

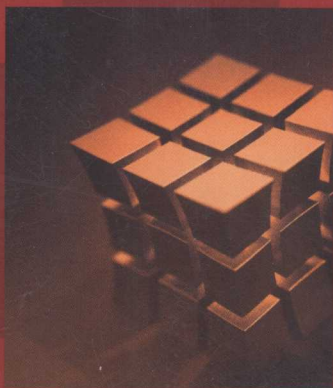
中国科学技术大学国家基础科学人才培养基地物理学丛书

主 编 杨国桢 副主编 程福臻

# 热学 热力学与统计物理

[下册]

周子舫 曹烈兆 编著



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

0551/19

:2

2008

中国科学技术大学国家基础科学人才培养基地物理学丛书

主 编 杨国桢

副主编 程福臻

# 热学 热力学与统计物理

(下册)

周子舫 曹烈兆 编著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书分上、下册,包括普通物理的“热学”部分和四大力学的“热力学与统计物理”的主要内容.在内容取舍上避免重复,以满足学时缩短的需要.

上册包括温度、热力学三定律及热力学函数的应用,相变及非平衡热力学.同时把气体运动论作为统计物理的初步介绍.

下册包括量子统计、玻尔兹曼统计、费米统计和玻色统计,然后给出经典统计;系统理论对物理类学生深入学习而用,并介绍非平衡态的玻尔兹曼输运方程、涨落理论和布朗运动.

本书适合物理类学生以及其他需要物理知识较多的非物理专业的学生使用.

### 图书在版编目(CIP)数据

热学 热力学与统计物理.下册/周子舫,曹烈兆编著. —北京:科学出版社,2008

(中国科学技术大学国家基础科学人才培养基地物理学丛书/杨国桢主编)

ISBN 978-7-03-020511-7

I. 热… II. ①周…②曹… III. ①热学-高等学校-教材②热力学-高等学校-教材③统计物理学-高等学校-教材 IV. O551 O414

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 011884 号

责任编辑:昌盛 贾杨 杨然 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2008 年 2 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2008 年 2 月第一次印刷 印张: 15 1/4

印数: 1—4 000 字数: 284 000

定价: 23.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈铭浩〉)

## 丛 书 序

2008年是中国科学技术大学建校五十周年.值此筹备校庆之际,由几位长年从事基础物理教学的老师建议,编著一套理科基础物理教程,向校庆五十周年献礼.这一建议在理学院很快达成了共识,并受到学校的高度重视和大力支持.随后,理学院立即组织了在理科基础物理教学方面有丰富教学经验的老师,组成了老、中、青相结合的班子,着手编著这套丛书,并以此进一步推动理科基础物理的教学改革与创新.

中国科学技术大学在老一辈物理学家、教育家吴有训先生、严济慈先生、钱临照先生、赵忠尧先生、施汝为先生的亲自带领和指导下,一贯重视基础物理教学,历经五十年如一日的坚持,现已形成良好的教学传统.特别是严济慈和钱临照两位先生在世时身体力行,多年讲授本科生的力学、理论力学、电磁学、电动力学等基础课.他们以渊博的学识、精湛的讲课艺术、高尚的师德,带领出一批又一批杰出的年轻教员,培养了一届又一届优秀学生.这套丛书的作者,应该说都直接或间接受到过两位先生的教诲.出版这套丛书也是表达作者对先生的深深感激和最好纪念.

这套丛书共九本:《力学与理论力学(上、下)》、《电磁学与电动力学(上、下)》、《光学》、《原子物理与量子力学(上、下)》、《热学 热力学与统计物理(上、下)》.每本约40万字,主要是为物理学相关专业本科生编写的,也可供工科专业物理教师参考.每本书的教学学时约为72学时.可以认为,这套丛书系列不仅是普通物理与理论物理横向关联、纵向自洽的基础物理教程,同时更加适合我校理科人才培养的教学安排,并充分考虑了与数学教学的相互配合.因此,在教材的设置上,《力学与理论力学(上、下)》、《电磁学与电动力学(上、下)》中,上册部分分别是普通物理内容,而下册部分为理论物理内容.还要指出的是,在《原子物理与量子力学(上、下)》、《热学 热力学与统计物理(上、下)》中,考虑到普通物理与理论物理内容的界限已不再那样泾渭分明,而比较直接地用现代的、实用的概念、物理图像和理论来阐述,这确实不失为是一种有意义的尝试.

这套丛书在编著过程中,不仅广泛吸取了校内老师的经验,采纳了学生的意见,而且还征求了中国科学院许多相关专家的意见和建议,体现了“所系结合”的特点.同时,还聘请了兄弟院校及校内有丰富教学经验的教授进行双重审稿,期望将其错误概率降至最低.

历经几年,在科学出版社大力支持下,这套丛书终于面世,愿她能在理科教学改革与创新中起到一点作用,成为引玉之砖,共同来促进物理学教学水平的提高及其优秀人才的培养,并望广大师生及有关专家们继续提出宝贵意见和建议,以便改进.最后,对方方面面为这套丛书编著与出版的完成所付出艰辛努力及其给予关心、帮助的同志表示深切感谢!

中国科学技术大学理学院院长

 院士

2007年10月

## 前 言

本书是在中国科学技术大学物理系和近代物理系多年讲授“热力学与统计物理”课程的基础上编写的. 1977 年恢复高考招生后, 吴杭生先生讲授物理系和近代物理系的“热力学与统计物理”课程. 在他的提议下, 把“热力学与统计物理”课程改到“量子力学”课程后面讲. 他连续讲授了三年, 在此期间我们随堂听课和记录. 三年后我们接替他讲授“热力学与统计物理”课程至今. 在我们后来的讲课过程中他一直给予密切的关注和指导, 这使我们受益匪浅. 在 20 世纪 90 年代吴杭生先生本想让我们把讲课记录整理出来, 写一本“热力学与统计物理”书, 但因种种原因他放弃了自己写书的打算. 后来又让我们来编写, 但他还没有来得及看我们编写的稿子, 就过早地离开了我们. 我们谨以本书表达对吴杭生先生的衷心感谢和深切怀念.

我们在讲授“热力学与统计物理”课程和编写此书时, 注重以下几个特点: ①把熵流和熵产生提前到热力学第二定律中讲述, 给热力学第二定律以全面的阐述; ②为强调内能和熵两个最基本的热力学函数, 其他用不同自变量定义的热力学函数均以勒让德变换给出; ③用“最小尺度”的观点把微观可逆性和宏观不可逆性统一起来; ④由于本课程在量子力学后面讲述, 三种统计均以量子概念引进, 而经典统计仅放在玻尔兹曼统计后面以经典极限给出.

根据我校理学院和科学出版社签订的协议, 出版一套普通物理的四部分和四大力学连通的教材(还包括光学和现代光学). “热学”和“热力学与统计物理”合在一起分两册出版, 但与其他部分不同的是热学和热力学部分重复的内容较多, 因此我们就把热学和热力学部分合在一起写成一册. 按照中国科学技术大学理学院的教学计划, “热学”课程要在本科第二学期讲授, 而“热力学与统计物理”在第六学期讲授, 这会带来不便, 但好处是本书的内容可以连贯起来, 给学生有一个处理热现象的整体的理论体系.

本课程的安排如下: “热学”课程讲授第 1、2、3、5、9 和 10 章(其中第 3 章中的第 6 和第 7 节可以放在“热力学与统计物理”课程中讲授). “热力学与统计物理”课程讲授第 1、2 和 3 章时可用较少的学时(8 学时左右), 这几章重复还是必要的, 而且要做相应的习题. 在重复部分, 每章的习题之前面部分用于“热学”课程, 后面较难的部分可用于“热力学与统计物理”课程. 第 4、6、7 和 8 章由“热力学与统计物理”课程讲述. “热力学与统计物理”课程中的热力学部分大约用 30 学时; 下册的统计物理部分用 50 学时. 具体安排请参考正文之后的学时分配和习题安排的参考

意见. 本书有些内容已超出教学大纲的要求, 这些已用 \* 号标出, 供有兴趣的读者参阅.

在本书的编写过程中, 得到了中国科学技术大学教务处和理学院领导的关心和大力支持, 也得到了许多同行的鼓励和帮助. 中国科学院物理所的陈兆甲教授和中国科学技术大学的郑久仁教授审阅了书稿, 中国科学院物理所的李宏成教授仔细阅读了本书, 提出了不少宝贵的意见和有益的建议. 编者在此一并向他们表示衷心的感谢.

由于编者的学识水平有限, 书中难免有不妥之处, 恳请同行和读者提出宝贵意见.

周子舫 曹烈兆

2007年9月

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 微观可逆性和宏观不可逆性</b> .....	1
1.1 统计物理学的任务 .....	1
1.1.1 最小尺度和运动规律 .....	2
1.1.2 统计物理的最小尺度 .....	2
1.2 宏观状态和微观状态 .....	5
1.3 统计假设 .....	6
<b>第 2 章 近独立子系组成的系统的统计理论</b> .....	8
2.1 近独立子系 .....	8
2.2 系统微观状态的量子描述 .....	9
2.2.1 费米(Fermi)系统 .....	11
2.2.2 玻色(Bose)系统 .....	12
2.2.3 局域系统 .....	13
2.3 粒子按能级的分布和微观状态数 .....	14
2.4 热力学平衡态 .....	16
2.5 玻尔兹曼分布 .....	16
2.6 玻色分布和费米分布 .....	20
2.7 经典极限条件 .....	22
2.8 玻尔兹曼系统的热力学函数 .....	27
2.9 单原子分子理想气体的热容量和麦克斯韦速度分布率 .....	32
2.10 双原子分子理想气体的振动热容量和转动热容量 .....	36
2.10.1 平动 .....	37
2.10.2 振动 .....	38
2.10.3 转动 .....	39
2.11 固体的顺磁性 .....	42
2.12 两能级系统中的负温度状态 .....	44
2.13 玻色系统和费米系统的热力学函数 .....	47
2.14 弱简并理想玻色气体和费米气体 .....	49
2.15 理想玻色气体的性质 玻色-爱因斯坦凝结 .....	52
2.16 光子气体和声子气体 .....	58



* 2.17	液氮的性质和朗道超流理论 .....	66
2.18	强简并费米气体 金属中的自由电子气 .....	73
* 2.19	白矮星 .....	78
* 2.20	金属中的热电子发射和泡利顺磁性 .....	80
2.20.1	热电子发射 .....	80
2.20.2	电子气的泡利顺磁性 .....	81
<b>第3章</b>	<b>系综理论 .....</b>	<b>84</b>
3.1	经典统计系综、相空间与刘维尔定理 .....	84
3.2	量子统计系综 密度矩阵 .....	89
3.3	微正则分布 .....	92
3.4	微正则分布的热力学公式 .....	95
3.5	正则分布 .....	98
3.6	正则分布的热力学公式 .....	100
3.7	巨正则分布 .....	103
3.8	巨正则分布的热力学公式 .....	105
* 3.9	铁磁性的统计理论 .....	109
3.9.1	一维伊辛模型 .....	111
3.9.2	平均场近似 .....	113
3.9.3	二维伊辛模型的布拉格(Bragg)-威廉斯(Williams)近似方法 .....	114
3.10	非理想气体的物态方程 .....	118
3.10.1	利用正则分布求气体的物态方程 .....	119
3.10.2	迈耶集团展开理论 .....	122
3.11	由巨正则分布导出近独立粒子系统的平衡分布 .....	127
3.11.1	玻色分布 .....	129
3.11.2	费米分布 .....	129
3.11.3	玻尔兹曼分布 .....	129
<b>第4章</b>	<b>非平衡态统计理论初步 .....</b>	<b>131</b>
4.1	气体分子的碰撞频率 .....	132
4.2	气体分子的平均自由程 .....	137
4.3	玻尔兹曼积分微分方程 .....	139
4.4	玻尔兹曼方程的弛豫时间近似 气体的黏滞性 .....	144
* 4.5	金属的电导率和热导率 .....	148
4.6	$H$ 定理 .....	154
4.6.1	$H$ 定理和细致平衡原理 .....	156
4.6.2	平衡态的分布函数 .....	157

4.6.3 $H$ 函数和熵函数 .....	159
4.6.4 关于 $H$ 定理的讨论 .....	160
* 4.7 守恒定律与流体力学方程 .....	161
<b>第 5 章 涨落理论</b> .....	169
5.1 涨落的准热力学理论 .....	169
5.2 光的散射 .....	174
5.3 布朗运动 .....	176
5.3.1 朗之万理论 .....	177
5.3.2 爱因斯坦-斯莫卢霍夫斯基理论 .....	180
5.3.3 扩散理论 .....	181
* 5.4 涨落的相关性 .....	184
5.4.1 涨落的空间相关性 .....	184
5.4.2 涨落的时间相关性 .....	188
* 5.5 热噪声 .....	192
5.5.1 散粒效应 .....	192
5.5.2 约翰孙效应 .....	195
* 5.6 福克尔(Fokker)-普朗克方程 .....	196
<b>习题与答案</b> .....	203
<b>参考书目</b> .....	225
<b>附录 1 中英文人名对照表</b> .....	226
<b>附录 2 基本物理常数</b> .....	227
<b>附录 3 统计物理学中常用的积分公式</b> .....	228
<b>名词索引</b> .....	230
<b>学时分配和习题安排参考意见</b> .....	232

# 第 1 章 微观可逆性和宏观不可逆性

## 1.1 统计物理学的任务

在本书的上册中我们讨论了热学理论中的热力学和气体动理论两部分内容, 它们都是研究与物质的热运动有关的宏观性质. 热力学是宏观理论, 它以在热学中观测到的大量的实验事实归纳出的几条基本规律为基础, 引进了系统的宏观热力学量, 如温度、压强、内能和熵等, 它与物质的分子观念无关. 与热力学不同, 统计物理学和作为它的原型的气体动理论是从物质的原子或分子结构和原子世界的基本动力学原理出发, 并与概率论相结合, 它的理论体系是建立在哈密顿力学原理和数理统计的基础之上, 将我们从微观物理世界引导到宏观物理世界, 它要回答诸如在热力学定律背后的微观规律是什么, 如何从这些规律去解释热力学定律, 以及为什么一个特定的物理系统会显示出这种热力学性质等问题. 本书的下册将学习统计物理学的研究方法和如何应用统计物理去处理实际的物理问题.

统计物理学是从物质的原子或分子结构和粒子的微观运动规律来阐明物质宏观性质的科学, 它的基本出发点是:

- (1) 宏观物质是由大量的原子、分子、电子和光子等微观粒子所组成的;
- (2) 微观粒子的运动服从力学规律. 从本质上说, 微观粒子的运动服从量子力学规律. 然而, 在一定的条件下可以用经典力学作近似处理;
- (3) 认为系统以一定的概率出现在各个微观状态上, 运用概率论和力学规律可求出各个微量量的统计平均值, 这个平均值就是此微量量相应的宏观量.

众所周知, 宏观物体所包含的粒子数十分巨大, 例如, 在标准状况下,  $1\text{cm}^3$  的气体就有个数为  $10^{19}$  量级的分子, 系统的宏观热力学性质显然与大量分子的运动状态有关. 那么我们是否可以通过求解包含在物质中的所有粒子的力学运动方程来求得系统的宏观性质呢? 回答是否定的. 这一方面由于大量的分子在物质中的运动是极其复杂的, 我们不可能求解如此巨大数目粒子的薛定谔(Schrödinger)方程或牛顿方程, 实验上也无法确切地给出每个粒子的初始状态; 另一方面, 我们知道, 微观粒子运动的力学规律是时间可逆的, 而宏观热现象则是不可逆的; 组成宏观物体的大量粒子的运动是极其复杂的, 而经验和实验都告诉我们宏观物体的热性质却遵循确定而简单的规律. 因此, 系统的宏观热力学性质与组成它的大量粒子的运动状态有关, 但又不是粒子运动的简单的叠加. 宏观系统由于大量微观粒子的

出现将导致一种在性质上全新的规律性——统计规律性. 统计规律性是以系统存在大量粒子为先决条件, 当把它应用到粒子数不多的力学系统上时, 它便失去了任何意义. 具有大量粒子的系统的运动与粒子数不多的系统的运动遵循同样的力学规律, 然而对于大量粒子组成的宏观物体, 由于有大量的自由度存在, 将导致统计规律性的出现. 物体的宏观性质是不能仅靠具有时间可逆的力学规律得到的, 只有将力学规律性和统计规律性相结合才能解释宏观物体的性质和热力学过程的不可逆性. 为了说明统计规律性出现的必然性, 我们将引入最小尺度概念, 并讨论它与运动规律之间的关系.

### 1.1.1 最小尺度和运动规律

每门学科都有一个它所对应的(或可分辨的)最小空间尺度和最小时间尺度, 最小尺度不同, 描述运动规律也不同, 所得到的结论也会不同. 例如, 肉眼能分辨的最小空间尺度约为  $10^{-3}$  cm, 光学显微镜能分辨的最小空间尺度约为  $10^{-5}$  cm, 而电子显微镜能分辨的最小空间尺度为  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  cm. 因此, 在肉眼看来十分平整的铁片, 在显微镜下会看出它的凹凸不平, 而在电子显微镜下, 或者通过 X 射线衍射, 则能探测到它的空间点阵结构.

同样, 测量时间也有最小尺度, 例如, 人的视觉能分辨的最小尺度为 0.05s, 所以由于人的视觉的残留, 对于以每秒 24 幅放映的电影看到的已不再是 24 幅分离的画面, 而是一幅连续的活动画面了.

在物理学中每门学科都有各自的最小尺度. 例如, 在原子物理学中, 空间的最小尺度应大于原子核的直径, 时间的最小尺度应大于  $a_0/v$ , 其中  $a_0$  为原子的玻尔半径,  $v$  是原子中电子的运动速度. 因此在原子物理学中, 我们不再考虑原子核的内部结构, 而把原子核看成带有  $Ze$  正电荷的有一定质量和核自旋的粒子, 有  $Z$  个质量为  $m_e$ 、电荷为  $-e$  和自旋为  $\frac{1}{2}\hbar$  的电子绕原子核运动, 其运动规律服从薛定谔方程.

如果我们把最小空间尺度扩大到远大于分子之间的平均距离, 最小时间尺度扩大到远大于分子的平均碰撞时间, 则气体和液体就可以看成连续介质, 它们的运动服从流体力学规律, 而原子分子的性质反映在黏滞系数和扩散系数等物理量上了, 这些量并不反映单个粒子运动的特性, 而是反映大量粒子在宏观小微观大的测量区域内和在宏观短微观长的观测时间内运动的平均效果, 也即反映了物质的宏观性质.

因此, 每门学科都在各自的最小时间和空间尺度下描述物质的运动, 总结出各门学科的运动规律. 最小尺度改变了, 描述物质运动的规律也应随着改变.

### 1.1.2 统计物理的最小尺度

统计物理学描述宏观物体的热运动规律, 它的最小空间尺度应远大于分子间

的平均距离,它的最小时间尺度应远大于分子的平均碰撞时间.在这一尺度的体积内包含大量的分子,在这一时间尺度内分子的运动状态已经发生了各种各样的变化.因此,从微观上看统计物理的最小时空尺度是大的,但从宏观上看,它们又足够小,小于宏观性质时空变化的特征尺度,因此,能够反映宏观性质随时间和空间的变化.实际测量的宏观量是相应的微观量在这种宏观小、微观大的时空尺度范围内的平均值,它们并不需要知道每一个分子的确切的运动状态.例如,在麦克斯韦速度分布率中,我们关心的只是在宏观小、微观大的速度间隔内的平均分子数,而并不要求确切知道每个分子的速度究竟是多少.正如麦克斯韦(Maxwell)在《热学理论》(1897年)一书中所指出的:“这里我想指出,采用这种统计方法,只考虑按速度挑选的各群分子的平均数,我们就放弃了那种严格的动力学方法,并不去追踪每一个分子在其整个旅程中的确切运动情况.因此有这样的可能,我们会得出一些结果,只要假设研究的是大量气体,这些结果尽管完全能描述气体的实际情况,但是假如我们的官能和仪器变得如此敏锐,以致能够觉察和控制每一个分子,并能在发展进程中跟踪它,这些结果就会不再有用.”

下面以气体的密度  $\rho(\mathbf{r}, t)$  和压强  $p(\mathbf{r}, t)$  为例来说明.

### 1. 气体密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$

按定义在体积  $\Delta V$  内气体的平均密度为

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}, t) = \frac{m\Delta N(\mathbf{r}, t)}{\Delta V} = m\bar{n}(\mathbf{r}, t)$$

其中,  $m$  为分子质量,  $\Delta N(\mathbf{r}, t)$  为位置在  $\mathbf{r}$  到  $\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}$  的体积  $\Delta V$  内的平均分子数. 当  $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$  越来越小, 立方体的边长  $\Delta x$  比原子的直径还要小时, 例如,  $\Delta x \sim 10^{-12} \text{m}$ , 则有的点测得的密度  $\rho$  很大, 有的点测得的密度  $\rho$  很小, 甚至为零, 没有确定的值, 这时密度  $\rho$  就没有意义了. 因此, 求密度时  $\Delta V \rightarrow 0$  并不是数学上的零, 而是在一个微观大的体积  $\Delta V$  内求密度的平均值,  $\Delta x$  应远大于分子的直径,  $\Delta V$  内包含很多分子. 另一方面  $\Delta x$  在宏观上又应足够小, 小于测量仪器的空间分辨尺度, 以显示密度随位置的变化. 如果要测量的密度不均匀性的特征长度为  $\Lambda$ , 则可以取  $a_0 \ll \Delta x \ll \Lambda$ , 式中  $a_0$  为氢原子的玻尔半径. 这就是说  $\Delta x$  和  $\Delta V$  都应该取宏观小、微观大的量.  $\rho(\mathbf{r}, t)$  是气体在这种微观大、宏观小的体积  $\Delta V$  内的局域平均密度.

气体密度  $\rho$  也可以是时间的函数, 由于气体分子不停地运动和碰撞,  $\Delta V$  内分子进进出出, 分子数随时间不断变化, 通常测量得到的  $\rho$  是对一段时间  $\Delta t$  的平均值, 从微观上看这段时间必须足够长, 以便使粒子数密度  $n$  的平均值具有稳定的数值; 但在宏观上看  $\Delta t$  又要足够短, 它应小于测量仪器的时间分辨尺度, 这样才能显示出密度随时间的变化. 如果要测量的气体密度随时间变化的宏观特征时间为  $T$ , 则  $\Delta t$  可以取为  $\tau \ll \Delta t \ll T$ , 其中  $\tau$  为分子的平均碰撞时间. 那么在这种宏观小、微观大的时间空间尺度内求气体密度的平均值是否能在实验中实现呢? 答案是肯定

的. 在标准状况下, 气体的分子数密度  $n = 2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . 如果密度的空间不均匀性的特征长度  $\Lambda = 10^{-2} \text{ cm}$ , 则取  $\Delta x = 10^{-3} \text{ cm}$ , 在  $\Delta V = 10^{-9} \text{ cm}^3$  的立方体内仍含有  $2.7 \times 10^{10}$  个分子. 从宏观上看  $\Delta V$  很小, 但从微观上看  $\Delta V$  很大, 其中包含有大量的分子. 气体密度正是这种意义下的平均密度  $\frac{m\Delta N}{\Delta V}$ . 其次, 在  $1 \text{ cm}^3$  体积内的分子在  $1 \text{ s}$  内相互碰撞次数约为  $10^{29} \text{ s}^{-1}$ . 如果密度时间不均匀性的时间尺度  $T = 10^{-2} \text{ s}$ , 则取  $\Delta t = 10^{-3} \text{ s}$ , 这在宏观看来是足够短了, 但在这段时间内, 在  $\Delta V = 10^{-9} \text{ cm}^3$  体积内, 分子发生了  $10^{17}$  次碰撞, 测量得到的是大量分子经过频繁的碰撞后的平均密度. 可见在统计物理的最小尺度范围内求平均密度能够在实验中实现.

## 2. 压强 $p$

按照分子动理论, 在  $\Delta t$  时间内碰到面积为  $\Delta A$  器壁上的分子传给器壁的动量为

$$\iiint nf(\mathbf{v}) \cdot 2m v \cos\theta \cdot v \cos\theta \cdot \Delta t \Delta A dv$$

其中,  $\mathbf{v}$  为分子的速度,  $\theta$  为速度  $\mathbf{v}$  和  $\Delta A$  的法线方向之间的夹角. 因此, 气体对器壁的压强

$$p = 2mn \iiint f(\mathbf{v}) v^2 \cos^2\theta d\mathbf{v} \quad (1.1.1)$$

这里的  $\Delta A$  应为一个宏观小微观大的面积元, 而  $\Delta t$  应为宏观短微观长的时间间隔. 如在上述的例子中, 取  $\Delta A = 10^{-6} \text{ cm}^2$ ,  $\Delta t = 10^{-3} \text{ s}$ , 则在  $\Delta t$  时间内约有  $10^{14}$  个气体分子碰到  $\Delta A$  面积上, 从气压计上测出的是在这段时间内和在这一面积上的平均压强.

从上面的讨论可以得到, 宏观系统包含有大量的原子分子, 这些粒子的运动服从力学规律, 它们的运动在微观上是可逆的, 但是宏观仪器测量不到单个粒子在微观短时间内的行为, 而只能观察到许多粒子在微观长的时间内的平均性质. 宏观物体的热力学性质是大量分子在观测时间内的平均值, 正是这种平均把仪器能够测量到的信息保留下来, 而把仪器测量不到的粒子运动的个体信息抹平了. 统计平均使我们得到了宏观热力学性质, 然而宏观热现象就不再是可逆的了. 最小尺度的观点把微观尺度上的可逆性和宏观尺度上的不可逆性统一起来了.

任何宏观量的测量都是在宏观短而微观长的时间内进行的, 测量得到的是时间平均值. 在统计物理中的宏观量是与宏观量相应的微观量对所有可能的微观运动状态的统计平均值, 在含义上与时间平均值并不完全相同. 然而由于每一次的测量都是在微观长的时间内进行的, 在测量的时间内, 系统的微观状态已经发生了千变万化, 所以, 每一次测量的结果几乎等于对一切可能的微观状态的统计平均值.

## 1.2 宏观状态和微观状态

考虑装在一个容器中  $N$  个可以分辨的分子所组成的理想气体,除碰撞瞬间外,分子之间的相互作用可以忽略不计,分子做自由运动. 现在我们把注意力集中在分子的位置以及它们的空间分布上,假设用一个假想的隔板将容器分隔成体积相等的两部分,以  $n$  表示左半容器的分子数,以  $n'$  表示右半容器的分子数,则有

$$n + n' = N$$

如果系统处于平衡态,  $N$  又很大,则通常我们会发现  $n \approx n'$ ,但这只是近似相等,因为由于分子的运动和分子之间以及分子与器壁之间的不断碰撞,分子不断改变着它们的位置和速度. 在统计物理中可以用两种方法来描述系统的状态:一种是着眼于分布在左右两边容器中的分子数,用来描述系统的每一种分布  $(n, n')$  称为系统的宏观状态;另一种是确定每一个分子在左边或在右边容器,它描述了每个分子在容器两边的一种特定的分配方式,每一种分配方式称为系统的微观状态. 通常一个分布可以包含很多个不同的微观状态. 在无外场时,理想气体分子的运动不受其他分子的影响,容器中每个分子可能在左边,也可能在右边,处于容器左边和右边的概率相等. 每个分子有两种分配方式,  $N$  个分子共有  $2^N$  种分配方式,也即有  $2^N$  种微观状态,但系统的分布却只有  $(N, 0), (N-1, 1), \dots, (0, N)$  共  $N+1$  种,分布  $(n, N-n)$  包含有  $C_N^n$  个不同的微观状态. 令  $W(n, N-n)$  为分布  $(n, N-n)$  所包含的微观状态数,则

$$W(n, N-n) = C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.2.1)$$

例如,当  $N=4$  时,4 个分子的各种可能的分布和它所包含的微观状态数如表 1.1 所示.

表 1.1

分布	(4,0)	(3,1)	(2,2)	(1,3)	(0,4)
微观状态数 $W$	1	4	6	4	1

我们看到当  $n=N/2=2$  时,这一分布所包含的微观状态数达最大,为 6,也即在  $n=N/2$  时,  $W(N/2, N/2)$  有一个极大值,这个极大值随着  $N$  的增加急剧增大. 当  $N \approx 10^{23}$  时,分布  $n=N/2$  的宏观状态所包含的微观状态数  $W(N/2, N/2)$  有一个极其尖锐的极大值,当  $n$  稍微偏离  $N/2$  时,  $W(n, N-n)$  就急剧减小,以致和极大值  $W(N/2, N/2)$  相比完全可以忽略.

现将上面的讨论作一推广,将容器  $V$  分成体积相等的  $s$  个小室,  $N$  个气体分子将占据这  $s$  个小室,每个小室的体积为  $v=V/s, v \ll V$ ,但每个小室  $v$  中仍有很多

分子. 设某种分布为在  $v_1$  中有  $n_1$  个分子, 在  $v_2$  中有  $n_2$  个分子, …… 在  $v_s$  中有  $n_s$  个分子, 显然分布  $(n_1, n_2, \dots, n_s)$  应满足条件

$$\sum_{i=1}^s n_i = N \quad (1.2.2)$$

分布  $(n_1, n_2, \dots, n_s)$  描述了系统的一种宏观分布, 这种分布所包含的微观状态数为

$$W(n_1, n_2, \dots, n_s) = C_N^{n_1, n_2, \dots, n_s} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^s n_i} \quad (1.2.3)$$

当  $N$  很大时,  $W$  在  $n_1 = n_2 = \dots = n_s = N/s$  处有一个极其尖锐的极大值, 其他分布的  $W$  值和它相比可以忽略不计.

一般说来, 要确定系统的宏观态通常只需要测定少数几个宏观量, 例如, 温度、压强、密度等. 然而从力学观点来看, 由大量的原子或分子组成的系统, 有巨大的自由度, 可以通过尽可能精确地指定系统的动力学量来定义系统微观态, 因此, 微观态是大量的.

在经典统计物理中, 对于一个有  $f$  个自由度的系统, 它有  $f$  个广义坐标  $(q_1, q_2, \dots, q_f)$  和  $f$  个与  $q_i$  共轭的广义动量  $(p_1, p_2, \dots, p_f)$ , 平衡系统的微观态可以通过指定  $(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$  的一组值来确定. 因此, 经典统计物理中的微观态的集合是系统在  $2f$  维相空间中的连续的点集.

在量子统计物理中, 平衡系统的微观态由薛定谔方程

$$\hat{H}\varphi_l = E_l\varphi_l \quad (1.2.4)$$

所确定的波函数  $\varphi_l$  来描写,  $E_l$  为系统的能量,  $l$  为描述系统状态的量子数,  $\hat{H}$  是系统的哈密顿算符. 因此, 在量子统计物理中的微观态的集合就是量子数  $l$  (或一组量子数) 所表示的量子态  $\varphi_l$  的可数集.

当系统处于平衡态时, 系统的宏观量不随时间变化. 然而, 从微观上看, 系统的分子从来没有停止过运动, 人们无法精确地说出系统究竟处于哪一个微观态. 在求系统的宏观性质时, 我们不可能, 也不必要知道粒子微观状态的复杂变化, 只要知道各个微观态出现的概率, 就可以用统计的方法来求出微观量的统计平均值.

### 1.3 统计假设

确定各个微观态出现的概率是统计物理的根本问题, 它由玻尔兹曼 (Boltzmann) 在 19 世纪 70 年代提出的等概率原理而得以解决. 等概率原理认为, 对于处于热力学平衡态的孤立系统, 系统的各个可能的微观状态出现的概率相等.

等概率原理认为处于热力学平衡态的孤立系统中的各个微观状态是平权的,



它和粒子微观运动的可逆性是相容的。既然所有可能的微观状态都满足同样的宏观条件,而且也没有任何理由认为其中哪一个微观状态出现的概率应当更大一些或更小一些,因此,认为系统每个可能的微观状态出现的概率相等是一个自然而合理的假设。等概率原理是统计物理中的一个基本假设,它的正确性由它所得到的各种推论和实验事实相一致而得到充分的证明。等概率原理确定了孤立系统平衡态的分布函数。

在1.2节中装有 $N$ 个理想气体分子的容器被假想的隔板分成体积相等的两部分的例子中,系统的微观状态总数为 $2^N$ ,由等概率原理得到出现分布为 $(n, N-n)$ 的概率为

$$p(n, N-n) = \frac{1}{2^N} W(n, N-n) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.3.1)$$

$p(n, N-n)$ 是归一化的,  $\sum_{n=0}^N p(n, N-n) = 1$ 。

当 $N$ 很大时, $W(n, N-n)$ 在 $n=N/2$ 处有一个尖锐的极大,也即分布 $(N/2, N/2)$ 具有最大的微观状态数。所以,分布 $(N/2, N/2)$ 称为最概然分布,对于 $N$ 很大的宏观系统, $n$ 和 $N/2$ 稍有偏离的其他分布的微观状态数,与最概然分布的微观状态数相比几乎可以忽略不计。由等概率原理可知 $p(n, N-n)$ 与 $W(n, N-n)$ 成正比,因此,有时称 $W$ 为热力学概率。 $n$ 偏离 $N/2$ 的状态可能出现,但它出现的概率非常小,小到宏观上几乎观察不到,实际观察到的状态是分布概率最大的宏观状态,即 $N$ 个分子均匀地分布在左右两边容器内,这正是系统处于平衡态时的宏观状态。玻尔兹曼认为,由于涨落等因素的存在,不可能找到一个把一切可能的微观状态都包含进去的分布,但假如一个分布所包含的微观状态数远大于其他分布的微观状态数,可以认为这个最概然分布所对应的宏观状态就是平衡态,其他分布的宏观状态不是绝对地不出现,但出现的概率极小,可以忽略不计。由此得到玻尔兹曼统计法的第二个基本假设:

对于处于热力学平衡态的孤立系,系统的宏观态就是最概然分布所对应的宏观状态。

这一假设告诉我们,尽管有许多宏观态可能出现,但当系统处于热力学平衡态时,最概然分布所对应的微观状态数几乎等于系统的全部可能的微观状态数,实际测量到的是最概然分布所对应的宏观状态。

综上所述,在讨论宏观系统的热运动时,我们必须把组成该系统粒子的力学规律和统计规律结合在一起才能得到系统的热运动规律和宏观性质,因此,人们又把这门学科称之为统计力学。