

初识统计物理

陈童

2026年4月24日

目录

第一章 微观可逆性与宏观不可逆性	4
1.1 基础知识	5
1.2 宏观不可逆性的起源	8
1.3 相空间的分形结构与熵增加原理	13
1.4 然而，引力是不一样的	15
1.5 有诗为证	16
第二章 玻尔兹曼熵、温度，以及自由能	19
2.1 热平衡态，温度的概念	21
2.2 绝热变换	26
2.3 自由能	29
第三章 系综理论	33
3.1 等概率假设	33
3.2 正则系综	36
3.3 举例	41
3.4 数学附录	44
第四章 弱相互作用气体	45
4.1 全同粒子体系	45
4.2 配分函数	46
4.3 集团展开	48
4.4 第二维里系数	51

前言

你只见过杯子从桌上摔下来，碎成一地；你从未见过碎玻璃自动聚合，飞回桌面。宏观世界的不可逆如此显而易见，以至于我们习以为常。然而微观粒子所服从的哈密顿方程却是时间反演不变的——可逆的微观定律，如何长出了不可逆的宏观世界？这个问题曾困扰玻尔兹曼，也曾引来洛施密特与策梅罗的诘难，至今仍是统计物理最深、也最迷人的入口。这本小册子，就是想带着读者从这个入口走进来。

市面上统计物理的教材已经很多，但多数从热力学定律或麦克斯韦分布讲起，把“为什么可以统计”留作悬案。本讲义尝试走另一条路：第一章先直面微观可逆性与宏观不可逆性的矛盾，借助刘维尔定理、相空间的混沌拉伸与粗粒化，给出熵增加原理的直观图像；第二章引入玻尔兹曼熵，并由此自然地定义温度、绝热变换与自由能；第三章把概率思想系统化，建立系综理论；第四章则以弱相互作用气体为演武场，用集团展开一路算出范德瓦尔斯方程，让读者看到抽象形式体系确实能结出定量的果实。

需要向读者交代几点。

预备知识： 本书假定读者学过分析力学，熟悉哈密顿正则方程，并具备微积分与初等概率论的基础。书名虽曰“初识”，指的是初次结识统计物理的思想，而非零基础。

关于严格性： 本书的目的在于物理图像，而非数学严格。若干关键论证——例如宏观态演化的概率估计、粗粒化导致的体积膨胀——都是启发式的，行文中已如实标明“估算”或“近似”。愿意深究的读者，可沿遍历理论、典型性（typicality）以及“过去假设”等线索继续追问，本书只是这条长路的起点。

关于范围： 本书止步于经典统计，量子统计（玻色与费米分布）、相

变与临界现象均未涉及——它们值得各自成书。此外，为保持主线干净，本书基本不设习题；欲获得计算上的训练，建议配合一本例题丰富的教材同步演算。

延伸阅读：概念层面上，R. Penrose 的*The Emperor's New Mind* 中关于熵的章节、J. Sethna 的*Entropy, Order Parameters, and Complexity* 与本书气味相投；系统学习上，朗道与栗弗席兹《统计物理学I》、以及我的《统计物理新讲》都是可靠的案头书。

统计物理教给我们的最深刻的一课或许是：不可逆性并非定律的禁令，而是概率的沉默。宏观世界的方向感，不是被规定的，而是被绝大多数微观可能性投票选出的。倘若读完这本小册子，你在看到一滴墨落入清水时，眼前能浮现出相空间里那只伸展出亿万细爪的“八爪鱼”，本书的目的就达到了。

陈童

2026 年4 月

第一章 微观可逆性与宏观不可逆性

你只见过杯子从桌子上摔下来，落在地上，碎成一地。但是，与之相反的逆过程，地上的碎玻璃自动聚合起来，组合成一个完整的杯子并飞回桌面，你从来没有见过。电影倒着放会引人发笑，因为所有人都知道银幕上发生的一切不合常理。宏观世界是不可逆的，对此人们习以为常。然而深研物理的那些人无不对此陷入深思，因为他们知道，宏观世界是由微观粒子组成的，而微观粒子所满足的哈密顿力学方程却是时间可逆的。不是吗，一个粒子受力在空中飞舞，拍成影片倒着放，依然是一个粒子在空中飞舞，只不过粒子的动量反向了，粒子是在倒着飞，对此，没有人会发笑，因为没有任何不合常理的地方。那么，为什么当粒子的数目到达阿伏加德罗常数的宏观量级，即 10^{23} 个的量级，倒放的电影就不合常理了呢？微观世界的可逆性如何转变成宏观世界的不可逆性了呢？

此问题之所以重要，因为它牵涉到过去和未来的区别如何产生。微观世界时间可逆，因此微观粒子不会感受到过去和未来有任何区别，过去和未来的区别完全是宏观世界的现象，虽然它对于我们人类这样的宏观物体来说是如此根本。对于宏观世界而言，时间只能从过去走向未来，不能反过来，否则，即使只是电影，也足以使我们发笑。那么，这个区别是如何产生的呢？

这个问题最容易在经典力学和经典统计力学的框架下澄清。为此假设我们考虑一个由 N 个粒子所构成的孤立系统 S ，所谓孤立系统，即指这些粒子与外界没有相互作用，包括没有物质和能量的交换。这里 N 当然要是—个超过 10^{23} 量级的宏观数目。实际上， N 如此之大，以至于我们可以认

为系统中每一个宏观小局部中都还包含了大量的微观粒子，有时候也称这样的宏观小局部为“物理小”，即宏观上看很小，但微观上看其实依然很大。这种物理小局部的存在反映了本问题的一个核心特征，即在宏观尺度与微观尺度之间存在一个“天堑”！

1.1 基础知识

记系统 $\mathcal{S}$ 的微观状态为 X ，它由系统中各粒子的位置和动量刻画，即 $X = (\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N)$ ，式中 $\mathbf{x}_i$ 为 i 粒子的位置矢量， $\mathbf{p}_i$ 为其动量。系统所有可能微观状态所构成的空间称作相空间，记作 $\mathcal{M}$ ，因此 X 就是 $\mathcal{M}$ 中的点。很显然， $\mathcal{M}$ 是一个 $6N$ 维空间，由于 N 是一个巨大的数字，所以 $\mathcal{M}$ 是一个极端高维的空间。

系统的微观动力学可以由如下哈密顿正则方程描述

$$\frac{d\mathbf{x}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}_i}. \quad (1.1)$$

其中 $H(X)$ 为系统的哈密顿量，也就是总能量，通常具有如下形式

$$H(X) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (1.2)$$

这里 U 为粒子间的相互作用势能。哈密顿正则方程的解描述的就是系统在相空间中的演化过程。

对于某个任意的初始条件 X_0 ，记哈密顿正则方程相应的解为 $X_t = (\dots, \mathbf{x}_i(t), \mathbf{p}_i(t), \dots)$ ，它描述的是一条从 X_0 点发出的相轨迹。我们可以抽象地把这个解简记为

$$X_t = g_t X_0, \quad (1.3)$$

式中 g_t 称作相流，它是一个抽象的运算， g_t 作用在初始相点 X_0 上，即得到 t 时刻的相点 X_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

$$g_0 = 1. \quad (1.4)$$

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 $X_{t+s} = g_t X_s = g_t g_s X_0$, 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 $X_{t+s} = g_{t+s} X_0$, 两者一比较, 即有

$$g_t g_s = g_{t+s}. \quad (1.5)$$

特别的, $g_t g_s = g_s g_t$. 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。

记相空间的体积元为

$$dX \equiv \prod_{i=1}^N \frac{d^3 \mathbf{x}_i d^3 \mathbf{p}_i}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (1.6)$$

式中常数 $\hbar$ 的引入是为了使得整个体积元无量纲化(它实际上就是普朗克常数)。则, 著名的刘维尔定理告诉我们

$$dX_t = dX_0, \quad (1.7)$$

即在相流的作用下, 相空间体积元保持不变! 关于这个定理的证明, 我们稍微放后一点。

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

$$\text{Vol}(D_t) = \text{Vol}(D_0). \quad (1.8)$$

即在时间演化之下, 相空间的体积保持不变。这是因为

$$\text{Vol}(D_t) = \int_{D_t} dX_t = \int_{D_0} \det\left(\frac{\partial X_t}{\partial X_0}\right) dX_0 = \int_{D_0} dX_0 = \text{Vol}(D_0). \quad (1.9)$$

式中我们注意到, 由于刘维尔定理的(1.7)式, 雅可比行列式 $\det(\frac{\partial X_t}{\partial X_0})$ 其实等于1。

现在考虑 $t \rightarrow -t$ 的时间反演, 我们记微观状态 X 的时间反演态为 $\overline{X}$ 。很显然, 在时间反演之下, 粒子的动量会反向, 即 $\mathbf{p}_i \rightarrow -\mathbf{p}_i$, 从而

$$\overline{X} = (\mathbf{x}_1, -\mathbf{p}_1, \mathbf{x}_2, -\mathbf{p}_2, \cdots, \mathbf{x}_N, -\mathbf{p}_N). \quad (1.10)$$

从(1.2)式不难看出, 系统的哈密顿量是时间反演不变的, 即满足

$$H(\overline{X}) = H(X). \quad (1.11)$$

进而不难看出, 哈密顿正则方程(1.1)也是时间反演不变的! 这正好说明系统的微观动力学具有时间可逆性。

假设在 t_0 时刻取系统的一个微观态 X_{t_0} , 让它演化一段时间 τ , 则会得到 $t_0 + \tau$ 时刻的微观态 $X_{t_0+\tau}$ 。微观动力学的可逆性意味着, 假设我们在 $t_0 + \tau$ 时刻反转所有粒子的动量, 进而得到 $\overline{X_{t_0+\tau}}$, 然后让系统接着再演化一个 τ 时间, 则系统将逆向演化, 最终 $t_0 + 2\tau$ 时刻的微观态正好回归到 $\overline{X_{t_0}}$ 。

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 $dX_t = dX_0$, 只需证明 $\frac{\partial}{\partial t}(dX_t) = 0$, 而这又等价于证明

$$dX_{t+\epsilon} = dX_t, \quad (1.12)$$

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

$$\det(I + A\epsilon) = 1 + \epsilon \text{Tr}(A), \quad (1.13)$$

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(1.12)式。首先,

$$dX_{t+\epsilon} = \det\left(\frac{\partial X_{t+\epsilon}}{\partial X_t}\right) dX_t. \quad (1.14)$$

所以, 要证明(1.12)式, 只要证明 $\det\left(\frac{\partial X_{t+\epsilon}}{\partial X_t}\right) = 1$ 。由于 $X_{t+\epsilon} = X_t + \epsilon \dot{X}_t$, 所以

$$\left(\frac{\partial X_{t+\epsilon}}{\partial X_t}\right)_{6N \times 6N} = I_{6N \times 6N} + \epsilon \left(\frac{\partial \dot{X}_t}{\partial X_t}\right)_{6N \times 6N}. \quad (1.15)$$

代入上面的恒等式(1.13), 即有

$$\begin{aligned} \det\left(\frac{\partial X_{t+\epsilon}}{\partial X_t}\right) &= 1 + \epsilon \text{Tr}\left(\frac{\partial \dot{X}_t}{\partial X_t}\right) = 1 + \epsilon \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \dot{\mathbf{x}}_{i,t}}{\partial \mathbf{x}_{i,t}} + \frac{\partial \dot{\mathbf{p}}_{i,t}}{\partial \mathbf{p}_{i,t}}\right) \\ &= 1 + \epsilon \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_{i,t}} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_{i,t}}\right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{i,t}} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}_{i,t}}\right) \right] = 1. \end{aligned} \quad (1.16)$$

最后一行我们代入了哈密顿正则方程。(1.12)式得证！进而刘维尔定理得证！

直观的道理

设想一个密闭的刚性盒子，里面装有6个微观粒子，盒子正中有一张隔板将盒子均分成两半，初始时这6个粒子都处于左边那半。现在，将中间的隔板移开，那么这6个粒子由于相互之间的碰撞以及与盒壁的碰撞，就会逐渐地从左半边盒子扩散到右半边。然而，如果你有一点耐心，那么不需要等上几天，你就能发现，偶尔的，这6个粒子也会全部跑回左半边盒子。也即是说，如果粒子的数目不多，那么扩散过程就是可逆的。但是，如果粒子的数目达到 10^{23} 个，那么你就只会观察到粒子从左边扩散到右边，即使你等到天荒地老宇宙毁灭，也不会见到所有的粒子又自动跑回左半边盒子。因此，对于宏观数目的粒子，扩散过程就不可逆了。

少数几个粒子和宏观数目的粒子为什么会引起这么大的区别呢？简单的回答是，这是一个概率问题，碰撞着的粒子总有概率从分布于整个盒子跑回到左半边盒子，问题是，如果粒子数目很少，那么这个概率是可观的，以至于你无需等上几天就能观察到这个现象。但是，如果粒子的数目达到 10^{23} 个，那么这个概率将极端接近于零，大约在 $2^{-10^{23}}$ 量级(每个粒子都有 $\frac{1}{2} = 2^{-1}$ 的概率回到左边)，因此，即使你等到宇宙毁灭，也不会有机会观察到它发生一次。特别的，在 $N \rightarrow +\infty$ 的所谓热力学极限之下，相应的概率将无限接近于零，这时扩散过程就变成100%不可逆的。

下面我们要做的，就是按照玻尔兹曼的思路，将这个关于微观可逆性与宏观不可逆性的直观道理发展成一个系统的理论。

1.2 宏观不可逆性的起源

考虑黑白两种不同颜色的墨水分别占据一个密闭盒子的左右两半，移开中间的隔板让两种墨水扩散混合的过程。如图(1.1)是对这个过程的四张快照，我们的任务是，判断这四张快照的时间顺序。

任何一个有生活经验的人都很容易判断出，这四张快照的正确时间顺序是从 a 到 d ，即 $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ 。因为我们从来没有见过相反的顺序。然而，

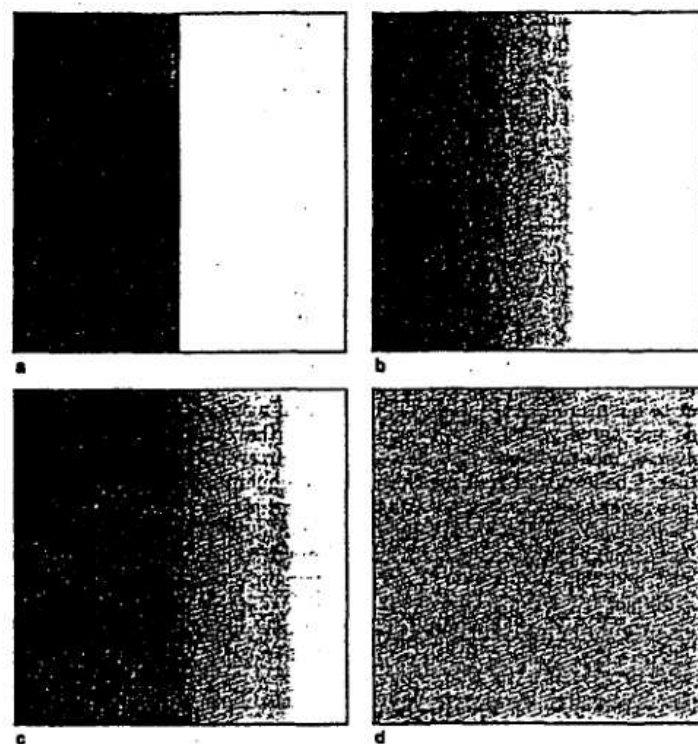


图 1.1: 墨水扩散混合过程的四张快照。墨水是在一个密闭盒子里，左右两半墨水的颜色不同。

正如前文所说，微观墨水分子的运动其实是可逆的，如果 $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ 的顺序可以发生，那么把所有墨水分子的运动方向反过来，就会有相反的 $d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$ 的顺序同样可以发生。那么我们为什么没有见过混合均匀的两种墨水分子自动分离的这种逆过程呢？

记墨水分子系统的微观状态为 X ，很显然，图(1.1) 中的快照不能完全地刻画 X ，快照只是对 X 的粗略刻画，我们称之为系统的宏观态，记作 $M(X)$ ，表示与微观态 X 相对应的系统宏观状态。完全可以设想很多微观细节不同甚至差异甚大的系统微观态 X 所拍出来的快照是分辨不出差异的，从而对应同一个宏观态 M 。比方说，快照无法分辨每一个物理小局部的微观细节。再比方说，很显然，快照不能反映墨水分子的运动方向，因此在我们这个快照的例子中， X 和 $\bar{X}$ 所对应的宏观态必定相同，也即是

说 $M(X)$ 是时间反演不变的。

总之，我们通过快照来定义系统的宏观态，一张快照对应很多不同的微观态，根据这个定义，宏观态 M 当然就可以**等同为**相空间 $\mathcal{M}$ 的某个子集，记作 $M \subset \mathcal{M}$ ，对应于同一张快照的所有微观态 X 就构成这个子集的所有相点。而且由于 M 时间反演不变，所以我们可以把 M 中任何互为时间反演的一对微观态分别归入子集 M^+ 和 M^- 中，进而即可以把 M 进一步分解成 M^+ 和 M^- 的并， $M = M^+ \cup M^-$ ，其中 M^+ 和 M^- 互为对方的时间反演，即 $M^- = \overline{M^+}$ 。如何用数学语言精确地指定快照所对应的宏观态(子集) M 是一个问题，不过，只要宏观尺度与微观尺度之间存在巨大的差异，那么我们对宏观态 M 的时间演化所做的所有定性描述，其实都与其精确指定无关。

假设 t_1 时刻的宏观态 M_1 在 $t_2 = t_1 + \tau$ 时刻演化成宏观态 M_2 ，这句话的含义是什么呢？含义是，在宏观态 M_1 中有某个微观态 $X \in M_1$ ，如果让系统从这个微观态开始演化一段时间 τ ，记所得的微观态为 Y ，那么， Y 属于 $t_2 = t_1 + \tau$ 时刻的宏观态 M_2 ， $Y \in M_2$ （注意，按照微观动力学进行演化的永远只有微观态）。不妨设 $X \in M_1^+$ ， $Y \in M_2^+$ 。则根据微观动力学的可逆性，假设我们在 t_2 时刻从微观态 $\bar{Y} \in M_2^- \subset M_2$ 出发，让系统接着再逆向演化一个 τ 时间，最终的微观态将正好回归到 $\bar{X} \in M_1^- \subset M_1$ 。因此，根据微观动力学，前面四张快照 M_a, M_b, M_c, M_d 的时间顺序完全是可逆的，可以是 $M_a \rightarrow M_b \rightarrow M_c \rightarrow M_d$ ，但只需要将所有墨水分子的动量反过来，完全也可以是 $M_d \rightarrow M_c \rightarrow M_b \rightarrow M_a$ 。

所以，我们对四张快照时间顺序的确定并不是根据微观动力学，而是根据我们的经验， $M_a \rightarrow M_b \rightarrow M_c \rightarrow M_d$ 的顺序符合我们的经验，而 $M_d \rightarrow M_c \rightarrow M_b \rightarrow M_a$ 的顺序我们从来没有见过，即使从微观动力学的角度它同样可能。要回答的问题是，我们何以有此经验？

为了回答这个问题，我们先试着弄清楚一个宏观态 M 中具体包含的微观态数目 Γ_M 有多少？很显然，这可以用集合 M 的相空间体积 $\text{Vol}(M)$ 来衡量，即

$$\Gamma_M \equiv \text{Vol}(M). \quad (1.17)$$

比如对于上面四张快照中的 M_a 和 M_d ，由于在 M_a 中每个墨水分子的运动范围是盒子的一半，而在 M_d 中每个墨水分子的运动范围是整个盒子，根据相

空间体积的定义(其中需要对每个粒子占据的空间范围积分), 不难看出

$$\Gamma_{M_d}/\Gamma_{M_a} \sim 2^N \sim 2^{10^{23}}. \quad (1.18)$$

也即是说, 宏观态 M_d 中所包含的微观态数目远远大于宏观态 M_a 中所包含的微观态数目。类似的讨论告诉我们, 顺着 $M_a \rightarrow M_b \rightarrow M_c \rightarrow M_d$ 的时间顺序, 宏观态序列所包含的微观态数目是不断增加的, 而且每一步都是天文倍数地增加!

那么, 为什么我们日常经验看到的时间顺序总是沿着微观态数目不断增加的方向呢? 简单的回答是, 这是一个概率问题。为了说清楚这个回答, 不妨让我们假设前面的四张快照是每间隔一个 τ 时间所拍摄的, 记 M_a 快照的拍摄时刻为 t_a , 则 M_d 快照的拍摄时刻就是 $t_d = t_a + 3\tau$ 。为了一般性地考察宏观态 M_a 的演化, 我们可以按照微观动力学演化其中一个任意的微观态 $X_a \in M_a$, 比方说经过一段 3τ 时间演化到 t_d 时刻, 进而得到微观态 $g_{3\tau}X_a$, 如果这个微观态属于 M_d , 那我们就把宏观态 M_a 演化到了 M_d , 但是如果微观态 $g_{3\tau}X_a$ 不属于 M_d , 那宏观态 M_a 在 t_d 时刻就没有演化到 M_d 。

问题就在于, M_a 演化到 M_d 的概率 $p_{a \rightarrow d}$ 有多大? 很显然, 这个概率由所有 $X_a \in M_a$, 相应 $g_{3\tau}X_a \in M_d$ 的概率决定! 作为估算, 可以认为这个概率大约是 $(g_{3\tau}M_a) \cap M_d$ 的相空间体积与 $(g_{3\tau}M_a)$ 的相空间体积之比, 即

$$p_{a \rightarrow d} = \frac{\text{Vol}(g_{3\tau}M_a \cap M_d)}{\text{Vol}(g_{3\tau}M_a)}. \quad (1.19)$$

另一方面, 根据刘维尔定理 $\text{Vol}(g_{3\tau}M_a) = \text{Vol}(M_a)$, 而前面我们估算过 $\text{Vol}(M_d) \sim 2^{-N}\text{Vol}(M_a)$, 所以 M_d 是一个远远比 $(g_{3\tau}M_a)$ “大得多”的集合, 从而不难设想当 N 很大时, $(g_{3\tau}M_a)$ 几乎完全被包含在 M_d 之内, 因此 $g_{3\tau}M_a \cap M_d$ 非常接近于 $g_{3\tau}M_a$ 本身。从而即有

$$p_{a \rightarrow d} = \frac{\text{Vol}(g_{3\tau}M_a \cap M_d)}{\text{Vol}(g_{3\tau}M_a)} \approx \frac{\text{Vol}(g_{3\tau}M_a)}{\text{Vol}(g_{3\tau}M_a)} = \frac{\text{Vol}(M_a)}{\text{Vol}(M_a)} = 1. \quad (1.20)$$

也即是说, 当粒子数目 N 很大时, 宏观态 M_a 演化到宏观态 M_d 的概率非常接近于1。类似的讨论也能进一步告诉我们, 当 N 很大时, 系统宏观态按照 $M_a \rightarrow M_b \rightarrow M_c \rightarrow M_d$ 演化的概率非常接近于1。

为了完满地回答问题。我们还需要解释为什么逆向的 M_d 演化到 M_a 的概率非常接近于零。要逆向演化到 M_a , 我们需要掉转 $g_{3\tau}M_a \cap M_d$ 中那些

微观态的动量方向，换言之，只有 $\overline{(g_{3\tau}M_a)} \cap M_d$ 中的微观态才能逆向演化到 M_a 。前面说过， $(g_{3\tau}M_a)$ 几乎完全被包含在 M_d 之内，由于 M_d 时间反演不变，所以 $\overline{(g_{3\tau}M_a)}$ 也几乎完全被包含在 M_d 之内，所以 $\overline{(g_{3\tau}M_a)} \cap M_d$ 几乎和 $\overline{(g_{3\tau}M_a)}$ “一样大”。问题是， $\overline{(g_{3\tau}M_a)} \cap M_d$ 中的这些微观态在所有 M_d 的微观态中是非典型的！换言之，当我们观察到系统处于宏观态 M_d 时，其典型的微观态不太可能处在 $\overline{(g_{3\tau}M_a)} \cap M_d$ 之内，处在这个之内的概率大约为

$$\frac{\text{Vol}(\overline{(g_{3\tau}M_a)} \cap M_d)}{\text{Vol}(M_d)} \approx \frac{\text{Vol}(\overline{(g_{3\tau}M_a)})}{\text{Vol}(M_d)} = \frac{\text{Vol}(g_{3\tau}M_a)}{\text{Vol}(M_d)} = \frac{\text{Vol}(M_a)}{\text{Vol}(M_d)} \sim 2^{-N} \sim 2^{-10^{23}}.$$

可见，当 N 为宏观数目时，这个概率非常接近于0。但是，这个概率就是宏观态 M_d 逆向演化到 M_a 的概率啊。正因为宏观态这个逆向演化的概率如此之低，所以你哪怕等到天荒地老宇宙毁灭也不会等到它的发生！

特别的，在 $N \rightarrow +\infty$ 的热力学极限下，宏观态逆向演化的概率将趋于零，从而我们只能观察到沿着微观态数目增加方向的正向演化！（对于前文的墨水系统，也就是只能观察到 $M_a \rightarrow M_b \rightarrow M_c \rightarrow M_d$ 的宏观态时间顺序。）玻尔兹曼进一步把这个结论与熵增加原理联系起来，对于宏观态 M ，玻尔兹曼定义

$$S_B(M) = k_B \log(\Gamma_M), \quad (1.21)$$

称之为玻尔兹曼熵。因此宏观态的演化总是沿着相应微观态数目增加的方向就相应于总是沿着熵增加的方向，这就是熵增加原理。

回到我们的墨水系统，上面的分析也告诉我们，如果墨水分子数目不太大，逆向演化就完全是可能的，尤其是当你把快照 d 中所有分子的动量都反向，那它就会开始逆向演化，混合均匀的墨水分子会开始自动分离。问题是，将动量进行逆向不可能做得无限精确，免不了有误差，而只要有一点误差，其逆向演化就不精确了，是的，如果误差很小，混合均匀的墨水分子还是会进行一段时间的自动分离，但是，这个时间不会很长，之后随着分子间的碰撞，分子动量反向的效果就会完全被打乱，系统又开始正向演化。而且，墨水分子的数目越大，那么将分子动量反向以后的这个逆向演化时间就持续得越短，如果 $N \rightarrow 0$ ，那逆向演化持续的时间将趋于零（只要动量反向时有无限小的误差），换言之，在热力学极限下，系统根本不可能进行逆向演化。

1.3 相空间的分形结构与熵增加原理

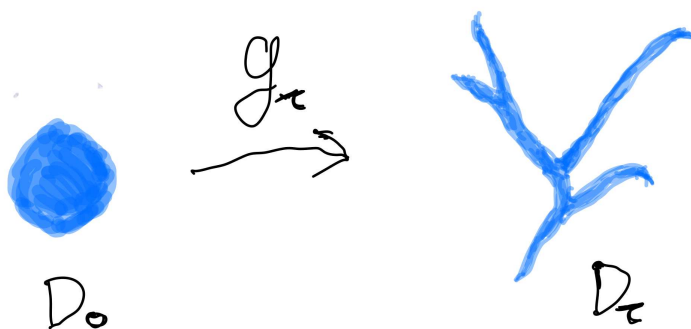
前面说到, 逆向演化之所以极端罕见的原因, 在于 $(g_{3\tau}M_a) \cap M_d$ 中的点在集合 M_d 之内是非典型的。本节的目的就是加深对这种非典型性的理解。为此, 我们还是一般性地考察 N 个相互作用粒子所构成的孤立系统 $\mathcal{S}$ 。

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。结合前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。

由于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 上追踪系统演化过程的。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(1.2)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极端高维的空间, 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

图 1.2: 相空间区域 D_0 在 g_τ 作用下变成 D_τ 。

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 $\tilde{D}_{+\infty}$ 为 $D_{+\infty}$ “像素模糊”之后的结果，很显然 $\tilde{D}_{+\infty}$ 的体积 $\text{Vol}(\tilde{D}_{+\infty})$ 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， $D_{+\infty}$ 内的点在 $\tilde{D}_{+\infty}$ 中就是非典型的！

不仅如此，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。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，因为否则在相流 g_τ 的作用下就还来不及使得 $D_{n\tau}$ 相比于 $D_{(n-1)\tau}$ 进一步拉扯出新的精细结构。

总之，“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 $\tilde{D}_{n\tau}$ 为 $D_{n\tau}$ 像素模糊之后的结果。则 $\tilde{D}_{n\tau}$ 的体积相对于 $D_{n\tau}$ 来说也是大大膨胀了的， $D_{n\tau}$ 内的点在 $\tilde{D}_{n\tau}$ 内往往也是非典型的。直观上比较显然的是， $\text{Vol}(\tilde{D}_{n\tau})$ 应该是 n 的增函数，即

$$\cdots < \text{Vol}(\tilde{D}_{(n-1)\tau}) < \text{Vol}(\tilde{D}_{n\tau}) < \cdots < \text{Vol}(\tilde{D}_{+\infty}). \quad (1.22)$$

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(实际上，由于 N 是一个宏观数目，所以每一步的体积膨胀其实都是天文倍数)。

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 $\tilde{D}_{n\tau}$ 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 M_n 所对应的所有不同微观状态，因此 $\text{Vol}(\tilde{D}_{n\tau})$ 大体上就是此宏观状态所对应的微观状态数目 Γ_{M_n} 。进而玻尔兹曼定义的 $S_B = k_B \log(\text{Vol}(\tilde{D}_{n\tau}))$ 就是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，我们可以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 $\tilde{D}_{+\infty}$ 所对应的系统宏观状态就是热平衡态。

1.4 然而，引力是不一样的

不同颜色的墨水会逐渐混合均匀，看起来这就是世界演化的一般方向，世界会逐渐变得越来越混合、越来越均匀。然而，在比日常宏观更大的尺度上这必定是不对的，因为我们的宇宙已经诞生一百多亿年了，然而，它

并没有变得越来越均匀，越来越混合，相反，星系团诞生了，星系诞生了，恒星诞生了，甚至，人类这样的生命也诞生了！所以，在宇观的尺度上，世界并没有变得越来越混合与均匀，即使我们并没有什么理由反对在宇观尺度上使用熵增加原理。

为什么会这样呢？准确的回答是，人类还没有完全了解清楚。但是，我们知道，在宇观的尺度上，我们需要考虑万有引力，而一个包含了万有引力的系统和我们之前考虑的单纯的多粒子系统有根本性的不同。比方说，你设想一个大气团，气体之间通过万有引力相互作用，现在，很偶然的，某个地方的气体密度稍微增加了一点，因此它对周围气体的吸引也就增加了，所以这个地方的气体密度就会进一步增加。所以你看，考虑了万有引力以后，气团不会变得越来越均匀，反而是会把偶然的涨落放大成不均匀的局部成团结构。实际上，这种不稳定的放大机制就是星系形成的原因。

引力会不会有熵的概念呢？回答是有。比方说，我们今天已经知道黑洞可以定义一个贝肯斯坦-霍金熵，它正比于黑洞的表面积。根据熵增加原理，一团物质通过引力塌缩形成黑洞，这个过程熵必定是增加的，最终当它形成一个稳定的黑洞时，熵会达到最大，但是，这个贝肯斯坦-霍金熵是正比于表面积，而不是像通常物质的熵那样正比于体积！

贝肯斯坦-霍金熵的微观解释是什么呢？回答是，目前还没有彻底搞清楚。所以你看，一旦涉及到引力，情况就完全不同了，我们还不太了解如何一般性地考虑引力的熵，也没有了解清楚引力的不稳定性机制如何与熵增加原理相协调一致。看起来这里发生的情况有点儿类似于软物质系统里常常发生的熵致有序现象，即，整个系统总的熵的确在增加，但是，为了实现这种熵增加，反而要从均匀的宇宙汤中产生不均匀的星系结构这种有序结构。当然，具体到底是怎么回事，目前人们还没有搞清楚。

1.5 有诗为证

《时间之箭的低语》

你见过杯子坠落，碎成千万片，
却从未见过碎片跃起，重聚为杯。

银幕倒放令人发笑——
因为时间，只朝一个方向奔流。

可若你俯身，窥见那微观的尘埃，
每一粒都循着可逆的律动：
动量翻转，轨迹回溯，
过去与未来，在方程中对称如镜。

为何亿万粒子齐舞，
却再不能逆演那初态？
不是定律禁止，
而是概率将门紧闭。

一个墨滴落入水中，
初时分明，继而弥散；
相空间里，它展现出亿万细爪，
如幽灵之网，缠绕整个宇宙。

你无法分辨那无限纤细的结构，
只能看见“模糊”后的均匀；
于是熵，悄然生长——
不是命运，而是多数的沉默。

玻尔兹曼低语：
“熵，是微观态数目的对数。”
于是无序，成了时间之箭的羽翎，
指向那最可能的终局。

然而，引力冷笑：
“宇宙并未混匀，反而生出星辰、山河、你我。”
在引力的疆域，

有序竟成熵增的仆从。

于是我们明白：
宏观的不可逆，
并非源于微观的法则，
而是源于初始的偶然，
与观测的有限。

时间之箭，
不在方程里，
而在我们——
这由 10^{23} 粒子组成的、会提问的尘埃之中。

第二章 玻尔兹曼熵、温度，以及自由能

玻尔兹曼的洞见是：系统的一个宏观状态，对应着数量巨大的微观状态。微观状态的定义是清楚的，一个微观状态就是相空间的一个点。宏观状态的定义则是，它是在宏观上观测到的系统状态，比如说我们所拍的一张快照。这个定义有含糊之处，因为和我们的宏观观测手段有一定的关系。玻尔兹曼的洞见意味着，我们可以把宏观态等同于相空间的某个子区域，记作 M ， M 内的相点就是这个宏观态所包含的所有微观态。进而我们可以把宏观态 M 所包含的微观态数目 Γ_M 定义成 M 的相空间体积，

$$\Gamma_M \equiv \text{Vol}(M). \quad (2.1)$$

玻尔兹曼进一步指出，系统的玻尔兹曼熵正比于微观态数目的对数，也就是

$$S_B(M) = k_B \log(\Gamma_M), \quad (2.2)$$

式中 k_B 是所谓的玻尔兹曼常数，引入这个常数作为比例系数完全是因为历史的原因，可以看作是某种约定俗成吧。因此，玻尔兹曼熵的量纲就是 k_B 的量纲，如果温度和通常一样以开尔文(K)为单位，那么 k_B 数值上约为 $1.380649 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ，当然我们现在还没有定义温度概念。

当我们只观测到系统所处的宏观态时，我们对其确切的微观态是无知的，这种无知的程度就是玻尔兹曼熵。注意，玻尔兹曼熵是对宏观态定义的，原则上并不需要宏观态是所谓的热平衡态。

我们可以把两个系统相互接触形成一个大的系统，假设两个子系统只在界面附近发生相对微弱的相互作用，假设记子系统的宏观状态分别

为 M_1 和 M_2 ，则由于两个子系统的微观状态相互独立(描述两个子系统的正则变量相互独立)，整个大系统的宏观状态 M 必定是 M_1 和 M_2 的笛卡尔积，记作

$$M = M_1 \times M_2. \quad (2.3)$$

很显然， $\text{Vol}(M_1 \times M_2) = \text{Vol}(M_1) \cdot \text{Vol}(M_2)$ ，从而大系统的微观态数等于子系统微观态数目的乘积，即

$$\Gamma_{M_1 \times M_2} = \Gamma_{M_1} \cdot \Gamma_{M_2}. \quad (2.4)$$

进而即有

$$S_B(M_1 \times M_2) = S_B(M_1) + S_B(M_2). \quad (2.5)$$

也即是说，玻尔兹曼熵是可加的！实际上，正是为了满足可加性，所以玻尔兹曼才把熵定义成微观态数目的对数，因为对数才可以把乘法运算变成加法运算。

任给一个系统，我们可以把它切分成若干个小系统，假设我们考察的时间足够短，那么这些小系统之间的相互作用总可以看成是只发生在界面附近的。因此，整个系统的宏观态是各子系统宏观态的笛卡尔积。进而根据可加性，整个系统的玻尔兹曼熵应该等于各子系统玻尔兹曼熵之和。

所谓熵增加原理，说的是：孤立系统宏观态的演化方向大概率是朝着熵不减少的方向进行，而反过来，熵减少的演化出现的概率极低。特别的，在热力学极限之下，孤立系统的熵严格地不减少！具体来说，在热力学极限之下，假设孤立系统从宏观态 M 演化到宏观态 M' ，即 $M \rightarrow M'$ ，则必有

$$\delta S_B \equiv S_B(M') - S_B(M) \geq 0. \quad (2.6)$$

这就是我们上一章所讨论的核心内容。特别的，如果 $\delta S_B = 0$ ，则 $M \rightarrow M'$ 的演化过程就是一个可逆过程。而，如果 $\delta S_B > 0$ ，则 $M \rightarrow M'$ 就是不可逆过程。

从现在开始，我们默认是在热力学极限下考察问题。所谓的热力学极限，就是粒子数 $N \rightarrow \infty$ ，系统空间体积 $V \rightarrow \infty$ ，但同时保持 N/V 固定的极限。热力学极限是对宏观系统的一种理想化近似。

2.1 热平衡态，温度的概念

给定孤立系统所处的宏观条件，比如给定它所处的力学条件 $a_i, i = 1, 2, \dots, n$ (不妨记作矢量 $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_n)$)，所谓力学条件，也就是说通过施加外力改变 $\mathbf{a}$ 的值，我们就可以对这个孤立系统做功。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 $(E, \mathbf{a})$ 刻画(这里先不考虑粒子数目改变的可能性)。

对于一个孤立的宏观系统，假设给定宏观条件 $(E, \mathbf{a})$ ，根据熵增加原理，随着时间的推移，其宏观态会朝着玻尔兹曼熵增加的方向演化，最终玻尔兹曼熵会到达一个极大值，这时相应的宏观态就称之为**热平衡态**。一般来说，这个热平衡态由宏观条件 $(E, \mathbf{a})$ 唯一确定，不妨记为 $M_{\text{eq}}(E, \mathbf{a})$ ，这里的下标eq表示的就是热平衡态(equilibrium state)。我们也常常将 $M_{\text{eq}}(E, \mathbf{a})$ 简称为热平衡态 $(E, \mathbf{a})$ ，因为它由 $(E, \mathbf{a})$ 唯一确定。

记热平态时的玻尔兹曼熵为 $S(E, \mathbf{a})$ ，

$$S(E, \mathbf{a}) \equiv S_B(M_{\text{eq}}), \quad (2.7)$$

称之为热平衡态 $(E, \mathbf{a})$ 的热力学熵。所以，热平衡态熵极大告诉我们的第一个推论就是，热平衡时的熵必然是一个宏观状态函数，完全由系统的宏观条件 $(E, \mathbf{a})$ 决定。

不妨举一个例子，如图(2.1)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 $\mathbf{a} = (v_1, v_2, \dots, v_n)$ ，其中 v_i 是第 i 个区域的体积。因此根据上面的分析，这个系统达到热平衡时，其热力学熵是一个状态函数 $S(E, v_1, v_2, \dots, v_n)$ 。

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

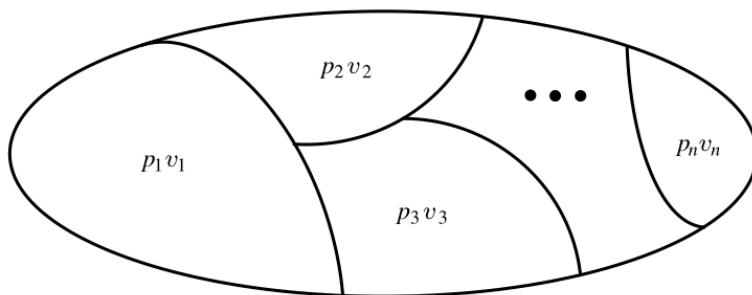


图 2.1: 一个孤立系统的例子

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相互独立的。进而玻尔兹曼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，特别的，一般来说宏观力学条件 $\mathbf{a}$ 都是广延量。

假设我们把所考察的热平衡孤立系统任意分成1, 2两部分，根据广延量的可加性，相应即有

$$E = E_1 + E_2, \quad \mathbf{a} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2. \quad (2.8)$$

根据子系统的准孤立性，热平衡时1, 2两部分各自的热力学熵必然分别为 $S_1(E_1, \mathbf{a}_1)$, $S_2(E_2, \mathbf{a}_2)$ 。虽然总能量 E 是固定的，但是 E_1 和 E_2 均是变量。

热平衡时熵取极大值就意味着必定有

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0. \quad (2.9)$$

利用熵的可加性 $S = S_1 + S_2$ ，即有

$$0 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (2.10)$$

换言之，热平衡时必定有

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (2.11)$$

由于1,2两部分是任意分的，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 $1/T$ ，

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E}. \quad (2.12)$$

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。

由于 S 以 k_B 为量纲，所以上面关于温度的定义告诉我们， $k_B T$ 必定具有能量量纲(也就是 TS 具有能量量纲)。这告诉我们，温度的本质是热运动的某种能量，温度越高表示热运动越剧烈。这正与我们日常对温度的直觉相一致。

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 $\mathbf{a}$ 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

$$dE = T dS \quad \text{假如保持}\mathbf{a}\text{不变}, \quad (2.13)$$

由于这个能量增量不是外力做功的结果(因为 $\mathbf{a}$ 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，

$$dS = \frac{Q}{T}, \quad (2.14)$$

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 (由于子系统不是保持在平衡态，所以子系统的这个熵应该理解为一般性的玻尔兹曼熵)，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，总的玻尔兹曼熵必定要增加，所以必定有 $dS + dS_R > 0$ ，也即是

$$dS > \frac{Q}{T}. \quad (2.15)$$

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(这里的熵同样应该理解成一般性的玻尔兹曼熵)，即

$$\delta S = \delta S_A + \delta S_B = \frac{\partial S_A}{\partial E_A} \delta E_A + \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \delta E_B > 0. \quad (2.16)$$

由于总能量保持守恒，所以 $\delta E_A + \delta E_B = 0$ ，因此

$$\delta S = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right) \delta E_A = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \delta E_A > 0. \quad (2.17)$$

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 $\delta E_A > 0$ ，相应也有 $\delta E_B < 0$ ，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。这是熵增加原理的必然推论。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1,2两部分的讨论。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

$$\frac{\partial S_1}{\partial \mathbf{a}_1} = \frac{\partial S_2}{\partial \mathbf{a}_2} \quad \text{热平衡时,} \quad (2.18)$$

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

$$\frac{\partial S}{\partial \mathbf{a}} \equiv \frac{\mathbf{J}}{T}. \quad (2.19)$$

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(2.1)中所示的孤立系统为例，这时候 $\mathbf{a} = (v_1, v_2, \dots, v_n)$ ，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(2.12)式和(2.19)式，即有

$$dS = \frac{1}{T} (dE + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a}). \quad (2.20)$$

或者也可以重写成

$$dE = TdS - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a}. \quad (2.21)$$

其中 TdS 是系统吸收的热量 Q ，而 $-\mathbf{J} \cdot d\mathbf{a}$ 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 $W = -\mathbf{J} \cdot d\mathbf{a}$ 。所以(2.21)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 $S = S(E, \mathbf{a})$ ，进而得到 $E = E(S, \mathbf{a})$ ，即把 $(S, \mathbf{a})$ 看作基本的宏观状态变量。则(2.21)式告诉我们

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{\mathbf{a}}, \quad \mathbf{J} = - \left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{a}} \right|_S. \quad (2.22)$$

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

2.2 绝热变换

现在，我们将孤立系统推广到绝热的系统，也即是说，我们允许系统和外界交换力学功，但是，两者之间不允许交换热量，我们称之为允许对系统进行绝热变换。可以进一步精确化这句话的意思，所谓的绝热变换，其意思是，允许系统和外界的辅助装置以及一个重物(可以看作是质点)进行相互作用，进而改变系统的宏观状态(当然，对于孤立系统就是自发演化导致的宏观状态变化)，但是，过程结束以后，辅助装置的状态必须完全复原，只允许外界的重物被提升或者下降。如果我们把系统包括外界辅助装置和重物整个一起看作一个孤立系统，则可以对这个孤立系统应用熵增加原理，由于辅助装置的状态复原了，其熵变(熵的改变量)为零，又由于重物可以看作一个质点，其玻尔兹曼熵是零，因此，整个孤立系统的熵变其实就是原来系统的熵变，从而熵增加原理告诉我们：**任何系统经历一个绝热变换以后，其玻尔兹曼熵都不会减少！**

假设通过某个绝热变换把系统从宏观态 M 变成了宏观态 M' (中途的过程可以是非平衡的)，则上述结果告诉我们

$$S_B(M) \leq S_B(M'). \quad (2.23)$$

我们可以说，宏观态 M 先于宏观态 M' (或者 M' 后于 M)，记作

$$M \prec M', \quad (2.24)$$

其含义就是，宏观态 M' 是一个可从 M 出发经过绝热变换到达的宏观态。如果反过来也成立，即同时有 $M' \prec M$ ，就称 M 和 M' 绝热等价，记作

$$M \sim M'. \quad (2.25)$$

很显然，这时候必定有 $S_B(M) = S_B(M')$ ，也即是说，如果两个宏观态绝热等价，那么将它们联系起来的绝热变换就是可逆的。反过来，如果 $M \prec M'$ ，但是两者并不绝热等价，则可以将两者的关系记作

$$M \prec\prec M', \quad (2.26)$$

很显然，这时候必定严格有 $S_B(M) < S_B(M')$ ，从而将两者联系起来的绝热变换不可逆。

因此，通过绝热变换可以在一个系统的所有宏观态的集合中引入一个偏序关系 $\prec$ 。值得指出的是，绝热变换不一定是很“温柔”的(诸如推动一个活塞或者什么的)，它也可以是很“暴力”的，如图(2.2)中所示的那样。

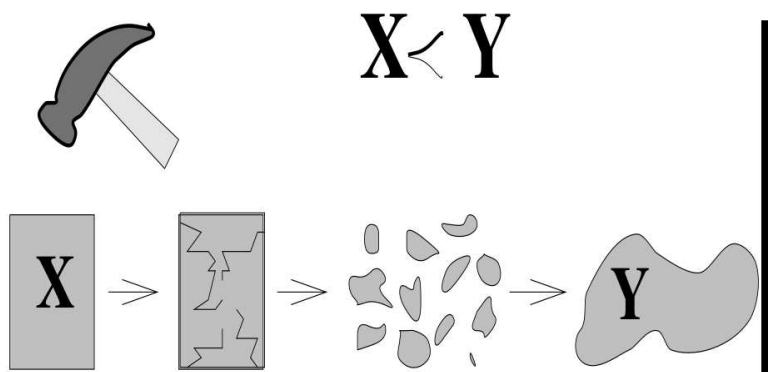


图 2.2: 通过一个“暴力”的绝热变换连接起来的两个热平衡态 X 和 Y 。

通过系统间的复合运算(即将两个系统相互接触，让它们构成一个更大的复合系统)，我们可以将上述偏序关系 $\prec$ 推广到所有系统的所有宏观态的集合(当然，所有这些系统都是热力学极限下的宏观系统)。不难验证，这样的偏序关系满足如下性质：

1. 自反性：即 $M \sim M$ 。
2. 传递性：即如果 $M \prec M'$ ，且 $M' \prec M''$ ，则必有 $M \prec M''$ 。
3. 相容性：即如果 $M \prec M'$ ，且 $N \prec N'$ ，则必有 $M \times N \prec M' \times N'$ 。这是由于熵的可加性，即 $S_B(M \times N) = S_B(M) + S_B(N) \leq S_B(M') + S_B(N') = S_B(M' \times N')$ 。
4. 分裂与重组：即我们可以把系统 M 分裂成两个子系统的复合 $M_1 \times M_2$ ，或者反过来，把这样的两个子系统重组成为一个大系统 M 。很显然，这样的分裂和重组可以仅仅是看待整个系统的两种不同观点，所以当然是绝热可逆的，从而必有 $M \sim M_1 \times M_2$ 。

热机效率

绝热变换概念的一个重要应用是用来研究热机效率。实际上，在历史上，热力学熵的概念最早就是从卡诺对热机效率的研究中导出来的，反而

玻尔兹曼熵的概念才是后来出现的，虽然从学科逻辑来说，玻尔兹曼熵才是更具根本性的概念，这也是本书采用的逻辑。

热机的工作原理是从温度为 T_1 的高温热库中提取能量，通过某种装置将其中一部分能量转化为对环境所做的机械功，并将剩余的能量释放到温度为 T_2 的低温热库中。该装置以循环方式运行，也就是说，在整个过程结束时，它回到其初始状态。循环装置包括两个热库一起，整个复合系统被封闭在一个容器中，该容器只允许系统以纯机械方式与环境交换能量，例如通过提升或降低一个宏观重物来实现。所以，热机的循环过程就是一种绝热变换，因此每个循环完成之后，整个复合系统的熵不减。

由于工作物质是循环使用的，其状态必定会回到初始状态，所以一个循环前后其熵变为零。换言之，一个循环前后整个系统的熵变完全来源于热库的熵变。假设记循环之前高温热库的熵为 S_1 ，循环之后的熵为 S'_1 ，工作物质从高温热库吸收的热量为 Q_1 （即高温热库吸收的热量为 $-Q_1$ ），从而即有

$$S'_1 = S_1 - \frac{Q_1}{T_1}. \quad (2.27)$$

类似的，记循环之前低温热库的熵为 S_2 ，循环之后的熵为 S'_2 ，假设工作物质向低温热库释放的热量为 Q_2 ，则

$$S'_2 = S_2 + \frac{Q_2}{T_2}. \quad (2.28)$$

利用绝热变换必须满足的

$$S_1 + S_2 \leq S'_1 + S'_2, \quad (2.29)$$

立即有

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (2.30)$$

假设每个循环系统向外做功为 W ，从而

$$Q_1 = Q_2 + W. \quad (2.31)$$

定义热机效率 η 为

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1}, \quad (2.32)$$

即每吸收一单位的热量能够向外做的功。不难看到，必有

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.33)$$

这个式子给出了热机效率的上限，其中等于号对于可逆热机才成立。

2.3 自由能

很多情况下，人们考察的系统(比如一块材料)都是放置在一个恒温环境中，系统可以从环境中吸热，也可以向环境放热，但是由于环境非常巨大，它从系统吸放热的过程可以近似看成是在平衡态下进行的，从而环境的温度会保持不变。通常我们称这样的恒温环境为一个恒温热库，本节要考察的就是这样的可以与恒温热库进行热交换的系统。

假设恒温热库的温度为 T ，其宏观状态记作 M_R 。记与热库接触的系统宏观态为 M ，因此整个复合系统(所考察的系统加上热库)的宏观态为 $M \times M_R$ 。假设通过与热库的热交换系统的宏观态演化为 M' ，热库的宏观态演化为 M'_R ，换言之，假设系统与热库间的热交换使得整个复合系统的宏观态演化为 $M \times M_R \rightarrow M' \times M'_R$ 。由于整个复合系统为孤立系统，所以根据熵增加原理，必然有

$$S_B(M' \times M'_R) - S_B(M \times M_R) \geq 0. \quad (2.34)$$

根据玻尔兹曼熵的可加性，也即

$$\delta S + \delta S_R \geq 0, \quad (2.35)$$

式中 $\delta S \equiv S_B(M') - S_B(M)$ ， $\delta S_R \equiv S_B(M'_R) - S_B(M_R)$ 。

假设在上述过程中系统从热库中吸收了热量 Q ，换言之，热库从系统中吸收了热量 $-Q$ ，由于热库很大，其吸放热过程可以看成是可逆的，所以必有

$$\delta S_R = -Q/T. \quad (2.36)$$

代入(2.35)式，即有

$$\delta S - Q/T \geq 0. \quad (2.37)$$

又由于系统的能量守恒，其吸收的热量 Q 必定会转变为内能的增量 $\delta E = Q$ ，而内能的改变当然是因为宏观态的改变导致的，所以

$$\delta E \equiv E(M') - E(M). \quad (2.38)$$

所以最终我们有 $\delta S - \delta E/T \geq 0$ ，也即是

$$\delta E - T\delta S \leq 0. \quad (2.39)$$

代入 δE 和 δS 的定义式，即有

$$[E(M') - TS_B(M')] - [E(M) - TS_B(M)] \leq 0. \quad (2.40)$$

因此，给定系统的宏观态 M ，我们可以定义如下宏观量

$$F(M) \equiv E(M) - TS_B(M). \quad (2.41)$$

那么，(2.40)式告诉我们的即是：一个与热库接触的系统，其宏观态的演化必定是朝着 $F(M)$ 减少的方向进行的，即在 $M \rightarrow M'$ 的宏观演化下，必定有

$$\delta F \equiv F(M') - F(M) \leq 0. \quad (2.42)$$

通常称 $F(M)$ 为系统的自由能，称上述结论为自由能减少原理。

特别的，当这样的系统演化到热平衡态 M_{eq} 时，其自由能必定取极小值。很显然，这样的热平衡态 M_{eq} 由热库的温度 T ，以及系统所处的力学条件 $\mathbf{a}$ 唯一确定，不妨记作 $M_{\text{eq}}(T, \mathbf{a})$ 。进一步，我们可以记系统热平衡时的自由能为 $F(T, \mathbf{a})$

$$F(T, \mathbf{a}) \equiv F(M_{\text{eq}}). \quad (2.43)$$

综合上述定义，并注意到系统虽然与热库接触但依然是“准孤立”的，从而热平衡时系统的熵 S 可以看成是 $(E, \mathbf{a})$ 的函数(或者反过来，热平衡时系统的内能可以看成是 $(S, \mathbf{a})$ 的函数)，从而即有

$$F(T, \mathbf{a}) = E(M_{\text{eq}}) - TS_B(M_{\text{eq}}) = \text{extrem}_S [E(S, \mathbf{a}) - TS], \quad (2.44)$$

式中 extrem_S 表示对变量 S 求极值，并且我们注意到了对于热平衡时的熵，有 $T = \frac{\partial E}{\partial S}|_{\mathbf{a}}$ 。从而由(2.21)式即可以得到 $dF = dE - SdT - TdS = -SdT - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a}$ ，即

$$dF = -SdT - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a}. \quad (2.45)$$

自由能的含义

下面我们来考察一下自由能 $F(M)$ 的物理含义。首先，给定系统的宏观态 M ，其总内能为 $E(M)$ ，在这些内能中 $TS_B(M)$ 为热运动的能量，由于热运动是无规则的，所以也称 $TS_B(M)$ 为内能中的无序能量。扣除这种无序能量，剩下的 $F(M) = E(M) - TS_B(M)$ 就是自由能，所以**自由能就是内能中的有序能量**。自由能减少原理告诉我们的就是，在一个恒温环境中，系统的有序能量总是自发减少的！直至热平衡时，有序能量达到极小。

无序能量和有序能量的一个重要区别是，无序能量无法直接用来做功，而有序能量可以。从这个角度来说，自由能也衡量了系统直接向外做功的本领，在热平衡时这一本领是最低的。

能量的守恒会令人想到，我们想要多少能量就可以有多少。自然界永不损失也不增殖能量。然而，例如海洋的能量，在海水里所有原子热运动的能量，实际上是不能够被我们利用的。为了使得那种能量组织起来，集合起来，以至于可以被我们所利用，需要存在一种温度上的差别，否则我们将会发现虽然有能量而我们不能够利用它。能量与能量的可利用性之间存在着巨大的差异。海水含有非常大量的能量，但无法被我们直接利用来做功。能量的守恒意味着世界的总能量保持相同的数量。但在不规则的摇晃之中，那种能量能够在某种情况下分布得那么均匀，使得没有办法使过程朝某一方向而不是另一方向进行，没有办法对过程的方向实施任何控制以向外做功，这些不规则摇晃的能量就是无序能量。

费曼曾经对这一困难给过一个很好的比拟：假设你拿着几条毛巾坐在海滩上，突然下起了倾盆大雨。你尽快地抓起那些毛巾，跑到更衣室里去。于是你开始擦干你自己，然后你发现这条毛巾有一点湿了，但它还是比你的身体要干。你继续用这一条毛巾擦身，直到你发现它湿透了它在擦干你的同时也在打湿你，打湿的水分同擦干的一样多于是你就换另一条毛

巾来用；过了不多久你就发现一件可怕的事情所有的毛巾都弄湿了，同你一样湿。即使你有许多条毛巾，也没有办法变得更干了，因为那些毛巾湿得同你自己一样，润湿的程度没有差别。人们可以发明一个量，比如把它叫做“除掉水分的难易程度”。毛巾具有同你一样的除水难易程度，因而当你用毛巾擦拭你自己的时候，从毛巾流向你的水分同从你流向毛巾的水分一样多。那并不意味着在毛巾上和在你身上的水一般多——一条大毛巾比一条小毛巾蓄存的水更多但它们具有同样的湿润程度。当样样东西都达到了相同的湿润程度时，你做任何事情都是无济于事的。

现在，水就好像能量一样，因为水的总量是不变的。(如果更衣室的门敞开着，并且你能够跑到阳光下面去晒干，那你就可以脱离困境了，但我们假定所有东西都是关起来的，并且你不能够丢掉这些毛巾或者得到任何新的毛巾。)同样地，如果你设想世界的一部分是封闭的，并且等待足够长的时间，那么在世界上发生的各次偶然事件中，能量像水一样会均匀地分布到所有各个部分，直到没有什么东西是单方向变化的了，世界上再也没有什么我们经历到的东西会激起真正的兴趣了。这种最终的状态，就是孤立系统的热平衡态。

对应于润湿度或者“除掉水分的难易程度”的那个量叫做温度，虽然我们说当两个东西温度相同时就达到了平衡，那并不意味着两者所含的能量相同；那只是意味着从一件东西提取能量是与从另一件东西提取能量同样容易的。温度就像是一种“取用能量的难易程度”。因而如果你把两件这样的东西靠着放在一起，表面上看来什么也没有发生；它们互相之间传递等量的能量，但净的结果是零。因此，当每件东西都具有相同的温度时，就再没有什么能量可以用来做任何事情的了。宏观不可逆性的原理是，如果不同的东西处在不同的温度，并且让它们自己留在那里，那么在时间流逝和过程中，它们就会变得越来越趋于同一温度，而能量的可利用性则总是在减小。能量的可利用性总是在减小的！自由能减少原理正是对这一结论的反映。

第三章 系综理论

为了考察宏观系统的物理行为，前面两章我们初步引入了概率统计的思想，并引入了玻尔兹曼熵的概念。同时，我们也定义了热平衡态及其温度。本章我们将进一步系统地引进概率统计思想，并考察如何利用这一思想计算出系统的各种宏观物理量。

3.1 等概率假设

让我们从考察孤立系统的宏观演化开始。记某时刻系统的宏观状态为 M ，假设系统演化了一段物理小的时间 τ 。 τ 在宏观上看来如此短，以至于在这段时间之内系统的宏观态还来不及发生明显的改变，但是， τ 相对于系统微观过程的典型时间尺度却又要足够大。为了看清楚 τ 在微观上到底要多大，我们注意到由于系统很大，它在相空间上的微观演化是极为混沌，而且表面上看起来是极为随机的。因此可以想见，在时间段 τ 之内，系统应该看起来就像是在相空间集合 M (等同于宏观态)内随机地跑动，虽然不能说在这段时间内，系统能够遍历 M 内的每一个微观态，但至少， τ 应该长到使得在这个时段之内，系统跑过的那些微观态要相当于对集合 M 进行了一个良好的抽样。当然，由于观测的精度总是有限的，每一个抽样出来的微观态 X_i 我们都只能确定到其附近的一个小邻域。

假设在时段 τ 之内，系统处于 X_i 邻域的总时长为 τ_i ，则由于系统的微观演化足够随机，我们就可以放弃追踪具体的相空间演化轨道，而只说， X_i 邻域内的微观态以概率 $p_i = \tau_i/\tau$ 随机出现。由于这些微观态是对集合 M 的良好抽样，所以，这样的办法足以给每一个 $X \in M$ 的微观态赋予一个概率(实际上是概率密度) $p(X)$ ，以使得 $p(X_i)dX = p_i$ 。有了这个概率

以后, 我们就可以不再追踪系统具体的相空间轨道, 而只说: 在物理小时段 τ 之内, 系统以概率 $p(X)$ 随机出现在微观态 $X \in M$ 。

不妨称上面定义的 $p(X)$ 为处于宏观态 M 的系统的**微观系综**, 为了清晰起见, 也可以记作 $p(X|M)$ 。上一段给出的就是 $p(X|M)$ 的定义, 但是, 想从理论上确定 $p(X|M)$ 的表达式却很难。好在, 玻尔兹曼熵的定义可以给我们足够的启发, 让我们对 $p(X|M)$ 作出一个假设。

根据 $p(X|M)$ 的定义不难看出, 对于任何物理量 $\mathcal{O}(X)$, 其在时段 τ 之内的时间平均值 $\overline{\mathcal{O}}$ 为

$$\overline{\mathcal{O}} \equiv \frac{1}{\tau} \sum_i \mathcal{O}_i \tau_i = \sum_i \mathcal{O}_i p_i = \int_M dX \mathcal{O}(X) p(X|M) = \langle \mathcal{O} \rangle_M. \quad (3.1)$$

式中 $\int_M$ 表示在集合 M 上积分。通常称 $\langle \mathcal{O} \rangle_M = \int_M dX \mathcal{O}(X) p(X|M)$ 为宏观态 M 上的系综平均, 因此上面的结果说的就是, **物理量的时间平均等于系综平均**。注意, 时间平均就是我们实际测物理量 $\mathcal{O}$ 时测到的值, 因为任何实际的宏观测量都要持续一段物理小的时间。因此, 这也就是说, 只要我们能确定微观系综 $p(X|M)$, 那我们就能通过计算系综平均 $\langle \mathcal{O} \rangle_M$ 来预测物理量的测量值。

另一方面, 根据玻尔兹曼熵公式, $S_B(M) = k_B \log(\text{Vol}(M))$, 也即是说, 玻尔兹曼熵完全由宏观态 M 的相空间体积决定, 每一个微观态的贡献都是平等的! 由此我们可以进一步假设, 对于孤立系统, 一个宏观态的所有微观态的出现概率是均等的, 即 $p(X|M) = c$ 为常数, 进而根据归一化条件 $\int_M dX p(X|M) = 1$, 即有

$$p(X|M) = \frac{1}{\text{Vol}(M)}. \quad (3.2)$$

我们称这为孤立系统的等概率假设。请注意, 这里 M 不必是热平衡态, 而可以是一个随时间演化的非平衡宏观态。

特别的, 对于由宏观条件 $(E, \mathbf{a})$ 确定的热平衡态 $M_{\text{eq}}(E, \mathbf{a})$, 我们有

$$p_{\text{eq}}(X) = \frac{1}{\text{Vol}(E, \mathbf{a})}, \quad (3.3)$$

式中 $\text{Vol}(E, \mathbf{a}) = \text{Vol}(M_{\text{eq}})$ 。通常统计物理的教科书只会涉及这个热平衡态时的等概率假设, 因为通常的统计物理教科书只会在热平衡态时应用玻尔

兹曼熵公式。至于对更一般的非平衡宏观态的等概率假设是否合理，那就要看玻尔兹曼熵公式延展到这种情况是否合理了，当然，你可以怀疑对于非平衡态玻尔兹曼熵定义的合理性，但是这种定义至少能给出熵增加原理。

有了等概率假设以后，系综平均的计算就成为了

$$\langle \mathcal{O} \rangle_M = \frac{1}{\text{Vol}(M)} \int_M dX \mathcal{O}(X). \quad (3.4)$$

看起来似乎一切原则上的问题都解决了，只剩下具体计算了。但其实并没有，因为给定一个宏观态，确定与其等同的相空间集合 M 本身就是一件极其困难的事情，只在热平衡态时这个问题才得到了一般性的解决。对于孤立系统的热平衡态，由于能量守恒，所以热平衡态对应于相空间由 $H(X) = E$ 刻画的等能量曲面，更准确地说，是对应于这张等能量曲面附近的一个小薄层。之所以要考虑等能量曲面的很小很小的厚度，是因为实验观测的精度总是有限的，我们并不能绝对精确地确定系统的能量。

不妨以理想气体的热平衡态为例。所谓理想气体，就是由一些除了相互碰撞的那一瞬间之外不存在相互作用的自由粒子所构成的系统。假设这样的理想气体密封在一个绝热盒子中，那么其热平衡态就由宏观条件 (E, V) 决定，其中 V 是盒子的体积。我们想考察的就是熵作为体积 V 的函数 $S(V)$ 。假设初始时我们用绝热的隔板将气体隔在体积为 V_0 的区域内，盒子在这个区域之外的部分是真空，然后撤掉隔板，让气体绝热自由膨胀，充满整个盒子，并最终达成热平衡。很显然，整个过程中，气体没有做功，也没有吸收热量(因为绝热)，所以其内能 E 保持不变。注意到相空间体积的计算需要对每一个粒子占据的空间体积进行积分，而理想气体不同粒子之间又是自由的，所以不难有

$$\frac{\text{Vol}(E, V)}{\text{Vol}(E, V_0)} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N, \quad (3.5)$$

式中 N 为粒子数目。进而根据玻尔兹曼熵公式，即有

$$S(V) - S(V_0) = k_B \log \left(\frac{\text{Vol}(E, V)}{\text{Vol}(E, V_0)} \right) = N k_B \log \left(\frac{V}{V_0} \right). \quad (3.6)$$

进而根据压强 P 的定义式 $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$ (来自于公式 $\frac{\partial S}{\partial \mathbf{a}} = \frac{\mathbf{J}}{T}$)，立即可有

$$PV = N k_B T. \quad (3.7)$$

这就是著名的理想气体物态方程。

3.2 正则系综

上一节考察的是孤立系统，现在我们考察与巨大的恒温热库 R 相接触的系统，记此系统为 S ，整个复合系统可以看作孤立系统，记为 $S \times R$ 。为了明确起见，本节我们只考察热平衡态。

记系统 S 的微观态为 X_S ，热库 R 的微观态为 X_R ，整个复合系统的总能量为 E_{tot} ， E_{tot} 当然是守恒的。由于整个复合系统是孤立系统，所以根据等概率假设，必定有

$$p(X_S \times X_R) = \frac{1}{\text{Vol}_{S \times R}(E_{\text{tot}})}, \quad (3.8)$$

式中 $\text{Vol}_{S \times R}$ 表示整个复合系统热平衡态的相空间体积。

现在我们想知道，忽略热库，只关心系统 S ，它处在微观态 X_S 的概率是多少？假设 X_S 对应的能量为 $H(X_S)$ ，则此时热库的能量必为 $E_{\text{tot}} - H(X_S)$ ，所谓忽略热库，也就是将 $p(X_S \times X_R)$ 对热库的相空间进行积分，从而有

$$p(X_S) = \frac{\text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S))}{\text{Vol}_{S \times R}(E_{\text{tot}})} \propto \text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S)). \quad (3.9)$$

注意到，热库是巨大的，从而系统 S 的能量相比于热库的能量来说肯定是一个小量，从而相比于 E_{tot} 来说， $H(X_S)$ 是一个小量。从而我们可以将 $\text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S))$ 对 $H(X_S)$ 进行泰勒展开，进而即有

$$\text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S)) = \text{Vol}_R(E_{\text{tot}}) - \frac{\partial \text{Vol}_R(E_{\text{tot}})}{\partial E_{\text{tot}}} H(X_S) + \cdots \quad (3.10)$$

但是，考虑到 $\text{Vol}_R(E_{\text{tot}})$ 为 d^{N_R} 的量级，其中 d 为某个大于1的数， N_R 为热库的粒子数，而 E_{tot} 作为广延量将正比于 N_R ，所以上述泰勒展开一阶项的系数必定为如下量级

$$\frac{\partial \text{Vol}_R(E_{\text{tot}})}{\partial E_{\text{tot}}} \sim \frac{d^{N_R}}{N_R}, \quad (3.11)$$

考虑到热库是巨大的， N_R 非常大($\gg 10^{23}$)，所以这个一阶项的系数其实非常巨大。如此一来，即使 $H(X_S)$ 相对小，也无法保证泰勒展开一阶项的修正是小的。所以，上述展开办法实际上没法用。

为了得到 $\text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S))$ 的一个真正良好的近似, 我们利用玻尔兹曼熵公式, 从而即有

$$\text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S)) = e^{S(E_{\text{tot}} - H(X_S))/k_B}, \quad (3.12)$$

然后将 $S(E_{\text{tot}} - H(X_S))$ 对 $H(X_S)$ 进行泰勒展开, 并注意到 $\frac{\partial S(E_{\text{tot}})}{\partial E_{\text{tot}}} = \frac{1}{T}$ 是有限的, 式中 T 为热库的温度。从而即有

$$\text{Vol}_R(E_{\text{tot}} - H(X_S)) = e^{S(E_{\text{tot}} - H(X_S))/k_B} = e^{S(E_{\text{tot}})/k_B} e^{-\frac{H(X_S)}{k_B T}} \propto e^{-\frac{H(X_S)}{k_B T}} \quad (3.13)$$

代入(3.9)式, 即有

$$p(X_S) \propto e^{-H(X_S)/k_B T}, \quad (3.14)$$

比例系数可以通过归一化条件确定, 不妨记为 $1/\mathcal{Z}$, 从而即有

$$p(X_S) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-H(X_S)/k_B T}. \quad (3.15)$$

通过归一化条件 $\int p(X_S) dX_S = 1$, 不难确定

$$\mathcal{Z} = \int dX e^{-H(X)/k_B T}. \quad (3.16)$$

通常称(3.15)式给出的系统 S 在与热库达成热平衡时的微观系综为**正则系综**, 并称(3.16)式给出的 $\mathcal{Z}$ 为系统 S 热平衡时的配分函数。人们通常记 $1/(k_B T) = \beta$, 称之为逆温度。现在, 不妨把系统 S 的微观态简记为 X , 并注意到 S 的哈密顿量 $H(X)$ 一般来说还依赖于系统所处的宏观力学条件 $\mathbf{a}$, 则 S 的正则系综可以写成

$$p(X) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta H(X|\mathbf{a})}. \quad (3.17)$$

很显然, $\mathcal{Z}$ 依赖于温度 T , 同时还依赖于力学条件 $\mathbf{a}$, 因此可以记为 $\mathcal{Z}(T, \mathbf{a})$ 。

进而可以给出任意物理量 $\mathcal{O}$ 的系综平均

$$\langle \mathcal{O} \rangle \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}} \int dX \mathcal{O}(X) e^{-\beta H(X|\mathbf{a})}. \quad (3.18)$$

特别的, 根据配分函数的定义, 有能量平均值 $E(T, \mathbf{a})$ 为

$$E \equiv \langle H \rangle = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \beta} \mathcal{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z}. \quad (3.19)$$

系统 S 与恒温热库之间有能量交换(热量交换), 因此其能量并不是一个固定的值, 虽然能量的平均值是固定的, 但是能量一般来说会围绕着这个平均值涨落。不难得到能量的均方差涨落为

$$\sigma_E^2 \equiv \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log \mathcal{Z} = -\frac{\partial E(T, \mathbf{a})}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial E(T, \mathbf{a})}{\partial T} = k_B T^2 C_{\mathbf{a}}.$$

式中 $C_{\mathbf{a}} \equiv \frac{\partial E(T, \mathbf{a})}{\partial T}$ 为系统的热容。

由于能量 E 是广延量, 在热力学极限下正比于系统的粒子数 N , 而温度是强度量, 与 N 无关, 所以热容 $C_{\mathbf{a}}$ 也是广延量, 同样, 能量的均方差涨落 σ_E^2 也是广延量, 正比于 N , 从而 $\sigma_E \propto \sqrt{N}$ 。所以能量的相对涨落 $\sigma_E/E \propto 1/\sqrt{N}$, 在热力学极限下趋于零。换言之, 对于一个 $N \sim 10^{23}$ 的宏观系统, 其能量的相对涨落非常小, 系统的能量差不多完全固定在平均值附近。正因为如此, 这样的系统虽然与热库保持接触, 但可以看作是准孤立的。

配分函数与自由能

配分函数也是对相空间的积分, 只是权重不是1, 而是 $e^{-\beta H}$, 因此它是一个类似于微观状态数 Γ_M (也就是 $\text{Vol}(M)$)的量, 是微观状态数在固定温度而不是固定能量下的对应物。因此, 类似于熵增加原理, 我们也期待配分函数的对数也是一个倾向于增加的量。但是, 在恒温热库的情况下, 我们已经知道了一个倾向于减少的量, 即自由能 F , 因此我们猜测, 配分函数的对数应该正比于 $-F$ 。考虑到自由能是能量量纲, 而配分函数无量纲, 所以最终我们猜测有

$$F(T, \mathbf{a}) = -k_B T \log \mathcal{Z}(T, \mathbf{a}) \quad \text{或者} \quad \mathcal{Z} = e^{-\beta F}. \quad (3.20)$$

确实, 这个公式是正确的, 但是我们还需要一个证明。

首先回忆自由能 F 的定义

$$F = E - TS, \quad (3.21)$$

以及方程 $dF = -SdT - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a}$, 从而

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{\mathbf{a}} = -S = \frac{F - E}{T}. \quad (3.22)$$

这是一个在固定宏观力学条件 $\mathbf{a}$ 下 $F(T)$ 的微分方程。为了证明(3.20), 我们将会证明 $-k_B T \log \mathcal{Z}$ 满足同样的微分方程, 并且在 $T = 0$ 时的“初始条件”也相同。

不妨记 $-k_B T \log \mathcal{Z} = \tilde{F}$, 下面我们来求它对 T 的偏导

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}(-k_B T \log \mathcal{Z}) = -k_B \log \mathcal{Z} - k_B T \frac{\partial}{\partial T} \log \mathcal{Z}. \quad (3.23)$$

使用求导的链式法则把第二项中的导数用逆温度 β 重写为

$$\frac{\partial}{\partial T} \log \mathcal{Z} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \beta} \mathcal{Z} = \frac{E}{k_B T^2}, \quad (3.24)$$

最后一个等式中的 E 其实是哈密顿量的系综平均, 也就是平均能量, 这是对于恒温的大系统, 我们常常省略表示平均的符号。把上面这个结果代回(3.23)式, 我们得到

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T} = -k_B \log \mathcal{Z} - k_B T \frac{E}{k_B T^2} = \frac{\tilde{F} - E}{T}. \quad (3.25)$$

可见, $\tilde{F}$ 满足的微分方程与 F 的完全一样。

为了完整地证明 $\tilde{F} = F$, 我们只需要证明, 在 $T = 0$ 的初始值处, $\tilde{F}(0) = F(0)$ 。根据 F 的定义, $F(0) = E(0)$, 也即等于系统在零温下的能量, 这个能量一定是最低的可能能量, 不妨记为 E_0 , 所以 $F(0) = E_0$ 。因为在 $T = 0$ 时, 所有更高能量的状态对配分函数的贡献相对于最低能量的贡献都压低了 $e^{-\Delta E/k_B T}$, 结果是无穷小。所以, $T = 0$ 时, 我们只需考虑 E_0 状态对配分函数的贡献, 也即是说, 这时 $\mathcal{Z}(0) = e^{-\beta E_0}$ 。从而

$$\tilde{F}(0) = -k_B T \log \mathcal{Z}(0) = E_0 = F(0), \quad (3.26)$$

这样我们就完成了对(3.20)式的完整证明。

(3.20)式的用处在于可以结合

$$dF = -SdT - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a}, \quad (3.27)$$

因此, 一旦我们计算出了配分函数, 就得到了自由能函数 $F(T, \mathbf{a})$, 进而即可以根据下式得到其它热力学函数的值

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}|_{\mathbf{a}}, \quad \mathbf{J} = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{a}}|_T. \quad (3.28)$$

广义能量均分定理

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

$$\langle X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} \rangle = \delta_{ij} k_B T. \quad (3.29)$$

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 X^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 $X^j \frac{\partial H}{\partial X^j} = X^j \frac{\partial H_j}{\partial X^j} = 2H_j$ 。从而上面的广义能量均分定理就告诉我们

$$\langle H_j \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (3.30)$$

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：首先

$$\frac{1}{\beta} \int \frac{\partial}{\partial X^j} (X^i e^{-\beta H}) dX^j = 0, \quad (3.31)$$

这里我们假定相空间无穷远处 $H \rightarrow +\infty$ ，从而 $X^i e^{-\beta H} \rightarrow 0$ 。另一方面

$$\frac{1}{\beta} \int \frac{\partial}{\partial X^j} (X^i e^{-\beta H}) dX^j = \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \int e^{-\beta H} dX^j - \int X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} e^{-\beta H} dX^j. \quad (3.32)$$

综合以上两个结果，即有

$$\int X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} e^{-\beta H} dX^j = k_B T \delta_{ij} \int e^{-\beta H} dX^j. \quad (3.33)$$

另外，根据物理量期望值的定义，

$$\begin{aligned} \langle X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int dX X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \left[\int X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} e^{-\beta H} dX^j \right] d\hat{X}_j, \end{aligned} \quad (3.34)$$

式中 $d\hat{X}_j$ 表示对 dX 中除 X^j 之外的所有变量积分。代入上一段的结果，即有

$$\langle X^i \frac{\partial H}{\partial X^j} \rangle = k_B T \delta_{ij} \frac{1}{\mathcal{Z}} \int e^{-\beta H} dX = k_B T \delta_{ij}. \quad (3.35)$$

从而就证明了广义能量均分定理。

3.3 举例

1. 理想气体:

现在把正则系综应用于封在体积为 V 的盒子中的理想气体, 假设盒子并不绝热, 而是与外界温度为 T 的恒温环境相接触。由于组成理想气体的粒子之间的相互作用只发生在碰撞的那一瞬间, 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

$$H(X) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (3.36)$$

式中 m 是粒子的质量, $\mathbf{p}_i$ 是第 i 个粒子的动量。

因此, 作为正则系综, 盒子内部的概率分布为(盒子外面概率当然为零)

$$p(X) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right]. \quad (3.37)$$

相应的配分函数为(对于这里积分的计算过程, 请参考附录关于高斯积分的计算。)

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T, V) &= \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3\mathbf{x}_i d^3\mathbf{p}_i}{(2\pi\hbar)^3} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] \\ &= V^N \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

进而可以求出自由能为

$$F = -k_B T \log \mathcal{Z} = -Nk_B T \left[\log(V) + \frac{3}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) \right], \quad (3.39)$$

这里已经取了热力学极限。进一步可以算得熵为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \left[\log(V) + \frac{3}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) \right] + \frac{3}{2} Nk_B. \quad (3.40)$$

同样可算得内能的期望值为

$$E(T) = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{3}{2} Nk_B T. \quad (3.41)$$

很明显, 由此即有 $C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2}Nk_B$ 。类似的, 可算得系统的压强为(根据 $\mathbf{J} = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{a}}$)

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V} \Rightarrow PV = Nk_B T. \quad (3.42)$$

这个结果与前面导出的结果一致。

很显然, 由于各粒子之间是相互独立的, $p(X)$ 可以分解成 $p(X) = p(\mathbf{p}_1)p(\mathbf{p}_2) \cdots p(\mathbf{p}_N)$ 的形式, 其中

$$p(\mathbf{p}_1) = \frac{1}{Z_1} \exp \left[-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} \right], \quad (3.43)$$

式中 Z_1 由 $p(\mathbf{p}_1)$ 的归一化条件确定。这个结果告诉我们, 一个理想气体分子的动量为 $\mathbf{p}_1$ 的概率, 这也就是所谓的麦克斯韦速度分布律。在历史上, 速度分布律的提出标志着统计物理真正的开端。

2. 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 $n_i = 0, 1$ 。系统的总能量由 $\sum_{i=1}^N n_i \epsilon$ 给出。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。

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

$$p(X) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\beta \epsilon \sum_{i=1}^N n_i \right]. \quad (3.44)$$

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

$$p_1(n_1) = \frac{e^{-\beta\epsilon n_1}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}. \quad (3.45)$$

对于离散的微观态, 相空间积分就应该替换成对离散态的求和。因此整个系统相应的配分函数为

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T) &= \sum_{\{n_i\}} \exp \left[-\beta\epsilon \sum_{i=1}^N n_i \right] = \left(\sum_{n_1=0}^1 e^{-\beta\epsilon n_1} \right) \cdots \left(\sum_{n_N=0}^1 e^{-\beta\epsilon n_N} \right) \\ &= (1 + e^{-\beta\epsilon})^N. \end{aligned} \quad (3.46)$$

从而可以得到自由能为

$$F(T) = -k_B T \log \mathcal{Z} = -N k_B T \log[1 + e^{-\epsilon/k_B T}]. \quad (3.47)$$

进而可以算得熵为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \log[1 + e^{-\epsilon/k_B T}] + N k_B T \left(\frac{\epsilon}{k_B T^2} \right) \frac{e^{-\epsilon/k_B T}}{1 + e^{-\epsilon/k_B T}}. \quad (3.48)$$

能量的期望值为

$$E(T) = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} = N \frac{\epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}} = N \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T} + 1}. \quad (3.49)$$

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

$$C = \frac{dE}{dT} = N k_B (\epsilon/k_B T)^2 \exp(\epsilon/k_B T) [\exp(\epsilon/k_B T) + 1]^{-2}. \quad (3.50)$$

不难看到 $T \rightarrow +\infty$ 时, $C \rightarrow 0$ 。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。

3.4 数学附录

高斯积分是指以下积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

下面给出一个常见的推导方法，利用二重积分和极坐标变换。

推导步骤：

1. 定义积分：令 $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$ 。由于被积函数是偶函数，有时也考虑从0 到无穷的积分，但这里我们处理整个实数轴。

2. 考虑二重积分：计算 I^2 ：

$$I^2 = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \right) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy$$

这是一个在整个 xy -平面上的二重积分。

3. 转换为极坐标：因此，

$$I^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr d\theta = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr = 2\pi \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-r^2} d(r^2) = \pi$$

4. 得出结论：

$$I^2 = \pi \quad \Rightarrow \quad I = \sqrt{\pi}$$

所以，

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

第四章 弱相互作用气体

理想气体这样的系统过于简单了，在真实系统中粒子之间的相互作用往往起到决定性的作用。本章将以弱相互作用气体为例，讨论如何利用统计物理研究相互作用粒子所组成的系统，特别是讨论如何计算出这样的系统的配分函数，因为其它热力学量都可以利用配分函数算出来。本章介绍的办法是进行近似计算，具体来说是微扰展开，特别是利用图形表示来进行微扰展开。将合适的近似方法应用于各种相互作用粒子系统已经成为现代统计力学的主要组成部分。

4.1 全同粒子体系

在具体讨论弱相互作用气体之前，有一个对正则系综的小修正值得专门说一下。即假设我们考察的系统是全同粒子系统，也就是系统中的 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

$$dX \equiv \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \frac{d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (4.1)$$

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 $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ ，则如果这些都是全同粒子，那相点 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ 与粒子任意置换以后的相点 $(\mathbf{r}_{P(1)}, \mathbf{r}_{P(2)}, \dots, \mathbf{r}_{P(N)}, \mathbf{p}_{P(1)}, \mathbf{p}_{P(2)}, \dots, \mathbf{p}_{P(N)})$ （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。假设把通常的相空间记为 $\mathcal{M}$, 那如此一样, 全同粒子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

$$\int_{\mathcal{M}/S_N} dX[...], \quad (4.2)$$

[...]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

$$\int_{\mathcal{M}/S_N} dX[...] = \frac{1}{N!} \int_{\mathcal{M}} dX[...]. \quad (4.3)$$

当然, 等效的观点就是将原来的积分体积元修改成(4.1), 同时依然将系统相空间取为原来的 $\mathcal{M}$ 。

4.2 配分函数

前面我们用统计物理的原理考察了理想气体系统, 也就是哈密顿量中无需包含相互作用项的粒子体系。但是, 更现实的多粒子体系都是粒子间的相互作用项不能忽略的体系, 比如现实中的气体就是这样的体系, 正因为有了这些相互作用项, 我们才能理解气体转变成液体的相变现象。有了相互作用项以后配分函数的计算就变得困难起来, 往往需要发展系统的近似办法, 本节将对弱相互作用的气体发展这样的一种近似计算办法。所谓的弱相互作用气体, 就是密度很低以至于可以对粒子间的相互作用进行微扰展开的气体。

从前面章节中对理想气体的讨论可以看出, 统计物理的关键步骤就是计算配分函数, 有了配分函数就能计算出各种热力学量。所以, 让我们从计算弱相互作用气体的配分函数开始。

首先, 写出系统的哈密顿量

$$H(X) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (4.4)$$

式中 U 为粒子间的相互作用势能, 通常只和粒子的位置坐标 $\mathbf{r}_i$ 有关。进一步, 我们假设粒子间的相互作用都是两体作用, 也就是只发生在粒子对之

间(与其余粒子无关), 具体来说, 即设

$$U = u_{1,2} + u_{1,3} + \cdots + u_{1,N} + u_{2,3} + \cdots + \cdots u_{N-1,N} = \sum_{\text{对}} u_{i,j}, \quad (4.5)$$

式中 $u_{i,j}$ 表示 i 粒子与 j 粒子这一对粒子间的相互作用势能, 即 $u_{i,j} = V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ 。

为了计算系统的配分函数, 即是要计算如下积分

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N d^3\mathbf{p}_1 \cdots d^3\mathbf{p}_N e^{-\beta H(X)}. \quad (4.6)$$

注意到相互作用只和粒子的位置坐标有关, 和动量无关, 从而对动量坐标的积分其实和理想气体的情形完全一样。比方说,

$$\int d^3\mathbf{p}_i e^{-\beta \mathbf{p}_i^2/2m} = (2\pi m k_B T)^{3/2}. \quad (4.7)$$

从而即将上述配分函数写成

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{\text{ideal}} \cdot \mathcal{Z}_c, \quad (4.8)$$

其中 $\mathcal{Z}_{\text{ideal}}$ 就是理想气体的配分函数, 也即是

$$\mathcal{Z}_{\text{ideal}} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}. \quad (4.9)$$

$\mathcal{Z}_c$ 当然就是对位置坐标积分的部分, 具体来说

$$\mathcal{Z}_c = \frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N e^{-\beta U}. \quad (4.10)$$

通常称 $\mathcal{Z}_c$ 为位形积分(configuration integral), 显然, 一切的关键都在如何计算这个位形积分。由于假设粒子间的相互作用都是两体作用, 因此代入(4.5)式, 即可以进一步将(4.10)式写成

$$\mathcal{Z}_c = \frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \prod_{\text{对}} e^{-\beta u_{i,j}}. \quad (4.11)$$

式中 $\prod_{\text{对}}$ 表示对所有不同的 i, j 对的乘积。

从而, 系统的自由能就可以分解成理想气体和位形积分两部分的贡献之和

$$F = -k_B T \log \mathcal{Z} = -k_B T \log \mathcal{Z}_{\text{ideal}} - k_B T \log \mathcal{Z}_c. \quad (4.12)$$

4.3 集团展开

为了算出(4.11)式, 最终当然还需要一个 $u_{i,j}$ 的具体公式。但是现在, 我们只需要知道它随着粒子 i, j 之间距离的变大而变为零就可以了。尤其是对于密度很低的稀薄气体而言, 粒子间的距离都很大, 以至于 $\beta u_{i,j} \ll 1$, 因此玻尔兹曼因子 $e^{-\beta u_{i,j}}$ 很接近于1。基于这一点, 不妨将 $e^{-\beta u_{i,j}}$ 与1的偏差表示出来, 即定义

$$e^{-\beta u_{i,j}} \equiv 1 + f_{i,j}, \quad (4.13)$$

式中 $f_{i,j}$ 称作迈耶 f 函数(Mayer f-function), 对于稀薄气体而言它是一个小量。从而所有这些玻尔兹曼因子的乘积就是

$$\begin{aligned} \prod_{\text{对}} e^{-\beta u_{i,j}} &= \prod_{\text{对}} (1 + f_{i,j}) \\ &= (1 + f_{1,2})(1 + f_{1,3}) \cdots (1 + f_{1,N})(1 + f_{2,3}) \cdots (1 + f_{N-1,N}). \end{aligned}$$

如果我们把等式右边的乘积展开, 第一项就是1, 第二项就是所有单个 f 函数的和, 第三项是两个不同 f 函数乘积的求和项, 依此类推。即

$$\prod_{\text{对}} e^{-\beta u_{i,j}} = 1 + \sum_{\text{对}} f_{i,j} + \sum_{\text{两个不同的对}} f_{i,j} f_{k,l} + \cdots \quad (4.14)$$

代回位形积分的表达式(4.11)式, 即有

$$Z_c = \frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \left(1 + \sum_{\text{对}} f_{i,j} + \sum_{\text{两个不同的对}} f_{i,j} f_{k,l} + \cdots \right). \quad (4.15)$$

由于 f 是小量, 所以我们期望这个展开级数的每一项随着所含 f 的个数越来越多而变得越来越不重要, 甚至在实际应用中往往只需考虑这个展开级数的前一两项就可以了。

上式的第一项不包含 f , 非常简单, 位形的积分给出的就是盒子的体积 V , 从而

$$\frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N (1) = 1. \quad (4.16)$$

第二项是所有单个 f 之和的积分，不妨以 $f_{1,2}$ 的积分为例，因为它只依赖于 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ ，所以

$$\frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N f_{1,2} = \frac{1}{V^N} V^{N-2} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 f_{1,2} = \frac{1}{V^2} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 f_{1,2} \quad (4.17)$$

而由于 $f_{1,2}$ 的两个下标只需要与 $d^3\mathbf{r}_1, d^3\mathbf{r}_2$ 相对应，并不需要真的代表粒子1, 2. 因此，所有其它 f 的积分结果与上面完全一样，由于不同 f 的总数目为 $N(N-1)/2$ ，所以(4.15)式的第二项其实等于

$$\frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \left(\sum_{\text{对}} f_{i,j} \right) = \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{V^2} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 f_{1,2}. \quad (4.18)$$

在继续之前，我们来为上面这个表达式引入一个图形表示作为缩写，这个缩写也将为我们提供一个物理上的解释。这个积分对应的图形是一对点，并由一条线相连接，这两个点分别代表粒子1和粒子2，连线代表这一对粒子间的相互作用：

$$\bullet \text{---} \bullet = \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{V^2} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 f_{1,2}. \quad (4.19)$$

一般来说，将图形表示转换为公式的步骤如下：

1. 点从1开始计数，对于第 i 个点，写下表达式 $(1/V) \int d^3\mathbf{r}_i$ 。第1个点乘以 N ，第2个点乘以 $N-1$ ，第3个乘以 $N-2$ ，以此类推。
2. 对于连接 i, j 点的线，写下被积函数中的因子 $f_{i,j}$ (注意 $f_{i,j} = f_{j,i}$)。不同连线对应的被积因子是相乘的。
3. 除以这个图形的**对称因子**，即：在不改变对应的 f 函数乘积的情况下对点进行编号的方式数，也即保持图形不变的点的排列数。比方说上面那个图的对称因子就是2。

作为示例，不妨进一步考察(4.15)式中的第三项，有两个不同 f 函数乘积的求和项。这些求和中包含了两对粒子有一个公共粒子的情况和没有公共粒子的情况。有一个公共粒子时，只涉及3个粒子，其它粒子的位形积分都是体积 V 。这样的项的个数是 $N(N-1)(N-2)/2$ ，即

$$\bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet = \frac{1}{2} \frac{N(N-1)(N-2)}{V^3} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3 f_{1,2} f_{2,3}. \quad (4.20)$$

这个图在物理上表示一个粒子同时和两个不同的粒子相互作用。当没有公共粒子时，涉及4个粒子，这时项的个数为 $N(N-1)(N-2)(N-3)/8$ 。即

$$\left(\begin{array}{c} \bullet \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \bullet \end{array} \right) = \frac{1}{2^3} \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{V^4} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 f_{1,2} f_{3,4}. \quad (4.21)$$

这个图在物理上表示两对粒子相互作用而对与对之间没有作用的情况。对于这两个图，上面的步骤可以准确地给出相应的表达式。

现在应该不难看出，整个位形积分可以写成如下这样一系列图的和：

$$Z_c = 1 + \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \left(\begin{array}{c} \bullet \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \bullet \end{array} \right) + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \\ + \left(\begin{array}{c} \bullet \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \bullet \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \bullet \bullet \bullet \bullet \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \bullet \bullet \bullet \bullet \end{array} \right) + \dots \quad (4.22)$$

每一个可能的图都刚好在和中出现一次，每一个点至少与另外一个点相连，并且每对相连的点只能被连接一次。我们不会讨论这个展开的具体证明，但它的确是正确的。位形积分的这种表示就是所谓的图解微扰级数：第一项1表示非相互作用的“理想”气体情况，其余项表示粒子间的相互作用对这种理想情况的微扰修正。至少对低密度的稀薄气体而言，我们期望，简单的图比复杂的图更重要，虽然原则上你可以计算任意复杂的图的贡献。

即使对于稀薄气体，我们也不能只保留 Z_c 图解展开的前几项。我们马上就要看到，即使对于最简单的只有两个点相连的图，其求和也远大于1，即如下级数

$$1 + \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} + \left(\begin{array}{c} \bullet \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \bullet \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \bullet \bullet \bullet \bullet \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \bullet \bullet \bullet \bullet \end{array} \right) + \dots \quad (4.23)$$

直到很靠后的项才会收敛(当对称因子增长到很大时)。从物理上讲，这是因为相互作用粒子对的同时作用在 N 很大时其实非常常见。幸好，这个和可以被化简。由于考虑的是 N 很大的热力学极限情况，所以我们可以假设 $N = N-1 = N-2 = \dots$ 。又由于包含 n 个完全相同子图的图的对称因子为 $n!$ 。所以，上面这个序列可以化简成

$$1 + \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} + \frac{1}{2!} \left(\begin{array}{c} \bullet \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \bullet \end{array} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\begin{array}{c} \bullet \bullet \bullet \bullet \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \bullet \bullet \bullet \bullet \end{array} \right)^3 + \dots = \exp \left(\begin{array}{c} \bullet \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \bullet \end{array} \right) \quad (4.24)$$

换句话说，互不相连的同一子图组成的所有图合起来就是该子图的指数函数。

但是，除了两点相连的子图外，我们还需要考虑其它的，诸如(4.20)那样的子图的贡献。然而，在热力学极限下，更复杂的图可以发生相互抵消，最后的结果是 Z_c 可以写成一些图的和的指数函数，这些求和的图是去掉任何一点后剩下的部分仍然连通的图：

$$Z_c = \exp \left(\text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \text{diagram 5} + \cdots \right). \quad (4.25)$$

严格来说，这个公式不是特别准确，但在 $N \rightarrow \infty$ 而 N/V 固定的热力学极限下，它是准确的。同样，我们不会给出这个公式的证明。

式(4.25)中的每一个图都称作一个集团，因为它代表了一种粒子间同时相互作用的集团。这个公式就称之为位形积分的集团展开。集团展开是一个很好的级数，对于稀薄气体而言，顶点多的集团总是比顶点少的集团贡献小。

回想一下，系统的自由能是理想气体和位形积分两部分的贡献之和

$$F = -k_B T \log Z = -k_B T \log Z_{\text{ideal}} - k_B T \log Z_c. \quad (4.26)$$

代入集团展开公式(4.25)，即有

$$F = F_{\text{ideal}} - k_B T \left(\text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \cdots \right) \quad (4.27)$$

所以，气体的压强就是

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V} + k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left(\text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \cdots \right), \quad (4.28)$$

式中我们代入了理想气体压强公式。很明显，只要我们可以算出一些集团图，那就可以改进理想气体定律了。

4.4 第二维里系数

现在考察最简单的只有两个顶点的图

$$\text{diagram 1} = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 f_{1,2}. \quad (4.29)$$

假设 f 函数只依赖于两个粒子之间的距离,不妨令 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$,并将对 $\mathbf{r}_2$ 的积分替换成对 $\mathbf{r}$ 的积分,从而即有

$$\bullet = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r} f(r) = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int d^3\mathbf{r} f(r). \quad (4.30)$$

式中 $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$, 并且最后积掉了 $\mathbf{r}_1$ 的积分。

代入压强的计算公式(4.28), 即有

$$\begin{aligned} P &= \frac{Nk_B T}{V} + k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int d^3\mathbf{r} f(r) \right] + \dots \\ &= \frac{Nk_B T}{V} - k_B T \left[\frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int d^3\mathbf{r} f(r) \right] + \dots \\ &= \frac{Nk_B T}{V} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{N}{V} \int d^3\mathbf{r} f(r) + \dots \right]. \end{aligned} \quad (4.31)$$

通常人们将这个表达式写成如下维里展开的形式

$$P = \frac{Nk_B T}{V} \left[1 + \frac{B(T)}{(V/N)} + \frac{C(T)}{(V/N)^2} + \dots \right], \quad (4.32)$$

很显然, 其中第二维里系数 $B(T)$ 为

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} f(r). \quad (4.33)$$

在实际应用中, 粒子往往是没有永久电偶极矩的分子, 它们在远距离处有弱吸引力, 而在短距离处有强烈的排斥力。并且, 对于没有永久电偶极矩的分子, 其长程上的微弱吸引来自于单个分子偶极矩的涨落, 它在另一个分子中诱导出一个偶极矩, 然后互相吸引。可以证明, 这样的吸引力随 $1/r^7$ 衰减, 从而相应的势能随 $1/r^6$ 衰减。所以常常可以用如下包含了一个硬球排斥部分的范德瓦尔斯势来模拟分子间的相互作用势能 $u(r)$,

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & r < r_0 \\ -u_0(r_0/r)^6 & r \geq r_0 \end{cases}. \quad (4.34)$$

不妨就以这个势能为例, 具体算一下 $B(T)$ 。由于 $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$, 很显然, 当 $r < r_0$ 时, $f(r) = -1$, 所以

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{r} f(r) &= 4\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr f(r) \\ &= 4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr (-1) + 4\pi \int_{r_0}^{+\infty} r^2 dr [e^{\beta u_0(r_0/r)^6} - 1]. \end{aligned} \quad (4.35)$$

假设温度相对比较高, 从而 $\beta u_0 \ll 1$, 从而 $e^{\beta u_0(r_0/r)^6} - 1 \approx \beta u_0(r_0/r)^6$, 进而可以近似地算出上面的积分, 为

$$\int d^3\mathbf{r} f(r) = \frac{4\pi r_0^3}{3} \left(\frac{u_0}{k_B T} - 1 \right) = 2 \left(\frac{a}{k_B T} - b \right). \quad (4.36)$$

式中 $a = \frac{2\pi r_0^3 u_0}{3}$, $b = \frac{2\pi r_0^3}{3}$ 。代入压强的维里展开公式, 即有

$$P = \frac{N k_B T}{V} \left[1 + \frac{\left(b - \frac{a}{k_B T} \right)}{(V/N)} + \cdots \right]. \quad (4.37)$$

忽略高阶维里系数, 并假设 $Nb/V \ll 1$ (从而 $\frac{1}{(V-Nb)} = \frac{1}{V} (1 + \frac{Nb}{V})$), 进而稍作整理即可得

$$\left(P + \frac{N^2}{V^2} a \right) (V - Nb) = N k_B T. \quad (4.38)$$

这就是著名的非理想气体的范德瓦尔斯方程。