

关于压强涨落的疑难

谭天荣

青岛大学 物理系 青岛 266071

ttr359@126.com

内容提要: 在计算压强的涨落时, 吉布斯的系综理论遇到了困难: 从这个理论不能导出准热力学方法的压强涨落公式; 不仅如此, 当否勒应用系综理论计算理想气体的压强涨落时, 得出一些不合理的结论。本文证明: 诸如此类的困难都是由一个疏忽引起的。只要选择了合理的相变量, 有关的问题将迎刃而解。[New York Science Journal. 2009;2(5):96-101]. (ISSN: 1554-0200).

关键词: 吉布斯系综理论; 否勒; 系综理论; 哈密顿函数; 压强涨落的疑难; 特征相变量

1. 引言

物理学中有许多历史遗留问题, 其中之一是“关于压强涨落的疑难”, 王竹溪教授^[1]在他写的《统计物理学导论》一书中, 把这一疑难表述为: “如何从系综理论推导出准热力学方法的压强涨落公式来, 还不是很清楚的。” 本文将解决这一问题。

2. 三个问题

吉布斯的系综理论把一个热力学体系的微观状态理解为一个理论力学的系统, 由该系统的哈密顿函数来描述。该函数除了表示系统微观状态的“相变量”(正则变量)以外, 还含有一组“外参量”, 它们是热力学中的“几何位形变量”。

为了计算压强涨落, 我们仅需考虑 $H(q, p; V)$ 这种形式的哈密顿函数, 其中 (q, p) 是全体“相变量”的略写, 体积 V 则是它唯一的外参量。对于这一系统, 任一热力学量 ϕ 的微观值是某一“相函数” $f(q, p; V)$, 用 $[f(q, p; V)]$ 表示 $f(q, p; V)$ 的“系综平均值”则有:

$$\phi = [f(q, p; V)].$$

例如, 内能 U 的微观值是哈密顿函数 $H(q, p; V)$, 从而

$$U = [H(q, p; V)]; \quad (1)$$

而压强 P 的微观值则是偏导数 $-(\frac{\partial H}{\partial V})_{qp}$, 从而

$$P = [-(\frac{\partial H}{\partial V})_{qp}]. \quad (2)$$

此外, 热力学量 ϕ 的“涨落”的定义是

$$\text{Flu}(\phi) \equiv [(f - [f])]^2 = [f^2] - [f]^2.$$

令

$$\pi(q, p; V) \equiv -(\frac{\partial H}{\partial V})_{qp}, \quad (3)$$

则压强的涨落的定义是

$$\text{Flu}(P) \equiv [\pi^2] - [\pi]^2. \quad (4)$$

根据系综理论, 从(3)式与(4)式可得到

$$\text{Flu}(P) = kT \{[(\frac{\partial \pi}{\partial V})_{qp}] - (\frac{\partial P}{\partial V})_T\}. \quad (5)$$

和其他热力学函数的涨落公式相比, 这一公式显得格格不入, 表现为如下三个问题:

第一, (5)式中的 $[(\frac{\partial \pi}{\partial V})_{qp}]$ 不能用热力学函数来表示。

第二, 对于正则系综, 体积和分子数没有涨落, 在这一条件下, 用准热力学方法得到的压强涨

落公式是

$$\text{Flu}(P) = kT \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right\}. \quad (6)$$

从系综理论理能导出(6)式, 但如何从系综理论推导出(6)式来, 还是一个问题。

第三, 英国物理学家否勒^[2] (R. H. Fowler) 把(5)式应用于理想气体, 得出了极为不合理的结论。

下面, 我们将依次考察这些问题。

3. 否勒的烦恼

首先考察第三个问题。否勒考虑如下系统: 容器中盛有N个相同的单原子分子组成的理想气体, 单个分子的状态由相对地面的直角坐标 (x, y, z) 及其共轭的动量 (p_x, p_y, p_z) 来描写。为了在计算相函数的平均值时, 把外参量从“相宇”的“积分域”移至哈密顿函数中, 否勒引进一个势函数, 当某一分子在容器内时, 这个势函数取值零, 当该分子在容器外时, 这个势函数取值无穷大。为了言简意赅, 我们称该势函数为对应的容器的“域势”。

考虑一个直角六面体容器 C, 其六个面的方程分别为:

$$x = 0, x = 1, y = 0, y = 1, z = 0, z = V,$$

从而其底面的面积为 1, 高为 V, 容器的容积为 V。

引进“壁势”

$$\xi(x) \equiv \begin{cases} 0, & \text{当 } x > 0, \\ +\infty, & \text{当 } x < 0; \end{cases}$$

以及

$$\begin{aligned} \eta(x) &\equiv \xi(x) + \xi(1-x); \\ \zeta(x, y, z) &\equiv \eta(x) + \eta(y) + \eta(z), \end{aligned}$$

则对于气体的任一分子 a, 有

$$\zeta(x, y, \frac{z}{V}) = \begin{cases} 0, & \text{当分子 a 在容器 C 内,} \\ +\infty, & \text{当分子 a 在容器 C 外,} \end{cases}$$

可见 $\zeta(x, y, \frac{z}{V})$ 就是容器 C 的域势。

于是单个分子的哈密顿函数表成:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \zeta(x, y, \frac{z}{V}).$$

其中,

$$p^2 \equiv p_x^2 + p_y^2 + p_z^2.$$

对气体的 N 个分子进行编号, 则其中的第 k 个分子的哈密顿函数表成

$$\varepsilon_k = \frac{p_k^2}{2m} + \zeta(x_k, y_k, \frac{z_k}{V}).$$

为了书写方便, 我们把上式的右边写成 $\left\{ \frac{p^2}{2m} + \zeta(x, y, \frac{z}{V}) \right\}_k$ 。于是气体的哈密顿函数表成

$$H(q, p; V) = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k = \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{p^2}{2m} + \zeta(x, y, \frac{z}{V}) \right\}_k, \quad (7)$$

其中的相变量 (q, p) 由 N 个分子的位置坐标与动量坐标组成。

根据(3)式与(7)式, 压强的微观表达式为

$$\pi(q, p; V) = - \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_{q, p} \sum_{k=1}^N \left\{ \zeta(x, y, \frac{z}{V}) \right\}_k.$$

可见为了计算压强涨落，必须计算“壁势” $\xi(x)$ 的导数，可是 $\xi(x)$ 却不能求导。否勒把 $\xi(x)$ 改成某一陡峭的连续函数，得出了一个压强涨落公式，不幸的是，按照否勒的这种思路，气体压强的涨落与容器壁的性能有关，这是不合理的。

此外，按照否勒的公式，压强的相对涨落与能量的相对涨落数量级不同，而其他热力学函数的相对涨落的数量级都是一样的。

关于否勒的公式，王竹溪教授在《统计物理学导论》一书中还提到另一位作者^[3]的工作，这位作者承认否勒得出的结论是不合理的，但建议用改变“压强涨落”的定义来解决这一问题。诚然，如果允许在遇到不顺心的结果时就适当修改定义，则物理学将不再有任何疑难，正因为如此，这种方法在任何情况下都是不可取的。

4. 特征相变量

我们看到，从吉布斯开始，用系综理论计算压强涨落的工作可谓一路坎坷，问题一个接一个。为什么会这样呢？是前人有某种疏忽，还是在这里有某种隐蔽的物理学规律有待发现呢？为了回答这一问题，让我们用系综理论来计算一个已知的广义力。

考虑由 N 个相同的单原子分子组成的理想气体，置于一个离地面高度为 h 的容器中，则当容器的高度有变更 δh 时，对应的广义力 W 将克服重力做功 $W \delta h$ ，其结果是诸分子的重力势能增加 $Nmg \delta h$ ，根据功能原理，有

$$W = Nmg。$$

它是将盛在容器中的气体在重力场中举起时的“举力”，与气体诸分子所受的总重力 $-Nmg$ 大小相等，方向相反。这个广义力的微观值与宏观值是一样的。

为了用系综方法计算广义力 W ，必须给出容器的域势。为此，设容器是一正立方体，对于相对于地面的坐标系，其六个面的方程分别为

$$x = 0, x = 1, y = 0, y = 1, z = h, z = h + 1,$$

从而容器的域势可表成 $\zeta(x, y, z - h)$ ，整个气体的哈密顿函数则表成

$$H(q, p; h) = \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{p^2}{2m} + mgz + \zeta(x, y, z - h) \right\}_k。 \quad (8)$$

其中 h 是这个哈密顿函数唯一的外参量，它是容器的底部离地面的高度。

根据系综理论，

$$W = \left(\frac{\partial H}{\partial h} \right)_{qp}。 \quad (9)$$

(8)式与(9)式给出

$$W = \sum_{k=1}^N \frac{\partial}{\partial h} \{ \zeta(x, y, z - h) \}_k。$$

于是我们又一次遇到对“壁势” $\xi(x)$ 求导的问题。如果按照否勒的思路从上式计算 W ，则不仅得不到 $W = Nmg$ ，而且还会得出气体分子所受的重力依赖于容器壁的性能这一荒谬绝伦的结论来。

问题何在呢？原来我们忽略了一个细节：(8)式中的相变量 (q, p) 是描写诸分子的“状态”的变量，从而(9)式中的偏导数要求 (q, p) 不变本来是要求诸分子的“状态”保持不变，特别是“诸分子都在容器之内”这一条件保持不变。但按照容器的域势 $\zeta(x, y, z - h)$ ，当 h 足够大时，分子就不能留在容器之内。另一方面，固定(8)式中 (q, p) 让 H 对 h 的偏导，意味着诸分子相对地面的位置不变而改变容器的高度，这是根本不可能实现的。诚然，我们并没有意识到自己提出了这一要求，但我们确实不自觉地通过一个未经考察的数学公式表述了这一要求。这实在太粗心大意了，只要我们稍加注意，就肯定能避免这一疏忽。

在这里，只要用条件“诸分子相对容器的位置不变”来取代“诸分子相对地面的位置不变”，一切问题就都迎刃而解。换句话说，为了用系综理论求广义力 W ，我们必须采用相对于容器的坐标系，从而必须作如下坐标变换

$$x' = x, \quad y' = y, \quad z' = z - h,$$

并取对应的动量坐标。把变换以后的正则变量记作 (q', p') ，再引进

$$J(q', p') = \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{(p')^2}{2m} + \zeta(x', y', z') \right\}_k。$$

则哈密顿函数 $H(q, p; h)$ 变换为

$$H(q', p'; h) = J(q', p') + \sum_{k=1}^N mg(z'_k + h)。$$

这样就立刻得到

$$W = \left(\frac{\partial H}{\partial h} \right)_{q', p'} = Nmg。$$

由此可见，只要取诸分子相对于容器的位置坐标与动量坐标作为相变量，则系综理论给出的广义力 W 的表达式将与“功能原理”的结论一致。

一般地说，对于给定的哈密顿函数 $H(q, p; h)$ ，如果对相变量 (q, p) 作一次包含参变量 h 的正则变换，变到新的相变量 (q', p') ，则偏导数 $\left(\frac{\partial H}{\partial h} \right)_{q', p'}$ 与 $\left(\frac{\partial H}{\partial h} \right)_{q, p}$ 将是不同的相函数，这两个相函数不可能都表示广义力 W 。由此可见，(9) 式仅对于一组特定的相变量才成立，我们称这一组相变量为外参量 h 的“特征相变量”。以前我们的疏忽在于，没有注意到最初采用的相变量并不是特征相变量。

我们看到，对于(8)式中的相变量 (q, p) ，域势含有外参量 h ，而且外参量正是通过域势引进哈密顿函数的。而对于特征相变量来说，当外参量改变时，“诸分子都在容器之内”这一条件保持不变。这就意味着域势中不含外参量，从而在我们对外参量求偏导时，不再遇到对壁势求导的问题，不会得出对应的广义力依赖于容器壁的性能的荒谬结论。

5. 否勒的疏忽

回到压强涨落的问题，要计算压强的涨落，首先要给出压强的微观表达式，而只有对外参量 V 的“特征相变量”，(3)式的偏导数才是压强的微观表达式。于是问题归结为怎样得到这组 V 的“特征相变量”。

设有由 N 个相同的单原子分子组成的理想气体，盛在一个正立方体容器中。取相对于地面直角坐标 (x, y, z) ，容器的六个面的方程分别为

$$x = 0, x = a, y = 0, y = a, z = 0, z = a,$$

其域势为 $\zeta\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{a}, \frac{z}{a}\right)$ ，从而气体的哈密顿函数则表成：

$$H(q, p; V) = \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{p^2}{2m} + \zeta\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{a}, \frac{z}{a}\right) \right\}_k。$$

为了保证当 a 改变从而气体被压缩时，诸分子都仍然在容器之内，我们取如下“随动坐标”：

$$x' = \frac{x}{a}, y' = \frac{y}{a}, z' = \frac{z}{a}。$$

把 x' 的共轭动量记作 p_x' ，则有 $p_x' = ap_x$ ，气体的哈密顿函数表成

$$H(q', p'; V) = \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{(p')^2}{2ma^2} + \zeta(x', y', z') \right\}_k。$$

考虑到 $V = a^3$ ，并略去实际上不起作用的域势，则气体的哈密顿函数表成

$$H(q', p'; V) = V^{-2/3} \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{(p')^2}{2m} \right\}_k。$$

两端取对数再对 V 求偏导，可得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial h} \right)_{q', p'} = -\frac{2H}{3V}。$$

从而有

$$\pi = \frac{2H}{3V}。$$

对于系综理论，体积 V 没有涨落，因此上式表明压强的相对涨落等于能量的相对涨落。

于是我们看到，否勒的烦恼是由于他选错了相变量。更确切地说，他根本没有想到在这里还有一个选择相变量的问题。这是他的疏忽，也是其他物理学家们的疏忽。

6. 一个关键的定理

在第二节，我们提到(5)式有三个问题，上面我们已经解决其中的最后一个问题。现在考察其他两个问题。

对于 V 的特征相变量 (q, p) ，(2)式成立。比较(2)式与热力学关系

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S,$$

再考虑(1)式，我们有

$$\left[\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{qp}\right] = \left(\frac{\partial [H]}{\partial V}\right)_S。$$

对于哈密顿函数 $H(q, p; V)$ ，上式给出了求“系综平均值”与求“对 V 的偏导”两个运算交换次序的法则。如果这一法则也适用于其他相函数。即如果有如下定理：

A 如果 (q, p) 是 V 的特征相变量，则对任意相函数 $f(q, p; V)$ ，有

$$\left[\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{qp}\right] = \left(\frac{\partial [f]}{\partial V}\right)_S。 \quad (10)$$

则其他两个问题也迎刃而解。

事实上，将定理A应用于压强，我们得出结论：如果 (q, p) 是 V 的特征相变量，则有

$$\left[\left(\frac{\partial \pi}{\partial V}\right)_{qp}\right] = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S。 \quad (11)$$

这样就把 $\left[\left(\frac{\partial \pi}{\partial V}\right)_{qp}\right]$ 表成了热力学函数，从而解决了第一个问题。而有了(11)式

(5)式就过渡到(6)式，第二个问题也解决了。

于是全部问题归结为证明命题 A，而该命题可证明如下：

如果 (q, p) 是 V 的特征相变量，则 $H(q, p; V)$ 是系统的能量的微观值，正是这个 $H(q, p; V)$ 给出正则系综的分布函数 $\rho(q, p; V, T)$ ，而 $\rho(q, p; V, T)$ 给出任意相函数 $f(q, p; V)$ 的系综平均值：

$$[f(q, p; V)] = \int f(q, p; V) \rho(q, p; V, T) d\Omega。$$

在这里，积分域是全相宇， $d\Omega$ 是相宇的体元。

设在某一无穷小可逆过程中，系统的体积变更 δV ，对应地， $[f]$ 的变更为

$$\delta[f] = \int \rho \delta f d\Omega + \int f \delta \rho d\Omega。$$

根据系综理论，在可逆绝热过程 ($\delta S = 0$) 中，对应的分布函数保持不变 ($\delta \rho = 0$)。因此，上式给出

$$(\delta[f])_S = \int \rho \delta f d\Omega。 \quad (12)$$

考虑到

$$(\delta[f])_S = \left(\frac{\partial [f]}{\partial V}\right)_S \delta V$$

和

$$\int \rho \delta f d\Omega = \int \rho \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{qp} \delta V d\Omega = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{qp}\right] \delta V,$$

可从(12)式得到(10)式，定理 A 证完。

于是, 我们得出结论: 只要 (q, p) 是 V 的特征相变量, 就可以从系综的压强涨落的定义得到准热力学方法的压强涨落公式, 从而实现了王竹溪教授的遗愿, 彻底消除了困扰了物理学数十年的“关于压强涨落的疑难”。

7. 结束语

由于疏忽, 吉布斯的系综理论遇到了挫折, 出现了“关于压强涨落的疑难”, 并且长期遗留下来, 为什么数十年来谁也解决不了这一问题呢? 这是耐人寻味的。

我想, 当一位物理学家着手写一本统计物理学专著时, 难免会遇到这一问题, 但作者未必有兴趣研究它, 即使他研究, 也肯定会浅尝辄止, 原因有二:

第一, 在物理学家们看来, 凡是物理学中的久攻不克的问题, 都蕴含某种大自然的隐蔽规律, 这种规律只有通过某种匪夷所思的“新颖观念”才能发现。这种发现凭借的是“大胆而丰富的想象力”, 而不是严格的推理与谨慎的计算。他们做梦也想不到, 这个使得一代又一代统计物理学家束手无策的难题, 竟然是由一个令人啼笑皆非的疏忽引起的。因此, 按照人们已经习惯了的思想方法, 这一问题根本就无从入手。

第二, 在物理学领域里, 只有研究前沿问题才能出成果, 而像这样的历史遗留问题, 尽管长期以来一直困扰着人们, 即使解决了, 也算不上成果。人们不愿把自己的时间与精力用在这种“费力不讨好”的工作上。

在物理学的这种大环境下, 能像王竹溪教授那样承认自己对这个问题无能为力是需要勇气的, 大多数作者会明智地回避这一问题。例如, 前苏联物理学家兰道为物理学写了一套百科全书式的教程。对于涨落问题, 他用“准热力学方法”计算了各种热力学量的涨落, 也用系综理论计算了某些热力学量的涨落, 唯独回避了用系综理论计算压强涨落的问题。

从这个例子我们看到一个事实: 在物理学领域里有一种机制, 任何一位物理学家只要偶然犯了一个错误, 就会在这个领域里沉积下来, 成为物理学的组成部分。不难想象, 经过数世纪的日积月累, 物理学所沉积的错误已经相当可观, 堪与希腊神话中的奥革阿斯的牛圈中的牛粪相比。

参考文献

- [1] 王竹溪:《统计物理学导论》, 高等教育出版社出版, 1983, p.67 至 p.69。
- [2] R. H. Fowler: Statistical Mechanics (2nd ed., 1936) p. 757.
- [3] M. J. Klein: Physica, 26 (1960), 1073.

The Knotty Problem about Pressure Fluctuation

Tan Tianrong

(Department of Physics, Qingdao University, Qingdao 266071)

Abstract: Computing the pressure fluctuation, Gibbsian ensemble theory came up against a difficulty: from this theory it is impossible to obtain the pressure fluctuation formula resulted from para-thermodynamics method; moreover, applying ensemble theory and calculating the pressure fluctuation of ideal gas; R. H. Fowler received some unreasonable outcomes. Herein, it is proved that such difficulty is resulted from a careless step; all knotty problems above will be solved smoothly provided a set of right phase variables is adopted. [New York Science Journal. 2009;2(5):96-101]. (ISSN: 1554-0200).

Key words: Gibbsian ensemble theory; R. H. Fowler; Hamilton function; the knotty problem about pressure fluctuation; characteristic phase variables

4/15/2009