

中核集团“十三五”规划专项资金资助出版

统计物理学

TONGJI WULI XUE

张锡珍 张焕乔 马海亮◎编著



哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

中核集团“十三五”规划专项资金资助出版

统计物理学

张锡珍 张焕乔 马海亮 编著

贵州师范学院内部使用

内 容 简 介

本书从量子力学出发建立统计力学,对量子系统作特定近似就可过渡到经典统计力学。本书共8章,首先介绍了热力学的基本概念和主要公式;然后引入系综理论,并讨论了如何由系综理论计算全部热力学量;在介绍了经典统计后,对热力学系统的相变理论作了论述,特别是对相变发生的机制作了较详细讨论;接着讨论了非平衡态统计;最后对于量子统计进行了简要介绍。

本书可作为大学高年级学生及研究生学习统计物理学的教材,也可作为相关领域研究人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

统计物理学 / 张锡珍, 张焕乔, 马海亮编著. —哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2019. 8

ISBN 978 - 7 - 5661 - 2145 - 5

I. ①统… II. ①张… ②张… ③马… III. ①统计物理学 IV. ①O414. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 272256 号

选题策划 石 岭

责任编辑 丁 伟

封面设计 张 骏

出版发行 哈尔滨工程大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区南通大街 145 号

邮政编码 150001

发行电话 0451 - 82519328

传 真 0451 - 82519699

经 销 新华书店

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 787 mm × 1 092 mm 1/16

印 张 10. 25

字 数 265 千字

版 次 2019 年 8 月第 1 版

印 次 2019 年 8 月第 1 次印刷

定 价 36. 00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前言

统计力学是理论物理中最完美的科目之一,它的基本假设非常简单,但应用却非常广泛。本书从量子力学出发建立统计力学,对量子系统作特定近似就可过渡到经典统计力学。这种处理的优点是量子系统的本征态是分立的和可数的,对于占据各个量子态的等概率假设的意义简单明确。经典统计力学的出发点是相空间,坐标和动量都是连续变数,因而可能给某些问题的讨论带来一些麻烦(例如系统的广义坐标的变数变换不一定保证雅可比行列式等于1)。因量子力学中全同粒子是不可分辨的,我们将会看到在特定条件下通过过渡得到的经典统计不存在吉布斯佯谬。

本书共8章内容。第1章介绍了统计物理学的基本思想和发展简史。第2章讨论了热力学的基本概念和主要公式。第3章介绍了系综理论,并讨论了如何由系综理论计算全部热力学量。第4章将巨正则系综理论应用到自由费米子和自由玻色子系统。系统讨论了低温高密度条件下简并自由费米气体的性质及在天体物理中的应用。对低温高密度条件下自由玻色系统的凝聚现象及相变机制进行了详细讨论。作为统计物理对原子核物理的重要应用,这一章还特别用系综理论较详细地讨论了原子核能级密度的计算。第5章介绍了经典统计,这里的经典统计是从量子力学出发,在系统中粒子的热波长比粒子之间的距离小很多的情况下得到的经典统计,它仍保持全同粒子不可分辨的性质。这一章对经典理想气体和非理想气体的处理方法及基本定理作了系统阐述。第6章对于热力学系统的相变理论作了论述,特别是对相变发生的机制作了较详细的讨论。这一章还详细讨论了一维和二维 Ising 模型的严格解,通过这些例子可以学到许多处理物理问题的数学技巧。第7章讨论了非平衡态统计。一个系统远离平稳态是不可逆过程,其熵是增加的。理解此不可逆性质的起源是非平衡态统计的最基本问题。在这一章中我们首先讲述了刘维定理,它的直接推论是存在彭加勒周期。它与熵增加原理似乎是矛盾的。我们借助讨论 Ehrenfest 模型阐明了两者并不矛盾。紧接着介绍了 H 定理,它给出了系统趋向平衡的条件。我们简述了简谐振子之间的非线性耦合项对于系统出现各态历经流的作用,这一领域仍然有许多问题正在研究之中。在此章的后一部分讨论了能描述由非平衡态趋向平衡态的唯象方程:主方程和福克-普朗克方程。第8章对于量子统计进行了简要叙述,并以硬球相互作用为例进行了简单讨论。

为便于学习者理解和掌握以上内容,本书对于所讨论题目首先给出物理图像,并尽可能给出数量级估计,再进行严格数学推导。对于重要基本公式都给出了详细的数学推导。

由于笔者水平有限,书中难免存在错误和不妥之处,恳请读者批评指正。

编著者

2019年3月

目 录

第1章 引言	1
1.1 统计物理学基本思想	1
1.2 统计物理学发展简史	3
第2章 热力学简述	5
2.1 热力学基本定律	5
2.2 热力学基本方程	8
2.3 热力学势	9
2.4 响应函数	15
2.5 平衡态的稳定性	19
第3章 系综理论	22
3.1 基本假设	22
3.2 正则系综	22
3.3 巨正则系综	30
第4章 自由粒子系统	35
4.1 自由粒子系统的状态方程	35
4.2 自由粒子系统的高温低密度展开	37
4.3 自由费米子系统	40
4.4 自由玻色子系统	52
4.5 原子核的能级密度	61
第5章 经典统计	72
5.1 经典统计的配分函数	72
5.2 理想气体	74
5.3 非理想气体	80
第6章 相变理论	90
6.1 有限体积系统	90

6.2	容积为无限时的极限	92
6.3	一个简单的数学模型	93
6.4	有序无序转变、Ising 模型和格子	95
6.5	Ising 模型的平均场近似	101
6.6	一维 Ising 模型严格解	106
6.7	二维 Ising 模型严格解	111
第 7 章	非平衡态统计	124
7.1	刘维定理	124
7.2	彭加勒定理	127
7.3	H 定理	127
7.4	Ehrenfest 模型	129
7.5	各态历经假设	136
7.6	主方程	140
7.7	福克 - 普朗克方程	142
7.8	马尔可夫链	143
7.9	无规行走与扩散方程	145
第 8 章	量子统计简述	148
参考文献		156

第1章 引言

1.1 统计物理学基本思想

物质由大量的分子组成,分子的运动产生了热现象。热力学是描述热现象唯象的宏观方法。统计物理学则是从基本的统计假设和体系中微观粒子的微观特性出发,借助概率统计的方法来研究宏观体系的性质。热力学在研究物质的性质时,把物质作为连续体看待。但组成宏观物质的这些粒子,其运动速度和方向千差万别,同时这些粒子之间还会发生碰撞等相互作用,因此除了统计平均值外,还可能出现涨落现象,热力学缺乏对这种现象的描述和解释。

在经典力学里,如果已知体系中所有粒子的初始状态和粒子之间的相互作用,即可得到任意时刻粒子的状态。分子动力学即是采用这种方式进行模拟的。然而对于巨量的粒子,这种做法基本不可能实现,即使利用目前全球顶级的超算机,分子动力学能够模拟的粒子数目也只有 10^{14} ,时间尺度在 μs 量级。其实我们并不关心单个粒子的运动状态,也不想求解微观的运动方程,只是想要解释物质的宏观性质。这就是统计物理学阐述的主要内容之一。

不仅宏观物质包含的粒子数目巨大,宏观性质测量时的时间尺度相对于微观运动来说也是相当长的,宏观量的观测数值是微观长时间内的平均值,而统计物理学所要解释的宏观性质是一定的宏观条件下大量观测数值的平均结果。在观测时,虽然宏观条件确定,但微观运动状态的可能性还是非常多的,因此对于每一微观运动状态,物理观察量的数值并不一定等于统计平均值,即在观测值上出现涨落现象。即便如此,由于微观状态仍然是由力学运动定律确定的,这种涨落也有一定的规律性,统计物理学能够很好地对其进行解释。

微观上来说,分子之间的频繁碰撞导致了输运过程,对于非平衡态的讨论,热力学只能给出不可逆过程有限的结果,而统计物理学则有更深刻的见解,指出虽然微观运动是可逆的,但是宏观运动的不可逆性来源于统计。

经典统计物理学中除了介绍关于平衡态性质的理论外,还讨论分子之间碰撞产生的输运过程及涨落现象。

上面提到宏观量的观测数值是一段时间内的平均值,而且会出现涨落现象,所以时间平均的办法很难对宏观量进行实际的计算。玻尔兹曼引入了另一种办法,将同一个问题从另一个角度来进行讨论,即在同一时刻观察大量体系组成的集合,集合中每一个体系都是实际体系的复制品,但各自独立,且每个复制品分别处于为宏观条件所允许的大量微观中的各个微观态上,这些体系的集合,称为统计系综,或简称系综。需强调的是,系综是体系的集合,不是状态的集合,系综的类型由确定体系的宏观条件决定,最常见到的是微正则、正则和巨正则等。

基于等概率或所谓的各态历经假设(ergodic hypothesis),统计平均值定义为一定的宏观条件下对一切可能的微观运动状态的平均值,即系综平均,而不再是时间平均值。

为了进一步阐明统计平均的思想,需要引入相空间的概念。

对于一个具有 s 个自由度的力学系统,其微观运动状态可用 s 个广义坐标和共轭的 s 个广义动量描述,将和作为直角坐标构成 $2s$ 维空间,这个空间就称为相空间或空间,而系统每种可能的运动状态就是相空间的一点,称为代表点。系统在相空间的运动轨道由正则运动方程确定,随着系统运动状态的改变,相点在相空间中相应地描绘出一条轨迹。由于物理问题中的哈密顿函数和微分均为单值函数,且由正则运动方程、相空间的轨道微分方程和初始条件确定,因此相空间中经过一点的轨道只能有一个,或者说不同的轨道互不相交。

在相空间中,任一点 (p, q) 所在的单位体积元内的相点数目称为密度函数,则力学量的统计平均值可以表示为

$$\bar{A} = \frac{\int A \rho(p, q, t) d\Omega}{\int \rho(p, q, t) d\Omega} \quad (1.1)$$

式中, $d\Omega$ 表示相空间的体积元; $\rho(p, q, t) d\Omega$ 表示微观状态在 $d\Omega$ 内的概率。

在经典统计中,系统的微观状态由经典的哈密顿正则方程确定。对于孤立体系,能量守恒,则系统在相空间的运动限制在一个能量曲面上。如果系统的能量不守恒,则系统在哈密顿量所限制的能壳内运动。 $\rho(p, q, t)$ 的具体形式与系统所处的宏观状态有关。

如果系统处于平衡态,则 $\rho(p, q, t)$ 不显含时间 t , 在平衡态的系综理论中,由能量、体积和粒子数都固定的系统构成的统计系综称为微正则系综;由与温度恒定的大热源接触,具有确定粒子数和体积的系统构成的统计系综称为正则系综;由与温度恒定的大热源和化学势恒定的大粒子源接触,具有确定体积的系统构成的统计系综称为巨正则系综;由与温度恒定的大热源接触并通过无摩擦的活塞与恒压强源接触,具有确定粒子数的系统构成的统计系综称为等温等压系综。上述各种统计系综都有各自的概率密度函数。

在微正则系综中,基于各态历经假设,在足够长的时间内,系统的代表点在系统的能量曲面上各区域停留的时间相同,这意味着系统能量曲面各点的概率密度相同。

在各态历经假设成立的前提下,系统宏观量的时间平均值等于系综平均值,然而仅有一些简单的系统能够完成各态历经的证明,人们发现了一些不各态历经的系统。为了解决这个问题,厄任费斯脱夫妇提出了准各态历经假说:准各态历经系统的代表点可以无限接近于能量曲面上的任何点。后来人们证明准各态历经假说依然是不正确的,这类假说不能代替统计规律性而作为统计物理学的基础。然而,统计物理学得到的重要结果又能被大量的实验证实,因此吉布斯认为建立在等概率原理基础上的微正则系综才是统计物理学的基本统计假设,它不能从力学规律中推导出来。

经典统计物理学建立在经典力学的基础之上,因此经典力学适用的地方,经典统计物理学也是适用的。但当经典统计物理学应用到辐射和固体比热容时,出现了与实验结果不符合的现象,由此催生了量子力学,进一步的统计物理学也有了进一步的发展,即建立在量子力学基础上的量子统计物理学。

1.2 统计物理学发展简史

1738年,物理学家和数学家伯努利(Daniel Bernoulli)在瑞士出版了一本关于流体力学的著作,基于弹球模型给出了气体的运动学理论,推导出了玻义耳定律(Boyle's law),这是第一次采用统计方法处理运动学现象。

1827年,植物学家布朗(Brown)观察到水中的花粉或者其他细小的粒子在不停地做无规则的运动。

1857年,克劳修斯(Rudolf Clausius)发表了一篇关于分子运动论的文章。

1859年,麦克斯韦(James Clerk Maxwell)提出了速度分布律,但给出的证明不能说服其他物理学家,甚至文章中多处步骤还有错误。他还基于分子碰撞提出了体系趋向于平衡态的思想。

1868年,玻尔兹曼(Boltzmann)将麦克斯韦分布律推广到有外力的情形,由于给出的概率函数中还有 $e^{-V/(kT)}$ 的项,而这个 V 既可以是作用于所有分子的势能函数,也可以是分子之间相互作用的势能,因此可以合理地给出任意分子状态的分布概率,该项现在也称为玻尔兹曼因子。玻尔兹曼继续发展统计力学,提出了玻尔兹曼输运方程,并证明了 H -定理,继而给出了细致平衡条件,用 H -定理证明了速度分布律。 H -定理说明随着体系趋于热力学平衡, H 值逐渐降低,这个量最终可以与熵联系起来。

美国物理学家吉布斯(Josiah Willard Gibbs)第一个提出了“统计力学”这个名词。在他去世前不久发表的书中集中阐述了统计力学的基本原理,引入了热力学势,并创立了统计系综的方法,将统计力学方法运用于研究各种宏观或微观、气态或非气态系统中的问题。特别指出的是,吉布斯的方法虽然最初是基于经典力学的框架,但后来发现这一方法可以很容易拓展至量子力学的体系。

20世纪初人们见证了量子力学的产生和飞速发展,这是现代物理最为璀璨和辉煌的时代,产生了普朗克(Planck)、爱因斯坦(Einstein)、玻尔(A. G. Bohr)、德布罗意(Louis Victor de Broglie)、玻恩(Born)、海森堡(Werner Karl Heisenberg)、薛定谔(Erwin Schrödinger)、狄拉克(Paul Dirac)等一大批物理大师。

1924年,印度物理学家玻色(Satyendra Nath Bose)提出了玻色-爱因斯坦统计。当时玻色的文章被多家杂志社拒稿,这篇文章由玻色寄给爱因斯坦后,得到爱因斯坦的认可,并将其翻译成德文发表。1926年费米(Enrico Fermi)和狄拉克提出了费米-狄拉克统计。

1927年,冯·纽曼(John von Neumann)引入了密度矩阵,重新表述了量子统计力学。量子统计和经典统计的区别在于微观态的运动方程不同。经典统计以经典力学为基础,从而粒子的位置和速度等都是连续量,多粒子态遵循经典统计。而在量子力学中,粒子处于分立态,根据粒子的内禀属性,费米子的多粒子态遵循费米-狄拉克统计,玻色子遵循玻色-爱因斯坦统计,在某些条件下粒子的量子统计行为可以以宏观的方式显现,如超导现象、玻色-爱因斯坦凝聚现象等。

之后统计物理学继续深入发展,特别是对于相变现象和非平衡态统计物理学的研究。

在相变问题上,楞次(Wilhelm Lenz,而不是楞次定律的发现者 Emil Lenz)提出了利用 Ising

模型来描述铁磁性物质内部的原子自旋状态及其与宏观磁矩的关系。

1924年,楞次的学生伊辛(Ernst Ising)求解了不包含相变的一维伊辛模型。但直到1944年,美国物理学家拉斯·昂萨格(Lars Onsager)才得到了二维Ising模型在没有外磁场时的解析解,即Onsager解。对于三维Ising模型,至今还没有被学术界公认的精确解。杨振宁和李政道在统计物理学上也有诸多贡献。1952年,两人联合发表了一篇文章,计算了二维Ising模型的临界指数为 $1/8$ 。

1935年,朗道(Landau)发表了相变的平均场理论;同年,伦敦(London)兄弟(Fritz London, Heinz London)在经典电磁场理论上发表了超导理论。

1956年,巴丁(John Bardeen)、库柏(Leon Cooper)和施瑞弗(John Robert Schrieffer)发表了BCS理论,可以解释超导现象和迈斯纳(Meissner)效应,后来BCS理论被玻尔和莫特森(B. M. Mottelson)应用到原子核中,成功地解释了原子核中的对关联现象。

1971年,威尔逊(Enneth Wilson)进一步发展了卡达诺夫(Leo Kadanoff)的工作,应用重整化群理论研究相变中的标度律。

非平衡态统计物理学的发展大体上沿着两条路线展开:一是玻尔兹曼式的框架;二是吉布斯系综理论在非平衡态的推广。

在玻尔兹曼式的框架中,早在1916年,查普曼(Sydney Chapman)和恩斯科格(David Enskog)开展了麦克斯韦-玻尔兹曼输运方程的求解。

1938年,针对玻尔兹曼方程不适用于具有长程相互作用的粒子系统中的输运过程,弗拉索夫(Anatoly Vlasov)提出了Vlasov方程,可以描述具有长程相互作用的多粒子系综中的动力学输运过程。

1939年,克雷洛夫(Nikolay Krylov)和玻格留波夫(Nikolay Bogolyubov)推导出了经典力学和量子力学中Fokker-Planck方程。

20世纪40年代末,以伊万(Yvon)的研究工作为先导,柯克伍德(Kirkwood)、玻恩、格林(Green)和玻格留波夫从描述多粒子系统动力学过程的刘维方程出发,采用吉布斯系综统计假定(即用对系综的平均来代替对时间的平均),导出著名的BBGKY方程链。

20世纪六七十年代,普里戈金(Ilya Prigogine)等人的工作开创了一系列不可逆现象的统一理论。

20世纪50年代后,吉布斯系综理论在非平衡统计方面也有所扩展。这方面主要有基于最大信息熵的统计理论(20世纪50年代)、非平衡统计算符方法(20世纪60年代)和SRB(Sinai-Ruelle-Bowen)测度理论(20世纪70年代)等。

随着计算机技术的快速发展,应用计算机可以模拟一些难于解决的统计物理学问题或者复杂系统的演化。

在最近几十年,除了自然科学,统计物理学的思想在金融、社会科学、网络科学及人工智能和大数据等领域都有广泛的应用。

第2章 热力学简述

这一章我们简述热力学基本定律,并列出热力学的一些重要公式,以供后续章节讲述统计力学时引用。

2.1 热力学基本定律

对于热力学系统,首先给出以下几个定义。

孤立系统:与外界既无热交换又无物质交换的系统。

封闭系统:与外界有热交换但无物质交换的系统。

开放系统:与外界既有热交换又有物质交换的系统。

如果一个系统的热力学变量不随时间变化,也没有宏观流动,则该系统处于热力学平衡态。

一个热力学系统可以从一个平衡态变化到另一个平衡态。变化过程可以是可逆的,也可以是不可逆的。

可逆过程:变化过程的每一步都保持与系统的平衡态无限靠近,即过程是准静态的。系统可以按此过程回到初始平衡态而不引起外界任何变化。

不可逆过程:在此变化过程中,不是每一步都保持与系统的平衡态无限靠近,通常是发生得很迅速的变化过程,并引起流动和摩擦效应。经过不可逆过程后,系统不可能自动回到初始平衡态。自发过程是不可逆过程。

热力学有以下四个基本定律。

2.1.1 热力学第零定律

各自与第三个系统处于热力学平衡的两个系统彼此处于热力学平衡。此定律使得我们能够引入温度计的概念,并用温度计测量各种热力学系统的温度。因为两个与温度计分别处于热力学平衡的系统彼此处于热力学平衡。

2.1.2 热力学第一定律

热力学第一定律,即能量守恒定律。一个封闭系统能量的增加可以表示为

$$dE = dQ - dW \quad (2.1)$$

式中, dQ 是外界通过热交换传递给系统的热能; $-dW$ 是对系统所做的功。

$$dW = p dV - J dL \quad (2.2)$$

式中, J 为广义力; dL 为广义位移。

因此对于一个封闭系统,有

$$dE = dQ - pdV + JdL \quad (2.3)$$

此式是热力学系统能量守恒定律的微分形式。

2.1.3 热力学第二定律

热力学第二定律可以有多种表述形式,最简单的表述为“热自发从高温流向低温”。

热力学第二定律还可以有如下几种不同的表述:

(1)系统的有序能(功)自发转变为无序能(热),系统朝趋向热力学平衡的状态发展,此过程是不可逆的;

(2)在一循环过程中,不可能从一个热源把热转变为功,而不同时把一部分热传递给冷源;

(3)任何系统与环境一起考虑,熵总是增加的,而对于任一接近可逆的过程,熵增加趋向于零。

下面借助以理想气体为工作物质的卡诺机的工作原理来讨论热力学第二定律。对于理想气体,我们有如下状态方程,即

$$pV = NkT = nRT \quad (2.4)$$

式中, p 为气体压强; V 为气体体积; n 为物质的量; R 为摩尔气体常数,且 $R = N_A k$,其中 N_A 为阿伏伽德罗常数; k 为玻尔兹曼常数。

理想气体的能量公式为

$$E = \frac{3}{2}nRT \quad (2.5)$$

图 2.1 表示以理想气体为工作物质的卡诺热机循环,它分为四步。

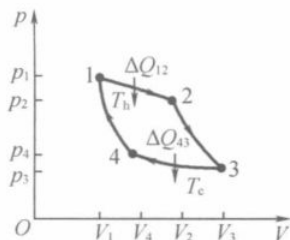


图 2.1 以理想气体为工作物质的卡诺热机循环

第一步是等温膨胀 1→2,它是固定温度 $T = T_h$ 的可逆过程, $dE = 0$ 。由式(2.3)我们有

$$dQ = pdV \quad (2.6)$$

所以

$$\Delta Q_{12} = \int_{V_1}^{V_2} nRT_h \frac{dV}{V} = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.7)$$

第二步是绝热膨胀 2→3,由式(2.3)、式(2.4)和式(2.5)有

$$\frac{3}{2} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \quad (2.8)$$

对式(2.8)积分,左边从 T_h 到 T_c ,右边从 V_2 到 V_3 ,则可得到

$$T_c V_3^{\frac{2}{3}} = T_h V_2^{\frac{2}{3}} \quad (2.9)$$

第三步是等温压缩 $3 \rightarrow 4$,有

$$\Delta Q_{43} = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4} = -\Delta Q_{34} \quad (2.10)$$

第四步是绝热压缩 $4 \rightarrow 1$,有

$$T_c V_4^{\frac{2}{3}} = T_h V_1^{\frac{2}{3}} \quad (2.11)$$

$$\eta = 1 - \frac{\Delta Q_{43}}{\Delta Q_{12}} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (2.12)$$

因此对于一个由卡诺循环构成的可逆过程,有

$$\frac{\Delta Q_{12}}{T_h} + \frac{\Delta Q_{34}}{T_c} = 0 \quad (2.13)$$

如图 2.2 所示,一个任意的可逆热机是由许多无穷小的卡诺热机组成,曲线包围的面积等于热机所做的功。

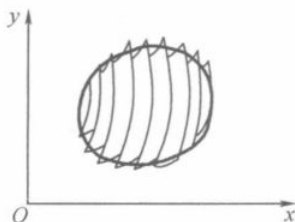


图 2.2 许多无穷小的卡诺热机组成的可逆热机

采用很多无穷小的卡诺循环构成的可逆过程,可以使系统回到初始状态,则有

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (2.14)$$

由此可知

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.15)$$

是全微分, S 是系统的熵。它是一个态变量,因为绕闭合回路的积分为零。

没有热机的效率会高于卡诺热机,因此存在不可逆过程的热机的效率必然低于卡诺热机,因此

$$\frac{\Delta Q_{43}}{\Delta Q_{12}} > \frac{T_c}{T_h} \quad (2.16)$$

或者

$$\frac{\Delta Q_{12}}{T_h} - \frac{\Delta Q_{43}}{T_c} < 0 \quad (2.17)$$

由此对于任一包含不可逆部分的热机可得重要关系:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (2.18)$$

对于任何过程,无论是可逆或者是不可逆的,均可计算熵的变化。方法是设想一条可逆

路径并沿着它计算 ΔS 。由式(2.15)和式(2.18)可知,沿可逆路径的积分 $\oint \frac{dQ}{T}$ 大于沿不可逆路径的积分 $\oint \frac{dQ}{T}$ 。因此,这通常表示为

$$TdS \geq dQ \quad (2.19)$$

式中,等号是对可逆过程;大于号是对不可逆过程。

对于孤立系统, $dQ = 0$, 但总有 $dS \geq 0$, 显然式(2.19)成立。

2.1.4 热力学第三定律

当系统的温度 $T \rightarrow 0$ K 的极限时,系统由可逆过程联系起来的两个态之间的熵差 $S \rightarrow 0$ 。

它的直接推论是不可能通过有限个可逆过程达到绝对零度。这一结论易通过 $S - T$ 图(图2.3)来阐明。图2.3中画出了系统的两个态 $y=0$ 和 $y=y_1$ 的 $S - T$ 函数曲线,我们可以在两态之间交替使用绝热和等温的方法来冷却此系统,但由于两条曲线逐渐趋近于同一点,采用上述方式不可能在有限的步骤内达到 $T = 0$ K。

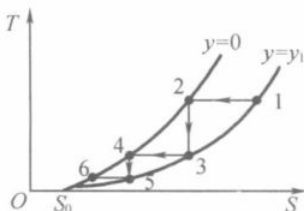


图 2.3 绝热和等温冷却系统中的 T 与 S 的变化

2.2 热力学基本方程

热力学系统的熵是可加量,熵的可加性在数学上可表示为

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N) \quad (2.20)$$

也即熵是系统可加量的一次齐次函数。

把热力学第一定律和热力学第二定律相结合,可以将系统可加量的变化与熵的变化联系起来,即

$$TdS \geq dE + pdV - \mu dN \quad (2.21)$$

式中,等号对可逆过程成立;如果是自发或不可逆过程,大于号成立。取 λS 对 λ 的微分,即

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}(\lambda S) = S = \left(\frac{\partial S}{\partial(\lambda E)} \right)_{V,N} \frac{d(\lambda E)}{d\lambda} + \left(\frac{\partial S}{\partial(\lambda V)} \right)_{E,N} \frac{d(\lambda V)}{d\lambda} + \left(\frac{\partial S}{\partial(\lambda N)} \right)_{E,V} \frac{d(\lambda N)}{d\lambda} \quad (2.22)$$

借助关系式(2.21)并取等号,则可得到

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} &= \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} &= \frac{p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} &= -\frac{\mu}{T} \end{aligned} \right\} \quad (2.23)$$

我们得到热力学的基本方程为

$$S = \frac{E}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T} \quad (2.24)$$

对式(2.24)取微分,然后减去式(2.21)(取等号),则可得另一重要热力学关系式,即

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (2.25)$$

由式(2.25)我们有

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp \quad (2.26)$$

对式(2.26)进行积分可以得到化学势 μ 。

2.3 热力学势

众所周知,在一个保守力学系统中,诸如弹簧或在重力场中被举起的物体质量,功可以借助势能的形式储存起来,然后再释放。在某些情况下,热力学系统也是一样的。可以通过可逆过程对系统做功来把能量储存在热力学系统中,最终再以功的形式释放。储存于系统中而后再能够再以功的形式释放的那部分能量称为系统的自由能。不同的约束条件将给出不同形式的自由能。这里我们只讨论在统计物理中常用的形式:系统内能、焓、亥姆霍兹自由能、吉布斯自由能和巨势。

2.3.1 内能(E)

由热力学第一定律可知,一个系统内能增加可表示为

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta W$$

式中, ΔQ 是外界通过热交换传递给系统的热能; ΔW 是由于系统体积的改变所做的功加上系统对外界所做的功。下面我们用PTV系统说明这一情况(图2.4)。

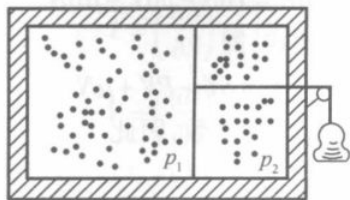


图2.4 大小固定的封闭绝热系统的可逆过程
(提高重物所做的功等于内能的变化)

气体被封闭在一个总体积固定的绝热箱中,并用一个可以移动的导热壁把绝热箱分成两部分,我们可通过滑轮和绝热线使重力场中质量为 m 的物体连接到导热的间壁上,并通过它对气体做功或令气体做功(图 2.4)。为了使过程可逆,质量的加减可以做到任意小。令间壁的面积 A ,则当 $p_1 A + mg > p_2 A$ 时,物体对气体做功;当 $p_1 A + mg < p_2 A$ 时,气体对物体做功。有

$$\Delta W = \int p dV + \Delta W_{fr} \quad (2.27)$$

式中, ΔW_{fr} 是系统提高重物所做的功。

因为气体封闭在绝热箱中,且间壁的移动是可逆过程,所以 $\Delta Q = \int T dS = 0$,即在此过程中系统的熵不变,所以

$$(\Delta E)_{S,V,N} = -\Delta W_{fr} \quad (2.28)$$

此式的意义:对 S, V, N 固定的可逆过程,功以内能的形式储存起来,并可完全复原。在这种情况下,系统的内能完全像力学中的势能。

对于可逆过程

$$dQ = T dS$$

式中, T 为系统的温度,而 S 为系统的熵。

对于自发的不可逆过程,联合热力学第一定律和热力学第二定律,有

$$\int dE = \Delta E < \int T dS - \int p dV - \Delta W_{fr} + \int \mu dN \quad (2.29)$$

取积分路线沿可逆过程进行。例如,我们可以使重物迅速下降对气体做功,这时间壁的迅速运动将搅动气体而产生热量,要想保持过程中熵不变,必须允许容器壁漏出一部分热量,因为

$$\Delta Q < \int T dS \quad (2.30)$$

所以对于自发过程

$$(\Delta E)_{S,V,N} < -\Delta W_{fr} \quad (2.31)$$

若 $\Delta W_{fr} = 0$,则可得到

$$(\Delta E)_{S,V,N} \leq 0 \quad (2.32)$$

即在 S, V 和 N 不变的条件下,对于可逆过程,系统内能不变;对于自发过程,系统内能减小。因为处于平衡态的系统不可能自发地改变它的状态,所以对于固定系统的 S, V 和 N ,系统的平衡态是其内能最小的态。

借助关系式(2.21)并取等号,有

$$dE = T dS - p dV + \mu dN \quad (2.33)$$

由式(2.24)可以得到内能的表达式,即

$$E = ST - PV + \mu N$$

由式(2.33)可知, T, P, μ 是 S, V, N 的函数,因此

$$\left. \begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} \\ p &= - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} \\ \mu &= \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \end{aligned} \right\} \quad (2.34)$$

由此可导出微分关系

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} &= \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \right]_V = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{V,S} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{V,S} &= - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N} \end{aligned} \right\} \quad (2.35)$$

2.3.2 焓(H)

焓相当于系统在 S, p, N 恒定的条件下可逆过程的热力学势, 定义为

$$H = E + pV \quad (2.36)$$

利用式(2.33), 有

$$dH = dE + p dV + V dp = T dS + V dp + \mu dN \quad (2.37)$$

$$\Delta H \leq \int T dS + \int V dp - \Delta W_{fr} + \int \mu dN \quad (2.38)$$

当系统的 S, p, N 恒定时

$$\Delta H \leq \Delta W_{fr} \quad (2.39)$$

关系式中的等号适用于可逆过程, 小于号适用于不可逆过程。所以对于 S, p, N 恒定的可逆过程, 功以焓的形式储存起来, 并可完全复原。

对于力学上孤立的系统, 我们得到

$$(\Delta H)_{S,p,N} \leq 0 \quad (2.40)$$

由此我们得到结论: 在 S, p, N 恒定的条件下, 系统的平衡态是焓最小的态。

对于可逆过程, 由式(2.37)可得

$$dH = T dS + V dp + \mu dN$$

由此可得

$$\left. \begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} \\ \mu &= \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} \end{aligned} \right\} \quad (2.41)$$

及微分关系