衡稳定性条件 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T<0$，即压强是体积的单调递减函数；如果温度低于临界温度时，等温线上有一段不满足平衡稳定性条件 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T<0$。显然等温线的右段对应于气体而左段对应于液体，而中间一段不满足平衡稳定性条件的一段实际上是不能实现的。它对应于气体、液体相变的情况。

¶ 为了说明相变时的情况，我们在图 4.3 中专门画出了当温度低于临界温度时，等温线上各个重要的点。当气液相变发生时，体系的温度和压强将保持恒定。所以，我们将利用平衡态吉布斯函数（由于我们讨论一个摩尔的范氏气体，它的吉布斯函数也就是化学势）最小原理来寻找相变时的稳定平衡态问题。当温度一定时，化学势的微分为：$d\mu=vdp$。于是我们可以（保持温度固定，或沿等温线）积分得到：

$$\mu=\mu_0+\int_{p_0}^{p}vdp\ , \tag{4.29}$$

为了确定起见，我们取积分的起始点为图 4.3中的 O 点。当我们沿着等温线从 O 点出发并向左移动时，压强会逐渐增加，于是公式 (4.29) 告诉我们化学势也会增加。实际上，

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

刘川制造

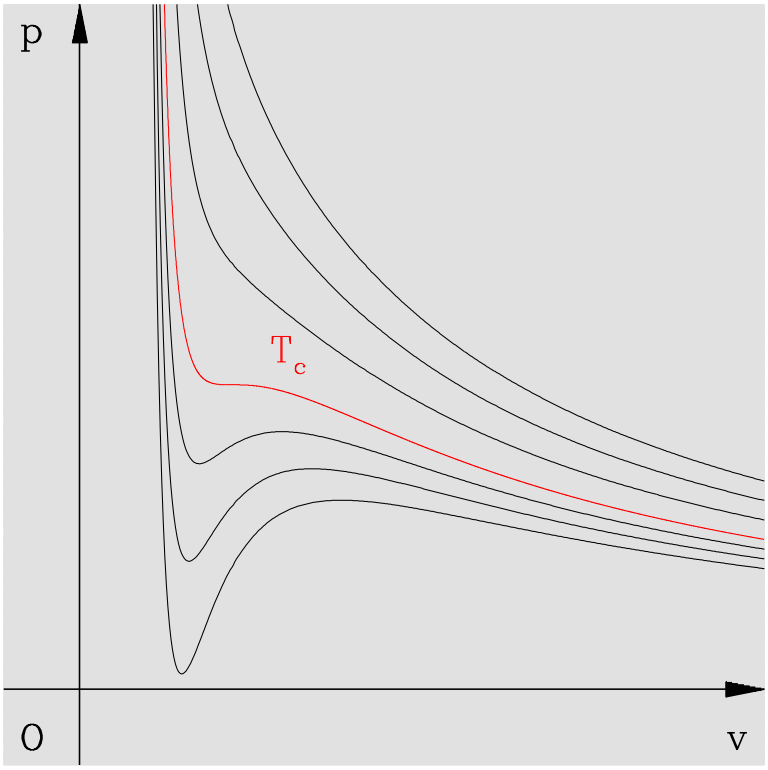

图 4.2：范氏气体的等温线示意图。在某个临界温度以上时，压强是体积的单调递减函数。在温度低于临界温度时，等温线中间有一段不稳定的区域。

化学势的改变量在图上有着非常清楚的几何意义，它就是等温线在压强界于 p_0 和 p 之间的、与压强轴之间的面积。但是当我们沿着等温线到达 N 点时，化学势达到极大。这时，如果我们继续沿着等温线由 N 点移向 J 点，则化学势反而会减小（同时压强也由 p_2 减小到 p_1 ）。在 J 点，化学势会达到一个极小。如果我们继续沿等温线从 J 点移向点 A，M 和 R，则压强将再次增加，化学势也将不断增加。这个过程也可以用化学势随压强的变动图来表示，这显示在图 4.4 中。这个图中的各个点，都与图 4.3 中的各个点相应。其中化学势的 $p \in (0, p_2)$ 和 $p \in (p_1, \infty)$ 的两段的交点，对应于图 4.3 中的水平线段 ADB。由于这几个点对应于同样的压强，而且它们的化学势也相等，所以在 $\mu - p$ 图上就缩为一个点了。按照吉布斯函数最小原理，真实的稳定平衡态应当是取图 4.4中 $OKA(DB)MR$ 线段上的各个点。它们对应于固定温度和不同压强下稳定的状态。在线段 OKB 上，系统完全处于气态，在线段 AMR 上，系统完全处于液态。在线段 BDA 上系统处于气液混合共存的状态。点 A 和 B 应当满足条件：$\mu_A = \mu_B$。按照公式 (4.29)，这就是说：闭合曲线 AJD 的面积与闭合曲线 BND 的面积相等，这就是

刻 川 制 造

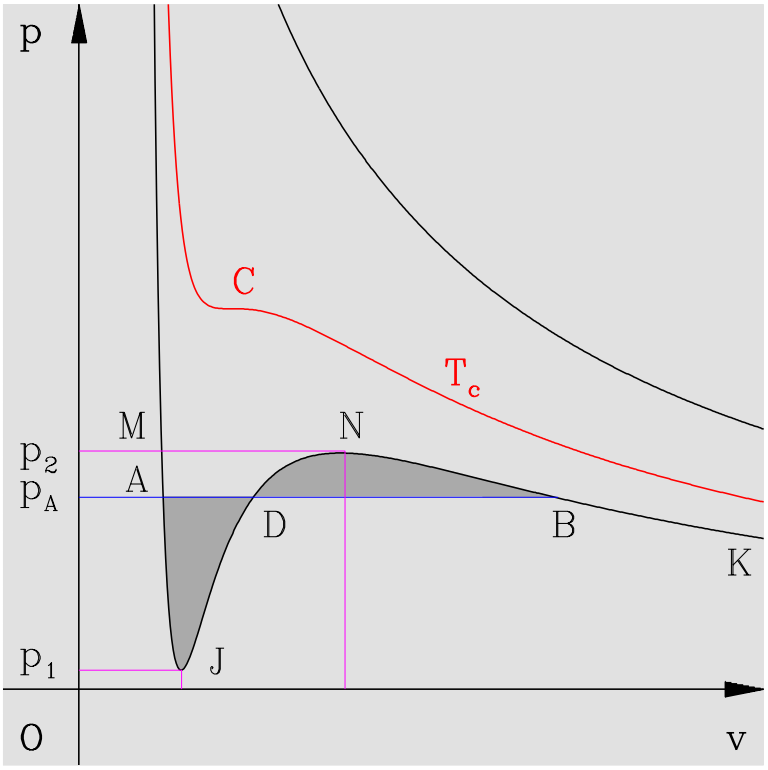

图 4.3：范氏气体的等温线示意图，其中温度低于临界温度的曲线中显示了Maxwell的等面积法则。

著名的麦克斯韦 等面积法则。 在超过了水平线段 BDA 而仍能满足平衡稳定性的两段（即 BN 和 AJ 两段），分别对应于过冷气体和过热液体。它们是所谓的亚稳态。 也就是说，它们对应于无穷小的变动是稳定的，但它们并不是吉布斯函数最小的状态。一旦有了足够大的扰动，它们就会变成更稳定的状态－气液混合状态。

¶ 范氏气体的临界点显然满足：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \ , \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0 \ . \tag{4.30}$$

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

刘川制造

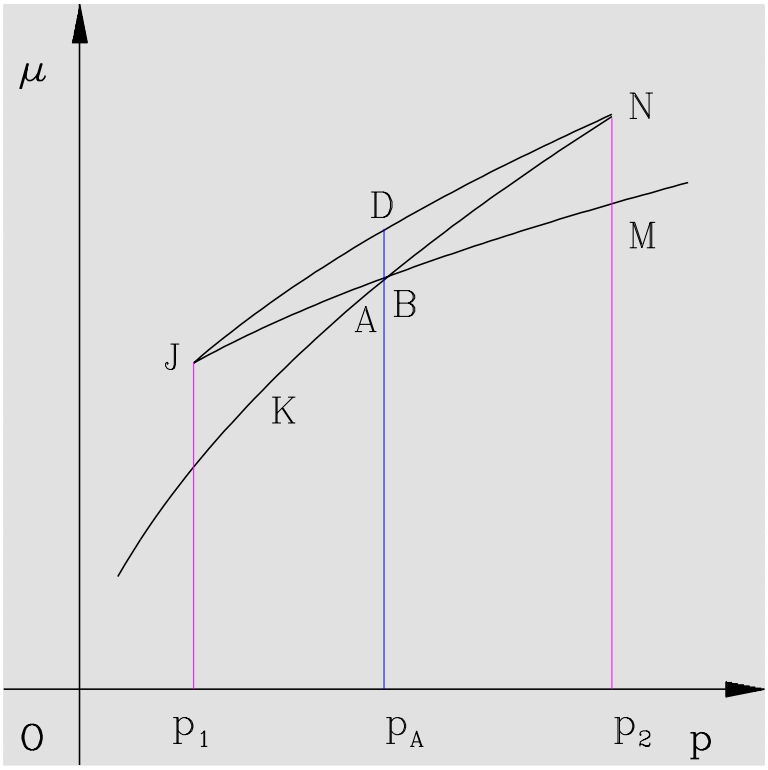

图 4.4：范氏气体的化学势在温度固定时，随压强的示意图，其中的温度低于临界温度。图中的各个点的标记与图 4.3一致。

§12.5. 曲面分界时的平衡条件和液滴的形成

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

$$\begin{aligned} \delta F^{\alpha} &= -p^{\alpha}\delta V^{\alpha} + \mu^{\alpha}\delta n^{\alpha} \ , \\ \delta F^{\beta} &= -p^{\beta}\delta V^{\beta} + \mu^{\beta}\delta n^{\beta} \ , \\ \delta F^{\gamma} &= \sigma \delta A \ , \end{aligned} \tag{4.31}$$

其中我们假定表面相是纯粹的几何面，所以不含有摩尔数。由于系统有固定的总体积和总摩尔数，我们有： $\delta V^{\alpha} = -\delta V^{\beta}$ 和 $\delta n^{\alpha} = -\delta n^{\beta}$。为了简单起见，我们假设液滴的形

刻 川 制 造

状是球形的，半径为 r。于是显然有： $\delta V^\alpha = 4\pi r^2 \delta r$ 以及 $\delta A = 8\pi r \delta r = 2\delta V^\alpha / r$。所以，我们得到体系总自由能的变分为：

$$\delta F = -(p^\alpha - p^\beta - 2\frac{\sigma}{r})\delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha \ . \tag{4.32}$$

由于 δV^α 和 δn^α 是任意的，我们立刻得到平衡条件：

$$\begin{aligned} p^\alpha &= p^\beta + \frac{2\sigma}{r} \ , \\ \mu^\alpha(p^\alpha, T) &= \mu^\beta(p^\beta, T) \ . \end{aligned} \tag{4.33}$$

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

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

$$\mu^\alpha(p' + \frac{2\sigma}{r}, T) = \mu^\beta(p', T) \ . \tag{4.34}$$

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

$$\mu^\alpha(p, T) = \mu^\beta(p, T) \ . \tag{4.35}$$

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

$$\mu^\alpha(p' + \frac{2\sigma}{r}, T) = \mu^\alpha(p, T) + \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right) v^\alpha \ , \tag{4.36}$$

其中 v^α 为液体的比容。同时，我们假定蒸气可以用理想气体来近似：

$$\mu^\beta(p', T) = \mu^\beta(p, T) + RT \log \frac{p'}{p} \ . \tag{4.37}$$

我们这样就得到：

$$p' - p + \frac{2\sigma}{r} = \frac{RT}{v^\alpha} \log \frac{p'}{p} \ . \tag{4.38}$$

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

$$\frac{2\sigma v^\alpha}{r} = RT \log \frac{p'}{p} \ . \tag{4.39}$$

反过来说，如果给定蒸气的压强 p'，则可以定义一个临界半径 r_c：

$$r_c = \frac{2\sigma v^\alpha}{RT \log \frac{p'}{p}} \ . \tag{4.40}$$

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

刘川制造

§13. 相变的朗道理论

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

§13.1. 二级相变的朗道理论

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

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

$$\xi \sim |t|^{-\nu} \quad , \quad |t| \to 0 \quad , \tag{4.41}$$

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

$$\begin{aligned} C_V &\sim |t|^{-\alpha} \quad , \quad |t| \to 0 \quad , \\ \chi &\sim |t|^{-\gamma} \quad , \quad |t| \to 0 \quad , \end{aligned} \tag{4.42}$$

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

$$\mathcal{M}(t,\mathcal{H}=0) \sim (-t)^{\beta} \quad , \quad t \to 0^- \quad . \tag{4.43}$$

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

$$\mathcal{M}(t=0,\mathcal{H}) \sim \mathcal{H}^{1/\delta} \quad , \quad \mathcal{H} \to 0 \quad . \tag{4.44}$$

¶ 二级相变的微观本质是系统的对称性发生了自发破缺，系统从具有较高对称性的 相破缺到较低对称性的相。朗道提出，可以引入一个描写系统对称性的变量称为序参量（

刻 川 制 造

order parameter ），它在不同的相中取不同的数值。 例如在铁磁系统中，可以取系统的磁化强度 $\mathcal{M}$ 为序参量。在高温相（非铁磁相或对称相）中，序参量 $\mathcal{M}=0$；在低温相（铁磁相或破缺相）中，序参量 $\mathcal{M}\neq 0$。

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

$$f(\mathcal{M})=f_0+\frac{a}{2}\mathcal{M}^2+\frac{b}{4}\mathcal{M}^4+\cdots \quad . \tag{4.45}$$

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

§13.2. 一级相变的朗道理论

现在我们考虑另外一种可能性。我们假定系统的自由能的展开为：

$$f(\mathcal{M})=f_0+\frac{a}{2}\mathcal{M}^2+\frac{b}{4}\mathcal{M}^4+\frac{c}{6}\mathcal{M}^6+\cdots \quad . \tag{4.46}$$

但是系数 $b(T)$ 并不是正的，而是负数。为了使得系统仍然有稳定的状态，我们假定系数 $c(T)>0$ 永远成立。这时，系统中可以出现一个一级相变。也就是说，在某个温度 T_c 时，[5]系统的序参量可以发生一个有限的跃变。这个临界温度由下列两式联合确定：

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial f}{\partial \mathcal{M}}\right|_{\mathcal{M}_0} &= 0=a\mathcal{M}_0+b\mathcal{M}_0^3+c\mathcal{M}_0^5 \ , \\ f(\mathcal{M}_0)-f(0) &= 0=\frac{a}{2}\mathcal{M}_0^2+\frac{b}{4}\mathcal{M}_0^4+\frac{c}{6}\mathcal{M}_0^6\end{aligned} \tag{4.47}$$

这个方程的解为：

$$\mathcal{M}_0^2=-\frac{3b(T_c)}{4c(T_c)} \ , \tag{4.48}$$

[4]其实这个假设并不正确，真正的系统的热力学势在序参量为零处并不解析，而是具有奇异性。
[5]注意这个临界温度是系统一级相变的临界温度，不要与前面讨论的二级相变的临界温度混淆。

刘川制造

而系统一级相变的临界温度满足：

$$a(T_c) = \frac{3b(T_c)^2}{16c(T_c)} > 0 \ . \tag{4.49}$$

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

§13.3. 三临界点的朗道理论

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

这时，一级相变的曲线满足下列方程：

$$a(\Delta,T) - \frac{3b^2(\Delta,T)}{16c(\Delta,T)} = 0 \ , \tag{4.50}$$

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

$$\left.\frac{d\Delta}{dT}\right|_{(2)} = -\frac{\partial a/\partial T}{\partial a/\partial \Delta} \equiv -\frac{a_T}{a_\Delta} \ , \tag{4.51}$$

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

$$\left.\frac{d\Delta}{dT}\right|_{(1)} = -\frac{a_T c + c_T a - \frac{3}{8}bb_T}{a_\Delta c + c_\Delta a - \frac{3}{8}bb_\Delta} \ . \tag{4.52}$$

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

¶ 现在利用自由能的极值条件：

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

我们可以解出序参量如下：

$$\mathcal{M} = \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a}{c}} - \frac{b}{2c} \ . \tag{4.53}$$

[6]这些另外的参量可以是外磁场、外电场等等。

刻 川 制 造

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

$$\left|\frac{a}{c}\right| >> \frac{b^2}{4c^2} \quad . \tag{4.54}$$

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

$$\mathcal{M}(T) \sim \left[\frac{a_0}{c(T_t)}\right]^{1/4} (T_t - T)^{1/4} \quad . \tag{4.55}$$

但是，在 $\Delta - T$ 平面上也存在一个狭窄的区域使得：

$$\left|\frac{a}{c}\right| < \frac{b^2}{4c^2} \quad . \tag{4.56}$$

这时，我们发现序参量的渐进行为是：

$$\mathcal{M} \sim (T_t - T)^{1/2} \quad . \tag{4.57}$$

因此我们看到，在三临界点附近，按照不同的方式趋于三临界点，我们可以得到不同的临界指数。一般来讲，处于所谓三临界区域的点由关系 (4.54) 来表征，它们由一组临界指数描写，通常这一组临界指数用一个下标 t 来表示；另外一些处于临界区域的点由关系 (4.56) 来表征，它们由另外一组临界指数来描写，通常用脚标 u 来表示。因此我们发现，朗道理论预言：$\beta_t = 1/4$，$\beta_u = 1/2$。我们也可以求出其他相应的临界指数：$\gamma_t = 2$，$\gamma_u = 1$，$\alpha_t = 1/2$，$\alpha_u = -1$。

¶ 最后我们指出，从统计物理的微观角度来看，朗道理论做为一个热力学理论实际上等价于统计物理中的平均场理论，一般讲它只能对临界现象做出定性的或半定量的解释，它对临界指数的预言往往是不准确的。[7]真正的精确理论计算需要利用其他的方法，例如重正化群方法、Monte Carlo 模拟等等。有关临界现象以及平均场理论的统计物理描述，可以参考本讲义第 §43 节中的讨论。

相关的阅读

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

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

刘川制造

第五章　　多元系的相和化学平衡

本章提要

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

§14.　多元均匀系的热力学基本方程

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

¶ 一个多元均匀系的三个基本热力学函数体积、内能和熵可以写为：

$$\begin{aligned} V &= V(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k) \ , \\ U &= U(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k) \ , \\ S &= S(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k) \ . \end{aligned} \tag{5.1}$$

这些热力学函数都是所谓的广延量，即如果保持系统的温度和压强不变时，使系统的各个组元的摩尔数都变为原来的 λ 倍时，系统的体积、内能和熵也变为原来的 λ 倍：

$$\begin{aligned} V(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2,\cdots,\lambda n_k) &= \lambda V(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k) \ , \\ U(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2,\cdots,\lambda n_k) &= \lambda U(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k) \ , \\ S(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2,\cdots,\lambda n_k) &= \lambda S(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k) \ . \end{aligned} \tag{5.2}$$

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

$$\begin{aligned} V &= \sum_{i=1}^{k} n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ , \\ U &= \sum_{i=1}^{k} n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ , \\ S &= \sum_{i=1}^{k} n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ , \end{aligned} \tag{5.3}$$

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

$$\begin{aligned} v_i &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ , \\ u_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ , \\ s_i &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ . \end{aligned} \tag{5.4}$$

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

$$\begin{aligned} V &= \sum_{i=1}^{k} n_i v_i \ , \\ U &= \sum_{i=1}^{k} n_i u_i \ , \\ S &= \sum_{i=1}^{k} n_i s_i \ . \end{aligned} \tag{5.5}$$

由于吉布斯函数也是广延量，我们也有：

$$G = \sum_{i=1}^{k} n_i \mu_i \ , \tag{5.6}$$

刘川制造

其中 μ_i 是第 i 个组元的偏摩尔吉布斯函数：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad . \tag{5.7}$$

它也称为第 i 个组元的化学势。

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

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{k}\mu_i dn_i \quad . \tag{5.8}$$

类似地，对于内能我们有：

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{k}\mu_i dn_i \quad . \tag{5.9}$$

这就是多元均匀系的热力学基本微分方程。对公式 (5.6) 求微分并与式 (5.8) 比较，我们得到：

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^{k} n_i d\mu_i = 0 \quad , \tag{5.10}$$

即 $k+2$ 个强度量之间有一个关系，这称为吉布斯关系。

§15. 多元系的复相平衡及相律

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

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0 \quad , \quad (i = 1,2,\cdots,k) \quad . \tag{5.11}$$

在温度和压强保持固定时，两相的吉布斯函数的虚变化为：

$$\delta G^\alpha = \sum_{i=1}^{k}\mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha \quad , \quad \delta G^\beta = \sum_{i=1}^{k}\mu_i^\beta \delta n_i^\beta \quad . \tag{5.12}$$

于是总的吉布斯函数的虚变动为（考虑到约束条件 (5.11) ）：

$$\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta = \sum_{i=1}^{k}(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)\delta n_i^\alpha \quad . \tag{5.13}$$

吉布斯函数判据告诉我们，平衡态的吉布斯函数最小。于是我们得到平衡条件：

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad , \quad (i = 1,2,\cdots,k) \quad , \tag{5.14}$$

刻 川 制 造

也就是说，两相中各个组元的化学势必须分别相等。

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

$$x_i^\alpha = n_i^\alpha / n^\alpha \ , \tag{5.15}$$

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

$$\sum_{i=1}^{k} x_i^\alpha = 1 \ , \ (\alpha = 1, 2, \cdots, \phi) \ . \tag{5.16}$$

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

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

$$T^1 = T^2 = \cdots T^\phi \ . \tag{5.17}$$

力学平衡条件是各个相的压强相等：

$$p^1 = p^2 = \cdots p^\phi \ . \tag{5.18}$$

相平衡条件是每一个组元的化学势在各相中相等：

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \cdots \mu_i^\phi \ , \ (i = 1, 2, \cdots, k) \ . \tag{5.19}$$

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

$$f = (k+1)\phi - (k+2)(\phi-1) = k + 2 - \phi \ . \tag{5.20}$$

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

§16. 化学反应

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

$$2H_2 + O_2 \to 2H_2O \tag{5.21}$$

写成：

$$2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0 \ . \tag{5.22}$$

刘川制造

一般地讲，一个化学反应总可以写成：

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \ , \tag{5.23}$$

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

历史 5 *道尔顿在历史上最大的贡献是在化学方面。他被认为是第一个从实验上证实了化学反应中各个物质总是按照一定的比例进行反应的。这实际上成为物质是由原子或分子组成的间接的证据，在物理、化学乃至整个科学发展史中都具有十分重要的地位。也许有些令人啼笑皆非的是，道尔顿的发现实际上具有某种虚假的成份。在道尔顿的年代，进行化学实验的仪器与设备还十分简陋。到了二十世纪，有多组对于科学史有兴趣的科学家尝试着按照道尔顿当年的记载，运用当时的仪器来重复道尔顿的实验。这些科学家的结论是：以道尔顿当时的条件，他决不可能做出如此精确的实验。因此他们认为，几乎可以肯定的是，当时道尔顿实际上人为地改造了实验数据来为他的结论辩护，尽管他的结论仍然是具有划时代意义的。究竟是什么使得他坚信化学反应应当按照一定比例进行呢？我想这大约是他对于古希腊原子说和简单和谐比例的宗教般的信心吧。*

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

$$Q_p \equiv \Delta H = \sum_i \nu_i h_i \ , \tag{5.24}$$

其中 h_i 为组元 i 的偏摩尔焓。显然，按照我们的约定，$\Delta H > 0$ 对应于吸热反应；$\Delta H < 0$ 对应于放热反应。由于焓是态函数，因此 ΔH 只与反应的初态和末态有关而与中间的过程无关。所以，如果最初的反应物先经过一个化学反应到达一个中间态，再经过另一个化学反应到达终态；这个过程的反应热一定是上述两个化学反应的反应热之和。这在热化学上称为赫斯（Hess, 1840）定律。反应热是温度的函数，如果保持压强不变，对温度求偏微商：

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum_i \nu_i c_{p,i} \ . \tag{5.25}$$

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

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

刻 川 制 造

布斯函数的变化为：

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i \ . \tag{5.26}$$

于是我们看到，化学反应达到平衡的化学平衡条件是：

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \ . \tag{5.27}$$

如果化学平衡条件(5.27)没有满足，化学反应就会向使吉布斯函数减小的方向进行。具体地说，按照我们对于各个 ν_i 符号的约定，如果 $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$，化学反应向正向进行；如果 $\sum_i \nu_i \mu_i > 0$，化学反应向反向进行。

§17. 混合理想气体

§17.1. 混合理想气体的热力学性质

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

$$p = \sum_{i=1}^{k} p_i \ , \tag{5.28}$$

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

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} \ , \tag{5.29}$$

结合道尔顿分压定律，我们得到混合理想气体的状态方程：

$$pV = (n_1 + n_2 + \cdots + n_k) RT \ . \tag{5.30}$$

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

$$\mu_i = \tilde{\mu}(T, p_i) \ , \tag{5.31}$$

其中 μ_i 是第 i 个组元在混合理想气体中的化学势，$\tilde{\mu}$ 是化学纯的第 i 个组元的化学势。由于每一个组元都是理想气体，而理想气体的化学势我们已经求出过（参见第 §8 节公式 (3.28) 和公式 (3.29) ），我们马上就得到了混合理想气体的化学势：

$$\mu_i = RT(\phi_i + \log p_i) = RT[\phi_i + \log(x_i p)] \ . \tag{5.32}$$

刘川制造

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

$$\phi_i(T) = -\int \frac{dT}{RT^2}\int c_{pi}dT + \frac{h_{0i}}{RT} - \frac{s_{0i}}{R} \ , \tag{5.33}$$

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

$$G = \sum_{i=1}^{k}\mu_i n_i = \sum_{i=1}^{k} n_i RT[\phi_i(T) + \log(x_i p)] \ . \tag{5.34}$$

由于吉布斯函数是以 $(T, p, n1, \cdots, n_k)$ 为独立变量的特性函数，我们有：

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \frac{\sum_i n_i RT}{p} \ , \tag{5.35}$$

这正是道尔顿分压定律。混合理想气体的熵也可以方便地求出：

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \sum_i n_i \left[\int c_{pi}\frac{dT}{T} - R\log(x_i p) + s_{i0}\right] \ . \tag{5.36}$$

注意到上面这个式子又可以写成：

$$S = \sum_i n_i \left[\int c_{pi}\frac{dT}{T} - R\log(p) + s_{i0}\right] - \sum_i n_i \log(x_i) \ . \tag{5.37}$$

上式中的第一项是各个组元在化学纯状态下且具有混合理想气体的温度和压强时的熵之和。第二项是各个组元的理想气体在混合后的熵变。我们看到，这个混合熵 永远是正的，这与气体混合是个不可逆过程和熵增加原理一致。如果气体是相同的，那么根据熵是广延量的性质，混合以后的熵就是混合以前的熵的和。也就是说相同气体混合没有混合熵。这个表面上看起来与公式 (5.37) 矛盾的结果被称为吉布斯佯谬。利用热力学理论，不可能对 吉布斯佯谬做出十分清晰的解释。这个问题的本质在于全同粒子与不同粒子有着原则性的不同。粒子的全同性从本质上说是个量子现象。我们将在统计物理中讨论这个问题（见本讲义的第 §25 和第 §31 节）。

§17.2. 理想气体的化学平衡

¶ 对于混合理想气体的化学反应，我们把混合理想气体的化学势 (5.32) 带入上节的化学平衡条件，得到：

$$\sum_i \nu_i[\phi_i(T) + \log(x_i p)] = 0 \ . \tag{5.38}$$

我们定义定压平衡恒量 $K_p(T)$：

$$\log K_p(T) = -\sum_i \nu_i \phi_i(T) \ . \tag{5.39}$$

刻 川 制 造

于是化学平衡条件可以写成：

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) \ . \tag{5.40}$$

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

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(p,T) \ , \ \ K(p,T) = p^{-\sum_i \nu_i} K_p(T) \ , \tag{5.41}$$

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

¶ 将定压平衡恒量对温度求导数，得到：

$$\frac{d}{dT}\log K_p(T) = \frac{\Delta H}{RT^2} \ , \tag{5.42}$$

其中 $\Delta H = \sum_i \nu_i h_i$ 为反应热。这个方程称为范霍夫（Van't Hoff, 1877）方程。它把平衡恒量随温度的变化与反应热联系了起来。如果是一个吸热反应，即 $\Delta H > 0$，则随着温度的增加，平衡恒量也增加。所以如果原来化学反应达到平衡，随温度增加，平衡被破坏，导致 $\prod p_i^{\nu_i} < K_p(T)$，也就是 $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$。所以会导致化学反应向正向进行，即会吸收热量以对抗温度的增加。反之，如果是放热反应，则温度的增加会使反应向逆向进行，即会吸收热量以抵消温度的增加。这正是所谓的勒沙特列（ Le Chatelier, 1884 ）原理的一个例子。勒沙特列原理是说：把平衡的某一个因素加以改变以后，将使平衡态向抵消原来因素改变的效果的方向转移。

§18. 理想溶液

¶ 一般来说，溶液理论是一个相当复杂的理论。我们将只介绍所谓的理想溶液的理论，它是溶液在无限稀时的极限。溶液是指一个液态的多元均匀系。一般如果有某一个组元的摩尔数远大于其他组元的摩尔数，这样的溶液叫稀溶液。占绝大多数的那个组元被称为溶剂，其余的组元统称为溶质。在习惯上，总是把溶剂标为第一组元而把溶质标为组元 $i > 1$。如果用 $n_1, n_2, \cdots, n_k$ 代表溶液中每个组元的摩尔数，其中 n_1 是溶剂的摩尔数，那么稀溶液是指满足 $n_{i>1}/n_1 << 1$ 的溶液。

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

$$\frac{U}{n_1} = u_1(T,p) + \sum_{i=2}^{k} u_i(T,p)\frac{n_i}{n_1} + \cdots \ , \tag{5.43}$$

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

$$U = \sum_{i=1}^{k} u_i(T,p) n_i \ , \tag{5.44}$$

刘川制造

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

$$V = \sum_{i=1}^{k} v_i(T,p) n_i \ . \tag{5.45}$$

于是，我们可以利用热力学第二定律来求稀溶液的熵。它满足微分方程：

$$TdS = dU + pdV = \sum_{i=1}^{k} n_i (du_i + pdv_i) \ . \tag{5.46}$$

这个微分方程的解为：

$$S = \sum_{i=1}^{k} n_i s_i^* + C \ , \tag{5.47}$$

其中 C 是一个积分常数而 s_i^* 是下列微分方程的解：

$$Tds_i^* = du_i + pdv_i \ . \tag{5.48}$$

注意上面熵的表达式中温度和压强的依赖关系都体现在函数 $s_i^*(T,p)$ 之中了。常数 C 与温度和压强无关，但原则上可以依赖于各个物质的摩尔数 n_i。因此，问题的关键是找到 C 对 n_i 的依赖关系。为此，普朗克（ Planck ）提出：可以假想温度很高，稀溶液经过一个相变而变成混合理想气体，并假定这个过程中稀溶液的性质是连续变化的（例如采用绕过临界点的路径）。这个过程中所有 n_i 都不变，所以常数 C 也不变。因此，我们只要求出混合理想气体的常数 C 就可以了。对于混合理想气体，这个常数 C 就是我们计算过的理想气体的混合熵 (5.37)，因此，稀溶液的常数 C 也一定具有同样的表达式：

$$C = -R \sum_i n_i \log(x_i) \ . \tag{5.49}$$

所以，我们就得到了溶液的熵的表达式为：

$$S = \sum_{i=1}^{k} n_i (s_i^* - R \log x_i) \ . \tag{5.50}$$

由稀溶液的内能、体积和熵的表达式，我们得到稀溶液的吉布斯函数和化学势：

$$\begin{aligned} G &= \sum_{i=1}^{k} n_i [g_i(T,p) + RT \log x_i] \ , \\ g_i(T,p) &= u_i(T,p) - T s_i^*(T,p) + p v_i(T,p) \ , \\ \mu_i &= g_i + RT \log x_i \ . \end{aligned} \tag{5.51}$$

由于吉布斯函数是以 $T, p, n_1, \cdots, n_k$ 为变量的特性函数，所以溶液的所有热力学函数都可以由化学势 (5.51) 所确定。化学势由式 (5.51) 给出的溶液被称为**理想溶液**。因此我们看到，理想溶液是稀溶液无限稀时的极限情形。

刻 川 制 造

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

$$g_i + RT\log x_i = RT[\phi_i(T) + \log p_i] \ , \tag{5.52}$$

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

$$\begin{aligned} p_i &= k_i x_i \ , \\ \log k_i &= g_i/(RT) - \phi_i(T) \ . \end{aligned} \tag{5.53}$$

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

$$g_1(T,p) = RT[\phi_1(T) + \log p_1^o] \ , \tag{5.54}$$

于是拉乌尔定律可以表述为：

$$\frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} = \sum_{i>1} x_i \ , \tag{5.55}$$

即溶剂的蒸气分压的降低与溶液中各溶质的摩尔数之和成正比。

¶ 最后，我们讨论一下渗透压的问题。如果有一个选择透过性膜将溶液与纯溶剂分开，这个选择透过性膜可以让溶剂的分子自由透过，但不允许任何溶质的分子透过，这时在膜的两边会形成压强差，这个压强差被称为渗透压 （ osmotic pressure ）。 这时溶剂的平衡条件为：

$$\mu'(T,p) = g_1(T,p') + RT\log x_1 \ , \tag{5.56}$$

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

$$\mu'(T,p') - \mu'(T,p) \sim \Pi v' \ , \tag{5.57}$$

得到：

$$\Pi v' = -RT\log x_1 \sim RT\sum_{i>1} x_i \ . \tag{5.58}$$

用溶剂的摩尔数（也就大约是总摩尔数）乘以两边得到：

$$\Pi V = \sum_{i>1} n_i RT \ . \tag{5.59}$$

这就是著名的范托夫（ Van't Hoff ）渗透压方程。注意到这个方程的形式 与理想气体的状态方程类似。实际上范托夫最初就是利用分子假说模仿理想气体状态方程推出的。渗

刘川制造

透压在生物学上具有重要的意义，因为生物体的细胞膜就是一种选择透过性膜。由于有渗透压，使得细胞可以吸收它所需要的化学成分；同时也排出代谢产物。没有渗透压，任何生物都将无法生存。学到这里，我们应当感到自豪了。我们终于明白了，我们每天吃的东西是如何被我们的细胞所吸收，我们体内的“垃圾”是如何排出的。

§19. 热力学第三定律

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

定理 4 *凝聚系的熵在任何等温过程中的改变，随绝对温度趋于零而趋于零：*

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T = 0 \ . \tag{5.60}$$

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

热力学第三定律 *不可能用有限的手段使一个物体冷却到绝对零度。*

下面我们将从这一原理出发证明能斯特定理。

首先，最有效的降温过程是绝热过程。原因是，如果我们试图冷却的物体在降温的过程中还吸收热量，这个降温过程显然不有效，因为按照平衡稳定性的要求，物体的热容量为正，所以吸收的热量将倾向于使物体升高温度。当然如果物体温度降低的同时还放出热量，显然对于降温来说是最有效，可是这样的过程只有在周围温度比我们要冷却的物体温度低时才是可能的。由于我们假设要把物体的温度降到尽可能的低（比周围的物体都要低）所以这样的过程不可能持续进行。所以，获得低温的最有效过程是绝热过程。如果绝热过程不能使物体达到绝对零度，那么任何过程都不可能使物体达到绝对零度。这就是为什么绝热去磁的方法（见第 §9 节）是获得低温的很有效方法。

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

$$\lim_{T\to 0} C_y = 0 \ , \tag{5.61}$$

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

¶ 下面我们来证明能斯特定理。在图 5.1 中我们显示了体系的熵作为温度的函数。图中的两条曲线分别对应于不同的两组外参量，我们把它们记做 y_1 和 y_2 （在绝热去磁降

刻 川 制 造

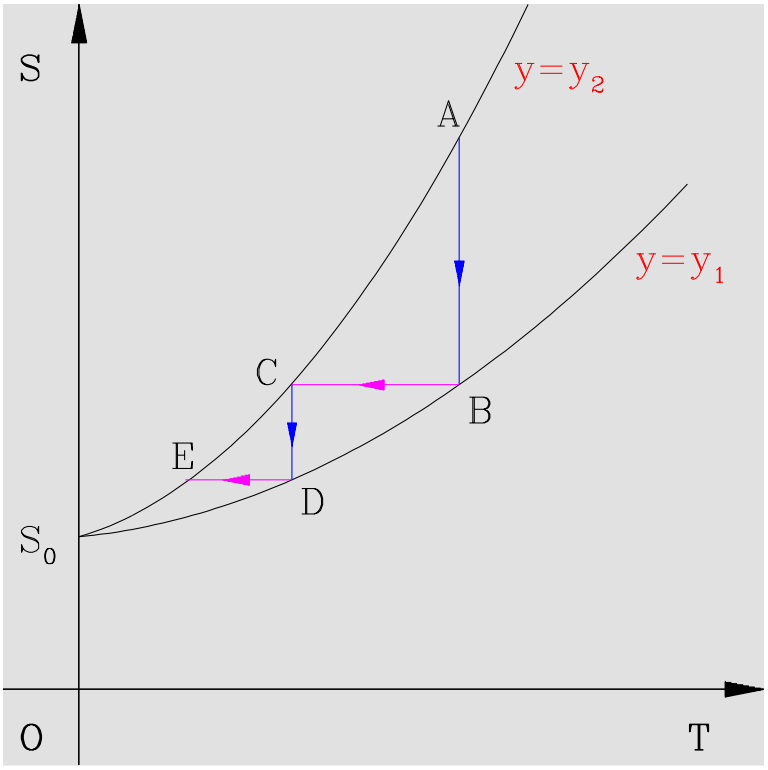

图 5.1：利用热力学第三定律证明能斯特定理。图中显示了体系的熵随温度和外参量的变化。

温过程中，y 就是磁场强度）。当温度趋于绝对零度时，能斯特定理预言，这两条曲线将相交于一点，即在任何等温过程中的熵的改变趋于零。如果不是这样，那么我们可以通过如图所示的过程：由点 A 经过等温的过程将物体的外参量从 y_2 变到 y_1 达到 B 点。然后我们令物体经过一个可逆绝热过程将物体的外参量从 y_1 再变到 y_1 从而达到 C 点。这个过程可以一直持续下去，使物体由 C 经等温过程达到 D 等等。容易想象，如果对应于不同外参量的两条熵的曲线在温度趋于零时并不相交于一点，那么我们可以通过有限的步骤使这个物体冷却到绝对零度，从而与热力学第三定律矛盾。因此，这两条熵的曲线必定在温度趋于零时相交于一点，这就证明了能斯特定理。

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

刘川制造

相关的阅读

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

刻川制造

刘川制造

第二部分

统 计 物 理

第六章　　统计物理的历史

统计物理作为一门学科起源于气体分子运动论（ Kinetic Theory of Gases ）。随着气体分子运动论的建立，奥地利物理学家玻尔兹曼（ Ludwig Boltzmann ）、美国科学家吉布斯（ J. Willard Gibbs ）等人发展了统计系综理论，从而真正开创了统计物理的系统理论。这套理论被 Einstein, Planck, Ornstein, Ehrenfest 发扬光大，在20世纪初被科学界广泛接受。

宏观物体是由大量的微观粒子（原子或分子）所构成的，这一点目前已经成为人所共知的常识，但是在历史上，它的建立并不是十分顺利的。事实上，一直到1910年以后，这一事实才广泛被世界科学界所公认。为这一事实的确立起了决定性作用的就是爱因斯坦的布朗运动的理论解释（1905）和 Jean Perrin 的实验验证[1]。

原子－这个古希腊延续至今的古老哲学概念－在漫长的历史中，遭遇了许许多多的起伏；有反对的，有支持的，其中都不乏著名的科学家。原子论可以说是人类所了解到的最为重要的自然界理论。后来，美国物理学家 Feynman 曾经说过，如果我们人类关于自然界的所有物理理论都将被毁灭，而只允许留下最为重要的一句话给后人的话，那么这句话就是：物质世界是由原子构成的。可以说原子论是所有现代科学的基础。如果我们姑且略去黑暗的中世纪不谈，从文艺复兴以后算起，最著名的相信原子论科学家就是牛顿了。由于牛顿的“牛性”，原子论 在牛顿之后一直倍受青睐。“伟大的牛顿说的，恐怕不会错的。”，许多人就是这样把原子论当成宗教般的信仰。牛顿不仅相信原子论，而且在此基础上提出了第一个关于气体的原子/分子理论[2]。在牛顿的理论中，气体分子是静止不动的，所以很难说这是“气体分子运动论”。我们姑且叫它“气体分子不动论”吧。 牛顿假设气体是由原子构成的，原子们都按照晶格式的整齐地排列着，近邻原子之间有排斥力，其大小反比于近邻原子之间的间距。尽管从现代气体的观点看来，这个模型是如此地荒唐可笑，但是牛顿利用这个模型证明了（1687）气体满足玻意尔定律。这提供了另一个“错误的模型给出正确的结论”的范例。牛顿还预言了气体中的声速，但

[1] 直到1955年，德国（后移居美国）物理学家 Erwin Müller 才真正用肉眼（当然是借助于 field-emission microscope ）“看到”原子。

[2] 在牛顿的时代，人们还不知道原子和分子的区别。气体实际上是由分子构成的而分子是由原子构成的（单原子分子除外）事实直到1860年才为人们彻底接受。所以，我们在描述早期的理论时，将不再区分原子和分子这两个词。

可惜的是，实验的值比他理论的预言要大20%左右。[3]



图 6.1：丹尼尔·伯努里（Daniel Bernoulli，1700－1782），伟大的瑞士数学家、物理学家，一个伟大而不幸的家庭长大的孩子。他是流体力学的创始人之一，并且提出了第一个真正的气体分子运动论。

第一个真正意义上的气体分子运动论是由瑞士物理学家 Daniel Bernoulli 提出的。Daniel Bernoulli 来自著名的，同时也是十分不幸的 Bernoulli 家族，他的父亲 Johann Bernoulli 是著名的数学家和物理学家，他和他的学生 Euler 一道，为牛顿力学的光大做了重要贡献。他的叔父 Jacob Bernoulli 也是著名的数学家和物理学家，他是概率论的主要奠基人之一，他还首先提出了角动量守恒的概念。Johann Bernoulli 在数学史上是个有名的人物。他曾经因为一部微积分书籍的原因与法国数学家洛比塔交恶。[4] 这件事

[3]这个问题后来被 Laplace 解决（1816），Laplace 认为，气体的压缩系数应当用绝热时的压缩系数而不是等温压缩系数。两者对声速贡献的差别正好是20%左右。十分耐人寻味的是，Laplace 运用的并不是正确的热力学理论（按照目前标准），当时系统的热力学理论还没有建立。他是从热质说得出正确结论的。这在当时被看成是对热质说的有力支持。

[4]就是提出微积分中大家所熟知的所谓洛比塔法则的那个洛比塔。客观地说，Johann Bernoulli 的确从某种程度上是洛比塔的老师，他教会了洛比塔许多微积分的知识。后来，洛比塔将微积分的知识编纂成教科书，这是历史上第一部关于微积分的教科书。尽管洛比塔在书中感谢了 Johann Bernoulli 的贡献，但是并没有将他的名字列为作者。为此 Johann 大为光火，开始了恶毒的攻击与漫骂。也许是这件事对他刺激太大，以至于 Johann 将这种怒气也竟然迁怒到自己的亲生儿子身上。

刘川制造

使得 Johann Bernoulli 变得十分敏感。他早看出了自己的儿子 Daniel Bernoulli 的数学天赋，但是强烈的忌妒使得他强迫 Daniel 放弃数学。但是，是金子总是要发光的。Daniel 的数学和物理天赋逐渐显现，他于是想在瑞士寻找一个这方面的教职。Johann 非但没有帮忙，反而利用他的职权百般刁难。最后，Daniel 为了能够从事数学物理的研究，不得已只好远遁他乡，去了圣彼得堡（St Petersbourg）。与他具有相同命运的还有另外一位杰出的数学家，同时也是 Johann 自己的学生－欧拉。

Daniel Bernoulli 的主要贡献是在圣彼得堡做出的，在那里他奠定了流体力学的基础，这与他和欧拉的讨论分不开。如果不是有欧拉与他在一起，Daniel 的天才可能真的要被毁掉了。后来，他关于流体力学的研究成果被编纂到他的书中，而历史上第一个气体分子运动论模型就是在他的流体力学书 (1738) 中首先提出的。他的模型非常类似于现在普通物理热学中关于理想气体压强公式的推导，他证明了：$PV \sim v^2$，并说明可以定义一个温度 $T \sim v^2$，其中 v 是气体分子的速度。

Daniel Bernoulli 的工作可以说是超时代的，他的工作一直被淡忘了。[5]从1820年起到1850年这段时间里，热学（实际上是整个物理学）在进行着一场静悄悄的革命。这场革命的标志就是热力学第一定律，或者说能量守恒定律的确立。人们逐渐认识到热是构成物质的分子的运动的体现。我想能量守恒定律在物理学中的意义无论怎样夸大都不为过。 但在19世纪中叶，它的发现和确立并没有被认为是一场革命。它更多地被认为是一种“征服”，是牛顿力学的一次大发展。原先被认为与机械运动无关的热现象被看成了构成物质分子的机械运动，而这些分子的运动模式完全是由牛顿力学描写的，正如天体的运动一样。[6]于是，在19世纪初还不被看好的分子运动论，到1850年以后逐渐取代热质说（ caloric theory ）变得时髦起来了。

1857年普鲁士物理学家 Rudolf Clausius 发表了他的第一篇关于分子运动论的文章，题目是“Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nehmen”（英语的翻译是“The Kind of Motion We Call Heat”），这个题目极恰当地反映了他对热现象的观点，他后来还提出了平均自由程的概念； 1860年 Maxwell 提出了它的气体分子速度分布律； 1868年 Boltzmann 将 Maxwell 分布律推广到有外力的情形，1872年他又提出了著名的玻耳兹曼输运方程并证明了所谓的 H-定理，从而将整个热力学的微观基础用分子运动论加以诠释。至此，气体分子运动论的主要思想已经非常清晰和成熟了，那就是：（1）物质是由分子/原子构成的；（2）构成物质的分子/原子的运动由牛顿力学描述。

虽然分子运动论的开创者和支持者们开始仅仅承认上述两个基本观点，但实际上，所

[5]也许值得一提的例外是在1820年，一位名叫 John Herapath 的英国业余科学家（或科学爱好者）曾经构造了一个气体分子运动论的模型。Herapath 证明了气体的压强与体积的乘积正比于所谓的真正温度的平方：$PV \sim T_H^2$，其中 Herapath 所谓的“真正温度” T_H 是正比于气体分子的动量 mv 的。这个工作比 Bernoulli 的工作先进的地方就是它将气体分子的质量考虑在内了。但是，Herapath 的工作被英国伦敦皇家协会（ Royal Society of London ）拒绝了。

[6]按照现代理论物理的观点来看，守恒定律实际上是比牛顿力学更为基本的规律，它们是对称性的体现。但是，由于对 Sir Issac 的高度崇拜，人们一直认为牛顿的“力”才是更本质的概念。这一点一直到 Lagrange 才有所改变。因此，Lagrange 分析力学的建立标志着力学从以“力”为中心的牛顿力学向以“能量”为中心的拉各朗日力学的转变。只有在这个转变之后，力学才

刻 川 制 造



图 6.2：麦克斯韦（James Clerk Maxwell，1831－1879），英国伟大的物理学家。他发表了气体分子运动速度的分布。他在热力学方面也有诸多贡献。但是他第一位的贡献还是在电磁场理论方面。著名的麦克斯韦方程使人们对于电磁理论的理解大大地深化了。

有气体分子运动论的结论的取得都隐含着某种“统计”的假设，不管这种假设是明确地提出的，或是自觉或不自觉地运用的。最明显的例子就是微观运动方程的时间可逆性与宏观统计量的不可逆性的矛盾。统计力学就是在这样的一个环境中诞生的。

统计物理的奠基性工作是由 Boltzmann 和 Gibbs 完成的。后来，Einstein, Planck, Ornstein, Ehrenfest 等人将这一体系完善并应用于各种体系的计算。统计物理开始时，比较多地受玻耳兹曼的影响从而试图从各态历经理论/假设出发。 到了 Gibbs 以后，人们逐渐认识到统计物理必须从真正的“统计”的观点出发，直接研究统计系综，而不是试图从纯力学的基础上来推导它。这种从纯力学中的“妥协”集中地体现在统计物理中的等几率原理上。等几率原理作为一个统计物理的原理是不能够、也不需要从力学上来证明的。它的正确性是由它的推论与实验的比较来证明的。应当说，从分子运动论到统计物理的转变标志着人们从牛顿式的机械论的世界观的逐渐淡出和数学化、经验化的理论的主导。这种转变使得统计物理变成了一种完全与相对论和量子理论兼容的理论。不但如此，统计物理的发展实际上促进了量子理论的诞生。到20世纪初，经典统计物理已

真正得以脱离牛顿力学的束缚，进而迈向相对论和量子理论。

刘川制造



图 6.3：玻耳兹曼（Ludwig Boltzmann，1844－1906），伟大的奥地利物理学家。他对于统计物理有重大贡献，不幸的是后来精神十分沮丧，部分是由于他人，特别是唯能论者对他的理论的攻击。1906年，他在美丽的意大利 Trieste 附近的海湾自杀身亡。

经被认为是物理学的比较基础牢固的学科了。它可以对热力学给出统计的解释，同时还可以被运用到其他方面。但就在这时，经典统计也遇到了问题，这就是著名的黑体辐射问题，或者用当时的语言说是“以太的振动”问题。

以太（Ether）是个很古老的哲学名词，它一直保持是一个纯哲学的名词一直到19世纪末。[7] 那时物理学家们真正开始从实验和理论上研究以太的性质。在此之前，以太不过是一种真空的代名词，它无处不在，可以使得人们解释所谓的超距作用。同时，以太又是物理学理论和实验的“垃圾箱”，[8] 许多不能解释的问题都可以归结为以太或以太运动的性质，因为反正它是不可测的。可是天才的 Maxwell 给了人们一个可以检测以太的参

[7]以太在古希腊时主要是指上层的天空，是人死后灵魂的归宿，也许可以翻译成“青天”。后来，法国数学家、物理学家和哲学家笛卡儿把它的内涵大大的丰富了。笛卡儿不相信超距作用，所以他引入了以太作为自然界传递相互作用的媒介。自笛卡儿以后，以太主要是指能够传递相互作用的真空。历史上，许多人都对以太的理论颇感兴趣。

[8]或者说是个“宝藏”，20世纪物理学的两大重要突破：量子论和相对论都与对以太的性质的研究密不可分。

刻川制造

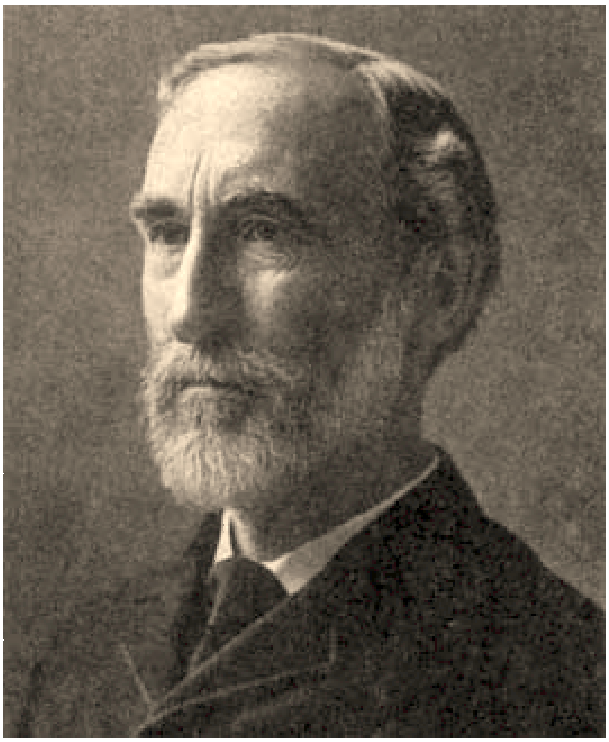

图 6.4：吉布斯（Josiah Willard Gibbs，1839－1903），美国伟大的物理学家。他在统计物理，特别是统计系综理论方面有突出贡献。

照物，那就是他的电磁理论所预言的、后来被 Hertz 实验验证的电磁波。[9] 量子论的萌芽就是在研究“以太的振动”（即黑体辐射）时产生的，而与此相关的人就是德国物理学家普朗克（Max Planck）。

1900年时，Planck 在柏林大学任教，当地有很强的研究黑体辐射的实验组。Planck 本人是热力学的大师，同时对于热力学在物理化学中的应用颇有造诣。他对于分子运动论并不感冒，但是由于要帮助出版 Kirchhoff 关于分子运动论的讲义，他对于分子运动论的基本理论显然有了相当的了解，还与玻耳兹曼切磋过 H-定理的推导过程。

普朗克试图利用热力学来研究空腔中的电磁辐射问题。[10]在假定空窖中的电磁波可以分解为许多振子后，他证明了平衡的能量随振子频率的分布为：

$$\rho(\nu,T)=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}U(\nu,T)\ , \tag{6.1}$$

[9]Maxwell 发表他的著名的 Maxwell 方程是在1873年。当时在全世界没有什么人懂得这些方程的含义。除了 Maxwell 本人以外，最理解 Maxwell 方程的就是德国生理学家和物理学家 Hermann von Helmholtz。他为 Maxwell 的电磁理论的推广做出了非凡的努力。直到1888年，Maxwell 方程的直接推论－电磁波的存在－才被德国物理学家 Heinrich Hertz 的实验所验证。这时人们对 Maxwell 方程可以说是深信不疑了。

[10]这里我们只是简要叙述历史的经过。详细的物理讨论可以参见本讲义的第 §35节。

刘川制造



图 6.5：普朗克（Max Planck，1858－1947），伟大的德国物理学家。他在热力学统计物理方面有突出贡献。最为重要的贡献是首先提出了能量量子化的概念，启动了现代物理革命。

其中 $U(\nu,T)$ 为一个频率为 ν 的振子在温度为 T 时的平均能量。如果运用经典的能均分定理，$U(\nu,T)=k_BT$，从而得到：

$$\rho(\nu,T)=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}k_BT \ . \tag{6.2}$$

这就是所谓的经典 Rayleigh-Jean 定律。很显然，如果将上式积分来计算总的能量，我们将得到发散的结果。这就是通常教科书上所说的“紫外灾难”。

但是实际上，Planck 本人并没有提出所谓的“紫外灾难”。事实上，他并不认为能均分定理可以运用到以太的振动上，所以他并没有得出经典的 Rayleigh-Jean 定律。Rayleigh 本人也没有发现什么“紫外灾难”，因为他也不认为能均分定理可以运用到所有频率的振子，他只是认为经典的 Rayleigh-Jean 定律在低频时是正确的。因此，对于 Rayleigh 和 Planck 两人来说，都不存在任何的“灾难”，至少在1900年时是这样。所有这些“紫外灾难”的说法都是后人（主要是 Paul Ehrenfest ）杜撰出来的，目的只是要说明经典统计的失败和量子论的必须。[11] Planck 当时只是收集到了函数 $\rho(\nu,T)$ 在高

[11]这里绝没有任何贬低 Ehrenfest 的意思，事实上，从一个不熟悉量子论的人的观点来说，Ehrenfest 的论证无疑是最有说服力的。我们只是想指出，Ehrenfest 的“紫外灾难”说并不是在1900年时就被 Planck 或别人认识到的。

刻川制造

频和低频处的实验数据，游刃有余地运用热力学理论，给出了一个可以同时满足这两个极限的内插公式。1900年10月19日，Planck 在柏林物理协会宣布了他的黑体辐射公式。发表之后，一切静悄悄的，没有什么了不起的反响。几个星期后，Planck 被告知，他的公式几乎完美地拟合了所有已知的实验数据。[12] 这次是 Planck 本人吃惊了。他又仔细地研究了他的内插公式，发现如果假定振子的能量是分立的，他的黑体辐射公式可以用玻耳兹曼的著名关系 $S = k_B \log \Omega$ 得出，其中 Ω 是（分立的）微观态的组合数。正是因为这样，人们说 Planck 发现了能量的量子化现象。实事求是地讲，Planck 当时对于这一点的意义并不是十分清楚。他并没有意识到他的发现正在启动着一场深刻的物理学革命。这场革命的真正启动是在 Einstein 和 Ehrenfest 的工作之后，特别是爱因斯坦的工作，极大地促进了量子论的研究。

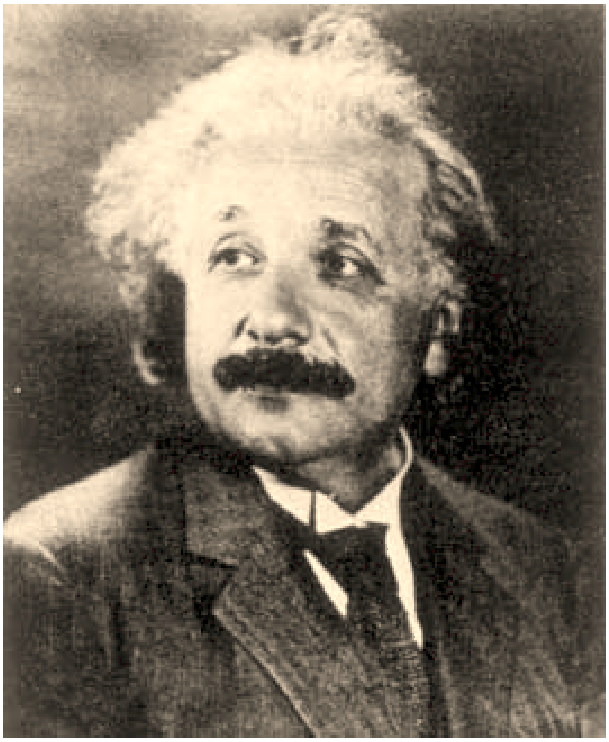

图 6.6：爱因斯坦（Albert Einstein，1879－1955），被认为是自牛顿以后最伟大的科学家和物理学家，是现代物理的先驱。他在狭义相对论、广义相对论、量子理论、统计物理等方面均有突出贡献。

Einstein 在1905年发表了关于光电效应的论文，其中正式运用了能量量子化的概念。在这篇文章中，他说道：尽管光的波动说已经取得了巨大的成功，我们不妨假设光波仍然具有某种粒子的性质，它的能量是量子化的。大家还记得光的波动说建立的历史上著名的 Poisson 亮斑吧（见第一章热力学历史中 7 页的论述），这正是 Fresnel 的波动说彻

[12]迄今为止，符合 Planck 公式的最好的例子是我们宇宙中的微波背景辐射（Cosmic Microwave Background）。这个辐射所对应的温度大约是$2.7K$。

刘川制造

底驳倒以往牛顿的粒子说的关键。可以这么说，自从这个历史事件后，几乎所有的人都不再相信粒子说而转而相信波动说。只有爱因斯坦敢于冒天下之大不韪，重新提出光具有粒子性。这也许正是他的过人之处吧。他的预言后来被美国科学家 Robert A. Millikan 的实验所证实。后来，Ehrenfest 则是用“紫外灾难”的说法使得多数人相信，能量量子化是必须的，牛顿经典力学以及建立在其上的经典统计已经走到了“山穷水尽疑无路”的地步。

随后的十几年内，是物理学翻天覆地的年代。1911年，Rutherford 发现原子的核模型；1913年半量子的原子的玻尔理论诞生；1924年 Louis de Broglie 提出波粒二象性；1925年 Heisenberg 的矩阵力学和 Schrödinger 的波动力学问世。1926年 Max Born 提出波函数的统计解释。从此，量子力学正式诞生。

经典统计物理的语言很容易被拓展到量子力学体系，唯一的区别是对于微观态的描述不同：经典统计是以经典（牛顿）力学为基础的，从而微观粒子的位置、速度等都是连续可变的物理量；量子统计则是以量子力学的原理为基础的，它指出粒子的微观状态从本质上讲是分立的。1927年左右由 Landau 和 von Neumann 引入的密度矩阵可以很好地将量子力学纳入统计物理的体系中。到了1925年和1926年，人们又分别确立了自然界两种基本的量子统计规则：Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计。以量子力学为基础，统计物理又迎来了新的发展空间，正可谓是“柳暗花明又一村”。这之后统计物理的发展最为重要的集中在各种相变（包括经典的相变和各种量子效应的相变如：超导电现象、超流现象 Bose-Einstein 凝聚等等）以及临界现象的研究上。目前，统计物理和凝聚态物理依然是物理学非常活跃的前沿领域。

以上只是统计物理古老、曲折、辉煌历史的一个快速的回放。我们的课程显然不会也不能完全覆盖统计物理的全貌。实际上，我们也不可能完全按照历史的顺序来讲授统计物理。我们只能浮光掠影地选取统计物理中最核心、最基本的理论和应用，按照“逻辑的顺序”（而不一定是历史的顺序）介绍给大家。目的是让大家通过这些材料的学习能够掌握统计物理的基本概念和基本方法，为以后的学习和研究准备一个出发点。

我前面提到了，课程一般是按照“逻辑的顺序”进行的。当然每个人有不同的逻辑，同时，这些逻辑一般与历史的顺序是不一致的。诚然，在后人眼里，历史的发展有时是不逻辑的。但是，完全忽略历史恐怕才是最大的不逻辑。因为，只有从科学的发展历史中我们才能真正体会到科学的本质。“忘记历史的人注定要重复历史”，这也就是本章的目的所在吧。

最后让我们列出对经典和统计物理有过重大贡献的大师们[13]：

- Ludvig Boltzmann: 1844-1906，奥地利物理学家。经典统计的创始人之一。创立经

[13]这里我们按照他们姓名的字母顺序排列。排列次序不代表贡献的大小，因为他们都是大师级的人物。如果一定要排个座次的话，按照对物理学的贡献排，我觉得应当是：Einstein, Maxwell, Boltzmann, ···。按照对统计物理的贡献排，似乎应当是：Boltzmann, Maxwell, Gibbs, ···。

刻川制造

典的Maxwell-Boltzmann统计；推导出非平衡态气体的Boltzmann积分-微分方程并阐明熵的统计解释。

- Rudolf Clausius: 1822-1888，德国物理学家。提出热力学第二定律的Clausius表述；论述热现象的分子运动本质并提出分子平均自由程的概念。
- Albert Einstein: 1879-1955，德国物理学家。对布朗运动提出统计解释；利用统计和量子论解释原子发光；提出能量量子化并解释光电效应；给出固体热容量的量子解释；创立狭义和广义相对论。
- Josiah Willard Gibbs: 1839-1903，美国物理学家。创立统计系综理论；发展了矢量分析。
- Lev Davidovich Landau: 1908-1968，俄国物理学家。解释了液氦的超流现象；发展了量子统计的密度矩阵描述；提出费米液体理论。
- James Clerk Maxwell: 1831-1879，苏格兰物理学家。创立经典的Maxwell-Boltzmann统计；提出著名的气体分子的速度分布并研究了输运现象；写出经典电磁场方程。
- Lars Onsager: 1903-1976，挪威-美国物理学家。提出了不可逆过程热力学的基本方程；发现二维Lenz-Ising模型的严格解。
- Max Planck: 1858-1947，德国物理学家。在黑体辐射中首先发现和提出能量量子化；完善了热力学和统计物理。
- Kenneth Geddes Wilson: 1936-，美国物理学家。提出了临界现象的重正化群方法；创立格点场论和格点规范场论。

相关的阅读

统计物理的历史在王竹溪先生的书上都有比较简单的叙述[1]。另外，Franz Mohling 的书中的一开始也有相当精彩的论述[11] 。另外一个关于历史的来源是《中国大百科全书》的物理卷[14]和 Stephen G. Brush 的书[13]。

刘川制造

第七章　近独立子系的最可几分布

本章提要

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

§20. 经典力学中运动状态的描述

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

因此，一个经典粒子的能量 ε 可以写成：[1]

$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, q_2, \cdots, q_r; p_1, p_2, \cdots, p_r) \ , \tag{7.1}$$

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

粒子的广义坐标和广义动量的 $2r$ 个变量构成了一个 $2r$ 维的空间，我们称之为μ-空间。于是，经典粒子在任意时刻的运动状态可以用 μ-空间中的一个点来表示，称为粒子运动状态的代表点。随着时间的推移，粒子运动状态的改变体现为 μ-空间中粒子运动状态的代表点的移动。代表点的移动在μ-空间中描出一条粒子运动状态的相轨道。

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

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2\right) \ , \tag{7.2}$$

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

另一个典型的例子是一维的谐振子。它的能量表达式为：

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \ , \tag{7.3}$$

其中 m 是谐振子的质量，ω 是谐振子的固有频率，x 和 p 分别是谐振子的位置和动量。一维谐振子的 μ-空间是一个二维空间。振子的能量 固定时，振子的运动轨道是这个二维空间上的一个椭圆，见图 7.1。

§21. 量子力学中运动状态的描述

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

$$\varepsilon = \hbar\omega \ , \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \ , \tag{7.4}$$

其中 ω 和 $\mathbf{k}$ 为粒子的德布罗意波的圆频率和波矢。粒子的德布罗意波的波矢 $\mathbf{k}$ 的大小 k 与粒子的德布罗意波长 λ 的关系为：$k = 2\pi/\lambda$。在本书中，我们将取所谓的自然单位，即 $\hbar = 1$。

历史 **6** *德布罗意（Louis de Broglie），法国物理学家。他1910年在巴黎大学获得历史学位后，本来想去当官，但在与他的哥哥的一番讨论后，对物理学发生了浓厚兴趣。他还受到 Henry Poincaré 的书的影响，对于时空、物质、能量等物理学基本问题进行了许多思考。物质波的概念是他在1924年的博士论文中提出的，后来被美国物理学家 C. J. Davidson（1926）和英国物理学家 G. P. Thomson（1927）的实验所证实。有趣的*

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

刘川制造

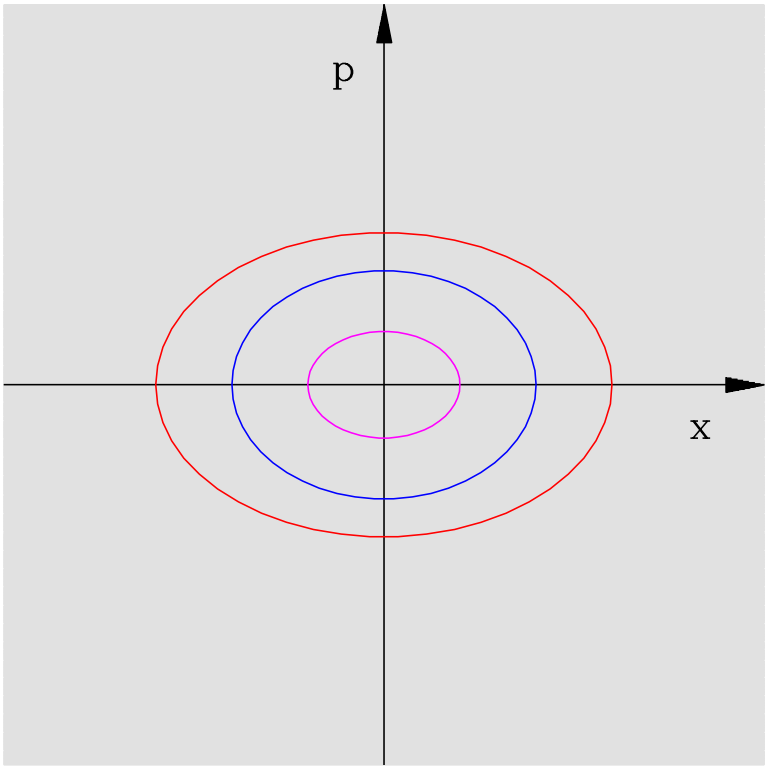

图 7.1：经典一维谐振子的相空间和相轨道。

是，G. P. Thomson 的父亲正是 J. J. Thomson —电子的发现者。所以父子两个人分别验证了电子的粒子性和波动性。

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

$$\Delta q \Delta p \sim \hbar \ , \tag{7.5}$$

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

例题 7.1 *自由粒子*

考虑一个质量为 m 的一维自由粒子的运动。假设粒子在一个长度为 L 的容器中运动。为

刻 川 制 造

了简单起见，我们取所谓的周期性边界条件。[3]这时粒子的波函数为:

$$u_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad , \tag{7.6}$$

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

$$\varepsilon_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{n^2}{L^2} \quad . \tag{7.7}$$

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

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

$$\varepsilon_{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{\mathbf{n}^2}{L^2} \quad . \tag{7.8}$$

粒子的基态仍然是非简并的。第一激发态的简并度是 6。 ⋈

例题 7.2 一维谐振子

考虑一个质量为 m，圆频率为 ω 的一个一维谐振子。这时粒子的哈密顿量为:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad . \tag{7.9}$$

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

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad . \tag{7.10}$$

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

---

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

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

刘川制造

例题 7.3 *磁场中电子的自旋*[5]

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

$$H = -g\mu_B B S_z \ , \tag{7.11}$$

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

§22. 粒子的状态与 μ-空间体积元的对应关系

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

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

$$d\omega \equiv \prod_{i=1}^{r}(dq_i dp_i) \Longleftrightarrow \frac{d\omega}{h^r} \text{ 个量子态} \ . \tag{7.12}$$

§23. 近独立子系的运动状态的描述与统计法

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

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

刻 川 制 造

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

$$E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i \ , \tag{7.13}$$

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

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

另一个对近独立子系的统计起关键作用的因素是构成系统的粒子的统计性质。自然界中的微观粒子可以分为两大类： 玻色子 和费米子。 费米子的自旋是半整数，它们遵从所谓的Pauli不相容原理， 即：在同一个微观量子态上只允许有一个费米子占据。我们称这种统计法为费米-狄喇克（Fermi-Dirac）统计。 玻色子的自旋是整数，它们不受 Pauli 不相容原理的限制，在同一个微观量子态上允许占据任意多个玻色子。们称这种统计法为玻色-爱因斯坦 （Bose-Einstein）统计。[6] 自然界中已发现的基本粒子中电子、μ 轻子、τ 轻子、中微子、夸克都是费米子；光子、胶子、$W^{\pm}$ 中间玻色子、Z^0 中间玻色子等都是玻色子。其它的微观粒子都是上述粒子的复合粒子。由偶数个费米子复合而成的粒子具有整数自旋，是玻色子，如：π 介子、K 介子、^4He 原子等。由奇数个费米子复合而成的粒子具有半整数自旋，是费米子，如：质子、中子、^3He 原子等。[7]

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

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

刘川制造

下面我们用一个简单的例子来说明定域性和非定域性、玻色子与费米子对于系统所能取的微观态的影响。我们考虑两个粒子，每个粒子具有 3 个可能占据的个体量子态。我们来统计一下由两个粒子组成的一个系统所能够取的微观态的数目。

- 定域系：这时，两个粒子是可以分辨的，我们分别称之为粒子 A 和粒子 B。显然，这时每个粒子可以分别去占据 3 个量子态中的任何一个而不受限制。这时，两个粒子组成的系统可以有： $3\times 3=9$ 种微观态。
- 非定域系的玻色子：这时，两个粒子是不可分辨的。但由于是玻色子，每个个体量子态上的数目不受限制。所以一共有 6 个系统微观态，分别对应于：两个粒子分别全在三个量子态上（ 3 个系统微观态）以及两个粒子分别处在不同的个体量子态上（也有 3 个系统微观态）。
- 非定域系的费米子：这时，Pauli 不相容原理起作用，所以两个粒子不可能处于同一个个体量子态。因此只有三个系统微观态。

由此可见，系统的统计性质对于构成系统的粒子的统计性质依赖极强。

从统计物理发展的历史来看，人们首先研究的是定域系的统计，这就是著名的麦克斯韦-玻耳兹曼（ Maxwell-Boltzmann ）统计。这种统计忽略了构成系统的微观粒子的一切量子效应，既忽略了量子的动力学效应（即用经典力学描述粒子的运动），又忽略了量子的统计效应（如费米子、玻色子的区别，全同性等）。这样的统计方式称为经典统计。与之相对的是所谓量子统计， 分为费米-狄喇克（Fermi-Dirac）统计和玻色-爱因斯坦（Bose-Einstein）统计。它们包括了量子效应，特别是粒子全同性以及 Pauli 不相容原理的影响。我们的讲述方式将以量子的描述方式为出发点，研究近独立子系的经典和量子统计法，在适当的近似下（我们称之为经典极限）， 量子统计就可以回到经典统计的结果。

§24. 等几率原理

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

等几率原理是统计物理的一个基本假设，是不可能从经典力学或量子力学中推导出来的。它的正确性是要靠由它引出的推论与实际情况的比较来证实的。实验证明，由这一

刻 川 制 造

原理推出的一系列平衡态统计物理理论与实际的情况很好的符合。这使得我们有理由相信这一原理的正确性。

§25. 微观态的数目

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

$$\sum_l a_l = N \ , \ \sum_l a_l\varepsilon_l = E \ . \tag{7.14}$$

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

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

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l \varpi_l^{a_l} \ , \tag{7.15}$$

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

对于非定域玻色子系统，粒子是不可分辨的。同时，玻色子不受Pauli不相容原理的约束，每个量子态上可以占据多个粒子。因此，对于一个系统给定的分布 $\{a_l\}$，在一个固定的能级 ε_l 上，所对应的微观态的数目就是 在 ϖ_l 个不同的盒子里放置 a_l 个球的不同的方式。为了计算这个组合数目，我们想象将 ϖ_l 个不同的盒子（量子态）编号为 1，2，$\cdots$ 等等，并且用一个空的方框来表示；每一个球（粒子）我们用一个圆圈来表示。我们将它们混合地排成一排，并约定每两个盒子（量子态）之间的球（粒子）都填充到它们左方的盒子内。显然，这要求这一排的最左方一个位置必须是一个盒子，而不能是球。如图 7.2 中显示了系统某个能级上的一个微观态。该微观态对应于第一个量子态上有 3 个粒子，第二个量子态上有 1 个粒子，第三个量子态没有粒子，第四个量子态上有 2 个粒子，第五个量子态上有 3 个粒子，等等。于是，在保证最左方是盒子的前提下，这些物体的全排列数目为 $(\varpi_l + a_l - 1)!$。我们所要求的组合数目必须从上述排列数

刘川制造

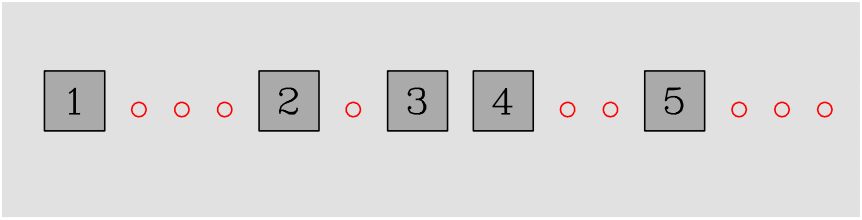

图 7.2：系统某个能级上一个典型的微观态。图中显示的微观态对应于第一个量子态上有 3 个粒子，第二个量子态上有 1 个粒子，第三个量子态没有粒子，第四个量子态上有 2 个粒子，第五个量子态上有 3 个粒子，等等。

目中扣除粒子之间的交换全排列数目 $a_l!$，还要扣除除了最左方盒子以外剩下盒子的排列数 $(\varpi_l-1)!$。所以，对于能级 ε_l，这个组合数是 $\frac{(\varpi_l+a_l-1)!}{a_l!(\varpi_l-1)!}$。将所有能级的组合数相乘，我们就得到了非定域玻色子系统在给定分布 $\{a_l\}$ 时的微观态数目 $\Omega_{B.E.}$：

$$\Omega_{B.E.}=\prod_l\frac{(\varpi_l+a_l-1)!}{a_l!(\varpi_l-1)!}\ , \tag{7.16}$$

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

$$\Omega_{F.D.}=\prod_l\frac{\varpi_l!}{a_l!(\varpi_l-a_l)!}\ , \tag{7.17}$$

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

$$\frac{a_l}{\varpi_l}<<1\ ,\quad \text{对于所有的 } l\ , \tag{7.18}$$

那么，我们可以容易地证明：

$$\Omega_{B.E.}=\Omega_{F.D.}=\frac{\Omega_{M.B.}}{N!}\ . \tag{7.19}$$

也就是说，当非简并条件成立时，玻色系统和费米系统在给定一个系统地分布 $\{a_l\}$ 时的微观态数目都等于该分布下经典定域系统的微观态数目再除以 $N!$。

刻 川 制 造

§26. 玻耳兹曼分布

在 §25 节中，我们计算了对于一个给定的能级分布 $\{a_l\}$ 时，系统总的可能的微观态数目。这个数目依赖于组成系统的粒子的统计特性。当粒子是定域的（可分辨的）经典粒子时，我们得到公式 (7.15) 中的麦克斯韦-玻耳兹曼的微观态数目；当粒子是非定域的（不可分辨的）玻色子时，我们得到公式 (7.16) 中的玻色-爱因斯坦的微观态数目；当粒子是非定域的（不可分辨的）费米子时，我们得到公式 (7.17)中的费米-狄喇克的微观态数目。

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

$$\sum_l a_l = N \ , \ \sum_l a_l \varepsilon_l = E \ , \tag{7.20}$$

时，使得系统微观态数目取极大值的分布 $\{a_l\}$ 称为系统的最可几分布（意思是这个分布出现的几率最大），我们暂时用 $\{\tilde{a}_l\}$ 来表示系统的最可几分布。下面，我们来求出定域的经典粒子组成的系统的最可几分布。对于量子的情形（即非定域的玻色子或费米子组成的系统），我们将在下一章中讨论。

对于 Maxwell-Boltzmann 定域系，它的微观态数目为：

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \varpi_l^{a_l} \ , \tag{7.21}$$

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

$$\log m! = m(\log m - 1) + \frac{1}{2}\log(2\pi m) + o(\frac{1}{m}) \ , \tag{7.22}$$

我们得到：

$$\log \Omega = N \log N - \sum_l a_l \log a_l + \sum_l a_l \log \varpi_l \ . \tag{7.23}$$

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

$$\delta \log \Omega = -\sum_l \log \frac{a_l}{\varpi_l} \delta a_l \ . \tag{7.24}$$

到目前为止，我们还没有考虑约束条件 (7.20)，对于约束条件取一次变分，并且引入两个拉格朗日乘子（ Lagrange multiplier ） α 和 β，我们得到系统微观态数目取极大值的条件：

$$\delta \log \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = -\sum_l \left(\log \frac{a_l}{\varpi_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l \right) \delta a_l = 0 \ . \tag{7.25}$$

刘川制造

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

$$a_l = \varpi_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \quad . \tag{7.26}$$

这就是定域系粒子数目按能级的最可几分布，称为玻耳兹曼分布。在上式中，我们已经将最可几分布略写为 $\{a_l\}$。[8] 玻耳兹曼分布中的常数 α 和 β 由下列约束条件确定：

$$N = \sum_l \varpi_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \quad , \quad E = \sum_l \varepsilon_l \varpi_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \quad . \tag{7.27}$$

以上我们求出了非定域系统的最可几分布，即玻耳兹曼分布的形式。我们只利用了系统的微观态对数的一阶变分等于零（适当引入拉格朗日乘子后）的条件。我们还必须检验相应的二阶变分，证明它小于零，从而说明所求得的最可几分布的确对应于系统微观态的极大值，而不是极小值。为此，我们考虑一个与最可几分布 $\{a_l\}$ 相差 $\{\delta a_l\}$ 的分布。直接的计算表明：

$$\log(\Omega + \Delta\Omega) = \log\Omega - \frac{1}{2}\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} \quad , \tag{7.28}$$

由于二阶的修正项永远小于零，我们发现最可几分布对应的的确是一个极大值。不仅如此，当 N 很大时，这还是一个非常陡的极大值。为了说明这一点，我们将上式稍加改写：

$$\log\frac{\Omega+\Delta\Omega}{\Omega} = -\frac{1}{2}\sum_l \left(\frac{\delta a_l}{a_l}\right)^2 a_l \quad . \tag{7.29}$$

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

$$\frac{\Omega+\Delta\Omega}{\Omega} = \exp(-\frac{1}{2}\epsilon^2 N) \quad . \tag{7.30}$$

一般说来 $N \sim 10^{23}$，所以，即使 $\epsilon \sim 10^{-6}$，我们仍然有：$(\Omega+\Delta\Omega)/\Omega \sim \exp(-10^{11})$，这个数目小得惊人。也就是说，即使在最可几分布附近很小的偏离，都足以将系统的微观态数目骤然减少许多个数量级。从上面得公式不难看出，数量级为 $(\delta a_l/a_l) \sim (1/\sqrt{N})$ 的相对偏差就足以对最可几分布造成衰减。也就是说，与最可几分布对应的是系统的一个极陡的极大值。

在 §25 节中，如果一个非定域的玻色子或费米子系统满足所谓的非简并条件，我们曾经证明了，与系统的一个固定的分布对应的微观态数目将不依赖于组成系统的粒子是玻色子还是费米子，它们的微观态数目都等于一个定域系的微观态数目再除以 $N!$（见公式 (7.19)）。由于 N 是一个常数，所以这将不影响最可几分布的推导。这就是说，在非简并条件下，一个非定域的玻色子或费米子系统的最可几分布也是我们已经求出的玻耳兹曼分布。下面我们会看到，一般的气体都满足非简并条件，所以玻耳兹曼分布是讨论气体的理想分布。

[8] 以后，除非我们有需要区分一个一般的分布 $\{a_l\}$ 和最可几分布 $\{\tilde{a}_l\}$，我们都将用 $\{a_l\}$ 来表示最可几分布。

刻川制造

§27. 玻色分布和费米分布

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

$$\begin{aligned}\Omega_{F.D.} &= \prod_l \frac{\varpi_l!}{a_l!(\varpi_l-a_l)!} \ , \\ \Omega_{B.E.} &= \prod_l \frac{(\varpi_l+a_l-1)!}{a_l!(\varpi_l-1)!} \ .\end{aligned} \tag{7.31}$$

同时，每一个分布还必须满足两个约束条件，即总粒子数和总能量的约束条件：

$$\sum_l a_l = N \ , \ \sum_l a_l\varepsilon_l = E \ . \tag{7.32}$$

我们首先推导费米子的最可几分布。将费米子的微观态数目取对数，得到：

$$\log\Omega_{F.D} = \sum_l \left[\varpi_l\log\varpi_l - a_l\log a_l - (\varpi_l-a_l)\log(\varpi_l-a_l)\right] \ , \tag{7.33}$$

其中我们假定 $\varpi_l >> 1$，$a_l >> 1$ 和 $(\varpi_l - a_l) >> 1$，并且利用了大宗量的Stirling公式：$\log m! \sim m(\log m - 1)$。注意，这个假设并不合适，因此我们这里的推导过程从数学上讲是不严格的。真正严格的推导可以从巨正则系综出发来推导出系统的平均分布（见第 §41 节末尾）。不过，最后得到的结果对于一个宏观系统没有任何区别，所以我们就采用了这里的简化推导。

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

$$\sum_l \left[-\log a_l + \log(\varpi_l - a_l) - \alpha - \beta\varepsilon_l\right]\delta a_l = 0 \ . \tag{7.34}$$

其中 α 和 β 分别是对应于粒子数和能量守恒的拉格郎日乘子。所以，我们费米子的最可几分布：

$$a_l = \frac{\varpi_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+1} \ , \tag{7.35}$$

其中的拉格郎日乘子由约束条件确定：

$$\sum_l \frac{\varpi_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+1} = N \ , \ \sum_l \frac{\varepsilon_l\varpi_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+1} = E \ . \tag{7.36}$$

公式 (7.35) 称为费米分布。用完全类似的方法，我们可以推导出玻色子遵从的分布。从玻色子的微观态数目出发，利用Stirling公式，引入相应于粒子数和能量守恒的拉格郎日乘子 α 和 β，最终我们得到：

$$a_l = \frac{\varpi_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1} \ , \tag{7.37}$$

刘川制造

其中的拉格郎日乘子由约束条件确定：

$$\sum_l \frac{\varpi_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1} = N \ , \ \sum_l \frac{\varepsilon_l \varpi_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1} = E \ . \tag{7.38}$$

公式 (7.37)称为玻色分布。

有时，我们将两者统一写成：

$$a_l = \frac{\varpi_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\pm 1} \ , \tag{7.39}$$

其中 $+$ 对应于费米分布；$-$ 对应于玻色分布。如果 α 满足：

$$e^{\alpha} >> 1 \ , \tag{7.40}$$

那么，显然费米分布和玻色分布都回到玻耳兹曼分布。并且这时有： $a_l << \varpi_l$。这就是所谓的非简并条件。

相关的阅读

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

刻 川 制 造

刘川制造

第八章　玻耳兹曼统计

本章提要

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

§28. 热力学公式

本节中我们利用上节中得到的玻耳兹曼分布来推导一个经典体系的热力学公式。系统的内能是组成系统的微观粒子的能量之和，所以：

$$U=\sum_l \varepsilon_l a_l=\sum_l \varepsilon_l \varpi_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \ . \tag{8.1}$$

我们引入子系配分函数 Z：

$$Z=\sum_l \varpi_l e^{-\beta\varepsilon_l} \ . \tag{8.2}$$

根据总粒子数的条件，我们有：

$$N=e^{-\alpha}Z \ . \tag{8.3}$$

我们将会看到，一个近独立子系的热力学性质将完全由其子系配分函数确定。首先，我们可以得到系统的内能的表达式：

$$\begin{aligned} U &= e^{-\alpha}\sum_l \varepsilon_l \varpi_l e^{-\beta\varepsilon_l} = e^{-\alpha}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\sum_l \varpi_l e^{-\beta\varepsilon_l} \\ &= \frac{N}{Z}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)Z = -N\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\log Z \ , \end{aligned} \tag{8.4}$$

其中我们利用了公式 (8.3)。这就是系统内能的统计物理表达式。

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

$$dU = đW + đQ = Y dy + đQ \ . \tag{8.5}$$

随着外参量 y 的变化，外界对系统的广义力为：

$$Y = \sum_l \frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y} a_l \ . \tag{8.6}$$

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

$$Y = -\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\log Z \ . \tag{8.7}$$

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

$$p = \frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log Z \ . \tag{8.8}$$

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

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

$$đQ = Y dy - dU = \sum_l \varepsilon_l da_l \ . \tag{8.9}$$

刘川制造

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

$$\frac{1}{T}đQ = dS \ , \tag{8.10}$$

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

$$\beta(dU - Ydy) = -N\beta d\left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}\right) + N\frac{\partial \log Z}{\partial y}dy \ . \tag{8.11}$$

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

$$d\log Z = \frac{\partial \log Z}{\partial \beta}d\beta + \frac{\partial \log Z}{\partial y}dy \ . \tag{8.12}$$

所以我们得到：

$$\beta(dU - Ydy) = Nd\left(\log Z - \beta\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}\right) \ . \tag{8.13}$$

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

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \ , \tag{8.14}$$

其中 k_B 将只可能是 S 的函数。实际上可以证明，它只能是一个普适常数，不能依赖于 S。[1] 它的具体数值，可以从理想气体中得到，结果是：

$$k_B = \frac{R}{N_0} = 1.381 \times 10^{-23} J/K \ , \tag{8.15}$$

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

$$S = Nk_B\left(\log Z - \beta\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}\right) \ , \tag{8.16}$$

其中在积分过程中，我们已经将积分常数选为零。

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

$$F = -Nk_B \log Z \ . \tag{8.17}$$

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

刻 川 制 造

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

一个系统的子系配分函数的计算依赖于组成系统的粒子的能级，这是一个纯粹量子力学问题。一旦粒子的能级求出后，系统的热力学性质可以由统计物理的方法求出。

§29. 玻耳兹曼关系

¶ 利用上节中得到的熵的统计表达式，我们可以证明一个在统计物理发展中十分著名的关系－玻耳兹曼关系。首先利用粒子数 N 和子系配分函数 Z 的关系 (8.3)，两边取对数有： $\log Z = \log N + \alpha$。将此式带入熵的统计表达式 (8.16) 中，同时利用粒子数和能量的约束关系，得到：

$$S = k_B(N\log N + \alpha N + \beta E) = k_B\left(N\log N + \sum_l (\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l\right) \quad . \tag{8.18}$$

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

$$S = k_B\left(N\log N + \sum_l a_l\log\varpi_l - \sum_l a_l\log a_l\right) \quad . \tag{8.19}$$

现在我们倒着利用 Stirling 公式，得到：

$$S = k_B\log\Omega_{M.B.} \quad . \tag{8.20}$$

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

历史 7 *由于受到各方面的攻击（特别是唯能论者 Oswald ），玻耳兹曼的情绪十分的沮丧。他的性格本来就很郁闷，特别是到了1906年。于是，他决定与家人一起到意大利 Trieste 附近的 Duino 海湾去度假。大约是寂静美丽的亚得里亚海与他波涛汹涌的内心世界无法达成平衡，玻耳兹曼就在度假期间自杀身亡，当时他的妻子和女儿都正在海里游泳，毫不知情。后来，玻耳兹曼被安葬在维也纳的公墓中，墓碑上没有墓志铭，只有一个极其简洁优美的公式，就是我们这里的玻耳兹曼关系 (8.20)。*

¶ 在玻耳兹曼关系中的系统微观态数目 Ω 是与系统最可几分布相对应的微观态数目。对于一个宏观系统，由于与最可几分布相应的是微观态数目的一个极陡的极大值，所以公式 (8.20) 中的微观态数目 Ω 也可以看成是系统全部的微观态数目。系统所具有的微观态数目越多，它的“混乱度”就越大，所以说熵实际上是宏观系统的混乱度的体现。

刘川制造

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

下面我们就玻耳兹曼关系做几点说明。

- 玻耳兹曼关系是在系统处于平衡态的情况下得到的。但是公式 (8.20) 也可以作为非平衡态系统的熵的定义。
- 虽然玻耳兹曼关系是对经典的、定域粒子组成的近独立子系得到的，但是我们将会看到，它对于非定域的全同玻色子或费米子组成的量子体系也是适用的。
- 玻耳兹曼关系是统计物理中对熵给出的一个统计解释。它实际上隐含了一个熵常数的选取。从量子的角度讲，这种选取是合理的。在绝对零度附近时，系统处于它的基态上，如果系统的基态能级是不简并的[2]，那么，我们立刻得到一个结论：当接近绝对零度时，系统的熵将趋于零。这正是所谓的能斯特（Nernst）定理的结论（加上普朗克对于绝对熵的选取）。由此可见，绝对熵实际上是一个量子力学的结果。

§30. 经典极限与能均分定理

§30.1. 经典极限

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

所以，如果我们认为全同粒子是可以分辨的（例如对于定域系），我们前面已经看到，遵从费米-狄喇克或玻色-爱因斯坦统计的粒子系统的微观态数目将与玻耳兹曼系统的相同，所以，所得到的最可几分布也相同，都是麦克斯韦-玻耳兹曼分布。如果在此基础上，再假定系统的能级十分稠密，可以认为是准连续的，即：

$$\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T} << 1 \ , \tag{8.21}$$

那么，粒子的运动状态的描述可以认为是准连续的。如果用 ε_l 表示粒子的广义坐标和广义动量处于 μ-空间 $\Delta\omega_l$ 范围中时的能量数值，它是粒子的广义坐标和广义动量的连续函数。我们可以利用准经典近似下，微观态数目与 μ-空间体积元的对应关系，将简并度 ϖ_l

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

刻川制造

换成 μ-空间体积元中的微观态数目 $\frac{\Delta\omega_l}{h^r}$。于是，我们得到麦克斯韦-玻耳兹曼分布的经典表达式：

$$a_l = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h^r} \quad , \tag{8.22}$$

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

经典的配分函数为：

$$Z = \sum_l e^{-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h^r} \quad , \tag{8.23}$$

当 $\Delta\omega_l$ 取得足够小时，上式可以用积分代替：

$$Z = \int e^{-\beta\varepsilon}\frac{d\omega}{h^r} \quad , \tag{8.24}$$

所有的热力学公式都保持不变。

注意经典的麦克斯韦-玻耳兹曼分布又可以写成：

$$a_l = \frac{N}{Z}e^{-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h^r} \quad , \tag{8.25}$$

我们看到，上式中的 h^r 因子将与配分函数 Z 中的相同因子消去，所以粒子分布 a_l 的经典极限表达式中将不含有普郎克常数 h，与纯粹经典的统计力学的结果一致。唯一例外的物理量是熵，熵的表达式中将出现普郎克常数，它出现在熵常数中。我们再次看到，要确定绝对熵，是一个量子力学的结果。

§30.2. 能均分定理

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

定理 5 *对于一个处在温度为 T 的热平衡状态的经典系统，其粒子能量 ε 中的每一个平方项的统计平均值为 $\frac{1}{2}k_BT$。*

我们首先讨论动能的情形。粒子的动能 ε_K 的表达式为：

$$\varepsilon_K = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{r} a_i p_i^2 \quad , \tag{8.26}$$

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

$$\overline{\frac{1}{2}a_1p_1^2} = \frac{1}{Z}\int \frac{1}{2}a_1p_1^2 e^{-\beta\varepsilon}\frac{dq_1\cdots dq_r dp_1\cdots dp_r}{h^r} \quad . \tag{8.27}$$

刘川制造

对于 p_1 的积分运用分布积分：

$$\int \frac{1}{2}a_1 p_1^2 e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2} dp_1 = \frac{1}{2\beta}\int e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2} dp_1 \ . \tag{8.28}$$

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

$$\overline{\frac{1}{2}a_1 p_1^2} = \frac{1}{2}k_B T \ . \tag{8.29}$$

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

对于粒子的势能项 ε_P，如果其中的一部分含有如下的平方项：

$$\varepsilon_P = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{s} b_i q_i^2 + \varepsilon'(q_{s+1}, \cdots, q_r) \ , \tag{8.30}$$

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

$$\overline{\frac{1}{2}b_1 q_1^2} = \frac{1}{2}k_B T \ . \tag{8.31}$$

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

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

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{M} c_i \xi_i^2 + \varepsilon'(\xi_{M+1}, \cdots, \xi_{2r}) \ , \tag{8.32}$$

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

历史 8 *在历史上，能均分定理对于统计物理的早期发展，特别是气体分子运动论的建立起了十分重要的作用。麦克斯韦提出它的气体分子速率分布后，利用能均分定理研究了气体的热容量问题。玻耳兹曼也进行了许多工作。所得到得结果是相当矛盾的。一方面，气体分子运动论显然可以解释相当多的气体（主要是单原子和双原子分子气体）的热容量；另一方面，对于多原子分子气体的热容量则明显地与实验吻合得不好。这在当时得科学界引起了极大的争论。按照麦克斯韦的观点，分子具有 3 个平动自由度和 3 个转动自由度，另外还有很多振动自由度。它们的经典能量表达式都符合能均分定理的形式，所以，多原子分子组成的气体的摩尔热容量应当是很大。但是，实际上，实验测到的要小一些，比较接近 $\frac{5}{3}RT$。*

刻 川 制 造

历史 9 *由于与实验的差别，麦克斯韦为此甚至认为（1860年）：气体分子运动论恐怕不是一个正确的理论。麦克斯韦对于自己的理论似乎是个相当悲观的人，尽管他对待生活的态度是极为乐观的。类似的情况还发生在另一件相关的事情上。1859年5月，麦克斯韦根据分子运动论的推导，得到了流体粘滞系数的表达式。分子运动论的预言与常规的经验感觉不一致，它预言流体的粘滞系数不依赖于流体的密度。为此，麦克斯韦写信给当时流体力学的专家 George Gabriel Stokes 询问此事的实验情况。麦克斯韦甚至在信中提到：这也许是彻底驳倒分子运动论的一个有利的证据。Stokes 的回信也说：分子运动论的结论与实验不符，因为，如果流体的密度趋于零，显然它的粘滞系数也趋于零。所以，麦克斯韦在1860年的论文中，对于气体分子运动论持相当悲观的态度，尽管这并没有停止他在这方面的工作。*

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

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

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

$$C_V = 3R \ . \tag{8.33}$$

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

§31. 经典理想气体

本节处理理想气体的统计性质。这是我们运用统计物理的方法处理的第一个、也是十分重要的一个例子。

§31.1. 单原子分子理想气体的热力学函数

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

刘川制造

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

$$\Delta\varepsilon \sim \frac{\hbar^2}{mL^2} \ , \tag{8.34}$$

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

$$Z = \frac{1}{h^3}\int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}dxdydzdp_xdp_ydp_z \ . \tag{8.35}$$

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

$$Z = V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \ . \tag{8.36}$$

按照压强的统计力学公式，很容易求出单原子分子理想气体的压强：

$$p = \frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log Z = \frac{Nk_BT}{V} \ , \tag{8.37}$$

也就是说，气体满足理想气体状态方程。按照内能的统计物理公式，我们有：

$$U = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z = \frac{3}{2}Nk_BT \ , \tag{8.38}$$

与能均分定理的结论一致。

¶ 按照熵的统计物理公式，我们有：

$$\begin{aligned} S &= Nk_B\left(\log Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z\right) \\ &= \frac{3}{2}Nk_B\log T + Nk_B\log V + \frac{3}{2}Nk_B\left[1+\log\left(\frac{2\pi mk_B}{h^2}\right)\right] \ . \end{aligned} \tag{8.39}$$

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

$$S = Nk_B\left(\log Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z\right) - k_B\log N! \ . \tag{8.40}$$

这样一来，熵的表达式就变成：

$$S = \frac{3}{2}Nk_B\log T + Nk_B\log\frac{V}{N} + \frac{3}{2}Nk_B\left[\frac{5}{3}+\log\left(\frac{2\pi mk_B}{h^2}\right)\right] \ . \tag{8.41}$$

刻 川 制 造

它满足熵是广延量的要求。其实，所加上的一项可以用粒子的全同性来理解。我们在前面已经看到，当非简并条件得到满足时，[3] 量子统计的费米－狄喇克统计和玻色－爱因斯坦统计所对应的微观态数目都回到经典的麦克斯韦－玻耳兹曼统计的微观态数目再除以$N!$。这个因子恰恰反映了微观全同粒子的不可分辨性所遗留的影响。按照熵与微观态数目的玻耳兹曼关系，象气体这样的经典的、非定域系的熵应当是 $k_B \log(\Omega_{M.B.}/N!)$，这就解释了吉布斯佯谬。

§31.2. 麦克斯韦速度分布律

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

$$e^{-\alpha} = n\lambda_T^3 = n\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2} \quad , \tag{8.42}$$

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

$$N\left(\frac{1}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2mk_BT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \quad . \tag{8.43}$$

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

$$f(v_x,v_y,v_z)dv_x dv_y dv_z = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{1m}{2k_BT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \quad . \tag{8.44}$$

函数 $f(v_x,v_y,v_z)$ 满足以下的归一化条件：

$$\int f(v_x,v_y,v_z)dv_x dv_y dv_z = n \quad , \tag{8.45}$$

公式 (8.44) 就是著名的麦克斯韦速度分布律，它是适用于任何理想气体（不仅仅是单原子理想气体）分子平动速度的分布。

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

$$4\pi n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_BT}v^2} v^2 dv \quad . \tag{8.46}$$

[3] 按照非简并条件必须有 $(a_l/\varpi_l) << 1$，由于 $(a_l/\varpi_l) = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$，只需要 $e^{-\alpha} << 1$，就可以满足非简并条件。对于一般的单原子分子气体，利用关系 $e^{-\alpha} = N/Z$ 及公式 (8.36)，这个条件变为：$n\lambda_T^3 << 1$，其中 $n = N/V$ 是气体的密度，$\lambda_T = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{1/2}$ 称为气体分子的热波长。

刘川制造

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

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}} \ , \tag{8.47}$$

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

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2k_BT}v^2} v^3 dv = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} \ , \tag{8.48}$$

以及：

$$v_s^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2k_BT}v^2} v^4 dv = \frac{3k_BT}{m} \ , \tag{8.49}$$

所以，我们有：

$$v_s = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}} \ , \tag{8.50}$$

§31.3. 理想气体的热容量

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

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

$$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^r + \varepsilon^v \ . \tag{8.51}$$

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

$$\begin{aligned} Z &= \sum \varpi_l e^{-\beta\varepsilon_l} = \left(\sum_t \varpi^t e^{-\beta\varepsilon^t}\right) \cdot \left(\sum_r \varpi^r e^{-\beta\varepsilon^r}\right) \cdot \left(\sum_t \varpi^v e^{-\beta\varepsilon^v}\right) \\ &= Z^t \cdot Z^r \cdot Z^v \ , \end{aligned} \tag{8.52}$$

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

刻 川 制 造

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

$$U = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z = U^t + U^r + U^v \quad . \tag{8.53}$$

所以，气体的热容量的贡献也可分为三部分之和：

$$C_V = C_V^t + C_V^r + C_V^v \quad . \tag{8.54}$$

我们前面已经分析过，只要在宏观的容器中且温度不太低，气体分子的平动能级总是很稠密的，所以完全可以用积分代替求和。其结果是，气体分子的质心平动部分对热容量的贡献正如经典统计中能均分定理所预言的，即： $C_V^t = \frac{3}{2}Nk_B$。

¶ 如果我们将双原子分子的振动看成是简谐振动，[4] 其圆频率为 ω，振动对于内能的贡献是：

$$U^v = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \quad . \tag{8.55}$$

我们看到，振动部分对于内能的贡献依赖于振动的特征能量 $\hbar\omega$ 与 k_BT 的关系。在通常温度（不太高）下，由于对于一般的双原子分子都有 $\theta_v \equiv \hbar\omega/k_B >> T$，其中 θ_v 称为分子振动的振动特征温度， 其量级一般为 10^3K [5]，远大于通常的室温。于是我们得到：

$$C_V^v = Nk_B\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}} \quad , \tag{8.56}$$

也就是说，振动部分对于气体热容量的贡献指数地趋于零。所以，量子力学告诉我们，通常情形下，气体分子的振动对于其热容量的贡献是非常小的。从物理上讲，这意味着气体分子的振动能级的间隔 $\hbar\omega$ 远远大于 k_BT，所以，分子被激发到高振动能级的几率几乎为零。也就是说，所有的振动模式都被冻结在基态上，从而对于热容量没有贡献。事实上，对于大多数的气体分子，它们的振动特征温度都相当大，以至于当温度较低时，振动自由度根本不参加能量均分，从而对气体的热容量没有明显贡献；如果温升高到 10^3K 以上时，这些分子又变得不稳定，可能分解为原子。对于这类分子构成得气体，它们的振动自由度完全对热容量没有可观的贡献。当然，例外也是有的。如果气体分子的某个振动模式的固有频率格外低，这时，它的振动特征温度也特别低。于是，这种振动模式可以对气体的热容量有相当大的贡献。

¶ 与分子的振动不同，分子的转动所对应的特征能量一般是小于室温时的 k_BT 的。我们以异核的双原子分子（例如：HCl，CO等）为例，来说明转动自由度对于气体热容量的贡献。按照量子力学，分子转动的能级为：

$$\varepsilon^r = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I} \quad , \tag{8.57}$$

[4] 分子的振动是一个比较复杂的量子力学问题。在简谐近似下，它可以按照分子的对称性分为多个简正模式，每一个模式具有一定的频率。这些频率可以通过分子的光谱线来测定。

[5] 下面的数量级估计有助于我们了解分子的振动特征温度。一般来说，分子振动的特征能量为 $10^{-1}eV$，相当于 10^3K 左右。这就决定了多数气体分子的振动特征温度是这个数量级。

刘川制造

其中 $j=0,1,\cdots$ 为转动量子数，它标志了双原子分子的角动量； I 是分子的转动惯量。这个能级的简并度是 $2j+1$。所以，分子转动部分的子系配分函数为：

$$Z^r=\sum_j(2j+1)e^{-\frac{j(j+1)\hbar^2}{2Ik_BT}}=\sum_j(2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} \quad , \tag{8.58}$$

其中我们引入了分子的转动特征温度 $\theta_r\equiv\hbar^2/(2Ik_B)$，它依赖于分子的转动惯量，可以通过分子的光谱线来测量。对于大多数双原子分子来说，它们的转动特征温度一般是 10^0-10^1K 的数量级。因此，在通常室温情形下，我们有 $T>>\theta_r$。这意味着，我们可以利用经典统计来处理分子转动自由度。也就是说，上式中的求和可以用积分来替代。如果令 $x=(\theta_r/T)j(j+1)$，那么，$dx=(\theta_r/T)(2j+1)$ （因为 $dj=1$ ）。所以，我们得到：

$$Z^r=\int_0^\infty\frac{T}{\theta_r}dxe^{-x}=\frac{2I}{\beta\hbar^2} \quad . \tag{8.59}$$

由此，我们得到双原子分子转动自由度对于其内能的贡献为：

$$\begin{aligned} U^r &= -N\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z^r=Nk_BT \quad , \\ C_V^r &= Nk_B \quad . \end{aligned} \tag{8.60}$$

这正是经典统计中能均分定理的结果，即：双原子分子的两个转动自由度各贡献 $\frac{1}{2}k_BT$ 的能量，或者说，各贡献 $\frac{1}{2}k_B$ 的热容量，所以转动自由度对摩尔热容量的贡献为 $N_Ak_B=R$。

¶ 如果双原子分子的两个原子核是相同的，例如 H_2，O_2 等，那么量子的全同性原理要起作用。其结果是会影响到双原子分子的转动量子数 j 的可能取值，使得它与双原子分子的两个原子核的核自旋位形发生关联。以 H_2 分子为例，可以有两种核自旋的位形，一种是两个氢核的核自旋平行，这种氢称为正氢（Orthohydrogen）；另一种位形是两个氢核的核自旋反平行，这种氢称为仲氢（Parahydrogen）。两种氢的分子相对稳定，很难互相转换。在自然界的氢气中，正氢占 3/4；仲氢占 1/4。全同性原理要求，仲氢中的转动量子数 j 只能取偶数；正氢中的转动量子数 j 只能取奇数。[6] 因此，正氢和仲氢的转动部分的配分函数应当分别来求。我们用 Z_o^r 和 Z_p^r 来分别表示正氢和仲氢的转动配分函数，于是有：

$$\begin{aligned} Z_o^r &= \sum_{j=1,3,\cdots}(2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} \quad , \\ Z_p^r &= \sum_{j=0,2,\cdots}(2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} \quad , \end{aligned} \tag{8.61}$$

[6] 由于氢核是费米子，所以整个核系统的波函数必须是反对称的。整个核系统的波函数可以写成自旋波函数与轨道波函数的乘积。如果氢核的自旋相互平行，构成总自旋为 1 的“三重态”，那么系统的自旋波函数就是对称的，所以系统的轨道波函数必须是反对称的，才能使两者的乘积是反对称的，这就要求转动量子数 j 必须是奇数。类似地，如果氢核的自旋相互反平行，构成总自旋为 0 的“单态”，那么系统的自旋波函数就是反对称的，所以系统的轨道波函数必须是对称的，才能使两者的乘积是反对称的，这就要求转动量子数 j 必须是偶数。

刻 川 制 造

由于自然界中正氢和仲氢各占 3/4 和 1/4，所以，氢气的热容量中来自转动自由度的贡献为：

$$C_V^r = \frac{3}{4}C_{Vo}^r + \frac{1}{4}C_{Vp}^r \ , \tag{8.62}$$

其中 C_{Vo}^r和C_{Vp}^r 分别是正氢和仲氢的转动自由度对热容量的贡献。对于氢来说，实验上测定的转动特征温度大约是 $85K$，所以在通常室温下仍然有 $\theta_r << T$，也就是说，可以利用经典近似。于是我们发现，正氢和仲氢的子系配分函数的求和变成：

$$\sum_{j=1,3,\cdots}(2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} \sim \sum_{j=0,2,\cdots}(2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} \sim \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{\infty}(2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} \tag{8.63}$$

也就是说，在经典近似下，正氢和仲氢的区别消失，我们仍然得到经典统计的结果：双原子分子转动自由度对于气体摩尔热容量的贡献为 R。氢的转动特征温度是所有分子中最高的，所以，当温度降到 $100K$ 附近或以下时，经典近似就不能用了。这时，正氢和仲氢的区别也变得显著。要精确计算氢的热容量中转动自由度的贡献，必须用分立的求和而不能用积分；同时，正氢和仲氢也要分开处理。这样得到的理论预言与实验很好地吻合。另一种需要类似处理的是氢的同位素组成的分子 D_2，它也具有较高的转动特征温度。但是需要注意的是，由于氘核是核自旋为 1 的玻色子，因此正氘与仲氘的丰度以及与之对应的转动量子数也不同于氢的情形。具体地说，有 2/3 的氘的自旋波函数是对称的，其转动量子数 j 必须取偶数；有 1/3 的氘的自旋波函数是反对称的，其转动量子数 j 必须取奇数。其他的讨论则完全与氢的情形一样。

¶ 一般来说，气体分子内部的电子的运动是不会对气体的热容量有可观的贡献的。原因就在于内部电子的能级间隔很大，一般在 eV 的数量级。我们知道，$1\text{eV} \sim 10^4K$，所以，在通常温度下这些内部自由度不可能被激发，对气体的热容量没有贡献。如果温度真的高到 10^4K，气体分子往往会分解成原子。因此，对于分子构成的气体而言，其分子内部的电子运动对于热容量的贡献总是可以忽略的。在分子的量子力学的能级中，其内部电子的不同能级之间的能级差 $\Delta\varepsilon^e$ 是最大的，数量级是 $1 \sim 10eV$；其次是分子的振动能级的能级差 $\Delta\varepsilon^v$，大约是 $10^{-1}eV$；能级差最小的是分子的转动能级，其能级差大约是 $10^{-4} \sim 10^{-3}eV$。[7] 这就造成以上三种运动的特征温度分别为： 10^4K，$10^2 \sim 10^3K$ 和 $10 \sim 10^2K$。当温度远大于某一种运动的特征温度时，对于那种运动模式就可以运用经典统计的能均分定理；反之，如果温度接近特征温度，那么我们只能用量子统计；在另一

[7] 这在量子力学中是可以得到解释的。造成这种能级间隔的差异来源于电子质量与原子核质量之间所存在的巨大差异。因此，在研究分子的量子力学能级时，可以先认为原子核是固定不动的，电子在固定的核的库仑场中运动。由此可以解出电子运动的能级，称为电子项（electronic term），也就是我们所说的内部电子能级 ε^e。当电子处在某个电子态时，它对原子核有个反馈作用，这种作用等效于为原子核提供了一个相互作用势能。对于双原子分子而言，两个原子核可以在这个等效势能的最小值附近振动，这就是分子的振动能级 ε^v。最后，原子核体系整体的转动给出分子的转动能级 ε^r。这就是所谓的 Born-Oppenheimer 近似。简单的数量级估计可以说明，这三种能级的间隔满足：$\Delta\varepsilon^v = \sqrt{m/M}\Delta\varepsilon^e$，$\Delta\varepsilon^r = (m/M)\Delta\varepsilon^e$，其中 m，M 分别是电子和原子核的质量。

刘川制造

个极端，如果温度远低于某种运动模式的特征温度，那么该运动模式就很难被激发，系统基本上被冻结在该模式的基态上，因此，这个模式就不会对热容量有贡献。总之，正如我们在这一小节开始所说的，只要我们仔细区分量子与经典统计的适用范围，统计物理理论都得到了与实验高度吻合的结果，获得了巨大成功。

§32. 二能级系统与顺磁性

¶ 作为麦克斯韦－玻耳兹曼统计的一个直接的应用，我们来讨论一下具有广泛代表性的二能级系统。我们这里所指的二能级系统是指一个近独立子系，它的每个子系统的能量都只能取两个分立能级中的一个。这是一类具有广泛应用的系统，任何一个量子系统，只要我们所关心的能量尺度仅仅涉及两个能级之差（其他的能级或者根本不存在、或者与这两个能级相距很远），都可以利用这个二能级系统来近似地描述。具体的例子如：磁场中无相互作用的自旋 1/2 的粒子组成的系统；高分子系统等等。

为方便起见，我们设每个子系只能处在两个量子态：α 和 β，它们相应的能量分别为：$E_\alpha = +\Delta$ 以及 $E_\beta = -\Delta$。同时，假定系统遵从经典麦克斯韦－玻耳兹曼统计。于是，子系配分函数为：

$$z = e^{-\beta\Delta} + e^{\beta\Delta} = 2\cosh(\beta\Delta) \ . \tag{8.64}$$

由此，我们可以得到系统的平均内能：

$$U = -N\Delta\tanh(\beta\Delta) \ . \tag{8.65}$$

计算这样的系统的熵也是轻而易举的，我们得到：

$$S = Nk_B\left[\log\left(2\cosh(\beta\Delta)\right) - \beta\Delta\tanh(\beta\Delta)\right] \ . \tag{8.66}$$

这个系统还具有一个十分有趣的现象，那就是它可以出现所谓的“负温度”的现象：也就是说：$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_\Delta$ 可以小于零。当然，要在实验上实现它是困难的，目前只有在核自旋系统中实现过。在一般的电子系统中，由于电子还有平动自由度以及自旋－轨道耦合，所以负温度状态是无法实现的。

¶ 下面我们简要讨论一下物质的顺磁性问题。一般说来，物质的磁性是一个十分复杂而广泛的课题。关于它的讨论足可以轻易地填满一本 700 页的专著。这里我们只想应用近独立子系的经典统计理论来分析一下顺磁物质的磁性质，特别是它的磁导率随温度的变化关系。顺磁性只是物质磁性中的最为简单一种。[8]显示顺磁性的物质的例子有：离子晶体（如过渡元素的盐）、磁性分子气体（具有不饱和的电子轨道的原子组成的分子）

[8]物质的磁性还包括：逆磁性、铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性等等。这些磁性质的物理理论也更为复杂，我们将在系综理论中对铁磁性的平均场理论做一个初步的讨论，参见本讲义的第 §43 节中的讨论。

刻川制造

等。磁性从本质上讲是一种量子力学效应，我们所研究的顺磁物质可以看成是近独立的磁矩所组成的体系。一般来讲，每个微粒的磁矩与其角动量成正比：

$$\boldsymbol{\mu}^{(i)} = g\mu_B \mathbf{J}^{(i)} \ , \tag{8.67}$$

其中$\boldsymbol{\mu}^{(i)}$是第 i 个粒子的磁矩，μ_B 是玻耳磁子，$\mathbf{J}^i$ 是该粒子的角动量，g 称为回转因子。在顺磁物质中，我们可以忽略这些磁性粒子之间的相互作用。当存在一个外加磁场时，每一个磁矩都分别与外磁场发生磁相互作用。这样就构成了一个近独立子系。如果我们取外磁场的方向为 z 方向，那么第 i 个磁矩与外磁场的相互作用的 Zeemann 能量为：

$$\varepsilon_i = -\boldsymbol{\mu}^{(i)} \cdot \mathbf{H} = -g\mu_B H J_z^{(i)} \ . \tag{8.68}$$

也就是说，每一个子系的能量正比于它的角动量沿外磁场方向的投影 $J_z^{(i)}$。

现在我们首先讨论最为简单的情形，即每个磁矩的总角动量为 $1/2$ ：$J = 1/2$，这就构成了一个典型的二能级系统：$\Delta = g\mu_B H/2$。显然，每一个自旋处于能量为 Δ 和 $-\Delta$ 的几率分别为：

$$\begin{aligned} P_+ &= \frac{e^{-\beta\Delta}}{e^{\beta\Delta} + e^{-\beta\Delta}} \ , \\ P_- &= \frac{e^{\beta\Delta}}{e^{\beta\Delta} + e^{-\beta\Delta}} \ . \end{aligned} \tag{8.69}$$

由于只有两个能级，显然有：$P_+ + P_- = 1$。注意到一个自旋处在 $+\Delta$ 态时它对于磁矩的贡献为 $-g\mu_B/2$；而它处在 $-\Delta$ 态时它对于磁矩的贡献为 $+g\mu_B/2$。因此，一个自旋的平均磁矩就是上面两个值的加权平均：

$$< \boldsymbol{\mu}_z >= \frac{1}{2}\left(g\mu_B P_- - g\mu_B P_+\right) = \frac{g\mu_B}{2}\tanh(\beta\Delta) \ , \tag{8.70}$$

现在我们将一个粒子的平均磁矩乘以单位体积中的粒子数 n，就得到外磁场下，顺磁物质中单位体积中的平均磁矩，也就是顺磁物质的磁极化矢量 $\mathbf{M}$ 沿外磁场方向的分量 M_z：

$$M_z = n < \boldsymbol{\mu}_z >= \frac{ng\mu_B}{2}\tanh\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right) \ . \tag{8.71}$$

在磁场很弱时，我们可以将上式的右边展开，得到：

$$M_z = \frac{ng^2\mu_B^2 H}{4k_B T} \ , \tag{8.72}$$

因此，我们看到，顺磁物质中的磁极化矢量正比于所加的外磁场，它们之间的比例系数就是磁化率 χ：

$$\chi = \frac{ng^2\mu_B^2}{4k_B T} \ . \tag{8.73}$$

也就是说，顺磁物质的磁化率与温度成反比。这个定律称为居里定律，它与实验的符合相当好。即使是具有铁磁性的物质，当温度远高于它的居里温度时，也呈现顺磁性。其磁化率也可以用居里定律来描述。

刘川制造

¶ 对于一般的 J，按照量子力学，$J_z^{(i)}$ 只能取 $2J+1$ 个分立的值，即：$J_z^{(i)} = -J, -J+1, \cdots, J-1, J$，其中 J 是粒子的总角动量。这时我们得到的磁化率的公式为：[9]

$$\chi = \frac{J(J+1)ng^2\mu_B^2}{3k_BT} \quad . \tag{8.74}$$

¶ 最后，我们顺便说一下，以上的讨论完全可以应用于电偶极矩与外电场相互作用的情形。类似的，我们可以求出物质的电极化率，它也与温度成反比。

相关的阅读

这时内容比较庞杂的一章，主要的原因是玻耳兹曼统计的应用范围实在是太广泛了。当然，在实际的授课过程中，由于与普通物理热学课程的某些内容的重合，关于理想气体的内容都被略去了（除了热容量以外）。二能级系统与物质顺磁性也是比较“经典”的内容，但是他的应用范围十分广泛。Franz Mohling 的书[11] 中对于二能级系统也有不错的讨论。

[9] 类似于公式 (8.71)，我们也可以得到磁极化强度的表达式，它是用所谓的布里渊函数表达。

刻 川 制 造

刘川制造

第九章　玻色和费米统计

本章提要

- 量子统计下的热力学公式（§33）
- 理想玻色气体与玻色爱因斯坦凝聚（§34）
- 黑体辐射（§35）
- 固体热容量（§36）
- 理想费米气体（§37）

§33. 热力学公式

下面我们推导量子统计下的热力学公式，其推导过程与经典的玻耳兹曼统计下的推导十分类似。首先，我们引进巨配分函数 Ξ：

$$\Xi = \prod_l [1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}]^{\pm\varpi_l} \ , \tag{9.1}$$

其中上一行的符合对应于费米子，下一行的符号对应于玻色子。于是，巨配分函数的对数可以写成：

$$\log \Xi = \pm \sum_l \varpi_l \log(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) \ , \tag{9.2}$$

这样一来，总粒子数 $\bar{N}$ 可以写成：

$$\bar{N} = \sum_l a_l = -\frac{\partial}{\partial\alpha} \log \Xi \ . \tag{9.3}$$

类似的，系统的内能 U 可以写成：

$$U=\sum_l \varepsilon_l a_l=-\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi \ . \tag{9.4}$$

外界对系统的、与广义坐标 y 对应的广义外力 Y 是：

$$Y=\sum_l \frac{\partial\varepsilon_l}{y}a_l=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\log\Xi \ . \tag{9.5}$$

以上式子的一个重要的特例就是系统的压强：

$$p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log\Xi \ . \tag{9.6}$$

¶ 下面我们确定系统的熵的统计表达式。利用上面得到的系统内能和广义力的表达式，我们得到：

$$\beta(dU-Ydy)=d\left(\log\Xi-\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\log\Xi-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi\right)-\alpha d\bar{N} \ , \tag{9.7}$$

其中，我们利用了 $\log\Xi$ 作为 α、β 和 y 的函数的全微分展开式。对于一个闭系，$d\bar{N}=0$，因此我们有：

$$\beta(dU-Ydy)=d\left(\log\Xi-\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\log\Xi-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi\right) \ . \tag{9.8}$$

与热力学第二定律比较得知：β 也是一个积分因子，从而必定有：

$$\beta=\frac{1}{k_BT} \ , \tag{9.9}$$

其中 k_B 为一个普适常数，T 为绝对温度。非简并条件下，量子统计要回到经典统计，于是，以理想气体为例得知 k_B 就是玻耳兹曼常数。同时，也得到了熵的表达式：

$$S=k_B\left(\log\Xi-\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\log\Xi-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi\right) \ , \tag{9.10}$$

其中我们选取了积分常数为零，这样以来，通过 $\log\Xi$ 的定义以及最可几分布的表达式，可以验证：

$$S=k_B\log\Omega \ , \tag{9.11}$$

也就是说，无论对于费米分布或是玻色分布，玻耳兹曼关系都成立。如果我们的系统是一个开放系，粒子数目可以变化。与开系的热力学基本方程比较，我们立刻得到：

$$\alpha=-\frac{\mu}{k_BT} \ , \tag{9.12}$$

这就给出了拉格朗日乘子 α 的物理意义，它是与一个粒子的化学势相联系的。

¶ 总之，只要计算出量子系统的巨配分函数 Ξ 作为 α、β 和 y 的函数，就可以完全确定这个系统的统计热力学性质。在热力学中，我们曾经说明了，对应于温度、体积和化学势的热力学特性函数是所谓的巨势：$J=F-\bar{N}\mu=-pV$。现在，我们又证明了巨配分函数也是相同一组变量的特性函数，所以，我们很自然想到这两者之间有着简单联系。的确，将上面得到的热力学公式带入，不难验证：

$$J=-k_BT\log\Xi \ . \tag{9.13}$$

刘川制造

§34. 理想玻色气体

这一节中我们利用玻色分布来讨论理想玻色气体组成的系统。我们将首先讨论一般的非相对论性的理想玻色气体，说明可能出现的所谓玻色-爱因斯坦凝聚现象；然后，我们再讨论一些具体的例子。比如黑体辐射（光子气体）以及固体比热的理论（声子气体）。

§34.1. 非相对论性理想玻色气体

¶ 为了简单起见，这一小节中我们假定组成气体的玻色子的自旋是 0。同时，我们假定这些玻色子的能量不太高以至于可以利用非相对论来处理。所以，每个粒子的能量为：

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \ , \tag{9.14}$$

其中 m 是玻色子的质量，$\mathbf{p}$ 是它的平动动量。于是，我们可以写出系统的巨配分函数的对数的表达式。同时，我们假定温度不太低，这时，式子中的求和可以用积分来代替：

$$\log \Xi = -\frac{2\pi V}{h^3}(2mk_BT)^{3/2}\int_0^\infty \log(1-e^{-\alpha-x})x^{1/2}dx \ . \tag{9.15}$$

值得注意的是，由于能态密度的式子中的因子 $\varepsilon^{1/2}$，$\varepsilon = 0$ 能级上的粒子贡献实际上是被忽略掉了。这在温度不是很低时是可以的，因为这一个能级上的粒子数与总粒子数比是个小量。如果温度很低，低于某个凝聚温度时，会出现玻色爱因斯坦凝聚，这时会有宏观数目的粒子凝聚到 $\varepsilon = 0$ 的态上，于是就必须将这个态单独考虑。我们将在随后的讨论中详细论述。现在，假定温度仍然高于这个凝聚温度，因此上式就确定了系统的巨配分函数。

我们现在进一步假定 $\alpha > 0$ （或者说 $\mu < 0$ ），这时，我们可以将上面积分中的对数函数展开：

$$\log(1-e-\alpha-x) = -\sum_{j=1}^{\infty}\frac{e^{-j(\alpha+x)}}{j} \ . \tag{9.16}$$

将此展开式带入巨配分函数的表达式并逐项积分得到：

$$\log \Xi = \frac{V}{h^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}} \ . \tag{9.17}$$

由于假设 $\alpha > 0$，上式中的级数是收敛的。现在，可以利用我们已经得到的热力学公式，计算出所有热力学量：

$$\bar{N} = \frac{V}{h^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}} \ , \tag{9.18}$$

$$U = \frac{3}{2}k_BT\frac{V}{h^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}} \ , \tag{9.19}$$

刻 川 制 造

$$pV = k_BT\frac{V}{h^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}} = \frac{2U}{3V} \ , \tag{9.20}$$

$$S = k_B\left(\frac{5}{2}\log\Xi + N\alpha\right) \ . \tag{9.21}$$

我们引入一个变量 y，其定义为：

$$y = \frac{Nh^3}{V}(2\pi mk_BT)^{-3/2} = n\lambda_T^3 \ , \tag{9.22}$$

其中 $\lambda_T = h^3/(2\pi mk_BT)^{3/2}$ 为粒子的热波长，$n = N/V$ 为玻色气体的数密度。当变量 $y << 1$ 时，我们称玻色子系统是弱简并的。根据前面的公式 (9.18)，y 的表达式为：

$$y = \sum_{j=1}^{\infty}\frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}} \ . \tag{9.23}$$

显然，上式的右边在 $\alpha = 0$ 时有极大值，对于任何正的 α 都有：

$$y \le \zeta(\frac{3}{2}) = \sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{j^{3/2}} \ . \tag{9.24}$$

当弱简并条件 $y << 1$ 成立时（或等价地说 α 很大时），我们可以反解出：

$$e^{-\alpha} = y - \frac{1}{2^{3/2}}y^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}}\right)y^3 - \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{8^{3/2}} - \frac{5}{6^{3/2}}\right)y^4 + \cdots \ . \tag{9.25}$$

于是，我们可以得到弱简并时的理想玻色气体的状态方程：

$$\frac{pV}{Nk_BT} = 1 - \frac{1}{2^{5/2}}y - \left(\frac{2}{3^{5/2}} - \frac{1}{8}\right)y^2 - \left(\frac{3}{32} + \frac{5}{2^{11/2}} + \frac{3}{6^{3/2}}\right)y^3 - \cdots \ . \tag{9.26}$$

我们看到，理想玻色气体的状态方程与经典理想气体的状态方程相比，有着系统的偏差。上面的式子就是对于气体密度的系统展开。我们发现，这种偏差不是由于力学的相互作用引起的。我们研究的玻色子气体的粒子之间完全是没有相互作用的。即便如此，玻色气体的压强也比具有同样温度和密度的经典理想气体的压强要小，仿佛玻色子之间有相互的吸引似的。由于这种效应的起因完全是由于采取了不同的统计法，因此，我们称之为统计关联。所以，统计关联使得理想玻色气体表现出一种等效的相互吸引。当然，如果理想玻色气体的密度非常小，其状态方程也回到经典理想气体的形式。

§34.2. 玻色爱因斯坦凝聚

¶ 下面我们讨论极端强简并的情形，也就是 y 接近于 1 或更大时的情况。如果温度趋于零或密度很大时，按照 y 的定义式 (9.24)，y 的数值是可以任意大的；但是根据公式 (9.23)，y 的数值永远不会大于 $\zeta(3/2)$。造成这个矛盾的根源是由于气体的密度 n 与化学势的关系 (9.18)必须重新考虑。正如我们在推导公式 (9.15)后面所说的，这个公式中忽略

刘川制造

了能量为零的态上的粒子对于系统物理量的贡献。这个近似在温度不太低时是可以的。但是，当温度降低时，随着温度的降低，化学势也不断降低；当温度降到某个临界温度 T_c 时，化学势降为零。如果温度进一步降低，系统中就会有越来越大量的粒子凝聚到基态上。因此，临界温度就是由化学势等于零决定的：

$$n = \frac{2\pi}{h^3}(2\pi m k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} \quad , \tag{9.27}$$

由于上式中的积分就等于 $2.612\sqrt{\pi}/2$，所以我们得到：

$$T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{2/3}} \frac{\hbar^2}{m k_B} n^{2/3} \quad . \tag{9.28}$$

当温度低于这个临界温度时，我们必须将基态与其他态分开处理，基态的贡献就以求和的形式写出，其他态的贡献仍可以用积分替代。所以，当 $T < T_c$时，我们有：

$$n_0(T) + \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1} = n \quad , \tag{9.29}$$

其中 $n_0(T)$ 是基态上的数密度，第二项是其他态上的数密度。由于温度小于临界温度，我们可以认为 $\mu = 0$。于是，简单的计算给出：

$$n_0(T) = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad . \tag{9.30}$$

这就是基态上粒子数密度随温度的变化关系。由此可见，当温度 T 接近 T_c 时，基态数密度几乎是零；随温度降低，基态数密度也增加，直到零温时，所有粒子都凝聚到基态上。这时符合物理图象的。因为没有任何理由阻止多个玻色子同时占据一个量子态。这个现象首先是爱因斯坦提出的，因此被称为玻色-爱因斯坦凝聚（ Bose-Einstein Condensation ）。

其他物理量也可以类似求出，所注意的只是将基态的贡献与其他态的贡献分开考虑。例如对于系统的内能，基态的能量为零，所以对于内能没有贡献；其他态我们可以用积分求出，同时可以将化学势设为零。于是我们得到当温度低于临界温度时，系统的内能为：

$$U = 0.770 N k_B T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad . \tag{9.31}$$

所以，热容量为：

$$U = 1.925 N k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad . \tag{9.32}$$

也就是说，当温度在临界温度以下时，系统的热容量与 $T^{3/2}$ 成正比。实际上可以证明，在这个相变中，系统的热容量是连续的。但是，热容量对于温度的导数在临界温度左右不相等，有一个跃变。因此按照 Ehrenfest 的定义，这是一个三级相变。

¶ 虽然在理论上，爱因斯坦早就提出了出现这样的相变的可能性，但在实验上要验证它却十分困难。首先，这需要相当低的温度。人们曾在液氦的超流相变处发现了类似的

刻 川 制 造

行为。但后来发现，液氦的超流相变并不是玻色爱因斯坦凝聚。液氦的超流性是由于氦原子之间的相互作用引起的。而且，其特性是一个二级相变。所以，实验上的困难就在于试图寻找一个系统，它的相变的起因完全是由于统计关联而不是力学上的相互作用引起的。这件事情一直到前几年才得到解决。利用激光冷却原子和磁约束的技术，人们真正在实验上发现了玻色爱因斯坦凝聚现象，与此同时，也产生了许多新的诺贝尔奖获得者。

§35. 黑体辐射

¶ 在热力学中就可以证明辐射场的能量密度与温度的四次方成正比（ Stefan-Boltzmann 定律），这里我们将利用统计物理的方法来讨论平衡的辐射场问题。这个问题可以从两个不同的角度来处理，所得到的结果是完全一致的。一个方法是将空窖中的电磁场展开成简正振动的叠加，这些简正模式正是平面波。每一个平面波由它的波矢 $\mathbf{k}$ 以及偏振方向 s 描述，$\mathbf{k}$ 的方向代表了平面波的传播方向，而波矢的大小 k 与电磁波的圆频率 ω 的关系为：

$$\omega = ck \ , \tag{9.33}$$

其中 c 为真空中的光速。在空窖中，波矢 $\mathbf{k}$ 的分量是量子化的。当然，如果空窖的尺度 L 很大，波矢实际上是准连续的。为简单起见，我们假定空窖是一个立方体，其边长为 L[1]，那么，我们有：

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}\mathbf{n} \ , \tag{9.34}$$

其中 $\mathbf{n}$ 是一个分量取整数的矢量。对于一个给定的 $\mathbf{k}$，电磁波可以有两个独立的偏振方向。由于 $\mathbf{k}$ 可以取无穷多个值，所以空窖中的辐射场是一个具有无穷多自由度（每个自由度由一个固定的 $\mathbf{k}$ 和确定的偏振方向描写）的力学体系。利用简正模式（或者说平面波展开）的好处是，这些简正模式是相互独立的，没有相互作用，因此可以看成是一个近独立子系。于是，我们可以完全按照上一章中处理经典近独立子系的方法，运用玻耳兹曼统计来研究。

按照这种逻辑，对于一个给定的波矢 $\mathbf{k}$ 和偏振 s，它的子系配分函数 $z_{\mathbf{k},s}$ 为：

$$z_{\mathbf{k},s} = \sum_{n_{\mathbf{k},s}=0}^{\infty} e^{-\beta(n_{\mathbf{k},s}+1/2)\hbar\omega_s(\mathbf{k})} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})}} \ , \tag{9.35}$$

因此，系统的总能量可以写成各个简正模式的贡献之和：

$$U = \sum_{\mathbf{k},s} -\frac{\partial}{\partial\beta}\log z_{\mathbf{k},s} \ . \tag{9.36}$$

对于偏振 s 的求和只是贡献一个因子 2，同时利用在空窖中，波矢的大小在 k 到 $k+dk$ 中的简正振动的个数： $8\pi Vk^2dk/(2\pi)^3 = \frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2 d\omega$，我们得到空窖中圆频率 $d\omega$ 范围内

[1] 实际上，如果运用更为复杂的边界，并不会影响我们得到的结论。

刘川制造

的辐射场能量 $U(\omega,T)d\omega$ 为：[2]

$$U(\omega,T)d\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}-1}d\omega\ , \tag{9.37}$$

这就是著名的普朗克黑体辐射公式。对圆频率积分就得到热力学中的能量密度的结果。

¶ 下面我们用另一种观点来讨论这个问题。我们不从简正模式出发，而是从简正模式的激发－光子－的角度出发来研究黑体辐射。辐射场的振动模式的变化可以看成是不断地吸收或发射光子的过程。所谓黑体辐射就是这些光子组成的气体。由于光子可以自由地被产生和吸收，我们研究光子气体时，将不再有光子数守恒的条件，因此，我们将只能引进一个拉格朗日乘子，对应于能量守恒。光子的能量 ε，动量 $\mathbf{p}$ 与辐射场的圆频率 ω 和波矢 $\mathbf{k}$ 的关系是：

$$\mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}\ ,\quad \varepsilon=\hbar\omega=cp\ , \tag{9.38}$$

也就是说，光子是零质量的粒子，它永远以光速运动。光子是玻色子，由于只引进了一个拉格朗日乘子 β，光子的分布为：

$$a_l=\frac{\varpi_l}{e^{\beta\varepsilon_l}-1}\ . \tag{9.39}$$

接下来，我们只要求出光子的态密度就可以了。光子的自旋是 1，但是它的自旋沿其运动方向的分量只能取 ±1 两个值。于是，简单的计算发现，空窖中在 ω 到 $\omega+d\omega$ 之间的光子的量子态个数为：$\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2d\omega$，于是，我们马上得到在相应频率范围内的辐射场能量的普朗克公式：

$$U(\omega,T)d\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}-1}d\omega\ , \tag{9.40}$$

这就是普朗克在1900年发表的关于辐射场能量密度随频率分布的内插公式。它在当时几乎完美地拟合了高频和低频的实验曲线。后来，爱因斯坦等人认真地考虑了普朗克公式中提出的能量量子化的方案，从此，人类开始走出经典物理的笼罩，开始步入量子的微观世界。

¶ 在高频极限下，普朗克公式变为：

$$U(\omega,T)d\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\hbar\omega^3e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}d\omega\ , \tag{9.41}$$

这正是 Wien 在1896年提出的经验公式。它说明，在高频区域，辐射场的能量随频率的分布指数地趋于零。这从量子的观点也是很好理解的。在高频区域，高频光子的能量远远大于热激发的能量 k_BT，因此产生这样的光子的几率非常小。所以，这类高能光子对于辐射场的能量是没有贡献的，这正象气体分子的高振动能级被冻结，对热容量没有贡献一样。

[2]实际上，还有一项对应于各个简正模式的零点能的贡献被扔掉了。这一项与温度无关，不参与任何物理量的贡献。它只是影响能量的零点的选取（这一项积分后实际上是发散的）。

刻 川 制 造

在另一个极限下，我们得到：

$$U(\omega,T)d\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\hbar\omega^2k_BTd\omega\ , \tag{9.42}$$

所以辐射场的能量随频率的分布正比于 k_BT，而且比例系数正是在这个频率范围内的振动模式个数。也就是说，这是能均分定理的结果，它是 Rayleigh 和 Jeans 首先提出的，也被低频时的实验所验证。

¶ 我们可以将普朗克公式对频率积分，得到辐射场的总能量：

$$U=\frac{\pi^2k_B^4}{15c^3\hbar^3}VT^4\ . \tag{9.43}$$

即辐射场的能量密度与温度的四次方呈正比，而且其比例系数可以用自然界的基本常数来表示。这是热力学理论无法预言的。著名的 Stefan-Boltzmann 定律告诉我们，黑体辐射的能流辐射强度为：$J=\frac{c}{4}\frac{U}{V}=\sigma T^4$，其中 Stefan 常数 σ 可以用自然界基本常数表达为：

$$\sigma=\frac{\pi^2k_B^4}{60c^2\hbar^3}\ . \tag{9.44}$$

具体的数值计算得到的 σ 的数值与实验上观测到的高度吻合。很显然，如果将能均分定理（或者说 Rayleigh-Jeans ）的结果 (9.42) 对圆频率积分，将得到发散的结果。这一点被 P. Ehrenfest 称为紫外灾难，它说明对于辐射场应用经典统计将得到荒谬的结果。其实 Rayleigh 和 Jeans 本人都没有认为经典统计的结果可以应用于辐射场。但不可否认的是，Ehrenfest 的论证使得许多人相信：经典统计的确已经不能应用在辐射场这样的对象上了。经典的物理论理必须变革，代之以全新的量子理论。

¶ 黑体辐射的普朗克公式的最为完美的验证并不是来自地球上的任何一个实验室，而来自 Hubble 卫星关于宇宙微波背景辐射的观测。宇宙微波背景辐射，或者称为 CMB（Cosmic Microwave Background），可能是迄今为止宇宙大爆炸的最直接的证据。大约在大爆炸发生后30万年左右，宇宙冷却到原子可以稳定的存在，这时原先与自由电子剧烈反应的光子几乎可以自由地穿过空间而不被散射。也就是说，这时起宇宙开始变得“透明”。于是，这个透明的宇宙中的光子气开始可以用自由光子气体（或者说黑体辐射）来描述了。随着宇宙的继续膨胀，到现在这个温度已经降低到大约 $2.7K$。来自 Hubble 卫星的辐射谱惊人的与普朗克的黑体辐射公式相符。其符合程度足以将温度准确到4位有效数字。这远远超过了任何人工实验室中能达到的程度，因为，任何的人工实验装置都仅仅是理想黑体辐射的一个近似，人们无法将外界的各种干扰忽略。而宇宙的特点就是，它是一切，不存在宇宙之外的干扰。

§36. 固体的热容量

¶ 在 §30 节中，我们已经提到了将经典能均分定理应用于固体热容量的结果，这就是杜隆-珀替定律，它告诉我们，固体的摩尔热容量是一个常数 $3R$。实际固体的热容量在高温

刘川制造

时都满足这个定律，但在低温时，都不满足这个定律。造成这个定律被违反的因素就是量子效应。

历史 10 *历史上，爱因斯坦是首先研究固体热容量的量子理论的人。他的工作首先是在光量子方面（1905年），提出了光是量子化的观念，解释了光电效应。随后一年，也就是1906年，爱因斯坦提出了他的固体热容量的量子理论，第一次解释了固体热容量在低温时为什么会偏离经典的能均分定理（或杜隆-珀替定律）的预言。这个工作的伟大性就在于它诞生于量子论的初期，远早于量子力学的诞生（1925年），甚至远早于玻尔的原子模型的诞生（1916年）。1906年，量子理论还处于它的萌芽期。多数人都对量子理论抱悲观和怀疑的态度。实际上，就连提出量子论的普朗克当时都对于量子论抱悲观态度。普朗克非常欣赏爱因斯坦的狭义相对论，并且是狭义相对论的积极支持者。但他对于爱因斯坦在量子论方面的尝试非常悲观。直到1913年，他还认为爱因斯坦发展量子理论是爱因斯坦的一个“失误”。由此可以看出在量子论的萌芽期的发展是多么艰难。这也从一个侧面反映了爱因斯坦的固体热容量的量子理论的伟大意义。爱因斯坦的固体热容量量子理论是当时人们所知道的寥寥无几的量子理论之一。*

爱因斯坦假设固体中的原子的振动的 $3N$ 个简正模式的振动频率都相等，将其圆频率记为 ω。这些振子的能量为：

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad . \tag{9.45}$$

由于原子只是做小振动，它们是定域的、可分辨的。于是，振子的配分函数为：

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad . \tag{9.46}$$

因此固体的内能为：

$$U = -3N\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z = 3N\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad . \tag{9.47}$$

于是我们计算出固体的热容量为：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad . \tag{9.48}$$

我们看到，当温度足够高时，即 $\theta_E \equiv (\hbar\omega/k_B) << T$ 时，爱因斯坦理论预言的固体热容量趋于常数 $3Nk_B$，与杜隆-珀替定律一致；反之，当温度很低时，$T << \theta_E$，爱因斯坦理论预言的固体热容量指数地趋于零。在图 9.1中，我们示意性地画出了爱因斯坦理论中的固体热容量随温度的变化。 实验上，固体热容量的确随温度趋于零而趋于零，但是并不象爱因斯坦理论预言的这么快，而是按照温度的幂次趋于零。造成这种不一致的原因是因为爱因斯坦假设固体中的原子的振动的频率都相同。这是一个过于简化的假设。实际上固体振动的频率是有一个连续分布的。德拜（Debye）理论正是对于这一点进行了改进。但考虑到爱因斯坦理论是人类历史上早期的几个量子理论之一，它仍然具有十分重要的意义，其意义远远超出了仅仅解释固体的低温热容量这一个范畴。

刻 川 制 造

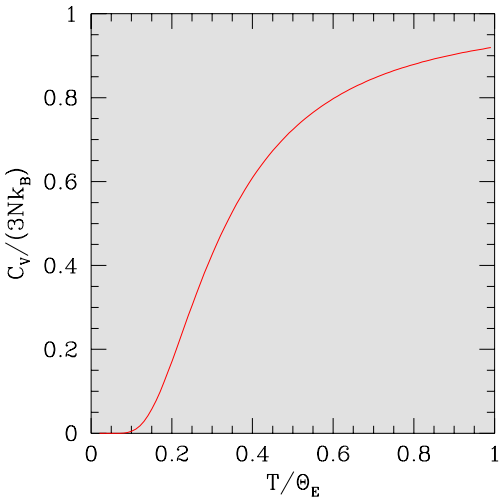

图 9.1：爱因斯坦关于固体热容量的量子理论的预言。当温度很高时，它回到经典的杜隆-珀替定律；当温度低时，它指数地趋于零。这是人类关于固体热容量的第一个量子理论。

¶ 爱因斯坦引入量子化的概念从而定性地解释了固体热容量在低温时趋于零地事实，尽管定量上并不十分成功。真正的定量上比较成功的理论是由德拜（Peter Joseph William Debye）完成的，不过那又是爱因斯坦提出固体热容量理论六年以后（1912年）的事情了。

历史 **11** *德拜（Peter Joseph William Debye），荷兰物理学家、化学家，后来加入美国籍。1884年生于荷兰的 Mastricht，后来在 Aachen 工业大学学习深造并获得电机工程师。1906年随导师 Sommerfeld 去慕尼黑大学并在那里获博士（1908年）。1911年接替爱因斯坦任苏黎士大学理论物理教授。后来又在德国、荷兰等多所大学任教。1934年，Debye 创立了 Max Planck 物理研究所。由于不肯加入德国籍与纳粹不合，1940年去美国任 Cornell 大学化学系主任，后入美国籍。1966年病逝。德拜的贡献不仅仅在固体热容量方面，他还对于X射线衍射学、低温物理（他最先提出绝热去磁冷却的方法并获得1K以下的低温）、分子极化、溶液理论等方面都做出了卓越贡献。他因此获得了1936年的诺贝尔化学奖。*

当时，德拜刚刚接替爱因斯坦任苏黎士大学理论物理教授，便开始研究如何改进爱因斯坦的固体热容量理论。他首先注意到，固体中的振动实际上与固体中的声波相对应，因此，振动的频率与波长是相互联系的。所以，固体振动的频率也不是一个固定的常数，而是随波长（或者说波矢量的大小）有一个分布。当我们将固体中的声波量子化以后，我们可以讨论激发的量子，它们被称为声子；就象在黑体辐射中我们可以讨论光子一样。于是，振动对于热容量的贡献可以等价的变为讨论声子气体的热容量问题。声子也是玻色子，它的数目也是不守恒的，所以一切的讨论都和我们上一节中光子气体的讨

刘川制造

论一样。唯一的不同在以下几个方面：首先，声子的能谱和偏振与光子不同。对应于一个波矢 $\mathbf{k}$ 可以有三个不同的偏振方向：两个横偏振和一个纵偏振。这两个不同偏振的声波在固体中的传播速度不同：

$$\omega = c_l k \quad , \quad \omega = c_t k \tag{9.49}$$

其中 c_l 和 c_t 分别是固体中的纵声波声速和横声波声速。一般说来，$c_l > c_t$，即纵波比横波要快。所以，在圆频率 ω 到 $\omega + d\omega$ 之间声子（包括横声子和纵声子）的总量子态数目是：

$$g(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right)\omega^2 d\omega \ , \tag{9.50}$$

另外一点与黑体辐射不同的是，声子的总自由度数目不是无穷大，而是等于 $3N$，所以，我们必须有：

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = 3N \ , \tag{9.51}$$

其中 ω_D 是一个截止频率，称为德拜截止频率。于是，固体的内能可以写成：

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} g(\omega)\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}d\omega \tag{9.52}$$

现在我们引入无量纲变量：

$$y = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad , \quad x = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta_D}{T} \ , \tag{9.53}$$

式中的 θ_D 称为固体的德拜温度，它的数值必须由理论预言与实验相拟合得到。再引入德拜函数 $D(x)$：

$$D(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} \ . \tag{9.54}$$

于是，固体的内能可以写成：

$$U = U_0 + 3Nk_B T D(x) \ . \tag{9.55}$$

当温度很高时，$T >> \theta_D$ 或者说 $x << 1$，我们发现 $D(x) \sim 1$。所以，当温度很高时，固体的内能以及热容量就回到经典的杜隆-珀替定律的结果，即：

$$U = U_0 + 3Nk_B T \ , \ C_V = 3Nk_B \ . \tag{9.56}$$

在另一个极限下，也就是说温度很低时，$x >> 1$，我们可以将德拜函数定义中的积分上限移到无穷大，所以 $D(x) \sim (\pi^4/(5x^3))$。所以我们得到：

$$U = U_0 + 3Nk_B\frac{\pi^4}{5}\frac{T^4}{\theta_D^3} \ , \ C_V = 3Nk_B\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \ , \tag{9.57}$$

这就是著名的德拜 T^3 律。这个预言对于非金属固体非常好的与实验符合。金属固体的热容量在 $3K$ 以上时，也符合得很好，当温度进一步降低时，由于传导电子的贡献变得重

刻 川 制 造

要（见下节），所以晶格振动的热容量不能完全解释固体的热容量，必须要加上传导电子的贡献。

最后需要说明的是，德拜理论实际上是对于固体中声子能谱的一种简化近似，它在长波极限时很好地与实验吻合。但是对于波长较短的固体振动，并不能很好地描述。这方面，可以采用更为复杂的理论模型的计算。另外，在实验上，可以通过中子散射实验来测定固体中声子的能谱。这些都是固体物理中较为专门的课题，可以参考有关书籍。

§37. 理想费米气体

这一节中我们讨论理想费米气体的性质。我们将首先讨论弱简并的理想费米气体，虽然这并没有什么实际的物理系统相对应，但它有助于揭示由于统计所带来的关联；然后我们讨论强简并的费米气体，多数金属中的电子在常温下可以近似地看成是强简并的理想费米气体。

§37.1. 弱简并的理想费米气体

¶ 与讨论玻色气体的情形类似，我们假定我们研究的理想费米气体是非相对论性的，同时，我们假定 $e^{-\alpha} << 1$ 的情形，这称为弱简并情形。我们感兴趣的巨配分函数的对数为：

$$\log \Xi = \frac{2\pi(2S+1)V}{h^3}(2mk_BT)^{3/2}\int_0^\infty \log(1+e^{-\alpha-x})x^{1/2}dx \quad . \tag{9.58}$$

由于是弱简并，我们可以将对数函数展开成级数并逐项积分得到：

$$\log \Xi = \frac{(2S+1)V}{h^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}\sum_{j=1}^\infty (-)^{j-1}\frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}} \quad , \tag{9.59}$$

$$\bar{N} = \frac{(2S+1)V}{h^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}\sum_{j=1}^\infty (-)^{j-1}\frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}} \quad , \tag{9.60}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi = \frac{3}{2}k_BT\log\Xi \quad , \tag{9.61}$$

$$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log\Xi = \frac{2U}{3V} \tag{9.62}$$

$$S = k_B\left(\frac{5}{2}\log\Xi + \bar{N}\alpha\right) \quad . \tag{9.63}$$

类似于理想玻色气体的情形，我们引进变量 y：

$$y = \frac{\bar{N}h^3}{(2S+1)V(2\pi mk_BT)^{3/2}} \quad , \tag{9.64}$$

于是，当 y 很小时，我们可以解出：

$$e^{-\alpha} = y + \frac{1}{2^{3/2}}y^2 + \left(\frac{1}{4}-\frac{1}{3^{3/2}}\right)y^3 + \left(\frac{1}{8}+\frac{5}{8^{3/2}}-\frac{5}{6^{3/2}}\right)y^4 + \cdots \quad , \tag{9.65}$$

刘川制造

并带入热力学公式 (9.59)得到：

$$\begin{aligned}\frac{pV}{Nk_BT} &= \frac{2U}{3Nk_BT}=\frac{\log\Xi}{N}\\ &= 1+\frac{1}{2^{5/2}}y-\left(\frac{2}{3^{5/2}}-\frac{1}{8}\right)y^2+\left(\frac{3}{32}+\frac{5}{2^{11/2}}+\frac{3}{6^{3/2}}\right)y^3-\cdots\ .\end{aligned}\tag{9.66}$$

注意，这个公式与玻色子的相应公式 (9.26)极为类似，只要将 y 的符号换一下就可以从一个公式得到另一个。与玻色子类似，我们再一次看到了统计关联现象：理想费米气体的压强，比具有同样温度和密度的经典气体的压强要大，仿佛理想费米气体分子之间有一个等效的排斥作用，这种作用实际上是由泡利不相容原理来的。

真实世界中弱简并的理想费米气体的例子并不多，也许在宇宙早期温度很高时的电子气体可以近似看成是弱简并的理想费米气体。我们日常见到的，例如所有金属在常温时的情况，实际上都可以近似地看成强简并的理想费米气体。

§37.2. 强简并的理想费米气体

¶ 简单的数量级估计就可以发现，在常温以下的多数金属中的自由电子都是强简并的。例如，如果我们利用上一节中的 y 的定义，我们不难估计出：$y\sim 10^7/T^{3/2}$，其中温度 T 以 K 为单位，并且我们利用了典型的金属的密度。于是，当温度大约是 $300K$ 时，y 的数值大约是 3400，远远大于 1。所以，在一般温度下，金属中的自由电子必须看成是强简并的费米气体来处理。作为一个初步的近似，我们忽略电子与晶格的相互作用以及电子之间的相互作用，把这些传导电子作为强简并理想费米气体来处理。这个工作首先是Sommerfeld 完成的。他利用量子统计的费米分布，首先讨论了金属中的自由电子的物理性质，相当完美地对金属的多种性质给出了合理的解释。

历史 12 *Sommerfeld 主要解释了当时的金属理论（称为 Drude 模型）与实验上的矛盾。Drude模型是一个基于经典统计的自由电子气体模型。按照这个模型，金属的电导率 σ、热导率 κ 满足一个简单的关系：$\kappa/(\sigma T)=2k_B^2/e^2$，其中 e 为电子电荷。这个定律被很多实验所证实，被称为 Wiedermann-Franz 定律。但唯一的遗憾是，实验上测出的比值要比Drude模型预言的大 50% 左右。Sommerfeld 首先运用费米分布研究了这个问题，他证明经典的 Drude 模型的预言是错误的，比例系数应当是：$\kappa/(\sigma T)=\pi^2k_B^2/(3e^2)$，恰好比原先的结果大约大 50%。由于电导率和热导率的推导要用到非平衡态统计的理论，我们将在以后讨论这一重要结果。*

如果温度为零，那么费米分布随能量的依赖关系十分简单，就是一个阶梯函数。具体的说，当能量小于化学势时，所有的量子态上的粒子数 为 1，而当能量大于化学势时，所有的量子态上的粒子数为 0。当温度比较低时，费米分布的分布函数基本上类似于一个阶梯函数。只是在 $|\varepsilon-\mu|\sim k_BT$ 的范围内分布函数从 1 变为 0，参见图 9.2。

刻 川 制 造

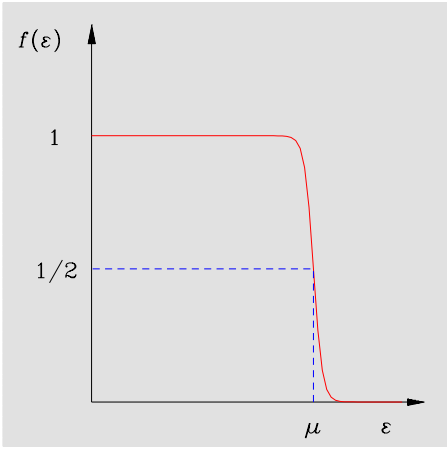

图 9.2：低温时费米分布函数随能量的变化。在能量远离化学势时，分布函数仍然接近于阶梯函数；在化学势附近 k_BT 的范围内，分布函数由 1 变为 0。

首先研究一下零温的情形是很有帮助的。在零温时，所有能量低于化学势的系统的量子态都被填充。所以，零温时的化学势 μ_0 与系统的粒子数有简单的关系：

$$N = \int_0^{\mu_0} \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon \quad , \tag{9.67}$$

将上式积分出来，我们就得到了零温时的化学势 μ_0：

$$\mu_0 \equiv \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{2/3} \quad , \tag{9.68}$$

其中，我们引进了符号 ε_F，称为费米能量，来表示零温时的化学势。式中 $n = N/V$ 代表电子的数密度。零温时，理想费米气体的能量为：

$$U = \int_0^{\mu_0} \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{3/2}d\varepsilon = \frac{3}{5}N\varepsilon_F \quad . \tag{9.69}$$

如果我们将典型的金属中的自由电子的数密度、电子质量等常数带入，不难估计出零温时金属中电子的费米能量的数量级。我们再次发现：即使在常温时，$\varepsilon/(k_BT) \sim 300$，这说明，常温时的热激发能量远小于费米能量，所以系统是强简并的。

¶ 下面我们讨论温度不为零的情形。如前所说，我们将讨论温度不太高的情形，也就是说仍然有： $\varepsilon_F >> k_BT$。这时，我们可以做一个地温展开。系统的粒子数和能量可以写成：

$$N = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT}}+1} \quad , \tag{9.70}$$

$$U = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT}}+1} \quad , \tag{9.71}$$

刘川制造

我们发现，粒子数和能量都可以写成下述的积分形式：

$$I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT}}+1} \quad , \tag{9.72}$$

其中对于粒子数和能量，函数 $\eta(\varepsilon)$ 分别为 $c\varepsilon^{1/2}$ 以及 $c\varepsilon^{3/2}$，而 $c = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}$ 是一个常数。

可以证明，积分 (9.72)在低温时，具有下列的展开式：

$$I = \int_0^\mu \eta(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\eta'(\varepsilon) + \cdots \quad , \tag{9.73}$$

于是，我们就得到粒子数和能量的表达式：

$$N = \frac{2}{3}c\mu^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2\right] \quad , \tag{9.74}$$

$$U = \frac{2}{5}c\mu^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2\right] \quad . \tag{9.75}$$

上面的第一个式子给出了温度不为零时的化学势，将常数 c 的数值带入，我们得到：

$$\mu = \mu_0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\mu_0}\right)^2\right] \quad . \tag{9.76}$$

将此式带入能量的表达式，我们得到：

$$U = \frac{3}{5}N\mu_0\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\mu_0}\right)^2\right] \quad . \tag{9.77}$$

这个式子的一个重要的结果就是传导电子对于金属热容量的贡献：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nk_B\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{k_BT}{\mu_0}\right) \quad , \tag{9.78}$$

即传导电子的热容量与温度成正比。由于在常温下 $k_BT << \mu_0$，所以在常温下传导电子的热容量的贡献比起离子振动的热容量要小很多，可以忽略。但是在低温时，按照德拜理论，离子振动的热容量随 T^3 趋于零，而传导电子的热容量仅仅按照 T 趋于零。所以在足够低的温度时（对于多数金属这个温度大约是几个开尔文），传导电子的热容量开始变得重要了。公式 (9.78) 与经典的结果的区别是十分显著的。按照经典统计的结果，自由电子也要参与能均分。所以，传导电子对于金属热容量的贡献应当数量级为 Nk_B。但是实际上在实验上往往金属的热容量在常温时很好地符合杜隆－珀替定律，根本看不到传导电子的贡献。金属热容量几乎完全由离子振动给出。这在经典的玻耳兹曼统计中是无法解释的。Sommerfeld 首先运用量子的费米分布，解释了这个现象的原因。按照费米分布，并不是所有的电子都可以被热激发的。如果温度不够高，远小于费米能量时，只有在费米能量附近，k_BT/μ_0 比例的电子可以被热激发从而参与能均分。其余的电子都被深深地埋在费米能量以下。在那里，所有量子态都被占据，因此，泡利不相容原理阻止了这些电子进行任何跃迁。所以，对于金属热容量有贡献的只是那一小部分电子，从而传导电子的热容量数量级应当是 $Nk_B(k_BT/\mu_0)$。

刻 川 制 造

相关的阅读

我们这里对于量子统计的讨论仅仅限于近独立的系统。近年来随着玻色－爱因斯坦凝聚的实验进展，对于理想玻色气体的讨论显然是十分有意义的。对于费米气体的讨论，特别是强兼并费米气体的讨论，我们仅仅讨论了金属中的电子气体。其实它的应用还有很多，例如天体物理中的白矮星、中子星的问题等等，有兴趣的读者可以参考[11]。

刘川制造

第十章　　系综理论

本章提要

- 统计系综的概念（§38）
- 微正则系综（§39）
- 正则系综与巨正则系综（§40）
- 热力学公式（§41）
- 涨落的准热力学理论（§42）
- 自旋模型及其相变（§43）
- 非理性气体的状态方程（§44）

前面已经提到，系综理论的建立标志着分子运动论向统计物理的过渡。它是统计物理的普遍理论，不仅适用于无相互作用的近独立子系，而且可以用来研究有相互作用的系统。在系综理论建立的初期，人们总是试图从纯力学的原理出发来导出统计物理的系综理论。后来人们发现这种做法实际上是一种误导，统计物理的系综理论应当是以统计物理的基本原理－而不是纯力学的原理－为基础的。系综理论首先是玻耳兹曼、吉布斯等人提出的。后来逐渐被完善并可以与量子力学相兼容。我们将主要讲述经典的统计系综理论。

§38.　系综理论的基本概念

¶ 在经典力学的范畴内，一个由 N 个全同粒子组成的、有相互作用的经典系统的自由度数目 $f = Nr$，其中 r 是一个粒子的自由度数目。这样一个经典系统在任意时刻的运动

状态可以由该时刻的 f 个广义坐标 $q_1,\cdots,q_f$，以及与之共轭的广义动量 $p_1,\cdots,p_f$ 来描述。以 $q_1,\cdots,q_f;p_1,\cdots,p_f$ 这 $2f$ 个变量为坐标可以构成一个 $2f$ 维的空间，我们称之为系统的相空间[1]或 Γ 空间。系统任意时刻的运动状态可以用相空间中的一个点来描述，这称为系统运动状态的代表点。当系统运动状态随时间发生改变时，其代表点就在相空间中随时间变化从而划出一条轨道，我们称之为系统的相轨道。

¶ 在经典力学中，系统的运动遵从经典的哈密顿正则方程：

$$\dot{q}_i=\frac{\partial H}{\partial p_i}\ ,\quad \dot{p}_i=-\frac{\partial H}{\partial p_i}\ ,\quad (i=1,2,\cdots,f)\ . \tag{10.1}$$

在给定初始条件下，哈密顿方程就确定了系统的相轨道。在运动过程中，系统的哈密顿量 $H(q,p)$ 是一个守恒量：[2]

$$H(q,p)=E\ , \tag{10.2}$$

其中 E 为系统的总能量。这个方程在系统的相空间中确定了一个曲面（这是一个 $(2f-1)$ 维的曲面），称为相空间中的能量曲面。如果能量守恒，系统的相轨道将始终处于能量曲面上。如果系统的能量不是严格守恒，而是在 E 到 $E+\Delta E$ 之间，那么系统的相轨道将处在：

$$E\le H(q,p)\le E+\Delta E\ , \tag{10.3}$$

所确定的能壳之内。一般说来，系统有可能还有其他的守恒量，例如平动动量、角动量等等。但是如果我们取特殊的参照系，比如取没有整体平移和转动的系统，同时，忽略掉出现偶然简并的可能性，那么唯一的守恒量就是系统的总能量。所以，系统的能量在统计物理中起特别重要的作用。

¶ 当我们测量一个宏观系统的某个宏观物理量时，这个测量一般会持续一段时间，比如说：$t_0<t<t_0+\tau$，其中 τ 是一个宏观短而微观长的时间间隔。[3] 所谓宏观短，是指在这个时间间隔内，系统的宏观物理量还没有发生任何可观测的变化；所谓微观长，是说从微观角度看，在该时间间隔内，系统的微观运动状态已经发生了很大的变化。从系统相空间的角度看，系统的代表点已经在相空间中移动了相当一段。如果我们要测量的宏观物理量的微观对应为 $B(q,p)$，玻耳兹曼认为我们测量的宏观量的测量值实际上是这一段时间中的一个平均值：

$$\bar{B}(t_0)=\frac{1}{\tau}\int_{t_0}^{t_0+\tau}dtB(q(t),p(t))\ . \tag{10.4}$$

[1]有的书中称之为相宇。

[2]为了使符号尽量简化，我们将用 q 和 p 来分别代替 $q_1,\cdots,q_f$ 和 $p_1,\cdots,p_f$。所以，系统的哈密顿量 $H(q_1,\cdots,q_f;p_1,\cdots,p_f)$ 就简记为 $H(q,p)$。

[3]这些概念是麦克斯韦和玻耳兹曼等人首先提出的。玻耳兹曼是统计物理的创始人之一。他的观点一直是从纯力学的概念出发来推导统计物理的结论，他还首先提出了各态历经假设和微正则系综。

刘川制造

这个表达式虽然物理意义十分明确，但是实际上并不能给出任何有意义的结论。原因就在于我们实际上无法得到一个宏观系统的相轨道的明确表达式，所以上面的式子实际上只是停留在定义的层面，不可能进行真实的计算。到这里，我们仅仅利用了系统力学的性质，由于宏观系统的复杂性，我们很难继续对它的宏观物理量进行任何计算。于是，玻耳兹曼就此引入统计物理的一个基本假设。这个假设有多种引入的方法。其中最为简单的一种就是所谓的各态历经假设（Ergodic Hypothesis）。这个假设是：在足够长的时间内，系统的代表点将会在系统的能量曲面上的各个区域停留相同的时间。很显然，如果各态历经假设成立，那么我们可以定义系统的代表点在系统能量曲面上各点出现的几率密度 $\rho(q,p,t)$，它的物理意义是：$\rho(q,p,t)dqdp$ 代表在时刻 t，相空间中的点 (q,p) 附近的相体积元 $dqdp$ 内系统代表点出现的几率。那么，我们有：

$$\bar{B}(t_0)=\int dqdp\rho(q,p,t_0)B(q,p)\ , \tag{10.5}$$

其中对于能量严格守恒的孤立系而言：

$$\rho(q,p,t)=C\delta(H(q,p)-E)\ , \tag{10.6}$$

也就是说，几率密度在能量曲面以外是零；在能量曲面上是一个常数。

¶ 象公式 (10.5) 这样的平均值被称为系综平均。当我们在说系统的代表点在相空间出现的几率时，我们实际上已经不是在考虑一个宏观系统了，而实际上是在考虑大量的、具有同样宏观性质的系统的集合。这种具有相同宏观性质的系统的集合就称为系综，它也可以看成是一个系统在不同时刻的代表点的集合。用概率统计的语言来说，从这样大量的系统样本中取样，就可以确定系统代表点出现的几率。正如我们前面说到的，如果各态历经假设成立，那么系统物理量的时间平均值与其系综平均值是等价的。这就是为什么在统计物理发展的初期，许多的物理学家和数学家都致力于各态历经理论的研究，他们试图证明各态历经假设[4]从而将统计物理放在纯力学的基础之上。但是研究的结果却与人们的初衷并不一致。人们发现了一些可以严格证明各态历经的系统，同时也发现了一些不各态历经的系统。最糟糕的是，能够完成的严格证明往往是一些极为简化的系统，这对于统计物理所要研究的复杂宏观系统形成了鲜明对照。另一方面，如果暂且不管统计物理的纯力学基础问题，利用统计物理理论人们可以得到十分丰富的物理结果，这些结果被大量的物理实验所证实。逐渐地，另一种观念开始占了上风。这就是以吉布斯为代表的观点。这种观点认为：既然从纯力学的角度出发来建立统计物理是很困难的，不引入假设几乎是不可能的，我们不如承认，统计物理有它的特殊规律；这种规律

[4]我们这里仅仅提出了著名的各态历经假设。实际上，各态历经假设是统计物理假设中比较强的一个。还存在一些比较弱的假设，例如所谓的混和假设。这个假设是说：如果在能量曲面上的一个紧致的点集，经过运动方程的演化，该点集会弥撒于整个能量曲面的各个部分，但总体积并不变化。形象的说，就像是在面团上撒上一点糖，然后运动方程就像揉面过程一样，经过一段时间，起初撒的糖便弥撒到整个面团了。从现代力学的观点看，这说明系统的运动是混沌的。这种混沌性往往是由力学系统的非线性效应引起的。

刻川制造

是独立于力学规律的统计规律。具体地说，吉布斯从一开始就假设系统的宏观物理量是相应的微观物理量的系综平均值。也就是说，吉布斯假设，统计物理的出发点就是公式 (10.5)，而统计物理的主要任务就是确定系综的几率分布 $\rho(q,p,t)$。这是一种完全不同于玻耳兹曼的观念，它完全摆脱了统计物理中形而上的因素，或者说隐去了对于纯力学的过度依赖。统计物理的正确性将由大量的实验来验证。当然，这并不是说研究各态历经理论是完全没有意义的。实际上，这个领域近年来还相当活跃。它的研究将有助于澄清统计物理的许多基础问题，这显然是重要的。做为这个课程，我们的重点将放在统计物理本身的理论和应用上，我们将不会过多地讨论统计物理的基础问题，有兴趣的同学可以参考相应的书籍和文章。

§39. 微正则系综

¶ 考虑一个孤立系所对应的系综，当系统达到平衡时一切宏观物理量都不依赖于时间，所以几率分布密度一定也是与时间无关的。系统的能量是守恒的，所以系统的代表点一定在其能量曲面上。即便如此，系统所能够取的微观态还是大量的。按照等几率原理，所有这些态都是等几率地出现的，其几率分布密度如式 (10.6) 给出。有时为了方便，我们假设系统的能量存在于一个小的能量区间内，这时几率分布密度为：

$$\rho(q,p) = C \quad E \le H(q,p) \le E + \Delta E \ , \tag{10.7}$$

而在其他能量区域 $\rho = 0$。与这样的分布对应的系综称为微正则系综。如果可以运用准经典近似，那么在能壳 $[E, E+\Delta E]$ 之内的系统的微观状态数为：

$$\Omega(E) = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int_{E \le H(q,p) \le E+\Delta E} dqdp \ , \tag{10.8}$$

其中我们已经考虑了粒子的全同性，如果是定域系，那么上式中的因子 $N!$ 应当去掉。为了对于系统的微观态数目有个概念，我们来计算一下由 N 个单原子分子组成的理想气体的微观态数目。 系统的哈密顿量可以写成：

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \ , \tag{10.9}$$

因此，系统的微观态数目 $\Omega(N,E,V)$ 作为粒子数 N、系统能量 E 和体积 V 的函数[5] 可以由下列积分算出：

$$\Omega(N,E,V) = \frac{V^N}{N! h^{Nr}} \int_{E \le H \le E+\Delta E} d^3p_1 \cdots d^3p_N \ , \tag{10.10}$$

[5] 其实系统的微观态数目还依赖于我们所选取的能壳的宽度 ΔE（正比于 ΔE）。但是，正如我们下面要看到的，我们感兴趣的是系统微观态数目的对数，而 $\log \Delta E$ 的贡献与其他部分比较是可以忽略的（见下面的熵的公式 (10.13) 中的讨论）。所以，我们将在 Ω 中不明显地写上对于 ΔE 的依赖。

刘川制造

这个积分正是 $3N$ 维空间中半径是 $\sqrt{2mE}$ 和半径是 $\sqrt{2m(E+\Delta E)}$ 的两个球面之间所夹的球壳的体积。所以我们得到：

$$\Omega(N,E,V)=\frac{3N}{2E}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{N!\left(\frac{3N}{2}\right)!}\Delta E\ , \tag{10.11}$$

由此可见，微观态数目随系统的能量的增加非常快速地增长（请记住 N 的量级是 10^{23} 左右）。

¶ 现在我们定义系统的熵 $S(N,E,V)$ 为：

$$S=k_B\log\Omega(N,E,V)\ , \tag{10.12}$$

于是，将单原子分子理想气体的微观态数目 (10.11)代入，并且利用Stirling公式，我们就得到了单原子分子理想气体的熵：

$$S=Nk_B\log\left[\left(\frac{4\pi mE}{Nh^2}\right)^{3/2}\frac{V}{N}\right]+\frac{5}{2}Nk_B\ , \tag{10.13}$$

其中我们已经忽略了诸如 $\log(\Delta E/E)$ 和 $\log(3N/2)$ 的项。由于粒子数 N 的数量级是非常巨大的，所以对于一般的 $(\Delta E/E)$，其对数都远远小于 N；同时，正比于 $\log N$ 的项与正比于 N 的项相比，也是可以忽略的。我们发现，一个微正则系综的熵是一个广延量，正比于粒子数 N；同时，它对于微正则系综的能壳宽度 ΔE 的依赖趋于零。细心的读者这时可能愿意将我们从微正则系综理论得到的单原子分子理想气体的熵的表达式 (10.13) 与我们前面讨论的近独立子系的结果（§31 节公式 (8.41) ）进行一下比较，结果发现，如果我们代入单原子分子理想气体的内能表达式 $E=3Nk_BT/2$，则两者是完全一致的。这从一个方面说明了我们的熵的定义 (10.12) 对于单原子分子理想气体这样一个简单的系统是正确的。下面我们还要更为普遍地来证明这一点。

为此，我们考虑两个系统，分别称为系统 1 和系统 2。原先它们各自是达到平衡的孤立系。现在，我们让两个系统接触，使它们之间可以交换能量，但每一个系统的粒子数和体积仍然保持不变。如果我们将两个系统一起看成一个整个的系统，那么这个总系统的能量 E_0 是守恒的，可以用微正则系综描写，但是每一个子系统能量 E_1 和 E_2 并不守恒。也就是说，$E_0=E_1+E_2$ 是一个守恒的常数。这时总系统的微观态数目 Ω_0，就是两个子系统的微观态数目的乘积：

$$\Omega=\Omega_1(N_1,E_1,V_1)\Omega_2(N_2,E_2,V_2)\ , \tag{10.14}$$

由于两个子系统可以交换能量，所以在达到平衡以后，两个系统的能量将分别达到一个平衡的值：$\bar{E}_1$ 和 $\bar{E}_2$，同时满足约束条件：$\bar{E}_1+\bar{E}_2=E_0$，所以其中一个的取值就确定了另一个。按照等几率原理，$\bar{E}_1$ 的取值应当是使得总系统所对应的微观态数目最大。为此，我们将上式取对数并对 E_1 求导数得到：

$$\left(\frac{\partial S_1(N_1,E_1,V_1)}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1}|_{E_1=\bar{E}_1}=\left(\frac{\partial S_2(N_2,E_2,V_1)}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2}|_{E_12=E_0-\bar{E}_1}\ , \tag{10.15}$$

刻 川 制 造

其中我们利用了能量的约束条件。因此我们看到，当两个任意系统达到平衡时，它们具有相同的 $\left(\frac{\partial S(N,E,V)}{\partial E}\right)_{N,V}$ 值。与热力学第零定律和第二定律比较，我们得知这个相同的值必定是温度的倒数。所以我们有：

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S(N,E,V)}{\partial E}\right)_{N,V} . \tag{10.16}$$

类似地，如果我们讨论两个系统可以交换粒子数，同时也可以发生体积改变（但是总粒子数和总体积保持不变），结合热力学的结果，我们就可以验证：

$$\frac{p}{T}=\left(\frac{\partial S(N,E,V)}{\partial V}\right)_{N,E} , \quad \frac{\mu}{T}=-\left(\frac{\partial S(N,E,V)}{\partial N}\right)_{E,V} . \tag{10.17}$$

总之，从系综理论出发，我们证明了：如果我们利用玻耳兹曼关系来定义系统的熵，那么我们可以得到与热力学理论完全一致的结果。注意我们的讨论完全是普遍的，没有任何涉及到具体系统的性质。所以我们说，玻耳兹曼关系是自然界的一个普遍关系。实际上不仅对平衡态，对于非平衡态，玻耳兹曼关系也是熵的唯一合理的统计定义。

§40. 正则系综与巨正则系综

¶ 上一节中讨论的微正则系综实际上是对应于能量、体积和粒子数的系综。一旦系统微观态数目（或者说系统的熵）计算出来以后，我们就可以得到系统的所有热力学性质。这也与热力学中关于熵是能量、体积和粒子数微变量的特性函数的结论一致。但是微正则系综在实际运用上并不十分便利，在多数实际应用中，我们需要知道系统在固定温度和粒子数时的热力学性质。这就对应于我们现在要讨论的正则系综。

正则系综可以通过让系统与一个大热源接触来导出。为此我们仍然考虑两个系统，一个是我们要研究的系统；另一个系统就是大热源。我们现在关心，当两者达到平衡时，我们研究的系统处在能量是 E_s 的量子态上的几率是多少。按照等几率原理，这个几率一定是正比于大热源具有能量 E_0-E_s 时的热源的微观态数目 $\Omega(E_0-E_s)$。所以我们要求的几率为：

$$\rho(E_s)\propto e^{\log\Omega(E_0-E_s)} , \tag{10.18}$$

同时，由于我们假设热源很大，所以一定有 $E_s << E_0$。所以我们可以做级数展开：$\log\Omega(E_0-E_s)\sim\log\Omega(E_0)-\frac{\partial\log\Omega(E)}{\partial E}|_{E=E_0}E_s$，利用前一节的结果 (10.16)，上式中的偏微商正是大热源的温度之倒数：$\frac{\partial\log\Omega(E)}{\partial E}|_{E=E_0}=\beta=\frac{1}{k_BT}$，因此我们就得到系统处于能量为 E_s 的某个量子态的几率为：

$$\rho(E_s)=\frac{1}{Z}e^{-\beta E_s} , \tag{10.19}$$

这就是著名的吉布斯正则分布。 具有这样分布的系综称为正则系综。上式中的归一化常数 Z 由下式给出：

$$Z=\sum_s e^{-\beta E_s} , \tag{10.20}$$

刘川制造

其中求和遍及所有系统可能的量子态。函数 $Z(T,V,N)$ 称为系统的配分函数（partition function），我们将看到：一旦得到了系统的配分函数，系统的所有热力学性质就确定了。[6]

¶ 与此类似，我们还可以讨论一个与大热源和大粒子源接触的系统的统计性质。这时系统可以与大热源和大粒子源交换能量和粒子数，所以只有总能量 E_0 和总粒子数 N_0 是守恒的。如果我们感兴趣系统处在具有粒子数 N 和能量为 $E_s^{(N)}$ 的量子态的几率，我们完全可以仿照正则系综的讨论得到：

$$\rho(E_s^{(N)},N)\propto e^{\log\Omega(E_0-E_s^{(N)},N_0-N)}\ , \tag{10.21}$$

我们仍然可以假定：$E_s^{(N)}<<E_0$ 和 $N<<N_0$，于是我们可以将微观态数目的对数（熵）展开，并利用关系 (10.16) 和 (10.17) 得到：

$$\rho(E,N)=\frac{1}{\Xi}e^{-\beta E_s^{(N)}-\alpha N}\ , \tag{10.22}$$

其中 $\beta=1/(k_BT)$ 为大热源的温度倒数，而 $\alpha=-\mu/(k_BT)$ 与源的温度和化学势有关。巨配分函数 $\Xi(T,\mu,V)$ 由归一化条件定出：

$$\Xi=\sum_{s,N}e^{-\beta E_s^{(N)}-\alpha N}\ , \tag{10.23}$$

这个分布称为巨正则分布，这样的系综称为巨正则系综。

¶ 最后我们说明一下这里讨论的正则系综和巨正则系综与近独立子系的统计分布的关系。在前面我们讨论了近独立子系的统计规律，这些系统是由相互作用可以忽略的粒子组成的，所以系统的总能量可以写为：

$$E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i\ , \tag{10.24}$$

其中 ε_i 为第 i 个粒子的能量。所以，该系统的正则分布的配分函数为：$Z=\sum_s e^{-\beta E_s}$，其中求和遍及所有系统的量子态。由于系统的总能量就是各个子系能量之和，我们可以将这个求和写成：

$$\begin{aligned}Z &= \left(\sum_{s_1}e^{-\beta\varepsilon_{s_1}}\right)\cdot\left(\sum_{s_2}e^{-\beta\varepsilon_{s_2}}\right)\cdots\left(\sum_{s_N}e^{-\beta\varepsilon_{s_N}}\right)\\ &= \left(\sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}\right)^N=\left(\sum_l\varpi_l e^{-\beta\varepsilon_l}\right)^N=z^N\ ,\end{aligned} \tag{10.25}$$

其中 z 就是我们前面引入的近独立子系的子系配分函数。[7]所以，对于近独立子系而言，它的正则配分函数就是其子系配分函数的简单乘积。

[6]配分函数的符号 Z 是首先由 Planck 使用的。玻耳兹曼用 Zustandsumme 来称呼配分函数，其实玻耳兹曼的名称倒是更贴切一些。所以Planck就以 Z 来代表配分函数。

[7]为了区别系统的配分函数和近独立子系的子系配分函数，我们将用 Z 代表系统的正则配分函数而用 z 来表示近独立子系的子系配分函数。

刻川制造

§41. 热力学公式

¶ 推导热力学公式的方法与我们在讨论近独立子系时的非常类似。我们首先以正则分布为例，来推导热力学公式。 正则系综所对应的系统是一个具有固定粒子数 N、体积 V （或一般的一个广义位移 y ）和温度 T 的宏观系统。系统的内能就是系统微观总能量的系综平均值：

$$U = \bar{E} = \frac{1}{Z}\sum_s E_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z \ . \tag{10.26}$$

对于近独立子系，如果利用 $Z = z^N$，我们很容易验证这个公式与近独立子系的相应公式(8.4)完全一致。当然，这个公式更为普遍，它同样适用于有相互作用的体系。

¶ 类似的，对于广义力 Y，如果它所对应的广义位移是 y，系统的能量会依赖于广义位移 y，那么我们有：

$$Y = \frac{1}{Z}\sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\log Z \ , \tag{10.27}$$

对于近独立子系，这个式子也与公式 (8.7)一致。这个公式的一个重要特例就是系统的压强：

$$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log Z \ . \tag{10.28}$$

对于近独立子系，这个式子回到公式 (8.8)。

¶ 系统熵的统计表达式可以与热力学第二定律比较得到。首先注意到我们引入的系统正则配分函数是 β 和广义位移 y 的函数，所以我们一定有：

$$d\log Z = \frac{\partial \log Z}{\partial\beta}d\beta + \frac{\partial \log Z}{\partial y}dy \ , \tag{10.29}$$

因此，利用上面的系统内能和广义力的统计表达式，我们得到：

$$\beta(dU - Y dy) = d\left(\log Z - \beta\frac{\partial \log Z}{\partial\beta}\right) \ . \tag{10.30}$$

这个式子说明 β 是微分式 $dU - Ydy$ 的一个积分因子，与我们熟知的热力学第二定律比较，我们得知 $\beta = 1/(k_B T)$，同时熵的表达式为：

$$S = k_B\left(\log Z - \beta\frac{\partial \log Z}{\partial\beta}\right) \ . \tag{10.31}$$

因此，对于一个给定粒子数 N、体积 V、温度 T 的系统，只要求出它的正则配分函数 Z，就可以完全确定它的热力学性质。

¶ 巨正则系综所对应的系统是一个具有固定化学势 μ、体积 V （或一般的一个广义位移 y ）和温度 T 的宏观系统。它的热力学公式的推导与正则系综的情形类似，我们得到

刘川制造

如下的热力学公式：

$$\begin{aligned}\bar{N} &= -\frac{\partial}{\partial\alpha}\log\Xi \ , \\ U &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi \ , \\ Y &= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\log\Xi \ , \\ S &= k_B\left(\log\Xi-\alpha\frac{\partial\log\Xi}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\log\Xi}{\partial\beta}\right) \ ,\end{aligned} \tag{10.32}$$

其中 Ξ 是系统的巨配分函数，它是 α，β，V （或任意给定广义位移 y ）的函数。与热力学第二定律的比较告诉我们：$\beta=1/(k_BT)$，而 $\alpha=-\mu/(k_BT)$ 与系统的化学势 μ 有关。因此，对于一个给定化学势 μ、体积 V、温度 T 的系统，只要求出它的巨正则配分函数 Ξ，就可以完全确定它的热力学性质。

¶ 服从正则分布的系统具有固定的温度，但是它可以与大热源发生能量的交换，所以系统的能量并不是固定的，而是可以在其平均值附近有个涨落。 这种涨落可以利用前面的热力学公式加以计算。经过简单的计算我们得到：

$$\langle(E-\bar{E})^2\rangle=-\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta}=k_BT^2C_V \ , \tag{10.33}$$

所以我们看到，系统的能量的涨落直接与温度以及系统的热容量有关。系统能量的相对涨落的平方为：

$$\frac{\langle(E-\bar{E})^2\rangle}{\bar{E}^2}=\frac{k_BT^2C_V}{\bar{E}^2} \ . \tag{10.34}$$

由于 C_V 和 $\bar{E}$ 都是广延量，它们与系统的总粒子数 N 成正比。因此上式实际上与系统的总粒子数 N 成反比。对于一个宏观的系统，N 的数量级是10^{23}，因此能量的相对涨落（与 $1/\sqrt{N}$ 成正比）是很小的。

¶ 对于巨正则分布的系统，其粒子数也可以有涨落。类似的计算表明，系统粒子数相对涨落的平方为：

$$\frac{\langle(N-\bar{N})^2\rangle}{\bar{N}^2}=\frac{k_BT}{\bar{N}^2}\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}\right)_{T,V} \ , \tag{10.35}$$

运用热力学的关系可以证明上式可以化为：

$$\frac{\langle(N-\bar{N})^2\rangle}{\bar{N}^2}=\frac{k_BT}{V}\kappa_T \ , \ , \tag{10.36}$$

其中 $\kappa_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 是系统的等温压缩系数。由于 V 是广延量，我们在此看到：对于一个宏观系统，只要等温压缩系数不等于零，系统粒子数的相对涨落仍然是非常小，与 $1/\sqrt{N}$ 成正比。只有在系统趋近于它的临界点时，等温压缩系数趋于无穷，这时系统内的粒子数涨落可以很强。

刻 川 制 造

例题 10.1 *利用巨正则系综推导玻色和费米分布*[8]

在第七章中我们利用等几率原理推导了全同玻色和费米系统的最可几分布（见第§27节）。那里我们推导的过程中假定了 $\varpi_l \gg 1$，$a_l \gg 1$ 和 $(\varpi_l - a_l) \gg 1$。这些假设都是不合适的。现在我们利用巨正则系综的严格理论，重新来推导玻色和费米系统的平均分布。

我们知道，巨正则系综的巨配分函数可以写成：

$$\Xi = \sum_{s,N} e^{-\beta E_s^{(N)} - \alpha N} \quad , \tag{10.37}$$

其中 $E_s^{(N)}$ 是具有 N 个粒子的系统的某个量子态的能量。由于我们考虑的是近独立子系，对于一个给定的分布 $\{a_l\}$ 我们有：

$$\sum_l a_l = N \quad , \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E \quad . \tag{10.38}$$

于是我们可以将巨配分函数写成：

$$\Xi = \sum_{\{a_l\}} \left(\prod_l W_l \right) e^{-\sum_l (\alpha + \beta\varepsilon_l) a_l} \quad , \tag{10.39}$$

其中权重因子 W_l 对于玻色系统和费米系统的表达式为：

$$W_l^{BE} = C_{\varpi_l + a_l - 1}^{a_l} \quad , \quad W_l^{FD} = C_{\varpi_l}^{a_l} \quad , \tag{10.40}$$

公式 (10.39)是整个推导过程的关键，我们来做一定的解释。首先，指数上的因子正是原先巨配分函数中指数上的因子。其次，原先的巨配分函数的求和中是先对于固定的 N 下的所有的量子态的能量 $E_s^{(N)}$ 求和，然后在对于所有可能的 N 来求和。这可以等价地写成对于不同的分布 $\{a_l\}$ 的求和（不含任何约束条件）。但是，由于每个能级存在简并，当一个分布 $\{a_l\}$ 给定以后，还可以有多个量子态，这些量子态所对应的指数因子是相同的。因此，它们对于巨配分函数的贡献只是将一个态的贡献在乘以相应的量子态的数目就可以了。这个数目正是公式 (10.40)中所显示的组合数。

下面我们将以玻色系统为例来继续证明。利用 $\sum_{\{a_l\}} \prod_l = \prod_l \sum_{a_l}$，我们可以将玻色系统的巨配分函数的写成：

$$\begin{aligned} \Xi &= \prod_l \sum_{a_l=0}^{\infty} C_{\varpi_l + a_l - 1}^{a_l} e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_l) a_l} \\ &= \prod_l (1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l})^{-\varpi_l} \quad , \end{aligned} \tag{10.41}$$

其中我们在第二步利用了 $(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l})^{-\varpi_l}$ 的泰勒展开式。所以我们得到巨配分函数的对数可以表达为：

$$\log \Xi = \sum_l \zeta_l \quad , \quad \zeta_l = -\varpi_l \log(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l}) \quad . \tag{10.42}$$

[8] 对于那些并不太注重理论的严格性和完整性的同学，可以略去这个例子。

刘川制造

利用热力学公式（很容易证明）：

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial \zeta_l}{\partial \alpha} \ , \tag{10.43}$$

我们立刻得到了玻色系统的平均分布：

$$\bar{a}_l = \frac{\varpi_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1} \ . \tag{10.44}$$

类似地，我们可以证明费米分布的公式。 ⋈

¶ 由前面的讨论我们得知：当宏观系统的能量、粒子数涨落都非常小时，微正则系综、正则系综和巨正则系综都给出等价的统计描述。用不同系综计算出来的热力学量是一致的，只不过相当于选取不同的热力学特性函数。当然，如果系统的涨落不能忽略（例如对于比较小的介观系统或系统在临界点附近），那么不同的统计系综的结果是不等价的。

§42. 涨落的准热力学理论

¶ 在上一节中我们简单讨论了正则系综中的能量涨落以及巨正则系综中的粒子数涨落，实际上我们可以讨论一个任意热力学量的涨落。这个理论被称之为涨落的准热力学理论，是爱因斯坦首先提出的。我们考虑一个与一个大的热源接触的系统，热源具有确定的温度 T 和压强 p。我们所考虑的系统与热源一起组成的复合系统是一个孤立系，所以当系统的能量和体积发生一个涨落 ΔE 和 ΔV 时，热源的能量与体积也相应地发生一个变化 ΔE_r 和 ΔV_r，它们满足：

$$\Delta E + \Delta E_r = 0 \ , \quad \Delta V + \Delta V_r = 0 \ , \tag{10.45}$$

当系统的能量与体积取其最可几值（同时也是平均值） $\bar{E}$ 和 $\bar{V}$ 时，复合系统的熵具有最大值 $\bar{S}^{(0)}$，它与复合系统的微观态数目之间的关系由玻耳兹曼关系描述。由于每个微观态都是等几率地出现（等几率原理），所以系统的能量和体积出现 ΔE 和 ΔV 的涨落的几率正比于：

$$W \propto \exp\left(\frac{S^{(0)} - \bar{S}^{(0)}}{k_B}\right) \ , \tag{10.46}$$

由于 $\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r$，并且：

$$\Delta S_r = (\Delta E_r + p\Delta V_r)/T = -(\Delta E + p\Delta V)/T \ , \tag{10.47}$$

其中我们运用了约束条件 (10.45)。于是我们得到：

$$W \propto \exp\left(\frac{T\Delta S - \Delta E - p\Delta V}{k_B T}\right) \ . \tag{10.48}$$

刻川制造

现在我们需要将上面的式子化为用两个独立的量的变化（例如 ΔE 和 ΔV ）来表达。这可以利用 ΔE 的表达式以及热力学第二定律有：

$$\begin{aligned}\Delta E - T\Delta S + p\Delta V &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial S}(\Delta V)^2 + 2\frac{\partial^2}{\partial S\partial V}(\Delta V\Delta S) + \frac{\partial^2}{\partial V}(\Delta S)^2\right) + \cdots \\ &= \frac{1}{2}(\Delta S\Delta T - \Delta p\Delta V) \ , \end{aligned} \tag{10.49}$$

所以我们最终得到一个普遍的表达式：

$$W \propto \exp\left(-\frac{\Delta S\Delta T - \Delta p\Delta V}{2k_BT}\right) \ . \tag{10.50}$$

¶ 这个公式可以有多种用途。我们可以取任何我们感兴趣的两个独立变量来研究他们的涨落。例如，如果我们以体积 V 和温度 T 为独立变量，我们得到：

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{C_V}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V \ , \\ \Delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V \ , \end{aligned} \tag{10.51}$$

带入涨落的普遍公式 (10.50)，得到：

$$W \propto \exp\left(-\frac{C_V}{2k_BT^2}(\Delta T)^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2k_BT}\right) \ . \tag{10.52}$$

这个公式告诉我们温度和体积的涨落由两个独立的高斯分布描写，所以我们得到：

$$(\Delta\bar{T})^2 = T^2k_B/C_V \ , \ (\delta\bar{V})^2 = V\kappa_Tk_BT \ , \tag{10.53}$$

其中 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 为等温压缩系数。这个公式也说明了，一个热力学系统如果要对于温度和体积的涨落保持稳定，它的定容热容量和等温压缩系数必定是非负的。如果体系的粒子数保持不变，那么系统体积的涨落也可以表达成系统密度的涨落。于是我们看到，在临界点附近，系统的等温压缩系数趋于无穷大，系统内部的密度涨落也发散，这时原先的两相的分界面就会消失。同时，如果有可见光入射到系统内部，会观察到所谓的临界乳光现象。我们将在以后 详细讨论临界点附近的涨落和关联现象。显然如果取其他的变量为独立变量，我们可以得到其他物理量的涨落，这些都留作练习。

§43. 自旋模型及其相变

自旋模型是人们在研究一大类相变问题时所引入的模型。这类模型一般是由一个哈密顿量描写，这个哈密顿量中只包含晶格上的自旋（一般地将是指原子的角动量）之间的相互作用。人们发现，铁磁相变、反铁磁相变等许多与磁性有关的二级相变都可以用自旋模型来描写。 另外，自旋模型的意义还远不止如此。其他的二级相变的（例如超导相

刘川制造

变、超流相变等）临界性质也可以与自旋模型的临界性质对应起来，这就是所谓的普适性。在这一节中我们试图对自旋模型的相变作一个简单的介绍。我们首先简单说明一下自旋模型的由来；然后我们以最为简单的自旋模型－易兴模型－为例来说明平均场近似的方法；接着我们仔细讨论平均场近似下自旋模型的临界行为以及平均场近似与朗道二级相变理论的关系；最后我们利用对偶性来严格计算二维正方晶格上易兴模型的临界温度并由此引出超出平均场近似的其他处理方法。由于内容的丰富，显然不可能在一节中（即便是一章中也是不可能的）覆盖所有内容。我们的讨论将主要围绕平均场近似来展开，对于其他方法只是简单地介绍。有兴趣的同学可以参考有关的书籍[9, 8, 10]。

§43.1. 自旋模型的微观机制

¶ 自旋模型中各个格点上的自旋之间的相互作用的微观机制是由量子的交换相互作用引起的。下面我们就简要地说明一下这个微观机制，详细的内容可以参阅相关的量子力学教材。

为简单起见，我们考虑两个全同的、具有一个价电子的中性原子（例如氢原子），它们之间的距离为 a。由于量子全同性原理的要求，这个系统的能级会与两个价电子的自旋状态有所关联。如果我们暂时忽略两个电子之间的库伦相互作用，因为电子是费米子，所以两个价电子组成的系统的总波函数必定是反对称的。这两个电子系统的总波函数是它们的空间波函数与自旋波函数的乘积。所以，如果两个价电子的自旋波函数是对称的，那么它们的空间波函数一定是反对称的。反之，如果两个价电子的自旋波函数是反对称的，那么它们的空间波函数一定是对称的。

现在，如果我们考虑两个电子的库伦相互作用，显然对称的空间波函数使得两个价电子靠近的几率比较大，所以一定具有较大的库仑排斥势能；反对称的空间波函数使得两个价电子靠近的几率比较小，所以一定具有较小的库仑排斥势能。因此，我们看到整个系统的能量直接与两个价电子的自旋相关：两个电子自旋反平行时系统具有较高的能量；两个电子自旋平行时具有较低的能量。于是，这个相互作用可以等价的写成：

$$E_{ex} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \ , \tag{10.54}$$

其中常数 J 被称为交换积分，而 $\mathbf{S}_1$ 和 $\mathbf{S}_2$ 分别为两个电子的自旋。这就是所谓的交换相互作用。在量子力学中可以证明：交换积分 J 与两个电子的单电子波函数的重叠有关，所以它的数值随两个原子的距离增加而指数地趋于零。因此，在考虑晶格上的电子之间的相互作用时，可以假定只有近邻的原子之间才有交换相互作用。多数情况下，交换相互作用的强度也是比较弱的，只有在铁磁体中这种相互作用才变得重要。

¶ 现在我们可以引入所谓的自旋模型了。一个最简单的、也是最著名的自旋模型就是易兴模型（Ising model）。[9] 考虑一个晶格，我们用 i 来标记这个晶格上的格点。在每

[9] 更为确切地应当称为 Lenz-Ising 模型。这个模型首先是 Lenz 在1920年提出的。他的学生 Ising 在1925年和研究了一维的情形。当时 Lenz 是想让 Ising 研究一下铁磁相变的性质。Ising 首先严格的解了一维的模型并发现在任何非零的温度没有相变发生。

刻 川 制 造

一个格点上有一个自旋变量 σ_i。在易兴模型中，每个自旋变量只能取两个值： ± 1。易兴模型的哈密顿量为：

$$H = -J \sum_{<ij>} \sigma_i \sigma_j \ , \tag{10.55}$$

其中 σ_i 是在第 i 个格点上的自旋，J 是交换能量，求和中的符号 $\sum_{<ij>}$ 代表对晶格上所有的近邻对求和。显然，如果交换能量 $J > 0$，那么两个相邻格点上的自旋倾向于相互平行（即同时取 $+1$ 或同时取 -1 ），因为这样的能量较小；反之如果交换能量 $J < 0$，那么两个相邻格点上的自旋倾向于相互反平行。所以，当 $J > 0$ 时系统中有可能形成铁磁相；当 $J < 0$ 时系统中可能形成反铁磁相。[10]

如果我们对于格点上的自旋的取值加以改变，例如不是限制它们取分立的值而是可以取一个单位圆上的值，那么我们就得到了所谓的（经典的） XY－模型：

$$H = -J \sum_{<ij>} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \ , \tag{10.56}$$

其中 $\mathbf{S}_i$ 是在第 i 个格点上的自旋，它有两个分量：$\mathbf{S}_i = (\mathbf{S}_i^x, \mathbf{S}_i^y)$ 并且满足：$(\mathbf{S}_i^x)^2 + (\mathbf{S}_i^y)^2 = 1$。如果我们进一步允许格点上的自旋可以有三个分量，我们就得到了（经典的）海森堡模型：[11]

$$H = -J \sum_{<ij>} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \ , \tag{10.57}$$

其中 $\mathbf{S}_i$ 是在第 i 个格点上的自旋，它有三个分量：$\mathbf{S}_i = (\mathbf{S}_i^x, \mathbf{S}_i^y, \mathbf{S}_i^z)$ 并且满足：$(\mathbf{S}_i^x)^2 + (\mathbf{S}_i^y)^2 + (\mathbf{S}_i^z)^2 = 1$。[12] 很显然，上面所讨论的自旋模型都是具有相互作用的体系，要研究它们的统计和热力学性质不能用近独立子系的统计理论，必须从普遍的系综理论出发。

§43.2. 平均场近似：初步讨论

¶ 自旋模型的求解一直是近代统计物理发展的主要方向之一。遗憾的是，绝大多数模型很难进行严格求解。[13] 因此人们往往需要依赖于其他一些近似的方法。这些近似方法主要有：

[10] 在上面的简单例子中，我们讨论的是两个氢原子（或碱金属原子）靠近时所引起的交换相互作用。这时对交换积分贡献的是原子的 s 电子云，从而交换积分 J 一定是正的。这和我们从物理上分析的，两个电子自旋平行时具有较小的库仑排斥能是一致的。但是对于 d 电子云，则可以出现交换积分小于零的情形。这时，两个电子的自旋可能倾向于反平行。

[11] 一般地讲，如果每个格点上的自旋有 n 个分量，并且它取之于一个 $(n-1)$ 维的球面上，即满足：$\sum_{a=1}^{n} (\mathbf{S}_i^a)^2 = 1$，那么这样的模型称为非线性 $O(n) - \sigma$ 模型。因此 XY－模型就是非线性 $O(2) - \sigma$ 模型；海森堡模型就是非线性 $O(3) - \sigma$ 模型。

[12] 与这些经典统计模型对应的还有所谓的量子易兴模型、量子 XY－模型、量子海森堡模型等。在量子模型中每个晶格上的自旋变量不再具有经典的取值而是量子力学的算符。

[13] 所谓严格求解是指可以解析地计算出系统的配分函数（从而也可以得到所有热力学量）。一个里程碑性的成果是 Onsager 在1944年发表的关于二维易兴模型的严格解。这是人们得到的第一

刘川制造

- 平均场近似：主要思想是将其他自旋对于一个给定自旋的相互作用用一个自洽的平均场来替代。这样一来，可以将自旋模型的统计问题化为一个独立子系的统计问题从而可以轻易求解。其优点是物理图象清晰，容易进行计算；缺点是往往对于一些问题得到错误的结果。

- 高温展开或其他展开方法。优点是可以相当精确地得到系统离临界点比较远时候的性质；缺点是在临界点附近展开式的收敛性越来越差，直到在临界点时级数发散。另外，往往需要计算级数展开中的许多项，计算量很大。

- 重正化群方法。原则上是研究极其靠近临界点时的严格方法。但实际上必须与其他近似方法联合使用（例如 ϵ—展开等）。计算也相当复杂。

- Monte Carlo 数值模拟方法。这是一个严格的方法，但是需要进行数值模拟。对于计算机有一定的要求（取决于研究的问题）。随着计算机能力的提高，越来越成为研究的主流方法。

本课程中我们将主要讨论最为简单的平均场近似方法，对于级数展开方法也在最后稍做介绍。至于说重正化群方法和数值模拟方法则不在此介绍了。我们讨论的对象仍然是最为简单的易兴模型，对于其他自旋模型我们也不再仔细讨论。

¶ 考虑在外磁场中的易兴模型，它的哈密顿量为：

$$H = -J \sum_{<ij>} \sigma_i \sigma_j - \sum_i \sigma_i \mu \mathcal{H} \ , \tag{10.58}$$

其中 μ 为一个晶格的磁矩，$\mathcal{H}$ 为外磁场。对于一个给定的格点 i 上的自旋 σ_i，与它有相互作用的项为：$-\sigma_i \mu(\mathcal{H} + (J/\mu)\sum_{<ij>}\sigma_j)$。也就是说，这个自旋除了感受到外磁场 $\mathcal{H}$ 以外，还感受到与它相邻的格点上的自旋所产生的一个等效的磁场：$(J/\mu)\sum_{<ij>}\sigma_j$。但是这个磁场并不是一个常数磁场，而是与近邻格点上的自旋有关，这样问题还是不好处理。平均场近似的思路就是用等效磁场的统计平均值来代替等效磁场。所以我们引入：

$$\mathcal{H}_{eff} = \langle \frac{J}{\mu} \sum_{<ij>} \sigma_j \rangle = \frac{qJ}{\mu} \langle \sigma_j \rangle \ , \tag{10.59}$$

其中 q 是晶格的配位数，即每个格点的紧邻格点数目。注意，由于所讨论问题的平移对称性，所有的 $\langle \sigma_i \rangle$ 都是相同的，并不依赖于格点位置 i，同样的，等效平均场 $\mathcal{H}_{eff}$ 也是一个常数磁场，与位置无关。于是，在平均场近似下系统的哈密顿量为：[14]

$$H^{(MF)} = -\sum_i \sigma_i \mu (\mathcal{H} + \mathcal{H}_{eff}) \ , \tag{10.60}$$

个非平庸的、有相互作用的统计模型的严格解。后来，又有一大类二维的模型找到了严格解。但是这些求解的方法无法推广到高维模型。二维模型具有严格的可解性是得益于二维的共形群（Conformal Group）的无穷多的对称性造成的。

[14]我们用 $H^{(MF)}$ 来表示进行了平均场近似以后的系统哈密顿量，以区别于原来的哈密顿量 H。

刻川制造

于是易兴模型的问题化成了一个顺磁性（独立子系）的统计问题，这个哈密顿量与我们在近独立子系中顺磁性讨论中的哈密顿量完全一样，唯一的区别是这里的磁场除了外磁场以外，还要加上周围自旋贡献的等效磁场 $\mathcal{H}_{eff}$。这个做法首先是外斯（Weiss）提出的，它把周围的自旋对某个给定自旋所贡献的等效磁场 $\mathcal{H}_{eff}$ 称为分子场，因此现在这个等效磁场就被称为外斯分子场。

于是，平均场近似下的系统的配分函数可以很容易的计算出：

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta\mu(\mathcal{H}+\mathcal{H}_{eff})\sum_i \sigma_i} = (2\cosh[\beta\mu(\mathcal{H}+\mathcal{H}_{eff})])^N \quad . \tag{10.61}$$

根据配分函数，我们可以计算出每个自旋的系综平均值：

$$\langle\sigma_i\rangle = \tanh[\beta\mu(\mathcal{H}+\mathcal{H}_{eff})] \quad , \tag{10.62}$$

但是按照自洽性条件 (10.59)，我们应当有：

$$\mathcal{H}_{eff} = \frac{qJ}{\mu}\tanh[\beta\mu(\mathcal{H}+\mathcal{H}_{eff})] \quad , \tag{10.63}$$

这个式子给出了 $\mathcal{H}_{eff}$ 所必须满足的一个自洽性方程。

¶ 利用平均场近似可以讨论系统的自发磁化问题。所谓自发磁化是指在外磁场 $\mathcal{H}=0$ 时，系统仍然可以有非零的磁化，即 $\langle\sigma_i\rangle \neq 0$。这正是铁磁性 的根本特性。当然，系统是否具有自发磁化是与温度有关的。一般说来在非常高的温度下，系统完全呈现顺磁性，不可能有自发磁化。当温度降低到某个临界温度时，系统可以发生一个从顺磁相到铁磁相的二级相变。当温度低于临界温度时，系统可以有非零的自发磁化。这个相变是一个二级相变，或者称为连续相变，因为当温度从高温连续地降低到临界温度以下时，系统的自发磁化从零连续地变化到非零的数值。在临界区域内，系统的性质由一些临界指数描写。

根据平均场近似的结果，当外磁场 $\mathcal{H}=0$ 时，分子场必须满足自洽性条件 (10.63)：

$$\mathcal{H}_{eff} = \frac{qJ}{\mu}\tanh(\beta\mu\mathcal{H}_{eff}) \quad . \tag{10.64}$$

这个非线性方程的解可以分为两个情形来讨论。注意到双曲函数在小的 H_{eff} 处的行为是：$\tanh(\beta\mu\mathcal{H}_{eff}) \sim \beta\mu\mathcal{H}_{eff}$，因此，如果 $qJ/k_BT < 1$，那么上面的方程将只有一个零解：$\mathcal{H}_{eff}=0$；反之，如果 $qJ/k_BT > 1$，那么上面的方程除了零解以外，还有两个非零解，这两个解互为相反数。可以证明，这是两个非零解所对应的自由能更小。因此，这时系统将有自发磁化。所以我们得到平均场近似下的易兴模型的临界温度为：

$$T_c = \frac{qJ}{k_B} \quad , \tag{10.65}$$

刘川制造

或 $k_BT_c/J = q$。注意，这个结果与晶格的维数无关，只与配位数 q 和交换能量 J 有关。[15]利用双曲函数的泰勒展开式：

$$\tanh x \sim x - \frac{1}{3}x^3 + \cdots \ , \tag{10.66}$$

我们可以求出在临界温度附近的分子场的大小，进而求出平均自发磁化的数值：

$$\langle \sigma_i \rangle = \sqrt{3}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \ , \tag{10.67}$$

从而在临界点附近自发磁化的大小与温度的关系为：

$$\langle \sigma_i \rangle \sim (T_c - T)^{1/2} \ . \tag{10.68}$$

如果大家还对于我们在热力学中所引人的临界指数有印象的 话（见热力学部分§13节），我们发现，平均场近似给出了自发磁化的临界指数为：$\beta = 1/2$，与那里讨论的朗道理论的结果一致。

我们在前面已经看到，在平均场近似下，易兴模型的自发磁化（或者用朗道理论的语言说叫序参量）在临界区域满足：

$$m(T) \equiv \langle \mu \sigma_i \rangle \sim (T_c - T)^{1/2} \ . \tag{10.69}$$

这与朗道理论的预言完全一致。我们还可以求出其他热力学量的临界行为。例如，（等温）磁化率的定义为：

$$\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial \mathcal{H}}\right)_T \ , \tag{10.70}$$

利用平均场近似下的序参量表达式：

$$m = \mu \tanh[\beta(\mu\mathcal{H} + Jqm)] \ , \tag{10.71}$$

我们可以求出：

$$\chi_T \sim (T - T_c)^{-1} \ , \ \mathcal{H} = 0 \ , T \to T_c \ , \tag{10.72}$$

所以，我们可以得知在平均场近似下的另一个另一个临界指数 $\gamma = 1$。如果我们研究在 $T = T_c$ 时序参量对于外场的依赖关系，我们发现 $\mathcal{H} \sim m^\delta$，并且在平均场近似下：$\delta = 3$。平均场近似下系统热容量的临界指数 $\alpha = 0$。[16] 所有这些结果都和热力学中讨论的二级相变的朗道理论完全一致。这也并不奇怪，实际上可以证明，平均场近似下系统的自由能正是具有朗道理论中假设的形式。

[15]在平均场近似下，一个二维三角晶格上的易兴模型与三维简单立方晶格上的易兴模型具有同样的临界温度（假定它们具有相同的 J 的话）。但是实际上两者的临界温度是很不同的，因为维数会对模型的临界行为起十分重要的作用。这一点是平均场近似下无法解释的。

[16]确切地说，在平均场近似下，热容量在临界点附近并不发散，而是产生一个有限的跃变。

刻 川 制 造

§43.3. 平均场近似：普遍理论

¶ 上一小节中我们以易兴模型为例，介绍了平均场近似的方法并由此得出了易兴模型的一些临界性质，发现它们与热力学中二级相变的朗道理论所预言的完全一致。这一小节中，我们将介绍平均场近似的比较普遍的理论并证明：在平均场近似下，易兴模型的自由能可以展开成系统序参量的幂级数的形式，与二级相变的朗道理论的假设一致，从而说明二级相变的朗道理论本质上是一个平均场理论。

我们仍然考虑一个在外场中的易兴模型，它的哈密顿量由公式 (10.58) 给出。由于相邻自旋之间的相互作用我们无法严格地来计算系统的配分函数。我们现在试图寻找一个我们可以严格计算的系统，并用这个可解的系统来尽量逼进易兴模型。为此，我们考虑一个新的哈密顿量 H_{MF}：

$$H_{MF} = -(\mathcal{H}_{eff} + \mathcal{H})\mu \sum_i \sigma_i \ , \tag{10.73}$$

其中 $\mathcal{H}_{eff}$ 是一个我们引入的参数，它的具体数值必须使得由 H_{MF} 所描写的系统尽量接近 我们要研究的易兴模型。这个哈密顿量被称为平均场哈密顿量，它的配分函数是可以严格求解的。于是，我们可以将易兴模型的配分函数写成：

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H_{MF}} e^{\beta(H_{MF}-H)} \\ &= Z_{MF} \left(\frac{1}{Z_{MF}} \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H_{MF}} \cdot e^{A} \right) \ , \end{aligned} \tag{10.74}$$

其中我们引入了与平均场哈密顿量 H_{MF} 相应的配分函数 Z_{MF}：

$$Z_{MF} = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H_{MF}} \ , \tag{10.75}$$

而 A 则代表了真实的哈密顿量与平均场哈密顿量之间的差别：

$$A = \beta J \sum_{<ij>} \sigma_i \sigma_j - \beta \mathcal{H}_{eff} \sum_i \sigma_i \ , \tag{10.76}$$

注意公式 (10.74) 中括号内的量实际上就是 e^A 在由平均场哈密顿量 H_{MF} 所描写的系统的统计平均值。现在我们注意到函数 e^x 永远是一个凹函数，因此我们一定有：

$$\langle e^A \rangle \geq e^{\langle A \rangle} \ . \tag{10.77}$$

因此我们得到吉布斯自由能 $G = -\frac{1}{\beta} \log Z$ 所满足的一个不等式：

$$\frac{\beta G}{N} = -\frac{1}{N} \log Z \leq -\log \cosh \beta\mu(\mathcal{H}_{eff} + \mathcal{H}) - \frac{1}{N} \langle A \rangle_{MF} - \log 2 \ , \tag{10.78}$$

刘川制造

其中 $\langle A\rangle_{MF}$ 代表 A 在平均场哈密顿量的系统中的系综平均值。由于在平均场哈密顿量的统计中各个格点上的自旋是相互统计独立的，所以我们得到：

$$\langle A\rangle_{MF} = \frac{\beta Jq}{2}\tanh^2\beta\mu(\mathcal{H}_{eff}+\mathcal{H}) - \beta\mu\mathcal{H}_{eff}\tanh\beta\mu(\mathcal{H}_{eff}+\mathcal{H}) \ , \tag{10.79}$$

其中在每个格点上的平均磁矩为：

$$\mathcal{M} = \mu\langle\sigma_i\rangle_{MF} = \mu\tanh\beta\mu(\mathcal{H}_{eff}+\mathcal{H}) \ . \tag{10.80}$$

所以我们得到平均场近似下的吉布斯自由能：

$$\begin{aligned}\frac{G^{(MF)}}{N} &= \inf_{\mathcal{H}_{eff}}\left(-\frac{1}{\beta}\log\cosh\beta\mu(\mathcal{H}_{eff}+\mathcal{H}) - \frac{Jq}{2}\tanh^2\beta\mu(\mathcal{H}_{eff}+\mathcal{H})\right.\\ &+ \left.\mu\mathcal{H}_{eff}\tanh\beta\mu(\mathcal{H}_{eff}+\mathcal{H}) - k_BT\log 2\right) \ ,\end{aligned} \tag{10.81}$$

注意，吉布斯自由能 G 是以温度 T 和外磁场 $\mathcal{H}$ 为独立变量的特性函数，它的热力学基本微分方程是：

$$dG = -SdT - \mathcal{M}d\mathcal{H} \ , \tag{10.82}$$

朗道理论中的自由能 F 是以温度 T 和磁化强度 $\mathcal{M}$ 为独立变量的热力学特性函数，它可以由吉布斯自由能 G 经过勒让德变换得到：

$$\frac{F^{(MF)}}{N} = \frac{G^{(MF)}}{N} + \mathcal{M}\mathcal{H} \ . \tag{10.83}$$

所以我们得到：

$$\frac{F^{(MF)}}{N} = -\frac{Jq}{2\mu^2}\mathcal{M}^2 + \frac{1+\mathcal{M}/\mu}{2\beta}\log\frac{1+\mathcal{M}/\mu}{2} + \frac{1-\mathcal{M}/\mu}{2\beta}\log\frac{1-\mathcal{M}/\mu}{2} + k_BT\log 2 \tag{10.84}$$

其中我们利用了 $\mathcal{M}$ 和 $\mathcal{H}_{eff}$ 的之间的关系 (10.80)，同时我们还必须求 $F/N - \mathcal{M}\mathcal{H}$ 的最小值。这个极值条件为：

$$\mu\mathcal{H}_{eff} = Jq\tanh\beta\mu(\mathcal{H}_{eff}+\mathcal{H}) \ . \tag{10.85}$$

这个式子与我们在前一小节中得到的公式 (10.64)完全一致。

至此我们已经求得了平均场近似下易兴模型的（以温度 T 和序参量 $\mathcal{M}$ 为独立变量的）自由能的表达式 (10.84)。我们发现，当序参量 $\mathcal{M}$ 很小时，我们可以将平均场的自由能展开：

$$\frac{F^{(MF)}}{N} = \frac{1}{2}k_B(T-T_c)(\frac{\mathcal{M}}{\mu})^2 + \frac{k_BT}{12}(\frac{\mathcal{M}}{\mu})^4 + \cdots \ , \tag{10.86}$$

我们看到这正是热力学中二级相变的朗道理论所假定的形式。因此我们证明了，二级相变的朗道理论实际上是一个平均场理论。

刻 川 制 造

§43.4. 临界点附近的涨落与关联

¶ 前面我们仅仅讨论了系统在平衡时的序参量的确定，没有讨论序参量可能的涨落。这些涨落在通常情况下是很小的，但是如果系统非常接近临界点，那么涨落的影响就不能忽略不计了。

要讨论涨落，我们就必须讨论系统中非均匀 的序参量的变化。我们可以借鉴朗道理论的思想来构造系统的自由能：

$$F[m(\mathbf{r}),T]=\int d\mathbf{r}\left[a(T)+\frac{b(T)}{2}m^2(\mathbf{r})+\frac{d(T)}{2}[\nabla m(\mathbf{r})]^2+\frac{c(T)}{4}m^4(\mathbf{r})+\cdots\right] \quad , \tag{10.87}$$

也就是说，系统的自由能是系统序参量 $m(\mathbf{r})$ 的泛函。显然，对于均匀的体系，使得自由能极小的解 $\bar{m}$ 也是均匀的并且满足：

$$\bar{m}^2=-\frac{b(T)}{c(T)} \quad , \tag{10.88}$$

这正是热力学中朗道理论的结果。现在考虑系统中存在涨落，于是我们令

$$m(\mathbf{r})=\bar{m}+\delta m(\mathbf{r}) \quad , \tag{10.89}$$

一个重要的物理量是序参量的关联函数，它的定义是：

$$C(\mathbf{r})=\langle(m(\mathbf{r})-\langle m(\mathbf{r})\rangle)(m(0)-\langle m(0)\rangle)\rangle \quad , \tag{10.90}$$

由于平移对称性，任何的位置 $\mathbf{r}$ 处都有：$\langle m(\mathbf{r})\rangle=\langle m(0)\rangle=\bar{m}$。我们可以将 $\delta m(\mathbf{r})=m(\mathbf{r})-\bar{m}$ 展开成傅立叶级数：

$$\delta m(\mathbf{r})=m(\mathbf{r})-\bar{m}=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\tilde{m}_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad , \tag{10.91}$$

其中 V 是系统的体积，$\tilde{m}_{\mathbf{k}}$ 为序参量的傅立叶分量。简单的计算可以证明，公式 (10.90) 中定义的关联函数可以表达为：

$$C(\mathbf{r})=\frac{1}{V^2}\sum_{\mathbf{k}}\langle|\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad . \tag{10.92}$$

所以，只要计算出序参量的傅立叶分量的模方的统计平均就可以计算出系统的关联函数 $C(\mathbf{r})$。序参量的傅立叶分量反映了系统中序参量围绕其平均值的涨落情况。所以我们从这个式子也看出，系统中的统计关联与涨落的强弱是联系在一起的。一般来讲，系统内的涨落越强，统计关联也越强。

利用§42 节的关于涨落的准热力学理论可以来计算 $\langle|\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2\rangle$。为此，我们取温度和 $\tilde{m}_{\mathbf{k}}$ 为独立变量。因为温度的涨落与 $\tilde{m}_{\mathbf{k}}$ 的涨落相互独立，我们可以进一步假定温度、体积恒定，来研究 $\tilde{m}_{\mathbf{k}}$ 的涨落问题。这时涨落的普遍公式可以写成：

$$W\propto\exp\left(\frac{\Delta F}{k_BT}\right) \quad . \tag{10.93}$$

刘川制造

其中 ΔF 为系统自由能对于其平均值的偏离：

$$\Delta F = F - \bar{F} = \int \Delta f d\mathbf{r} \ , \tag{10.94}$$

按照朗道理论对于自由能的假设，系统的自由能密度为：

$$\Delta f = \frac{b(T)}{2}\delta m^2(\mathbf{r}) + \frac{d(T)}{2}[\nabla m(\mathbf{r})]^2 + \cdots \ , \tag{10.95}$$

其中我们忽略了 $\delta m(\mathbf{r})$ 的高次项。平均场近似告诉我们，在临界点附近有：$b(T) = b_0|T - T_c|$，以及 $d(T) > 0$。所以，我们可以得到：

$$\Delta F = \frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{k}}(b(T) + d(T)\mathbf{k}^2)|\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2 \ . \tag{10.96}$$

于是我们得到：

$$\langle|\tilde{m}_{\mathbf{k}}|^2\rangle = \frac{Vk_BT}{b(T) + d(T)\mathbf{k}^2} \ , \tag{10.97}$$

将上式带入关联函数的公式得到：

$$C(\mathbf{r}) = \frac{k_BT}{V}\sum_{\mathbf{k}}\frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{b(T) + d(T)\mathbf{k}^2} \ . \tag{10.98}$$

如果我们假定体积非常大，用积分代替求和我们得到：

$$C(\mathbf{r}) = \frac{k_BT}{4\pi d(T)}\frac{e^{-r/\xi}}{r} \ , \tag{10.99}$$

其中我们定义了关联长度 ξ：

$$\xi = \sqrt{\frac{d(T)}{b(T)}} \ , \tag{10.100}$$

关联长度的物理意义十分明确，它代表了系统内两点之间的关联随距离衰减的特征长度。一般情况下，关联长度是一个有限的正数。所以，系统内部的两个点之间的关联随它们距离的增加而指数地衰减。但是，如果系统处于临界点附近，情况就不同了。由于在临界点附近 $b(T) \sim |T - T_c| \sim 0$，我们发现在临界点附近关联长度 ξ 趋于无穷大：

$$\xi \sim |T - T_c|^{-\nu} \ , \ \ \nu = \frac{1}{2} \ , \tag{10.101}$$

这个式子定义了另一个临界指数 ν。在平均场近似下（朗道理论），临界指数 $\nu = 1/2$。在实际系统中，临界点附近的关联长度也是发散的，只是临界指数 ν 并不是平均场理论所预言的 $1/2$。在临界点上时，系统内序参量的统计关联不再随距离而指数衰减，而是表现出长程关联（仅仅是按照距离的幂次衰减）：

$$C(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{r^{-D+2-\eta}} \ , \tag{10.102}$$

其中 D 是系统的维数。上式定义了另一个临界指数 η。在平均场近似下，我们有 $\eta = 0$。对于实际的系统，实验测定的 $\eta \sim 0.1$。

我们前面已经看到，关联与涨落是一致的。所以，在临界点附近系统内的统计关联长度发散，系统内的涨落也趋于无穷。这是所有临界现象最普遍、最明显的标志性特征。

刻 川 制 造

§43.5. 临界现象中的普适性

¶ 我们在自旋模型的讨论中一直是以易兴模型为例子的。实际上，人们还研究过许多其他的自旋模型。这些模型的物理背景千差万别，来自物理的各个领域而不仅仅局限于统计物理。最后人们发现，许多原先完全无关的物理模型，它们的临界行为竟然表现出高度地一致性。在临界点附近，系统内的关联长度趋于无穷；物理量都有确定的临界行为，由相应的临界指数描写。不仅如此，人们发现这些临界指数具有某种普适性。例如，易兴模型的临界指数在气液相变的临界点附近也被发现。两个看似毫无关系的相变却拥有相同的临界指数。这种现象又在其他一些模型中得到验证。于是，人们总结出所谓的临界现象的普适性（Universality）：系统在连续相变的临界点附近的行为由一些具有一定普适性的临界指数描写。这些临界指数只与：系统在两相中对称性、系统的维数有关；与系统的微观细节（例如晶格结构等等）无关。

注意，这个普适性并不是说系统的所有性质都与系统的微观细节无关。它只是告诉我们临界指数（实际上还有其他一些物理量）是普适的。比如我们前面提到的系统的临界温度 T_c 就不是一个普适的量，它与系统的微观细节有关。应当指出的是，普适性是在自旋之间的相互作用是短程时才成立的。如果系统中的相互作用的力程不是短程的，那么普适性的结论有可能不成立。普适性的根本物理原因在于当系统接近临界区域时，系统内的特征关联长度 ξ 趋于无穷大。因此，这时只有大尺度上的物理才变得重要而系统在微观尺度上的细节完全不起任何作用。

¶ 在临界现象中，系统的对称性起着决定性的作用。实际上在连续相变中正是由对称性的变化来标志两个不同的相的。一般来讲，在一个相中系统具有较高的对称性（一般是高温相），在另一个相中系统具有相对低的对称性。例如在我们讨论的易兴模型中，在非铁磁相中晶格上的自旋取向是上下对称的，也就是说如果我们将 $\sigma_i \to -\sigma_i$ 变一下符号，系统的态并不改变。在低温的铁磁相中则不然。系统具有自发的磁化，从而系统不再具有符号改变后的对称性。所以我们说在铁磁相中，这个对称性被破缺了。需要注意的是，易兴模型的哈密顿量（外场是零时）是具有这种对称性的，但是如果温度低于临界温度时，系统的能量最低的态却不具备这个对称性。因此，P. W. Anderson 称这种现象为对称性自发破缺。 事实上，所有二级相变（或者说连续相变）都是一个对称性自发破缺的过程。

§43.6. 易兴模型的高温展开和对偶性

¶ 现在我们来说明易兴模型所具有的一种特殊的对称性－对偶性。为此我们考虑一个二维正方晶格上的、无外磁场的易兴模型：

$$H = -J \sum_{<ij>} \sigma_i \sigma_j \ , \tag{10.103}$$

刘川制造

其中所有的自旋变量 $\{\sigma\}$ 都定义于二维正方晶格的格点上并且只能取值 ± 1。其正则配分函数为：

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{<ij>} e^{\beta J \sigma_i \sigma_j} \quad . \tag{10.104}$$

由于所有的 σ_i 只能取 ± 1，我们有：

$$e^{\beta \sigma_i \sigma_j} = \cosh(\beta J) + \sigma_i \sigma_j \sinh(\beta J) \quad . \tag{10.105}$$

所以我们可以将配分函数写成：

$$Z = [\cosh(\beta J)]^{2N} \cdot \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{<ij>} [1 + \sigma_i \sigma_j \tanh(\beta J)] \quad . \tag{10.106}$$

这个式子特别适合来做所谓的高温展开。在温度很高时，$\tanh(\beta J) \ll 1$，因此上式中的连乘式中最大的一项贡献就是每一个因子都取 1。接下来的贡献就是尽可能的少取 $\tanh(\beta J)$ 的因子而多取 1 的因子。但是需要注意的一点是，如果我们取了一些 $\tanh(\beta J)$ 的因子与之一起出现的某个 σ_i 仅仅出现奇数次，那么对于这个自旋变量的求和以后必定给出零的贡献。因此，所有的非零贡献中，必定每个自旋变量都出现偶数次。所以，易兴模型的配分函数可以写成：

$$Z = [\cosh(\beta J)]^{2N} \cdot \sum_{\Gamma} [\tanh(\beta J)]^{L(\Gamma)} \quad , \tag{10.107}$$

其中 Γ 代表格点上所有不同的闭合回路，$L(\Gamma)$ 代表这个闭合回路的周长（以晶格格距为单位）。闭合的回路保证了每个晶格点上的自旋变量一定是偶数次幂。我们看到，首项的贡献是 1，这对应于一个零长度的闭合回路。下一项的贡献是正比于 $\tanh^4(\beta J)$，这对应于晶格上的某个小方块回路（周长为 4 ）的贡献，等等。我们这里并不打算详细讨论这个高温展开，我们仅仅是指出这个展开到目前为止是严格的，没有进行任何的近似。在进行真正计算时，人们必须将展开式截断到某一阶。[17]注意，易兴模型的配分函数的高温展开式也可以写成下面的等价的形式：

$$Z = [\cosh(\beta J)]^{2N} \cdot \sum_{\{n_l\}, \partial\{n_l\}=0} [\tanh(\beta J)]^{\sum_l n_l} \quad , \tag{10.108}$$

其中 $n_l = 0, 1$ 是定义于晶格上的每一个键上的整数；对于那些组成闭合回路的键来说 $n_l = 1$；对于那些不属于闭合回路的键 $n_l = 0$。符号 $\partial\{n_l\} = 0$ 表示所有取值为 $n_l = 1$ 的键构成一个闭合回路（这是数学上的一个符号，表示没有边界）。

¶ 现在我们要利用易兴模型的高温展开的形式表达式来引入所谓的对偶变换。由原来晶格的每个小方格的中心可以构成一个与原来晶格类似的二维正方晶格。这称为原来晶格的对偶晶格。于是，对于满足 $\partial\{n_l\} = 0$ 条件的每一组 $\{n_l\}$，我们可以在原来晶格的对偶晶格上重新定义一个自旋变量 $\tau_a = \pm 1$，这些新的自旋变量的取值按照下列法则来进

[17]对于易兴模型，人们已经计算这个展开式到几十阶。

刻 川 制 造

行：如果原来晶格的某个键上 $n_l = 1$，这个键两侧的 τ 就取异号；如果原来晶格的某个键上 $n_l = 0$，这个键两侧的 τ 就取同号。这样一来，对于每一组满足 $\partial\{n_l\} = 0$ 条件的 $\{n_l\}$，我们有：

$$\sum_l n_l = \sum_{<ab>} (1 - \tau_a\tau_b)/2 \ , \tag{10.109}$$

即我们将对于原来晶格上的所有键的一个求和（等式左边）与对偶晶格上的键的求和联系起来了。稍微在纸上比画一下就可以发现：条件 $\partial\{n_l\} = 0$ 保证了这样定义的 τ_a 是自洽的，不会出现任何矛盾。现在我们定义一个对偶温度 $\tilde{\beta}$：

$$e^{-2\tilde{\beta}J} = \tanh(\beta J) \ , \tag{10.110}$$

这样的变换称为对偶变换，我们可以利用它将原先的易兴模型的配分函数表达成新的变量 τ_a 的一个易兴模型的配分函数（除去一些无关紧要的因子之外）：

$$Z(\beta) = [\sinh(2\beta J)]^N \frac{1}{2^{N+1}} \sum_{\{\tau_a\}} e^{\tilde{\beta}\sum_{<ab>}\tau_a\tau_b} \ , \tag{10.111}$$

所以我们得到了两个对偶的系统的自由能之间的关系：

$$\frac{F(\beta)}{N} + \log\sinh(2\beta J) = \frac{F(\tilde{\beta})}{N} \ , \tag{10.112}$$

由于按照定义 (10.110) 容易证明：

$$\sinh(2\beta J)\sinh(2\tilde{\beta}J) = 1 \ , \tag{10.113}$$

我们发现自由能的表达式说明两个系统是互为对方的对偶变换的。

我们看到对偶变换将系统的高温和低温联系在了一起。当一个系统达到临界点时，系统内的关联长度达到无穷。这时它的对偶格点上的易兴模型的关联长度一定也是无穷大。所以，我们知道临界温度一定满足：$\beta = \tilde{\beta}$，于是我们求出了二维政府晶格上易兴模型的严格临界温度满足：

$$\sinh(2\beta_c J) = 1 \ , \ \beta_c J = \frac{1}{2}\log(1+\sqrt{2}) = 0.440686794\cdots \ , \tag{10.114}$$

这个对偶性的结论首先是 Kramers 和 Wannier 在1941年得到的。这个结果早于 Onsager 公布他的著名的二维易兴模型的严格解（1944年）。

¶ 对偶变换以及对偶性还被应用于理论物理的其他方面。对于每个晶格上的自旋模型都可以在其对偶晶格上定义它的对偶模型。但是二维正方晶格上易兴模型的特性是，它的对偶模型仍然是二维正方晶格上的易兴模型，或者说二维正方晶格上的易兴模型具有自对偶性。 正是这种自对偶性使得我们能够利用它来严格的确定临界温度。其他具有自对偶性的模型还有正方晶格上的所谓的Potts模型。[18]

[18] 所谓的 $q-$态 Potts 模型的哈密顿量为：$H = -J\sum_{<ij>}(2\delta_{\sigma_i\sigma_j} - 1)$，其中每个晶格点上的自旋变量可以取 q 个不同的值。也就是说，当一个近邻对上的自旋变量取值相同时对于哈密顿量有 $-J$ 的贡献；当它们取值不同时对于哈密顿量有 $+J$ 的贡献。显然，易兴模型对应于 $q = 2$ 的Potts模型。

刘川制造

§44. 实际气体的状态方程

我们在讨论近独立子系的统计理论时研究的一个重要例子就是理想气体。理想气体是实际气体在十分稀薄情形下的一个极限情形，真正的气体往往只是近似地符合理想气体的规律并与之有着系统的偏离。要从统计物理理论来计算这种偏离，运用以往的近独立子系的统计理论就不行了，必须从基本的系综理论出发来考虑系统的相互作用的影响。这一节中我们就来讨论这个问题。这个问题实际上是个十分复杂的问题，我们将仅仅作一个简单的介绍，这方面的研究一直都是统计物理中的前沿问题。

¶ 为了简单起见，我们将利用正则分布来讨论单原子分子组成的经典气体的物态方程。该气体由 N 个气体分子组成，整个系统的总能量为：

$$E=\sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}+\sum_{i<j}\phi(r_{ij}) \ , \tag{10.115}$$

其中 $\mathbf{p}_i$ 是第 i 个分子的平动动量，m 是气体分子的质量；$\phi(r_{ij})$ 是第 i 个分子与第 j 个分子之间的相互作用的势能，我们假定它只是两个分子之间距离 $r_{ij}\equiv|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|$ 的函数。

要计算系统的物态方程或其他任何热力学性质，我们必须计算系统的正则配分函数 Z：

$$Z=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int e^{-\beta E}d\mathbf{r}_1\cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1\cdots d\mathbf{p}_N \ . \tag{10.116}$$

上式中的动量的积分可以很容易地作出，因此我们有：

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2} \ , \\ Q &= \int\cdots\int \exp\left(-\beta\sum_{i<j}\phi(r_{ij})\right)d\mathbf{r}_1\cdots d\mathbf{r}_N \ , \end{aligned} \tag{10.117}$$

公式 (10.117)中的 Q 被称为位形积分。所以，实际气体的正则配分函数的计算完全依赖于系统位形积分的计算。一般来讲，位形积分的计算是比较复杂的，因此往往需要运用各种近似方法，其中最为常见的就是集团展开 的方法。[19] 下面我们就简要介绍一下这个方法。所谓简要是指我们将不太顾忌数学上地严格性，而更注重所得到的物理结果。[20]

在集团展开方法中，我们首先定义函数：

$$f_{ij}=e^{-\beta\phi(r_{ij})}-1 \ . \tag{10.118}$$

我们将假定分子之间的相互作用是断程的，也就是说，势函数 $\phi(r_{ij})$ （从而函数 f_{ij} 也是如此）当分子之间距离 r_{ij} 超过其作用力程时迅速地趋于零。这个假设是由其物理根据的，多数中性分子组成的气体都满足这个条件。具体地确定分子之间相互作用势的具体

[19] 这个方法首先是由 Mayer 提出的。

[20] 集团展开方法是一个相当严格的理论，有兴趣的读者可以参考相应的参考文献。我们这里虽然进行了一些不必要的假设，但是所得到的物理结论与严格的理论相同。

刻 川 制 造

形式是个十分复杂的量子力学问题。我们这里并不准备深入分析。我们所需要的只是势函数的短程性，这个力程一般只是分子大小的几倍。所以，函数 f_{ij} 只是在空间的很小的（大约只有分子尺度的大小）区域中才不为零。集团展开正是将 f_{ij} 作为微扰来处理的一种展开。我们可以将位形积分写成：

$$\begin{aligned} Q &= \int\cdots\int\prod_{i<j}(1+f_{ij})d\mathbf{r}_1\cdots d\mathbf{r}_N \\ &\approx \int\cdots\int\left(1+\sum_{i<j}f_{ij}\right)d\mathbf{r}_1\cdots d\mathbf{r}_N \ , \end{aligned} \tag{10.119}$$

其中我们仅仅保留了展开式的头两项。第一项的贡献为 $Q=V^N$，与动量部分的积分结合正好给出理想气体的正则配分函数。所以，第一项就代表了理想气体的贡献。第二项含有一个 f_{ij}，它的贡献代表了对于理想气体的修正。这个修正一共有 $N(N-1)/2$ 项并且每一项的贡献都相等，我们忽略 N 与 $(N-1)$ 的区别，得到：

$$Q=V^N\left(1+\frac{N^2}{2V^2}\int f_{12}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2\right) \ , \tag{10.120}$$

如果我们引入 $\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$ 的质心坐标 $\mathbf{R}=(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)/2$ 和相对位置 $\mathbf{r}=\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1$，那么我们发现函数 f_{12} 只依赖于相对位置 $\mathbf{r}$，所以我们可以将 $\mathbf{R}$ 积分出来，它贡献一个因子 V。所以我们有：

$$Q=V^N\left(1+\frac{N^2}{2V}\int f_{12}d\mathbf{r}\right) \ , \tag{10.121}$$

系统的热力学性质直接与位形积分的对数有关，我们将上式取对数并且将对数函数展开得到：

$$\log Q=N\log V+\frac{N^2}{2V}\int f_{12}d\mathbf{r} \ . \tag{10.122}$$

我们引入第二维里系数 $B_2(T)$， 其定义为：

$$B_2(T)=-\frac{N}{2}\int f_{12}d\mathbf{r} \ . \tag{10.123}$$

于是，系统位形积分的对数可以写成：

$$\log Q=N\log V-B_2(T)\frac{N}{V} \ . \tag{10.124}$$

运用热力学公式我们立刻得到系统的压强（状态方程）：

$$p=\frac{Nk_BT}{V}\left(1+\frac{B_2(T)}{V}\right) \ . \tag{10.125}$$

这就是实际气体状态方程的近似表达式。我们看到，只要知道了分子之间相互作用势的形式，就可以计算出第二维里系数 $B_2(T)$ 从而得到气体状态方程相对于理想气体的偏离。一般地可以证明，实际气体的状态方程可以写成 $1/V$ 的级数，其系数称为维里系

刘川制造

数，这正是昂尼斯（Onnes）方程的形式。因此，统计物理的集团展开给了昂尼斯方程一个微观解释。[21]

¶ 要具体的计算维里系数必须知道分子之间相互作用势的具体形式。一个非常常用的半经验公式是所谓的列纳德－琼斯（Lenard-Jones）势：

$$\phi(r) = \phi_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{6} \right] \quad , \tag{10.126}$$

也就是说，在小的距离上是一个正比于 $1/r^{12}$ 的排斥势，而在大的距离上是一个正比于 $1/r^6$ 的吸引势。这个势能有时又被称为 $12-6$ 势，它由两个参数描述：ϕ_0 标度势能的大小；r_0 标度相互作用的力程。[22] 在图 10.1中我们画出了列纳德－琼斯势的示意图。列纳德－琼斯势可以相当好地描述分子之间的相互作用，但是利用它计算维里系数是比较复杂的。为了简化计算，我们将采用更为简化的势模型：

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= +\infty \quad r < r_0 \\ \phi(\mathbf{r}) &= -\phi_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{6} \quad r \geq r_0 \end{aligned} \tag{10.127}$$

也就是说，在大距离上与列纳德－琼斯势一致，在小距离处我们用硬心势（或者称钢球势）来替代列纳德－琼斯势中的 $1/r^{12}$ 的排斥势。利用球坐标进行计算，我们得到如下的第二维里系数表达式：

$$B_2(T) = b - \frac{a}{N k_B T} \quad , \tag{10.128}$$

其中常数 a 和 b 与势能参数 r_0 和 ϕ_0 之间的关系为：

$$a = \frac{2\pi}{3} N^2 \phi_0 r_0^3 \quad , \quad b = \frac{2\pi}{3} N r_0^3 \tag{10.129}$$

而气体的状态方程可以写为：

$$p = \frac{N k_B T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad , \tag{10.130}$$

这正是范德瓦耳斯（Van der Waals）气体德状态方程。 所以我们看到范氏气体可以看成是分子之间由一个断程排斥和长程吸引时的气体的状态方程。常数 b 体现了分子的固有体积效应；常数 a 体现了相互吸引的强弱。

[21] 我们这里做了两个近似，第一个近似是在得到公式 (10.119) 的时候；第二个近似是在得到公式 (10.122) 的时候。以上每一个近似都会引人误差，但是更为严格的理论分析表明：它们所引人的误差相互抵消了。所以我们得到的实际气体的状态方程 (10.125) 以及相应的第二维里系数的表达式 (10.123) 都是正确的。

[22] 这个势是一个半经验的公式。由它计算出来的实际气体的状态方程与实验符合的相当好。中性分子在大距离上的、正比于 $1/r^6$ 相互吸引势是有它的量子力学基础的。这种相互作用被称为范德瓦耳斯相互作用，它实际上是电偶极相互作用的量子力学体现。参见量子力学。

• • • • •

刻 川 制 造

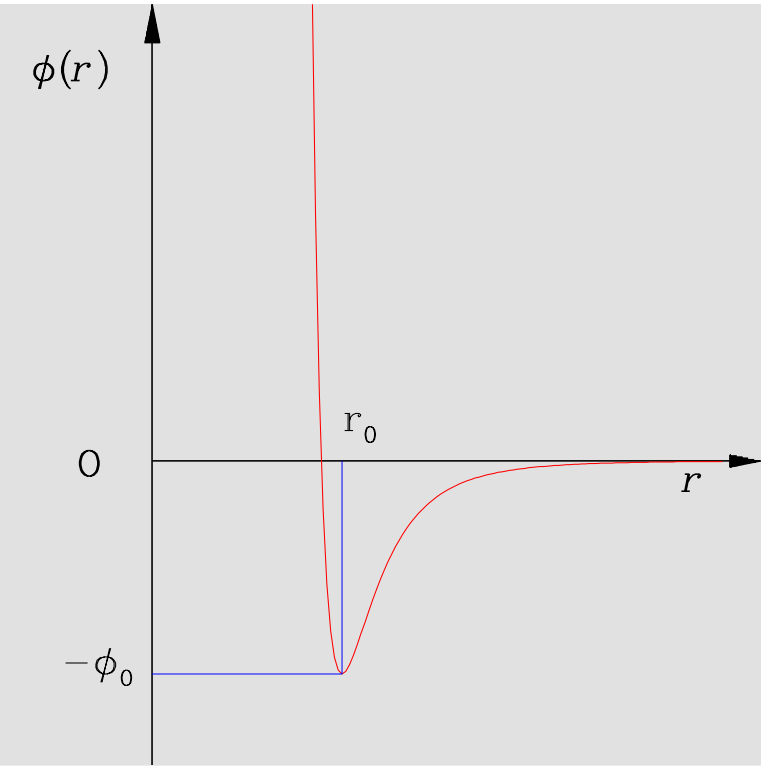

图 10.1：列纳德－琼斯势的示意图。

相关的阅读

这一章我们讨论了经典的系综理论，对于量子系综理论（密度算法的表述方式）则没有涉及。有一定量子力学基础的读者可以参考 Landau 的书[3]。系综理论的一个经典应用是非理想流体的物态方程（例如 Mayer 的集团展开理论），由于课时的限制，我们没有把它完整包含进来而只是提供了一个简化的版本。想要深入讨论这个问题的读者可以参考[11, 8, 9] 等书籍。我包含进来了一节关于自旋模型的讨论。其主要目的是要让读者了解这个十分广泛而活跃的领域：临界现象与相变。可以说各种相变和临界现象一直是近年来凝聚态物理和统计物理的活跃的前沿。希望我们简短的讨论能够使大家稍微领略一下这些进展。更为详细的讨论可以参考[10]。

刘川制造

第十一章　非平衡态统计

本章提要

- 玻耳兹曼微分积分方程（§45）
- 玻耳兹曼H定理（§46）
- 平衡分布（§47）
- 输运现象（§48）

前面我们讨论的主要是平衡态统计物理，这也是发展的比较完善的统计物理分支，它主要研究的是处于平衡态的宏观体系的统计性质。但是我们知道，在实际的应用过程中常常会遇到所研究的系统并不处于平衡态，其中往往还伴随有不可逆过程的进行。例如：物质从高密度的区域向低密度区域的扩散过程；高温向低温的热传导过程；粘滞现象；金属在外场中的导电现象等等。这些现象比起平衡态的统计问题要复杂得多。研究这些问题就是统计物理的另一个重要分支－非平衡态统计物理。

非平衡态统计物理的起源是分子运动论，而首先开创这方面研究的就是统计物理的奠基人之一，奥地利物理学家玻耳兹曼。他首先研究了稀薄气体趋于平衡的问题，推导出了著名的玻耳兹曼微分积分方程。后来，他又证明了 H 定理，从而在非平衡态时给出了熵的统计诠释。按照现在的理解，玻耳兹曼所研究的实际上是系统处在离平衡不远时的统计性质，这是非平衡态统计中发展比较完善的一部分理论（感谢 Boltzmann，Chapman，Enskog 等人的贡献）。真正的远离平衡态的非平衡态统计问题实际上更为复杂，也没有很完善的理论。这方面的基础是所谓的 BBGKY （是五个物理学家的名字的缩写：Born，Bogoliubov，Green，Kirkwood，Yvon ）序列。这是一个关于系统几率分布函数的一个无穷序列耦合方程。要想真正进行计算，必须对它进行某种截断（这相应于某种近似）。总之，这方面的研究一直是非平衡态统计物理发展的前沿。

本章中我们将主要讲述玻耳兹曼的（近平衡的）非平衡态统计物理理论，特别是玻耳兹曼微分积分方程以及它的重要推论－ H 定理；然后我们利用这个方程来讨论各种输运现象。最后，我们将简单讨论一下涨落现象。

§45. 玻耳兹曼微分积分方程

¶ 考虑处于非平衡态的气体中的分子，玻耳兹曼理论的基本假设之一就是所谓的局域平衡假设。这个假设是说，虽然系统是处于非平衡态，系统在各个位置的性质可以不同，但是我们可以在系统中取宏观小、微观大的一个小体积元，在任意一个时刻该小体积元内的子系统（依然是一个宏观系统，所以说是微观大）仍然可以看成是处于平衡的。这就是所谓的局域平衡假设。 所以，我们可以用 $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 来表示在时刻 t，处于位置 $\mathbf{r}$ 处的小体积元 $d\mathbf{r}$ 内，速度处于 $\mathbf{v}$ 处的小速度体积元 $d\mathbf{v}$ 内的气体分子数目。我们的目的就是要得到一个关于分布函数 $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$ 的一个方程。

显然，在 dt 间隔内，上诉空间及速度体积元内的分子数目的改变为：

$$\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)}{\partial t}dtd\mathbf{r}d\mathbf{v} \quad . \tag{11.1}$$

这个改变可以由下列两个原因引起：一个是处于该体积元内的气体分子由于本身的速度（速度在 dt 间隔内的积分会改变分子的位置）、或外场引起的分子的加速度（加速度在 dt 间隔内的积分会改变分子的速度）所引起的分子数目的改变，这种改变是连续的变化，称为漂移变化（ *drift change* ）。另一种变化是由于分子之间的碰撞引起的分子数目的改变，我们称之为碰撞变化（ *collision change* ）。下面我们分别计算这两种变化所带来的贡献。

我们首先来计算比较简单的漂移变化。我们来考虑由 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 组成的（六维的）体积元，它由六对超平面组成：$(x,x+dx)$，$\cdots$，(v_3,v_3+dv_3)。我们只要计算在 dt 时间内分别从这六对面进出体积元的分子数就可以了。以位于 x 处的超平面为例，分子要在 dt 时间间隔以后进入该体积元，它现在必须处在“底面积”为 $dydzdv_1dv_2dv_3$，高为 $\dot{x}dt$ 的柱体内。这个柱体内的分子数为：$(f\dot{x})_x dtdA$。同样，在时间间隔 dt 内，从 $x+dx$ 超平面处走出的分子数为：

$$(f\dot{x})_{x+dx}=\left[(f\dot{x})_x+\frac{\partial}{\partial x}(f\dot{x})dx\right]dtdA \quad ,$$

两个贡献相减就得到从 $(x,x+dx)$ 这一对超平面进入体积元的分子数：$-\frac{\partial}{\partial x}(f\dot{x})dtd\mathbf{r}d\mathbf{v}$。通过类似的讨论，我们可以得到其他对超平面的贡献，于是，由于运动所引起的漂移变化可以写成：[1]

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_D=-\left[\nabla_{\mathbf{r}}\cdot(f\dot{\mathbf{r}})+\nabla_{\mathbf{v}}\cdot(f\dot{\mathbf{v}})\right] \quad , \tag{11.2}$$

[1]对于熟悉流体力学的读者，这部分的推导是不必要的。它完全与流体力学中连续方程的推导类似。

刘川制造

其中 $(\partial f/\partial t)_D$ 中的脚标 D 代表是漂移（ Drift ）引起的分布函数的时间变化率。

¶ 比较复杂的是碰撞所引起的分布函数的变化率，这时我们必须讨论分子之间碰撞的细节。我们首先假定气体是稀薄的，所以三个气体分子发生三体碰撞的几率是极小的，所以我们可以仅仅考虑两体的碰撞。这里，我们再考虑最为简化的情形，即我们假设气体分子可以看成是一个经典的理想刚球。在图 11.1 中我们 显示了两个刚球发生碰撞的情

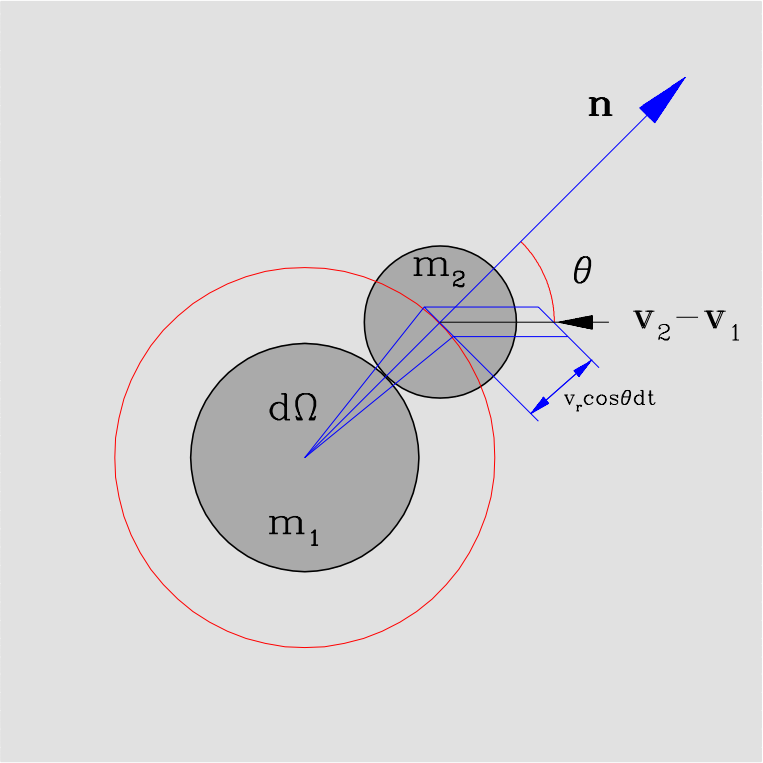

图 11.1 : 两个刚性的气体分子发生碰撞的示意图。

形。我们用 m_1 和 m_2 来表示两个气体分子的质量；它们的直径分别为 d_1 和 d_2；碰撞前的速度分别为 $\mathbf{v}_1$ 和 $\mathbf{v}_2$；碰撞后的速度分别为 $\mathbf{v}_1'$ 和 $\mathbf{v}_2'$。我们进一步假定碰撞是弹性的，于是由动量守恒和能量守恒条件我们得到：

$$\begin{aligned} m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 &= m_1\mathbf{v}_1' + m_2\mathbf{v}_2' \ , \\ \frac{1}{2}m_1\mathbf{v}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\mathbf{v}_2^2 &= \frac{1}{2}m_1\mathbf{v}_1'^2 + \frac{1}{2}m_2\mathbf{v}_2'^2 \ . \end{aligned} \tag{11.3}$$

以上守恒方程共有 4 个，所以还不足以全部确定碰撞后分子的速度 $\mathbf{v}_1'$ 和 $\mathbf{v}_2'$ （六个变量）。我们还必须指定碰撞发生的方向 $\mathbf{n}$，这样一来，碰撞的所有参数就完全确定了。这

刻 川 制 造

时，我们可以将碰撞后的分子速度表达为：

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1' &= \mathbf{v}_1 + \frac{2m_2}{m_1+m_2}\left[(\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_1)\cdot\mathbf{n}\right]\mathbf{n} \ , \\ \mathbf{v}_2' &= \mathbf{v}_2 - \frac{2m_1}{m_1+m_2}\left[(\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_1)\cdot\mathbf{n}\right]\mathbf{n} \ , \end{aligned} \tag{11.4}$$

很容易验证：相对速度 $\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_1$ 在碰撞前后的大小是不变的，而它在碰撞方向 $\mathbf{n}$ 上的投影会变号：

$$\begin{aligned} (\mathbf{v}_2'-\mathbf{v}_1')^2 &= (\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_1)^2 \equiv v_r^2 \ , \\ (\mathbf{v}_2'-\mathbf{v}_1')\cdot\mathbf{n} &= -(\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_1)\cdot\mathbf{n} \ . \end{aligned} \tag{11.5}$$

如果愿意，我们还可以将 $\mathbf{v}_1$ 和 $\mathbf{v}_2$ 用 $\mathbf{n}$ 以及 $\mathbf{v}_1'$ 和 $\mathbf{v}_2'$ 来表达：

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1 &= \mathbf{v}_1' + \frac{2m_2}{m_1+m_2}\left[(\mathbf{v}_2'-\mathbf{v}_1')\cdot(-\mathbf{n})\right](-\mathbf{n}) \ , \\ \mathbf{v}_2 &= \mathbf{v}_2' - \frac{2m_1}{m_1+m_2}\left[(\mathbf{v}_2'-\mathbf{v}_1')\cdot(-\mathbf{n})\right](-\mathbf{n}) \ , \end{aligned} \tag{11.6}$$

如果与公式 (11.4)比较一下我们就不难发现，这两个式子的形式相同，所不同的是 $\mathbf{n}$ 换成了 $-\mathbf{n}$。这个事实意味着，如果两个分子碰撞前的速度分别是 $\mathbf{v}_1'$ 和 $\mathbf{v}_2'$，碰撞方向为 $\mathbf{n}'=-\mathbf{n}$，那么碰撞后的速度就一定是 $\mathbf{v}_1$ 和 $\mathbf{v}_2$。这个碰撞称为由 $(\mathbf{v}_1,\mathbf{v}_2)$ 到 $(\mathbf{v}_1',\mathbf{v}_2')$ 碰撞（如果称之为正碰撞的话）的反碰撞。 正反碰撞的这种对称性是由于经典力学规律的时间反演不变性。

在图 11.1 中，我们以第一个分子的中心为球心画出了一个半径为 $R_{12}(d_1+d_2)/2$ 的球面（用红线表示），它经过第二个分子的中心。假设第二个分子相对于第一个分子的入射速度与碰撞方向 $\mathbf{n}$ 的夹角为 θ，显然只有 $\theta\in[0,\pi/2]$ 时碰撞才能发生。在 dt 时间间隔内，如果第二个分子要在以 $\mathbf{n}$ 为轴线的立体角 $d\Omega$ 之内与第一个分子发生碰撞，它必须处在以 $\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_1$ 为轴线，以 $v_r\cos\theta dt$ 为高、以 $R_{12}^2 d\Omega$ 为底的柱体内。所以，一个速度为 $\mathbf{v}_1$ 的分子，在 dt 内与速度位于 $d\mathbf{v}_2$ 内的分子，在以 $\mathbf{n}$ 为轴线的立体角 $d\Omega$ 之内发生碰撞的次数为：

$$f_2 d\mathbf{v}_2 R_{12}^2 v_r\cos\theta d\Omega dt \ , \tag{11.7}$$

其中 $f_2=f(\mathbf{r},\mathbf{v}_2,t)$。通常人们用符号 $\Lambda\equiv R_{12}^2 v_r\cos\theta$，于是上面的碰撞次数可以写成：

$$f_2\Lambda d\mathbf{v}_2 d\Omega dt \ , \tag{11.8}$$

将上式乘以 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1$ 内的分子数 $f_1 d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1$，[2] 就得到在时间间隔 dt 之中，在体积元$d\mathbf{r}$，速度位于间隔$d\mathbf{v}_1$内的分子与速度间隔在 $d\mathbf{v}_2$ 内的分子在以 $\mathbf{n}$ 为轴线的立体角 $d\Omega$ 之内发生碰撞的次数：

$$f_1 f_2 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega dt d\mathbf{r} \ . \tag{11.9}$$

[2]这里f_1是$f(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)$的简写。

刘川制造

为了不用千万次地重复上面这句无穷绕口的话，我们给这个碰撞次数一个特别的名称，称为元碰撞数。在元碰撞中，原先处于 $d\mathbf{v}_1$ 和 $d\mathbf{v}_2$ 中的分子，在以 $\mathbf{n}$ 为轴线的立体角中碰撞后，变成了速度位于 $d\mathbf{v}_1'$ 和 $d\mathbf{v}_2'$ 中分子。这就是由于碰撞引起的分子数的减少。另一方面，原先不出在 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1$ 内的分子有可能经碰撞被碰到这个区间内。这个过程正是由（元）反碰撞给出的。元反碰撞数为：

$$f_1' f_2' d\mathbf{v}_1' d\mathbf{v}_2' \Lambda' d\Omega dt d\mathbf{r} \ , \tag{11.10}$$

其中 f_1' 和 f_2' 分别是 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1', t)$ 和 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2', t)$ 的简写；而 $\Lambda' = R_{12}^2(\mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_2') \cdot \mathbf{n}'$。

于是，我们将由碰撞引起的、在时间间隔 dt 内、在 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1$ 中气体分子数目的改变写成：

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_C dt d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} \ , \tag{11.11}$$

其中脚标 C 表示由于碰撞（ Collision ）引起的变化率。要得到这个贡献，我们必须将上面计算出来的元反碰撞数减去元碰撞数，在对第二个分子的速度 $d\mathbf{v}_2$ 以及碰撞方向 $\mathbf{n}$ 积分。为此，我们必须将所有的 $d\mathbf{v}_1' d\mathbf{v}_2'$ 换成 $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$。利用正反碰撞的对称性不难证明这个换元的雅克比行列式为一，所以 $d\mathbf{v}_1' d\mathbf{v}_2' = d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$。我们又有： $\Lambda' = \Lambda$，所以我们得到：

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_C dt d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} = dt d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} \int (f_1' f_2' - f_1 f_2) d\mathbf{v}_2 \Lambda d\Omega \ , \tag{11.12}$$

两边消去 $dt d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r}$，将 $\mathbf{v}_1$ 换成 $\mathbf{v}$，$\mathbf{v}_2$ 换成 $\mathbf{v}_1$，我们得到碰撞引起的分布函数的变化率为：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_C = \int (f_1' f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega \ , \tag{11.13}$$

将碰撞引起的变化率与漂移引起的变化率结合我们就得到了著名的玻耳兹曼积分微分方程：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f\dot{\mathbf{r}}) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f\dot{\mathbf{v}}) = \int (f_1' f' - f_1 f) d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega \ . \tag{11.14}$$

这是一个关于气体分子分布函数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ 的非线性微分积分方程。方程的数学结构是相当复杂的。

¶ 虽然我们仅仅讨论了两个刚球碰撞情形下的玻耳兹曼方程的推导，但是这个方程实际上具有更为普遍的适用性。例如，对于一个一般的碰撞，我们只需要将碰撞项中换成相应的两粒子散射截面就可以了。至于说散射截面的计算，这是力学（或经典或量子）的问题，不是统计物理要解决的问题。

¶ 当年玻耳兹曼在推导出方程 (11.14) 后认为这个方程是严格的力学结果，没有做任何假设。后来，他从这个微分积分方程出发推出了 H 定理，于是玻耳兹曼认为他已经完成了他的宏愿，即将统计物理完全从纯力学的基础推导出来。但实际上并不是如此。除了我们前面提到的忽略三体碰撞或更多体碰撞的假设以外，在推导过程之

刻 川 制 造

中实际上我们还引入了一个假设，这个假设是一个具有统计性的假设，人们一般称之为分子混沌性假设。[3] 具体的说，为了得到两个分别处在 $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1$ 和 $d\mathbf{r}_2 d\mathbf{v}_2$ 中两个分子的碰撞数，我们仅仅是将两个单粒子分布函数乘起来：

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{v}_2 \ , \tag{11.15}$$

这实际上是一个近似，因为这等于假设相互碰撞的两个分子之间不存在任何的统计关联，也就是说，双粒子分布函数只是单粒子分布函数的简单乘积。当然这个假设在两个分子相隔很远时，应当是可以接受的。但是在两个粒子发生碰撞时，两者的分布必然由一定的统计关联。这在玻耳兹曼方程的推导中被忽略了。如果我们要考虑这个效应，那么关于单粒子分布函数的玻耳兹曼方程中就会含有双粒子分布函数，我们就必须在推导双粒子分布函数所满足的方程。那个方程中又会涉及三粒子分布函数等等。最后，对于一个由 N 个分子组成的系统，我们只能得到 N 个联立的方程序列（ Hierachy ），[4]而不可能得到一个仅仅包含单粒子分布函数的闭合的方程。

§46. 玻耳兹曼 H 定理

¶ 为了研究系统从不平衡趋于平衡的问题，同时也是为了给熵一个统计物理的定义，玻耳兹曼在苦心钻研后，于1872年引入了下列的物理量 H，并证明了它满足的一个定理。玻耳兹曼的定义为：

$$H(t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \log f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \ , \tag{11.16}$$

显然，$H(t)$ 只是时间的函数。它随时间的变化率为：

$$\frac{dH}{dt} = \int (1 + \log f) \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{r} d\mathbf{v} \ . \tag{11.17}$$

现在我们将玻耳兹曼微分积分方程 (11.14) 带入，得到：

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & - \int (1 + \log f) \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ & - \int (1 + \log f) \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ & - \int (1 + \log f)(f f_1 - f' f'_1) d\mathbf{r} d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega \ , \end{aligned} \tag{11.18}$$

利用高斯定理很容易证明上面式子中的第一项的贡献为零。由于 $dot\mathbf{v} = \mathbf{F}/m$，其中 $\mathbf{F}$ 为外力，对于多数的力的形式都满足 $\nabla_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{F} = 0$。于是，我们很容易说明上面式子的第二项也为零。因此我们就剩下：

$$\frac{dH}{dt} = - \int (1 + \log f)(f f_1 - f' f'_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 \Lambda d\Omega d\mathbf{r} \ . \tag{11.19}$$

[3]玻耳兹曼本人称之为 Stosszahlansatz，或者说是“碰撞数假设”。

[4]这实际上就是所谓的 BBGKY 序列（Born-Bogoliubov-Green-Kirkwood-Yvon hierachy）。我们这里就不详细的讨论这个普遍理论了。

刘川制造

将上式中的积分变量 $\mathbf{v}$ 和 $\mathbf{v}_1$ 互换并不改变积分的数值，我们有：

$$\frac{dH}{dt} = -\int (1+\log f_1)(ff_1 - f'f'_1)d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1\Lambda d\Omega d\mathbf{r} \ . \tag{11.20}$$

将公式 (11.20)与公式 (11.20)相加再除以二得到：

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2}\int (2+\log ff_1)(ff_1 - f'f'_1)d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1\Lambda d\Omega d\mathbf{r} \ . \tag{11.21}$$

利用正反碰撞的对称性，将上式中的 $\mathbf{v}$ 和 $\mathbf{v}'$ 互换，$\mathbf{v}_1$ 和 $\mathbf{v}'_1$ 互换，同时利用 $d\mathbf{v}'d\mathbf{v}'_1 = d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1$ 和 $\Lambda = \Lambda'$，我们有：

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2}\int (2+\log f'f'_1)(f'f'_1 - ff_1)d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1\Lambda d\Omega d\mathbf{r} \ . \tag{11.22}$$

将公式 (11.22) 与公式 (11.21) 相加再除以二得到：

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4}\int (\log ff_1 - \log f'f'_1)(ff_1 - f'f'_1)d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1\Lambda d\Omega d\mathbf{r} \ . \tag{11.23}$$

注意被积函数永远是非负的，积分的测度也是正的，所以我们得到：

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \ , \tag{11.24}$$

这就是著名的玻耳兹曼 H 定理，它告诉我们由公式 (11.16)所定义的函数 H 是随时间单调减小的函数。上面的等号当且仅当

$$ff_1 = f'f'_1 \tag{11.25}$$

时成立。这个条件被称为细致平衡条件。

¶ H 定理指出，当分布函数随时间变化时，H 总是趋向于减小。当系统达到平衡时，分布函数不再随时间变化，因此 H 也一定达到了它的极小值而不再变化。所以 H 定理给出了系统趋于平衡的统计物理解释，也给出了趋向平衡的速率。我们知道，系统趋于平衡的过程是个不可逆过程。在这个过程中系统的熵也是单调增加的。[5]很自然的猜测就是 H 是一个与系统的熵密切相关的物理量。事实上，对于稀薄的气体，可以取熵的定义为：

$$S = -k_B H + C \ , \tag{11.26}$$

其中 C 是一个常数。

¶ 围绕玻耳兹曼的 H 定理，历史上有过许多激烈的争论。最为重要的就是关于微观可逆性与宏观不可逆性的矛盾。我们知道，牛顿力学对于时间反演是不变的，所以基于牛顿力学的所有力学量必定是时间反演不变的，而不可能出现随时间永远单调增加或减少的量。但是玻耳兹曼方程所推出的 H 定理却预言物理量 H 是单调减少的。我们对于

[5]这里提到的熵是在不可逆过程热力学中所讨论的局域熵。这个定义是以局域平衡假设为前提的。

刻 川 制 造

这个矛盾的解释是这样的。玻耳兹曼定义的物理量 H 不是一个纯力学量，它是一个统计量。所以，无论从玻耳兹曼方程的推导，还是从 H 的定义看，都包含了统计的成分（分布函数正是这种统计思想的集中体现）。正因为如此，H 可以是单调减少的，或者说对于一个宏观系统来讲，H 增加的几率简直是微乎其微。这个可能性甚至比一个不识字的文盲从字典里随机地选字出来，而选出的排列次序正好与《红楼梦》一字不差还要小。因此，从统计物理的角度来看，H 定理无疑是没有任何矛盾的。

§47. 细致平衡条件与平衡分布

¶ 按照玻耳兹曼的 H 定理，当气体达到平衡时分布函数满足：

$$f_1 f_2 = f_1' f_2' \ , \tag{11.27}$$

如果与元碰撞数的公式 (11.9) 和元反碰撞数的公式 (11.10) 比较我们发现平衡条件意味着在平衡时元碰撞数与元反碰撞数正好相等。也就是说，这时任何单元的正碰撞和反碰撞的效果都相互抵消。这就是细致平衡条件的名称的由来。一般说来，如果细致平衡条件得到满足，系统一定处于平衡态；但反之却未必如此。也就是说，系统处于平衡时不一定要求满足细致平衡条件。但是，如果系统的分布函数满足玻耳兹曼微分积分方程，上一节的 H 定理的证明告诉我们，细致平衡条件时系统达到平衡的充分必要条件。

现在我们假定系统满足细致平衡条件并达到平衡，我们可以将细致平衡条件取对数得到：

$$\log f_1 + \log f_2 = \log f_1' + \log f_2' \tag{11.28}$$

这是一个关于分布函数对数的线性函数方程。它表明分布函数的对数在碰撞前后是个守恒量。于是我们知道，$\log f$ 一定是 1，$m\mathbf{v}$ 和 $\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$ 这五个守恒量的线性组合。所以我们发现分布函数一定可以写成：

$$f = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2\right) \ , \tag{11.29}$$

其中五个常数 n，T 和 $\mathbf{v}_0$ 的物理意义分别为分子数密度、温度和气体的整体宏观速度。一般说来，这些常数都还可以是位置 $\mathbf{r}$ 的函数。但是，由于细致平衡条件和玻耳兹曼方程我们知道：

$$\mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F}\cdot\nabla_{\mathbf{v}} f = 0 \ , \tag{11.30}$$

其中 $\mathbf{F}$ 为单位质量所受的外力。于是我们将分布函数的解 (11.29) 带入上式得到：

$$\mathbf{v}\cdot\nabla\left(\log n + \frac{3}{2}\log\frac{m}{2\pi k_B T} - \frac{m}{2k_B T}(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2\right) = \frac{m}{k_B T}\mathbf{F}\cdot(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0) \ , \tag{11.31}$$

上式要对于任意的 $\mathbf{v}$ 都成立，所以等式两边 $\mathbf{v}$ 的各个幂次的系数都要相等。其中令 $\mathbf{v}$ 的三次方的系数相等得到：

$$\nabla T = 0 \ , \tag{11.32}$$

刘川制造

即在平衡系统中温度一定是均匀的。如果令条件 (11.31) 中的 $\mathbf{v}$ 的二次方的系数相等，我们有：

$$\mathbf{v}\cdot\nabla(\mathbf{v}\cdot\mathbf{v}_0)=0 \ . \tag{11.33}$$

这个方程的解为：

$$\mathbf{v}_0=\mathbf{a}+\omega\times\mathbf{r} \ , \tag{11.34}$$

其中 $\mathbf{a}$ 和 ω 都是常数矢量，分别代表平动速度和角速度。所以处于平衡态的气体只可能有具有恒定速度的平动和恒定角速度的转动。令式 (11.31) 中的 $\mathbf{v}$ 的一次方的系数相等并利用 $\mathbf{F}=-\nabla\varphi$，我们有：

$$n=n_0\exp\left(\frac{m}{2k_BT}\mathbf{v}_0^2-\frac{m}{k_BT}\varphi\right) \ . \tag{11.35}$$

如果令式 (11.31) 中的 $\mathbf{v}$ 的零次方的系数相等，我们又得到对于 $\mathbf{v}_0$ 的一个约束：

$$\mathbf{v}_0\cdot\mathbf{F}=0 \ , \tag{11.36}$$

即整体运动的速度 $\mathbf{v}_0$ 必须与外力垂直。例如在重力场中的一个以角速度 ω 转动的容器中的气体，当气体达到平衡时，气体分子的分布函数为：

$$n=n_0\exp\left(\frac{m\omega^2}{2k_BT}r^2-\frac{mgz}{k_BT}\right) \ . \tag{11.37}$$

§48. 输运现象

前面几节中我们推导出了玻耳兹曼微分积分方程并利用它证明了著名的 H 定理。下面我们要利用这个方程来研究流体中的输运现象。输运现象包含了非常丰富的具体物理过程，例如扩散、热传导、粘滞现象、导电现象、霍尔效应、巨磁阻现象等等。我们这里将主要讨论一些简单的、经典输运现象。

§48.1. 玻耳兹曼方程的驰豫时间近似

¶ 利用玻耳兹曼微分积分方程研究输运现象就必须求解这个方程。一般来说，这个方程的求解在数学上是十分复杂的。我们将主要讨论在驰豫时间近似下方程的求解。

我们注意到，玻耳兹曼方程的复杂性主要在于碰撞项的贡献，这个贡献出现在积分号下从而使得整个方程不再是简单的微分方程，而成了一个微分积分方程；另外，这一项也使得方程变成了一个非线性方程。因此，驰豫时间近似就试图将这两个困难克服掉。在驰豫时间近似下，我们将由碰撞所引起的分布函数的变化率近似写成：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0} \ , \tag{11.38}$$

刻 川 制 造

其中 $f^{(0)}$ 为系统平衡时的分布函数（与时间无关），tau_0 是一个具有时间量纲的、与时间无关的常数，称为驰豫时间。 上式就称为玻耳兹曼方程的驰豫时间近似。 驰豫时间的物理意义是系统中分布函数对于其平衡分布函数的偏离的特征衰减时间。一般来讲，驰豫时间可以与粒子的速度有关，进一步的近似下可以假定它是常数。它一般与分子两次碰撞之间经历的平均时间间隔是同一个数量级的。于是，在驰豫时间近似下玻耳兹曼方程变为：

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\nabla_{\mathbf{r}}\cdot(f\dot{\mathbf{r}})+\nabla_{\mathbf{v}}\cdot(f\dot{\mathbf{v}})=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0}\quad . \tag{11.39}$$

我们看到，在驰豫时间近似下，玻耳兹曼方程变成了一个线性的偏微分方程。

§48.2. 流体的粘滞现象

¶ 考虑一团以宏观速度 v_0 沿 y 方向流动的流体，并且假定这个流动的宏观速度是坐标 x 的函数。为简单起见，可以假定 $v_0(x)$ 随坐标 x 而线性地增加。现在我们考虑流体中垂直于 x 轴的一个平面 $x=x_0$。在平面 $x=x_0$ 右方的流体会给这个平面左方的流体在单位面积上施加 p_{xy} 的作用力，这就是流体的粘滞现象。牛顿粘滞定律告诉我们：

$$p_{xy}=\eta\frac{dv_0(x)}{dx}\quad , \tag{11.40}$$

其中 η 为流体的粘滞系数。[6]

从微观上看这个力的存在是很好理解的。与平面 $x=x_0$ 左方的流体相比，在平面 $x=x_0$ 右方的流体的分子平均来说具有较大的 y 方向的动量。由于两方分子在 x 方向上的速度没有区别，所以流体分子从左方进入右方和从右方进入左方的机会相等。由于分子从右方进入左方是携带了较大的动量，所以平均来讲右方的流体就会对左方的流体施加一个净作用力，或者说右方流体中的动量被输运到了左方。因此我们得到：

$$p_{xy}=-\int mv_1v_2f d\mathbf{v}\quad , \tag{11.41}$$

其中积分遍及分子速度的所有三个分量。我们发现，如果是一个平衡的麦克斯韦分布，它是所有速度的偶函数。因此上式积分给出零的结果。但是如果宏观速度 v_0 是 x 的函数，那么相应的零级分布函数仍然可以写成：

$$f^{(0)}=n\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m}{2k_BT}[v_1^2+(v_2-v_0(x))^2+v_3^2]\right)\quad , \tag{11.42}$$

其中 $v_0(x_)$ 是流体宏观流动速度。我们发现，这个分布函数并不是驰豫时间近似下玻耳兹曼方程 (11.39)的解。因此，我们可以假定方程的解为：

$$f=f^{(0)}+f^{(1)}\quad , \tag{11.43}$$

[6] p_{xy} 的单位与压强相同（因为它是单位面积上的力），因此粘滞系数的单位是 $Pa\cdot s$。

刘川制造

其中 $f^{(1)} \ll f^{(0)}$。带入到玻耳兹曼方程 (11.39) 中，我们只保留到第一阶得到：

$$f^{(1)} = \tau_0 v_1 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_2} \frac{dv_0}{dx} \ , \tag{11.44}$$

带入 p_{xy} 的表达式并与牛顿粘滞定律比较我们立刻得到：

$$\eta = -m \int v_1^2 v_2 \tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_2} \frac{dv_0}{dx} d\mathbf{v} \ . \tag{11.45}$$

如果我们进行分部积分同时假定 $\tau_0 = \bar{\tau}_0$ 是一个常数，我们发现：

$$\eta = nm\bar{\tau}_0 \bar{v_1^2} = nk_B T \bar{\tau}_0 \ . \tag{11.46}$$

我们提到过，驰豫时间 $\bar{\tau}_0$ 是和分子两次碰撞之间的平均时间间隔同数量级的，即：$\bar{\lambda} \sim \bar{v}\bar{\tau}_0$，其中 $\bar{\lambda}$ 是分子的平均自由程。于是我们有：

$$\eta \sim nk_B T \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}} \ . \tag{11.47}$$

我们知道分子的平均自由程与流体中的密度 n 成反比；而平均速度 $\bar{v} \sim \sqrt{T}$。所以我们得到：

$$\eta \propto \sqrt{T} \ , \tag{11.48}$$

而与流体的密度无关。这个重要结论是麦克斯韦首先在1860年发现的。他当时十分怀疑这个结果，但实际上被后来的实验所证实。

§48.3. 金属的电导率

¶ 如果在金属中加上一个沿 z 方向的、均匀恒定的外加电场 $\mathcal{E}$，那么金属中就会出现宏观的电流：

$$J_3 = \sigma \mathcal{E} \ , \tag{11.49}$$

其中 σ 为金属的（直流）电导率。这个关系称为欧姆定律。很容易证明金属中宏观电流的统计表达式为：

$$J_3 = (-e) \int f v_3 \frac{2m^3}{h^3} d\mathbf{v} \ . \tag{11.50}$$

零级的分布函数是费米分布：

$$f^{(0)} = \frac{1}{e^{\beta(\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 - \mu)} + 1} \ , \tag{11.51}$$

显然，如果不存在外电场，由于被积函数是 v_3 的奇函数所以积分以后得到零的结果，与实际相符。如果外电场不为零，那么我们可以利用类似于上一小节的方法来求解驰豫时间近似下的玻耳兹曼方程。我们的结果是：

$$J_3 = -\frac{e^2 \mathcal{E}}{m} \int \tau_0 v_3 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_3} \frac{2m^3 d\mathbf{v}}{h^3} \ . \tag{11.52}$$

刻 川 制 造

对于常温下的费米分布，$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_3}$ 只是在费米面附近才不为零。因此我们完全可以将 τ_0 用它在费米面上的值 τ_F 来替代。最后利用分部积分我们得到：

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_F}{m} \quad . \tag{11.53}$$

这就是金属电导率的一个统计结果。这个结果实际上与最早的 Drude 模型的结果一致。

相关的阅读

由于历史的原因，关于非平衡统计的讨论总是应当包含在一个“正统”的统计物理的教材中的。但是，实际上这部分内容往往也是很难讲述清楚的，因为它涉及道许多很专门的技术，同时它的应用又十分的广泛。所以，我们的讨论颇有“鸡肋”之嫌，对此我深表歉意。其实这部分内容是需要完整的一个课程来讲述的。我建议有兴趣的读者参考[2, 8]，当然，如果您觉得这些书也不能尽兴，可以考虑参考 Chapmann-Enskog 的原著，不过近年来能真正欣赏他们的书的读者越来越少了。

刘川制造

第十二章　平衡涨落与非平衡态热力学

本章提要

- 昂萨格关系（§49）
- 非平衡态热力学（§50）
- 局部熵产生率（§50.1）

我们前面已经讨论了平衡态热力学、平衡态统计，同时也对近平衡的非平衡统计（特别是玻耳兹曼关于输运的理论）做了一个初步的讨论。对于系统在平衡态附近的涨落，我们也介绍了爱因斯坦关于涨落的准热力学理论。在人们对于非平衡统计的探索中，人们逐渐认识到：系统在平衡态附近的涨落性质与它在近平衡的状态的熵的增加是密切相关的。以此为基础，可以建立一套关于近平衡热力学系统的宏观理论，称为非平衡态热力学理论。这个理论的重要基础就是著名的昂萨格关系。昂萨格关系是微观运动可逆性在平衡涨落现象中的体现。这一章中，我们就试图从涨落理论出发来得到昂萨格关系，并且由此建立非平衡态（实际上还是近平衡的状态）的热力学。

§49. 昂萨格关系

我们考虑一个孤立的系统，它由一系列宏观的观测量 $A_i, i=1,\cdots,n$ 来描述，这些量可以是压强、温度、体积、化学势等等。我们用 $\overset{\circ}{A}{}_i^0, i=1,\cdots,n$ 来代表这些量的平均值，而用 $\xi_i \equiv A_i - \overset{\circ}{A}{}_i^0, i=1,\cdots,n$ 来表示他们围绕其平均值的涨落。对于一个孤立系，根据爱因斯坦的准热力学理论，这些涨落发生的概率分布是：

$$f(\xi) \propto \exp\left(-\frac{1}{2k_B} S_{ij}\xi_i\xi_j\right) \quad , \tag{12.1}$$

其中矩阵 S_{ij} 的定义为：

$$S_{ij} = -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial A_i \partial A_j}\right)_{A_i=A_i^0, A_j=A_j^0} \quad . \tag{12.2}$$

平衡稳定的熵判据告诉我们，矩阵 S_{ij} 一定是正定的实对称矩阵。同时，对应于涨落 ξ 的熵改变为：

$$\Delta S = -\frac{1}{2} S_{ij}\xi_i\xi_j \quad . \tag{12.3}$$

由于涨落 ξ 实际上是随机变量，所以上面的熵变 ΔS 也是随时间变化的。为了研究这种变化，我们引进广义流 $\mathbf{J}$ 以及与之对应的广义力 $\mathbf{X}$：

$$\mathbf{J} = \frac{d\xi}{dt} \ , \ \mathbf{X} = S \cdot \xi \ , \tag{12.4}$$

其中 $S \cdot \xi$ 表示矩阵 S 与列矢量 ξ 的乘积，即：$(\mathbf{X})_i = X_i = S_{ij}\xi_j$。由此，该系统涨落中熵变的时间变化率可以写成广义力与广义流的乘积的形式：

$$\frac{d\Delta S}{dt} = -\mathbf{J} \cdot \mathbf{X} \ , \tag{12.5}$$

¶ 昂萨格首先研究了随机变量 ξ 在不同时刻的关联函数：

$$\langle \xi_i(0)\xi_j(\tau)\rangle = \int d\xi d\xi' \xi_i \xi_j' f(\xi) P(\xi, 0|\xi', \tau) \ , \tag{12.6}$$

其中 $f(\xi)$ 就是公式 (12.1) 中的概率密度；$P(\xi, 0|\xi', \tau)$ 是系统在时刻 0 时发生涨落 ξ 然后在时刻 τ 发生涨落 ξ' 的条件概率，见本讲义附录中的公式 (A.9)和公式 (A.11)。有关条件概率的一般讨论，可请参见本讲义后面的附录。

现在我们假定我们考虑的系统完全是一个经典的哈密顿系统，即构成系统的微观粒子的运动完全由正则方程描述。于是，ξ 和 ξ' 的联合概率分布 $f(\xi)P(\xi, 0|\xi', \tau)$ 与该系统的微观状态之间有如下的关系：

$$f(\xi)P(\xi, 0|\xi', \tau) = \frac{1}{\Omega(E)} \int' dpdqdp'dq' W(p, q, 0|p', q', \tau) \ , \tag{12.7}$$

其中 (p, q) （以及 (p', q') ）代表了系统中所有粒子的微观自由度，$P(p, q, 0|p', q', \tau)$ 是在 $t = 0$ 时刻处在 (p, q) 而在 $t = \tau$ 时刻处在 (p', q') 的条件概率。上式中的积分号上加一撇表示相空间中积分（即对于 p，q，p' 和 q' 的积分）是局限于满足下面条件的相空间中进行：系统的能量处在 E 到 $E + \Delta E$ 之间，同时在 $t = 0$ 时刻（相应的 $t = \tau$ 时刻）与微观状态 (p, q) （以及 (p', q') ）相对应的涨落 ξ （以及 ξ' ）处在 ξ 处（以及 ξ' 处）的小体积元 $d\xi$ （以及 $d\xi'$ ）之内。$\Omega(E)$ 代表系统的能量处在 E 到 $E + \Delta E$ 之间的能量壳层的相体积。对于一个经典哈密顿系统，跃迁概率 W 由下式给出：

$$W(p, q, 0|p', q', \tau) = \delta(q' - Q(p, q, \tau))\delta(p' - P(p, q, \tau)) \ , \tag{12.8}$$

刘川制造

其中 $Q(p,q,\tau)$ 和 $P(p,q,\tau)$ 分别是正则方程在给定初始条件 (p,q) 时，对应于坐标和动量的解。经典的正则方程是时间反演不变的，所以，如果我们将时间反演，并将所有的动量反号，系统应当按照正则方程从 (p',q') 演化到 (p,q)，这就是说我们一定有：

$$W(p,q,0|p',q',\tau)=W(-p',q',0|-p,q,\tau)\ . \tag{12.9}$$

由于涨落 ξ 是标量，它们一定是动量的偶函数，所以，当动量反号时是不变的。于是我们可以得到：

$$f(\xi)P(\xi,0|\xi',\tau)=f(\xi')P(\xi',0|\xi,\tau)\ . \tag{12.10}$$

将此式带入到涨落的时间关联函数 (12.6) 中，我们立刻得到一个重要的关系：

$$\langle\xi_i(0)\xi_j(\tau)\rangle=\langle\xi_j(0)\xi_i(\tau)\rangle\ . \tag{12.11}$$

这个重要的关系是昂萨格首先注意到的。

¶ 下面我们继续来研究涨落随时间的演化问题。我们引入一个条件平均 $\langle\xi(t)\rangle_{\xi_0}$：

$$\langle\xi_i(t)\rangle_{\xi_0}=\int d\xi\xi_i P(\xi_0,0|\xi,t)\ , \tag{12.12}$$

即它是在给定初值时的涨落的平均值。平衡的稳定性告诉我们：如果系统中出现了一个涨落，这个涨落平均地来说一定时随时间衰减的。昂萨格假设：涨落的衰退遵从下面的线性定律：

$$\frac{d}{dt}\langle\xi_i(t)\rangle_{\xi_0}=-M_{ij}\langle\xi_j(t)\rangle_{\xi_0}\ . \tag{12.13}$$

此方程具有下列形式的解：

$$\langle\xi_i(t)\rangle_{\xi_0}=\left(e^{-Mt}\right)_{ij}\langle\xi_j(t)\rangle_{\xi_0}\ . \tag{12.14}$$

对于比较短的时间，这个解可以近似的写成：

$$\langle\xi_i(t)\rangle_{\xi_0}\simeq\xi_i(0)-tM_{ij}\xi_j(0)\ . \tag{12.15}$$

现在我们利用我们前面得到的关于关联函数的交换对称的性质 (12.11)，我们得到：

$$\langle\xi_i(0)M_{jk}\xi_k(0)\rangle=\langle\xi_j(0)M_{ik}\xi_k(0)\rangle\ . \tag{12.16}$$

由于在时刻 $t=0$ 的涨落的概率分布是高斯型的，我们有：$\langle\xi_i(0)\xi_j(0)\rangle=S^{-1}_{ji}$。于是，如果我们定义一个新的矩阵：

$$L=MS^{-1}\ ,\ L_{ij}=M_{ik}S^{-1}_{kj}\ . \tag{12.17}$$

我们发现，矩阵 L 是一个实对称矩阵：

$$L_{ij}=L_{ji}\ . \tag{12.18}$$

刻 川 制 造

同时，我们利用我们对于广义流和广义力的定义式 (12.4)，我们可以将涨落随时间的演化写成：

$$J_i = \frac{d}{dt}\langle \xi_i(t)\rangle_{\xi_0} = -L_{ij}\langle X_j(t)\rangle_{\xi_0} \ . \tag{12.19}$$

这就是昂萨格关于涨落回归的基本方程。系数 L_{ij} 称为动力系数，而它的对称性质 (12.18)称为昂萨格关系。这些方程构成了非平衡态热力学的基础。昂萨格本人也因此获得了诺贝尔化学奖。

需要指出的是，昂萨格理论的基本假设一个是线性假设（因此这个理论又被称为线性非平衡理论），一个是微观运动的时间反演不变性。显然，线性假设对于过于远离平衡的非平衡态是不能适用的。所以，昂萨格理论只是适用于近平衡的非平衡态。一般来讲，微观运动的时间反演不变性是一个好的对称性。当然，如果系统中存在着一些轴矢量（典型的例子是一个在外磁场中的系统或一个具有角速度的旋转系统），那么时间反演对称性要求昂萨格关系做出如下的调整（磁场需要变号）：

$$L_{ij}(\mathbf{B}) = L_{ji}(-\mathbf{B}) \ . \tag{12.20}$$

§50. 不可逆过程热力学

§50.1. 局部的熵产生率

到目前为止，我们的热力学讨论都是局限于平衡态和可逆过程的热力学。对于不可逆过程，如果初态和终态仍然是平衡态，我们可以计算初终态之间的热力学态函数的总的变化。但是，对于一个不可逆过程的进行的速率，我们则不能用平衡态热力学理论来进行计算，除非这个不可逆过程进行的足够缓慢且可以用可逆过程来近似。在二十世纪四十年代后，发展了不可逆过程热力学理论，就是来处理这一类现象的理论。

如果在一个不可逆过程中，系统处于非平衡态，那么对系统的描述是十分复杂的。我们将只讨论系统并不是远离平衡并且所谓的局域平衡假设是正确的情况。局域平衡假设是说：如果将一个处于非平衡态的系统分成许多宏观小、微观大的子系统，那么每一个子系统仍然处于热力学平衡态。也就是说，对于每一个子系统，我们有：

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i \ , \tag{12.21}$$

其中 T、S、U、p、V、μ_i 和 n_i 分别为子系统的温度、熵、内能、压强、体积、第 i 组元的化学势和第 i 组元的摩尔数。

根据热力学第二定律，我们假设对于每一个子系统：

$$dS = d_eS + d_iS = \frac{đQ}{T} + d_iS \ , \tag{12.22}$$

其中 $d_eS$$đQ/T$ 是由于子系统从外界（external）吸收热量所引起的熵变。d_iS 是由于子系统内部（internal）不可逆过程引起的熵变，它永远是正的。这是不可逆过程热力学最基本的假设之一。

刘川制造

¶ 为了计算局部熵的产生率，在热力学范畴内还需要一些实验定律。例如在热传导过程中，如果用 u 表示一个体积元中的内能密度，$\mathbf{J}_q$ 表示热流通量，我们有：

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q \ . \tag{12.23}$$

在纯粹热传导过程中，可以忽略体积膨胀以及物质的输运，这时熵的变化率为：

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T}\nabla \cdot \mathbf{J}_q = -\nabla \cdot \frac{\mathbf{J}_q}{T} + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \ , \tag{12.24}$$

所以局域熵密度的变化率由两部分组成，上式第一项是由于热量流入或流出体积元造成的变化，$\mathbf{J}_q/T$ 就是相应的熵流密度；第二项是体积元内由于（不可逆的）热传导过程引起的熵增加率，也就是说，它对应于我们前面提到的 $d_i s/dt$：

$$\frac{d_i s}{dt} = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \ , \tag{12.25}$$

如果我们将 $\mathbf{J}_q$ 称为热流流量，把 $\mathbf{X}_q = \nabla \frac{1}{T}$ 称为热流动力，那么我们可以将局域熵的变化率写成普遍的“流与力乘积”的形式：

$$\frac{d_i s}{dt} = \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q \ , \tag{12.26}$$

按照热传导的经验规律（这个规律称为傅立叶定律），热流流量与温度的梯度的关系为：

$$\mathbf{J}_q = -k\nabla T \ , \tag{12.27}$$

我们很容易验证：

$$\frac{d_i s}{dt} = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} = k\frac{(\nabla T)^2}{T^2} > 0 \ , \tag{12.28}$$

也就是说，热传导过程是一个熵增加（不可逆）的过程。

¶ 如果过程中还伴随有物质的输运，那么粒子数和能量的连续方程为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_n &= 0 \ , \\ \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_u &= 0 \ , \end{aligned} \tag{12.29}$$

其中 $\mathbf{J}_n$ 为粒子流密度；$\mathbf{J}_u$ 为内能流密度。按照公式 (12.21)，当粒子数发生变化时，内能密度的变化为 μdn，由此知内能流密度为：

$$\mathbf{J}_u = \mathbf{J}_q + \mu \mathbf{J}_n \ , \tag{12.30}$$

其中 μ 为一个粒子的化学势。这时局域熵的变化率为：

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu}{T}\frac{\partial n}{\partial t} \ . \tag{12.31}$$

刻 川 制 造

将连续方程带入并进行化简，我们得到：

$$\frac{\partial s}{\partial t}=-\nabla\cdot\left(\frac{\mathbf{J}_q}{T}\right)+\mathbf{J}_q\cdot\nabla\frac{1}{T}-\frac{\mathbf{J}_n}{T}\cdot\nabla\mu\ , \tag{12.32}$$

其中第一项对应于热量从体积元流入或流出引起的熵变化率；第二项是由于温度梯度引起的热传导带来的熵变化率；第三项是化学势梯度导致的物质扩散引发的熵变化率。所以，不可逆过程所对应的熵变化率来自上式中的第二、第三项。如果我们称 $\mathbf{J}_n$ 为物质流流量，称 $\mathbf{X}_n=-\frac{1}{T}\nabla\mu$ 为物质流动力，那么 不可逆过程的熵密度变化率可以写成“流与力乘积”的形式：

$$\frac{d_i s}{dt}=\mathbf{J}_q\cdot\mathbf{X}_q+\mathbf{J}_n\cdot\mathbf{X}_n\ . \tag{12.33}$$

所以我们发现，对应于不可逆过程的熵密度变化率总是可以写成普遍的“流与力乘积”的形式：

$$\frac{d_i s}{dt}=\sum_k\mathbf{J}_k\cdot\mathbf{X}_k\ . \tag{12.34}$$

熵增加原理告诉我们，不可逆过程的熵密度变化率总是正的。

§50.2. 力、流和昂萨格关系

¶ 由于系统内部性质不均匀所引起的不可逆过程（这种不可逆过程又称为输运过程）遵从一些实验规律。上一小节我们已经提到了热传导的傅立叶定律：

$$\mathbf{J}_q=-k\nabla T\ , \tag{12.35}$$

其中 $k>0$ 为热传导系数。扩散过程的实验定律称为菲克（Fick）定律：

$$\mathbf{J}_n=-D\nabla n\ , \tag{12.36}$$

其中 D 为扩散系数。导体导电过程是由于导体内部的电势的不均匀造成的，由欧姆定律描述：

$$\mathbf{J}_e=\sigma\mathcal{E}=-\sigma\nabla\mathcal{V}\ , \tag{12.37}$$

式中 σ 为导体的电导率。另外描述流体粘滞性的牛顿粘滞定律的形式为：

$$P_{xy}=\eta\frac{dv_y}{dx}\ , \tag{12.38}$$

其中我们假定流体延 y 方向流动，P_{xy} 为所产生的粘滞力。

在不可逆过程热力学中，我们统一将单位时间内通过单位截面的物理量（例如质量、能量、电荷、动量等等）称为流量，用 $\mathbf{J}$ 来标记；把引起这些输运进行的相应物理量的梯度（例如密度梯度、温度梯度、电势梯度、速度梯度等等）统称为动力，用 $\mathbf{X}$ 来标

刘川制造

记。 我们发现，所有输运过程的经验规律可以统一的表述为：系统内输运的流量与动力成正比，即：

$$\mathbf{J}_k = L_{kl}\mathbf{X}_l \ , \tag{12.39}$$

其中 L_{kl} 称为动力系数。 注意，这个线性关系是个普遍的线性关系。我们前面提到的定律往往对应于上面这个普遍描述中动力系数的对角矩阵元。实际上，L_{kl} 的非对角的矩阵元也是存在的。这些现象对应于当一个动力存在时，除了会产生它所直接对应的流（对角的）以外，也可以产生其他的流的出现。

¶ 流量和动力的选择并不是唯一的，但是却存在一个最为方便的选择。利用统计物理可以证明，适当选取流量和动力后，系统内不可逆过程的熵密度变化率可以写成：

$$\frac{d_i s}{dt} = \sum_k \mathbf{J}_k \mathbf{X}_k \ , \tag{12.40}$$

而且动力系数 L_{kl} 满足著名的昂萨格关系：

$$L_{kl}(\mathbf{B}) = L_{lk}(-\mathbf{B}) \ , \tag{12.41}$$

其中 $\mathbf{B}$ 为外磁场。我们这里并不来推导昂萨格关系，我们只是指出：昂萨格关系的由来是由于系统微观的时间反演对称性。

刻 川 制 造

刘川制造

附录 A　概率与随机过程

我们这个课程中经常地使用的一个概念就是几率，或者用数学上更为通用的说法叫做概率。[1]另外，随即过程也是与统计物理密切相关的数学分支。在这个课程中我们并不需要概率论和随即过程的详细知识，我们只是将概率论和随机过程的基本概念和结果做一个介绍而并不要求数学上的严格。对此有偏好的人可以去参照专门的数学书籍。

§1. 概率、随机变量与分布函数

从数学上讲，概率是定义在一个样品空间（sample space）上的一种归一的测度（measure）。要讨论清楚概率的数学基础，必须利用集合和测度的数学概念。我们这里并不想仔细的论述，有兴趣的读者可以参考有关的数学教材。所谓归一，就是说所有可能事件中必有至少一个发生（这个集合称为全集，一般记为Ω）的概率是一：$P(\Omega)\equiv 1$。

两个事件，以集合A和B来表示，那么集合$A\cap B$则代表了A与B同时出现的概率。如果$A\cap B=\emptyset$，其中$\emptyset$代表空集，也就是说A与B 两个事件不可能同时出现，我们说A与B两个事件是互相排斥的。两个事件A与B的并：$A\cup B$ 代表这两个事件至少有一个出现的事件集合。如果这两个事件是互相排斥的，我们有：$P(A\cup B)=P(A)+P(B)$。更为一般地，我们有：

$$P(A\cup B)=P(A)+P(B)-P(A\cap B)\ , \tag{A.1}$$

如果两个事件A与B满足：$P(A\cap B)=P(A)P(B)$，我们称这两个事件是独立的。两个事件的条件概率 $P(B|A)$代表了出现事件B的同时，事件A出现的概率，它由下式定义：

$$P(B|A)=\frac{P(A\cap B)}{P(B)}\ , \tag{A.2}$$

条件概率实际上是以B为全集时，事件A出现的概率。

一个随机变量（stochastic variable）X是从样本空间到实数空间的一个映射，它的取值我们一般用$\{x_i\}$来表示。随机变量可以分为离散随机变量和连续随机变量两类。所谓离

[1]我们在课程中总是用“几率”这个词，与此相关的词语还有：“几率密度”、“等几率”、“最可几”等等。如果用数学上更通用的“概率”一词，上述词语应当变为：“概率密度”、“等概率”、“最概然”等等。

散随机变量是指样本空间Ω上的随机变量X的可能取值的集合：$X(\Omega)=\{x_1,x_2,\cdots\}$是一个分立的可数集合。我们可以由$X(\Omega)$为样本空间构成一个概率空间，它对于每一个$X$的可能取值$x_i$赋予一个概率$f(x_i)$。显然，$f(x_i)$必须是正的，并且满足归一条件：

$$\sum_i f(x_i)=1 \ , \tag{A.3}$$

这样的一个概率函数f称为（离散的）随机变量X的分布函数。

一个连续的随机变量X的取值集合$X(\Omega)$ 是一个不可数的集合，这里我们以实数域R为例，但也可以是更为复杂的集合。这时我们可以以$X(\Omega)=R$为样本空间，构造一个概率空间。如果存在一个分段连续的函数$f(x)$，使得X的取值落在区间$[a,b]$中的概率等于：[2]

$$P(a\le X\le b)=\int_a^b f(x)dx \ , \tag{A.4}$$

我们就称$f(x)$为（连续的）随机变量X的分布函数或称为概率密度。

§2. 常见的概率分布函数

§2.1. 二项式分布

如果我们进行N次统计独立的实验，每次实验的结果只可能为两个：比如说+1和−1，他们对应的概率分别为p和$q=1-p$。那么在总共N次实验中，+1出现n_1次，−1出现n_2次（显然$n_1+n_2=N$）的组合概率为：

$$P_N(n_1)=\frac{N!}{n_1!n_2!}p^{n_1}(1-p)^{N-n_1} \ , \tag{A.5}$$

这个分布就称为二项式分布。

一个最为直接的物理的例子，就是所谓的一维无规行走问题，或者说，这也是一维粒子的布朗运动的一个相当好的描述（至少在长时间尺度上）。

§2.2. Poisson 分布

如果在二项式分布中令$N\gg 1$和$p\ll 1$，但是$Np=\bar{n}$为有限，那么我们得到：

$$P_N(n)=\frac{\bar{n}^n}{n!}e^{-\bar{n}} \ , \tag{A.6}$$

这个分布是归一化的：$\sum_n P_N(n)=1$，并且n的平均值为$\bar{n}$，而其涨落为：$\overline{(\Delta n)^2}=Np(1-p)\approx Np=\bar{n}$。

[2]注意，这里的积分是在Lesbegue意义下的积分，而不是Riemann意义下的积分。

刘川制造

§2.3. 高斯正态分布

一个连续随机变量x，如果其分布函数为：

$$p(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\exp\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right)\ , \tag{A.7}$$

那么我们称之为高斯（正态）分布，其中$\bar{x}$为变量x 的平均值（期望值），σ^2是变量x的均方涨落。

§3. 随机过程

考虑一个具有随机过程的系统，该系统的性质由一个随机变量 ξ 来描述，我们用 $P_1(\xi_1,t_1)$ 来表示随机变量 ξ 在时刻 t_1 时取值为 ξ_1 的概率（密度）；用 $P_2(\xi_2,t_2;\xi_1,t_1)$ 来表示随机变量 ξ 在时刻 t_1 时取值为 ξ_1、在时刻 t_2 时取值为 ξ_2 的联合概率。更为普遍的，我们用 $P_n(\xi_1,t_1;\xi_2,t_2;\cdots;\xi_n,t_n)$ 来表示随机变量 ξ 在 t_1，t_2，$\cdots$，t_n 时刻分别取值为 ξ_1，ξ_2，$\cdots$，ξ_n 的联合概率。这些概率分布可以逐级地被约化为次一级的概率分布：

$$\int P_n(\xi_1,t_1;\xi_2,t_2;\cdots;\xi_n,t_n)d\xi_n=P_{n-1}(\xi_1,t_1;\xi_2,t_2;\cdots;\xi_{n-1},t_{n-1})\ . \tag{A.8}$$

最后，概率分布 $P_1(\xi_1,t_1)$ 是归一化的。

人们通常感兴趣随机变量 ξ 在不同时刻的关联函数。系统的一个 n 点关联函数被定义为：

$$\langle\xi_1(t_1)\xi_2(t_2)\cdots\xi_n(t_n)\rangle=\int\xi_1\xi_2\cdots\xi_nP_n(\xi_1,t_1;\xi_2,t_2;\cdots;\xi_n,t_n)d\xi_1d\xi_2\cdots d\xi_n\ . \tag{A.9}$$

一个所谓平稳随机过程 是指对于任意的 n 和 t_0 都有：

$$P_n(\xi_1,t_1+t_0;\xi_2,t_2+t_0;\cdots;\xi_n,t_n+t_0)=P_n(\xi_1,t_1;\xi_2,t_2;\cdots;\xi_n,t_n)\ . \tag{A.10}$$

也就是说，所有的概率分布具有时间平移不变性。物理系统在达到平衡或稳衡状态时，其概率分布一定是平稳的。做为上面这个定义的一个特例，一个平稳随机过程的概率 $P_1(\xi_1,t_1)=P_1(\xi_1)$ 与时间无关。

我们引入（一到一）的条件概率 $P_{1|1}(\xi_1,t_1|\xi_2,t_2)$，它的定义是：在时刻 t_1 取值为 ξ_1 的随机变量 ξ 在时刻 t_2 取值 ξ_2 的概率（密度）。它满足：

$$P_1(\xi_1,t_1)P_{1|1}(\xi_1,t_1|\xi_2,t_2)=P_2(\xi_1,t_1;\xi_2,t_2)\ , \tag{A.11}$$

条件概率 $P_{1|1}(\xi_1,t_1|\xi_2,t_2)$ 又被称为转移概率（transition probability），它反映了一个随机过程在不同时刻、不同状态之间的转移的几率，我们有：

$$P_1(\xi_2,t_2)=\int P_1(\xi_1,t_1)P_{1|1}(\xi_1,t_1|\xi_2,t_2)d\xi_1\ . \tag{A.12}$$

类似于上面引入的一到一条件概率，一般来讲，我们还可以引入 p 到 q 的条件概率：$P_{p|q}(\xi_1,t1;\cdots;\xi_p,t_p|\xi_{p+1},t_{p+1}\cdots;\xi_{p+q},t_{p+q})$。

刻川制造

§4. Markov过程

一个一般的随机过程中，刻划它的概率函数由一系列的概率密度 P_n 和条件概率 $P_{p|q}$ 来描述。如果一个随机过程对过去的记忆是短暂的（好幸福啊），具体的说，如果它只有最近的过去的记忆，那么这个过程的 $n-1$ 到 1 的条件概率必定满足：

$$P_{n-1|1}(\xi_1,t_1;\cdots;\xi_{n-1},t_{n-1}|\xi_n,t_n)=P_{1|1}(\xi_{n-1},t_{n-1}|\xi_n,t_n)\ . \tag{A.13}$$

一个满足上式的随机过程称为一个马尔可夫过程（Markov process），一个马尔可夫过程完全由 $P_1(\xi,t)$ 和其转移概率 $P_{1|1}(\xi_1,t_1|\xi_2,t_2)$ 所确定。例如，对于 P_3，我们有：

$$P_3(\xi_1,t_1;\xi_2,t_2;\xi_3,t_3)=P_1(\xi_1,t_1)P_{1|1}(\xi_1,t_1|\xi_2,t_2)P_{1|1}(\xi_2,t_2|\xi_3,t_3)\ . \tag{A.14}$$

也就是说，在一个马尔可夫过程中，每一次的跃迁都是独立的，多次跃迁的几率就是单次跃迁几率的乘积。

下面我们研究一个马尔可夫过程中概率密度随时间的变化率。取一个无穷小时间间隔 τ 并取 $t_2=t_1+\tau$，我们有：

$$P_1(\xi_2,t_1+\tau)=\int P_1(\xi_1,t_1)P_{1|1}(\xi_1,t_1|\xi_2,t_1+\tau)d\xi_1\ . \tag{A.15}$$

现在，我们将上式对小的 τ 做泰勒展开。注意到：$P_{1|1}(\xi_1,t_1|\xi_2,t_1)=\delta(\xi_1-\xi_2)$，同时，考虑到 $P_{1|1}$ 的归一化在 $O(\tau)$ 也得以保持，我们必定有：

$$P_{1|1}(\xi_1,t_1|\xi_2,t_1+\tau)=\delta(\xi_1-\xi_2)\left(1-\tau\int d\xi W_{t_1}(\xi_1,\xi)\right)+\tau W_{t_1}(\xi_1,\xi_2)\ . \tag{A.16}$$

这里我们引入了单位时间中的转移概率 $W_t(\xi_1,\xi_2)$，于是，我们得到：

$$\frac{\partial P_1(\xi_2,t)}{\partial t}=\int d\xi_1\left[W(\xi_1,\xi_2)P_1(\xi_1,t)-W(\xi_2,\xi_1)P_1(\xi_2,t)\right]\ , \tag{A.17}$$

这就是著名的主方程。注意，我们假定了单位时间的跃迁几率 $W(\xi_1,\xi_2)$ 并不明显地依赖于时间。

细心的读者一定会注意到：这里的主方程与我们在非平衡统计中推导的玻耳兹曼微分积分方程十分类似。实际上，玻耳兹曼微分积分方程可以作为主方程的一个特例来得到。

§5. Fokker-Planck方程

如果随机变量 ξ 的取值是连续的，那么它的变化只能够连续地进行，这时主方程可以进一步简化为一个纯粹的微分方程，这就是著名的福克－普朗克方程（Fokker-Planck

刘川制造

equation）。我们用 $y=\xi_2-\xi_1$ 来表示随机变量的微小变化，将主方程对 y 展开，我们得到：

$$\frac{\partial P_1(\xi,t)}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial \xi}\left[\alpha_1(\xi)P_1(\xi,t)\right]+\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial \xi^2}\left[\alpha_2(\xi)P_1(\xi,t)\right] \quad , \tag{A.18}$$

其中函数 $\alpha_1(\xi)$ 和 $\alpha_2(\xi)$ 为跃迁的矩，其定义为：

$$\alpha_n(\xi)=\int dy y^n W(\xi,\xi+y) \quad . \tag{A.19}$$

物理学中许多方程都具有福克－普朗克方程的形式，典型的就是扩散方程。如果想象力丰富一些，你还会联想到薛定谔方程。

刻 川 制 造

刘川制造

参考文献

[1] 王竹溪，《热力学》，高等教育出版社，1960年第二版。

[2] 王竹溪，《统计物理导论》，人民教育出版社，1956年第一版。

[3] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, 1994.

[4] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, 1994.

[5] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1968.

[6] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, 1967.

[7] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, 1985.

[8] L. Reichl *A Modern Course in Statistical Physics*, Austin, University of Texas Press, 1980.

[9] M. Plischke and B. Bergerson, *Equilibrium Statistical Physics*, Prentice Hall, 1989.

[10] C. Itzykson and J. M. Drouffe, *Statistical Field Theory*, Vol. I, Cambridge University Press, 1989.

[11] F. Mohling, *Statistical Mechanics: methods and applications*, Publishers Creative Services Inc., John Wiley and Sons, Inc. 1982.

[12] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., 1975.

[13] Stephen G. Brush, *Statistical Physics and Atomic Theory of Matter: from Boyle and Newton to Landau and Onsager*, Princeton University Press, 1983.

[14] 《中国大百科全书》（物理卷），中国大百科全书出版社。

[15] Irving M. Klotz and Robert M. Rosenberg, *Chemical thermodynamics: basic theory and methods*, John Wiley and Sons, Inc. 2000.

刘川制造

索引

H 定理, 165
XY－模型, 144
μ-空间, 84
    体积元与量子态数目的对应关系, 87

BBGKY 序列, 159
BBGKY序列, 164n
Born-Oppenheimer 近似, 110n

de Broglie 波, 84

Kelvin 温标, 24

Monte Carlo模拟, 55
Monte Carlo数值模拟, 145

Potts模型, 154

昂萨格关系, 174, 177

变分, 41
表面张力, 16

玻耳兹曼分布, 93
玻耳兹曼关系, 100
玻耳兹曼积分微分方程, 163
玻耳兹曼统计, 89
玻耳兹曼微分积分方程, 159
玻色－爱因斯坦统计, 88
玻色分布, 95
玻色子, 88
伯努里的气体分子运动论, 75
不可逆过程热力学, 174

驰豫时间, 168
驰豫时间近似, 168

磁致伸缩效应, 38
代表点, 132
    子系的, 84

单相系, 13
单元系, 14
道尔顿分压定律, 62
等几率原理, 89
第二类永动机, 21
第一类永动机, 16
电子的自旋, 87

定压平衡恒量, 63
定域系, 88
动力, 177
    热流, 175
    物质流, 176
动力系数, 174, 177
杜隆-珀替定律, 104
对称性自发破缺, 53, 152
对偶变换, 153
对偶晶格, 153
对偶温度, 154
多元系, 14
多元系的复相平衡条件, 60
二级相变, 46
二级相变的朗道理论, 53

反碰撞, 162
反应热, 61
反应物, 60
范德瓦耳斯方程, 157
范德瓦耳斯相互作用, 157n

范霍夫方程, 64
范氏气体的相变, 48
范托夫渗透压方程, 66
菲克定律, 176
非定域系, 88
非简并条件, 91, 93
非理想气体, 155
　　的第二维里系数, 156
非平衡态统计, 159
非线性 $O(n)-\sigma$ 模型, 144n
费米－狄喇克统计, 88
费米分布, 95
费米子, 88
分布, 90
分压, 62
分子混沌性假设, 163
分子运动论, 73, 159
分子振动的特征温度, 108
分子转动的特征温度, 108

复相系, 13
傅立叶定律, 175
负温度, 111
高级相变, 46
高温展开, 153
各态历经假设, 76, 133

公理化热力学, 12
关联长度, 53, 151
关联函数, 150
广延量, 58
广义动量, 83
广义力
　　热力学, 16
广义坐标, 83
　　热力学, 16
过冷气体, 50
过热液体, 50

海森堡测不准关系, 85
海森堡模型, 144
赫斯定律, 61
黑体辐射, 78
　　的 Rayleigh-Jean 定律, 79
　　的热力学理论, 38
　　的紫外灾难, 79
亨利定律, 66
亨利系数, 66

华氏温标, 5
化学平衡条件, 61
化学势, 34, 59
　　混合理想气体的, 63
　　理想溶液的, 65
　　名称的由来, 43
回转因子, 111
混合假设, 133n
混合理想气体, 62
混合熵, 63
基尔霍夫方程, 61

吉布斯分布, 136
吉布斯关系, 59
吉布斯函数, 32
吉布斯函数判据, 42
吉布斯相律, 60
吉布斯佯谬, 63, 105
集团展开, 155

焦耳系数, 18
焦汤系数, 19
交换相互作用, 143
近独立子系, 88

经典极限, 101
经典统计, 89
居里定律, 37, 112
局域平衡假设, 160
巨正则分布, 137
绝对热力学温标, 23

刘川制造

绝对熵, 68
绝热过程, 19
绝热去磁降温, 37

卡诺定理, 22
卡诺循环, 19
　　理想气体的, 20
克拉珀龙方程, 46
克劳修斯不等式, 24

拉格郎日乘子, 42
拉乌尔定律, 66
朗道理论, 147
勒让德变换, 32, 149
勒沙特列原理, 64
理想气体, 17
理想溶液, 64

连续相变, 53
量子论, 78
量子统计, 89
列纳德－琼斯势, 157
临界点, 50
临界乳光现象, 142
临界温度, 53, 146
临界现象, 53
临界指数, 53, 147
流量, 177
　　热流, 175
　　物质流, 176

麦克斯韦等面积法则, 50
麦克斯韦关系, 31
麦克斯韦速度分布律, 75, 106

内能, 16
能级, 86, 90
　　的简并度, 86, 90
　　粒子数分布, 90
能均分定理, 102
能壳, 132
能量守恒定律, 9, 16, 75
能斯特定理, 67

牛顿的气体理论, 73
牛顿粘滞定律, 176
欧姆定律, 176
泡利不相容原理, 88
配分函数
　　非理想气体的, 155
　　巨正则系综的, 137
　　正则系综的, 137
　　子系的, 97
膨胀系数, 15

偏摩尔吉布斯函数, 59
偏摩尔内能, 58
偏摩尔体积, 58
偏摩尔熵, 58
平衡的稳定性条件, 44
平衡分布, 166
平衡态, 13
平衡条件, 14, 41
平均场哈密顿量, 148
平均场近似, 145
平稳随机过程, 181
齐次函数, 58
　　欧拉定理, 58
气体的热容量, 103
　　理想气体的, 107
气体分子分布函数, 160

强度量, 58

全同性原理, 88
热的波动说, 6
热的运动说, 5
热动平衡, 41
热寂说, 11
热力学

刻 川 制 造

磁性介质的, 36
电介质的, 37
黑体辐射的, 38
热力学第二定律, 10, 21
Clausius说法, 21
Kelvin说法, 21
两种说法等价性, 21
热力学第零定律, 11, 14
热力学第三定律, 11, 67
热力学第一定律, 16
热力学公式
近独立子系的, 97
巨正则系综的, 139
正则系综的, 138
热力学函数, 34
表面体系的, 36
范氏气体的, 35
理想气体的, 35, 105
热力学基本微分方程, 28
开系的, 42
热力学势, 32
热力学体系, 13
状态空间, 13
热容量, 16
定容, 17
定压, 17
理想气体的, 17
热质说, 5
溶剂, 64
溶质, 64
三临界点, 55

渗透压, 66
声速的计算
Laplace, 5, 19
牛顿的, 19, 73
生成物, 60

实际气体, 155
输运现象, 167

水的三相点, 46
顺磁性, 111
斯忒藩－玻耳兹曼定律, 39

态变量, 13
态函数, 14
特性函数, 34
铁磁性, 146

外斯分子场, 146
威尔逊云室, 52

微观粒子分类, 88
微观态数目, 134
定域系的, 90
非定域玻色子系统的, 91
非定域费米子系统的, 91
理想气体的, 134
位形积分, 155
温度, 14
稳定条件, 41
稳衡态, 14
五行学说, 5

系综, 133
不同系综的等价性, 141
巨正则, 136, 137
平均值, 133
微正则, 134
与近独立子系统计关系, 137
正则, 136
系综理论, 73, 131
细致平衡条件, 165, 166
相, 13
相变潜热, 46
相轨道, 132
谐振子的, 84
子系的, 84

刘川制造

相空间, 132
    能量曲面, 132
相平衡条件
    单元复相系的, 43
相图, 45
相宇, 132n

效率
    热机的, 20
虚变动, 41
序参量, 53

压强系数, 15
压缩系数, 15
亚稳态, 50

液滴的临界半径, 52
液滴的形成, 51
一级相变, 46
以太, 77
易兴模型, 143

元反碰撞数, 163
元碰撞数, 163
元素说, 5
原子论, 73

涨落, 142
    巨正则系综的粒子数, 139
    普遍公式, 142
    正则系综的能量, 139
蒸气压方程, 48
正碰撞, 162
正则分布, 136

质量作用定律, 64
重正化群, 55
重正化群方法, 145
周期性边条件, 86

状态方程, 14

准静态过程, 15
    的微功, 15
自对偶性, 154
自发磁化, 146
自旋模型, 142
自旋统计定理, 88n
自由度数, 60
自由能, 32
自由能判据, 42
最大功, 28
最可几分布, 92

焓, 17, 32
熵, 11, 25
    近独立子系的, 99
    理想气体的, 27
    微正则系综的, 135
熵判据, 41
熵增加原理, 27

刻川制造