

# 现代统计力学导论

**Introduction to Modern Statistical Mechanics**

David Chandler 著 鞠国兴 译

# 现代统计力学导论

Xiandai Tongji Lixue Daolun

David Chandler 著 鞠国兴 译



高等教育出版社·北京  
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

图字:01-2012-5086 号

Copyright © 1987 by Oxford University Press, Inc.

“INTRODUCTION TO MODERN STATISTICAL MECHANICS, FIRST EDITION” was originally published in English in 1987. This translation is published by arrangement with Oxford University Press

本书 *INTRODUCTION TO MODERN STATISTICAL MECHANICS, FIRST EDITION* 英文原版于 1987 年出版。本书翻译版由牛津大学出版社授权出版。

### 图书在版编目(CIP)数据

现代统计力学导论 / (美) 钱德勒 (Chandler, D.)

著; 鞠国兴译. -- 北京: 高等教育出版社, 2013. 1

书名原文: Introduction to Modern Statistical

Mechanics

ISBN 978-7-04-036608-2

I. ①现… II. ①钱… ②鞠… III. ①统计力学-高等学校-教材 IV. ①O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 308493 号

策划编辑 王超  
责任校对 孟玲

责任编辑 王超  
责任印制 刘思涵

封面设计 张志

版式设计 余杨

---

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街 4 号  
邮政编码 100120  
印 刷 山东鸿杰印务集团有限公司  
开 本 787mm × 1092mm 1/16  
印 张 17  
字 数 310 千字  
插 页 2  
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landaco.com>  
<http://www.landaco.com.cn>  
版 次 2013 年 1 月第 1 版  
印 次 2013 年 1 月第 1 次印刷  
定 价 49.00 元

---

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 36608-00

# 译者序

---

统计力学是从系统微观组成的动力学行为来研究该系统宏观性质的一门学科,是近代自然科学的重要基础之一,在物理学、化学、生物、天体物理和宇宙学,甚至社会科学等领域中有广泛的应用。正因为如此,学习和掌握统计力学的基础知识对于物理学以及相关专业的师生或研究工作者是十分必要的。

关于统计力学已有许多优秀的著作,但是既简明扼要,又不失严密性和系统性,同时又兼顾统计力学现代理论的基础教材并不多见。钱德勒(D. Chandler)教授的《现代统计力学导论》正是具有这些特点的优秀基础教材。钱德勒教授现任教于加利福尼亚大学化学系,主要从事统计力学方面的研究工作。作者在多年教学实践基础之上,对教材内容作了精心的选择,在不大的篇幅中,不仅包括了统计力学的核心基础内容,而且更包括了在这种层次的教材中通常不涉及的一些重要专题,如重正化理论、蒙特卡罗方法等。这无疑有助于读者更好地理解 and 掌握统计力学的基本原理,更充分地认识其应用的广泛性。作者在讨论重要专题时均采用简单实例(如一维伊辛模型)作先导,避免引入复杂的工具,以突出处理问题的方法和基本的物理概念,这将加深读者对于统计力学基本原理和方法的理解。作者对于习题的设计也颇具匠心,按照训练的要求不同将习题分为三类,难度和深度循序渐进。一部分习题置于正文的讨论之中,直接检测读者学习过程中的理解情况或者为进一步的讨论提供出发点。在每章末,作者提供了一些参考文献并对此作了一些简短的评述,方便读者进一步深入地学习和了解有关内容。

该教材出版后广受好评,例如,“用非常实在的内容以活泼轻快并激发学习热情的方式引导读者。总之,这是一部杰出的作品”<sup>1</sup>,“该教材清新、

---

<sup>1</sup>J. K. Percus, *Physics Today*,41(12)(1988)114.

简洁,以本科生很容易理解的方式介绍统计力学的新近进展”<sup>1</sup>,“因为该书所包含的精妙讨论,值得高度推荐”<sup>2</sup>。该书历年以来被许多大学的统计物理或相关课程选为教学参考书。译者在统计物理课程的教学中也一直将其作为参考书之一。

鉴于上面简述的一些特点,译者不揣冒昧将本书译成中文。根据具体情况,在译文中添加了一些译注以对某些问题进行补充说明。限于译者水平,译文难免有不当和错误之处,敬请读者不吝指正。感谢高等教育出版社自然科学学术著作分社编辑王超先生的大力帮助。感谢南京大学匡亚明学院 2009 级部分学生提供的帮助。本书的翻译得到南京大学 985 工程三期经费的部分资助,特此表示感谢。

译者

2012 年 5 月于南京大学物理学院

---

<sup>1</sup>L. Allen, New Scientist, 28 April (1988) 70.

<sup>2</sup>J. P. Stork, American Scientist, 77(1)(1989)96.

# 前 言

---

我一直在伊利诺伊大学和宾夕法尼亚大学讲授为期一个学期的初等统计力学课程, 本书呈现的是我讲授中所使用的材料。学习这一课程的学生通常已具有热力学、玻尔兹曼分布律、简单量子力学等一些基本知识, 他们从与摩尔 (Moore) 的《物理化学》<sup>1</sup> 水平相当的本科物理化学或现代物理学等课程中获得这些知识。我讲授本课程的目的不仅是为了使学生更深入地理解热力学和平衡统计力学的原理, 而且还向他们介绍蒙特卡罗抽样, 重正化群理论和涨落-耗散定理等近代专题。围绕这些专题的基本思想已经彻底改变了统计力学学科。很大程度上正是由于这些思想, 统计力学的研究者现今在众多领域的研究和发现中起着重要的作用, 这些领域横跨分子生物学, 材料科学与工程, 化学结构和动力学, 甚至高能粒子物理学。因此, 我认为, 如果没有对这些现代专题以及诸如“序参数”和“关联函数”等概念的一些理解, 严格意义上的理科学生就称不上受到了适当的教育。我个人也认为并且经验也表明, 这些专题和概念能够也应该涵盖在一个学期的导论课程中。

为了在导论层次上包含这些材料, 我常常使用简化的模型。这样, 我能保证数学上相对简单, 但仍然可以描述本领域中许多复杂的思想。我避免讨论高等的理论技术 (例如, 图解法和场论方法), 尽管这些属于我最喜欢的研究专题之列。我也仅简短地讨论了理想气体和气相化学平衡等传统的统计热力学内容。在前一种情况下, 本书应为有兴趣继续学习多体理论方面的高等课程或读物的学生提供必要的背景。在后一种情况下, 因为已经有非常多的优秀教材专门讨论这些专题, 这里再花很多时间于它们就显得多余和浪费时间。此外, 对于在本科物理化学课程中选用的材料而言, 这些内容现在已是相当标准的了。

---

<sup>1</sup>Walter J. Moore, *Physical Chemistry*, 5th ed, Prentice-Hall, 1972; 或者国内物理专业使用的热学教材, 例如, 秦允豪. 热学. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2011. ——译注

我已经采用了一个特殊的顺序组织专题,这需要作一些评析。前两章完全用来专门讨论宏观热力学,直到第三章才涉及微观统计原理。在第一章中,复习基础热力学并引进勒让德 (Legendre) 变换。在第二章,阐述相平衡和稳定性的概念。我使用这种策略,是因为这里介绍的技术和语言大大加快了理解和应用统计力学原理的速度。另一种方法是可以从第三章的前半部分开始,这里第二定律作为统计假设的直接结果而出现,该假设是,宏观平衡态是具有最大随机性的态。然后,第一、二章的热力学可以与第三章的后半部分以及第四和第五章的相关材料结合起来。不同的系综以及涨落的作用在第三章中处理。第四章和第五章分别讨论无相互作用理想系统的统计力学以及相变。

第五章中对相变的讨论集中于伊辛 (Ising) 模型。在该模型的背景下,我将讨论平均场近似和重正化群理论。在后一种情况,据我所知,没有其它导论性的教材以自足的形式介绍这个重要的课题。然而,如我从马里斯 (Humphrey Maris) 和卡丹诺夫 (Leo Kadanoff) 的教学文章<sup>1</sup>中所认识到的那样,是在初等程度上讲授这些内容,并且将学生引导到这样的地步,他们可以用重正化群方法计算习题集中的练习题。

第六章介绍另一个很重要的问题,它不在这一层次的其它教材中讨论,这就是蒙特卡罗方法。在这里,我再次使用伊辛模型作为具体讨论的基础。二维伊辛模型说明了一个系统中涨落的行为,它如果足够大的话,系统可以显现出真正的相平衡和界面现象。一维情况可用于说明量子蒙特卡罗方法的原理。本章也描述了米特罗波利斯 (Metropolis) 算法,提供了学生可以在微机上进行实验的程序,探讨了该方法的有效性和局限性。

在第七章,我们考虑了经典流体的平衡统计力学。在化学中,这是一个非常重要的专题,因为它是理解溶剂化的基础。如麦克斯韦-玻尔兹曼速度分布的某些专题是相当标准的,但另外一些专题并非如此。特别是,对简单和分子流体,给出了对关联函数的定义以及描述,导出了这些函数和 X 射线的散射截面之间的联系,讨论了它们与溶液中的化学平衡之间的关系。最后,对二维经典硬盘流体的蒙特卡罗处理方法给出了一个说明,学生可以在微机上运行相关程序。

最后一章涉及动力学,即接近或处于平衡态的宏观系统的弛豫和分子运动。特别是,我讨论了时间关联函数,涨落-耗散定理以及它对于理解化学动力学、自扩散、吸收和摩擦力等问题的一些结果。在现代科学的范围内,这些内容又是非常重要和基本的专题。但是,就非平衡统计力学的

<sup>1</sup>H. J. Maris and L. J. Kadanoff, Am. J. Phys. 46, 652 (1978).

原理的教学而言,这些专题往往也被视为高等的或特殊的。我不知道为什么情况是这样。看一下第八章就会表明,人们可以仅用很少几行的代数运算就可以导出涨落-耗散定理等主要结果,并不需要借助于复杂的数学方法(例如,传播子、投影算符以及复变量)。

在所有章节中,我假定读者已经掌握了典型的三学期本科生微积分课程中讨论的数学方法。有了这种训练,学生可以发现对于某些数学挑战是可以驾驭的。在这方面,本书最困难的部分是第三章和第四章,这里首次遇到概率统计的概念。但是,由于在这些章节中的材料是标准的,甚至对于背景知识比较薄弱,但能利用图书馆的学生也均能应付自如。选择基于本教材课程的学生已经是高年级本科生或开始读主修生物化学,化学,化学工程或者物理学的研究生。他们通常掌握的材料足以解答许多练习题中的大多数问题。这些练习形成本书的一个有机组成部分,它们加强了每一个主题并检测对主题的理解。在一些情况下,对某些专题的涵盖仅见于练习题。

在学习本书后,我确实希望相当数量的学生将继续学习比我在本书中所呈现的对那些专题更为高等的处理方法。出于这个原因,我故意将评述和问题分散地穿插于文中,以此激发学生的好奇心,促使他们到图书馆寻找更多的读物。每章末尾的参考文献可以作为学生进行这种阅读的出发点。在这个意义上,本书既可以作为一个导论,又可以作为指导书,以学习任何描述详细、内容广泛、处理方法更为有效的学科教材。

在编写这本书的过程中,我从很多人的帮助中受益。约翰·惠勒(John Wheeler)不计时间帮助消除逻辑错误以及含混之处。非常感谢阿提拉·萨博(Attila Szabo)的鼓励和建议。我也要感谢约翰·赖特(John Light)对本书早期版本的有益评述。几位学生以及我的妻子伊莱恩(Elaine)编写并测试了包含在书中的计算机程序。伊莱恩也对书的内容提供了许多建议。最后,我要分别感谢伊夫琳·卡里尔(Evelyn Carrier)和桑迪·史密斯(Sandy Smith),他们以专家的水准处理了本书的初稿和终稿。

戴维·钱德勒(David Chandler)

1986年1月于费城和伯克利



# 致 学 生

---

在正文的主体部分以及每一章的末尾有许多可做的练习。在大多数情况下,置于正文中的练习是简单的练习,意味着是立刻可以解出的。然而,不时地,我采用了这样的教学方法提问了一些问题,对于它们的解答,需要进一步阐述一种复杂的概念。这些练习用星号标出,并有三种处理办法。第一种,你可能现场就能想出答案(在这种情况下,你很不错)。第二种,你可以“作弊”,在其它教科书中寻找所需的技术(一种我所希望激励的“作弊”)。第三种,你可以继续思考问题,但是通过研究课本来进行思考。在最后一种情况下,你经常会发现,求解问题的技术在后面将逐渐出现。

牛津大学出版社已出版了本书一些习题的题解集<sup>1</sup>,你会发现查看它也是非常有用的。(以下略)

---

<sup>1</sup>David Wu and David Chandler, Solutions Manual for Introduction to Modern Statistical Mechanics (Oxford U. Press, New York, 1988).

# 目 录

---

译者序 . . . . .	v
前言 . . . . .	vii
致学生 . . . . .	x
<b>第一章 热力学基础 . . . . .</b>	<b>1</b>
§1.1 热力学第一定律与平衡 . . . . .	2
§1.2 第二定律 . . . . .	5
§1.3 第二定律的变分表述 . . . . .	8
§1.4 应用: 热力学平衡与温度 . . . . .	10
§1.5 辅助函数和勒让德变换 . . . . .	13
§1.6 麦克斯韦关系 . . . . .	16
§1.7 广延函数和吉布斯-杜恒方程 . . . . .	18
§1.8 强度函数 . . . . .	20
附加练习 . . . . .	21
参考文献 . . . . .	22
<b>第二章 平衡条件和稳定性条件 . . . . .</b>	<b>24</b>
§2.1 复相平衡 . . . . .	25
§2.2 稳定性 . . . . .	28
§2.3 在相平衡中的应用 . . . . .	33
§2.4 平面界面 . . . . .	39
附加练习 . . . . .	44
参考文献 . . . . .	46

<b>第三章 统计力学</b> . . . . .	48
§3.1 统计方法和系综 . . . . .	49
§3.2 微正则系综和热力学的理性基础 . . . . .	52
§3.3 正则系综 . . . . .	55
§3.4 一个简单的例子 . . . . .	59
§3.5 广义系综与吉布斯熵公式 . . . . .	61
§3.6 无关联粒子系统的涨落 . . . . .	63
§3.7 平衡分布函数的另一种导出方法 . . . . .	66
§3.7.1 熵的广延性 . . . . .	66
§3.7.2 微正则系综 . . . . .	67
§3.7.3 正则系综 . . . . .	69
附加练习 . . . . .	71
参考文献 . . . . .	75
<b>第四章 无相互作用的 (理想) 系统</b> . . . . .	77
§4.1 占有数 . . . . .	79
§4.2 光子气体 . . . . .	80
§4.3 声子气体或冷固体中原子位置的涨落 . . . . .	82
§4.4 实际粒子的理想气体 . . . . .	84
§4.4.1 玻色子 . . . . .	84
§4.4.2 费米子 . . . . .	86
§4.5 金属中的电子 . . . . .	87
§4.6 经典理想气体, 经典极限 . . . . .	90
§4.7 无结构经典粒子理想气体的热力学 . . . . .	93
§4.8 稀薄原子气体 . . . . .	94
§4.9 稀薄双原子分子气体 . . . . .	96
§4.10 气体的化学平衡 . . . . .	100
附加练习 . . . . .	102
参考文献 . . . . .	107
<b>第五章 相变的统计力学理论</b> . . . . .	108
§5.1 伊辛模型 . . . . .	108
§5.2 晶格气体 . . . . .	112
§5.3 破缺对称性和关联范围 . . . . .	113
§5.4 平均场理论 . . . . .	119

---

§5.5 平均场理论的变分法 . . . . .	122
§5.6 重正化群 (RG) 理论 . . . . .	125
§5.7 二维伊辛模型的 RG 理论 . . . . .	129
§5.8 二能级量子力学系统和伊辛模型之间的同构 . . . . .	135
附加练习 . . . . .	139
参考文献 . . . . .	143
<b>第六章 统计力学中的蒙特卡罗方法 . . . . .</b>	<b>144</b>
§6.1 轨迹 . . . . .	145
§6.2 蒙特卡罗轨迹 . . . . .	147
§6.3 非玻尔兹曼抽样 . . . . .	152
§6.4 量子蒙特卡罗方法 . . . . .	157
附加练习 . . . . .	160
参考文献 . . . . .	164
附录 . . . . .	166
<b>第七章 经典流体 . . . . .</b>	<b>174</b>
§7.1 相空间中的平均 . . . . .	175
§7.2 约化位形分布函数 . . . . .	180
§7.3 可逆功定理 . . . . .	185
§7.4 $g(r)$ 与热力学性质 . . . . .	186
§7.5 衍射法测量 $g(r)$ . . . . .	191
§7.6 液体中的溶剂化作用与化学平衡 . . . . .	193
§7.7 分子液体 . . . . .	196
§7.8 硬盘系统的蒙特卡罗模拟 . . . . .	200
附加练习 . . . . .	204
参考文献 . . . . .	209
附录 . . . . .	210
<b>第八章 非平衡系统的统计力学 . . . . .</b>	<b>217</b>
§8.1 近平衡系统 . . . . .	218
§8.2 昂萨格回归假设和时间关联函数 . . . . .	220
§8.3 应用: 化学动力学 . . . . .	224
§8.4 另一个应用: 自扩散 . . . . .	229
§8.5 涨落-耗散定理 . . . . .	233

---

§8.6 响应函数 . . . . .	236
§8.7 吸收 . . . . .	239
§8.8 摩擦力和朗之万方程 . . . . .	241
附加练习 . . . . .	246
参考文献 . . . . .	249
<b>索引</b> . . . . .	<b>251</b>

# 第一章

## 热力学基础

---

统计力学是用来分析自然或自发涨落行为的理论。无处不在的涨落现象，让观察变得有趣并且有价值。确实，如果缺少这样的随机过程，液体将不会沸腾，天空将不会散射光线，生活中每个动态过程都将会停止。同样真实的是，这些涨落的真正本质是，它们不断地驱使所有的事物朝着混乱度不断增加，因而导致任何结构将最终消亡的方向发展。（幸运的是，这些可能发展的事件的时间标度通常是非常长的，所以担心我们周围的世界因为自然涨落而遭到毁灭是杞人忧天。）统计力学和它的宏观对应——热力学，形成一套数学理论，使用它可以帮助我们更好地理解这些涨落的量级和时间标度，理解与自发涨落不可避免地要破坏的那些结构所伴随的稳定性和不稳定性。

涨落的存在是我们所观察的系统具有复杂性的结果。宏观系统由许多粒子组成——粒子如此之多让我们无法完全控制或详细说明这个系统达到这样的程度，以致可用一个决定论的方式完美地描述系统的演化。因此，无知对多粒子系统是一条自然定律，而且这种无知导致我们对各种观测要进行统计描述，也使得我们承认涨落的客观存在。

甚至那些我们观察到的被认为是静态的宏观性质，也与支配动态涨落的统计定律联系在一起。例如，考虑一稀薄气体，它遵循理想气体的状态方程： $pV = nRT$ （ $p$  是压强， $V$  是容器的体积， $n$  是分子的物质的量， $T$  是温度， $R$  是气体常数）。在第三章，我们将会证明这个方程和气体中的方均密度涨落公式是等价的。这个方程完全可以被认为是一类特殊统计（在这种情况下，不存在发生在空间不同点的密度涨落之间的相互关联）的结果，并不需要与系统中分子种类的任何细节相联系。进一步讲，如果这些（没有关联

的) 密度涨落不复存在, 压强也将消失.

正如将会在后面的第八章看到的, 我们也可以考虑在一个瞬时出现的涨落与其它时刻出现的涨落之间的关联或影响. 这些考虑将会告诉我们关于物质从非平衡态或不稳定态趋向于或弛豫到平衡态的过程. 但是, 在我们深入探讨表征涨落的这些主题之前, 先考虑平衡究竟意味着什么, 与将宏观系统移离平衡态相关联的能量关系又是什么, 这是非常有用的处理方法. 这些内容就是热力学的主题. 尽管本书的许多读者可能对这个主题有些熟悉, 但是由于热力学对统计力学是至关重要的, 我们仍以此作为出发点. 正如我们在第三章将会讨论的, 与自发涨落联系的可逆功或能量关系决定了涨落发生的相似性. 实际上, 著名的热力学第二定律可表述为, 在平衡态下, 与相同能量关系相一致的所有涨落是等可能出现的. 但是, 在讨论第二定律前, 我们也需要复习第一定律以及与其相关的一些定义.

### §1.1 热力学第一定律与平衡

热力学第一定律是与内能 (internal energy) 相联系的. 我们将用符号  $E$  表示的量定义为系统的总能量. 假定它满足以下两个性质. 第一, 内能是广延量 (extensive quantity)<sup>1</sup>, 也就是说内能是可加的. 举一个例子来说明这个问题, 考虑图 1.1 所示的复合系统. 所谓内能是广延的, 即有

$$E = E_1 + E_2.$$

由于存在这样的可加性, 广延性线性地依赖于系统的大小. 换言之, 假如在保持系统其它量不变的情况下将系统的大小增加一倍, 那么系统的能量也将加倍.

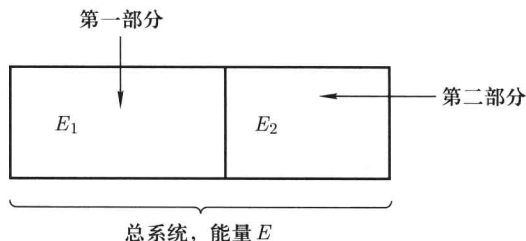


图 1.1 复合系统

<sup>1</sup>我们知道, 均匀系统的热力学量可分为两类: 一类与系统的质量或者说是物质的量成正比, 称为广延量. 例如, 质量  $m$ , 体积  $V$  等都是广延量; 一类是与系统的质量或物质的量无关的, 称之为强度量. 例如, 压强  $p$ , 温度  $T$  等都是强度量. 据此, 也就是说内能是与物质的量成正比的. —译注

第二个性质是, 假定能量是守恒的. 也就是说, 如果系统的能量发生了改变, 必定是对系统做了某些事情所导致的——即允许某种形式的能量流进或流出系统. 我们能做的一件事情是对系统施加机械功. 除此之外还有什么? 经验上, 我们知道系统的能量可以通过对系统做功或者允许热量流入系统来改变. 因此作为热量 (heat) 的定义, 可以写出

$$\boxed{dE = dQ + dW}$$

该方程通常称为热力学第一定律 (first law of thermodynamics). 在该定律中,  $dW$  是 (操控机械约束) 对系统所做功的微分,  $dQ$  是流入系统热量的微分. 做功的项有一般的形式

$$dW = \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X},$$

其中  $\mathbf{f}$  是作用力,  $\mathbf{X}$  代表力学广延量. 一个熟悉的例子是

$$dW = -p_{\text{ext}}dV,$$

其中  $V$  是块系统的体积,  $p_{\text{ext}}$  是外压强. 另一个例子是

$$dW = f dL,$$

其中  $f$  是作用于橡皮带的拉力, 而  $L$  是橡皮带的长度. 一般来说, 有许多力学广延量, 它们的变化与功有关. 我们用缩写的矢量记号  $\mathbf{f} \cdot d\mathbf{X}$  表示所有的相关功之和,  $f_1 dX_1 + f_2 dX_2 + \dots$ .

然而, 这种对热量的定义实际上是不完整的, 除非我们假定了控制它的手段. 绝热壁 (adiabatic wall) 是阻止热量流入系统的约束. 只要系统的一个状态 (称为  $A$ ) 可以由另一状态 (称为  $B$ ) 经过某一力学过程所达到, 而同时保证系统被绝热壁所包围, 则可以通过确定绝热过程中在这两个状态之间所需要传递的功, 我们就可以测得能量差  $E_A - E_B$ .

在关于能量可测性的这个评述中, 我们假定存在一个实验手段用以表征一个系统的状态.

另一个要记住的关键点是, 功和热量是能量转换的两种形式. 一旦能量  $dW$  或者  $dQ$  被转换, 它就不再能分辨出能量是通过这两种方式中哪一种方式传递的. 尽管有  $dW + dQ = dE$ , 且有量  $E$ , 但是没有量  $W$  和  $Q$ . 因此,  $dW$  和  $dQ$  是不恰当微分 (inexact differential), 两个量  $dW$  和  $dQ$  加上一横, 就用以表示这个事实.



**练习 1.1** 列出一些两种能量流动形式的熟悉例子 (例如, 冰融化的两种方式——搅拌或者置于太阳下).

由实验可知, 孤立系统总是能自发地演变到一些简单的终态, 这些状态称为平衡态 (equilibrium state). 所谓“简单”, 是指从宏观上来讲, 系统可以由几个变量来描述. 特别是, 一个系统的平衡态可以完全由具体指定的  $E$  和  $X$  来宏观地表征. 对于相关力学广延量是体积和分子数的系统, 表征系统的变量是

$$E, V, n_1, \dots, n_j, \dots, n_r \leftarrow r \text{ 个组元}$$

$\uparrow$  体积                       $\uparrow$  第  $j$  组元物质的量

如果外加一个电场, 则系统的总偶极矩也必须加到相关变量列表中. (顺便指出, 在电磁场情况下, 在导出广延电能和磁能时需要小心. 你能想到困难的根源吗? [提示: 考虑偶极子之间相互作用的空间范围.] )

需要注意的是, 在完全以演绎方式阐述宏观热力学理论时, 应当将化学复合变量 (composition variables)  $n_1, n_2, \dots, n_r$  和如体积  $V$  之类的力学广延变量加以区分. 在本书中, 我们忽略两者的区别, 因为通过半透膜、电化学电池或相平衡, 我们可以设计 (实际的或是思想的) 实验使物质的转移和混合与功的消耗或产生同时发生. 这种观察可用于证实复合变量在数学上与标准的力学广延量有等价的作用. 见下文练习 1.5.

列出所有的相关变量有时候在实验上是一个困难的问题. 但是不管这些变量是怎样的, 宏观平衡态最重要的特征就是它可以由少数几个变量来描述, 少数是相对于数目绝对多的力学自由度来说的, 这些力学自由度通常是描述一个宏观多粒子系统的一个任意非平衡态所必需的.

事实上, 没有一个物理上感兴趣的系统是严格地处于平衡的. 但是, 很多系统都处于亚稳平衡态, 它们通常可以用平衡态热力学来处理. 一般来说, 在观察系统过程中, 如果系统独立于时间和之前所经历的过程, 而且没有能量或物质的流动, 那么这个系统可以看做达到平衡态的系统, 它的性质可以单独由  $E, V, n_1, \dots, n_r$  表征. 然而, 我们最终并不能确定这种平衡特征的描述是真正地正确的, 还要依赖平衡热力学的内部自洽性作为指导来判断这种描述的正确性. 内部不自洽是非平衡行为的标志或者是说我们需要增加另外的宏观变量, 而并非是说热力学不能描述.

关于这些平衡态热力学可以告诉我们什么呢? 考虑一个系统, 对其施加某些约束作用形成平衡态 I. 去除或改变其中一个 (或多个) 约束, 系统