玻耳兹曼关系和平衡态均匀系的体积无偿自发收缩不可能

孙延昉

（数学力学系）

提　要

本文根据玻耳兹曼关系论证了平衡态均匀系的体积无偿自发收缩不可能的新命题，在一定范围内、一定条件下，和熵增加原理等价。因而可以把玻耳兹曼关系看成是该命题的统计力学理论基础。

关键词： Γ—空间（相空间），微观状态数，玻耳兹曼关系，最大项，最可几分布。

一、玻耳兹曼关系

在统计力学中，可以证明有一个玻耳兹曼关系，它的表示式为：

$$S(E,V,N)=k\mathrm{L_n}\Omega(E,V,N) \quad (1)$$

式中k为玻耳兹曼常数，S（E，V，N）为一个热力学系统的熵函数，Ω（E，V，N）为该系统的微观状态数。S与Ω都是取决于热力学参数内能E，体积V，粒子数N的状态函数。它适用于各种平衡态的独立子系统，如玻色—爱因斯坦气体，费米—狄拉克气体以及满足玻耳兹曼分布律的玻耳兹曼气体等。它是沟通热力学和统计力学的一座桥梁。

二、系统微观状态数的求算

对于一个热力学系统的微观状态数的求算，说明两点。第一，常用的计算方法有两种。我们可以根据量子理论直接求和，也可以借助于相空间概念来求算。但它必需根据海森堡测不准关系经过改造，同时粒子能量量子化也不突出。第二，对于一个由状态参数E、V、N确定的热力学系统来说，总微观状态数等于各个不同分布的微观状态数的总和，以式表之，即

$$\Omega(E,V,N)=\sum_{N,E} t_x \quad (2)$$

式中X表示系统的一个分布，t_x表示此分布的微观状态数。我们知道，系统微观状态数最大的分布就是玻耳兹曼分布，从而可以论证，它也是最可几分布或平衡分布，而且在一个粒子数N位于10^{24}左右的系统中，最可几分布实质上可以代表系统的一切分布。因此，在通过玻耳兹曼关系求算熵函数时，系统的总微观状态数Ω完全可以当作最可几分布或玻耳兹曼分布的微观状态数t_B来求算。这样的做法，在统计力学中称为撷取最大项法，以式表示，即

$$\ln\Omega=\ln t_B \quad (3)$$

而t_B恰恰是$\sum_{N,E} t_x$ 中的最大项。

三、三维平动子系统的微观状态数

作为一个例子，下面借助相空间概念，计算平衡的三维平动子系统的微观状态数。

在统计力学中，对于由N个独立子组成的孤立系统来说，它的已经按量子理论概念改造过的相空间是一个（$2\times sN$）维的Γ—空间，s为每个独立子的运动自由度。在这个Γ—空间中，代表系统的一个量子状态的不是像在经典力学中一样的相点，而是相体积为h^{sN}的相胞，h为普朗克常数。例如，一个单原子理想气体，它就是一个由N个三维平动子所组成的系统，在它的（$2\times 3N$）维的Γ—空间中，每个相胞的相体积为h^{3N}，而能量分布在间隔$E\to E+dE$内的系统的量子状态数为：

$$\Omega = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\int\cdots\int dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dp_{xn} dp_{yn} dp_{zn} \qquad (4)$$

式中dx_1，dy_1，dz_1，…dx_N，dy_N，dz_N为3N个笛卡尔坐标，dp_{x1}，dp_{y1}，dp_{z1}，…dp_{xN}，dp_{yN}，dp_{zN}为3N个相应的动量分量坐标，N！为考虑到粒子的全同性而引进的修正因子，积分遍及整个相空间。

根据经典力学，一个质量为m的三维平动子i的平动能量为：

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2m}\left(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2\right),$$

N个三维平动子所组成的系统的总能量为：

$$E = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i = \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2m}\left(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2\right)$$

于是，按玻耳兹曼分布，三维平动子系统的微观状态数可以计算如下：

$$\Omega = \frac{1}{N!}\left(\frac{1}{h^3}\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty}\int_0^c\int_0^b\int_0^a e^{-\left(p^2_{xi}+p^2_{yi}+p^2_{zi}\right)/2mKT}\,dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}\right)^N e^{\frac{E}{KT}}$$

$$= \frac{1}{N!}\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]^N e^{\frac{E}{KT}} \qquad (5)$$

式中a，b和c为容纳平动子的容器的长、宽和高，V为容器的体积，T为平动子系统的温度。其中平动能标的零点可以认为是取在平动的基态能基上。很明显，单原子理想气体的微观状态数就可以用上式来计算。顺便说一句话，（5）式的结果也可以根据量子理论直接求和得到。本文不再叙述。

四、孤立系统的熵增加原理和平衡态均匀系的体积无偿自发收缩不可能间的关系

从玻耳兹曼关系的表示式，考虑到撷取最大项的方法，可以很容易的导出单原子理想气

体的熵函数和它的微观状态数的对数之间的正比关系如下：

$$S(E,V,N)=kL_n\Omega(E,V,N)=kL_nt_B,$$

$$=kL_n\left\{\frac{1}{N!}\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]^N e^{\frac{E}{kT}}\right\}$$

$$=k\left\{NL_nV+\frac{E}{kT}+\frac{3}{2}NL_nT+\frac{3}{2}NL_n\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)-NL_nN+N\right\}, \qquad (6)$$

对于一个单原子理想气体，设粒子数N和内能E都不变，由于理想气体的温度T只与内能E有关，故有

$$\delta S=Nk\frac{\delta V}{V} \qquad (7)$$

从（7）式可以看出，当$\delta S\geqslant0$时，由于k、N、V都只能大于零，则必有$\delta V\geqslant0$，反之，若$\delta V\geqslant0$，根据同样理由则必有$\delta S\geqslant0$。这就是说，依文献〔5〕中提出的新命题（假设），假若一个均匀系统的粒子数N不变，其内部无任何形式能量的转换，又没有在外界引起任何其它变化，则其体积不能缩小（也就是平衡态均匀系的体积无偿自发收缩不可能），如果经历一个可逆绝热过程则体积不变，经历一个不可逆绝热过程则其体积增大或不变。从（7）式可知，和体积变化相对应，系统的熵也不变或增大；反之，若经历一个可逆绝热过程其熵不变，经历一个不可逆绝热过程其熵增大或不变，则其体积相应的也不变或增大，因为$\frac{k}{NV}$总是大于零的。这样我们就把系统体积的胀缩和其熵的增减紧密连系起来。假若我们考虑的是一个孤立系统，则其N、E自然不变，当然也不在外界引起任何其它变化，而且其中所发生的任何变化过程自然只能是绝热过程，根据同样的论证可知，在玻耳兹曼关系成立的范围内和其粒子数N、内能E不变的条件下，一个孤立的可以用参量N，E，V描述的平衡态的均匀系统的熵永不减少和它的“体积无偿自发收缩不可能”等价。

虽然上述三维单组元平动子系统比较简单，但在任何具有多种运动形式复杂系统中，如双原子分子、多原子分子以及其它多组元独立子组成的系统等，它们的微观状态数的表示式中都包含有$\frac{1}{N!}\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]^N$或$\frac{1}{N_i!}\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]$的因子，而与其它运动形式有关的因子往往与系统的体积无关，所以上面的讨论还是具有较普遍意义的。

五、两类量子气体

前节的讨论，虽然仅限于玻耳兹曼气体，但是我们知道，在统计力学中，类似的论证也适用于玻色—爱因斯坦气体和费米—狄拉克气体。这是因为我们可以根据玻耳兹曼气体、玻色——爱因斯坦气体和费米——狄拉克气体的微观状态数公式和最可几分布的能级分布数公式分别导出它们的最可几分布的微观状态数公式：

$$t_B=e^{-\alpha N}e^{-\beta E}e^{\frac{pV}{kT}},$$

$$t_{BE}=e^{-\alpha N}e^{-\beta E}\left[\prod_j\left(1-e^{\alpha+\beta\varepsilon_j}\right)^{-\omega_j}\right] \tag{8}$$

$$t_{FD}=e^{-\alpha N}e^{-\beta E}\left[\prod_j\left(1+e^{\alpha+\beta\varepsilon_j}\right)^{\omega_j}\right]$$

于是，根据玻耳兹曼关系可知，它们的熵函数公式分别为：

$$S_B=kL_nt_B=-k\left[\alpha N-\frac{E}{kT}-\frac{PV}{kT}\right]$$

$$S_{BE}=kL_nt_{BE}=-k\left[\alpha N-\frac{E}{kT}+\sum_j\omega_jL_n\left(1-e^{\alpha+\beta\varepsilon_j}\right)\right] \tag{9}$$

$$S_{FD}=kL_nt_{FD}=-k\left[\alpha N-\frac{E}{kT}-\sum_j\omega_jL_n\left(1+e^{\alpha+\beta\varepsilon_j}\right)\right],$$

式中 $\alpha=\frac{\mu}{kT}$，$\beta=-\frac{1}{kT}$，ω_j为粒子的能级ε_j的简并度（即能级ε_j具有的量子状态数）。

据此我们可以建立起一个适用于三类气体的熵函数的微变公式，即

$$\delta S=k\delta L_n\hat{t}=k\left(\frac{1}{kT}\delta E+\frac{1}{kT}p\delta V-\frac{\mu}{KT}\delta N\right) \tag{10}$$

式中$\hat{t}$代表三类气体的最可几分布的微观状态数。很明显，如果我们考虑的系统的温度和压强都大于零，则前节的论证在这里完全适用，同样可以得到平衡态孤立的均匀系熵增加原理与它的体积无偿自发收缩不可能的新命题等价的论断。总之，从以上讨论可以断言，玻耳兹曼关系实质上可以看成是文献[5]中根据大量实验事实的概括所提出的新命题（假设）的统计力学理论基础。

六、推广到非孤立系统

以上讨论局限于孤立系统，可不可以推广到非孤立系统呢？我们知道对于其静止质量不等于零的一般粒子所组成的物质系统，不论它是玻色子气体，还是费米子气体或玻耳兹曼气体，也不论它是封闭系统或开放系统，如果它已达到并处于平衡状态，则其粒子N和其内能E，宏观地看，是不变的。例如同种物质的相平衡等。因此，系统和外界的粒子交换和能量交换既已达到平衡，则它的两个守恒条件：$\sum_j n_j=N$，和$\sum_j n_j\varepsilon=E$，n_j为分布在能级ε_j上的粒子数，可以看成是成立的，至少是极近似地成立的。从而我们可以认为那些适用于孤立系统的，它们的最可几分布的能级分布数公式，最可几分布的微观状态数公式和玻耳曼兹关系仍然都能适用。当然，考虑到新命题的题设条件，前面的论证以及新命题在玻耳曼兹关系成立的范围内，粒子数、内能不变的条件下，和熵增加原理等价的结讨对于这些系统也同样能够成立。

参　考　文　献

〔1〕王竹溪著　《统计物理学导论》　高教出版社　1956年第一版

〔2〕唐有祺　《统计力学及其在物理化学中的应用》　科学出版社　1964年第一版

〔3〕熊吟涛编　《统计物理学》　人民教育出版社　1981年第一版

〔4〕Л. Д. 朗道　E. M栗弗席兹著　杨训恺等译　《统计物理学》　人民教育出版社　1964年第一版

〔5〕孙延昉　《论平衡态均匀系体积无偿自发收缩不可能》　郑州工学院学报　1985年第二期

《单元复相系的平衡条件和平衡的稳定条件》　郑州工学院学报　1987年第二期

THE BOLTZMANN RELATION AND THE IMPOSSIBILITY OF THE VOLUME UNCOMPENSATED SPONTANEOUS CONTRACTION OF A UNIFORM SYSTEM IN EQUILIBRIUM

Sun Yanfang

(ZhengZhou Institute of Technology Mathematics and Mechanics Department)

Abstract

This paper demonstrates on basis of Boltzmann relation ,on definite circumscriptions and on certain conditions , the new proposition that the uncompensated spontaneous contraction of the volume of a uniform system in equilibrium is impossible and the principle of entropy increase are equivalent. Therefore, Boltzmann relation may be considered as the theoretical fundation of that propsition in the statistical mechanics.

Key words: Γ—space (phase space) , number of microscopic states, Boltzmann relation, maximum term, most probable distribution