

统计物理的基本原理

陈童

July 2, 2025

Contents

1	引言：从混乱到秩序的法则	2
2	刘维尔定理与相空间分形结构	4
3	系综与刘维尔绘景	9
4	精细化熵与粗粒化熵，热力学第二定律	13
5	再谈热平衡态以及温度的概念	21
6	微正则系综	26
7	正则系综	34
8	麦克斯韦妖	44

1 引言：从混乱到秩序的法则

想象这样的场景：清晨，水汽在冰冷的玻璃窗上凝结成无数细密的水珠。每一颗水珠都由亿万水分子组成，这些分子永不停歇地运动、碰撞。如果，我们拥有神祇般的视野，能同时追踪每一个水分子的精确位置和速度——它们都遵循着简单、确定的力学规则（无论是牛顿定律还是量子力学）。那么，一个问题必然浮现：这些确定性规则驱动的微观粒子，如何“合作”出我们肉眼可见的、规律且可预测的宏观世界？为何散乱飞舞的分子，在宏观尺度上形成了稳定的水流、均匀的温度、或者…窗上这颗晶莹的水珠？为何极度的微观“混乱”（chaos）反而孕育出了宏观的“秩序”（order）与“可预言性”？

这便是统计物理要回答的核心命题。它不是对经典力学的否定，而是对经典力学在面对天文数字粒子数（ 10^{23} ）的复杂系统时局限性的超越与升级。当粒子数量如此巨大：

精确追踪每一个粒子变得不可能且无意义：求解亿万联立的运动方程是计算能力的噩梦。更重要的是，我们宏观感官根本无法分辨也无法关心某个特定粒子的精确轨迹。

确定性规则导致了“表观”的随机性：大量粒子间频繁、复杂的相互作用，使得即使系统初始状态只有极其微小的差异，其后的演化路径也会迅速变得千差万别，像无数个被轻轻扰动的多米诺骨牌阵列。这种对初值的极端敏感，使得长时间、大系统中所有粒子的行为在“表观”层面上表现得近乎随机。

“多”即“新”：涌现的革命性：当粒子数量达到某个临界点（大约在阿伏伽德罗常数量级），系统的整体行为会涌现（emerge）出全新的性质，这是单一粒子或少量粒子系统所完全不具有的。温度、压力、粘度、冰点…这些我们赖以理解和描述物质世界的核心概念，并非刻在单个粒子上，而是亿万粒子集体舞动在宏观舞台上展现出的统计规律性（statistical regularity）。

统计物理的核心洞见：拥抱概率

统计物理应对这种“微观精确/表观随机”困境的突破在于：放弃对“确定性”微观路径的执着，拥抱“可能性”的概率描述。

“微观态”的海洋：想象将系统在某一瞬间的所有粒子状态（位置、速度/动量）拍摄一张“照片”，这就是一个微观态（microstate）。系统的演化可以看作在无数张可能的微观态照片间切换。

“宏观态”的模糊透镜：当我们戴上宏观的“眼镜”，比如只看整个系统的总能量、总体积、总粒子数和平均密度时，我们看到的只是一个宏观态（macrostate）。这个宏观镜头是“模糊”的——许许多多张微观态照片看起来是完全一样的（它们具有相同的总能量等宏观参数）。

宏观量即统计平均：我们在宏观世界测到的任何量（如气压、温度），本质都是某个微观物理量（如分子撞击器壁的力、分子运动的平均动能）在系统所有可能微观态上的统计平均值。微观的波动在平均中被平滑掉，留下稳定可测的宏观值。就像赌场老板不关心某位赌客某次的输赢，只关心长期的平均收益是否稳定为正。

统计物理与信息论：深远的联系，统一的本质

这里，一个与统计物理核心紧密相连的、深刻而现代的概念出现了——信息的缺失或者说无知（ignorance）。

微观态“照片库”的大小 = 信息缺失的度量：一个宏观态所对应的微观态照片的数目 Ω 越多，意味着当我们只知道系统的宏观态（如能量、体积）时，对系统到底处于哪一张具体的微观态照片上的不确定性就越大，无知就越多。

熵：与信息论的核心桥梁：统计物理赋予了物理量熵（Entropy, S_B ）革命性的定义： $S_B = k_B \log \Omega$ (k_B 是玻尔兹曼常数)。熵直接量化了一个宏观态所对应的微观态数 Ω 。 Ω 越大，熵 S_B 越大。因此熵正精确地反映了我们对于一个处于该宏观态的系统的微观细节有多无知！这种对微观细节的无知度，正是信息论中香农熵（Shannon Entropy）的核心概念——它衡量的是信息缺失的程度。

自然定律：趋向最大未知？系统会自发地趋向于拥有更多微观可能性的宏观态，也就是趋向于使我们对系统微观细节更加无知的状态，这就是所谓的熵增加定律。宏观世界的演化方向，深刻地与我们对系统微观状态信息缺失的程度紧密相连。平衡态，就是我们对系统微观信息最无知的状态（在约束条件下熵 S_B 达到最大）。

下面让我们具体讲述从哈密顿力学出发，通过引入概率和信息熵等新的要素，如何自然地建立起整个统计物理的理论体系。

2 刘维尔定理与相空间分形结构

我们要考察的是一个由 N 个相互作用的粒子所构成的经典力学系统，并且，我们假定它是一个孤立系统，也就是不受外界影响的系统(或者说与外界没有物质和能量交换的系统)。比方说一盒子气体，假定盒子是刚性且绝热的话，盒内的气体就是一个孤立系统。这样的经典力学系统的动力学演化可以由哈密顿力学描述。

系统的状态(指微观状态)空间称作相空间，记为 \mathcal{M} ，系统的每一个状态(微观状态)对应相空间中的一个点(相点) $\mu = (q, p)$ ，其中 q, p 是一个缩写符号，代表共轭的正则变量， q 代表位置坐标，是 $q^a = (q^1, q^2, \dots, q^{3N})$ 的缩写(N 个粒子，每个粒子有3个位置坐标，共 $3N$ 个位置坐标，即指标 $a = 1, 2, \dots, 3N$)， p 代表正则动量，是 $p^a = (p^1, p^2, \dots, p^{3N})$ 的缩写(同样，每个粒子有3个动量分量，共 $3N$ 个正则动量分量)。所以相空间 \mathcal{M} 是一个 $6N$ 维空间，如果记 $m = 3N$ 为系统的自由度数，则 \mathcal{M} 就是 $2m$ 维的，即

$$\dim(\mathcal{M}) = 2m. \quad (1)$$

物理量为相空间的函数，一般记作 $\mathcal{O}(\mu)$ 。特别的，系统的时间演化由哈密顿量 $H(\mu)$ 决定，满足如下哈密顿正则方程

$$\frac{dq^a}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p^a} = \{q^a, H\}, \quad \frac{dp^a}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q^a} = \{p^a, H\}, \quad (2)$$

式中 $\{A, B\}$ 表示两个物理量 $A(\mu), B(\mu)$ 的泊松括号，其定义为

$$\{A, B\} = \frac{\partial A}{\partial q^a} \frac{\partial B}{\partial p^a} - \frac{\partial A}{\partial p^a} \frac{\partial B}{\partial q^a}. \quad (3)$$

式中我们默认对重复出现两次的 a 指标进行求和，从1加到 $m = \dim(\mathcal{M})/2$ 。后文类似，对表达式中重复出现的指标，均默认求和。

哈密顿量的物理含义就是系统的总能量。由哈密顿正则方程可以得出能量守恒，即

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q^a} \frac{dq^a}{dt} + \frac{\partial H}{\partial p^a} \frac{dp^a}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q^a} \frac{\partial H}{\partial p^a} - \frac{\partial H}{\partial p^a} \frac{\partial H}{\partial q^a} = 0. \quad (4)$$

给定初始条件 $\mu_0 = (q_0, p_0)$ ，记哈密顿正则方程的解为 $q_t = q(\mu_0, t)$ ， $p_t = p(\mu_0, t)$ ，满足 $q_{t=0} = q_0$ ， $p_{t=0} = p_0$ 。我们可以抽象地把这个解简记为

$$\mu_t = g_t \mu_0, \quad (5)$$

随着时间的变动， $\mu_t = (q_t, p_t)$ 划出一条由初始相点 μ_0 决定的相空间演化轨道。 g_t 称作相流，它是一个抽象的运算， g_t 作用在初始相点 μ_0 上，即得到 t 时刻的相点 μ_t ，换言之， g_t 的抽象作用所产生的，就是系统在相空间的时间演化。很显然， g_0 应该是一个恒等作用，不妨记作

$$g_0 = 1. \quad (6)$$

假设我们把时间平移一下，从 s 时刻开始演化一段时间 t （即演化到 $t + s$ 时刻），则应该有 $\mu_{t+s} = g_t \mu_s = g_t g_s \mu_0$ ，另一方面，我们也可以直接从 0 时刻演化到 $t + s$ 时刻，从而有 $\mu_{t+s} = g_{t+s} \mu_0$ ，两者一比较，即有

$$g_t g_s = g_{t+s}. \quad (7)$$

特别的， $g_t g_s = g_s g_t$ 。注意到初始相点 μ_0 本身也可以跑遍整个相空间，因此也即是说，相流 g_t 是相空间的一个单参变换群，而且是一个阿贝尔群，群的乘法由相流的抽象作用决定。

不妨记相空间的体积元为 $d\mu \equiv d^m q d^m p \equiv dq^1 dq^2 \cdots dq^m dp^1 dp^2 \cdots dp^m$ ，即刘维尔体积元。则著名的**刘维尔定理**告诉我们

$$d\mu_t = d\mu_0. \quad (8)$$

即在相流的作用之下，相空间体积元保持不变。这个结论对于统计物理如此重要，后面我们当然会给出证明，但在具体给出证明之前，更重要的是要领会这个定理的重大意义，所以，让我们费点笔墨进行一些解释。

首先，假设我们在相空间中任取一个区域 D_0 ，记它的体积为 $\text{Vol}(D_0)$ ，并记在相流的作用下，这个区域在 t 时刻演化成 D_t ，即 $D_t = g_t D_0$ ，则刘维尔定理告诉我们

$$\text{Vol}(D_t) = \text{Vol}(D_0). \quad (9)$$

即在时间演化之下，相空间的体积保持不变。这是因为

$$\text{Vol}(D_t) = \int_{D_t} d\mu_t = \int_{D_0} \det\left(\frac{\partial \mu_t}{\partial \mu_0}\right) d\mu_0 = \int_{D_0} d\mu_0 = \text{Vol}(D_0). \quad (10)$$

式中我们注意到，由于刘维尔定理的(8)式，雅可比行列式 $\det(\frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_0})$ 其实等于1。

相空间的分形结构

假设系统各粒子间的相互作用足够，以至于会产生混沌动力学。因此，系统在相空间中的演化将对初始条件极端敏感，从而，相空间两个邻近的初始相点，在相流的作用下一般来说会迅速地相互远离。结合上面关于刘维尔定理的推论，即有：给定相空间的一个初始小区域 D_0 (比如一个小球体)，在时间演化之下，由于对初始条件的极端敏感，它在某些方向上将被拉伸(这些方向上的邻近点在相互远离)，而又由于总体积要保持不变，它在其它方向上就必定会被压缩，而且拉伸以后的部分还可能会发生弯折、扭曲等一系列形变。

所以，经过了一段固定的时间 τ 之后， $D_\tau = g_\tau D_0$ 就会被拉扯成如图(1)所示的八爪鱼形状，其中每一条爪都被拉扯得很细长。而且由于我们所考察的相空间是一个高维空间，所以与图中所示的两维情况不同，实际可以拉伸的方向是很多的，八爪鱼 D_τ 的细长爪子其实非常多。

进一步，我们可以考察 $D_{2\tau}$ ，由于它是相流 g_τ 作用在 D_τ 上的结果，即 $D_{2\tau} = g_\tau D_\tau$ ，所以 $D_{2\tau}$ 必定是由前一步的八爪鱼 D_τ 再进行一个和上面类似的拉扯的结果。具体来说，就是把 D_τ 的每一个局部区域都进一步拉扯成和上面类似但是更小、爪子更细一些的八爪鱼。完全类似的道理，由于 $D_{n\tau} = g_\tau D_{(n-1)\tau}$ ，所以，在时间演化的第 n 步(即 $n\tau$ 时刻)所产生的相空间结构，其实是在第 $n-1$ 步的相空间结构的基础上再进行一个类似的拉扯而得到，这个拉扯会把 $D_{(n-1)\tau}$ 的每一个局部区域拉扯成更小、爪子更细的八爪鱼。整个这个过程其实就是一个所谓的分形迭代过程。现在，请大家停下来尽力想象一下，当这个迭代过程无限进行下去，我们最终得到的相空间结构 $D_{+\infty}$ 将会是什么？

对，我们将得到一个相空间“恶魔”，它有无数条无限细的爪子，这些爪子密密麻麻地相互纠缠着，像一个剪不断理还乱的毛线球一样，塞满了相空间的所有可达区域。或者我们也可以换一个比喻，相空间的整个可达区域就像一杯水，最初的 D_0 就像滴入水中的一滴墨，随着时间的演化，它会在其中纤维化(伸出细爪)、拉伸、扭曲，最后逐渐均匀地弥漫到整杯水



Figure 1: 相空间区域 D_0 在 g_τ 作用下变成 D_τ 。

中。是的，所有墨水的总体积依然和最初的墨滴一样，但是这些墨水变成了弥漫在整杯水中的无限精细的结构。 $D_{+\infty}$ 就是一个这样的无限精细的相空间结构。

然而我们的观测能力是有限的，我们无法识别这样的无限精细的结构，就好像我们无法识别出最终弥漫在水中的墨的精细结构一样，对于我们来说，这些墨就像是均匀地布满了整杯水。同样，对于我们来说， $D_{+\infty}$ 就像是均匀地布满了相空间的所有可达区域。

更精确地说，在相空间中，我们无法识别足够精细的结构，而只能把这相空间切分成足够小的但是体积有限的“像素”，在一个“像素”之内的 $D_{+\infty}$ 精细结构因为无法识别而要被模糊掉。正是在这样的模糊之后， $D_{+\infty}$ 才像是均匀地布满了相空间的所有可达区域。不妨记 $\bar{D}_{+\infty}$ 为 $D_{+\infty}$ “像素模糊”之后的结果，很显然 $\bar{D}_{+\infty}$ 的体积 $\text{Vol}(\bar{D}_{+\infty})$ 就不再是最初的 $\text{Vol}(D_0)$ 了(它现在布满整个相空间可达区域了)，而是相对于它大大膨胀了！

实际上，即使在有限时间，比如 $D_{n\tau}$ 中，也会包含一些很精细的相空间

结构，它是从 $D_{(n-1)\tau}$ 中那些八爪鱼爪子的细小尖端进一步拉扯而来的。因此，“像素模糊”对于 $D_{n\tau}$ 同样也有影响，只是由于 $D_{n\tau}$ 的精细结构没有 $D_{+\infty}$ 那么多，所以“像素模糊”对它的影响相对少一点。直观上很显然的是，随着 n 的增长， $D_{n\tau}$ 中的精细结构会越来越多，因此“像素模糊”对它的影响也就越来越大，“像素模糊”导致的体积膨胀也就越来越大。假设记 $\bar{D}_{n\tau}$ 为 $D_{n\tau}$ 像素模糊之后的结果。则直观上比较显然的是 $\text{Vol}(\bar{D}_{n\tau})$ 应该是 n 的增函数，即

$$\cdots < \text{Vol}(\bar{D}_{(n-1)\tau}) < \text{Vol}(\bar{D}_{n\tau}) < \cdots < \text{Vol}(\bar{D}_{+\infty}). \quad (11)$$

也即是说，在“像素模糊”以后，随着时间的增长，相空间区域的体积总是在不断膨胀的。

玻尔兹曼指出：对于一个宏观系统，假设从一个足够小的初始区域 D_0 出发，那么大体上区域 $\bar{D}_{n\tau}$ 内的所有状态在宏观上看起来都一样，大体上是系统同一宏观状态所对应的所有不同微观状态，因此 $\text{Vol}(\bar{D}_{n\tau})$ 大体上就是此宏观状态所对应的微观状态数目 Ω 。进而玻尔兹曼定义 $S_B = k_B \log(\text{Vol}(\bar{D}_{n\tau}))$ 为此宏观状态的玻尔兹曼熵。基于上面这个关于相空间区域体积膨胀的观察，玻尔兹曼进一步把这种体积膨胀现象解释成熵增加定律。特别的，最终熵最大的 $\bar{D}_{+\infty}$ 所对应的系统宏观状态就是热平衡态。

以上就是关于相空间分形结构的全部讲述。当然，我们这个讲述主要是提供一个直观物理图像，这个物理图像对于后文的理解也都很有帮助。尤其是我们初步提及了“像素模糊”的想法，后文会讨论这个想法的进一步发展。

刘维尔定理的证明

下面我们给出刘维尔定理的证明。很显然，要证明 $d\mu_t = d\mu_0$ ，只需证明 $\frac{\partial}{\partial t}(d\mu_t) = 0$ ，而这又等价于证明

$$d\mu_{t+\epsilon} = d\mu_t, \quad (12)$$

式中 ϵ 为一个无穷小的时间。要证明这个结果，我们需要用到如下线性代数恒等式

$$\det(I + A\epsilon) = 1 + \epsilon \text{Tr}(A), \quad (13)$$

式中 I 为 $n \times n$ 的单位矩阵， A 为任意 $n \times n$ 矩阵，也记作 $A_{n \times n}$ 。

下面证明(12)式。首先，

$$d\mu_{t+\epsilon} = \det\left(\frac{\partial\mu_{t+\epsilon}}{\partial\mu_t}\right)d\mu_t. \quad (14)$$

所以，要证明(12)式，只要证明 $\det\left(\frac{\partial\mu_{t+\epsilon}}{\partial\mu_t}\right) = 1$ 。由于 $\mu_{t+\epsilon} = \mu_t + \epsilon\dot{\mu}_t$ ，所以

$$\left(\frac{\partial\mu_{t+\epsilon}}{\partial\mu_t}\right)_{2m \times 2m} = I_{2m \times 2m} + \epsilon\left(\frac{\partial\dot{\mu}_t}{\partial\mu_t}\right)_{2m \times 2m}. \quad (15)$$

代入上面的恒等式(13)，即有

$$\begin{aligned} \det\left(\frac{\partial\mu_{t+\epsilon}}{\partial\mu_t}\right) &= 1 + \epsilon \text{Tr}\left(\frac{\partial\dot{\mu}_t}{\partial\mu_t}\right) = 1 + \epsilon \sum_{a=1}^m \left(\frac{\partial\dot{q}_t^a}{\partial q_t^a} + \frac{\partial\dot{p}_t^a}{\partial p_t^a}\right) \\ &= 1 + \epsilon \sum_{a=1}^m \left[\frac{\partial}{\partial q_t^a} \left(\frac{\partial H}{\partial p_t^a}\right) - \frac{\partial}{\partial p_t^a} \left(\frac{\partial H}{\partial q_t^a}\right)\right] = 1. \end{aligned} \quad (16)$$

最后一行我们代入了哈密顿正则方程。(12)式得证！进而刘维尔定理得证！

3 系综与刘维尔绘景

系综与吉布斯熵

给定系统处于某状态 μ_0 ，如果我们能对它进行完备且无限精确的测量，那我们就能确定这个状态，当然，它对应于相空间 \mathcal{M} 上的一个确定点。但，无限精确的测量是不可能的，测量总有误差，而且，由于我们所考察的是宏观系统，其涉及的粒子数目是巨量的，因此能测得每一个粒子的位置和动量的完备测量实际上也是不现实的。总之，我们对系统的微观信息必然有无知，往往只能了解到系统的部分信息，我们只能根据这些有限的信息对系统的微观状态进行一个推测，既然是推测，那就有不确定性，也即是说，我们只能推断系统处在各个状态的可能性大小。根据得到的信息，也许我们推断系统处于 μ_0 的可能性高一点，但是我们并不能100%确定 μ_0 ，对于我们来说，除了它之外，也许系统处于其它不同状态的可能性也非零。

所以，对于我们来说，只能根据得到的有限信息，对系统可能微观状态的概率分布进行一个推断，也即是说，无论真实系统的实在状态是什么(这个是我们不可能知道的)，我们只能推断关于系统可能状态的一个相空间概率分布，也就是一个相空间概率密度，记作 $\rho(\mu)$ 。作为概率分布， $\rho(\mu)$ 需要满足 $\rho(\mu) \geq 0$ ，以及归一化条件

$$\int_{\mathcal{M}} \rho(\mu) d\mu = 1. \quad (17)$$

再次强调一下： $\rho(\mu)$ 就是我们对系统微观状态的一种推断，反映了由于我们的无知而预计的系统处于各微观状态的可能性大小，称之为系综态，简称系综。

给定一个物理量 $\mathcal{O}(\mu)$ ，既然我们不能完全确定系统的状态，从而我们就不能完全确定这个物理量的值。不过，根据对系统各状态可能性大小的推断，我们完全可以计算出这个物理量的统计期望值(称之为系综平均)，即为

$$\langle \mathcal{O} \rangle_{\rho} = \int_{\mathcal{M}} \mathcal{O}(\mu) \rho(\mu) d\mu. \quad (18)$$

至于系综平均的结果怎么和实际的实验测量值进行比较，尤其是为什么可以进行比较，这个我们留待后文再进一步讨论。

为了度量我们对系统状态的推断中所包含的无知，可以定义如下吉布斯熵

$$S(\rho) = -k_B \int_{\mathcal{M}} d\mu \rho(\mu) \log(\rho(\mu)), \quad (19)$$

与标准的香农信息熵的定义相比，我们取了以 e 为底的对数而不是以2为底的对数，另外我们多乘了一个整体因子 k_B ，也就是玻尔兹曼常数。因此不难看出

$$S(\rho) = k_B \log(2) \times \text{用}\rho(\mu)\text{定义的香农熵}. \quad (20)$$

所以，吉布斯熵 $S(\rho)$ 的本质依然是信息熵，只是为了方便统计物理的应用，我们取了不同的单位，这样的单位选取本质上只是一种约定俗成，主要是为了使得对于宏观系统最终算出的吉布斯熵不是一个天文数字(注意 k_B 的数值非常小)。

吉布斯熵具有可加性。也即是说，假设整个系统可以分成 A, B 两部分，从而系统的状态 $\mu = (\mu_A, \mu_B)$ ，这里 μ_A, μ_B 分别为 A, B 部分的状态。并且假定两部分之间统计独立，即满足

$$\rho(\mu) = \rho_A(\mu_A)\rho_B(\mu_B), \quad (21)$$

ρ_A, ρ_B 分别为 A, B 部分的系综态。则 $\int d\mu \rho \log(\rho) = \int d\mu_A d\mu_B \rho_A \rho_B \log(\rho_A \rho_B) = \int d\mu_A \rho_A \log(\rho_A) + \int d\mu_B \rho_B \log(\rho_B)$ ，所以

$$S(\rho) = S(\rho_A) + S(\rho_B). \quad (22)$$

即整个系统的吉布斯熵 S 为 A, B 部分各自吉布斯熵的和。

哈密顿绘景

在哈密顿绘景中，我们认为系综态 $\rho(\mu)$ 是不变的，随时间演化的是物理量。给定一个相空间函数 $\mathcal{O}(\mu)$ ，记相应的物理量在 t 时刻为 $\mathcal{O}_t(\mu)$ ，其定义为

$$\mathcal{O}_t(\mu_0) \equiv \mathcal{O}(\mu_t) = \mathcal{O}(g_t \mu_0). \quad (23)$$

特别的，由于能量守恒，所以 $H_t(\mu_0) = H(\mu_t) = H(\mu_0)$ ，即 $H_t = H$ ！进而不难导出， \mathcal{O}_t 满足如下哈密顿方程

$$\frac{\partial \mathcal{O}_t}{\partial t} = \{\mathcal{O}_t, H\}. \quad (24)$$

以上方程(24)的具体推导如下(推导过程要代入哈密顿正则方程)，

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{O}_t(\mu_0)}{\partial t} &= \frac{\partial \mathcal{O}_{t+s}(\mu_0)}{\partial s} \Big|_{s=0} = \frac{\partial}{\partial s} \Big|_{s=0} \mathcal{O}(g_t g_s \mu_0) \\ &= \frac{\partial}{\partial s} \Big|_{s=0} \mathcal{O}_t(g_s \mu_0) = \frac{\partial \mathcal{O}_t}{\partial q_s^a} \frac{dq_s^a}{ds} \Big|_{s=0} + \frac{\partial \mathcal{O}_t}{\partial p_s^a} \frac{dp_s^a}{ds} \Big|_{s=0} \\ &= \frac{\partial \mathcal{O}_t}{\partial q_0^a} \frac{\partial H}{\partial p_0^a} - \frac{\partial \mathcal{O}_t}{\partial p_0^a} \frac{\partial H}{\partial q_0^a} = \{\mathcal{O}_t, H\}_{\mu_0}. \end{aligned} \quad (25)$$

式中泊松括号的下标 μ_0 表示计算泊松括号的时候是相对于相空间坐标 $\mu_0 = (q_0, p_0)$ 。这个推导也告诉我们，哈密顿方程(24)更清楚的写法应该是，

$$\frac{\partial \mathcal{O}_t(\mu_0)}{\partial t} = \{\mathcal{O}_t, H\}_{\mu_0}. \quad (26)$$

刘维尔绘景

在哈密顿绘景中，系综态不随时间演化，随时间演化的是物理量 \mathcal{O}_t ，它按照哈密顿方程(26)演化。这时候物理量的期望值可以写作

$$\langle \mathcal{O}_t \rangle_\rho = \int_{\mathcal{M}} \mathcal{O}_t(\mu_0) \rho(\mu_0) d\mu_0 = \int_{\mathcal{M}} \mathcal{O}(g_t \mu_0) \rho(\mu_0) d\mu_0. \quad (27)$$

但是，我们也可以对(27)式进行 $\mu_0 \rightarrow g_{-t} \mu_0$ 的变量代换(从而 $g_t \mu_0 \rightarrow g_t g_{-t} \mu_0 = g_0 \mu_0 = \mu_0$)，则有

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O}_t \rangle_\rho &= \int_{\mathcal{M}} \mathcal{O}(g_t \mu_0) \rho(\mu_0) d\mu_0 \\ &= \int_{\mathcal{M}} \mathcal{O}(\mu_0) \rho(g_{-t} \mu_0) d(g_{-t} \mu_0) \\ &= \int_{\mathcal{M}} \mathcal{O}(\mu_0) \rho(g_{-t} \mu_0) d\mu_{-t}. \end{aligned} \quad (28)$$

根据刘维尔定理，相空间的体积元在时间演化之下保持不变，从而 $d\mu_{-t} = d\mu_0$ 。另外再定义随时间演化的系综态 ρ_t

$$\rho_t(\mu_0) \equiv \rho(g_{-t} \mu_0). \quad (29)$$

从而即有

$$\langle \mathcal{O}_t \rangle_\rho = \int_{\mathcal{M}} \mathcal{O}(\mu_0) \rho_t(\mu_0) d\mu_0 = \langle \mathcal{O} \rangle_{\rho_t}. \quad (30)$$

也即是说，等价的，我们也可以认为物理量不随时间演化，永远为 \mathcal{O} ，随时间演化的是系综态，它按照 ρ_t 的定义进行演化。这就是**刘维尔绘景**。

完全类似于前面对哈密顿方程(24)的推导，根据 ρ_t 的定义(29)，不难导出它满足的运动微分方程，如下

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t} = -\{\rho_t, H\} = \{H, \rho_t\}. \quad (31)$$

这就是**刘维尔方程**。它更清楚的写法当然是

$$\frac{\partial \rho_t(\mu_0)}{\partial t} = \{H, \rho_t\}_{\mu_0}. \quad (32)$$

另外，根据 ρ_t 的定义(29)，不难得到

$$\rho_t(\mu_t) = \rho(g_{-t} \mu_t) = \rho(g_{-t} g_t \mu_0) = \rho(\mu_0). \quad (33)$$

很多书上也把这个结果写成

$$\frac{d}{dt}\rho_t(\mu_t) = 0. \quad (34)$$

它告诉我们，跟随着相空间一条给定的演化轨道，刘维尔绘景的系综态是一个常数。

请读者暂停一下，请根据 ρ_t 的定义(29)或者等价的(33)式摩想一下 $\rho_t(\mu)$ 随时间的演化情况。不妨假设初始时的 $\rho(\mu)$ 只分布在一个小区域 D_0 之内，且在这个区域内取常数，在 D_0 之外取零。则，根据(33)式， t 时刻这些概率将被输送到区域 D_t 内去，即是说， $\rho_t(\mu)$ 将会在区域 D_t 内取常数。现在，请结合前面关于相空间分形结构的讨论，想象随着时间的推移， $\rho_t(\mu)$ 将会是怎样的分布。很明显，随着时间的推移， $\rho_t(\mu)$ 将表现出越来越多越来越精细的相空间结构。

4 精细化熵与粗粒化熵，热力学第二定律

从刘维尔绘景来看，统计物理的核心就是根据对真实系统演化过程的了解建立对系综态演化的合理推断。给定系统的哈密顿量 H ，最简单的建立这种推断的方法是，于 $t = 0$ 时刻任取一个初始系综态 $\rho(\mu_0)$ ，然后让它按照刘维尔方程演化到任意时刻。其隐含的假设是，我们对系统演化过程的了解是无限精确的，对系统的一切无知都仅仅来源于初始时刻的无知，也就是来源于初始系综态 $\rho(\mu_0)$ 。

的确，为了度量我们的无知，可以计算 ρ_t 的吉布斯熵

$$S(\rho_t) = -k_B \int_{\mathcal{M}} d\mu \rho_t(\mu) \log(\rho_t(\mu)). \quad (35)$$

不难证明， $S(\rho_t)$ 实际上是守恒的！证明如下，

$$\begin{aligned} S(\rho_t)/k_B &= - \int_{\mathcal{M}} d\mu \rho_t(\mu) \log(\rho_t(\mu)) \\ &= - \int_{\mathcal{M}} d\mu_t \rho_t(\mu_t) \log(\rho_t(\mu_t)) = - \int_{\mathcal{M}} d\mu_t \rho(\mu_0) \log(\rho(\mu_0)) \\ &= - \int_{\mathcal{M}} d\mu_0 \rho(\mu_0) \log(\rho(\mu_0)) = S(\rho)/k_B. \end{aligned} \quad (36)$$

其中推导的第二行利用了 $\rho_t(\mu_t) = \rho(\mu_0)$, 即(33)式, 最后一行则利用了刘维尔定理。

由于 ρ_t 假定了我们对系统演化过程的了解是无限精确的, 所以常常称相应的 $S(\rho_t)$ 为系统的**精细化熵**, 很显然, 精细化熵是守恒的, 不依赖于时间。这正反映了系统的精细演化过程是信息守恒的。也即是说, 只要我们能对演化过程了解得无限精确, 则我们对系统的一切无知都源于初始时刻。但是, 由于混沌动力学的特征, 系统的演化过程表观上看起来却是越来越随机越来越混乱的, 表观上信息一直在丢失, 并不守恒!

表观上的信息不守恒来源于, 即使理论上我们能建立系综态的精细化演化 ρ_t , 实际上由于我们追踪真实系统演化的时间尺度不是无限精细的, 而且我们对真实系统演化过程的追踪能力也不是无限精细的, 所以, 我们对系统真实演化过程必然有所无知, 我们真正能建立的其实是所谓系综态的粗粒化(coarse grained)演化(或者说系综态的表观演化) ρ_t^c , 其具体定义稍后再谈。

表观上, 我们是在一个相对于日常生活的宏观时间尺度来说很小, 但是相对于系统微观过程的典型时间来说却很长的时间尺度 τ 上追踪真实系统演化的, 所谓粗粒化演化 ρ_t^c , 首先是以这个粗粒化时间尺度 τ (而不是无限精细的时间尺度) 为时间步长的演化。为了计算我们对系统的表观了解中所包含的无知, 其实应该计算的, 正是这种粗粒化演化所对应的熵, 称作**粗粒化熵** $S(\rho_t^c)$ 。而正如稍后我们将证明的, 这个粗粒化熵永远不会减少, 只可能随时间增加。

所谓的粗粒化演化, 具体来说, 是从对 t 时刻系综态的粗粒化推断 ρ_t^c 开始, 将之按照刘维尔方程演化到 $t + \tau$ 时刻 (τ 就是刚才说过的粗粒化时间尺度, 它相对宏观小而相对微观大, 有时也称这样的尺度为**物理小**), 得到

$$\rho_{t+\tau}(\mu) = \rho_t^c(g_{-\tau}\mu), \quad (37)$$

注意, 这一步是无限精确的。但是, 由于实际上我们对演化过程的了解不可能无限精确, 所以我们还要对 $\rho_{t+\tau}$ 进行粗粒化, 也就是模糊掉它的相空间精细结构, 进而得到 $t + \tau$ 时刻的粗粒化系综态 $\rho_{t+\tau}^c$ 。

(从这里也能看清为什么 τ 应该是一个相对于微观过程足够长的时间尺度, 因为否则相比于已经模糊了精细结构的 ρ_t^c , 在相流 g_τ 作用下, $\rho_{t+\tau}$ 就还来不及拉扯出有待进一步被模糊的新精细结构。)

如何才能模糊掉相空间的精细结构呢？为此我们把相空间划分成一个一个的“像素”，称之为相格或者相空间元胞，记为 $\{C_\alpha\}$, C_α 就是第 α 个相空间元胞。这些元胞不相重叠且体积固定，记每一个相空间元胞的体积为

$$\omega = \text{Vol}(C_\alpha), \quad (38)$$

它对所有的 α 均相同。而且由于是在考察粗粒化时间尺度下的演化，所以不妨把时间也同时离散化了，记时间步长为 τ (此步长为物理小)，第 i 步的时间为 t_i ，从而 $t_{i+1} = t_i + \tau$ 。所以根据上面的讲述，我们有

$$\rho_{t_{i+1}}(\mu) = \rho_{t_i}^c(g_{-\tau}\mu). \quad (39)$$

为了得到 $\rho_{t_{i+1}}^c$ ，我们定义

$$\rho_{t_{i+1}}^c(\mu) = \frac{1}{\omega} \int_{C_\alpha} d\mu' \rho_{t_{i+1}}(\mu'), \quad \text{对于 } \mu \in C_\alpha. \quad (40)$$

即假设在一个元胞内部， $\rho_{t_{i+1}}^c$ 取常数，数值为 $\rho_{t_{i+1}}$ 在此元胞内的平均值，这也就是模糊掉元胞之内 $\rho_{t_{i+1}}$ 的相空间精细结构，如图(2)所示。联

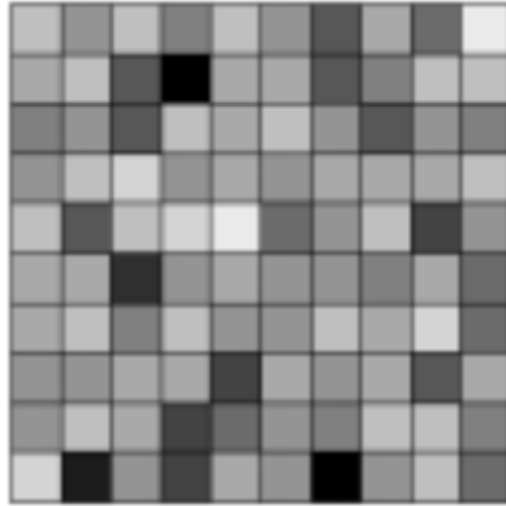


Figure 2: 粗粒化的系综态。颜色深浅的不同代表不同的概率取值。

合(39)式与(40)式，我们就把 t_i 时刻的粗粒化系综态 $\rho_{t_i}^c(\mu)$ 演化到了 t_{i+1} 时

刻。迭代这个过程就能得到 ρ_t^c 在所有宏观时间尺度上的演化，我们称之为**粗粒化演化**，它描述的就是系综态表观上的演化。

实际上，以上定义的粗粒化演化过程相当于相空间上的一部元胞自动机，只是每个元胞的“状态”（即相应的概率值）是连续而不是离散的。

下面我们来证明粗粒化演化过程信息并不守恒，相反，它相应的粗粒化熵永远不会减少，只可能增加！证明如下

$$\begin{aligned}
\delta S(\rho_{t_i}^c) &\equiv S(\rho_{t_{i+1}}^c) - S(\rho_{t_i}^c) = S(\rho_{t_{i+1}}^c) - S(\rho_{t_{i+1}}) \\
&= -k_B \int_{\mathcal{M}} d\mu \rho_{t_{i+1}}^c(\mu) \log(\rho_{t_{i+1}}^c(\mu)) + k_B \int_{\mathcal{M}} d\mu \rho_{t_{i+1}}(\mu) \log(\rho_{t_{i+1}}(\mu)) \\
&= k_B \left[- \int_{\mathcal{M}} d\mu \rho_{t_{i+1}}(\mu) \log(\rho_{t_{i+1}}^c(\mu)) + \int_{\mathcal{M}} d\mu \rho_{t_{i+1}}(\mu) \log(\rho_{t_{i+1}}(\mu)) \right] \\
&= k_B \int_{\mathcal{M}} d\mu \rho_{t_{i+1}}(\mu) \log\left(\frac{\rho_{t_{i+1}}(\mu)}{\rho_{t_{i+1}}^c(\mu)}\right) = S(\rho_{t_{i+1}} \parallel \rho_{t_{i+1}}^c) \geq 0. \tag{41}
\end{aligned}$$

式中第一行利用了精细化演化过程熵守恒，从而 $S(\rho_{t_i}^c) = S(\rho_{t_{i+1}})$ ，第三行代入了(40)式，并注意到在单个元胞之内， $\rho_{t_{i+1}}^c(\mu)$ 为常数。式中的 $S(\rho_{t_{i+1}} \parallel \rho_{t_{i+1}}^c)$ 就是所谓的相对熵，相对熵一定是大于等于零的，等于号当且仅当 $\rho_{t_{i+1}}^c = \rho_{t_{i+1}}$ 时才成立。这个结论说明，系综态的粗粒化演化是一个不断丢失信息的过程。

但是，上述定义的粗粒化演化过程有一个很大的缺陷，即它依赖于我们的相空间粗粒化尺度 ω 。为了消除这种依赖，严格来说我们需要取 $\omega \rightarrow 0$ 的极限。但，很显然，在 $\omega \rightarrow 0$ 的极限下，相空间的粗粒化就消失了， $\rho_{t_{i+1}}^c$ 将退回到 $\rho_{t_{i+1}}$ ，因此我们定义的粗粒化演化过程就退回为精细化演化过程，从而也就不能用来描述系综态表观上的演化了。

解决问题的出路在于注意到，统计物理描述的是宏观系统，因此严格来说还要取另一个极限，即所谓的热力学极限，它取粒子数目 $N \rightarrow \infty$ ，系统所占的空间体积 $V \rightarrow \infty$ ，同时保持 N/V 固定。因此实际上，最终我们要取两个极限：热力学极限和 $\omega \rightarrow 0$ 的极限。

如果先取 $\omega \rightarrow 0$ 的极限，那正如刚才说过的，粗粒化就消失了，粗粒化演化就退回为精细化演化。但是，如果先取**热力学极限**，再取 $\omega \rightarrow 0$ 的极限，而且假设这两个极限不可交换顺序，那么 $\rho_{t_{i+1}}^c$ 就可能不会退回 $\rho_{t_{i+1}}$ ，这是因为在热力学极限下，相空间是无穷维的，因此元胞内取平均的操作涉及到了无穷重积分，从而使得即使接着再取 $\omega \rightarrow 0$ ， $\rho_{t_{i+1}}^c$ 也不会退

回 $\rho_{t_{i+1}}$ 。这样一来，粗粒化演化过程就会最终保留下来，并且消除了对粗粒化尺度的依赖，从而就可以真正描写系综态的表观演化。

通常称这种先取热力学极限再取 $\omega \rightarrow 0$ 定义的粗粒化熵为**热力学熵**，这样一来，上文的证明就告诉我们：**孤立系统的热力学熵永远不会减少**，记作

$$\frac{dS(\rho_t^c)}{dt} \equiv \frac{\delta S(\rho_{t_i}^c)}{\tau} \geq 0. \quad (42)$$

这就是著名的**热力学第二定律**，也称作**熵增加原理**。

在实际应用中，为了得到热力学第二定律，我们并不真的需要取 $N \rightarrow \infty$ ，只需要注意到，实际中我们对相空间结构的识别总有一个精细尺寸，它可能很小，但不是零(因为我们对相空间结构并没有无穷的分辨率)，因此只需要让所考察的系统相对于这个精细尺寸来说足够大就可以了。比方说，房间会自发地越来越乱，这种表观上的熵增加就是因为，房间的大小相对于人眼的分辨尺寸来说很大，因此热力学第二定律可以适用。

特别的，如果某 t_i 时刻 $\rho_{t_i}^c$ 取如下形式(其中 $\text{Vol}(\overline{D}_{t_i})$ 是相空间的某区域)

$$\rho_{t_i}^c(\mu) = \begin{cases} \frac{1}{\text{Vol}(\overline{D}_{t_i})}, & \mu \in \overline{D}_{t_i} \\ 0, & \mu \text{ 不属于 } \overline{D}_{t_i} \end{cases}. \quad (43)$$

则根据吉布斯熵的定义，不难得到

$$S(\rho_{t_i}^c) = k_B \log (\text{Vol}(\overline{D}_{t_i})), \quad (44)$$

正好与玻尔兹曼熵一致。这时候我们这里证明的热力学第二定律大体上就等同于关于相空间分形结构的讨论中提到的熵增加定律。只不过之前那里是直观的讨论，而现在是更具一般性也更严格的证明。

热力学第二定律告诉我们，孤立系统任何自发的宏观过程前后，热力学熵的增量 $\delta S \geq 0$ 。如果， $\delta S > 0$ ，那此过程必定不可逆，因为逆过程意味着熵减少，而这是不可能自发进行的。如果， $\delta S = 0$ ，那此过程就称作可逆过程。反过来，对于孤立系统的一个过程，假设记其发生前后系统的宏观状态为 A, B ，则如果这个过程可逆，就意味着从 A 可以演化到 B ，反过来也一样，从 B 也可以演化到 A ，那这就意味着这两个宏观状态的粗粒化信息

是等价的，从而其热力学熵就是一样的，从而必有 $\delta S = 0$ 。当然，可逆过程往往是一种理想极限，现实中的宏观过程都是不可逆的。

热平衡态

如果一个孤立系统的热力学熵随着时间单调递增，并最终达到一个极大值稳定下来，我们就称这个孤立系统在**自发热化**，最终的极大熵状态(宏观状态)就称之为**热平衡态**。(当然，也有一些系统，它的上述两个极限可以交换顺序，从而其热力学熵就等于其精细化熵，是恒定不变的！这样的系统当然不会自发热化。比方说 N 个相互之间没有任何相互作用的粒子所组成的孤立系统就是一个这样的不会自发热化的系统。)

一旦孤立系统达到热平衡态，其热力学熵将在极大值上保持不变，除非改变系统所处的宏观条件。由于热力学熵保持不变，这就意味着热平衡时，粗粒化系综态不再随时间演化，即 $\rho_{t_{i+1}}^c = \rho_{t_i}^c$ ，也就是与时间无关，不妨简记为 ρ^c 。给定孤立系统所处的宏观条件(比如给定总能量和总体积等等)，一般来说，最终的热平衡态是唯一的，也就是说无论从任何满足给定宏观条件的初始 $\rho_{t=0}^c$ 开始演化，最终得到的都应该是同一个 ρ^c 。这也就是说，热平衡时的 ρ^c 应该是在给定宏观条件下，使得泛函 $S(\rho^c)$ 取极大的唯一系综态。因此， ρ^c 可以通过将泛函 $S(\rho^c)$ 对 ρ^c 变分取极大值来确定。特别的，这样的 ρ^c 当然完全由系统所处的宏观条件决定。

不仅如此，注意到 $\rho_{t_i}^c$ 已经粗粒化了，因此直接对它再次粗粒化(即进行上面定义过的相格模糊)结果将依然是它本身。结合粗粒化演化过程的定义，就告诉我们，热平衡时使得 $\rho_{t_{i+1}}^c = \rho_{t_i}^c$ 成立的前提是 $\rho_{t_{i+1}} = \rho_{t_i}^c$ 。但是， $\rho_{t_{i+1}}$ 本来就是按照刘维尔方程将 $\rho_{t_i}^c$ 往前演化一个时间步的结果，既然热平衡时这一步演化保持了系综态不变，那根据刘维尔方程(32)，即有 $\{H, \rho_{t_i}^c\} = 0$ ，也即

$$\{\rho^c, H\} = 0. \quad (45)$$

值得说明的是，精细化系综态是不可能满足 $\{\rho_t, H\} = 0$ 的，因为相空间分形结构的物理图像讨论告诉我们，精细化系综态永远在演化，产生越来越精细的相空间结构，永远不会达到稳定。

由于热平衡态的熵极大，因此，它也就是我们对系统的微观信息缺失得最多的宏观状态，是我们对系统微观信息最无知的宏观状态。

单位相格

考虑到量子力学以后，相空间元胞的体积 ω 就不能任意小了，而是有一个最小的元胞，称作单位相格，其体积为 $(2\pi\hbar)^m$ ，式中 \hbar 为约化的普朗克常数。

为了说清楚这个结果怎么来的，不妨让我们先考察自由度数目 $m = 1$ 的情况。根据海森堡不确定原理，位置和动量的不确定度满足 $\delta q \delta p \geq \hbar/2$ 。这意味着在相空间中，位置和动量的测量不能同时精确，最小可分辨区域的大小约为 $\delta q \delta p \sim \hbar$ 。

进一步，根据玻尔-索末菲量子化条件，对于单自由度的周期系统，相空间中闭合轨道所围的面积必须是 $(2\pi\hbar)$ 的整数倍，即

$$\oint p dq = n(2\pi\hbar). \quad (46)$$

量子数 n 每增加1，相应于新增一个量子态。而由于 n 每增加1，对应的轨道所围面积增加 $(2\pi\hbar)$ ，这暗示每个量子态占据的相空间面积为 $(2\pi\hbar)$ 。综合这个结果和上面不确定原理的考察结果，我们可以得到结论：相空间的最小可分辨区域具有面积 $(2\pi\hbar)$ ，称之为单位相格，它正好可以被一个量子态占据。

推广到多自由度系统，相应的玻尔-索末菲量子化条件为

$$\oint p^a dq^a = n_a(2\pi\hbar), \quad (47)$$

每个自由度独立量子化。从而单位相格的体积就是各自由度贡献的乘积，也就是 $(2\pi\hbar)^m$ 。

这一讨论带给我们一个额外的成果，即如果将相空间体积元 $d\mu$ 的定义修改成

$$d\mu \equiv \frac{d^m q d^m p}{(2\pi\hbar)^m}, \quad (48)$$

那它计算的就是这一体积微元内所包含的单位相格的数目！或者说这一体积微元内占据的量子态的个数。特别的，这样修改以后的体积元是无量纲的。由于归一化条件为 $\int d\mu \rho(\mu) = 1$ ，所以这样修改以后，相空间概率密

度也跟着变成无量纲的了。因此这样修改以后，吉布斯熵的定义就更自然了(因为log的自变量自动无量纲了)

$$S(\rho) = -k_B \int_{\mathcal{M}} d\mu \rho(\mu) \log(\rho(\mu)), \quad (49)$$

不仅如此，这样修改以后吉布斯熵才正好是相应量子熵的经典极限。因此，从现在开始，我们都默认使用这一修改后的体积元定义。

全同粒子

还有一个修正也值得谈一下，即如果系统中的这 N 个粒子都是同一种粒子，也就是相互之间不可区分的全同粒子。那么在进行相空间积分时还要稍作修改，具体来说，就是需要将相空间体积元进一步修正成

$$d\mu \equiv \frac{1}{N!} \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (50)$$

即要多除以一个 $N!$ 。

修改的原因如下：假设记第 i 个粒子的位置和动量为 $(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ ，则如果这些都是全同粒子，那相点 $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ 与粒子任意置换以后的相点 $(\mathbf{q}_{P(1)}, \mathbf{q}_{P(2)}, \dots, \mathbf{q}_{P(N)}, \mathbf{p}_{P(1)}, \mathbf{p}_{P(2)}, \dots, \mathbf{p}_{P(N)})$ (式中 P 代表置换操作)就要等同为同一点，因为由于粒子间不可区分，它们描述同一个微观状态。由于 N 个粒子共有 $N!$ 种不同的置换，所以我们实际上要把 $N!$ 个相点进行这样的等同。如此一样，系统的相空间就不再是原来的 \mathcal{M} 了，而是进行这样的等同以后的 \mathcal{M}/S_N ，这里 S_N 代表 $N!$ 个不同置换的集合。如此一来，计算相空间积分的时候，就应该是像下面这样积

$$\int_{\mathcal{M}/S_N} d\mu[\dots], \quad (51)$$

[...]代表被积函数。如果为了方便我们依然将积分区域保持为原来的 \mathcal{M} ，那我们就多算了 $N!$ 倍，从而要额外除以 $N!$ ，即

$$\int_{\mathcal{M}/S_N} d\mu[\dots] = \frac{1}{N!} \int_{\mathcal{M}} d\mu[\dots]. \quad (52)$$

当然，等效的观点就是将原来的积分体积元修改成(50)，同时依然将系统相空间取为原来的 \mathcal{M} 。

5 再谈热平衡态以及温度的概念

根据前面的定义，一个自发热化的孤立系统，其热力学熵达到极大值的宏观状态就是热平衡态。本节我们系统地研究一下这种热平衡态。

我们常常把孤立系统分成多个宏观部分，每一个部分就是一个子系统，子系统依然是宏观系统，只是通常并不是孤立系统，因为不同的子系统之间存在相互作用，不过，子系统中与周围部分发生相互作用的主要是那些在子系统表面附近的粒子，这些粒子的数目与自子系统中粒子总数的比值随着子系统尺寸的增加而迅速下降。因此，当子系统足够大时(指在热力学极限下)，它与周围部分相互作用的能量比子系统的内能要小得多，因此可以说子系统是“准孤立”的。当然，子系统的准孤立性只在不太长的时间间隔内才成立，而在足够长的时间间隔内，子系统之间的相互作用不管多么微弱，总会表现出来。不仅如此，整个系统的热力学平衡之所以能建立，归根结底就是靠这些比较微弱的相互作用。

各子系统之间是彼此微弱地相互作用着，这一事实相当于：当子系统足够大时，可以认为各子系统之间是统计独立的。进而吉布斯熵的可加性告诉我们：在热力学极限下，整个系统的热力学熵可以认为是各个子部分热力学熵的和。由于整个系统可以分解成的子部分的数目正比于整个系统的规模，因此一个合理的推论是：在热力学极限下，整个系统的热力学熵将正比于系统的规模(也即是正比于粒子数 N)。

在热力学极限下满足正比于系统规模以及可加性这样两个要求的物理量就称作广延量。因此，热力学熵是一个广延量，很显然，系统的总能量也是一个广延量(假设子部分之间的相互作用很微弱，相互作用能相比可以忽略)。其它的广延量还有比如系统的体积，系统的粒子数等等。

假设我们的孤立系统在力学上是通过固定 n 个广延量 $x_i, i = 1, 2, \dots, n$ (不妨记作矢量 $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$)来刻画。也就是说通过施加外力改变 \mathbf{x} 的值，我们就可以对系统做功。固定 \mathbf{x} 的值，就是没有外力对系统做功，这当然是孤立系统的一个必然要求。另外，孤立系统的能量守恒就意味着总能量 E 也是给定的。总之，我们假定孤立系统所处的宏观条件由 $n + 1$ 个状态变量 (E, \mathbf{x}) 刻画(这里先不考虑粒子数目改变的可能性)。

当孤立系统处于热平衡态时，由于其热力学熵 $S(\rho^e)$ 达到极大值，前文说过，这时相应的粗粒化系综态 ρ^e 完全由宏观条件 (E, \mathbf{x}) 决定，所以热平衡

态时的热力学熵也必然完全由 (E, \mathbf{x}) 决定，可以记作 $S(E, \mathbf{x})$ 。所以，热平衡态熵极大告诉我们的第一个推论就是，热平衡时的热力学熵必然是一个宏观状态函数，完全由系统的宏观条件 (E, \mathbf{x}) 决定。

不妨举一个例子，如图(3)所示，考察一个被分隔成 n 个不同区域的气体系统，各区域体积是给定的，不同区域之间的分隔壁透热，但是不透物质，最外面把整个系统围起来的壁则是绝热的。这个系统就是一个孤立系统，其 $\mathbf{x} = (v_1, v_2, \dots, v_n)$ ，其中 v_i 是第 i 个区域的体积。因此

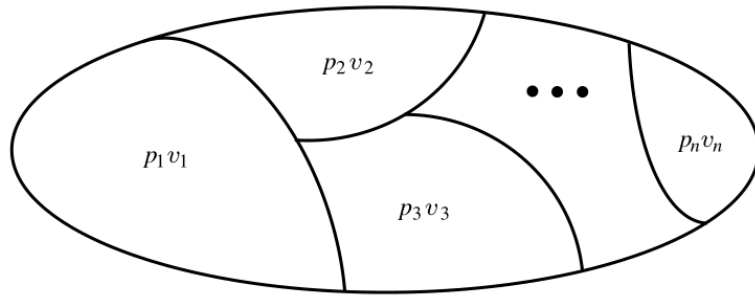


Figure 3: 一个孤立系统的例子

根据上面的分析，这个系统达到热平衡时，其热力学熵是一个状态函数 $S(E, v_1, v_2, \dots, v_n)$ 。

回到一般性的讨论。假设我们把所考察的热平衡孤立系统任意分成 A , B 两部分，根据广延量的可加性，相应即有

$$E = E_A + E_B, \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}_A + \mathbf{x}_B. \quad (53)$$

根据子系统的准孤立性，热平衡时 A , B 两部分各自的热力学熵必然分别为 $S_A(E_A, \mathbf{x}_A)$, $S_B(E_B, \mathbf{x}_B)$ 。虽然总能量 E 是固定的，但是 E_A 和 E_B 均是变量。热平衡时熵取极大值就意味着必定有

$$\frac{\partial S}{\partial E_A} = 0. \quad (54)$$

利用熵的可加性 $S = S_A + S_B$ ，即有

$$0 = \frac{\partial S_A}{\partial E_A} + \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \frac{dE_B}{dE_A} = \frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B}. \quad (55)$$

换言之，热平衡时必定有

$$\frac{\partial S_A}{\partial E_A} = \frac{\partial S_B}{\partial E_B}. \quad (56)$$

由于 A, B 两部分是任意分的，这就意味着子系统熵对能量的偏导在整个系统内部处处一样，通常记这个偏导的结果为 $1/T$,

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E}. \quad (57)$$

因此，热平衡时系统各部分的 T 相同，称之为**温度**。至于为什么不把 $1/T$ 叫温度，是因此称 T 为温度比较符合我们对温度的日常直觉。

因此热平衡时系统各部分的温度得一样。这就说明温度这个量必定不具备可加性，并且其值与系统规模无关，这样的量就称作强度量。但正如熵一样，温度显然也是一个纯粹统计性质的量，是在宏观系统中涌现出来的，在微观上没有意义。

假设让某个子系统与一个巨大的热库接触，与热库一起构成一个孤立系统，则根据上面的讲述，热平衡时，这个子系统的温度必定与热库温度达成一致。假设保持子系统的 \mathbf{x} 不变，让整个孤立体系经历一个可逆过程，使得子系统的能量增加 dE ，则根据上面关于温度的定义，必定有

$$dE = TdS \quad \text{假如保持}\mathbf{x}\text{不变}, \quad (58)$$

由于这个能量增量不是外力做功的结果(因为 \mathbf{x} 固定)，所以它只能是从热库吸收的热量，记作 Q ，所以在可逆过程中，

$$dS = \frac{Q}{T}, \quad (59)$$

即在可逆过程中系统从热库吸收的热量与温度的比值等于系统熵的增量。当然，如果是放热，那就是熵减少。

反过来，假设整个孤立体系经历的是一个不可逆过程，结果是使得子系统从热库吸收热量 Q 。也就是说，热库吸热为 $-Q$ (即放热)。由于热库是巨大的，其吸放热过程均可以看作是在平衡态下进行的，因此是可逆的。从而根据上面的分析，在这个过程中热库熵的增量 $dS_R = -Q/T$ 。依然记子系统熵的增量为 dS ，则在这个过程中，整个孤立体系总熵的

增量为 $dS + dS_R = dS - Q/T$, 由于这是一个不可逆过程, 所以必定有 $dS + dS_R > 0$, 也即是

$$dS > \frac{Q}{T}. \quad (60)$$

即系统在不可逆过程中熵的增量大于吸热量与温度之比。通常称这为克劳修斯不等式。

现在, 让我们考虑 A, B 两个一起组成了孤立系统, 但是彼此并没有达成热平衡的物体。它们的温度分别为 T_A, T_B 。假设把这两个物体相接触, 那么随着时间的推移, 这两个物体将逐渐趋于热平衡, 它们的温度将逐渐趋于相同。在这个过程中, 总熵 $S = S_A + S_B$ 是增加的, 即

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_A}{dt} + \frac{dS_B}{dt} = \frac{\partial S_A}{\partial E_A} \frac{dE_A}{dt} + \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \frac{dE_B}{dt} > 0. \quad (61)$$

由于总能量保持守恒, 所以 $\frac{dE_A}{dt} + \frac{dE_B}{dt} = 0$, 因此

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right) \frac{dE_A}{dt} = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \frac{dE_A}{dt} > 0. \quad (62)$$

假设两个物体温度均为正, 且 B 物体的温度比 A 高, $T_B > T_A > 0$, 那么即有 $\frac{dE_A}{dt} > 0$, 相应也有 $\frac{dE_B}{dt} < 0$, 即 B 物体的能量在减少, 而 A 物体的能量在增加, 也即是说, B 物体在向 A 物体传热。因此, 热量总是从高温物体自发传向低温物体, 而不是反过来。这是热力学第二定律的必然推论。但是, 如果 B 的温度为负(是的, 负温度虽然不常见, 但有时是可以实现的), $T_B < 0$, 而 A 的温度为正 $T_A > 0$, 那类似的也能得出, B 物体会向 A 物体传热! 看起来就像是, 负温度是一个比任何正温度更高的温度。

回到把孤立系统分成 A, B 两部分的讨论。与引入温度概念时的相关推导完全类似, 熵取极大值的要求也必然告诉我们

$$\frac{\partial S_A}{\partial \mathbf{x}_A} = \frac{\partial S_B}{\partial \mathbf{x}_B} \quad \text{热平衡时}, \quad (63)$$

即热平衡时系统各部分的熵对本部分力学状态变量 \mathbf{x} 的偏导在不同部分之间保持相等。通常定义这一偏导为

$$\frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} \equiv \frac{\mathbf{J}}{T}. \quad (64)$$

由于热平衡时温度 T 在各部分之间保持相等，因此这就说明，热平衡时上式定义的量 \mathbf{J} 在各部分之间保持相等。很显然， $\mathbf{J} = (J_1, J_2, \dots, J_n)$ 和温度一样，是强度量。

以图(3)中所示的孤立系统为例，这时候 $\mathbf{x} = (v_1, v_2, \dots, v_n)$ ，相应的 \mathbf{J} 则是各区域的压强，即 $\mathbf{J} = (p_1, p_2, \dots, p_n)$ ，上述结论告诉我们，热平衡时各区域内部的压强为常数。

综合(57)式和(64)式，即有

$$dS = \frac{1}{T}(dE + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x}). \quad (65)$$

或者也可以重写成

$$dE = TdS - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x}. \quad (66)$$

其中 TdS 是系统吸收的热量 Q ，而 $-\mathbf{J} \cdot d\mathbf{x}$ 则是通过改变系统力学状态变量而向系统输入的能量，因此通常称之为外力对系统所做的功，记作 $W = -\mathbf{J} \cdot d\mathbf{x}$ 。所以(66)式的含义就是，系统能量的增量等于它吸收的热量加上外力对它做的功，即 $dE = Q + W$ 。这也就是热力学第一定律。

如果我们反解 $S = S(E, \mathbf{x})$ ，进而得到 $E = E(S, \mathbf{x})$ ，即把 (S, \mathbf{x}) 看作基本的宏观状态变量。则(66)式告诉我们

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{J} = - \left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}} \right|_S. \quad (67)$$

正因为如此，所以通常又把 \mathbf{x} 称之为系统的广义坐标，而 \mathbf{J} 则称之为广义力。

常常也会定义一个量 $F(T, \mathbf{x})$

$$F(T, \mathbf{x}) = \text{extrem}_S [E(S, \mathbf{x}) - TS], \quad (68)$$

式中 extrem_S 表示对变量 S 求极值。从而由(66)式即可以得到 $dF = dE - SdT - TdS = -SdT - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x}$ ，即

$$dF = -SdT - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x}. \quad (69)$$

后文我们会以一种不同的方式重新推导这一热力学恒等式。

6 微正则系综

通常称孤立系统热平衡时的系综 ρ^c 为微正则系综，本节我们来具体确定它。确定的办法前文已经说过，就是利用热平衡时熵极大，也就是将泛函 $S(\rho^c)$ 对 ρ^c 变分求极值。这里对 ρ^c 的约束就是归一化条件。

不过要注意到我们的孤立系统是处于给定宏观条件下的，这些条件包括给定了它的总能量 E ，也包括力学条件 \mathbf{x} (比方说系统的总体积)，这种力学条件通常是通过在系统的边界加上很强的约束外力来达成的。也即是说，系统的哈密顿量其实是依赖于 \mathbf{x} 的，严格来说要记作 $H(\mu, \mathbf{x})$ 。

由于能量守恒，而且总能量为 E ，所以 ρ^c 只能分布在相空间的等能量曲面 $H(\mu, \mathbf{x}) = E$ 上，不妨记这张等能量曲面为 $\Sigma(E, \mathbf{x})$ 。不过，由于 ρ^c 是粗粒化系综态，因此实际上它是分布在 $E < H(\mu, \mathbf{x}) < E + \delta E$ 的能量薄层之内， δE 很小，它来自于对等能量曲面的粗粒化。也即是说， ρ^c 必定具有如下形式

$$\rho^c(\mu) = \begin{cases} \sigma^c(\mu) \frac{1}{\delta E}, & \mu \in \text{上述能量薄层} \\ 0, & \mu \text{不属于上述能量薄层} \end{cases}. \quad (70)$$

其中待定的 $\sigma^c(\mu)$ 只在等能量曲面 $\Sigma(E, \mathbf{x})$ 上有定义。

记上述能量薄层的相空间体积元为 $d\mu = d\Omega \delta E$ ，其中 $d\Omega$ 为等能量曲面 $\Sigma(E, \mathbf{x})$ 上的面积元。则， $\rho^c(\mu)$ 的归一化条件成为

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{M}} d\mu \rho^c(\mu) &= \int_{E < H(\mu) < E + \delta E} d\Omega \delta E \sigma^c(\mu) \frac{1}{\delta E} \\ &= \int_{\Sigma(E, \mathbf{x})} d\Omega \sigma^c(\mu) = 1. \end{aligned} \quad (71)$$

不妨记 $\Sigma(E, \mathbf{x})$ 的总面积为 $\Omega(E, \mathbf{x})$ ，即

$$\Omega(E, \mathbf{x}) = \int_{\Sigma(E, \mathbf{x})} d\Omega = \int_{\mathcal{M}} d\mu \delta(H(\mu, \mathbf{x}) - E). \quad (72)$$

这里 $\delta(H(\mu, \mathbf{x}) - E)$ 是狄拉克 δ 函数。 $\Omega(E, \mathbf{x})$ 也称作等能量曲面 $\Sigma(E, \mathbf{x})$ 上的总微观态数目。

类似的，不难算得

$$\begin{aligned} S(\rho^c) &= -k_B \int_{E < H(\mu, \mathbf{x}) < E + \delta E} d\mu \rho^c(\mu) \log(\rho^c(\mu)) \\ &= -k_B \int_{\Sigma(E, \mathbf{x})} d\Omega \sigma^c(\mu) \log(\sigma^c(\mu)) + k_B \log(\delta E). \end{aligned} \quad (73)$$

不妨将这个结果记作 $S(\rho^c) = S_G(\sigma^c) + k_B \log(\delta E)$ 。也即是说，在给定宏观条件下求泛函 $S(\rho^c)$ 的极大值等价于求如下泛函的极大值

$$S_G(\sigma^c) = -k_B \int_{\Sigma(E, \mathbf{x})} d\Omega \sigma^c(\mu) \log(\sigma^c(\mu)). \quad (74)$$

满足的约束条件为

$$\int_{\Sigma(E, \mathbf{x})} d\Omega \sigma^c(\mu) = 1. \quad (75)$$

不难用拉格朗日乘子法求得，以上变分问题的解为 $\sigma^c(\mu)$ 取常数¹，进一步根据 σ^c 的归一化条件(71)，可得

$$\sigma^c(\mu) = \frac{1}{\Omega(E, \mathbf{x})}. \quad (78)$$

代入 $S_G(\sigma^c)$ 的表达式可得 $S_G = k_B \log(\Omega(E, \mathbf{x}))$ 。

因此，孤立系统热平衡时的系综为

$$\rho^c(\mu) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, \mathbf{x}) \delta E}, & \mu \in \text{前述能量薄层} \\ 0, & \mu \text{不属于前述能量薄层} \end{cases}. \quad (79)$$

¹变分求解过程如下：首先 $S_G(\sigma^c)$ 的变分为

$$\delta S_G = -k_B \int_{\Sigma(E, \mathbf{x})} d\Omega [\log(\sigma^c(\mu)) + 1] \delta \sigma^c(\mu). \quad (76)$$

进一步对约束条件使用拉格朗日乘子法，即可以得到如下变分求极值的方程(λ 为拉格朗日乘子)

$$\begin{aligned} 0 &= -k_B \int_{\Sigma(E, \mathbf{x})} d\Omega [\log(\sigma^c(\mu)) + 1] \delta \sigma^c(\mu) + \lambda \int_{\Sigma(E, \mathbf{x})} d\Omega \delta \sigma^c(\mu) \\ &= -k_B \int_{\Sigma(E, \mathbf{x})} d\Omega [\log(\sigma^c(\mu)) - (\lambda/k_B - 1)] \delta \sigma^c(\mu) \\ &\Rightarrow \log(\sigma^c(\mu)) = (\lambda/k_B - 1). \end{aligned} \quad (77)$$

这就等价于 $\sigma^c(\mu)$ 为常数。

即热平衡时的系综在前述能量薄层内**等概率分布**，或者更简单地说，热平衡系综在等能量曲面 $\Sigma(E, \mathbf{x})$ 上等概率分布。相应的热力学熵为 $S(\rho^c) = k_B \log(\Omega(E, \mathbf{x})) + k_B \log(\delta E)$ 。由于 $k_B \log(\delta E)$ 这一项并不正比于 N ，因此在 N 很大的热力学极限下，这一项相比于前面的广延项可以忽略。因此，我们直接就把 $k_B \log(\Omega(E, \mathbf{x}))$ 当作热平衡时的热力学熵，写作

$$S(E, \mathbf{x}) = k_B \log(\Omega(E, \mathbf{x})). \quad (80)$$

很显然，孤立系统热平衡时这个热力学熵公式与玻尔兹曼熵完全一致！

通常称孤立系统热平衡时这种满足等概率分布的系综为**微正则系综**。它告诉我们，孤立系统热平衡时所有可能的微观态以相等的概率出现，这也就是所谓的**等概率原理**。值得注意的是，等概率原理描述的是粗粒化系综，而不是精细化系综，后者根本就没有热平衡的概念。

遍历性，以及系综平均等于时间平均

对等概率原理的一个直观解释是：当孤立系统达到热平衡态时，在一个从微观来看足够长的时间 τ 之内，系统在相空间中的演化路径会遍历等能量曲面 $\Sigma(E, \mathbf{x})$ 上的每一个点。换言之，热平衡态时，系统在演化过程中会等概率地访问等能面上所有可能的微观状态。通常称这一解释为各态历经假说。

当然，以上解释并不是实际发生的情况，因为等概率原理是粗粒化之后才有的结果。实际的情况很可能是这样的，系统在足够长的时间 τ 内，其相轨迹可以无限接近等能面上任何一点。也即是说，系统虽然不会精确地经过每一个点，但它会访问到任意指定点附近任意小的邻域。这称之为准各态历经性。

根据各态历经假设，我们就能回答前文在引入系综概念时就提出的问题，即为什么系综概念是有效的(至少对热平衡态)，或者说为什么对一个物理量求系综平均的结果可以和实验上对这个物理量的实际测量结果比较？

具体回答是这样的：首先，在哈密顿绘景中一个物理量 $\mathcal{O}_t(\mu_0) = \mathcal{O}(\mu_t)$ 的时间平均定义如下

$$\overline{\mathcal{O}(\mu_t)} \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{O}(\mu_t) dt. \quad (81)$$

当然，实际中 τ 并不需要真的趋于无穷，只需要相对于微观时间尺度足够长就可以了，甚至在宏观上看来可以是一个比较短的时间。由于实际测量一个物理量都需要持续测一段宏观的时间，所以实验中对物理量的测量值实际就是它的时间平均值。其次，当系统在长时间 τ 内遍历了整个等能面时，计算时间平均 $\overline{\mathcal{O}(\mu_t)}$ 就相当于把系统在每个微观状态 i 上停留的时间比例 t_i/τ 乘以该状态下的物理量值 $\mathcal{O}(i)$ ，然后对所有状态求和：

$$\overline{\mathcal{O}(\mu_t)} = \sum_i \frac{t_i}{\tau} \mathcal{O}(i). \quad (82)$$

然后，如果系统是各态历经的，那么它在每个允许的微观状态 i 上停留的时间比例 t_i/τ ，在 $\tau \rightarrow \infty$ 时，就恰好等于该微观状态在微正则系综中出现的概率 $P_i = \rho^c(i)d\mu$ 。因此

$$\overline{\mathcal{O}(\mu_t)} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \sum_i \frac{t_i}{\tau} \mathcal{O}(i) = \sum_i P_i \mathcal{O}(i) = \int_{\mathcal{M}} d\mu \rho^c(\mu) \mathcal{O}(\mu) = \langle \mathcal{O}(\mu) \rangle_{\rho^c}. \quad (83)$$

从而时间平均等于系综平均。因此用系综平均算出来的物理量期望值可以和其实验测量值比较。

当然，除了前面讨论的准各态历经性之外，各态历经假设还有其它的问题。比如数学上已经证明，绝大多数真实的物理系统并不会严格遍历整个等能面，有时候系统会被限制在等能面的一个子集内运动。但是通常人们相信，对于自由度非常大(宏观系统)且相互作用足够复杂的系统，在物理上感兴趣的观测时间尺度 τ 之内，系统能够访问到其相空间(等能面)中那些对系综平均有显著贡献的绝大部分区域。这使得时间平均和系综平均在物理观测精度上是不可区分的。实验和模拟结果都强烈支持这种等价性在宏观系统中的有效性。

最后，以上对时间平均与系综平均等价性的论证虽然只针对孤立系统的热平衡态，也就是微正则系综。但是，对于与外界环境有能量或粒子交换并达成热平衡的系统，我们可以把外界环境包括进来，与所考察的系统一起构成一个大的孤立系统，然后从这个大的孤立系统出发来讨论问题（比如后文将要讨论的正则系综就是这样处理的）。因此时间平均与系综平均的等价性同样可以延伸到这样的系统。因此，即使对于后文的正则系综，其对系综平均的计算结果也同样可以和相应实验测量结果比较。

举例：理想气体

下面研究一个简单而又重要的孤立系统， N 个全同粒子所组成的理想气体系统。所谓理想气体，指的是这些粒子只在相互碰撞的那一瞬间有相互作用，其余时间都是自由的，而且假设这种碰撞是完全弹性碰撞。假设把这种理想气体放在一个体积为 V 的盒子里面，盒子是绝热的，因此这些盒内的气体就构成一个孤立系统。给定气体的总能量为 E ，并让气体达到热平衡，这就对应一个微正则系综。

由于相互作用是瞬时的，且不该变粒子碰撞前后的总动能，因此在盒子内部(不包括边界)，系统的哈密顿量就是

$$H(\mu) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (84)$$

式中 m 是粒子的质量， \mathbf{p}_i 是第 i 个粒子的动量。当然我们可以引入 $3N$ 个分量的 $p_a = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ ，并把上述哈密顿量改写成

$$H(\mu) = \frac{1}{2m} \sum_{a=1}^{3N} p_a^2. \quad (85)$$

下面计算等能面上的微观态数目 $\Omega(E, V)$ ，根据(72)式，有

$$\Omega(E, V) = \int \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} d^{3N}q d^{3N}p \delta\left(\frac{1}{2m} \sum_{a=1}^{3N} p_a^2 - E\right) \quad (86)$$

对坐标 q 的积分给出 V^N 。又注意到 $\delta\left(\frac{1}{2m} \sum_{a=1}^{3N} p_a^2 - E\right) = 2m\delta\left(\sum_{a=1}^{3N} p_a^2 - 2mE\right)$ 。令 $\sum_{a=1}^{3N} p_a^2 = p^2$ ，从而在 $3N$ 维动量空间中引入球坐标，那么 $d^{3N}p = d\Omega_{3N} p^{3N-1} dp$ ，式中 $d\Omega_{3N}$ 为 $3N$ 维空间中单位球面的面积微元，相应的整个单位球面的面积记作 Ω_{3N} 。综合这些结果，即有

$$\begin{aligned} \Omega(E, V) &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} 2m V^N \int d\Omega_{3N} p^{3N-1} dp \delta(p^2 - 2mE) \\ &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} m V^N \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (\sqrt{2mE})^{3N-2} \\ &= \frac{3}{2} \frac{N}{E} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{N!(3N/2)!} \end{aligned} \quad (87)$$

式中我们利用了 n 维空间中单位球面的面积公式 $\Omega_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)}$ 。

因此，系统的熵 $S(E, V) = k_B \log \Omega(E, V)$ 为，

$$S(E, V) = Nk_B \log \left[\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m E)^{3/2} \right] - k_B \log [N! (3N/2)!]. \quad (88)$$

其中我们忽略了项 $k_B \log \left(\frac{3}{2} \frac{N}{E} \right)$ ，因为最终我们需要取 N 很大而 N/E 固定的热力学极限，这时这一项相比于其它项可以忽略。注意到，当 x 很大时， $\log(x!) \approx x \log x - x$ ，从而不难得到

$$S(E, V) = \frac{5}{2} Nk_B + Nk_B \log \left[\frac{V}{N(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right]. \quad (89)$$

进而根据温度的定义式(57)可以得到

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} k_B \frac{N}{E} \Leftrightarrow \frac{3}{2} k_B T = E/N. \quad (90)$$

即 $\frac{3}{2} k_B T$ 是每个粒子的平均能量。由于这个平均能量由粒子的平均速度决定，从而也即是说，温度衡量了粒子的平均运动速度，平均速度越高则温度越高。另外，根据定义式(64)，可以算得系统的压强 P

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = k_B \frac{N}{V} \Leftrightarrow PV = Nk_B T. \quad (91)$$

这个结果也就是理想气体的物态方程。在历史上，这个物态方程最早是通过实验归纳出来的，我们这里给出了它的理论推导。

通过对理想气体微正则系综的概率密度函数进行积分，积去除 \mathbf{p}_1 之外的所有其它变量，可以求出单个粒子的动量概率分布函数 $p(\mathbf{p}_1)$ 。根据等概率原理，即(式中我们将 $\Omega(E, V)$ 重记为了 $\Omega(E, V, N)$)

$$p(\mathbf{p}_1) \equiv \int_{E < H(\mu) < E + \delta E} \frac{1}{N!} d^3 \mathbf{q}_1 \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \prod_{i=2}^N \frac{d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\Omega(E, V, N) \delta E}. \quad (92)$$

不难看出，上述积分的最终结果是

$$p(\mathbf{p}_1) = \frac{V}{N} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\Omega(E - \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}, V, N-1)}{\Omega(E, V, N)}. \quad (93)$$

代入上面关于 $\Omega(E, V, N)$ 的计算结果, 并取热力学极限, 比如注意到 $\frac{(3N/2)!}{(3(N-1)/2)!} \approx (3N/2)^{3/2}$, 同时注意到在热力学极限下 $\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} \ll E$, 即有

$$\begin{aligned} p(\mathbf{p}_1) &= \left(\frac{3N}{2}\right)^{3/2} \frac{1}{(2\pi m E)^{3/2}} \left(1 - \frac{\mathbf{p}_1^2}{2mE}\right)^{3N/2-1} \\ &= \left(\frac{3N}{4\pi m E}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3N}{2} \frac{\mathbf{p}_1^2}{2mE}\right). \end{aligned} \quad (94)$$

第二行是利用了热力学极限下 $N \rightarrow \infty$, 但是 E/N 固定。代入温度的关系式 $\frac{3}{2}k_B T = E/N$, 即有

$$p(\mathbf{p}_1) = \left(\frac{1}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}_1^2/2m}{k_B T}\right). \quad (95)$$

这就是著名的麦克斯韦-玻尔兹曼分布(也就是所谓麦克斯韦速度分布律)。在历史上, 这条定律的重要性是怎么强调都不为过的, 可以说它是统计物理的真正开始。

推广：比特的统计力学

到现在为止我们所研究的都是微观粒子所构成的孤立系统, 微观粒子的状态是连续的。然而类似的处理也可以推广到状态离散的客体所构成的系统。最典型的就是比特, 一个比特仅有两个离散状态, 0和1。物理上, 0态可能是某种物质的低能状态, 1态则是高能状态(比如通过高低电压实现), 不妨设单个比特0态的能量为0, 1态的能量为 ϵ 。我们要研究的就是 N 个比特所构成的一个孤立系统。

很显然这系统的任何一个状态刚好对应一个 N 位的2进制数, 如(001001100), (101001101)(以 $N = 9$ 为例), 一般地可以记作 $(n_1 n_2 \cdots n_N)$, 式中 $n_i = 0, 1$ 。给定系统的总能量 E 就相当于要求

$$\sum_{i=1}^N n_i \epsilon = E. \quad (96)$$

很显然, 这个总能量完全由1态比特的总数目 $\sum_{i=1}^N n_i = N_1 \leq N$ 决定, $E = N_1 \epsilon$ 。

给定总能量 E , 假设这个 N 比特系统达到了热平衡态, 那么根据微正则系综的等概率原理, 所有总能量等于 E 的微观状态将以等概率出现, 很显然

这样的微观态的总数为(相空间积分换成对离散的状态求和)

$$\Omega(E) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N | \sum_i n_i = E/\epsilon} 1 = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}. \quad (97)$$

从而系统的热力学熵为

$$S(E) = k_B \log \Omega(E) = k_B [\log N! - \log N_1! - \log(N - N_1)!]. \quad (98)$$

在 $N_1, N \gg 1$ 的热力学极限下, 利用 $\log N! \approx N \log N - N$, 可以得到

$$\begin{aligned} S(E) &= -Nk_B \left[\frac{N_1}{N} \log \frac{N_1}{N} + \frac{N - N_1}{N} \log \frac{N - N_1}{N} \right] \\ &= -Nk_B \left[\frac{E}{N\epsilon} \log \frac{E}{N\epsilon} + \left(1 - \frac{E}{N\epsilon}\right) \log \left(1 - \frac{E}{N\epsilon}\right) \right]. \end{aligned} \quad (99)$$

进而可以算得热平衡时的温度为

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = -k_B \frac{1}{\epsilon} \log \left(\frac{E}{N\epsilon - E} \right). \quad (100)$$

特别的, 我们注意到, 当 $E < N\epsilon/2$ 时, 温度为正, 因为这时随着总能量的增加, 微观态数目也跟着增加! 但是, 当 $E > N\epsilon/2$ 时, 温度为负! 这是因为, 这时随着总能量的增加, 微观态数目反而在减少。总之, 这个系统可能出现负温度!

反过来, 我们也可以将总能量 E 作为温度 T 的函数, 结果是

$$E(T) = \frac{N\epsilon}{\exp(\epsilon/k_B T) + 1}. \quad (101)$$

很显然, 当 $T > 0$ 时, $E(T)$ 是 T 的单调增函数, $T = 0$ 时 $E = 0$, 之后随着温度的升高, E 也跟着增加, 当 $T = +\infty$ 时, E 达到最大值 $N\epsilon/2$ 。如果总能量超过这个值, 那系统就处于负温度状态。但是, 一旦让负温度系统与周围正温度的环境接触, 那它就会向环境传热, 从而失去能量, 最终使得能量降到 $N\epsilon/2$ 之下, 之后系统温度变为正, 并逐渐和环境达成热平衡。

可以定义这个系统的热容量 C , 也就是温度每升高一度能量 E 的增加量。不难算得

$$C = \frac{dE}{dT} = Nk_B (\epsilon/k_B T)^2 \exp(\epsilon/k_B T) [\exp(\epsilon/k_B T) + 1]^{-2}. \quad (102)$$

不难看到 $T \rightarrow +\infty$ 时, $C \rightarrow 0$, 对于微观态数作为能量 E 的函数 $\Omega(E)$ 有上界的系统, 这是一种典型的现象。另外, 也可以注意到 $T \rightarrow 0^+$ 时, $C \propto \exp(-\epsilon/k_B T) \rightarrow 0$, 这是一种最低能态和最低激发态之间有能隙(在这里就是 ϵ)的系统的典型行为。

同样, 可以计算热平衡时, 单个比特处于 n_1 态的概率 $p(n_1)$, 根据等概率原理, 即

$$p(n_1) = \sum_{n_2, \dots, n_N | \sum_i n_i = E/\epsilon} \frac{1}{\Omega(E, N)} = \frac{\Omega(E - n_1\epsilon, N - 1)}{\Omega(E, N)}. \quad (103)$$

代入 $\Omega(E, N)$ (即前面的 $\Omega(E)$)的表达式, 并取热力学极限, 不难得到

$$p(0) = \frac{1}{1 + \exp(-\epsilon/k_B T)}, \quad p(1) = \frac{\exp(-\epsilon/k_B T)}{1 + \exp(-\epsilon/k_B T)}. \quad (104)$$

7 正则系综

从现在开始, 除非特别说明, 所有我们谈到的系综态都默认是粗粒化系综态, 因此可以把相应的 ρ^c 简记为 ρ , 去掉强调粗粒化的上标 c 。

前面我们讨论的都是孤立系统, 但实际中大量的系统都是处于一个大的环境中, 通常可以近似认为环境有一个恒定的温度, 可以和系统交换热量, 因此可以看作是一个热库。因此有必要研究和一个大的恒温热库相接触的系统, 热库和所关心的系统一起构成一个大系统, 这个大系统是孤立系统。

假设所关心的系统由系综态 ρ 描述, ρ 不一定为热平衡态, 系统的热力学熵为 $S(\rho)$, 热库的温度为 T , 则我们可以定义如下量

$$F(\rho) = E(\rho) - TS(\rho), \quad (105)$$

式中 $E(\rho) = \langle H \rangle_\rho$ 为系统能量期望值。 $F(\rho)$ 称作系统的自由能, 它为什么这么定义, 以及其物理含义是什么, 我们马上就会看到。

假设整个大系统经过了某个演化过程(不一定是可逆过程), 在过程之后子系统的系综态变成了 ρ' , 则子系统的熵增为

$$\delta S \equiv S(\rho') - S(\rho). \quad (106)$$

子系统的能量增量为

$$\delta E \equiv E(\rho') - E(\rho). \quad (107)$$

假设整个过程子系统从热库吸收的热量为 Q (从而热库吸收的热量为 $-Q$), 子系统对热库所做的功为 W , 则根据热力学第一定律

$$\delta E = Q - W. \quad (108)$$

记热库在过程中的熵增为 δS_R , 则由于热库非常大, 其吸放热过程可以看成是可逆的, 从而即有

$$\delta S_R = -Q/T. \quad (109)$$

由于整个大系统为孤立系统, 根据热力学第二定律, 经过这个过程其总熵一定是增加的, 从而即有

$$\delta S + \delta S_R = \delta S - Q/T \geq 0. \quad (110)$$

代入 $\delta E = Q - W$, 即有 $-(\delta E - T\delta S) \geq W$ 。根据对自由能的定义, 也即是

$$-\delta F \geq W. \quad (111)$$

上面这个结论告诉了我们自由能的含义, 即: 一个系统自由能的减少可以转换成它向外做的功, 在极限情况下可以完全转换成功, 但是, 系统永远不能向外做超出自由能减少量之外的功! 换言之: 自由能是系统向外做功的潜能, 衡量的是系统做功的能力!

注意自由能的定义式为 $F = E - TS$, 不等于系统的平均能量 E , 而是要减去 TS 。也即是说, 系统总能量中由 TS 衡量的这部分能量并不能用来做功, 而是一种废能量。由于熵 S 衡量了我们对系统微观信息的无知程度, 如果 S 减少, 相应的废能量就减少, 从而系统向外做功的能力就增强。换言之, 如果我们对系统的微观信息了解得越多, 那就可以用它做更多的功。极限情况下, 我们完全了解了系统的微观信息, 从而 $S = 0$, 那么系统的总能量 E 就全部都可以用来做功。

为了理解上述所讲, 我们再举一个例子: 考虑一个密闭的房间, 房间外面的环境温度是恒定的, 房间里面的空气有宏观流动。但是, 假设我们对

房间状况的了解不够仔细，我们忽略了空气的宏观流动，而认为房间已经达到了热平衡，那我们就不能利用空气做多少功。而如果我们对空气的流动了解得很清楚，我们获取了额外的信息，那就可以把风力发电机放置在空气流动比较快的地方，从而就能利用房间里的空气做更多的功。总之，信息了解得越多，可以利用的自由能就越多！

回到公式(111)。依然假定系统处在恒温环境之中(即和一个大的恒温热库接触)，但是假设系统并不向外做功(比如保持系统的力学条件 \mathbf{x} 不变)，即 $W = 0$ ，那么公式(111)就变成

$$\delta F \leq 0. \quad (112)$$

也即是说，对于这样的系统，其自发过程只能使得自由能减少。特别的，当自由能自发降低到极小值，系统就会达成热平衡！也即是说，对于一个与恒温热库接触并且不向外做功的系统，其热平衡状态对于自由能 $F(\rho)$ 的极小值状态，相应的热平衡系综可以通过将泛函 $F(\rho)$ 对 ρ 变分取极值来求得。

由于公式(111)是通过对整个包括热库在内的大系统应用热力学第二定律得到的，所以自由能自发降低这个结论实际上等价于热力学第二定律(假设系统不向热库做功)。

下面我们根据自由能极小的条件来求上述这种系统的热平衡系综。为此对泛函 $F(\rho)$ 变分，根据定义式(105)，不难得到

$$\delta F(\rho) = \int d\mu H(\mu) \delta \rho + k_B T \int d\mu [\log \rho + 1] \delta \rho. \quad (113)$$

当然，还要考虑到约束条件 $\int d\mu \rho(\mu) = 1$ ，进而利用拉格朗日乘子法，即可以得到自由能极小值对应 $\rho = C \exp(-H/k_B T)$ ，其中 C 为常数，由归一化条件确定，常常将 C 写成 $1/\mathcal{Z}$ ，从而热平衡系综为

$$\rho_{eq}(\mu) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[- \frac{H(\mu)}{k_B T} \right]. \quad (114)$$

根据归一化条件，有

$$\mathcal{Z} = \int_{\mathcal{M}} d\mu \exp \left[- \frac{H(\mu)}{k_B T} \right]. \quad (115)$$

通常称这种热平衡系综为正则系综。

当然，由于在过程中系统并不向环境做功，从而其宏观力学条件 \mathbf{x} 是固定的，另外，环境热库的温度 T 又是恒定的，从而(115)式更准确的写法应该是

$$\mathcal{Z}(T, \mathbf{x}) = \int_{\mathcal{M}} d\mu \exp \left[-\frac{H(\mu, \mathbf{x})}{k_B T} \right]. \quad (116)$$

通常称 $\mathcal{Z}(T, \mathbf{x})$ 为系统的配分函数。

另一种证明正则系综对应于自由能极小的办法是计算相对熵 $S(\rho \parallel \rho_{eq})$,

$$TS(\rho \parallel \rho_{eq}) = k_B T \int d\mu \rho \log(\rho/\rho_{eq}) = k_B T \log \mathcal{Z} + F(\rho). \quad (117)$$

利用相对熵大于等于零，即有 $k_B T \log \mathcal{Z} + F(\rho) \geq 0$ ，等于号在 $\rho = \rho_{eq}$ 时取到，很显然，这相应于自由能 $F(\rho)$ 的极小。所以，热平衡态对应自由能的极小，这时

$$k_B T \log \mathcal{Z} + F(\rho_{eq}) = 0 \Rightarrow F(T, \mathbf{x}) = -k_B T \log \mathcal{Z}(T, \mathbf{x}), \quad (118)$$

式中 $F(T, \mathbf{x}) \equiv F(\rho_{eq})$ 为热平衡时的自由能。

值得注意的是，虽然这里考察的系统不是孤立系统，但是由于它和热库的相互作用只发生在系统的表面，只要所考察的系统足够大，所考察的时间足够短，那么这些来自表面的相互作用就可以忽略，这也就是前面所谓的“准孤立”性。根据这个准孤立性，所考察系统的粗粒化系综必然也要满足刘维尔方程。特别的，热平衡时的 ρ_{eq} 要满足(45)式，也就是

$$\{\rho_{eq}, H\} = 0. \quad (119)$$

代入 ρ_{eq} 的(114)式，很容易看到，这的确是满足的。

热力学

常常会引入逆温度 β ，其定义为

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}. \quad (120)$$

根据配分函数的定义(115)，不难算得热平衡时系统的平均能量 $E(T, \mathbf{x})$ 为

$$E(T, \mathbf{x}) \equiv \langle H \rangle_{\rho_{eq}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z}. \quad (121)$$

定义热平衡时系统的熵为 $S(T, \mathbf{x}) \equiv S(\rho_{eq})$ ，则根据自由能的定义式(105)，有

$$\begin{aligned} F(T, \mathbf{x}) &= E(T, \mathbf{x}) - TS(T, \mathbf{x}) \\ \Rightarrow S(T, \mathbf{x}) &= k_B [\log \mathcal{Z} + \beta E(T, \mathbf{x})]. \end{aligned} \quad (122)$$

第二行代入了(118)式。同样是根据(118)，并综合上面的结果(注意 $\frac{\partial}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}$)，可以进一步算得

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S. \quad (123)$$

定义热平衡时的平均广义力 \mathbf{J} 为

$$\mathbf{J} \equiv -\left\langle \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} H \right\rangle_{\rho_{eq}} = k_B T \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \mathbf{x}}. \quad (124)$$

(注意, 由于 ρ_{eq} 也依赖于 \mathbf{x} , 所以 $\mathbf{J} \neq -\frac{\partial E(T, \mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}}$) 则根据(118)式可以得到

$$\mathbf{J} = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}}. \quad (125)$$

根据(123)式和(125)式，即有

$$dF = -SdT - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x}. \quad (126)$$

正好是我们之前得到过的(69)式。关于这一热力学恒等式的两种不同推导方法说明，微正则系综和正则系综在热力学极限下是等价的。

常常定义系统的热容为

$$C_{\mathbf{x}} \equiv \frac{\partial E(T, \mathbf{x})}{\partial T}. \quad (127)$$

其中 $C_{\mathbf{x}}$ 的下标 \mathbf{x} 是用来强调相应的升温吸热是在保持 \mathbf{x} 固定的前提下进行的。注意， $E(T, \mathbf{x})$ 是一个广延量，所以在热力学极限下将正比于粒子数 N ，而 T 为一个强度量，在热力学极限下与 N 无关，所以，根据定义，热容 $C_{\mathbf{x}}$ 也必然为一个广延量，在热力学极限下将正比于 N 。

根据(121)式, 不难得到

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial \langle H \rangle_{\rho_{eq}}}{\partial \beta} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{\mathcal{Z}} \int d\mu H(\mu) e^{-\beta H(\mu)} \right] \\
&= \langle H^2 \rangle_{\rho_{eq}} + \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \int d\mu H(\mu) e^{-\beta H(\mu)} \\
&= \langle H^2 \rangle_{\rho_{eq}} + \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \langle H \rangle_{\rho_{eq}} \\
&= \langle H^2 \rangle_{\rho_{eq}} - \left(-\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right) \langle H \rangle_{\rho_{eq}} = \langle H^2 \rangle_{\rho_{eq}} - (\langle H \rangle)^2 \\
&= \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle_{\rho_{eq}}.
\end{aligned} \tag{128}$$

另一方面 $-\frac{\partial \langle H \rangle_{\rho_{eq}}}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \langle H \rangle_{\rho_{eq}}}{\partial T} = k_B T^2 C_{\mathbf{x}}$, 所以综合起来即有

$$\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle_{\rho_{eq}} = k_B T^2 C_{\mathbf{x}} \tag{129}$$

这说明两件事情: 第一, $\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle_{\rho_{eq}}$ 是一个广延量, 在热力学极限下正比于 N 。而 $\langle H \rangle$ 本身也是广延量, 在热力学极限下也正比于 N 。这说明 H 的相对误差 $\sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle} / \langle H \rangle \propto 1/\sqrt{N}$, 因此在热力学极限下趋于零。这说明, 在热力学极限之下, 正则系综的相空间概率分布趋于集中在 $\langle H \rangle = E$ 的等能量曲面上, 也即是与微正则系综一致。这正好说明了这两种系综在热力学极限之下的等价性。

第二, 由于 $(H - \langle H \rangle)^2 > 0$, 从而 $\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle > 0$, 所以上面的结果说明

$$C_{\mathbf{x}} > 0, \tag{130}$$

即热平衡系统的热容一定为正。需要说明的是, 的确存在负热容的系统, 比如黑洞就是(根据黑洞热力学), 但根据我们这里的证明, 这样的系统必然无法与环境达成稳定的热平衡。

由于热容 $C_{\mathbf{x}}$ 是在外界没有向系统做功的情况下定义的(即保持力学条件 \mathbf{x} 固定), 所以 $C_{\mathbf{x}} dT$ 就是系统从外界吸收的热量, 因此也就等于 $T dS$, 因此, 我们有

$$dS = \frac{C_{\mathbf{x}} dT}{T}. \tag{131}$$

$C_{\mathbf{x}}$ 当然只是温度 T 的函数，因此可以将这个式子积分，从绝对零度积到 T 度，即有

$$S(T) - S(0) = \int_0^T dT \frac{C_{\mathbf{x}}}{T}. \quad (132)$$

$S(0)$ 是多少呢？根据量子力学，绝对零度时系统只能处在基态上，也就是最低能态上，如果基态不简并，也即是说，相应的微观态数目 $\Omega = 1$ ，那么当然就有 $S(0) = 0$ 。但是，如果基态有简并，那 $S(0)$ 就可能不是零，这时候通常称之为剩余熵(residual entropy)。

另外，你可能担心积分(132)在 $T \rightarrow 0$ 的下限处发散。如果真的发散了，那要么 $S(T) \rightarrow +\infty$ ，要么 $S(0) \rightarrow -\infty$ 。但是，根据 $S = k_B \log \Omega$ ，熵应该是有限的非负数。从而，唯一的可能即是

$$\text{当 } T \rightarrow 0 \text{ 时 } C_{\mathbf{x}} \rightarrow 0. \quad (133)$$

这个结果也称之为**热力学第三定律**，或者能斯特定理。其等价的表述是：当 $T \rightarrow 0$ 时，系统可逆过程熵的变化也趋于零，即

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (134)$$

极大熵原理

不难利用拉格朗日乘子法证明：正则系综的 ρ_{eq} 使得熵 $S(\rho)$ 在固定系统能量期望值的约束条件下取极大值。即， ρ_{eq} 使得如下泛函在一定的约束下取极大值

$$S(\rho) = -k_B \int d\mu \rho(\mu) \log \rho(\mu), \quad (135)$$

这里的约束条件为

$$\int d\mu H(\mu) \rho(\mu) = E(T, \mathbf{x}) \text{ (固定)}, \quad \int d\mu \rho(\mu) = 1. \quad (136)$$

其中的一个拉格朗日乘子最终可以等同为 $1/T$ ，具体的变分证明过程我们留给读者自行完成。

这里简单说一下用相对熵如何证明：根据 $S(\rho \parallel \rho_{eq}) \geq 0$ 不难得到

$$S(\rho) = -k_B \int d\mu \rho(\mu) \log \rho \leq -k_B \int d\mu \rho \log \rho_{eq}$$

$$\text{不等式右边} = k_B \log \mathcal{Z} + k_B \beta \langle H \rangle_\rho = k_B [\mathcal{Z} + \beta E(T, \mathbf{x})] = S(\rho_{eq}).$$

其中倒数第二个等于号用到了能量期望值固定的约束条件，最后一个等于号代入了(122)式。

以上结论说明，即使对于正则系综，其热平衡态也是某种在给定条件下对系统微观信息最无知的状态，这里的给定条件就是给定系统宏观能量的期望值。因此，无论是孤立系统的微正则系综还是与恒温热库接触的正则系综，热平衡态都是某种对微观信息最无知的状态。人们通常把这个结论推广到一般情况，即：一个系统的热平衡态即是在给定一些物理量的期望值的前提下，人们对系统微观信息最无知的宏观状态(也就是熵极大的宏观状态)。之所以要给定一些物理量的期望值，是因为这些期望值正是我们了解到的系统的宏观信息。通常称这为极大熵原理。

当然，人们可能会问，为什么不直接从极大熵原理来推导正则系综的热平衡态呢？原因在于，这种系统并不是孤立系统，因此它本身并没有熵增加原理，因此我们并不能预先论证热平衡时极大熵为什么成立。相反，我们只能事后验证，热平衡时的 ρ_{eq} 刚好使得系统的熵在给定能量期望值的约束条件下取极大。并且正是基础于这个观察，我们才能归纳并推广出极大熵原理。

广义能量均分定理

从现在开始，我们默认物理量的期望值均是在热平衡态下求的。

由于相空间为 $6N$ 维，因此 μ 有 $6N$ 个分量，记为 $\mu^i = (q^1, \dots, q^{3N}, p^1, \dots, p^{3N})$ ，则可以证明：

$$\langle \mu^i \frac{\partial H}{\partial \mu^j} \rangle = \delta_{ij} k_B T. \quad (137)$$

这就是所谓的广义能量均分定理。特别的，如果对于某个分量 μ^j ， H 只含有它的二次项，记这个二次项为 H_j ，则根据齐次函数的欧拉定理，我们有从而 $\mu^j \frac{\partial H}{\partial \mu^j} = \mu^j \frac{\partial H_j}{\partial \mu^j} = 2H_j$ 。从而上面的广义能量均分定理就告诉我们

$$\langle H_j \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (138)$$

这就是著名的能量均分定理。

对广义能量均分定理的证明如下：

$$\begin{aligned}\langle \mu^i \frac{\partial H}{\partial \mu^j} \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int d\mu \mu^i \frac{\partial H}{\partial \mu^j} e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \left[\int \mu^i \frac{\partial H}{\partial \mu^j} e^{-\beta H} d\mu^j \right] d\hat{\mu}_j,\end{aligned}\quad (139)$$

式中 $d\hat{\mu}_j$ 表示对 $d\mu$ 中除 μ^j 之外的所有变量积分。另一方面，根据分部积分，有

$$\begin{aligned}\int \mu^i \frac{\partial H}{\partial \mu^j} e^{-\beta H} d\mu^j &= -\frac{1}{\beta} \int \frac{\partial}{\partial \mu^j} (\mu^i e^{-\beta H}) d\mu^j + \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \int e^{-\beta H} d\mu^j \\ &= -\frac{1}{\beta} (\mu^i e^{-\beta H})|_{\text{相空间无穷远处}} + \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \int e^{-\beta H} d\mu^j.\end{aligned}\quad (140)$$

通常假定相空间无穷远处 $H \rightarrow +\infty$ ，从而 $\mu^i e^{-\beta H} \rightarrow 0$ ，从而即有

$$\int \mu^i \frac{\partial H}{\partial \mu^j} e^{-\beta H} d\mu^j = k_B T \delta_{ij} \int e^{-\beta H} d\mu^j. \quad (141)$$

代入(139)式，即有

$$\langle \mu^i \frac{\partial H}{\partial \mu^j} \rangle = k_B T \delta_{ij} \frac{1}{\mathcal{Z}} \int e^{-\beta H} d\mu = k_B T \delta_{ij}. \quad (142)$$

从而就证明了广义能量均分定理。

举例

1. 比特的统计力学：下面我们用正则系综来讨论前面的 N 个比特的统计力学。很显然系统的微观态为 $\mu = \{n_i\}$ ，哈密顿量为 $H(\mu) = \epsilon \sum_{i=1}^N n_i$ ，从而，相应的正则系综概率分布为

$$p(\mu) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[-\beta \epsilon \sum_{i=1}^N n_i \right]. \quad (143)$$

相应的配分函数为

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(T) &= \sum_{\{n_i\}} \exp \left[-\beta \epsilon \sum_{i=1}^N n_i \right] = \left(\sum_{n_1=0}^1 e^{-\beta \epsilon n_1} \right) \cdots \left(\sum_{n_N=0}^1 e^{-\beta \epsilon n_N} \right) \\ &= (1 + e^{-\beta \epsilon})^N.\end{aligned}\quad (144)$$

从而可以得到自由能为

$$F(T) = -k_B T \log \mathcal{Z} = -Nk_B T \log[1 + e^{-\epsilon/k_B T}]. \quad (145)$$

进而可以算得熵为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \log[1 + e^{-\epsilon/k_B T}] + Nk_B T \left(\frac{\epsilon}{k_B T^2} \right) \frac{e^{-\epsilon/k_B T}}{1 + e^{-\epsilon/k_B T}}. \quad (146)$$

能量的期望值为

$$E(T) = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} = N \frac{\epsilon e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}}. \quad (147)$$

另外, 由于 $p(\mu) = \prod_{i=1}^N p_i(n_i)$, 从而容易得到单个比特的概率分布

$$p_1(n_1) = \frac{e^{-\beta \epsilon n_1}}{1 + e^{-\beta \epsilon}}. \quad (148)$$

这个结果以及 $E(T)$ 的结果都正好与前面微正则系综求出来的相同。这又一次说明了, 微正则系综和正则系综在热力学极限下是等价的。

2. 理想气体: 现在把正则系综应用于理想气体。首先, 在盒子内部概率分布为(盒子外面概率当然为零)

$$\rho(\mu) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right]. \quad (149)$$

相应的配分函数为(请注意高斯积分的计算)

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T, V) &= \int \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \frac{d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i}{(2\pi \hbar)^3} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3N/2}. \end{aligned} \quad (150)$$

进而可以求出自由能为

$$F = -k_B T \log \mathcal{Z} = -Nk_B T \left[\log(Ve/N) + \frac{3}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right) \right], \quad (151)$$

这里已经取了热力学极限。进一步可以算得熵为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \left[\log(Ve/N) + \frac{3}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right) \right] + \frac{3}{2} Nk_B. \quad (152)$$

同样可算得内能的期望值为

$$E(T) = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (153)$$

很明显，由此即有 $C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} N k_B$ 。当 $T \rightarrow 0$ 时，并没有 $C_V \rightarrow 0$ ，可见理想气体并不满足热力学第三定律。但这只是说明，理想气体这一理论模型在温度很低时是失效的。类似的，可算得系统的压强为(根据 $\mathbf{J} = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}}$)

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} \Rightarrow PV = N k_B T. \quad (154)$$

这些结果均与前面用微正则系综导出的结果一致。并且同样，这里也可以导出和前面一样的麦克斯韦-玻尔兹曼分布(也就是所谓麦克斯韦速度分布律)。

8 麦克斯韦妖

1867 年 12 月 11 日麦克斯韦在写给彼得·格思里·泰特 (Peter Guthrie Tait) 的一封信中描述了一个著名的思想实验。它再次出现在 1871 年写给约翰·威廉·斯特鲁特 (John William Strutt) 的一封信中，然后在麦克斯韦 1872 年出版的名为《热论》的热力学著作中向公众展示。这就是著名的麦克斯韦妖思想实验。

麦克斯韦想象一个容器分为两部分， A 和 B ，如图(4) 所示。这两部分在相同的温度下充满相同的气体，并彼此相邻放置。一个想象中的妖守卫着两部分之间的活板门，并观察两侧的分子。当 A 中速度超过平均水平的分子飞向活板门时，妖会打开它，分子就会从 A 飞到 B 。同样，当一个比平均速度慢的分子从 B 飞向活板门时，妖会让它从 B 飞到 A 。而其它情况下，妖都会把这扇活板门紧紧关上。因此， B 中分子的平均速度会增加，而 A 中分子的平均速度会减慢。由于平均分子速度对应于温度，因此 A 的温度会自动降低，而 B 的温度会自动升高，热量自发从 A 传向了 B ，这与热力学第二定律相反。

麦克斯韦描述说：

.....如果我们设想一个生物，他的官能如此敏锐，以至于他可以跟踪其过程中的每一个分子，那么这样一个生物，其属性本

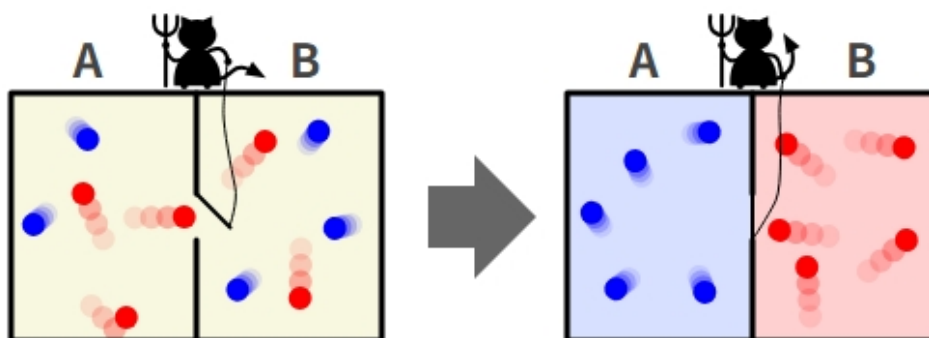


Figure 4: 麦克斯韦妖

质上与我们自己的属性一样有限，但他将能够完成我们不可能的事情。因为我们已经看到，在一个温度均匀的充满空气的容器中，分子的运动速度绝不是均匀的，尽管它们中任意选择的大量分子的平均速度几乎是完全均匀的。现在让我们假设这样一个容器被分成两部分， A 和 B ，其中有一个小孔，并且一个可以看到单个分子的存在打开和关闭这个孔，以便只允许较快的分子从 A 到 B ，只允许较慢的分子从 B 到 A 。因此，他将不需要做功，就能提高 B 的温度并降低 A 的温度，这与热力学第二定律相矛盾。

那么这个思想实验到底是否违反热力学第二定律呢？回答是，并不违反。原来，要确定是否让分子通过，妖必须获取有关分子状态的信息，并丢弃或储存它。丢弃它会导致信息熵立即增加，但妖的内存是有限的，它不能无限期地存储这些微观信息。实际上，为了能持续地获取分子运动状态的信息，妖必须不断地清空其内存。具体来说就是，每经过一个相对于微观过程来说足够长而相对于宏观过程来说足够短的时间 τ ，妖的内存就会满，就需要清空其内存，也就是擦除掉它之前在内存中记录下来的一些信息。而擦除信息就会导致信息熵增加，进而也就会导致热力学熵增加。因此，考虑到这部分熵的增量之后，在宏观的时间尺度上，整个系统的热力学熵一直都是增加的！麦克斯韦妖的存在并不违反热力学第二定律。实际上，这个思想实验只是说明了，热力学熵在本质上也是一种信息熵！

当然，以上分析是把妖包含在系统之内。如果把妖看成是系统之外的存在，特别的，由于在系统之外，所以妖可以自带一个来自外面的无限存储空间的“硬盘”，并永不擦除信息。但如此一来，气体本身就不是孤立系统了，当然就可以熵减少。实际上，它正好说明，热力学平衡态是外界对系统微观信息最无知的状态，如果外界能够像妖一样，额外获取系统的微观信息，那我们就可以逆转热平衡，甚至可以利用这种对热平衡的逆转从系统中提取额外的功！