

热力学统计物理基础

下 册

陈 光 旨 编

广西师范大学出版社

热力学统计物理基础

上、下册

陈光旨 编

★

广西师范大学出版社出版

(广西桂林市育才路3号)

广西新华书店发行

广西师范大学印刷厂印刷

★

开本787×1092 1/32 印张20.625 字数464千字

1989年8月第1版 1989年8月第1次印刷

印数：0001—1000

ISBN7-5633-0039-2/O·005

定价：上、下册共10.40元

目 录

第二部分 平衡态统计物理基础

第四章	统计物理的基本概念	1
§ 4.1	几个基本观点	1
§ 4.2	几率及其性质	7
§ 4.3	统计平均值	18
§ 4.4	统计系统的分类	23
§ 4.5	热力学几率和嫡	50
附录:	I 本章小结	41
	II 习题	42
	III 参考书目	44
第五章	近独立子系的三种统计	45
§ 5.1	近独立系统和 μ 空间	45
§ 5.2	三种统计分布	57
§ 5.3	三种分布的进一步讨论	68
§ 5.4	宏观热力学量与热力学定律	76
§ 5.5	三种统计分布的比较	85
§ 5.6*	配分函数的再讨论	90
§ 5.7	$M-B$ 分布的应用	105
§ 5.8*	固体热容理论	113
§ 5.9	黑体辐射与光子气体	121
§ 5.10	金属的自由电子热容	130

§ 5.11*	量子气体的状态方程	137
§ 5.12*	玻色凝聚	144
§ 5.13*	最可几分布的统一推导和反常统计	149
附录:	I 本章小结	155
	II 习题	157
	III 参考书目	162
第六章	系综理论	163
§ 6.1	Γ 空间与系综	163
§ 6.2	三种系综分布函数	172
§ 6.3	系统分布函数的性质	180
§ 6.4*	热力学基本方程	189
§ 6.5	正则分布函数的应用	194
§ 6.6*	巨正则分布的应用	204
§ 6.7*	气体状态方程和热力学函数	210
§ 6.8	三种系综的关系	215
附录:	I 本章小结	221
	II 习题	222
	III 参考书目	226

第三部分* 非完全平衡与非平衡理论简介

第七章	涨落理论	227
§ 7.1	涨落的准热力学理论	227
§ 7.2	系综中的涨落	236

§ 7.3*	光的散射理论	244
§ 7.4*	两种涨落理论的关系	249
附录:	I 本章小结	254
	II 习题	255
	III 参考书目	256
第八章*	非平衡热力学	257
§ 8.1	非平衡热力学的意义和内容	257
§ 8.2	局域平衡与熵产生	263
§ 8.3	平衡方程	270
§ 8.4	昂色格倒易关系	277
§ 8.5*	昂色格倒易关系应用举例	284
§ 8.6	稳定性和李亚普诺夫定理	287
§ 8.7	最小熵产生原理	294
§ 8.8	耗散结构	302
§ 8.9	超熵产生	307
§ 8.10	处理稳定性问题的方法和应用举例	320
附录:	I 本章小结	331
	II 习题	332
	III 参考书目	334
第九章*	非平衡统计理论简介	335
§ 9.1	几率分布函数	335
§ 9.2	主方程	342
§ 9.3	动力论方程	351
§ 9.4	约化分布函数与刘维方程	357
§ 9.5	分布矢量随时间的演化	365
§ 9.6	玻耳兹曼方程	372

§ 9.7	H 定理	381
§ 9.8	关联动力学	387
§ 9.9	理想系统动力学与子动力学	394
附录:	I 本章小结	405
	II 习题	406
	III 参考书目	407
本书总附录		408

第二部分 平衡态统计物理基础

第四章 统计物理的基本概念

在这一章里,我们主要介绍一些统计物理的基本观点和基本概念,同时也简要地介绍统计物理所必须的某些数学知识,以便为后续内容的讲述打下基础。

§ 4.1 几个基本观点

一、统计系统

我们已经看到热力学在不过问物质的微观结构和系统内大量粒子运动的具体状态的情况下,用几条源于实践的基本定律,以推理的办法,把宏观系统的特性,用少数状态参量描述出来. 这样的描述既很成功,又很实用,具有广泛的适用性和高度的可靠性,因此是许多技术科学的基础。

统计物理研究的系统同样是由大量粒子组成的,称为统计系统. 其内部粒子众多,且微观运动是瞬息万变的,但为什么会有热力学这样的简单规律可循呢? 熵和熵增原理可以说是热力学的核心,但熵究竟是什么? 孤立系统中,自发过程熵增大的物理实质何在? 在一定条件下,统计有从非平衡到平衡的自发倾向,为什么这种过程具有单向性? 逆向的演化是否根本不会出现? 对这一系列问题,热力学是无能为力的. 所以统计物理才应运而生,它用不同于热力学的方法去解释物质的热现象,它对物质系统的基本看法是:

第一,对物质的微观结构作出假设;统计物理根据大量实验结果确认,物质由大量微观粒子组成,因此它讨论的对象不是一个或少数几十个粒子,而是数目非常巨大的粒子系统.例如1摩尔的任何物质含有 6.02×10^{23} 个分子,每个分子可视为一个子系统.

第二,微观与宏观是相对的.水分子相对于一滴水,前者是子系统,后者是宏观系统;某个动物与它的群种,前者是子系统,后者是宏观系统;某一星球相对于一个大星系,星球可视为微观子系统,星系是宏观系统.这种微观与宏观的相对性概念,扩展了统计物理的视野,使它的理论能处理小到核子组成的重核系统,大到宇宙空间的星系.

第三,对微观粒子的运动状态和运动方式作出假设:统计物理认为物体中的分子总是在不停息地无规则运动,这种运动叫做热运动.组成分子的原子以及组成原子的电子和原子核也在不停息地运动着.因物质粒子的运动形式不同,而呈现出不同的集聚状态.统计物理在研究某个系统时,首先根据已知的实验事实对系统中粒子的运动特性作出必要假设.例如假定温度较高的稀薄气体,分子间无相互作用势能只有动能,将这种气体视为理想气体;又如在讨论金属中价电子的运动时,可假设它们在作自由运动,而把它们当作理想气体来处理.这些假设忽略了结构上某些实际存在的因素,因而是理想化的,但却有普遍的指导意义.

第四,因为系统由大量微粒组成,原则上需要对每个粒子的运动状态进行描写.假定每个粒子有 f 个力学自由度,则可用 f 个广义坐标 $q_1, q_2, \dots, q_f$ 及 f 个广义动量 $p_1, p_2, \dots, p_f$ 来描写粒子的力学运动状态.在知道了作用在整个系统的外

力场以及系统内部粒子间的相互作用之后,就可根据正则方程:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, f)$$

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, f)$$

来解出系统中一个粒子的运动规律,式中 H 是哈密顿量,从而确定 N 个粒子组成的系统的力学状态.可见描写一个统计系统需要大量的微观物理量,而这些物理量一般不可能直接测量.

但由于粒子数量极大,自由度也甚多,要解出与这么多自由度相对应的运动方程组,从数学上看是不可能的,即使能够求出每个粒子的运动方程的解,也描绘不出系统整体的性质,例如一个已处于热力学平衡态的系统的性质,只需用少数状态参量描写.而不需知道每个粒子最初以什么方式运动使系统进入该平衡态,也不必了解每个粒子在平衡态下运动的具体轨迹.因而也就没有必要去求每个粒子的正则方程的解.因此统计物理还必须从一定假设条件出发,导出大量粒子集体行为表现出来的宏观规律,并与热力学理论相对照,使两者在与实验结果相符合的基础上统一起来.以上就是微观描述的特点.

二、统计规律性

由于统计系统中粒子的大量性和运动的无规则性带来了许多不同于单个或几个粒子运动的特殊规律.

第一,由于系统中粒子总是在无规则地运动着,从而使系统存在随机性,一切力学系统存在随机性是最本质的特征,系

统的微观状态是变化无穷的。例如气体分子彼此频繁地碰撞，在标准状况下 1 立方厘米的空气中，每个分子与其它分子每秒碰撞大约 6.5×10^{28} 次，每碰撞一次这个分子运动状态都要改变一次，就需要解一个方程。若 1 厘米³ 内有 10^{19} 个分子，为了研究这 1 厘米³ 空气中的一切力学运动，就需解出 10^{19} 个微分方程。我们将这 10^{19} 个方程机械地叠加起来，根本无法说明如温度、压强等任何宏观性质。就是说，系统的宏观热力学性质不是每个粒子运动行为机械叠加形成的。例如从气体分子运动论的理论出发导出的理想气体压强公式为：

$$p = \frac{1}{3} m n_0 \overline{v^2} = \frac{2}{3} n_0 \bar{\epsilon}_k$$

式中 m 是一个分子的质量， n_0 是单位体积内的分子数， $\overline{v^2}$ 是分子的速率平方的平均值， $\bar{\epsilon}_k$ 是分子的平均平动能。此公式说明，气体的压强是大量分子运动所产生的平均效果，而不是一个个分子的动量之和。尽管在推导这个公式中使用了力学机械叠加方法，即承认个别分子的运动属于机械运动，但对大量分子求平均值不是力学方法，而是统计方法。所以上述压强公式不是力学公式，更不是一个个分子力学公式机械叠加起来的公式，而是一个统计方式所表示的热学公式。由此可见，当大量微粒组成一个系统时，个别粒子的机械运动规律已成为非本质的规律，而大量粒子的集体平均行为才是最本质的东西。这种建立在个别粒子的力学规律基础之上，而又与个别粒子力学运动规律有本质区别的大量粒子的集体运动性质，就是统计物理学所谓的统计规律性。由于这种规律性的存在，统计物理研究问题的基本方法，不是去追究个别粒子的个别行为，而是通过对微观运动的分析，找出微观运动与宏观运动的联

系,寻求大量粒子集体行为的平均效果,这种方法叫统计方法。

第二,我们知道,热力学的理论是决定性理论,即一个系统有什么样的初态,处于什么样的宏观外界条件或变化条件,其宏观性质就一定会按照决定的规律发展,但统计物理学基本上是非决定性的理论,因为由于粒子的“大量性”和无规则运动,使得宏观条件无法控制微观运动的状态。例如在某宏观条件下某一时刻系统中某个粒子究竟取什么运动状态完全是偶然的,整个系统取什么样的微观状态也是偶然的。我们只能说它可能呈现什么状态,而不能说一定呈现什么状态,但是只要宏观条件一定,整个系统中大多数粒子可能取什么状态,或系统最可能取什么状态又是必然的。譬如将一滴墨汁滴入清水中,墨汁分子因扩散而倾向于混乱分布,每分子的运动是偶然的,但最终墨汁分子将均匀分布在清水中是必然的。只要宏观条件相同,不管重复多少次实验,都会得到这种必然结果。大量偶然性中蕴藏着必然性,是统计规律的重要特征。为了对某种状态出现的可能性大小进行量度,便引入了几率的概念。几率就是某事件可能性大小的量度,统计物理学与牛顿力学最重要的差别就在于使用了几率概念。

第三,统计规律的另一特征是,如果没有新的能量和质量补充,从宏观上看,系统总是要从非平衡态自动趋向平衡态。这是因为,在一定条件下,大多数粒子总是要取能量最低的状态才趋于稳定。平衡态下能量最低,故当外界条件不变时,已经处于平衡态的系统不会自动长时间偏离平衡态。也就是说从非平衡趋向平衡的宏观自发过程是不可逆过程。但实际上已经处于平衡的系统每时刻都可能发生偏离平衡态的微小变

化,叫涨落.例如要研究气体的密度,可以考虑气体中一个体积元 Δv ,此体积元在宏观上要足够小,使得在其内部不存在明显的密度不均匀,但又要求 Δv 在微观上足够大,使得内部有足够的分子数,从而能够有效地使用统计方法.在标准状况下 10^{-9} 厘米³的小体积中,有 2.7×10^{10} 个分子,这样的小体积元就算得上一个宏观小而微观大的体积元.即使如此,在这样的 Δv 中,由于分子的无规则运动,其分子进出于 Δv 的数目不等,而会出现密度的涨落.所以,所谓气体的密度有两层含意,每一次观察,是在一个宏观短而微观长的时间(如 10^{-6} 秒)内进行的.在此时间里, Δv 中的分子大约已发生过 10^{14} 次碰撞,每次碰撞都会使密度发生变化.而我们所作的这一次观察得到的密度,显然是在 10^{-6} 秒时间内的平均值.这个平均值不是某一指定时刻密度的真实值,而是在 10^{-6} 秒内对时间的平均.另一层含意是在统计物理学中,所谓的统计平均值,是指在一定宏观条件下,对系统的某一宏观性质(如密度)作多次观测得到的平均值,每一次观测可认为对应系统的一个微观态,故所得的平均不是对微观量的时间平均,而是微观量对一切可能的微观运动状态的平均.例如将多次观测得到的密度值求平均,就是不同微观态下密度的统计平均值.根据以上两层含意,我们常把在一定条件下对 N 个粒子组成的系统观测到的某时刻的状态,看成是对 1 个粒子经过长时间作 N 次观测,得到的 N 个状态的总和,也可把 N 个粒子在某宏观短而微观长时间 Δt 内的集体行为,看成是一个粒子经历 N 个 Δt 时间的运动行为的总和.

第四,自然界中的平衡是相对的、特殊的、局部的和暂时的,非平衡才是绝对的、普遍的、全局和经常的.单纯局限于讨

论平衡态内的状态或性质不可能全面认识系统的本质. 所以统计物理不仅要研究平衡问题, 也要研究系统在平衡附近和远离平衡的行为.

经验告诉我们, 系统在平衡附近的主要倾向是趋向平衡, 即如果处于平衡的系统因与外界发生相互作用产生了局部或短暂的小扰动, 它会逐渐恢复平衡. 一个与周围环境保持热平衡的系统, 它的宏观物理量也不是一成不变的, 如果在局部和短时间内作测量, 可能得出偏离平均值上下不同的结果, 这就是涨落. 只要涨落不是很大, 系统的总倾向还是趋向平衡. 所以统计物理认为, 在整体上, 系统的宏观自发过程是不可逆的, 但微观过程是可逆的, 因为, 正反两个方向的微观过程有相等的几率出现, 才可能使因涨落偏离平衡的系统, 又自动趋向平衡.

但是如果系统已远离平衡, 又会出现一些新的带有普遍性的现象, 许多系统会突然进入新的有序状态, 就是所谓耗散结构, 这在本书第三部分将要讲到.

§ 4.2 几率及其性质

由上节所说的统计规律性, 决定了统计物理研究的基本方法是从几率概念出发, 统计大量粒子的集体行为, 描写它们的宏观性质. 本节将简要地介绍几率的基本性质.

一、随机事件的性质

任何自然现象都是在一定条件下发生的, 若某一现象在

某种条件下可能出现,也可能不出现,这类现象称为随机现象.我们把随机现象的每一种表现或结果叫做随机事件,也叫或然事件,记以“ $C(A)$ ”.例如掷钱币正面向上或反面向上,就是两个随机事件.

有些事件,只要条件满足必然会发生,便称为必然事件,以“ $U(A)$ ”表示.例如在标准大气压下,纯水加热到 100°C 时必然会沸腾,就是必然事件.有些事件是在一定条件下一定不会发生,这类事件称为“不可能事件”.例如,“在常温下焊锡熔化”,“没有水种子会发芽”,都是不可能事件,以符号“ $\bar{U}(A)$ ”表示.

各随机事件之间还有如下一些重要关系:

①合成事件(事件的和):若“事件 A 与 B 至少有一个发生”,这一事件 $C = A + B$,称为 A 与 B 的合成事件.例如两个粒子中任何一个碰向器壁均可,且至少有一个碰在器壁上,就是合成事件.

②兼有事件(事件的交或积):若事件 A 与 B 一定同时发生,则把 $C = A \cdot B$ 称为 A 和 B 两事件之交或积, C 叫兼有事件.例如 1 个标准大气压下,纯水加热到 100°C 这两事件之积就是水沸腾(事件 C).

③相互独立事件:若 A 、 B 两事件联系很微弱,两者中任何一个事件的出现与否,不受另一事件的影响,这两个事件称为相互独立事件.如容器中某一小体积元 dV 可容纳许多分子,甲、乙两个分子是否进入 dV 中,互不影响,就是两个相互独立事件.

④相容事件:若几个事件允许同时发生,叫做相容事件.多个气体分子允许同时进入某体积元内就是相容事件.相容

事件可以都不发生，可以一些发生而另一些不发生，也可以同时发生。只要 A 和 B 两事件相容而又排除了同时不发生，这便是 A 和 B 的合成事件。

⑤互不相容事件：若 A 和 B 不允许同时发生，叫做互不相容事件，又叫排斥事件或互斥事件。例如掷两个钱币，要求“正好一个钱币正面向上”与“两个都正面向上”是两个互斥事件。因为它只允许出现其中的一种，互不相容事件记以 $A \cdot B = V$ (不可能事件)。

⑥互逆事件：若事件 A 与事件 $\bar{A}$ 满足两个条件： $A + \bar{A} = U$, $A \cdot \bar{A} = V$ ，即两事件之和为必然事件，两事件之积为不可能事件，则称 A 与 $\bar{A}$ 为互逆事件，也叫对立事件。例如分子不管碰在容器的左或右壁上，都是发生了碰撞，记为 $A + \bar{A} = U$ ，但碰在左边就不碰在右边，故 $A \bar{A} = V$ 。由于 A 与 $\bar{A}$ 一定有一个发生，而又互不相容，故互逆事件总是不相容的，但互不相容事件不一定互逆。只有当事件 A 和 B 互不相容，并且在一次实验中必定发生其中之一时，这两个事件才是互逆事件。例如“某元件是正品”，与“某元件是次品”，就是互逆事件，也是互不相容的事件。

二、几率的定义

随机事件既然可能发生，也可能不发生，就需要用一个数来量度发生的可能性有多大，这个数就称为该随机事件 A 的几率。把随机事件 A 出现的次数 N_A 与实验总次数 N 之比 N_A/N ，叫做该事件 A 的频率。可以想到，实验次数越多，频率就越逼近一个确定值。于是定义随机事件 A 的几率为

$$\omega(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N} \quad (4.2-1)$$

在实际实验中 N 值不同, $\frac{N_i}{N}$ 也会在定值 $\omega(A)$ 附近有增减. 但只要实验次数足够多, $\omega(A)$ 将是一个稳定值. 上面的定义也是成立的.

将上述几率的定义用在统计物理中就应该是, 某个能够处于不同物理状态的系统, 若 N 次测量中发现系统处于第 i 个状态的次数为 N_i , 则第 i 个状态出现的几率为

$$\omega_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (4.2-2)$$

物理量是系统状态的单值函数, 每个状态对应物理量的一个完全确定的值 $L_1, L_2, \dots, L_i, \dots$, 等. 当测量此物理量 L 时, 若在 N 次测量中, L 的值等于 L_i 的次数为 N_i 次, 则 L 的值取 L_i 的几率也是

$$\omega_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

还可以将(4.2-1)式推广到用其它一些量来表示. 例如可用实验的时间来表示几率. 在布朗运动实验中, 通过显微镜追随观察某一个布朗微粒, 找出它进入某一规定的小范围 ΔS_x 的可能性, 当布朗粒子无规则地运动进入 ΔS_x 时, 就叫处于状态 X . 若观察的总时间为 T , 每 Δt 观测一次, 则观测的总次数为 $N = T/\Delta t$. 假定记录结果, 发现该粒子处于 X 态的总时间为 t_x , 显然 $N_x = t_x/\Delta t$ 便是该粒子处于状态 X 的次数. 如果实验的时间足够长, 布朗粒子出现在每个 $\Delta S_x (X = 1, 2, \dots)$ 中的次数应近似彼此相等. (假定每个 ΔS_x 大小相等), 则定义布朗粒子处于状态 X 的几率为

$$\omega(X) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_x}{N} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_x/\Delta t}{T/\Delta t} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_x}{T}$$

(4.2-3)

这就是说,系统处于状态 X 的时间与观测的总时间之比,或系统出现在 X 状态的次数与实验次数之比,称为系统出现在状态 X 的几率.

由以上诸式可见,系统处于状态 i 的几率与系统的单值函数 L 取值 L_i 的几率,或观察到系统出现在状态 X 的时间的几率是相同的概念. 由于几率被定义成比值的极限,这就要求在全部观测过程中,外界条件要保持不变,否则的话,比值 N_i/N 就可能并不趋近于任何稳定值. 如果比值是稳定值,也可取消极限符号.

然而,在物理上确定系统处于某一状态的几率大小并不一定是通过测量,而往往是根据系统的特性导出的. 例如考虑在密闭容器中气体的分布情况时,如果忽略外力场的作用,我们可以设想将容器划分为 $V_1, V_2, \dots, V_i, \dots$ 许多相等的体积元. 若容器体积为 V , 则任何一个分子出现在任意体积元 V_i 的几率为 V_i/V , 而且出现在各小体积元中几率是相等的.

在物理学中,系统的状态变化往往是连续的. 例如大量气体分子速度取各种不同的值,我们不能确切知道某一速度下有多少分子,而只能估计在某速度间隔 dV 内大概有多少分子. 故统计物理认为,在某一状态间隔 dX 内的几率 $d\omega(X)$ 与 dX 成正比,即

$$d\omega(X) = \rho(X)dX \quad (4.2-4)$$

比例系数 $\rho(X)$ 叫几率密度.

$$\rho(X) = \frac{d\omega(X)}{dX}$$

$\rho(X)$ 是状态 X 的函数. 若 X 是一个物理量,如速度 V , 长度 L 等等,则 $\rho(X)$ 就是速度或长度的函数, $\rho(X)$ 又叫做分布函