



TSINGHUA UNIVERSITY

平衡和非平衡统计力学

李如生 编著

清华大学出版社

平衡和非平衡统计力学

李如生 编著

清华大学出版社

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

本书系统地介绍了平衡统计力学和非平衡统计力学的基本概念和方法。平衡统计力学部分包括最可几方法、系综方法、热力学函数的统计表述和平衡态涨落理论 4 章;非平衡统计力学部分包括经典动力学理论、近平衡过程和随机方法 3 章。另外还介绍了平衡相变和非平衡相变的一些概念和计算机在统计力学中的应用。本书强调统计力学的基本原理和概念,同时力求反映统计力学的最新进展。

本书原本是为化学类的本科生和研究生编写的,但也可用作其它类的学生学习统计力学的教学参考书和供有关研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

平衡和非平衡统计力学/李如生编著. —北京:清华大学出版社,1995
ISBN 7-302-01852-9

I. 平... II. 李... III. ① 平衡状态(热力学)-统计力学 ② 非平衡状态(热力学)-统计力学 IV. ① O414.21 ② O414.22

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 06567 号

出版者:清华大学出版社(北京清华大学校内,邮编 100084)

责任编辑:刘明华

印刷者:人民文学印刷厂

发行者:新华书店总店北京科技发行所

开本:787×1092 1/16 印张:18.5 字数:432 千字

版次:1995 年 8 月第 1 版 1995 年 8 月第 1 次印刷

书号:ISBN 7-302-01852-9/O·165

印数:0001—2000

定价:19.50 元

光华基金会为支持学术专著和研究生教材的出版,给予我社资助,本书即为由光华基金会资助出版的专著之一。

序

自70年代末开始,我国许多大学的化学、化工系为本科生和研究生开设了统计力学(或统计热力学)课程,这是非常合适的,因为化学问题是真正的多体问题,它的基本规律带有明显的统计特征。

目前国内已经出版了多部为化学、化工系学生编写的统计力学教科书,但几乎全部限于平衡态统计力学,即统计热力学,并且大都把重点放在讨论孤立的和粒子间无相互作用的系统的统计行为上。但是,化学反应系统的一个重要特性是它的非平衡性,化学问题本质上属于非平衡问题,这是化学和物理学有本质差别的一个方面。化学工作者关心的系统几乎都是非平衡的和非孤立的,并且大多数系统的粒子之间存在比较强的相互作用,它们的作用往往不能忽略。因此至少从原则上讲,化学反应的统计理论应该包括非平衡态的统计理论,应该注重非孤立的和粒子间有相互作用的系统的统计特性。

非平衡统计问题的提出几乎和平衡统计问题的提出有同样悠久的历史,但迄今为止非平衡统计力学还没有成熟的理论。这也是国内外许多统计力学教科书限于介绍平衡态统计理论的一个主要原因。而从另一方面来说,自本世纪50年代以来,非平衡统计力学在许多方面取得了重要的进展,尤其在最近30年间,非平衡化学反应的统计理论已成为国内外统计力学研究的热点之一。

早在本世纪初,吉布斯就建立了可以处理非孤立的和粒子间有相互作用的系统的平衡性质的统计方法——系综方法。和玻耳兹曼的最可几方法相比,系综方法的适用范围更广。对化学、化工系的学生来说,学习系综方法并没有特别的困难。

本书是在我为清华大学化学系的本科生和研究生开设的统计力学课程编写的讲义的基础上整理而成的。内容包括了平衡态统计力学和非平衡态统计力学,较多地考虑到了系统的非平衡性、非孤立性和粒子间存在相互作用的特点。由于目前国内许多化学系开设的统计力学课程还未定型,不同学校的学生甚至同一学校同一系的不同届的学生受到的统计力学知识的训练有很大的不同,为研究生和本科生开设的统计力学课程的内容往往有较大的重复。本书兼顾了不同类型的学生的需要。大体上前4章(以及第10章)可供以前没有学习过统计热力学的学生使用,其余各章供已经学习过统计热力学的学生选用。

本书原本是为化学系的学生编写的,但应该也可用作物理系学生和其它需要较多统计力学知识的学生学习统计力学的教学参考书。统计力学本身采用的是综合的办法,它只强调它处理的对象(系统)由大量的结构单元组成,并不注重物质结构的层次。因此从统计力学的角度来说,化学和物理学本身并没有多少差别。

本书强调统计力学的基本原理和概念,同时力求反映统计力学的最新进展。本书把非平衡统计和平衡统计置于同等的地位,这仅仅是一种尝试。书中涉及的有些内容(尤其是非平衡统计力学部分)本身还没有成熟的理论,有些还从来没有进入统计力学的教科书(包括国外出版的教科书)。对化学、化工系的学生来说,学习这些内容可能会遇到一定的

困难。但因为它们属于当今统计力学研究的前沿,又与化学有比较密切的联系,对它们有一个初步的了解(作到这一步并不十分困难)会对以后开展研究工作有好处。当然读者对这些内容无需全部深究,可根据自己的实际情况选读。

我在编写本书的过程中,曾参考了国内外的许多统计力学教科书,还查阅了一些专著和期刊。但由于我的水平和时间的限制,书中肯定会有不少错误和不足,衷心希望读者提出批评意见。

在编写本书的过程中,我曾得到各方面的帮助和支持。我校化学系为我编写本书创造了各种条件。使用过我的讲义的许多同学,特别是万荣同学对讲义提出过许多宝贵的意见和建议。清华大学出版社为本书的出版在各方面给予了大力支持。我在这里向他们表示衷心的感谢。

李如生

1994年11月

目 录

序	VII
绪论	1
第 1 章 统计力学的基本概念	4
1.1 微观状态和宏观状态	4
1.2 随机变量、分布函数和统计平均	6
1.3 经典统计和量子统计	11
1.4 等几率假设和最可几状态	14
思考题与习题	19
第 2 章 平衡统计 I: 最可几方法	22
2.1 玻耳兹曼分布	22
2.2 玻耳兹曼分布的应用	30
2.3 配分函数	38
2.4 费米-狄拉克分布和玻色-爱因斯坦分布	48
思考题与习题	52
第 3 章 热力学函数的统计表述	55
3.1 内能和热容	55
3.2 熵	61
3.3 统计熵和量热熵的比较	66
3.4 混合过程的熵变	70
3.5 其它热力学函数	71
3.6 化学平衡常数	73
思考题与习题	79
第 4 章 平衡统计 II: 系综方法	82
4.1 系综、系综平均和微正则系综	82
4.2 正则系综	87
4.3 巨正则系综	98
4.4 气体的吸附	105
4.5 非理想气体状态方程	108
4.6 平衡统计三部曲	114
思考题与习题	115
第 5 章 平衡统计 III: 平衡态涨落理论	118

5.1	热力学涨落的爱因斯坦理论	118
5.2	非孤立系中热力学量的涨落	123
5.3	粒子数涨落:泊松分布	126
5.4	密度涨落和空间相关性	130
5.5	临界涨落	137
	思考题与习题	141
第6章	非平衡统计 I: 经典动力学理论	142
6.1	刘维方程	142
6.2	BBGKY 序列	146
6.3	玻耳兹曼方程	150
6.4	流体力学方程	160
6.5	H 定理和热力学第二定律	163
	思考题与习题	169
第7章	非平衡统计 II: 近平衡过程	171
7.1	局域平衡假设	171
7.2	线性非平衡过程	174
7.3	昂色格倒易关系和最小熵产生定理	177
7.4	线性响应理论	183
7.5	涨落-耗散定理	189
	思考题与习题	193
第8章	非平衡统计 III: 随机方法	194
8.1	布朗运动和郎之万方程	194
8.2	马尔柯夫过程	200
8.3	主方程和福克-普朗克方程	202
8.4	生-灭型主方程: 化学反应	206
8.5	非泊松分布	213
8.6	主方程的近似解	216
8.7	非平衡涨落的相关	221
8.8	外部噪声的影响	225
	思考题与习题	229
第9章	平衡相变和非平衡相变	231
9.1	平衡相变	231
9.2	范得瓦尔斯方程和平均场理论	236
9.3	平衡相变的统计分析	240
9.4	非平衡相变	247
9.5	非平衡相变模型分析	252
	思考题与习题	259
第10章	计算机在统计力学中的应用	260

10.1 分子动力学方法.....	261
10.2 蒙特卡罗方法.....	265
思考题与习题.....	272
附录 A 经典力学	273
附录 B 量子力学	275
附录 C 常用数学公式和定义.....	278
附录 D 常用常数和单位.....	282
参考文献	283

绪 论

物理-化学工作者的研究对象(系统)通常涉及大量的粒子(原子、分子……),其典型的数量级为 10^{23} (即每摩尔物质所包含的分子或原子的数目)。每个粒子又可以有许多不同的运动方式(平动、转动、振动……),因而具有大量的运动自由度。它们是真正的复杂系统。

经典力学和量子力学(包括量子化学)虽然可以揭示单个粒子或少量粒子系统的运动规律,却无法揭示由大量粒子组成的复杂系统的运动规律。对于复杂系统,由于涉及的运动自由度是如此之大,即使我们知道了其中的每个粒子的运动规律和粒子间的全部相互作用并可以按照经典力学或量子力学写出全部的运动方程,就目前以及以后相当长的时间内,即使使用最快速的计算机,要在合理的时间内求解 10^{23} 量级个的运动方程是不现实的。况且为了求解运动方程式,首先必须规定每个粒子的初始状态(初始条件),要精确规定系统中每个粒子的初始条件也是不现实的。另外,即使可以规定全部初始条件并可以求解全部运动方程,所得的结果揭示的也只是每个粒子的“微观”行为,而系统的宏观行为并不总等于微观行为的简单求和。复杂系统可具有单个粒子本身并不具有的宏观行为,其典型的例子有宏观系统中温度、压力等概念以及宏观运动的时间不可逆性等。正因为如此,人们通常并不利用力学方法研究复杂系统的宏观行为。

目前对复杂系统的宏观行为的研究大抵可分为两种方法。其一是从宏观行为的直接观测开始,从大量的实验观测结果总结归纳出宏观行为的基本规则,再把这些基本规则应用于具体的体系。这是热力学采用的方法。热力学三大定律即是由大量的实验观测总结归纳出来的关于热现象的基本规则。和力学中那种首先把研究对象分解成大量的结构单元(粒子)继而分别研究它们的分解方法不同,热力学采用综合的方法,它抓住宏观现象的一个共同特点,即它们都由大量的结构单元组成,而不管这些结构单元的细节,也不管这些结构单元的运动状态用什么力学——经典力学还是量子力学来描述。从热力学得到的结论具有高度的可靠性和普适性,但对特殊物质的特性不能给出具体的信息。热力学本身不能对它的结论给予更本质的解释。另外,热力学讨论的只是系统的平均行为,而系统的实际行为和它的平均行为之间总是存在偏差(涨落)。这种偏差行为也是热力学理论不能解释和预言的。

研究复杂系统宏观行为的另一种办法是从系统由大量的结构单元组成这一事实出发,把宏观行为看作微观行为的统计平均结果。这是统计力学的办法。和热力学方法相似,统计力学采用的也是综合的办法。它紧紧抓住宏观系统具有大量自由度中“大量”这一事实,而不注重物质结构的层次。

统计力学方法的起点是系统的微观结构和粒子间的相互作用,或称系统的微观模型。一旦微观模型确定之后,原则上可以采用力学的方法知道系统有可能处于什么样的微观状态。通过分析这些微观状态和宏观状态之间的对应关系,并引入适当的假设,可得到表

征系统特性的关键量——分布函数。由此可讨论系统的宏观平均特性以及平均值与实际值之间的偏差——涨落的特性。因此统计力学的方法既可用于从微观模型导出宏观行为，还可以解释涨落行为。由于统计力学基于的微观模型决定于所研究的系统中的粒子的具体行为，因此可以用统计力学预言特殊物质的特殊性质，并能对热力学的结果给予更本质的解释。

按照微观模型的不同特点，可对统计力学的对象和方法作若干分类。

首先可按照单个粒子所遵循的力学是经典力学还是量子力学将统计系统划分为经典力学系统和量子力学系统，相应地将统计方法划分为经典统计方法和量子统计方法。物理-化学工作者主要关心的粒子是微观粒子，它们遵循的力学是量子力学。从这个意义上讲，物理-化学工作者需要的是建立在量子力学基础上的统计力学——量子统计力学。但从历史发展来看，量子统计力学是从经典统计力学的基础上发展起来的，掌握经典统计力学的概念和方法对于学习量子统计力学是非常有帮助的。而从另一方面来说，借用量子力学中的一些概念(例如能级和量子态)对于经典统计力学的直观表达也是很有帮助的。再从统计本身的意义上说，量子统计力学和经典统计力学的主要差别仅在于对微观运动状态的描述，而不在于统计原理。鉴于上述诸原因，本书将不刻意划分经典统计力学和量子统计力学，将根据方便和需要，在重点介绍经典统计的同时，穿插介绍量子统计力学的基本概念和方法，并在讨论经典统计力学的时候，尽可能借用量子力学中的概念和术语，而在运用量子统计力学方法处理某些问题时，尽可能利用经典统计力学的结果。

其次，可按照粒子之间的相互作用情况把统计系统划分为(近)独立粒子系统和非独立粒子系统(也称为相依粒子系统)。所谓(近)独立粒子系统是指由彼此(几乎)独立的粒子组成的系统，或者说粒子之间(几乎)没有相互作用的系统。在这种粒子系统中每个粒子可有确定的动量和能量，系统的微观状态可用单个粒子的状态(坐标和能量)的集合表征。原则上可明确计算这种系统的每种宏观状态对应的微观状态的数目，因而可确定哪种宏观状态对应的微观状态的数目最多，从而得到所谓的最可几分布。这种方法通常称为最可几方法，也称为玻耳兹曼统计方法，因为这种方法最早是由玻耳兹曼倡导的。对于粒子间的相互作用不可忽略的非独立粒子系统，单个粒子的能量没有确切的意义，单个粒子的状态不能与整个系统的状态相分离，因此不能用单个粒子的状态表征整个系统的状态。为了处理这类粒子系统，吉布斯于本世纪初提出了一种新的统计方法——系综方法。系综方法比最可几方法有更广的适用范围。掌握了系综方法，既可处理非独立粒子系统，也能处理独立粒子系统。从这点意义上讲，完全可以略去最可几方法而直接学习系综方法，但从教学的角度来看，最可几方法比系综方法直观，较易为初学者接受，因此本书保留了最可几方法，并在最可几方法的基础上沟通统计力学和热力学之间的联系，然后再讨论系综方法。

另外还可按照粒子系统是否处于平衡态而把统计系统划分为平衡系统和非平衡系统。相应地把统计力学划分为平衡统计力学和非平衡统计力学。

平衡统计力学研究平衡系统的统计规律。目前已有比较成熟的理论。由于平衡统计力学研究的大部分问题和结果与平衡态热力学研究的问题和结果相当，平衡统计力学通常又称为统计热力学。平衡统计力学也研究热力学中不考虑的一些问题，其中最重要的是

关于涨落的理论。许多自然现象(包括化学现象)与涨落有关,因此本书也把涨落理论包括在内。

非平衡统计问题的提出几乎与平衡问题的提出有同样悠久的历史。但在过去很长时间内一直没有受到足够的重视。原因之一是非平衡问题实在是太复杂了。在最近二三十年间情况有了很大的变化。非平衡统计已成为目前统计力学研究中最活跃的部分。这一方面是因为人们越来越认识到非平衡问题的重要性,另一方面是近年来在非平衡统计理论方面有了突破性的进展。

化学现象本质上属于非平衡现象。只有当系统在有限的时间内经历了某种组分的变化,化学这个名字才有真正的意义。而只有在非平衡条件下才会有宏观的化学变化。从这点意义上讲,化学反应的统计理论必须包括非平衡态的统计理论。有鉴于此,本书把非平衡统计理论置于和平衡统计理论同样重要的地位。

经典的非平衡态统计力学起源于气体分子运动论。从力学方程出发,通过分析分子碰撞过程并引入适当的近似和几率的概念,可以导出一个分布函数满足的演化方程——玻耳兹曼方程。原则上从该方程出发可导出各种输运系数(包括反应速率系数)的统计表达式,并为热力学中的熵增加原理提供一种统计解释。

近平衡的非平衡过程的主要特征是系统趋向平衡态。如果对平衡态施加短暂的扰动,一般来说系统最终会回到平衡态,这类过程通常称为弛豫过程。但如果对系统施加持久的“外力”,系统不能回到平衡态,便产生持久的“流”,如电位差引起电流,温差引起热流。这类过程称为输运过程或耗散过程。弛豫、输运以及涨落是平衡态附近的主要非平衡过程。近平衡过程一章将研究近平衡条件下弛豫、输运和涨落的规律及相互联系。

近年来非平衡统计的随机方法得到了很大的发展。和传统的统计力学方法不同,随机方法不是从决定性的力学方程出发,而是从一开始就把系统中发生的事件当作随机事件,把发生的过程当作随机过程。它不关心系统的许多微观细节(例如粒子的速度),而只注重与宏观量直接相关的某些量(例如粒子数目)的随机特性。这是一种介于正统的统计力学和热力学方法之间的一种方法,特别适合于化学反应的讨论,这是第8章的主题。

相变是复杂系统特有的、同时也是普遍发生的和在许多方面有重要应用意义的现象。平衡相变的统计分析曾是统计力学中的一个难题,事实上至今还有不少尚未解决的问题。相变现象的主要特征是突变。人们发现,远离平衡的系统也会发生突变现象,比如各种自组织现象的发生。它们和平衡相变现象有许多相似之处,因此可称为非平衡相变。平衡相变和非平衡相变是目前统计力学中最活跃的研究前沿之一。在第9章对它们作扼要的介绍。

统计力学的基本假设是很简单的,应用也是非常广泛的。但严格按统计力学的方法去解决一个实际问题,尤其是非平衡问题,是相当困难的。首先,除了一些特殊的简单情形之外,用解析方法精确求解微观模型是极其困难的。尽管这一困难的根子是在力学,不在统计方法,如果不解决这一困难,便无法进行严格的统计处理。其次,即使可以求解微观模型而得到可能的微观状态,要从这些微观状态导出宏观特性也绝非一件简单的事情。令人高兴的一点是高速计算机的出现为解决这些困难开辟了一些新路。本书最后一章对计算机在统计力学中的应用作一极为简单的介绍。

第 1 章 统计力学的基本概念

统计力学的任务是从系统的微观结构和微观运动(也就是组成系统的粒子的性质)来说明、计算或预言系统的宏观性质。其基本观念是宏观性质是相应微观性质的统计平均,因此其基本方法是对微观量作统计平均。本章对其中涉及的一些主要概念作简要的交代。

1.1 微观状态和宏观状态

统计力学关心的系统总是由大量的粒子所组成,其中每个粒子都在一刻不停地运动着,因而系统的微观状态可千变万化。所谓系统的微观状态是指按系统的微观细节描述的状态,也就是对系统的全部粒子按力学规律作出详细规定的状态。根据粒子种类不同,不同粒子遵循的力学规律可不相同,对微观状态的描述也就大不一样。

对由服从经典力学的粒子(经典粒子)组成的系统,微观状态的描述要求规定系统中每个粒子的动量和位置,或至少应该规定每个粒子的动量和位置的范围。如果系统由 N 个同种粒子组成,每个粒子的自由度为 f ,则该系统可看作有 $s=Nf$ 个自由度的力学系统。这里所说的自由度是指在只受几何约束的条件下决定力学系统位置的独立坐标数。这里所谓的约束是指限制力学系统各质点空间位置的约束。例如一个没有内部结构的自由粒子在三维空间的位置需要用三个笛卡尔坐标来确定,故一个粒子的自由度为 3。如果系统有 k 种不同的粒子组成,其中第 i 种粒子的数目为 N_i ,每个粒子的自由度为 f_i ,则系统的总的自由度为

$$s = \sum_{i=1}^k N_i f_i$$

对于具有内部结构的粒子(例如多原子分子),不仅可发生平动,还可发生转动、振动等其它形式的运动。因此一般来说粒子系并不是简单的质点系。对于这样的粒子系统,仅用笛卡尔坐标和动量来描述粒子的运动常不大方便。人们常用广义坐标和广义动量描述粒子的运动(参见附录 A)。于是具有 s 个自由度的力学系统的微观运动状态可以用 s 个广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_s 以及 s 个广义动量 p_1, p_2, \dots, p_s 来描述。这里所说的广义坐标不一定是长度,也可以是角度、面积甚至电极化强度等等,相应的广义动量也不一定是平动动量。一般来讲,对应于广义坐标 q_i ,可通过 $p_i = (\partial K / \partial \dot{q}_i)$ 来定义与之共轭的广义动量,其中 K 代表系统的动能, \dot{q}_i 为广义速度。

几何上以 s 个广义坐标和 s 个广义动量为坐标轴可张成一个 $2s$ 维的抽象空间。这样的抽象空间通常称为相空间或相宇(phase space),有时简称为 Γ 空间。相空间中任何一个特定的点规定了 s 个特定的广义坐标和 s 个特定的广义动量,它可以代表整个系统的一种特定的微观运动状态,因此相空间中的点通常称为系统的代表点(有时也称为相点)。随着时间的推移,系统的状态发生变化,相应的代表点在相空间中运动,其运动轨迹(有时

称为相轨道)由力学方程所决定。如果采用直角坐标系规定系统的状态,牛顿运动方程是力学方程的一种简单形式。由于在许多问题中可能采用其它坐标系(比如球坐标系)比采用直角坐标系讨论起来更方便,而在非直角坐标系中牛顿方程往往比较复杂,人们往往不采用牛顿方程的形式,而是采用广义坐标和广义动量(或广义速度)把力学方程写成如下一般形式(参见附录 A):

$$\dot{p}_i = -(\partial H/\partial q_i), \quad \dot{q}_i = (\partial H/\partial p_i) \quad (i = 1, 2, \dots, s) \quad (1.1)$$

这是所谓的哈密顿正则运动方程,其中 H 为系统的哈密顿函数或简称为哈密顿量, \dot{p}_i 和 \dot{q}_i 代表 p_i 和 q_i 对于时间求导数。对于约束不显含时间的力学系统,势能仅与质点的坐标有关而与质点的速度无关。对于这样的系统,哈密顿函数就是系统的动能和势能之和,即系统的总能量。

经典粒子系统的运动状态也可用由单个粒子的广义坐标和广义动量为坐标轴张成的空间来描述。这样的空间通常称为子相空间或子相宇,有时也称为 μ 空间(μ 指 molecule, 即分子)。 μ 空间中的一个点代表一个粒子的一种运动状态,因而由 N 个粒子组成的系统的一种微观状态在 μ 空间中要有 N 个点来描述。为了能用同一个 μ 空间描述系统中所有粒子的状态,组成系统的粒子必须具有相同的力学性质。

像原子和电子这样的微观粒子,其运动规律并不服从经典力学,而是服从量子力学,不能用牛顿方程或哈密顿正则运动方程描述,而需要用量子力学方程,比如薛定谔方程描述(参见附录 B)。对于这类粒子,精确的位置和动量以及轨道的概念失去确切的意义。对于由这类粒子组成的系统,微观状态是通过给系统中的每个粒子规定它所处的能级以及对应的量子态(即波函数)来定义的。如果能级是简并的,即如果同一能级可对应于多种量子态,还必须规定各能级的简并度以及每个粒子对应于哪个量子态才能确切地定义系统的微观状态。需要指出,发生简并的情形在量子世界里是很常见的。例如双原子气体分子的转动能级公式是 $\epsilon_J = J(J+1)h^2/(8\pi^2 I)$, 其中 I 为分子的转动惯量, h 为普朗克常数, J 为转动量子数。对应于每一个 J 值,可有 $2J+1$ 个转动量子态,这些量子态具有相同的能量 ϵ_J , 在这种情况下人们称其简并度为 $2J+1$ 。还需要指出,在许多情况下简并度可以是一个非常大的数。例如考虑一个氢分子在一边长为 $a=10\text{cm}$ 的立方容器中运动,其平动动能的能级公式是

$$\epsilon = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)h^2/8ma^2$$

其中 n_x, n_y 和 n_z 为平动量子数,它们都是整数(但不能为零)。平动能级 ϵ 的简并度也就是整数 $M=8ma^2\epsilon/h^2$ 可以写作三个正整数的平方和的方式数。在 298K , H_2 分子的平动动能为 $\epsilon=3kT/2=6.17\times 10^{-21}\text{J}$, 质量 $m=3.32\times 10^{-27}\text{kg}$, 另外 $h=6.63\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$, 由此可计算得到 $(n_x^2+n_y^2+n_z^2)=8ma^2\epsilon/h^2=3.73\times 10^{18}$, 能满足这一关系式的 n_x, n_y 和 n_z 的取值的方式数是非常巨大的。由此可见平动动能的能级简并度可以是非常大的。事实上一个能级(比如第 i 个能级)的简并度(g_i)常常可以比该能级上占据的粒子数(n_i)大得多,即可有 $g_i \gg n_i$ 。在这种情况下,即使各个能级上分配的粒子数完全确定,每种分配方式对应的微观状态数仍可以是多种多样的。

由于粒子总在不断地运动,系统的微观状态总是在变化。要精确确定一个宏观系统在各个时刻的微观状态不仅是不可能的,在实际上也常常是不必要的,因为人们通常并不关

心单个粒子的运动细节,而只关心系统的宏观状态。所谓宏观状态是指不考虑每个粒子运动的微观细节而仅仅对那些能由宏观测量得出的参量作出规定的状态,也就是可用实验上可观测的量(比如浓度、压力、温度)描述的状态。热力学中所关心的状态即为宏观状态。对于能量和质量一定的并处于平衡的孤立系统,人们常常用总粒子数 N 、总能量 E 和体积 V 或压力 p 来描述其宏观状态。但对于处于非平衡状态的宏观系统,还需要增补与系统的非平衡特性有关的宏观量,例如浓度梯度、温度梯度以及各种量随时间变化的速度等等。

在热力学中要确定一个系统的状态,只需给定少数几个宏观量。例如要确定一个处于平衡状态的由理想气体组成的孤立系统的宏观状态,只需给定系统的总能量、总物质量以及体积(或压力)就可以了。但“给定系统的总能量、总物质量以及体积”这句话仅限定:它的能量不变,物质量不变及体积不变,对系统的微观运动特性(例如每个粒子的运动状态)并没有作出严格的限定,因此即使总能量、总物质量及体积给定,系统的微观状态并不确定。只要其中有一个粒子的运动状态(或量子状态)发生了变化,整个系统的微观状态就改变了,因此一种宏观状态可对应于许多种微观状态。

对于平衡系统,其宏观状态是不随时间变化的,然而其微观状态却一刻不停地变化着。对于非平衡系统,其宏观状态可能随时间变化(但也可能不随时间变化,这样的状态称为非平衡定态,但其变化速度要远比微观状态的变化速度慢得多。在某一宏观上讲来很短但微观上看来很长的时间间隔内,系统的宏观状态可能几乎没有变化,而微观状态可能已发生了许多变化。要在实验上对系统的宏观状态进行某种测定,总是需要一定的时间。尽管这个时间在宏观上可能很短,但相对于微观运动的特征时间来讲总是很长的。例如考虑处于 0°C 和 101325Pa 下的气体。在该条件下每立方厘米中可有 2.7×10^{19} 个分子,其中的每个分子在一秒钟内可与其它分子发生大约 6.7×10^9 次碰撞,因此每立方厘米的气体在一秒钟内可发生大约 9×10^{29} 次分子碰撞事件。如果实验测定某个量需 10^{-10}s (这个时间在宏观上讲应该说是非常短了),在这个时间内,其中的分子仍然可发生 10^{19} 次碰撞,微观状态可发生比这个数更多次的变化。因此实验上确定的一种宏观状态总是对应于大量的微观状态。

1.2 随机变量、分布函数和统计平均

从表面上看,如果我们知道了系统中各个粒子的初始运动状态以及粒子间的全部相互作用,通过解正则方程(1.1)或薛定谔方程,似乎可确定系统在以后的任何时刻的运动状态。实际情况远非如此简单。且不论要解高达 10^{23} 量级的联立方程组谈何容易,对于粒子数如此巨大的系统,初始条件和粒子间的相互作用以及系统和外界间的相互作用的确定最多只能精益求精,要完全确定是根本不可能的,因为系统内部以及外部条件总是存在着无法控制与无法判知的不确定性。需要说明一点,这里所说的不确定性并非指量子力学中海森堡测不准原理意义上的不确定性,而是指在一定的技术水平上对实验条件控制的不精确性或由于在一定的认识水平上对系统中运动过程的细节了解的不充分性。正是由于这种不精确性或不充分性,在表面上相同的条件下,某一事件可能发生,也可能不发生。

因此我们不能仅仅通过对系统作一次观测或实验所得的结果去预言下次观测或实验的结果,而最多只能预言在各种可能的结果中某种结果的可能性有多大。在数学上,人们把在一定条件下可能发生也可能不发生的事件或单个事件没有完全确定的结果的事件称为随机事件。随机事件的两个极端情况是必然事件和不可能事件,前者指在一定的条件下每次试验必定发生的事件,而后者指在一定的条件下每次试验一定不发生的事件。

尽管随机事件中单个事件的结果没有确定的规律,大量同类事件的结果可有一定的统计规律性。所谓统计规律性是指如果进行多次重复试验,出现某种试验结果的可能性大小有一定的规律性。比如说如果在相同的条件下进行 n 次重复试验,具有某种结果(该结果可能是某个确定的数,也可能是某个取值范围)的事件 A 出现了 m 次,那么该事件在 n 次试验中出现的频率 m/n 当 n 趋于无限时会趋于某个确定的值。发生某一事件 A 的可能性大小通常称为该事件的概率,有时也称为几率,记作 $P(A)$ 。

随机事件的结果是一个变量,这个变量通常称为随机变量。随机变量的取值随偶然因素而变化,但通常具有一定的取值范围。给定一个随机变量 ξ ,它的取值不超过实数 x 的事件的概率 $P(\xi \leq x)$ 显然是 x 的函数,该函数通常称为 ξ 的概率分布函数,简称分布函数,记作 $F(x)$,即

$$F(x) = P(\xi \leq x) \quad (1.2.1)$$

如果随机变量 ξ 的分布函数 $F(x)$ 可以表示为

$$F(x) = \int^x \rho(x) dx \quad (1.2.2)$$

则 $\rho(x)$ 称为 ξ 的分布密度函数(或分布密度)。

上面简略地交代了分布函数的数学含义。下面回到我们的物理化学问题。由于物理-化学系统中包含的粒子数非常多,而每个粒子又在一刻不停地运动着,系统的微观状态不断地发生变化,这种变化的特征时间约为 $10^{-10} - 10^{-11}$ s(这是在 298K, 101325Pa 下气体分子的平均自由飞行时间)。显然,在通常的实验技术水平和认识水平上,我们无法判断在某一特定时刻系统究竟处于何种微观状态。我们甚至无法肯定系统究竟处于何种宏观状态,因此某一微观运动状态或某一宏观运动状态的出现都是一种随机事件。

以由经典粒子组成的系统为例,我们并不能确定在某个特定时刻系统处于相空间中的确切位置,而最多只能确定它出现在相空间中的某个区域中的几率。显然这个几率与相空间中该区域的“体积”有关。写成数学表达式,应有

$$dP = \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\Omega \quad (1.2.3)$$

其中 $d\Omega$ 代表位于广义坐标为 \mathbf{q} 广义动量为 \mathbf{p} 处的小体积元,它可写作 $d\Omega = d\mathbf{q}d\mathbf{p}$, 其中 $d\mathbf{q} = dq_1 dq_2 \cdots dq_n$, $d\mathbf{p} = dp_1 dp_2 \cdots dp_n$; dP 是系统处于相体积元 $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ 中的几率。 $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 是坐标 \mathbf{q} 和动量 \mathbf{p} 的函数。它起着(1.2.2)式中 $\rho(x)$ 的作用。按照前面的数学术语, $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 应叫做系统的概率分布密度函数或分布函数。但是在物理中,人们常把它简称为系统的统计分布函数,或更简单地称为分布函数。

显然,由(1.2.3)式定义的分布函数必须是非负的,即有

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \geq 0$$

前面说过,系统的一种微观状态可用相空间中的一个点来表示,尽管我们无法确定在某个

特定的时刻系统处于相空间中的确切位置,但可以肯定它必定处于相空间中的某个地方。因此系统处于整个相空间的几率应该等于1,写成数学表达式应有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 1 \quad (1.2.4)$$

上式通常称为归一化条件(Normalization condition)。

(1.2.4)式左边是关于广义坐标 \mathbf{q} 和广义动量 \mathbf{p} 的多重积分,如果我们首先对 \mathbf{q} 积分,有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = 1 \quad (1.2.5)$$

其中

$$\rho(\mathbf{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (1.2.6)$$

是在动量空间中的分布(密度)函数。这里所谓的动量空间是指由广义动量为坐标轴张成的空间。在这个空间中的每一个确定的点对应于一组确定的广义动量的值,但广义坐标可取任意值。同样,如果首先对广义动量积分,有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = 1 \quad (1.2.7)$$

其中

$$\rho(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} \quad (1.2.8)$$

是在坐标空间中的分布(密度)函数。

等式(1.2.5)和(1.2.7)也都是归一化条件。

在直角坐标系中,粒子的动量 \mathbf{p} 等于粒子的质量 m 和速度 \mathbf{v} 的积,因此可从 $\rho(\mathbf{p})$ 定义速度分布函数

$$\rho(\mathbf{v}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{v}, \mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (1.2.8')$$

它也应满足归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 1 \quad (1.2.9)$$

从 $\rho(\mathbf{v})$ 还可以定义如下一种分布函数

$$n(\mathbf{v}) = N\rho(\mathbf{v}) \quad (1.2.10)$$

其中 N 是系统中粒子的总数目。

如果我们讨论的相空间是由单个粒子的位置和速度为坐标轴张成的空间,即子相空间,则 $\rho(\mathbf{v})d\mathbf{v}$ 代表一个粒子的速度在 $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ 间隔内的几率。因而 $dN(\mathbf{v}) = n(\mathbf{v})d\mathbf{v}$ 代表粒子速度在 $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ 间隔内粒子的数目,因此,严格地说, $n(\mathbf{v})$ 应称为在速度空间中粒子数分布函数,然而在文献中 $n(\mathbf{v})$ 也经常称为速度分布函数。需要特别注意,虽然 $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, $\rho(\mathbf{p})$, $\rho(\mathbf{q})$ 和 $n(\mathbf{v})$ 都可以称为分布函数,但它们的意义是不同的,其归一化条件也可能不一样。例如 $n(\mathbf{v})$ 满足的归一化条件不具有(1.2.9)的形式,而应写作

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = N \quad (1.2.11)$$