



# 目录

目录 .....	2
<b>2 热力学与分子运动论 .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 热与能量 .....</b>	<b>4</b>
热作为能量 .....	5
动能 .....	5
比热容 .....	7
绝热变化 .....	9
理想气体中的声速* .....	9
<b>2.2 绝对温度 .....</b>	<b>15</b>
Carnot循环 .....	16
热机效率定理 .....	18
绝对温度定义 .....	21
与气体温度计的关系 .....	23
多热库可逆循环效率* .....	24
<b>2.3 熵 .....</b>	<b>26</b>
中性物质 .....	32
Stefan–Boltzmann定律* .....	33
热力学定律 .....	39
<b>2.4 分子运动论与统计力学 .....</b>	<b>40</b>
Maxwell–Boltzmann分布 .....	41
广义的H定理 .....	45
Liouville定理* .....	49
Poincaré回归与H定理的时间方向起源* .....	56
正则与巨正则系综 .....	61
与热力学的联系 .....	64
复合系统 .....	68

气体 .....	69
能均分 .....	69
熵与无序度 .....	72
信息熵* .....	72
<b>2.5 输运现象 .....</b>	<b>77</b>
守恒定律.....	77
动量流.....	78
动量流密度与角动量流密度* .....	81
伽利略相对性 .....	87
Navier–Stokes方程 .....	90
一个具体模型：旋转流体* .....	92
粘度 .....	100
Stokes定律* .....	111
平均自由程 .....	119
扩散 .....	128
扩散方程的解* .....	130
<b>2.6 原子尺度 .....</b>	<b>133</b>
十九世纪的估算 .....	133
电子电荷 .....	134
布朗运动 .....	135
黑体辐射 .....	142
一致性 .....	142
<b>附录：Einstein扩散常数的重新推导.....</b>	<b>143</b>

## 2 热力学与分子运动论

上一章中所描述的原子理论的成功应用并未使所有科学家信服原子的存在。部分原因是十九世纪上半叶出现的一个极具吸引力的竞争对手——热力学的物理理论。正如我们将在本章前三节中看到的，从热力学我们可以推导出具有广泛普适性的强有力的结果，不需要假设原子或分子的存在。但是热力学并不能达成一切。2.4节将描述分子运动论的降临，该理论基于物质乃是由于大量粒子组成的假设，并被推广为统计力学。从这些理论中热力学可以被推导出来，而再结合原子假设，其理论产出的结果比之仅由热力学所得远为强大有力。尽管如此，直到2.5节中描述的物质颗粒性的直接证据出现，原子的存在才几乎被普遍接受。

### 2.1 热与能量

热力学发展的第一步是认识到热是能量的一种形式。尽管今天对于我们而言如此熟悉，但对于十九世纪初的物理学家和化学家来说，这远非显而易见。直到1840年代热普遍被认为是一种流体，Lavoisier（拉瓦锡）称之为**热质**（caloric）<sup>1</sup>。热质理论在1816年被Pierre-Simon Laplace（皮埃尔-西蒙·拉普拉斯，1749–1827）用以计算声音的速度，在1807年和1822年被Joseph Fourier（约瑟夫·傅里叶，1768–1830）用以计算热的传导，在1824年被Sadi Carnot（萨迪·卡诺，1796–1832）用以计算蒸汽机的效率。正如我们将在下一节中看到的，Carnot的工作成为了热力学的基础。让事情更为混乱的是，另一些科学家认为热是某种波。这反映出当时对现今叫做红外辐射的东西本质是什么并不确定，红外辐射由William Herschel（威廉·赫歇尔，1738–1822）在1800年发现。

---

<sup>1</sup> 译者注：第一章1.3节所描述的早期电学，与早期热学颇为相似，电流与热流都被作为如同水流一般的流体，但不是质量流。经验上看，至少对于各种稳恒流动，其流密度都正比于某种“势”梯度：电流密度正比于电势梯度  $\mathbf{j} \propto \nabla V$  (Ohm定律)，热流密度正比于温度梯度  $\mathbf{j} \propto \nabla T$  (Fourier定律)，流体体块质量流密度正比于压强梯度  $\mathbf{j} \propto \nabla p$  (Darcy定律)，甚至扩散流也正比于浓度梯度  $\mathbf{j} \propto \nabla \nu$  (Fick定律)。

## 热作为能量

1798年，Benjamin Thompson（本杰明·汤普森，1753–1814）——一位在英国的美国侨民——提供了反驳热是流体这一观点的证据。（Thompson还以Count Rumford（伦福德伯爵）为人所知，这是他后来担任奥地利军事顾问时所获得的头衔。）众所周知，钻挖炮膛时产生热量，可以被设想成是由于从铁中释放出热质，但Rumford观察到如果在钻膛过程中将大炮浸入流水中而使热量被带走，那么能够产生的热量就没有上限<sup>2</sup>。

第一次对热之中能量的测量是由James Prescott Joule（詹姆斯·普雷斯科特·焦耳，1818–1889）在1840年代中期提供的。在他的实验装置中，下落的重物转动水箱中的桨叶，从而把水加热。 $m$  千克质量上的重力为  $m$  倍的重力加速度，9.8 米/秒<sup>2</sup> 或者 9.8 牛顿每千克。功是力乘距离，于是 1 千克下落 1 米距离，给予其一份能量等于 9.8 牛顿·米（newton meters），也就是现在所称的 9.8 焦耳。Joule发现，由这个下落的重量所驱动的桨叶会将 100 克水的温度提高 0.023 °C，因此桨叶产生的热量等于  $0.023 \times 100$  卡路里，其中卡路里被定义为将一克水温度提高一摄氏度所需的热量。于是Joule可以得出结论：9.8 焦耳等价于 2.3 卡路里，所以一卡路里等价于  $9.8/2.3 = 4.3$  焦耳。现代值为 4.184 焦耳。1847年普鲁士医生和物理学家 Hermann von Helmholtz（赫尔曼·冯·亥姆霍兹，1821–1894）提出了能量的普遍守恒观念，无论以动能、势能、化学能还是热能的形式。但热究竟是什么样的能量呢？对于一些十九世纪的物理学家来说这个问题无关紧要。他们发展了热的科学，即称为热力学，不依赖于热能的任何详细模型。然而在有一个情境下热能的本质似乎是显而易见的。在其1857年伟大论文《我们称之为热的运动之本质》（*The Nature of the Motion which We Call Heat*）中，Clausius发现至少气体的部分热能是其分子的动能。

## 动能

动能的概念很早就为人所熟知。如果一个稳恒的力  $F$  作用在质量为  $m$  的粒子上，它会产生加速度  $F/m$ ，因此在时间  $t$  后物体的速度为  $v = Ft/m$ 。这段时间内所行进的距离是  $t$  乘以平均速度  $v/2$ ，在粒子上所做的功是力乘以这段距离：

$$F \times t \times \frac{Ft}{2m} = \frac{F^2 t^2}{2m} = \frac{mv^2}{2}$$

<sup>2</sup> 译者注：如果认为热是流体（一种物质），那么能从某一物体上流出的热至少应该是有限的。但对金属炮膛一直钻挖，流出的热质一直被水带走；只要钻挖不停，热就似乎无穷无尽。与其说热是本来蕴含在金属中流出的，不如说更像是钻挖的过程临时产生的。

这份功不是跑去加热水槽——如Joule的实验中那样——而是跑来赋予粒子一份能量  $mv^2/2$ 。

这种能量有一个特殊的性质，即在碰撞中物体接触时保持守恒。考虑两个刚性球 A 和 B 之间的碰撞，其初始向量速度分别为  $\mathbf{v}_A$  和  $\mathbf{v}_B$ 。假设这个力作用的时间间隔  $t$  足够短暂，以至于这段时间内作用在球上的力不显著变化。A 对 B 施加的力与 B 对 A 施加的力  $\mathbf{F}$  等大且反向，因此Newton第二定律告诉我们 A 和 B 的最终速度分别为  $\mathbf{v}'_A = \mathbf{v}_A + \mathbf{F}t/m_A$  和  $\mathbf{v}'_B = \mathbf{v}_B - \mathbf{F}t/m_B$ 。因此，正如Newton所示，动量是守恒的<sup>3</sup>：

$$m_A \mathbf{v}'_A + m_B \mathbf{v}'_B = m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B \quad (2.1.1)$$

在这个短暂停间  $t$  内忽略加速度的变化，A 和 B 走过的矢量位移分别等于  $t$  乘以其平均速度  $[\mathbf{v}_A + \mathbf{v}'_A]/2$  和  $[\mathbf{v}_B + \mathbf{v}'_B]/2$ 。如果球在这段时间内保持接触，那么它们的位移必须相同，因此

$$\mathbf{v}_A + \mathbf{v}'_A = \mathbf{v}_B + \mathbf{v}'_B \quad (2.1.2)$$

为了推导出第二个守恒律，将方程 (2.1.2) 改写为  $\mathbf{v}'_B - \mathbf{v}'_A = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$  并对其平方，得到

$$\mathbf{v}'_B^2 - 2\mathbf{v}'_B \cdot \mathbf{v}'_A + \mathbf{v}'_A^2 = \mathbf{v}_B^2 - 2\mathbf{v}_B \cdot \mathbf{v}_A + \mathbf{v}_A^2$$

将其乘上  $m_A m_B$  并加上方程 (2.1.1) 的平方，这样标量积就会相消。再除以  $2(m_A + m_B)$ ，结果是另一个守恒律

$$\frac{m_A}{2} \mathbf{v}'_A^2 + \frac{m_B}{2} \mathbf{v}'_B^2 = \frac{m_A}{2} \mathbf{v}_A^2 + \frac{m_B}{2} \mathbf{v}_B^2 \quad (2.1.3)$$

这里方程 (2.1.1) 和 (2.1.3) 的推导是针对粒子仅在短暂停间内接触，期间作用在物体之间的力是恒定的情形，但这并不是必须的本质要求，因为我们可以将任意时间分割成许多短暂停间，每个间隔中力的变化都可以忽略不计。于是，只要物体仅在接触时才施加力于彼此，由于  $m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B$  和  $m_A \mathbf{v}_A^2/2 + m_B \mathbf{v}_B^2/2$  在每个短暂停间中都不发生变化，它们就始终不变。

1669年Christiaan Huygens（克里斯蒂安·惠更斯，1629–1695）在《学者期刊》（*Journal des Scavans*）上报告说，他已经确认了  $mv^2/2$  总量的守恒，很可能是通过观察摆锤碰撞，因为摆锤的初速度和末速度是可以精确测定的。Newton在《原理》（*Principia*）中称守恒量  $mv$  为运动的量（*quantity of motion*），而Huygens则给予守恒量  $mv^2/2$  名称为活力（*vis viva*, “living force”）。这二个量后来被称为动量（*momentum*）和动能（*kinetic energy*）。

<sup>3</sup> 译者注：或者也可以反过来说，正因为动量被实验发现是守恒的，Newton第三定律才必须成立。

另一方面，在推导动能守恒时，我们假设粒子仅在接触时相互作用是至关重要的。在气体中这通常是一个不错的近似，但有长程力——如电磁力或引力——存在时，就不成立了。在这种情况下动能并不守恒——只有动能加上某种势能之和才是不变的<sup>4</sup>。

## 比热容

$N$ 个质量为  $m$  且方均速度为  $\langle \mathbf{v}^2 \rangle$  的气体分子，其总动能为  $Nm\langle \mathbf{v}^2 \rangle/2$ 。Clausius已经找到了方均速度和绝对温度之间的关系（1.1.4），根据这一关系  $m\langle \mathbf{v}^2 \rangle/2 = 3kT/2$ ，其中  $k$  是某个常数（后来被确认为自然界的普适常数），因此总动能为  $3NkT/2$ 。质量为  $M$ ，分子量为  $\mu$  的一份气体，包含  $N = M/\mu m_1$  个分子，所以总动能为  $3MRT/2\mu$ ，其中  $R = k/m_1$  是气体常数（1.2.4）。Clausius进一步得出结论，要使质量为  $M$  分子量为  $\mu$  的气体在恒定体积下温度升高  $dT$ ，于是气体不对容器做功，需要能量  $dE = 3MRdT/2\mu$ 。比值  $dE/MdT$  被称为比热容<sup>5</sup>，因此Clausius发现气体在固定体积下的比热容为：

$$C_v = 3R/2\mu \quad (2.1.4)$$

这一结果须要与另一种比热容的值区分开，后者是在恒定压强下测量的，例如当气体处于具有可膨胀器壁的容器中时，其体积  $V$  可以变化以维持压强  $p$  等于周围空气或其他介质的压强。当压强推动面积为  $A$  的一块表面移动小距离  $dL$  时，所做的功是力  $pA$  乘以  $dL$ ，等于  $pdV$ ，其中  $dV = AdL$  是体积变化。根据理想气体定律（1.2.3）， $pV = RTM/\mu$ ，因此如果温度增

<sup>4</sup> 译者注：如果存在长程力不需要接触就可以做功，方程（2.1.2）就不再成立（相互作用过程中 A 与 B 不需要保持相对速度不变）。

<sup>5</sup> 译者注：之前提到过，热流与电流现象上颇为相似，导热和导电的经验定律都是流密度正比于某种势（potential）的梯度  $\mathbf{j} \propto \nabla \phi$ ，热流情况是温度  $\phi = T$ ，电流情况是静电势  $\phi = V$ 。而流动被想象成物质中某种东西（热/热质或电荷）多了或者少了，这就可以有物体“存储”热或电的想法，进而有热容器（heat capacitor）与电容器（electric capacitor）的概念。度量其“存储能力”的指标就是热容量（heat capacity）和电容量（electric capacitance），定义为每单位“势”变化流进流出多少热或电，都写为字母  $C$ ：

$C = dQ/dT$  或  $C = dq/dV$ ，前者  $Q$  是热量，后者  $q$  是电量。接下来就可以再细分为不同情形下的热或电容量，比如热容量有固定体积  $C_V$ 、固定压强  $C_p$  等。理论和实验都意识到，一般热/电容量都与热/电容器系统的某些尺寸有关（比如其他因素相同时，热/电容量正比于“存储”系统的面积  $A$ ，体积  $V$ ，质量  $M$ ，分子数  $N$  等广延量），于是可以进一步定义和讨论“每单位广延量的热/电容量”，称为比热容（specific capacity）或比电容（specific capacitance），如正文中出现的固定体积每单位质量的热容量  $C_v = C_V/M$ （作者使用了符号  $C_v$ ，也可以用如  $c_V$ ），常见的还有固定体积每分子的热容量  $\tilde{c}_V = C_V/N$  等。

加一个量  $dT$ , 那么在定压下气体做的功是  $pdV = RMdT/\mu$ , 于是这一温度升高需要能量  $3MRdT/2\mu + MRdT/\mu = 5MRdT/3$ 。换句话说, 定压下的比热容为

$$C_p = 5R/2\mu \quad (2.1.5)$$

这一结果经常以比热容之比的形式表达,

$$\gamma \equiv C_p/C_v \quad (2.1.6)$$

因此Clausius发现, 如果气体的所有热量都包含在分子的动能中, 则  $\gamma = 5/3$ 。

这一结果与常见的双原子气体——如氧气或氢气——比热容的测量结果不符, Clausius引用测量结果给出  $\gamma = 1.42$ 。后来发现, 对于像汞蒸气这样的单原子气体  $\gamma$  确实等于  $5/3$ , 但这就留下一个问题, 在非单原子的普通气体中能量以何种形式存在?

为了对付这个问题, Clausius提出气体的内能大于分子动能, 比如说大了因子  $1+f$  倍, 其中  $f$  是某个正数。于是取代方程 (2.1.4), 我们有

$$C_v = (1+f) \times 3R/2\mu \quad (2.1.7)$$

而取代方程 (2.1.5),

$$C_p = (1+f)3R/2\mu + R/\mu \quad (2.1.8)$$

这样比热之比就是

$$\gamma = 1 + \frac{2}{3(1+f)} \quad (2.1.9)$$

这经常被表达成 (尤其是在天体物理学中) 内能密度  $\mathcal{E}$  的公式, 以压强和  $\gamma$  来表示:

$$\mathcal{E} = 3RTM(1+f)/2\mu V = 3(1+f)p/2 = p/(\gamma - 1) \quad (2.1.10)$$

对于像  $O_2$  和  $H_2$  这样的双原子气体,  $\gamma \approx 1.4$  的观察结果表明, 这些气体的内能大出分子动能一个因子, 是其  $1+f \approx 5/3$  倍。对于像  $H_2O$  或  $CO_2$  这样更复杂的分子, 测量给出的  $\gamma$  值更接近 1, 表明这些分子的  $f$  值更大。直到能量均分的理论构想出炉, 这些  $f$  和  $\gamma$  取值的原因才变得清晰, 我们将在 2.4 节讨论。

## 绝热变化

经常发生做功是绝热进行的，也就是说，没有热量的传递。在这种情况下，能量守恒告诉我们，膨胀流体所做的功必须由其内能  $\mathcal{E}V$  的减少来平衡：

$$0 = p dV + d(\mathcal{E}V) = (p + \mathcal{E}) dV + V d\mathcal{E} \quad (2.1.11)$$

对于理想气体，每单位体积的内能  $\mathcal{E}$  由方程 (2.1.10) 给出，于是这告诉我们

$$0 = \gamma p dV + V dp$$

因此，在一个绝热过程中，

$$p \propto V^{-\gamma} \propto \rho^\gamma \quad (2.1.12)$$

或者，因为对于固定质量  $p \propto T/V$ ,

$$T \propto V^{1-\gamma} \propto \rho^{\gamma-1} \quad (2.1.13)$$

这与等温过程形成对比，后者温度是常数且

$$p \propto V^{-1}$$

方程 (2.1.12) 对声速有直接的影响。在可闻频率下，典型的热传导通常太慢而无法产生效果，因此携带声波的流体其膨胀和压缩是绝热的。作为流体动力学的一个标准结果，由 Newton 证明，声速是

$$c_s = \sqrt{\frac{\partial p}{\partial \rho}}$$

Newton 设想声波中的压强  $p$  应与密度  $\rho$  成正比，这会给出  $c_s = \sqrt{p/\rho}$ ，但事实上在可闻频率压强由绝热关系 (2.1.12) 给出， $c_s$  比 Newton 的值大一个倍数  $\sqrt{\gamma}$ 。

### 理想气体中的声速\*

上文提到流体动力学的一个标准结果给出了气体中的声速  $c_s$ ，我们在此详细一点展示这个模型计算。如果读者尚不熟悉输运过程的守恒流方程 (2.5.3)，(2.5.4) 或者 Navier – Stokes 方程 (2.5.16)，不妨在阅读完 2.5 节输运现象之后再回溯本节的推导。

考虑理想气体中的声音传播，经验上讲，气体局部快速振动不仅有体块流速（bulk velocity），而且伴随着其密度与压强的变化。无论我们将何种机械波动/振动界定为声波（acoustic wave），都可以首先写下质量与动量守恒所对应的守恒流方程

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2.1.a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}} = 0 \quad (2.1.b)$$

其中  $\rho(\mathbf{x}, t)$  为气体密度， $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$  为宏观体块流动的流速场， $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}(\mathbf{x}, t)$  是动量流密度张量。后文2.5节大费周章讨论这个张量的形式，除了体块流动项  $\rho \mathbf{v} \mathbf{v}$ ，各向同性的压强项  $p \mathbb{I}$ （相当于单独拿出  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  的迹（trace）， $\mathbb{I}$  为恒等矩阵），还有无迹（traceless）的粘滞力项  $\overleftrightarrow{\sigma}$ ，这样动量守恒 (2.1.b) 就写成

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) + \nabla p + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} = 0 \quad (2.1.c)$$

考虑最简单的无粘滞情况  $\overleftrightarrow{\sigma} = 0$ <sup>6</sup>，声波能量无耗散（至少在我们关心的时空尺度范围内近似成立），(2.1.c) 简化为：

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) + \nabla p = 0 \quad (2.1.d)$$

(2.1.a) 和 (2.1.d) 二个方程出现了三个场，密度  $\rho$ ，流速  $\mathbf{v}$  和压强  $p$ ，还需要理想气体状态方程，压强与密度并非完全独立

$$p = nkT = \rho \frac{R}{\mu} T \quad (2.1.e)$$

(2.1.e) 中已经将分子数密度  $n$  替换为质量密度  $\rho$ ， $nk = \rho(k/m) = \rho(R/\mu)$ ，其中  $m$  为气体分子质量， $\mu$  为气体分子摩尔质量。现实经验上讲，比如空气中的频率可闻的声音传播过程，气体压强（日常大气压）、密度和宏观速度（比如风速）并无显著变化，也就是说这三个量都是围绕其平衡值（无声波时的热力学平衡值）的小幅抖动，即

$$p = p_0 + p_a, \quad \rho = \rho_0 + \rho_a, \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_a \quad (2.1.f)$$

其中  $p_0, \rho_0, \mathbf{v}_0$  为常数。与其讨论完整的  $p, \rho, \mathbf{v}$  方程，我们真正想要的是“微扰”（perturbation）小量  $p_a, \rho_a, \mathbf{v}_a$  满足的动力学方程（下标  $a$  意思是acoustic）；因为我们并不

<sup>6</sup> 译者注：动量守恒最低阶近似（Navier–Stokes方程，后文2.5节详述）将粘滞项写成  $\overleftrightarrow{\sigma} = -\eta \left( \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbb{I} \right)$ ，无粘滞也可以说成粘度  $\eta = 0$ 。

关心气体作为介质整体的压强和流速，而关注局部气体块的小幅振动（类比弹簧振子振动的问题，我们并不关心弹簧松弛时的原长），也就是气体局部对上述三个平衡值的偏离。 $p_0$  和  $\mathbf{v}_0$  经常是由边界条件给出的，为了方便取  $\mathbf{v}_0 = 0$ ，意思是选择了气体无整体宏观流动的参照系。截止到小量  $p_a$ ,  $\rho_a$ ,  $\mathbf{v}_a$  的最低阶（一次方），(2.1.a) 成为

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_a + \rho_0 \nabla \cdot \mathbf{v}_a = 0 \quad (2.1.g)$$

同时 (2.1.d) 成为（注意  $\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) \sim \rho_0 \nabla \cdot (\mathbf{v}_a \mathbf{v}_a)$  本身已经是二次方/二阶小量，忽略掉）

$$\rho_0 \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v}_a + \nabla p_a = 0 \quad (2.1.h)$$

方程 (2.1.g) 和 (2.1.h) 已经都简化成了线性方程。对 (2.1.g) 两侧再取时间导数  $\partial/\partial t$ , (2.1.h) 两侧再取散度  $\nabla \cdot$ ，就得到

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_a + \rho_0 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{v}_a = 0$$

$$\rho_0 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{v}_a + \nabla \cdot \nabla p_a = 0$$

以上二式消去含  $\mathbf{v}_a$  的共同项，得到

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_a - \nabla^2 p_a = 0 \quad (2.1.i)$$

(2.1.i) 已经十分接近波动方程形式，最后需要的一块拼图是压强与密度的函数关系。理想气体状态方程 (2.1.e) 并不自动指定声波振动对应的确切物理过程，还需要额外的分析。如正文上一节中所述，对于空气中声波典型的可闻频率大约  $20 - 20,000 \text{ Hz}$ ，如此迅变的振动，气体局部小块互相推动做功而几乎来不及导热，接近于绝热过程，其模型对应 (2.1.11)，即假设宏观看来振动的气体微分小块依然处于热平衡，其对外做功要以消耗内能为代价。用内能密度  $\mathcal{E}$  表达绝热过程的能量守恒（即热力学第一定律）：

$$p dV + d(\mathcal{E}V) = 0, \text{ 即 } (p + \mathcal{E}) dV + V d\mathcal{E} = 0 \quad (2.1.j)$$

而对于理想气体，其内能密度与压强只相差一个因子 (2.1.10)

$$\mathcal{E} = \frac{1}{\gamma - 1} p \quad (2.1.k)$$

注意理论推演至此，尚未完整论证 (2.1.10) 或 (2.1.k) 中的  $\gamma$  对特定的（分子组成确定的）理想气体是常数。我们将一下基本脉络，如作者原文所述，Clausius 基于“内能即分子动能”所预

言的  $\gamma$  与实验值有出入，因而对每分子动能  $m\langle \mathbf{v}^2 \rangle / 2 = (3/2)kT = (3/2)(R/\mu)T$  人为引入了一个额外因子  $1+f$  来表达每分子内能  $\mathcal{E}V/N = (1+f)(3/2)kT = (1+f)(3/2)(R/\mu)T$ ，其中  $m$  为分子质量， $\langle \mathbf{v}^2 \rangle$  为分子速度平方平均值， $N$  为分子数。每分子内能表达式中温度  $T$  之前的系数  $(1+f)(3/2)k = (1+f)(3/2)(R/\mu)$  就是每分子定容比热，而每分子定压比热比之大  $k = R/\mu$ ；定压与定容比热之比就是  $\gamma$ 。显然参数  $f$  和  $\gamma$  可以互相等价表示： $\gamma - 1 = (2/3) \cdot 1/(1+f)$ 。倘若气体分子内能就完全是分子动能，那么 Clausius 论证了  $\gamma = 5/3$  是不依赖分子类型的常数（相当于  $f = 0$ ），而后人为引入非零的  $f$  值虽然可以匹配实验测量的单原子、双原子、三原子等不同类型分子气体的  $\gamma$  值，但理论上依然欠缺其应该是常数的机理。我们不妨暂且将  $\gamma$  看作经验常数，到后文 2.4 节中讨论能均分定理时，会给出  $\gamma$  或  $f$  取值满意得多的论证。

接受半经验的 (2.1.k) 并代入 (2.1.j) 就得到理想气体绝热过程压强与体积如何互相依赖

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (2.1.l)$$

同时，考虑气体宏观局部一个微分块这个系统，分子数不变的情况下其质量密度  $\rho = mn = mN/V$ ，其中  $n$  为微分块的分子数密度， $N$  为微分块中固定的分子总数， $\rho$  作为  $V$  的函数微分得

$$d\rho = -\frac{mN}{V^2}dV = -\frac{\rho}{V}dV, \quad \text{即 } \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dV}{V} = 0 \quad (2.1.m)$$

用 (2.1.m) 将 (2.1.l) 中体积替换为密度，我们就得到绝热过程压强如何是密度的函数

$$\frac{dp}{p} - \gamma \frac{d\rho}{\rho} = 0$$

积分得  $p \propto \rho^\gamma$ ，我们需要的是微扰量的函数关系  $p_0 + p_a \propto (\rho_0 + \rho_a)^\gamma$  或者写成等式

$$1 + \frac{p_a}{p_0} = \left( 1 + \frac{\rho_a}{\rho_0} \right)^\gamma = 1 + \gamma \frac{\rho_a}{\rho_0} + \dots$$

我们看到，截止到一阶小量（一次方）的话，压强扰动  $p_a$  与密度扰动  $\rho_a$  成正比

$$p_a = p_0 \left( \gamma \frac{\rho_a}{\rho_0} + \dots \right)$$

将  $p_a = \gamma(p_0/\rho_0)\rho_a$  代入 (2.1.i)，就得到压强与密度微扰项满足相同的波动方程（波动方程一个解的若干倍必然满足同一方程，这也正是线性微分方程的基本性质之一）

$$\frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_a - \nabla^2 \rho_a = 0, \quad \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} p_a - \nabla^2 p_a = 0 \quad (2.1.n)$$

其中声速由压强和密度平衡值（常数）来表达，当然也可以由理想气体状态方程（2.1.e）改为用温度表达

$$c_s = \sqrt{\gamma \frac{p_0}{\rho_0}} = \sqrt{\gamma \frac{R}{\mu} T} \quad (2.1.o)$$

尝试数据计算：标准大气压  $p_0 = 1.01 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ ,  $T = 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$  下空气密度  $\rho_0 = 1.20 \text{ kg/m}^3$ , 实验值（也是2.4节中理论预言值） $\gamma = 1.4$ , (2.1.o) 算出  $c_s = 343.27 \text{ m/s}$ ; 如果将空气简化成 21% 氧气 ( $O_2$  分子量 32) 和 79% 氮气 ( $N_2$  分子量 28), 平均分子量  $\mu = 28.84$ , 则算得  $c_s = 343.80 \text{ m/s}$ , 都与 20°C 下空气声速测量值  $c_s = 343 \text{ m/s}$  十分接近。

更一般地, 如果不先假定高速振动是绝热过程, 而考虑更任意的气体瞬间过程, 只要压强还是密度的性质良好的函数, 就可以在平衡值  $\rho_0$  处 Taylor 展开至一阶/一次项

$$p(\rho) = p(\rho_0) + \left. \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right) \right|_{\rho_0} \rho_a + \dots$$

对比  $p = p_0 + p_a$  立刻可以辨认出  $p(\rho_0) = p_0$ ,  $\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{\rho_0} \cdot \rho_a = p_a$ , 微扰压强和微扰密度依然是线性关系, 只是比例系数写成了更一般的形式。代入 (2.1.i) 同样得到  $p_a$  和  $\rho_a$  满足的相同的波动方程 (2.1.n), 唯一区别是声速写成了

$$c_s = \sqrt{\left. \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right) \right|_{\rho_0}} \quad (2.1.p)$$

很明显如果是绝热过程  $p \propto \rho^\gamma$ , 则  $\partial p / \partial \rho = \gamma p / \rho$ , (2.1.p) 就给出 (2.1.o) 的结果。

还剩下气体体块振动的速度场  $\mathbf{v}_a$  没有讨论, 从 (2.1.h) 立刻可以得到 (代入  $p_a = c_s^2 \rho_a$ )

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v}_a = - \frac{1}{\rho_0} \nabla p_a = - \frac{c_s^2}{\rho_0} \nabla \rho_a \quad (2.1.q)$$

如果已解出满足波动方程 (2.1.n) 的  $p_a$  或者  $\rho_a$ , 从 (2.1.q) 积分可以得到也是波动形式的流速场  $\mathbf{v}_a$ , 更重要的是, (2.1.q) 告诉我们流速场  $\mathbf{v}_a$  是无旋场

$$\frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{v}_a = - \frac{1}{\rho_0} \nabla \times \nabla p_a = 0$$

因为等式右侧是个梯度场永远无旋，也就是说  $\nabla \times \mathbf{v}_a = \text{const}$ ，只要  $\nabla \times \mathbf{v}_a$  初始值为零就永远为零。现在我们再直接看  $\mathbf{v}_a$  满足的动力学方程，对 (2.1.g) 两侧计算梯度  $\nabla$ ，对 (2.1.h) 两侧计算时间导数  $\partial/\partial t$ （并将  $p_a = c_s^2 \rho_a$  代入）得到

$$\frac{\partial}{\partial t} \nabla \rho_a + \rho_0 \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}_a) = 0, \quad \rho_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{v}_a + c_s^2 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \rho_a = 0$$

从上二式中消去含有  $\rho_a$  的共同项，就得到  $\mathbf{v}_a$  的方程

$$\frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{v}_a - \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}_a) = 0$$

其中  $\nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}_a) = \nabla \times (\nabla \times \mathbf{v}_a) + \nabla^2 \mathbf{v}_a$ ，而我们已经证明了  $\nabla \times \mathbf{v}_a = 0$ ，于是就得到流速场  $\mathbf{v}_a$  满足与压强场  $p_a$ ，密度场  $\rho_a$  相同的波动方程

$$\frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{v}_a - \nabla^2 \mathbf{v}_a = 0 \tag{2.1.r}$$

(2.1.r) 意味着，不仅气体中局部的压强扰动  $p_a$  和密度扰动  $\rho_a$  都协调一致地围绕其平衡值振荡，不妨想象成局部气体块不断膨胀收缩，以速率  $c_s$  传播；而且局部气体块瞬时速度也在同步振荡，运动方向反复变化，而且这种位置的局部偏移也以同一速率传播。值得一提的是，压强  $p_a$  和密度  $\rho_a$  都是标量场无所谓方向问题，而流速  $\mathbf{v}_a$  的方向就是气体块在空间振动的方向。初级教材经常强调，气体/空气中的声波是纵波 (longitudinal wave)，其振动方向与传播方向一致，没有横波 (transverse wave) 成分。我们的数学模型可以自动给出这个结论：

1. 从 (2.1.q) 看，速度场的“加速度”  $(\partial/\partial t)\mathbf{v}_a$  总指向压强梯度  $\nabla p_a$  或者密度梯度  $\nabla \rho_a$  的反方向（压强降低最快的方向），也就是与膨胀压缩所形成的波前 (wave front，或者叫等相面，这里也就是等压/等密度面) 相垂直，正是波传播的方向。
2. 考虑任意一组平面波解，它们构成一组完备Fourier基底 (Fourier basis)，可以展开表达任何波动方程的解：

$$\mathbf{v}_a = \mathbf{V} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \pm \omega t + \phi) \tag{2.1.s}$$

或者复数形式 (此时  $\mathbf{V}$  是复向量，位相  $\phi$  已经包含在速度场的振幅  $\mathbf{V}$  之中)

$$\mathbf{v}_a = \mathbf{V} \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \pm \omega t)) \tag{2.1.t}$$

其中角频率  $\omega$  和波数 (wave number)  $\mathbf{k}$  的关系为  $\omega = c_s |\mathbf{k}|$ ，(2.1.s) 和 (2.1.t) 已经满足波动方程 (2.1.r)。我们来看任意一个Fourier分量 (平面波)  $\mathbf{v}_a$  方向与波传播方向 (即

$\mathbf{k}$  方向) 之间的关系,  $\mathbf{v}_a$  是无旋场这一事实  $\nabla \times \mathbf{v}_a = 0$  是个关键, 对于任意平面波 (2.1.t) 立刻得到

$$\nabla \times \mathbf{v}_a = i\mathbf{k} \times \mathbf{V} \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \pm \omega t)) = i\mathbf{k} \times \mathbf{v}_a = 0 \quad (2.1.u)$$

方程 (2.1.u) 就是在说任意瞬间气体块偏移平衡位置振动的方向 (速度  $\mathbf{v}_a$  方向) 都与波动传播的方向 ( $\mathbf{k}$  方向) 平行, 即气体中的声波为纵波<sup>7</sup>。

## 2.2 绝对温度

我们一直在随意地讨论温度, 但其确切含义是什么? 要给予“一个物体比另一个物体温度高”这一陈述一个精确意义并不难, 可以通过对日常经验的一种推广——有时被称为热力学第二定律 (第一定律是能量守恒) 来实现。对热流的观察表明, 如果热可以自发地从物体 A 流向物体 B, 那么它就不能自发地从 B 流向 A。于是我们可以说 A 的温度  $t_A$  高于 B 的温度  $t_B$ 。我们定义二个物体处于相同的温度的条件是: 热不能自发地从任何一者流到另一者, 除非对这两个物体做功。以这种方式定义的温度被观察到具有传递性 (transitivity) : 如果热可以从物体 A 自发流向物体 B, 并且从 B 到物体 C, 那么它也可以自发从 A 到 C。这是温度与实数共享的一个性质——如果一个数  $a$  大于  $b$ , 且  $b$  大于  $c$ , 则  $a$  也大于  $c$ ——也是温度可以被用实数表示的一个必要条件。

我们可以从一个更“数学化”(数学模型)的角度来理解, 温度是作为何种数学结构而存在的。

在数学上, 任何满足自反性 (reflexivity)  $a \sim a$ 、对称性 (symmetry)  $a \sim b \Leftrightarrow b \sim a$ 、传递性 (transitivity)  $a \sim b$  且  $b \sim c \Rightarrow a \sim c$ <sup>8</sup> 的关系 “~” 都被称为等价关系 (equivalence relation)。对一个集合定义某种等价关系后, 我们可以严格地证明, 这个集合可以被划分为一组互不重叠的“等价类”, 相互等价的元素算作一类, 每个元素恰好属于一个等价类, 不重不

<sup>7</sup> 译者注: 做个比较, 真空中的电磁波则为横波: 无电荷  $\rho$  与电流  $\mathbf{J}$  时, Maxwell 方程组的平面波解 (Fourier 基底) 为  $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \pm \omega t)}$  和  $\mathbf{B}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{B}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \pm \omega t)}$  (具体参见正文第三章 3.1 节下“电磁自由度”), 分别代入二个 Maxwell 方程  $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$  与  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ , 就得到  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0 = 0$  和  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_0 = 0$  ——电磁波的传播方向 ( $\mathbf{k}$  方向) 与电场和磁场方向都垂直。

<sup>8</sup> 译者注: 注意, 等价关系里的传递性是指“等号”(或者更一般的, 等价符号  $\sim$ ) 可以传递  $a = b$  且  $b = c$  则  $a = c$ , 而不是上文中自发热流的传递性。

漏。这些等价类可以看作是对集合元素按某种共性划分出的“类型”，而每一个类都可以赋予一个“标签”来标识。这个结论不是经验性的，而是数学上的逻辑必然，是我们对“关系”结构本身的一种理解。

温度就是这样一个“标签”的物理体现：如果我们把“热平衡”看作一种等价关系——它满足自反性（任一物体与自身热平衡）、对称性（如果 A 与 B 热平衡，则 B 与 A 热平衡）、以及传递性（如果 A 与 B、B 与 C 都热平衡，则 A 与 C 也热平衡）。那么所有处于热平衡的物体就属于同一个等价类，也就应当被赋予同一个“标签”：温度值。换句话说，温度不是人为随意引入的，而是热平衡等价结构内在要求的分类依据。

这种解释也许听起来略显抽象甚至教条，毕竟在日常经验中，我们对温度的感知往往是更直接的，比如冷暖，而不是先观察热平衡——现实中我们甚至无法脱离温度定义热平衡是什么意思。但从理论建构角度看，我们完全可以反过来：以热平衡为起点，以等价结构导出温度的存在，并最终将整个热力学建立在类似这样的公理体系之上。

这种等价关系的结构，后来被称为热力学第零定律<sup>9</sup>。它为温度的定义奠定了逻辑基础，也使得后续的第一、第二、第三定律能有一个共同的起点。

但这并没有赋予任何温度的特定数值以明确意义，甚至没有对温度的数值之比给予意义。如果，对于温度  $t$  的某种定义，比较  $t$  的值告诉我们热流的方向，那么任何单调函数  $\mathcal{T}(t)$  都可以起到相同作用。传统习惯上温度是由温度计定义的。某种液体柱——如水银或酒精——装在一个玻璃管中，在管子被放入冰水或沸水中时，我们标记液柱的高度，并且对于采用摄氏温标，在管上蚀刻出将从结冰到沸腾的距离 100 等分的标记。麻烦是不同液体随温度增加的膨胀程度不同，于是用水银或酒精温度计以这种方式测得的温度不会完全一致。亦或，我们可以尝试给予用气体温度计所得的温度数值以特别重视，依赖于理想气体定律  $pV = MRT/\mu$ ，但该定律是近似的，仅适用于分子体积可忽略且仅在碰撞接触时相互作用的情况。我们如何能不依赖于近似关系而赋予温度数值以精确意义呢？

## CARNOT 循环

令人惊讶的是，正如Rudolf Clausius（鲁道夫·克劳修斯）在 1850 年的论文<sup>10</sup>“论热的动力”（On the Moving Force of Heat）中所展示的，通过研究热力发动机——即所称的Carnot（卡诺）循环——可以找到绝对意义上的温度  $T$  定义。

<sup>9</sup> 译者注：热力学第零定律可以表达成：如果二个系统都与第三个系统热平衡，那么前二个系统相互之间也热平衡。1871年Maxwell曾给过一种更早的说法：所有的热都是同一种/只有一种热（All heat is of the same kind）。

<sup>10</sup> 作者注：这篇论文被重印收录于Brush所编的《气体动力学理论——经典论文选集及历史评述》（The Kinetic Theory of Gases – An Anthology of Classic Papers with Historical Commentary），已在参考书中列出。

Sadi Carnot (萨迪·卡诺, 1796–1832) 是一位法国军事工程师, 法国大革命期间军事胜利的组织者Lazare Carnot (拉扎尔·卡诺) 的儿子, 也是第三共和国后来一位总统的叔叔。1824年 Carnot在《论火的动力》 (*Reflections on the Motive Power of Fire*) 中研究蒸汽机的效率, 并解释指出“已然蒸汽机开采我们的矿山, 推动我们的船只, 挖掘我们的港口和河道, 锻造铁器, 加工木材, 研磨谷物, 纺织我们的衣服, 运输我们最沉重的货物, 等等。”(几年后他大概还会提到蒸汽推动的火车头——利物浦-曼彻斯特铁路于1830年开通。) Carnot发明了一种理想化的发动机/热机, 被称为Carnot循环 (*Carnot cycle*) , 我们将看到其具有最高效率, 并提供给绝对温度一种很自然的定义。

在Carnot循环中, 工作流体 (如活塞式汽缸中的蒸汽) 经历四个无摩擦步骤:

1. 等温: 工作流体对其环境做功, 例如推动活塞克服外部压力, 同时通过从温度为  $t_2$  的高温热库吸收热量  $Q_2$  而保持流体温度恒定。(我们将继续使用小写字母  $t$  来表示对温度的任何一种定义, 只要该定义能够指示热流的方向, 而不赋予其具体数值任何物理意义。)
2. 绝热: 工作流体与外界完全隔绝热而且没有内部摩擦, 继续膨胀做功, 工作流体温度降至低温热库的温度  $t_1$ , 但无热流进出。
3. 等温: 对工作流体做功, 例如向内推动活塞, 并向低温热库释放热量  $Q_1$  而使流体温度保持恒定。
4. 绝热: 工作流体再次与其环境完全隔热, 对工作流体做功, 使其体积降至初始值, 并使其温度升回高温热库温度  $t_2$ 。

在此循环中的工作流体其压强-体积图像是一条闭合曲线, 对环境的净做功  $W$  等于  $\oint pdV$ ——也就是, 曲线所围成的面积。(参见图 2.1) 只要步骤2和是真正绝热的, 能量守恒告诉我们净做功是

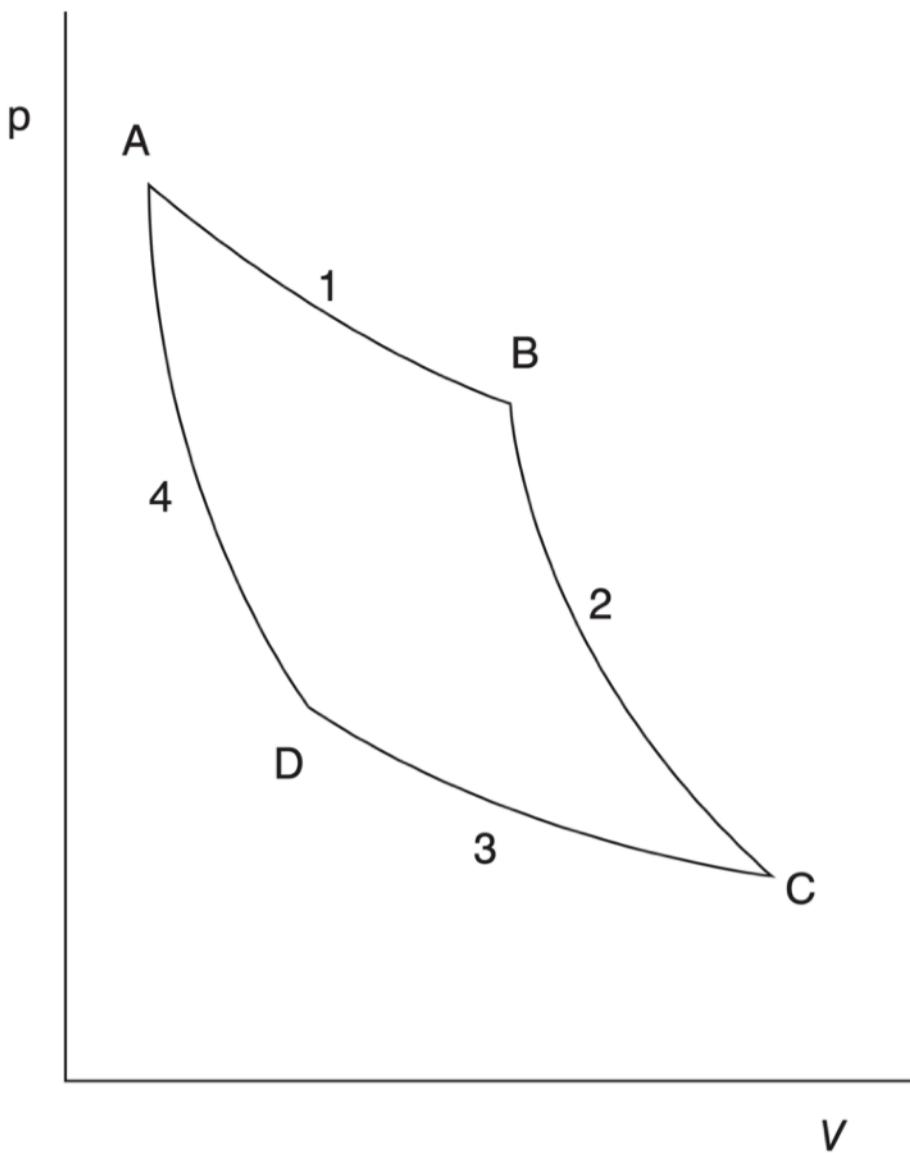
$$W = Q_2 - Q_1 \quad (2.2.1)$$

于是该循环的效率为

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} < 1 \quad (2.2.2)$$

(我们称其为效率, 心中所想的是, 就像蒸汽机一样, 我们需要支付在较高温度  $t_2$  下取得的热量  $Q_2$ , 而在较低温度  $t_1$  放出的热  $Q_1$  则是浪费掉的。)

任何Carnot循环都是可逆的 (*reversible*) , 因为任意无摩擦绝热或等温过程都遵循同样路径, 仅依赖于其端点, 无论过程向何方向进行。但并非所有热力学循环——循环指工作流体历经一



作者图 2.1: 一个Carnot循环 (绘图未按比例)。

系列步骤回到初始温度与压强——都是可逆的，尽管它们当然都能量守恒<sup>11</sup>。想要有可逆性，所有步骤都是等温或绝热的还不够——系统还不能有摩擦，如果摩擦存在会成为一个供应热的内源，这份热不能做功<sup>12</sup>。

## 热机效率定理

Carnot循环在热力学中的重要性基于以下定理：

<sup>11</sup> 译者注：原文此处 they all conserve energy 指热机与热库构成的整个系统总能量守恒，而非单指热机。虽然一个循环下来热机的工作流体能量都会复原（工作流体在压强-体积图上每一点都具有确定的能量），但其能量在循环中并非每时每刻都不变。

<sup>12</sup> 译者注：原文本句“friction, which if present would provide an internal source of heat that is not available to do work”，指的是如果摩擦存在，则相当于在工作流体内部产生了一个（摩擦）生热的源头，而摩擦所产生的热量无法用于热机（工作流体）做功。

I. 以上描述的Carnot循环  $C$  的效率与任意一般热力学循环  $C'$  的效率至少同样高。该一般循环不必要可逆，起始于工作流体从相同高温  $t_2$  的热库吸收热量  $Q'_2$ ，然后向较低温度  $t_1$  的热库释放热量，之后回到初始温度与体积，在此过程中做净功  $W'$ 。也就是

$$W/Q_2 \geq W'/Q'_2 \quad (2.2.3)$$

II. 所有从同一温度  $t_2$  的热库吸收热量，用来做功，并向同一较低温度  $t_1$  的热库排放废热的 Carnot循环，都具有相同效率，且其效率只取决于  $t_2$  和  $t_1$ 。

**证明<sup>13</sup>**：如同任何正实数，Carnot循环  $C$  所做的功与一般循环  $C'$  所做的功之比可以被正整数  $N$  与  $N'$  之比近似到任意精度：

$$W/W' = N'/N \quad (2.2.4)$$

由于任何Carnot循环按定义都是可逆的，因此  $C$  具有一个逆循环  $C^{-1}$ 。这是一个制冷循环，遵循与  $C$  相同的步骤但顺序相反，也就是通过对工作流体做功  $W$ ，热量  $Q_1$  被从温度  $t_1$  的热库中拿走，而热量  $Q_2 > Q_1$  被投递到较高温度  $t_2$  的热库。设想我们执行一个复合循环  $C^*$ ，该循环由  $N$  次重复  $C^{-1}$  和  $N'$  次重复  $C'$  组成。根据方程 (2.2.4)，工作流体所做的净功为

$$W^* = N'W' - NW = 0$$

而从温度  $t_2$  的高温热库拿走的净热量为

$$Q_2^* = N'Q'_2 - NQ_2$$

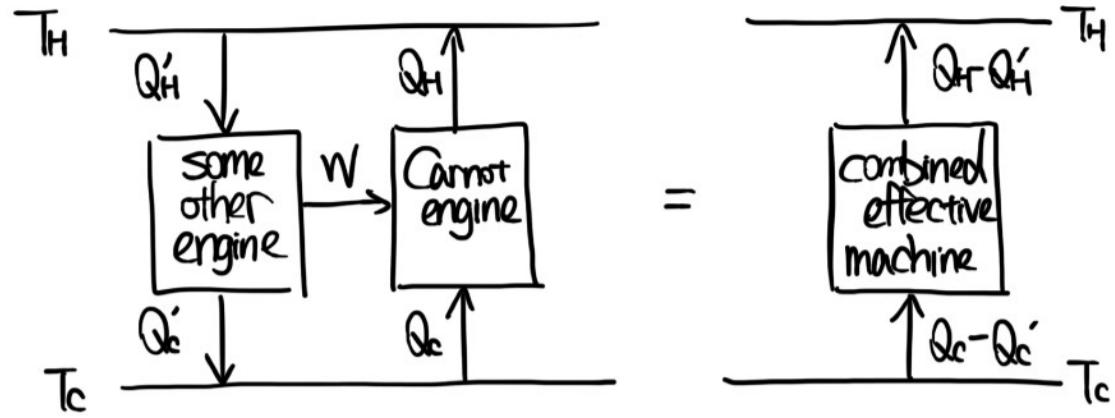
现在，由于复合循环中没有净功，根据温度  $t$  的基本性质，正定<sup>14</sup>的净热量不可能从更低温度  $t_1$  的热库传输到温度  $t_2$  的热库，所以在循环  $C^*$  中从高温热库拿走的净热量  $Q_2^*$  必须是正定的或零，因此，利用 (2.2.4) 式<sup>15</sup>，

<sup>13</sup> 作者注：本节及下一节的论述基于Fermi（费米）在《热力学》（Thermodynamics）一书中的处理方式，该书已列于参考文献中。

<sup>14</sup> 译者注：作者多次使用“正定”（positive-definite）这个词来表示某个变量一定始终都大于零。

<sup>15</sup> 译者注：这部分证明用通俗一点的语言来说，既然  $N'$  个一般循环  $C'$  与  $N$  个Carnot循环  $C$  做了一样多的功： $N'W' = NW$ （这是特意凑出来，以便把  $N'$  个一般循环的输出功输入给  $N$  个Carnot循环逆向运转，不多不少正好用尽），那么  $N'$  个一般循环  $C'$  必须比  $N$  个Carnot循环  $C$  从高温热库吸更多的热：

$N'Q'_2 \geq NQ_2$ ，否则把  $N$  个Carnot循环  $C$  逆过来运行，就能把  $N'W'$  这么多功还回去，热机状态也都复原了，最终净余效果就是从低温热库向高温热库传输了一些热，而这是被禁止的（不符合经验原理的）。 $N'$  个  $C'$  与  $N$  个  $C$  功一样而吸热更多，这样算下来，功与吸热之比分配到每单独一个  $C'$  和  $C$  头上，就一定有  $W/Q_2 \geq W'/Q'_2$ 。



译者图 2.2：简化版Carnot定理证明。

$$0 \leq \frac{Q_2^*}{NW} = \frac{N'Q'_2 - NQ_2}{NW} = \frac{Q'_2}{W'} - \frac{Q_2}{W}$$

所以

$$\frac{W}{Q_2} \geq \frac{W'}{Q'_2} \quad (2.2.5)$$

这就是要证明的定理第一部分。

至于定理第二部分，注意到如果  $C'$  也是一个Carnot循环，依据同样的推理

$$\frac{W'}{Q'_2} \geq \frac{W}{Q_2}$$

所以二者效率相等：

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{W'}{Q'_2} \quad (2.2.6)$$

现在就证明了，对于任意一对Carnot循环，运行在相同温度  $t_2$  和  $t_1$  之间，无论从温度  $t_2$  的热库吸收的热量和向温度  $t_1$  的热库释放的热量数值具体如何，其效率都相等。因此，这个共同的效率只能依赖于  $t_2$  和  $t_1$ ，正是所要证明的。

文中Fermi的证明方法并不太容易直观理解，尤其是其中用到整数  $N$  和  $N'$  的近似步骤。这里我们再给出一个少一点严谨但更简便的证明方法；根本上还是通过同样的逻辑，利用逆循环（冰箱/制冷机）构造一个没有净功的复合循环。

参见译者图2.2，左图中左侧的“some other engine”是任意一般热机，右侧“Carnot engine”则是一个在相同二热库之间运行时所做的功等量于该一般热机的Carnot热机，逆向运转；一般热机对Carnot热机做功  $W = Q'_H - Q'_C \geq 0$ ，逆循环Carnot热机（制冷机）拿到这份功，向高温热库放热  $Q_H = Q_C + W \geq 0$ 。二个热机的复合循环等价于右图的“combined effective machine”，二个

热机（工作流体）状态都复原，总净功为零 ( $W = Q'_H - Q'_C = Q_H - Q_C$ )，而净余效果是：低温热库“流出了”热量  $Q'_C - Q_C$ ，高温热库“流进了”热量  $Q_H - Q'_H$ 。能量守恒保证了无静功的复合循环有  $Q_H - Q'_H = Q_C - Q'_C$ 。而由于热无法自发从低温物体流向高温物体（已经没有其他净余效果了），必须  $Q_H - Q'_H = Q_C - Q'_C \leq 0$ ，于是  $Q_H \leq Q'_H$ ，一般热机吸热更多。由于一般热机的工作效率可以写成  $\frac{W}{Q'_H}$ ，于是Carnot热机等量功的工作效率  $\frac{W}{Q_H} \geq \frac{W}{Q'_H}$ ，即一定大于一般热机效率。

没有了  $N$  和  $N'$ ，这个论证看起来要更简洁一点。但正文这一步骤本质上无非是在找到适配的二组热机使得复合循环的静功为零。在补充版的证明里，我们已经假设可以找到一个运转在相同的二个热源时刚好与一般热机做功  $W$  等量的Carnot热机。在Fermi的证明方法里，他没有默认这一定是能做到的，于是多了一步将多个热机拼装起来。

无论用哪一个证明，我们都会发现，证明中只用到了Carnot热机的可逆性而没有用到其任何别的性质。我们完全可以将二者对调，把一个Carnot热机放在图左侧原任意热机的位置，把任意一个非Carnot的可逆热机放在图中右侧原Carnot热机的位置，用和正文中一样的逻辑证明二者效率必须相等。也就是说，只要可逆，二个热库之间的任何热机都和Carnot的效率一样高。

关于多热库非Carnot热机的构造及其效率，请见2.2节末尾补充说明。

## 绝对温度定义

我们可以定义无效度 (*inefficiency*) 来写下这一关系：

$$1 - \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \equiv F(t_1, t_2) \quad (2.2.7)$$

其中  $F$  对所有Carnot循环是同一函数。我们接下来证明函数  $F(t_1, t_2)$  对于某个函数  $T(t)$  具有形式

$$F(t_1, t_2) = T(t_1) / T(t_2) \quad (2.2.8)$$

为此目的我们考虑一个复合循环，作为其组成的第一Carnot循环在温度  $t_2$  和  $t_0 \leq t_2$  之间运行，继之以第二个Carnot循环在温度  $t_0$  和  $t_1 \leq t_0$  之间运行，第一个循环向温度  $t_0$  的热库释放掉的废热正好全部被第二个循环从该热库吸收走。因为  $(Q_0/Q_2)(Q_1/Q_0) = Q_1/Q_2$ ，复合循环的无效度 (2.2.7) 是单独循环的无效度的乘积，所以

$$F(t_1, t_2) = F(t_1, t_0)F(t_0, t_2) \quad (2.2.9)$$

从方程 (2.2.7) 显然有  $F(t_2, t_0)F(t_0, t_2) = 1$ ，所以 (2.2.9) 可以改写为

$$F(t_1, t_2) = \frac{F(t_1, t_0)}{F(t_2, t_0)} \quad (2.2.10)$$

这对于满足  $t_2 \geq t_0 \geq t_1$  的任意  $t_0$  都成立，因此我们可以定义  $T(t) \equiv F(t, t_0)$  ( $t_0$  可以在此范围内随意选取)，于是方程 (2.2.10) 就是想要的结果 (2.2.8)<sup>16</sup>。

至此，又由于效率永远超不过 100%，方程 (2.2.7) 中的比值  $F(t_1, t_2) = T(t_1)/T(t_2)$  必须为正数，因此函数  $T(t)$  对所有温度都具有相同的符号。由于只有  $T$  的比值出现在效率中，我们可以自由选择其符号为正，因此对所有  $t$  有  $T(t) \geq 0$ 。此外，由于无效度也永远超不过 100%，方程 (2.2.8) 表明对于任意满足  $t_1 \leq t_2$  的  $t_1$  和  $t_2$  有  $T(t_1) \leq T(t_2)$ 。也就是说， $T(t)$  是  $t$  的单调递增函数，因此可以像  $t$  一样用于判断自发热流的方向<sup>17</sup>。

因此我们可以直接使用  $T(t)$  作为温度取代  $t$  来定义绝对温度  $T$ 。也就是，利用方程 (2.2.7) 和 (2.2.8)，我们以如下声明定义绝对温度  $T$ ：一个Carnot循环运行于任意两个温度  $T_2$  和  $T_1$  之间有

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2.2.11)$$

一个Carnot循环在高温  $T_2$  和低温  $T_1$  之间运行的效率为

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (2.2.12)$$

<sup>16</sup> 译者注：这一小段论证，基于Carnot定理证明的一个事实：无论具体运行曲线长啥样的可逆卡诺循环（包括不论循环方向），其无效度（也就是在固定温度  $x, y$  与热库交互的热量之比）只是随意规定的能指示自发热流方向的温度  $x, y$  的函数，不依赖于其他因素： $Q_x/Q_y = F(x, y)$ ， $\forall x, y$ 。接下来就是看这个模糊的数学关系能将函数  $F(x, y)$  确定到什么程度：简单的代数运算能得出的关键函数方程是  $F(x, x) = Q_x/Q_x = 1$ ， $\forall x$ ； $F(y, x) = Q_y/Q_x = 1/F(x, y)$ ， $\forall x, y$ ； $F(x, z)F(z, y) = (Q_x/Q_z)(Q_z/Q_y) = Q_x/Q_y = F(x, y)$ ， $\forall x, y, z$ 。由之只能笼统的写下  $F(x, y) = F(x, z)/F(y, z)$ ，如果只看第一个自变量（第二个自变量随意选择为一个固定值  $z_0$ ），那么热量之比可以写成  $Q_x/Q_y = F(x, y) = T(x)/T(y)$  的样子，其中  $T(x) = F(x, z_0)$ ，我们能确定到的只是这样一个比例形式。

<sup>17</sup> 译者注：作者此处是说，对  $t_1 < t_2$  ( $t$  是随意发明的标记温度的数值，其大小只意味着自发传热方向)，循环效率按定义介于 0 与 1 之间，因而无效度也介于 0 与 1 之间，所以  $0 < T(t_1)/T(t_2) < 1$ ；如果进一步选取  $T(t) > 0$ ，那么不等式就证明了  $T(t)$  一定单调增  $T(t_1) < T(t_2)$ 。

当然，这只将  $T$  的定义到可以相差一个常数因子，留给我们自由使用我们喜欢的温度单位。但是我们并没有自由给  $T(t)$  加上一个平移常数项<sup>18</sup>。实际上，由于在Carnot循环中热量是从一个温度  $T_2$  的热库流向一个温度  $T_1$  的，我们一定有  $T_2 > T_1$ ，因而为了保证效率 (2.2.11) 是一个正的量，较低温度必须满足  $T_1 > 0$ 。因为任何热库都必须保证  $T$  正定，我们领悟能到  $T$  就是绝对温度，与Charles所发现的绝对温度对气体的含义是一致的<sup>19</sup>。

## 与气体温度计的关系

Carnot循环定义的温度（最多相差一个单位选择）与理想气体近似下气体温度计所给出的温度是完全相同的，后者我们暂时称为  $T^g$ 。为了看出这一点，让我们标记气体的状态（作者图 2.1），记等温膨胀 1 起点（亦即绝热压缩 4 终点）为 A；记绝热膨胀 2 起点（亦即等温膨胀 1 终点）为 B；记等温压缩 3 起点（亦即绝热膨胀 2 终点）为 C；记绝热压缩 4 起点（亦即等温压缩 3 终点）为 D。由于从 A 到 B 的膨胀是等温的，在此阶段气体内能——由方程 (1.2.3) 和 (2.1.10) 给出其内能为  $\mathcal{E}V = RTM/(\gamma - 1)\mu$  ——保持不变，因此从高温热库汲取的热量等于所做的功：

$$Q_2 = \int_A^B pdV = \frac{MRT_2^g}{\mu} \int_A^B \frac{dV}{V} = \frac{MRT_2^g}{\mu} \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

同理，从 C 到 D 的等温压缩中向低温热库释放的热量为

$$Q_1 = \frac{MRT_1^g}{\mu} \ln \left( \frac{V_C}{V_D} \right)$$

此外，由于从 B 到 C 的膨胀和从 D 到 A 的收缩是绝热的，方程 (2.1.13) 给出  $V \propto (T^g)^{-1/(\gamma-1)}$ ，因此在循环的这些部分

<sup>18</sup> 译者注：此处意思是，由Carnot循环效率定义的温度  $T$  可以随意乘上一个常数因子而不改变 (2.2.11) 和 (2.2.12) 中出现的各种温度比例；但不能随意加减一个常数项，因为平移零点后的  $T$  无法再满足 (2.2.11) 和 (2.2.12)。

<sup>19</sup> 译者注：原文此处说Carnot效率所定义的温度  $T > 0$ ，于是看出来  $T$  就是绝对温度。“in the same sense as was found for gases by Charles”，指的是所谓“绝对”的含义与气体的Charles定律（等温等压下气体体积与绝对温度  $T$  成正比）中出现的绝对温度之“绝对”是一个意思，都是说存在一个温度下限为零，所有温度都必须是正的。

$$V_C/V_B = V_D/V_A = \left(\frac{T_2^g}{T_1^g}\right)^{1/(\gamma-1)}$$

所以  $V_B/V_A = V_C/V_D$ , 于是  $Q_2$  和  $Q_1$  中的对数因子相等。于是效率为

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2^g - T_1^g}{T_2^g}$$

与方程 (2.2.12) 一致, 只要  $T = T^g$ , 最多相差一个可能的常数因子。

## 多热库可逆循环效率 \*

我们前文中提到, 只要是二个热库的可逆热机, 就一定和Carnot热机拥有相同的效率 (也是可能的最高效率), 即  $\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H}$ , 其中  $T_H$  和  $T_C$  分别表示高温与低温热库的温度。这一节里我们将这一效率公式与多热库可逆热机对比。这一节所放置的位置有点尴尬, 以下讨论需要改变热力学变量才方便, 对于熵 (entropy) 这个热力学变量的定义不熟悉的读者不妨先读下一节 (2.3 熵), 然后再回溯本节内容。

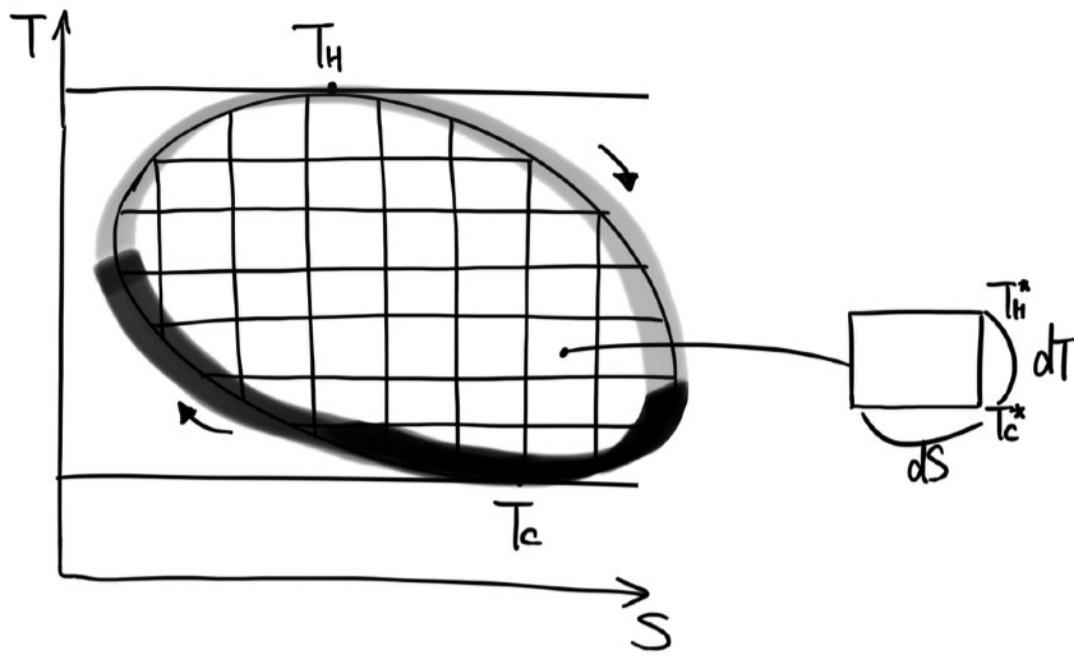
我们先来计算随便一个“可以在状态图上画出来的”可逆热机循环过程<sup>20</sup>的工作效率。首先, 我们总可以换自变量, 把热机的状态从通过压强—体积 ( $p, V$ ) 表示替换用温度—熵 ( $T, S$ ) 来表示。一个Carnot循环 (前文作者图2.1) 在  $T$ - $S$  图中就是一个矩形 (二条线等温  $dT = 0$ , 二条线绝热  $dQ = TdS = 0$ )。如同  $p$ - $V$  图的区域可以用微分  $dVdp$  拼接,  $T$ - $S$  平面里任何区域也都可以通过微分小矩形  $dSdT$  拼出来。于是所有的闭合热机循环都可以被无穷小Carnot循环拼起来, 如译者图2.3。而且在  $p$ - $V$  图上的每一小块都直接对应  $T$ - $S$  图上的每一小块, 二者之间只相差一个坐标变换。每一个微分小循环的效率都可以写成

$$\frac{dW}{dQ} = \eta^* = \frac{T_H^* - T_C^*}{T_H^*} = \frac{dT}{T_H^*}$$

其中 \* 标记微分所在处“当时当地”的温度。于是

$$dW = \frac{dQ dT}{T_H^*} = \frac{T_H^* dS dT}{T_H^*} = dS dT$$

<sup>20</sup> 译者注: 假设状态图中每个点都对应工作系统的一个热平衡态, 或者说“准平衡态”: 系统只能无限缓慢地发生变化, 从一个点沿着曲线变到另一个点, 过程时刻保持热平衡。为了简单我们只考虑由“性质足够好的”(可微分的) 曲线段围成的简单闭合曲线, 而且沿着路径走无自我相交, 才称其为循环。



译者图2.3：图中左侧是一个任意一个热机循环，被切分成Carnot循环微分矩形（图中小块仅作示意，在“真正”无穷小微分的情况下小矩形拼凑出来的形状可以无限接近任意区域连同其边界）。循环曲线上以浅色段标记顺着  $dS > 0$  方向走，深色段标记反过来向  $dS < 0$  方向走，其中温度最高点为  $T_H$ （即最高温热库温度），最低点为  $T_C$ （即最低温热库温度）。右侧为放大的微分块  $dSdT$ ，其中  $dT = T_H^* - T_C^*$ ， $*$  标记这个无穷小Carnot循环的二个热库温度。

整个循环做的总功

$$W = \oint dW = \iint dSdT = \oint TdS = \int_{\rightarrow} TdS - \int_{\leftarrow} T|dS|,$$

其中下标  $\rightarrow$  代表循环在图中走过的所有熵增加 ( $dS > 0$ ) 的部分 (浅色曲线段)，角标  $\leftarrow$  代表循环在图中走过的所有熵减少 ( $dS < 0$ ) 的部分 (深色曲线段)。从面积分转换为边界线积分这一步用到了Green定理，将积分  $\int TdS$  理解成面积很容易直观看出来。而整个循环总吸热  $Q = \int_{\rightarrow} TdS$ 。于是，对于任一循环，

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{\int_{\rightarrow} TdS - \int_{\leftarrow} T|dS|}{\int_{\rightarrow} TdS} = 1 - \frac{\int_{\leftarrow} T|dS|}{\int_{\rightarrow} TdS}$$

因为我们只考虑可逆热机，其工作过程当中不可以出现热机与热库有温度差而传热的情况——因为这种情况下热流自发从高温流向低温，对于热机-热库系统是典型的不可逆过程。注意，T-S图中显示的只是热机（工作物质）的温度，仅从图中我们并不直接知道热库的温度，也不知道哪些时刻热机与热库接触。但是可逆性的要求施加了额外的限制：如果热机与热库无接触，热机必定处于绝热可逆过程  $dS = 0$ ，只能是竖直线段（或者个别点）；如果热机与热库接触传热  $dS \neq 0$ ，那就必须在二者接触的所有时刻热机温度（即图中  $dS \neq 0$  处每一点坐标值）都等于热库温度，这意味着热机走过一段曲线，一般而言需要接触温度连续变化的无穷多个热库。

我们用这个假想的多热库热机去对比一个双热库Carnot热机，后者温度分别对应于图中多热库热机循环所经历的最高温和最低温，立刻会发现  $\int_{\rightarrow} T dS \leq T_H \Delta S$ ,  $\int_{\leftarrow} T |dS| \geq T_C \Delta S$ , 其中  $\Delta S \geq 0$  是整个循环曲线从其最左端到最右端跨过的  $S$  坐标变化（熵变）。也就是说，对于一个热交换过程中总与热库温度相等的热机，其“无效度”  $\frac{\int_{\leftarrow} T |dS|}{\int_{\rightarrow} T dS}$  与在任意循环所经历的最高温与最低温之间运行的Carnot热机相比，分子总是偏大，分母总是偏小，无效度总是比Carnot大，于是其效率永远不能达到双热库温度分别为其最高和最低温度的Carnot热机的效率：

$$\eta = 1 - \frac{\int_{\leftarrow} T |dS|}{\int_{\rightarrow} T dS} \leq 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

## 2.3 熵

在宏观经典热力学中，我们通过一组可以独立指定的变量来刻画描述系统的状态。例如，对于一个固定质量和化学成分的流体，在一个可以调节体积的容器中（比如说带有可动活塞），其状态可以通过任意二个热力学变量的数值被确定——压强、体积、温度、能量等——其余的变量在平衡或绝热变化中通过这二个值以及某个状态方程来确定，如理想气体定律（1.2.3）<sup>21</sup>。宏观经典热力学的许多结论可以从另一个热力学变量的存在而被推断出来，该量被称为熵（entropy），由Rudolf Clausius（鲁道夫·克劳修斯）于1854年引入。类似于其他热力学变量，熵仅依赖于系统状态，尽管其定义好像表明它也依赖于系统的制备方式<sup>22</sup>。

---

<sup>21</sup> 译者注：状态方程一般规定了宏观系统热平衡时其若干宏观变量之间的关系，比如理想气体定律  $pV = MRT/\mu$ 。在具体问题中比如质量  $M$  和分子量  $\mu$  都固定时，其余三个变量压强  $p$ ，体积  $V$  和温度  $T$  中，只有二个是独立的（可以独立指定数值的），比如选择  $V, T$  为独立变量，而第三个  $p(V, T) = (MR/\mu)(T/V)$  则是二者的函数，其他平衡态的热力学宏观变量如内能密度  $\mathcal{E} = MRT/(\gamma - 1)\mu V = p/(\gamma - 1)$  也是这两个独立变量的函数。如果这个气体经历特定的过程，比如绝热膨胀，那么定义这种过程本身又额外要求了  $d(\mathcal{E}V) + pdV = 0$ ，也就是  $\gamma pdV + Vdp = 0$ ，得到  $p \propto \mathcal{E} \propto 1/V^\gamma \propto T^{\gamma/(\gamma-1)}$ ，绝热过程中——对之前选择的独立变量又施加了约束之后——只剩一个独立变量。

<sup>22</sup> 译者注：尽管系统可以被通过各种不同的方式制备，但是对于一个确定的状态，无论系统实际上是如何被制备的，总存在一种可能的可逆制备路径到达此状态，而（后文中我们会看到）所有的可逆制备路径都会得到同样的熵——也就是说，对于某一确定状态，熵可以经由任意一条假想的可逆路径被定义。

设想一个系统被制备成某给定状态 1：制备过程是从一个标准状态（下文标记为 0）出发，然后沿着路径  $P$  到达状态 1，经由用于定义热力学状态的独立变量所构成的空间<sup>23</sup>。在这个过程中，系统在不断变动的绝对温度  $T$  下以一系列微小的可逆变化从环境中拾取微小的净热量  $dQ$ 。（如果系统从环境吸热，热能增量  $dQ$  取正值，放热则取负值。）那么这个状态的熵被定义为

$$S_1 = S_0 + \int_P \frac{dQ}{T} \quad (2.3.1)$$

其中积分是沿从状态 0 到状态 1 的任意可逆路径  $P$  进行的， $S_0$  是我们选择赋予标准状态 0 的任意熵值。值得注意的是，此处积分与所选择的特定具体可逆路径无关<sup>24</sup>，所以这个做法确实将熵  $S_1$  定义为了一个只取决于系统状态的函数——至多相差一个公共常数项  $S_0$ ，而非其如何被制备出来，前提是  $T$  是由 Carnot 循环效率定义的绝对温度，如前一节所述。此外，以这种方式定义的熵，对于从状态 0 到状态 1 的任何路径  $P'$ ，无论可逆与否，我们都有

$$\int_{P'} \frac{dQ}{T} \leq S_1 - S_0 \quad (2.3.2)$$

**证明：**要证明这些结果的第一步是证明以下引理：对于一个任意的循环，无论可逆或不可逆，将系统  $\Sigma$  从任意状态带回到此相同状态，在各种温度下吸收和释放热量，我们有

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (2.3.3)$$

建立这个引理之后，剩下的证明就直接了当了。

为了证明这个引理，我们可以通过一系列简短的等温步骤来近似整个循环，每个步骤中系统  $\Sigma$  在短暂的当时温度  $T$  下吸收热量（如果  $dQ$  为正）或者释放热量（如果  $dQ$  为负）。我们可以想象，在每一步中，系统吸收或释放的热量由另一个系统释放或吸收，后一系统在当时瞬时温度  $T$  与固定温度  $T_0$  之间进行 Carnot 循环。在这个 Carnot 循环中，Carnot 循环向温度  $T_0$  的热库释放的热量  $dQ$  与从温度  $T_0$  的热库吸收的热量  $dQ_0$  之比由方程 (2.2.11) 给出：

$$\frac{dQ}{dQ_0} = \frac{T}{T_0}$$

<sup>23</sup> 译者注：此处的意思是，多个独立变量如  $p$ ,  $V$  等构成一个参数空间（可以画成一个坐标系），系统一个宏观状态对应于空间中一个点，而路径  $P$  是该抽象空间中连接二个点 0 和 1 的一条曲线。

<sup>24</sup> 译者注：这个声明并非额外假设，而是下文即将要证明的。

或者换句话说

$$dQ_0 = T_0 \left( \frac{dQ}{T} \right)$$

因此在整个循环中，Carnot循环从温度为  $T_0$  的热库吸收的总的净热量为  $T_0 \oint dQ/T$ 。由于系统  $\Sigma$  和每个Carnot循环都回到它们的原始状态，如果在温度  $T_0$  下吸收的这份热量是正定的，那么它不得不转去为功<sup>25</sup>，而这是不可能的，因为从固定温度的热库吸收热量而无他处变化则无法做功。（如果能做到的话，那么这些功通过产生摩擦可以被用来将一些热量转移到任何物体上，甚至是温度高于  $T_0$  的物体<sup>26</sup>。）因此我们得出结论，积分  $\oint dQ/T$  的值至多为零，正是所要证明的。

作者此处想要证明的结论 (2.3.2) 正是热力学第二定律——基于熵  $\int_P dQ/T$  这一公式定义的数学化表述。但是热力学第二定律毕竟不是一个纯粹的数学定理，而是基于观测物理事实的。作者在证明过程中所做的假设就是更早的、非数学化的、还未引入熵这一概念的热力学第二定律表述，分别由Clausius和Kelvin提出，分别对应正文上一段中的“从固定温度的热库吸收热量而无他处变化则无法做功”（Kelvin表述）和“如果能做到的话，那么这些功通过产生摩擦可以被用来将一些热量转移到任何物体上，甚至是温度高于  $T_0$  的物体”（Clausius表述，也就是：热不能自发从低温物体流向高温物体），其中文中的第二句话已经暗示了两个表述的等价性。所以，从另一个角度理解，与其说作者在此处“证明”了热力学第二定律，不如说他将一个没有熵表述的定律转化成了基于熵的定义的数学表述，二者是等价的。

另外值得注意的是，作者前面在证明Carnot热机的效率时，其实也已经用到了热力学第二定律的Clausius表述，即“由于复合循环中没有净功，根据温度  $t$  的基本性质，正定的净热量不可能从更低温度  $t_1$  的热库传输到温度  $t_2$  的热库”。

其余部分很简单。注意如果二个路径  $P$  和  $P'$  都是从状态 0 走到状态 1 的可逆路径，那么  $PP'^{-1}$  是一个闭合循环，其中  $P'^{-1}$  是路径  $P'$  逆过来走，从状态 1 到状态 0。然后由不等式 (2.3.3) 得出

---

<sup>25</sup> 译者注：如果系统  $\Sigma$  和每个Carnot热机都回到其初始状态，它们包含内能  $E$  在内的状态函数一定和初始值一样。根据热力学第一定律， $\Delta E = Q - W$ ，既然内能变化  $\Delta E = 0$ ，系统吸收的热量  $Q$  一定都转成了对外做的功  $W$ 。

<sup>26</sup> 译者注：“不能从单一热库吸热全部转化为功而热机复原（一切复原无其他效果）”，这本身是“热不能自发从低温流向高温”的另一种等价表述，参见后文“热力学定律”一节；作者此处相当于给出了二个表述相互等价的证明。有趣的是，摩擦的功总可以转化成热而传递到任何热库（无论温度多高）。这相当程度上体现了功与热的区别，功（例如摩擦做功）总可以毫无保留地“轻易全部”转化成热（极高温的物体还是可以“摩擦生热”），而热转化为功却受到热力学第二定律的限制。

$$0 \geq \oint_{PP'^{-1}} \frac{dQ}{T} = \int_P \frac{dQ}{T} - \int_{P'} \frac{dQ}{T}$$

但  $P'P^{-1}$  也是一个闭合循环，所以

$$0 \geq \oint_{P'P^{-1}} \frac{dQ}{T} = \int_{P'} \frac{dQ}{T} - \int_P \frac{dQ}{T}$$

上述二个结果要一致仅当对于可逆路径二个循环积分都为零，这种情况下

$$\int_{P'} \frac{dQ}{T} = \int_P \frac{dQ}{T} \quad (2.3.4)$$

所以我们可以像方程 (2.3.1) 中那样定义熵，只差添加一个常数，其中  $P$  是任意可逆路径。

最后，如果  $P'$  是从状态 0 到状态 1 的一条一般路径，可逆或不可逆，而  $P$  是从状态 0 到状态 1 的一条可逆路径，那么  $P'P^{-1}$  (但  $PP'^{-1}$  不一定！) 是一个闭合循环，因此不等式 (2.3.3) 给出

$$0 \geq \int_{P'P^{-1}} \frac{dQ}{T} = \int_{P'} \frac{dQ}{T} - \int_P \frac{dQ}{T}$$

因此，再用方程 (2.3.1)

$$\int_{P'} \frac{dQ}{T} \leq S_1 - S_0$$

如所要证明的那样。

对于  $\Sigma$  是完全孤立系统的特殊情形，没有热量可以被  $\Sigma$  吸进或  $\Sigma$  释出，于是在方程 (2.3.2) 左侧积分中的被积函数必须为零，因而  $S_1 \geq S_0$ 。在孤立系统中熵只能增加。不过，如果一个孤立系统只经历可逆变化，那么根据方程 (2.3.1)，熵是恒定的。

熵还有另一种定义，在信息论和物理学中都使用。如果一个系统可以处于由连续（一般是多维的）参数  $\alpha$  所表征的多个状态中的任何一个，而系统处于这个参数在  $\alpha$  附近的狭小范围  $d\alpha$  内对应状态的概率是  $\mathcal{P}(\alpha) d\alpha$ ，那么熵是

$$S = -k \int \mathcal{P}(\alpha) \ln \mathcal{P}(\alpha) d\alpha \quad (2.3.5)$$

其中  $k$  是一个普适常数，被称为 Boltzmann 常数，曾出现在方程 (1.2.1) 中。如我们将在下一节看到的，根据分子运动论，通过适当选择  $S_0$ ，热力学的熵 (2.3.1) 等价于信息理论的熵 (2.3.5)<sup>27</sup>。

仅仅是由方程 (2.3.1) 定义的熵  $S$  只依赖于热力学状态这一事实本身，就具有深远的影响。考虑一个固定质量的流体，处于一个具有可变体积的容器中。这里的独立热力学变量可以取体积  $V$  和温度  $T$ ，而压强  $p$ 、内能  $E$  和熵  $S$  都是  $V$  和  $T$  的函数<sup>28</sup>。流体压强  $p$  在增加流体体积一个小量  $dV$  时所做的功为  $pdV$ ，因此温度改变一个无穷小量  $dT$  且体积改变一个无穷小量  $dV$  所需的热量为

$$dQ = dE + pdV$$

因此根据方程 (2.3.1)，熵的变化为

$$TdS = dE + pdV \quad (2.3.6)$$

换句话说

$$\frac{\partial S(V, T)}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial E(V, T)}{\partial T} \quad (2.3.7)$$

$$\frac{\partial S(V, T)}{\partial V} = \frac{1}{T} \frac{\partial E(V, T)}{\partial V} + \frac{p(V, T)}{T} \quad (2.3.8)$$

为了从这些公式中挤榨出压强和内能的信息，我们利用偏导数可交换的事实。从方程 (2.3.7) 我们有：

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S(V, T)}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E(V, T)}{\partial T \partial V}$$

<sup>27</sup> 译者注：我们在后文即将看到，不仅是熵  $S$ ，包括温度  $T$  等多个热力学变量，都有来自其他领域其他理论路径的定义，如统计力学定义。物理学作为现实世界的数学模型，要求这些不同的定义在理论交叠区域相互一致，在可观察的现实/现象上一致。

<sup>28</sup> 译者注：如果我们肯定，在系统宏观参数空间中对一切可逆路径都有  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ ，或者说积分  $\int \frac{dQ}{T}$  不依赖于具体可逆路径，那么确定系统自变量，如温度  $T$  和体积  $V$  之后， $dQ = adT + bdV$ （注意  $dQ$  中的  $d$  只代表“无穷小量”，而并不存在一个函数  $Q(T, V)$  使得  $dQ$  是其全微分），于是  $\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{a}{T} dT + \frac{b}{T} dV$  不依赖于可逆路径，只依赖于端点。因此积分中的向量场  $(a/T, b/T)$  一定是某个“势”函数  $S(V, T)$  的梯度  $(a/T, b/T) = \nabla S(T, V)$ ，或者等价地说，被积分量  $(a/T) dT + (b/T) dV$  一定是某函数的全微分  $(a/T) dT + (b/T) dV = dS(T, V)$ ；求解微分关系，熵函数就具体表达成了温度和体积的函数  $S(V, T)$ 。

同时从方程 (2.3.8)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S(V, T)}{\partial V} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E(V, T)}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \frac{\partial E(V, T)}{\partial V} + \frac{\partial(p(V, T)/T)}{\partial T}$$

设置此二式相等就得到  $E$  和  $p$  导数之间的关系：

$$0 = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial E(V, T)}{\partial V} + \frac{\partial(p(V, T)/T)}{\partial T} \quad (2.3.9)$$

这是对于固定质量的情况。由于  $E(V, T)$  是一个广延变量，它一定与质量成正比，但除此之外不非得依赖于体积。事实上，经常作为一个不错的近似而假定，除其与质量成正比外， $E(V, T)$  不依赖于体积。如果流体由只在碰撞接触时才相互作用的无穷小粒子组成，那的确就是这种情况：因为没有具备长度量纲的项可以进入能量的计算中， $E(V, T)$  不可能依赖于体积。在这种情况下方程 (2.3.9) 给出了Charles定律，即对固定体积  $V$ ，压强  $p(V, T)$  与温度  $T$  成正比。这再次表明理想气体定律 (1.2.3) 中的绝对温度  $T$  与由Carnot循环效率 (2.2.11) 定义的温度  $T$  是相同的，最多相差一个常数因子<sup>29</sup>。

尽管这个结果是在尚无熵的具体公式之下取得的，但对于某些目的来说，知道熵具体是什么样实际上是有用的。在均匀介质中，任何物质质量  $M$  的熵  $S$  可以方便地写成  $S = Ms$ ，其中  $s$  是每单位质量的熵，是温度和各种密度的函数，称为比熵。将方程 (2.3.6) 除以  $M$ ，我们就有

$$Tds = d(\mathcal{E}/\rho) + pd(1/\rho) \quad (2.3.10)$$

其中与之前一样  $\mathcal{E} \equiv E/V$  是内能密度而  $\rho \equiv M/V$  是质量密度。我们考虑一个理想气体，对于其有  $T = p\mu/R\rho$ ，同时  $\mathcal{E}$  和  $p$  又以方程 (2.1.10) 相联系： $\mathcal{E} = p/(\gamma - 1)$ 。于是方程 (2.3.10) 给出

$$\frac{p\mu}{R\rho} ds = \frac{1}{\gamma - 1} \left( \frac{dp}{\rho} + \gamma pd \left( \frac{1}{\rho} \right) \right) = \frac{\rho^{\gamma-1}}{\gamma - 1} d \left( \frac{p}{\rho^\gamma} \right)$$

<sup>29</sup> 译者注：此处的意思是，对于仅存在碰撞相互作用的粒子系统，没有能量形式会依赖于粒子之间的距离远近（具有长度量纲的量不能出现在内能密度，或平均到微观每粒子内能的表达式中）。于是我们可以把内能的表达式写成  $E(V, T) = \varepsilon(T)N$ ，其中  $\varepsilon(T)$  是每粒子内能，或者  $E(V, T) = \tilde{\varepsilon}(T)M$ ，其中  $\tilde{\varepsilon}(T)$  是每单位质量的内能。如果粒子数  $N$  固定或系统质量  $M$  固定，我们就发现  $E(V, T) = E(T)$  其实完全不依赖于体积。那么 (2.3.9) 就简化成  $\partial(p(V, T)/T)/\partial T = 0$ ，于是  $p(V, T)/T = f(V)$  也就是  $p(V, T) = f(V)T$ ，即Charles定律所表达的内容。而此处所推导出的  $p(V, T) \propto T$  中的  $T$  完全是由Carnot循环效率所定义的热力学绝对温度，不是理想气体定律的经验结果。

所以

$$ds = \frac{R/\mu}{\gamma - 1} \frac{\rho^\gamma}{p} d\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right)$$

其解为<sup>30</sup>

$$s = \frac{R/\mu}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right) + \text{constant (常数)} \quad (2.3.11)$$

我们看到，2.2节中得到的对绝热过程的结果  $p \propto \rho^\gamma$ ，也就是在陈述  $s$  在这些过程中保持不变，而当然必须如此，因为在绝热过程中热量输入  $dQ$  为零。

在许多恒星中，存在着这样的区域，其中对流将从各种深度而来的物质有效混合。由于热传导在恒星中通常无效，随物质上升或下降几乎没有热量流入或流出，从而物质保持无变化的比熵。这些区域因此具有均匀的比熵，因而也有均匀的比值  $p/\rho^\gamma$ 。例如，在太阳中，自中心算起的距离从大于太阳半径的大约 65% 位置向外直至一个薄表面层，就是这种情况。

## 中性物质

我们之前主要关注的物质其中每种质量都具有一个非零守恒量，即粒子数。在一些不同的情境中，并没有类似的守恒量，在这种情况下热力学提供了关于压强和能量更详细的信息。在早期宇宙中，在温度高于大约  $10^{10}$  K 时，大量的能量处于辐射和电子-反电子对之中，以至于物质超出反物质的部分对能量的贡献可以忽略不计。此时不存在一个粒子数密度使得压强和能量密度  $\mathcal{E} \equiv E/V$  对其有显著依赖，所以此时  $E(V, T) = V\mathcal{E}(T)$  以及  $p(V, T) = p(T)$ <sup>31</sup>；因此方程 (2.3.9) 在这里是一个对  $p(T)$  的常微分方程：

<sup>30</sup> 译者注：整个理想气体系统的熵  $S = \frac{RM}{\mu} \frac{1}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right) + \text{const.}$ ，代入理想气体定律，换回用体积  $V$  温度  $T$  粒子数  $N$  表达则是  $S = Nk \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln V + \frac{1}{\gamma - 1} \ln T - \ln N \right) + \text{const.}$ ，到了2.4节“分子运动论与统计力学”，后一个表达式更方便解释各项代表的意义。

<sup>31</sup> 译者注：能量是广延变量（其大小随系统大小变化，分布均匀的情形正比于系统大小）， $E = \mathcal{E}V$ ；压强  $p$  是非广延变量/强度量（其大小不随系统大小变化），于是其唯一依赖于体积的方法是通过粒子数密度  $n = \frac{N}{V}$ （如理想气体  $p = nkT$ ）。但是此处由于粒子瞬间不停产生与湮灭，粒子数密度一直在变化，系统平衡态无法依赖于粒子数密度（其他宏观变量如温度  $T$ ，压强  $p$  等在平衡态都是稳定的，但粒子数密度  $n$  剧烈抖动，于是描述平衡态的宏观参数就不包含粒子数密度），自然也就无法再依赖于体积。

$$0 = -\frac{\mathcal{E}(T)}{T^2} + \frac{d}{dT} \left( \frac{p(T)}{T} \right)$$

或者，换句话说，

$$p'(T) = \frac{\mathcal{E}(T) + p(T)}{T} \quad (2.3.12)$$

单纯热力学无法确定  $\mathcal{E}(T)$  和  $p(T)$  之间的关系，但如果给出这种关系，上面这一结果就可以将二者都写作温度的函数。例如，作为体现热力学强大力量的一个例子，在十九世纪已经知道——作为Maxwell电磁理论的结果——电磁辐射的压强是其能量密度的三分之一。在方程 (2.3.12) 中设定  $p = \mathcal{E}/3$  后得到  $\mathcal{E}'(T) = 4\mathcal{E}(T)$ ，所以

$$\mathcal{E}(T) = 3p(T) = a T^4 \quad (2.3.13)$$

其中  $a$  是一个常数，称为辐射能常数。但是，正如我们将在3.1节中看到的，直到二十世纪初量子力学的降临，我们才有可能理解  $a$  的数值。

## STEFAN – BOLTZMANN 定律 \*

作者在上一节“中性物质”中给出了一系列结果：仅凭热力学平衡态熵函数的存在性就可以得到，内能  $E = \mathcal{E}V$  与压强  $p$  二者作为体积  $V$  与温度  $T$  的函数必然满足微分方程关系 (2.3.9)；同时，针对无粒子数守恒（不存在或不能指定粒子数  $N$  这个独立变量）的系统，其内能密度  $\mathcal{E}$  和压强  $p$  都不依赖于体积  $V$ ，而只作为温度  $T$  的函数，于是 (2.3.9) 简化成方程 (2.3.12)；再具体一步，纯粹的电磁辐射（电磁场）就是这样一个没有守恒粒子数的系统，只要知道其能量（内能）密度与压强的关系，就可以推导出其每单位体积的能量以及压强如何依赖于温度。最终得到的 (2.3.13) 是经典物理一个精彩的结论，被称为Stefan – Boltzmann定律。奇妙之处在于，只要我们承认电磁场也能在温度  $T$  下处于热平衡，经典电磁场的Maxwell理论虽不是原子论（并没有如后文2.4节那样的分子运动论和统计力学模型），但热力学加电磁场二大经典理论的共同贡献，已足以推导出热平衡下的电磁场能量密度与压强，如同理想气体定律一般。热力学部分作者已经给出详尽计算，我们在此给出Maxwell理论对Stefan – Boltzmann定律的贡献部分，即原文所说：电磁辐射的压强是其能量密度的三分之一。

我们需要建立二个关于电磁场的守恒流方程：能量守恒与动量守恒。守恒流方程会写成类似2.5节输运现象中流体守恒量连续性方程（如Navier – Stokes方程）的形式，对此不太熟悉的读者不妨等看过2.5节后再阅读本节。考虑连续流体的质量分布  $\rho_m$  与电荷分布  $\rho_e$ ，分别有质量流速

场  $\mathbf{v}_m(\mathbf{x}, t)$  和电荷流速场  $\mathbf{v}_e(\mathbf{x}, t)$ 。考虑一块边界为  $\partial\omega$  的空间区域  $\omega$ （请注意这是一个在参照系中的固定区域，其边界不随时间变化），质量守恒与电荷守恒要求<sup>32</sup>

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho_m d^3x + \oint_{\partial\omega} \mathbf{j}_m \cdot d\mathbf{A} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho_e d^3x + \oint_{\partial\omega} \mathbf{j}_e \cdot d\mathbf{A} = 0$$

取其微分形式分别得到二种守恒流的连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_m + \nabla \cdot \mathbf{j}_m = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_e + \nabla \cdot \mathbf{j}_e = 0 \quad (2.3.a)$$

其中  $\mathbf{j}_m = \rho_m \mathbf{v}_m$ ,  $\mathbf{j}_e = \rho_e \mathbf{v}_e$ 。接下来更关键的是另外两个方程：动量守恒与能量守恒。因为我们关注的核心是电磁场部分，简单起见，不妨假设我们所讨论的流体在根本层面上只有电磁相互作用，而流体物质之间并无直接的（不经由电磁场）的其他相互作用<sup>33</sup>；甚至可以忘记流体是由原子分子组成的，将其考虑成彻底的连续体，不再写下分子运动的微观能量；也干脆不考虑流体温度场与导热的能量流。对这样的虚拟流体，能量和动量守恒表达式中出现的项目会极大减少，具体而言比如：流体能量密度中只需有体块流动的动能密度  $(1/2)\rho_m \mathbf{v}_m^2$ , 不再需要笼统的内能密度  $\mathcal{E}$ （也不再写流体块在外场下的势能，因为已经包含在电磁场能量中）；动量和能量方程中的流体压强  $p$  与粘滞  $\overleftrightarrow{\sigma}$  其实都可以略去了，因为它们所依赖的分子碰撞与分子携带动量的随机转移等机理基础都没有了；只剩带电荷的流体块之间的电磁力（严格地说，是与电荷“绑定”的质量与电磁场之间的能量动量交换，质量之间并不直接相互作用）。我们暂时还会先笼统地写下上述诸多项，读者完全可以将其看作零，不去挖掘这些琐碎的细节而关注电磁场部分。

- 动量守恒：区域动量变化+边界动量流进出+边界接触力冲量+区域彻体力（电磁力）冲量=0

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \mathbf{j}_m d^3x + \oint_{\partial\omega} \mathbf{j}_m \mathbf{v}_m \cdot d\mathbf{A} + \oint_{\partial\omega} \overleftrightarrow{\tau} \cdot d\mathbf{A} - \int_{\omega} \mathbf{f}_e d^3x = 0 \quad (2.3.b)$$

其中  $\mathbf{j}_m = \rho_m \mathbf{v}_m$  为流体动量密度（同时等于 (2.3.a) 中的质量流密度），接触力/应力  $\overleftrightarrow{\tau} = p \mathbb{I} + \overleftrightarrow{\sigma}$  中二项分别是压强  $p$  与粘滞 (viscous stress tensor)  $\overleftrightarrow{\sigma}$ ,  $\mathbb{I}$  为单位矩阵。后文2.5节会有对动量守恒 (2.3.b) 尤其是应力  $\overleftrightarrow{\tau}$  更完整的论述，符号上我们尽量前后一致：后文动量流密度  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}} = \rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \overleftrightarrow{\tau} = \rho \mathbf{v} \mathbf{v} + p \mathbb{I} + \overleftrightarrow{\sigma}$  先拆解成体块流动  $\rho \mathbf{v} \mathbf{v}$  和应力  $\overleftrightarrow{\tau}$ ，而后者再拆解成有迹

<sup>32</sup> 译者注：请注意即使在经典电磁学框架下，电荷守恒自动是Maxwell方程组的推论，并不需要额外单独“要求”电荷守恒；而经典Newton力学下，一般来说质量守恒则是Newton定律（以及基于其形成的动力学方程）之外的假设，与后文2.5节中Galileo相对性（Galileo不变性）一致。简言之如果  $m\mathbf{a} = \mathbf{F}$  整个在Galileo变换下不变，而加速度  $\mathbf{a} = \ddot{\mathbf{x}}$  本身是不变量 ( $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{v}t$ ,  $t$  不变)，如果  $\mathbf{F}$  只依赖于相对位置与相对速度等，则也是不变量，那么质量  $m$  也应该是不变量，在一个参照系中守恒的质量在其他参照系也守恒。

<sup>33</sup> 译者注：相当于说，我们考虑的系统是带电荷的质点及其周遭电磁场，质点之间只有电磁相互作用；所谓碰撞，本身就是经由静电力发生的，已经包含在了电磁相互作用中。

(trace) 的各向同性的压强  $p$  与无迹 (traceless) 的粘滞  $\vec{\tau}$ ; 作者原文中用  $\Delta\vec{\tau}$  来表示粘滞, 我们写得稍微省事一点。

- 能量守恒: 区域能量变化+边界能流进出+区域接触力做功+区域彻体力 (电磁力) 做功=0

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} u_m d^3x + \oint_{\partial\omega} u_m \mathbf{v}_m \cdot \mathbf{dA} + \int_{\omega} \nabla \cdot \vec{\tau} \cdot \mathbf{v}_m d^3x - \int_{\omega} \mathbf{f} \cdot \mathbf{v}_e d^3x = 0 \quad (2.3.c)$$

方程 (2.3.c) 中已经忽略了热流/导热, 其中  $u_m = \frac{1}{2}\rho_m \mathbf{v}_m^2 + \mathcal{E}$  为流体能量密度,  $\vec{\tau}$  是对称张量 (对称矩阵) 因而其功率密度表达式中速度写在前在后并无区别  $\nabla \cdot \vec{\tau} \cdot \mathbf{v}_m = \mathbf{v}_m \cdot \nabla \cdot \vec{\tau}$ 。方程 (2.3.c) 中第三项应力的功率可以像动量方程 (2.3.b) 中那样改写成边界项, 同时需要扣除一个体积分项 (相当于分部积分一次) :

$$\int_{\omega} \nabla \cdot \vec{\tau} \cdot \mathbf{v}_m d^3x = \oint_{\partial\omega} \mathbf{v}_m \cdot \vec{\tau} \cdot \mathbf{dA} - \int_{\omega} \text{tr}(\vec{\tau} \cdot \nabla \mathbf{v}_m) d^3x \quad (2.3.d)$$

将 (2.3.d) 中应力分开  $\vec{\tau} = p \mathbb{I} + \vec{\sigma}$ , 分别看压强与粘滞会有更清晰的物理意义

$$\int_{\omega} \nabla p \cdot \mathbf{v}_m d^3x = \oint_{\partial\omega} p \mathbf{v}_m \cdot \mathbf{dA} - \int_{\omega} p (\nabla \cdot \mathbf{v}_m) d^3x \quad (2.3.e)$$

$$\int_{\omega} \nabla \cdot \vec{\sigma} \cdot \mathbf{v}_m d^3x = \oint_{\partial\omega} \mathbf{v}_m \cdot \vec{\sigma} \cdot \mathbf{dA} - \int_{\omega} \text{tr}(\vec{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v}_m) d^3x \quad (2.3.f)$$

(2.3.e) 是说, (等号左侧) 压强梯度在流体内做的功, 等于 (等号右侧) 压强在流体边界做的功与压缩流体做的功之和。 (2.3.f) 是说, (等号左侧) 粘滞力在流体内做的功, 等于 (等号右侧) 粘滞力在流体边界做的功 (需要流速有在边界切平面内的分量才有非零的功率, 通俗说流体需要有贴着边界面的流动  $\mathbf{v}_m \neq 0$  但  $\mathbf{v}_m \cdot \mathbf{dA} = 0$ , 粘滞力才做功) 与内摩擦耗散 (dissipation) 之和。

在我们的虚拟流体中完全可以认为整个  $\vec{\tau} = 0$ , 也就是说流体除了体块流动造成的动量流  $\mathbf{j}_m \mathbf{v}_m = \rho_m \mathbf{v}_m \mathbf{v}_m$  与能量流  $u \mathbf{v}_m = (\rho_m \mathbf{v}_m^2 / 2 + \mathcal{E}) \mathbf{v}_m$  之外, 并无流体不同部分之间的应力/接触作用力 (只有因为带电荷而与周遭电磁场的相互作用)。 (2.3.b) 和 (2.3.c) 写成微分形式如下<sup>34</sup>:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}_m + \nabla \cdot (\mathbf{j}_m \mathbf{v}_m) + \nabla \cdot \vec{\tau} - \mathbf{f}_e = 0 \quad (2.3.g)$$

---

<sup>34</sup> 译者注: 守恒流连续性方程的微分形式 (2.3.g) 和 (2.3.h) 并不需要先建立 (2.3.b) 和 (2.3.c) 这样的积分形式才能得到; 正相反, 如后文2.5节中将要看到的作者论述, 不仅积分形式完全没必要出现, 而且如压强粘滞这样意义相对直观的量, 也完全可以看作连续性方程中动量流密度/能流密度被划分成的数学特征不同的部分。我们此处先写积分形式只是因为其中一些边界项初看起来更直观。

$$\frac{\partial}{\partial t} u_m + \nabla \cdot (u_m \mathbf{v}_m) + \nabla \cdot \vec{\tau} \cdot \mathbf{v}_m - \mathbf{f}_e \cdot \mathbf{v}_e = 0 \quad (2.3.h)$$

方程 (2.3.g) 和 (2.3.h) 中各自第三项都可以不计，而最重要的都是最后一项：电磁力的冲量与功，其中  $\mathbf{f}_e = \rho_e \mathbf{E} + \mathbf{j}_e \times \mathbf{B}$ 。先看 (2.3.h) 中的电磁力功率，以第一章 (1.3.g) 中的一个 Maxwell 方程  $\nabla \times \mathbf{B} - \mu_0 \epsilon_0 \partial_t \mathbf{E} = \mu_0 \mathbf{j}_e$  将电流密度替换为电磁场表示

$$\mathbf{f}_e \cdot \mathbf{v}_e = \rho_e \mathbf{v}_e \cdot \mathbf{E} = \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{E} = \left( \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B} \cdot \mathbf{E} - \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \cdot \mathbf{E}$$

第一章“位移电流”一节中表达 Maxwell 方程组 (1.3.g) 和 (1.3.h) 时，我们保留了静电 Coulomb 力与静磁 Ampère 力的系数  $k_e$  与  $k_m$ ，上式中已将它们替换成了国际单位习惯的  $\epsilon_0 = 1/4\pi k_e$  和  $\mu_0 = 4\pi k_m$ ；后文第三章和第四章再度出现 Maxwell 理论时，作者会使用更简洁自然的 unratinalized electrostatic units<sup>35</sup>，届时我们再介绍电磁单位选取。接下来我们将  $\mathbf{E}$  和  $\mathbf{B}$  写得尽量对称，在上式中作如下替代

$$\mathbf{E} \cdot \nabla \times \mathbf{B} = -\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \cdot \nabla \times \mathbf{E} = -\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) - \mathbf{B} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

其中最后一个等式用到了另一个 Maxwell 方程 (1.3.h) 中的  $\nabla \times \mathbf{E} + \partial_t \mathbf{B} = 0$ 。然后再改写

$$\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \cdot \mathbf{E} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \mathbf{E}^2 \right), \quad \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \cdot \mathbf{B} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \mathbf{B}^2 \right)$$

我们就得到

$$\mathbf{f}_e \cdot \mathbf{v}_e = -\nabla \cdot \left( \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right) - \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right) \quad (2.3.i)$$

如果我们简记  $\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ ,  $u_e = \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2$ , (2.3.i) 就写成了  $\mathbf{f}_e \cdot \mathbf{v}_e = -\partial_t u_e - \nabla \cdot \mathbf{S}$ ，将其带入能量方程 (2.3.h) 得到

$$\frac{\partial}{\partial t} u_m + \nabla \cdot (u_m \mathbf{v}_m) + \nabla \cdot \vec{\tau} \cdot \mathbf{v}_m + \frac{\partial}{\partial t} u_e + \nabla \cdot \mathbf{S} = 0$$

对于我们讨论的虚拟流体  $\vec{\tau} = 0$ ，没有第三项应力的功（或者我们暂时不关心压强和粘滞如何将机械能转化为内能），立刻可以辨认出  $u_e$  为电磁场能量密度，而  $\mathbf{S}$  为其能流密度 (Poynting vector)，流体场与电磁场的能量联合守恒：

---

<sup>35</sup> 译者注：作者后文第三章写下 Maxwell 方程组的时候所使用的 unratinalized electrostatic units，相当于所谓高斯单位制 (Gaussian units)。

$$\frac{\partial}{\partial t} (u_m + u_e) + \nabla \cdot (u_m \mathbf{v}_m + \mathbf{S}) = 0 \quad (2.3.j)$$

即使根本没有流体<sup>36</sup>, 单独电磁场依然有能流守恒方程  $\partial_t u_e + \nabla \cdot \mathbf{S} = 0$ 。

至此我们已经得到了电磁场能量密度  $u_e$ , 接下来推导其动量流守恒的方程。我们看流体动量守恒方程 (2.3.g) 的电磁力冲量/力本身, 以第一章 (1.3.g) 中的一对Maxwell方程  $\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho_e$  和  $\nabla \times \mathbf{B} - \mu_0 \epsilon_0 \partial_t \mathbf{E} = \mu_0 \mathbf{j}_e$  替换电荷与电流为场表示

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_e &= \rho_e \mathbf{E} + \mathbf{j}_e \times \mathbf{B} = \epsilon_0 (\nabla \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E} + \left( \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E} \right) \times \mathbf{B} \\ &= \epsilon_0 (\nabla \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E} + \frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \left( \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E} \right) \times \mathbf{B} \end{aligned}$$

然后先用第一章 (1.3.h) 中的一个Maxwell方程  $\nabla \times \mathbf{E} + \partial_t \mathbf{B} = 0$  将上式最后一项改写成

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E} \right) \times \mathbf{B} = \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) - \mathbf{E} \times \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} = \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) + \mathbf{E} \times (\nabla \times \mathbf{E})$$

这样整个电磁力表达式就随之变为

$$\mathbf{f}_e = \epsilon_0 ((\nabla \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E} - \mathbf{E} \times (\nabla \times \mathbf{E})) + \frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \left( \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right)$$

然后增添一项, 即第一章 (1.3.h) 中的另一个Maxwell方程  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ , 让上式表达得更对称

$$\mathbf{f}_e = \epsilon_0 ((\nabla \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E} + (\nabla \times \mathbf{E}) \times \mathbf{E}) + \frac{1}{\mu_0} ((\nabla \cdot \mathbf{B}) \mathbf{B} + (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B}) - \epsilon_0 \left( \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right) \quad (2.3.k)$$

---

<sup>36</sup> 译者注: 既然单独电磁场也有动量能流守恒, 为何论证过程需要借助流体呢? 从“已知到未知”的逻辑次序看, 如果没有带电荷质点/带电荷流体的话, 纯粹Maxwell电磁场其场之间并无“直接”相互作用 (即若  $\rho_e = \mathbf{j}_e = 0$ , Maxwell方程中的  $\mathbf{E}$  与  $\mathbf{B}$  本身就没有力和功的概念直接与动量和能量相联系了), 难以进行数学演算; 而从Newton力学已经清楚的是与质量绑定的动量与力、机械能与机械功, 于是就需要经由电磁力 (Lorentz力) 及其功才能推导出对应的场的动量和能量变化 (辨认出场的动量能量形式)。

下一步用向量恒等式  $(\nabla \cdot \mathbf{A})\mathbf{A} + (\nabla \times \mathbf{A}) \times \mathbf{A} = \nabla \cdot (\mathbf{A}\mathbf{A}) - \nabla \left( \frac{1}{2}\mathbf{A}^2 \right)$  将 (2.3.k) 前二项改写成散度形式<sup>37</sup>

$$(\nabla \cdot \mathbf{E})\mathbf{E} + (\nabla \times \mathbf{E}) \times \mathbf{E} = \nabla \cdot \left( \mathbf{EE} - \frac{1}{2}\mathbf{E}^2 \mathbb{I} \right)$$

$$(\nabla \cdot \mathbf{B})\mathbf{B} + (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} = \nabla \cdot \left( \mathbf{BB} - \frac{1}{2}\mathbf{B}^2 \mathbb{I} \right)$$

其中  $\mathbb{I}$  为单位矩阵。而 (2.3.k) 最后一项明显对应能流密度  $\mathbf{S}$  的形式，稍作拼凑就有

$$\mathbf{f}_e = \nabla \cdot \left( \epsilon_0 \mathbf{EE} + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{BB} - \left( \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right) \mathbb{I} \right) - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right) \quad (2.3.l)$$

对照 (2.3.k) 与 (2.3.i) 中规定的电磁场能量密度与能流密度，立刻得到

$$\mathbf{f}_e = \nabla \cdot \left( \epsilon_0 \mathbf{EE} + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{BB} - u_e \mathbb{I} \right) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S} \quad (2.3.m)$$

其中  $c = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$  为光速。简记  $\overleftrightarrow{\sigma}_e = u_e \mathbb{I} - \left( \epsilon_0 \mathbf{EE} + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{BB} \right)$ ，将 (2.3.m) 代入动量方程 (2.3.g) 得

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}_m + \nabla \cdot (\mathbf{j}_m \mathbf{v}_m) + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S} + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma}_e = 0 \quad (2.3.n)$$

如同前边讨论能量的情形，对于虚拟流体可以设置第三项应力  $\overleftrightarrow{\tau} = 0$ （或者将其与第二项流体体块流动合并为总的动量流密度  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}} = \mathbf{j}_m \mathbf{v}_m + \overleftrightarrow{\tau}$ ），立刻可以辨认出  $\mathbf{S}/c^2$  为电磁场动量密度，而  $\overleftrightarrow{\sigma}_e$  为其动量流密度（Maxwell stress tensor），流体场与电磁场的动量联合守恒：

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \mathbf{j}_m + \frac{1}{c^2} \mathbf{S} \right) + \nabla \cdot (\overleftrightarrow{\mathbf{T}} + \overleftrightarrow{\sigma}_e) = 0 \quad (2.3.o)$$

<sup>37</sup> 译者注：该恒等式不妨直接用指标证明，首先： $\left( (\nabla \times \mathbf{A}) \times \mathbf{A} \right)_i = \sum_{jklm} \epsilon_{ijk} \left( \epsilon_{jlm} \partial_l A_m \right) A_k$   
 $= \sum_{klm} (-\delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl}) (\partial_l A_m) A_k = \sum_k (A_k \partial_k A_i - A_k \partial_i A_k) = \sum_k \left( A_k \partial_k A_i - \partial_i \left( \frac{1}{2} A_k A_k \right) \right)$   
 $= \left( (\mathbf{A} \cdot \nabla) \mathbf{A} - \nabla \left( \frac{1}{2} \mathbf{A}^2 \right) \right)_i$ ，其中  $\epsilon_{ijk}$  为对指标完全反对称的Levi-Civita符号（规定  $\epsilon_{123} = 1$ ，交换任意相邻指标相差一个负号，如  $\epsilon_{213} = -1$ ，任意指标重复则得零，如  $\epsilon_{113} = 0$ ）， $\delta_{ij}$  为Kronecker delta符号（其指标值相同得1，否则为零）。有了前边这个等式，之后就很直接： $(\nabla \cdot \mathbf{A}) \mathbf{A} + (\nabla \times \mathbf{A}) \times \mathbf{A} = (\nabla \cdot \mathbf{A}) \mathbf{A} + (\mathbf{A} \cdot \nabla) \mathbf{A} - \nabla \left( \frac{1}{2} \mathbf{A}^2 \right) = \nabla \cdot (\mathbf{AA}) - \nabla \left( \frac{1}{2} \mathbf{A}^2 \right)$ 。

同样即使没有流体，单独电磁场依然有动量流守恒方程  $\partial_t(\mathbf{S}/c^2) + \nabla \cdot \vec{\sigma}_e = 0$ 。一旦找到了电磁场动量流密度  $\vec{\sigma}_e$  和能量密度  $u_e$  的表达式，电磁辐射压强与内能的关系就近在咫尺了。如同作者在后文2.5节所进行的分析，若将电磁场也看作一种流体（其能量动量连续性方程如出一辙），将其对称的“应力”拆解成各向同性的有迹（trace）部分与对称的无迹（traceless）部分，仿佛流体一样处理（参见后文2.5节中 (2.5.8) 和 (2.5.9)），应力  $\vec{\tau}$  中有迹的部分  $\frac{1}{3}(\text{tr } \vec{\tau})$  定义为压强  $p$ ，无迹的部分  $\Delta \vec{\tau}$  定义为粘滞  $\vec{\sigma}$ ）：

$$\vec{\tau} = p \mathbb{I} + \vec{\sigma} = \frac{1}{3}(\text{tr } \vec{\tau}) \mathbb{I} + \Delta \vec{\tau} \quad (2.3.p)$$

如法炮制，我们就得到电磁辐射的压强与内能的比例关系

$$\begin{aligned} p_e &= \frac{1}{3}(\text{tr } \vec{\sigma}_e) = \frac{1}{3}\text{tr} \left( u_e \mathbb{I} - \left( \epsilon_0 \mathbf{E} \mathbf{E} + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} \mathbf{B} \right) \right) \\ &= \frac{1}{3} \left( 3u_e - \left( \epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right) \right) = \frac{1}{3}(3u_e - 2u_e) = \frac{1}{3}u_e \end{aligned} \quad (2.3.q)$$

方程 (2.3.q) 是对一般任意电磁场推导出的，当然也适用于热平衡下的电磁辐射，只要我们承认电磁场这个系统也有温度  $T$  可言，也满足平衡态的热力学方程 (2.3.12)：

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{u_e + p_e}{T} = \frac{4p_e}{T}, \quad \text{即 } d(\ln p_e) = 4d(\ln T) \quad (2.3.r)$$

从 (2.3.r) 就得到 Stefan – Boltzmann 定律，热平衡下的电磁场，其压强与能量密度均与绝对温度的四次方成正比：

$$p_e = \frac{1}{3}u_e \propto T^4 \quad (2.3.s)$$

Stefan – Boltzmann 定律 (2.3.s) 这个结果非比寻常，密切联系着下一章开篇的 Kirchhoff 热辐射定律与 Planck 黑体辐射公式，热平衡下每单位体积电磁场的能量只依赖于温度，其比例系数将是一个普适物理常数（对比理想气体  $p = nkT$ ），其中隐藏着电磁场微观结构的未知信息。

## 热力学定律

经典热力学的内容常常被总结为三条定律。已经提到过，第一定律只不过是能量守恒，我们在 2.1 节中热能的背景下讨论过，接下来第二定律，通常归功于 Clausius，2.2 节中关于热力学效

率的讨论基于此，可以表述为如下原理：不做功就不可能将热量从低温的热库转移到更高温度的热库。我们已经看到，这导致了一个量——熵——的存在，它仅依赖于热力学状态，并且在该状态做可逆变化时满足方程（2.3.1）。这也可以说这是热力学第二定律的替代说法。

第三定律有多种理论表述，其中一些由Walther Nernst（瓦尔特·能斯特，1864–1941）在1906–1912年提出。最富成效的表述似乎是：在绝对零度时可以为所有系统赋予一个共同的熵值（习惯上设为零），因此在绝对零度时，方程（2.3.1）中的积分必须收敛。这特别地意味着，当 $T \rightarrow 0$ 时比热容 $dQ/dT$ 必须消失<sup>38</sup>。这似乎与2.1节对理想气体的结果相矛盾，后者给出了一个不依赖于温度的比热容，无论是对定容还是定压。这个矛盾在实际现实中被避免掉了，因为当温度接近绝对零度时，没有物质保持接近理想气体的状态。我们将在谈到量子力学时看到，如果一个其他方面都自由的粒子被限制在任意固定体积内，那么它无法像在绝对零度下的经典理想气体所要求的那样具有精确的零动量。相比之下，固体可以存在于绝对零度温度，并且在这种极限下它们的比热容确实趋近于零。

## 2.4 分子运动论与统计力学

在上一章中我们看到，截至十九世纪中叶，尤其是基于Bernoulli和Clausius的研究成果，理想气体定律已经确立。然而，尽管该定律是以考虑单个气体分子的运动推导出来的，其结论却仅涉及整块<sup>39</sup>气体的宏观性质，如压强、温度、质量密度和能量密度。为了许多目的，包括化学反应或输运过程的计算，有必要深入一步推导出单个气体粒子运动详细的概率分布。这一工作在James Clerk Maxwell和Ludwig Boltzmann（路德维希·玻尔兹曼，1844–1906）的分子运动论中完成。分子运动论后来被推广为统计力学的形式，特别是由美国理论家Josiah Willard Gibbs（乔赛亚·威拉德·吉布斯，1839–1906）所发展。事实看来，这类方法取得了长足而深远

<sup>38</sup> 译者注：若要 $S(T_1) = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{T} = \int_{T_0}^{T_1} \left( \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} \right) dT$ 在 $T_0 \rightarrow 0$  ( $T_1 > 0$  有限) 时不发散，在所选定的可逆路径上（在特定路径上 $\frac{dQ}{dT}$ 可以表达成单一独立变量 $T$ 的函数）如果主导项 $\frac{dQ}{dT} \propto T^\alpha$ ，那么 $\int_0^{T_1} T^{\alpha-1} dT$ 收敛需要 $\alpha - 1 > -1$ ，即 $\alpha > 0$ ，这也就意味着 $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} \propto \lim_{T \rightarrow 0} T^\alpha = 0$ ，也就是沿着任意可逆路径趋于绝对零度时任意系统的热容量必须趋于零，当然每单位质量的热容量（比热容）也必须趋于零。

<sup>39</sup> 译者注：原文bulk gas我们翻译成了整块气体。物理学模型中，对一个系统会进行划分：bulk一般指宏观整体大块物质（尤其指体系内部），相对于surface表面（体系边界）等作区分；bulk也相对于微观做区分，我们在后文经常翻译成“体块”，比如bulk property指的是远大于微观尺度的宏观体块性质（尽管体块在宏观看可以很微小，其性质表现依然是巨量微观原子分子的总体平均效果），而非微观的原子分子尺度的性质。

的进展，不仅与热力学建立了对应关系，还在假设宏观物质乃是由极其大量粒子所组成的基础上解释了热力学原理，从而帮助确立了原子的真实存在<sup>40</sup>。

## MAXWELL-BOLTZMANN 分布

1860年，Maxwell（麦克斯韦）考虑了平衡态气体中任意分子速度  $x$ 、 $y$  和  $z$  分量的概率分布函数  $P(v_x, v_y, v_z)$  的形式<sup>41</sup>。概率分布函数定义为，当这些分量分别处于  $v_x$  到  $v_x + dv_x$ 、 $v_y$  到  $v_y + dv_y$ 、 $v_z$  到  $v_z + dv_z$  的区间时，其概率的形式为

$$P(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

他假设（没有给出像样的理由）粒子的任何速度分量处于特定范围内的概率与其它速度分量并无关联。于是  $P(v_x, v_y, v_z)$  必须与仅含  $v_x$  的函数成正比，且其系数只取决于  $v_y$  和  $v_z$ ，类似地对  $v_y$  和  $v_z$  也如此。因此， $P(v_x, v_y, v_z)$  必须取以下乘积形式：

$$P(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) g(v_y) h(v_z)$$

旋转对称性进一步要求  $P$  只能依赖于速度的大小，而非其方向，因而只能依赖于  $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ 。若要具有  $f(v_x) g(v_y) h(v_z)$  形式且是  $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  的函数，只能正比于指数：

$$P(v_x, v_y, v_z) \propto \exp\left(-C(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right)$$

常数  $C$  必须是正数，这样  $P$  在大速度下才不会发散“爆掉”，从而才可能使总概率等于单位一一也必须如此。设定  $C$  为正数，并令每个粒子的总概率（即  $P$  对所有速度的积分）等于一，得到比例因子：

$$P(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{C}{\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-C(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right)$$

我们可以藉此来计算速度分量的方均值：

<sup>40</sup> 译者注：原文the reality of atoms，指的是原子不只作为思想概念和理论模型，并且作为（与可观测量密切联系甚至不可或缺的）现实/真实，可以译为“原子的真实性”。

<sup>41</sup> 作者注：J. C. Maxwell, 《哲学杂志》19卷, 19页; 20卷, 21页 (1860年) (Phil. Mag. 19, 19; 20, 21 (1860))。这篇文章收录于Brush的《气体的分子运动论——经典论文选集与历史评论》(The Kinetic Theory of Gases – An Anthology of Classic Papers with Historical Commentary)，已列在参考书目中。

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{2C}$$

Clausius通过设定  $mv_{\perp}^2 = kT$  引入了绝对温度  $T$ , 其中  $k$  是一个常数, 需要通过实验确定,  $v_{\perp}$  是速度在垂直于容器壁方向上的分量, 对于各向同性的速度分布来说可以取任意方向。因此常数  $C$  一定由  $C = m/2kT$  给出, 而Maxwell分布则取得形式

$$P(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT \right) \quad (2.4.1)$$

正如我们在2.2节末尾所见, 理想气体中  $mv_{\perp}^2 = kT$  的要求导致了  $C = m/2kT$ , 也确保了 (除一个任意常数因子外)  $T$  就是由Carnot循环效率所定义的绝对温度。

Boltzmann在1868年以更令人信服的方式推导了概率分布函数  $P$  的公式<sup>42</sup>。他定义了一个量

$$H \equiv \overline{\ln P} = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z P(\mathbf{v}) \ln P(\mathbf{v})$$

并证明气体粒子碰撞总是导致  $H$  的减少, 直至达到一个极小值——在极小值时  $P(\mathbf{v})$  就是麦克斯韦-玻尔兹曼 (Maxwell-Boltzmann) 分布函数。Gibbs在1901年给出了这个  $H$ -定理的一个推广<sup>43</sup>。这个推广和证明由下文给出, 并应用于气体。

我们给出更多推导Maxwell速度分布函数的细节, 首先稍微完整定义单粒子速度概率分布:

- 考虑一个 (相对于粒子尺寸) 几乎无穷大的气体系统, 已经处于不随时间变化的平衡态, 分布函数都不含时间, 没有任何一个粒子比其他的更特别, 每个粒子的分布函数都一样:

对整个体系, 总可以谈  $t$  时刻第1个粒子处在位置  $\mathbf{x}_1$ , 速度  $\mathbf{v}_1$  附近, 且第2个粒子处在位置  $\mathbf{x}_2$ , 速度  $\mathbf{v}_2$  附近, 且…第  $N$  个粒子处在位置  $\mathbf{x}_N$ , 速度  $\mathbf{v}_N$  附近, 这所有  $N$  个粒子的联合概率分布  $P(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{v}_N, t)$ 。我们不仅假设了  $P$  不显含  $t$  (即  $\partial P / \partial t = 0$ ) , 而且假设了每个单粒子分布 (边缘分布) 都跟第1个粒子的  $P(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1)$  一样:

---

<sup>42</sup> 作者注: L. Boltzmann, 《会议记录: 维也纳科学院》第二部分, 66卷, 875页 (1872年) (Sitz. Ber. Akad. Wiss. (Vienna), part II, 66, 875 (1872))。这篇文章的英文翻译收录在Brush的《气体的分子运动论——经典论文选集与历史评论》 (*The Kinetic Theory of Gases – An Anthology of Classic Papers with Historical Commentary*) 中, 已列在参考书目中。

<sup>43</sup> 作者注: J. W. Gibbs, 《统计力学的基本原理, 特别参考热力学的理性基础而发展》 (*Elementary Principles of Statistical Mechanics, Developed with Especial Reference to The Rational Foundation of Thermodynamics*) (Scribner出版社, 纽约, 1902年 (Scribner, New York, 1902) )。

$$P(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1) = \int P(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{v}_N) d^3\mathbf{x}_2 d^3\mathbf{v}_2 \dots d^3\mathbf{x}_N d^3\mathbf{v}_N$$

- 对单粒子分布  $P(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ , 经常进一步假设位置与速度分布是独立的  $P(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = P(\mathbf{x})P(\mathbf{v})$ , 比如无外力场时认为气体内部分布是平移不变的, 此处与彼处并无不同, 于是  $P(\mathbf{x}) = 1/V$  为均匀分布, 其中  $V$  是气体系统体积。无论怎样, 积分掉位置就得到速度分布

$$P(\mathbf{v}) = \int_V P(\mathbf{x}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{x}$$

Maxwell得到速度分布函数  $P(\mathbf{v})$  的方法十分高超, 几乎只用到了各种“对称性”考虑:

- 气体内部分布是各向同性的, 没有任何方向特殊, 于是  $P(\mathbf{v})$  只依赖于  $|\mathbf{v}|$  或  $\mathbf{v}^2$ , 不妨计作

$$P(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v}^2) \quad (2.4.a)$$

- 同样道理也可以说成, 任何方向速度分量的分布都是同一函数 (特别是, 取3个坐标基底方向) :  $P(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v}) = P(v_x) = P(v_y) = P(v_z), \forall \hat{\mathbf{e}}$ ; 不妨将这个函数计作  $P(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v}) = g((\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v})^2)$ , 注意各向同性要求即便这一个分量也是只论大小无论方向 (正负) 的,

$$g((\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v})^2) = \int_{\mathbb{R}^2} P(\mathbf{v}) d^2\mathbf{v}_{\perp} = \int_{\mathbb{R}^2} f(\mathbf{v}^2) d^2\mathbf{v}_{\perp} \quad (2.4.b)$$

其中  $\mathbf{v}_{\perp}$  是垂直于  $\hat{\mathbf{e}}$  的平面向量 (有平面内2个独立分量) ;

- 同样道理还可以说成, 速度投影到任何平面的分量, 其分布也都是同一函数 (比如, 垂直于  $\hat{\mathbf{e}}$  的平面内  $\mathbf{v}_{\perp}$  这个分量的分布) 。不妨将这个函数计作  $P(\mathbf{v}_{\perp}) = h(\mathbf{v}_{\perp}^2)$ , 注意各向同性要求, 3维速度向任何线性子空间, 如1维直线或2维平面的投影, 其分布都不依赖于在该子空间内的方向, 而只依赖于其大小,

$$h(\mathbf{v}_{\perp}^2) = \int_{\mathbb{R}} P(\mathbf{v}) d(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v}) = \int_{\mathbb{R}} f(\mathbf{v}^2) d(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v}) \quad (2.4.c)$$

其中  $\mathbf{v}_{\perp}$  是垂直于  $\hat{\mathbf{e}}$  的平面向量。

- Maxwell的关键假设是: 相互垂直的速度分量作为随机变量是独立的, 其联合分布 (2.4.a) 就是各自分布 (2.4.b) 与 (2.4.c) 的乘积。我们 also 可以说成, 任意方向速度分量的分布 (2.4.b) 与其垂直平面上速度分量的分布 (2.4.c) 彼此无关, 于是

$$f(\mathbf{v}^2) = f((\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v})^2 + \mathbf{v}_{\perp}^2) = g((\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v})^2) h(\mathbf{v}_{\perp}^2), \forall \hat{\mathbf{e}} \quad (2.4.d)$$

这是个关键的函数方程。我们希望确定函数  $f, g, h$  的形式，方便起见改一下自变量的名字，再注意到这些函数作为概率分布都是非负的可以取对数（这种步骤并不关键，只是方便），于是有

$$\ln f(x+y) = \ln g(x) + \ln h(y) \quad (2.4.e)$$

其中  $x, y$  是独立变量且均  $\geq 0$ 。

- 只要再假设所涉及的函数都性质良好到可微分，就可以 (2.4.e) 两侧微分得到

$$\frac{f'(x+y)}{f(x+y)}(dx+dy) = \frac{g'(x)}{g(x)}dx + \frac{h'(y)}{h(y)}dy$$

移项写成全微分为零（或者看作一个2维向量  $\mathbf{V}$  与  $d\mathbf{x} = (dx, dy)$  内积  $\mathbf{V} \cdot d\mathbf{x} = 0$  的形式）

$$\left( \frac{f'(x+y)}{f(x+y)} - \frac{g'(x)}{g(x)} \right) dx + \left( \frac{f'(x+y)}{f(x+y)} - \frac{h'(y)}{h(y)} \right) dy = 0$$

由于  $d\mathbf{x}$  是任意的，于是得到唯一可能性  $\mathbf{V} = 0$ ，也就是

$$\frac{f'(x+y)}{f(x+y)} = \frac{g'(x)}{g(x)} = \frac{h'(y)}{h(y)} = -C \quad (2.4.f)$$

其中  $C$  为不依赖于  $x, y$  的常数。这是因为上述表达式 (2.4.f) 中  $g'(x)/g(x)$  不含  $y$  而  $h'(y)/h(y)$  不含  $x$ ，二者竟然恒等，只能是既不含  $x$  又不含  $y$ 。这样就解出来了，我们恢复原先 (2.4.d) 的自变量样子：

$$\frac{f'(\mathbf{v}^2)}{f(\mathbf{v}^2)} = (\ln f(\mathbf{v}^2))' = -C$$

不仅  $f$  是个指数的样子：

$$P(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v}^2) \propto \exp(-C\mathbf{v}^2) \quad (2.4.g)$$

而且速度任何投影分量的分布，如线投影  $g$ ，面投影  $h$ ，都是同样指数形式，共享常数  $C$ ：

$$P(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v}) = g((\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v})^2) \propto \exp(-C(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v})^2), \quad P(\mathbf{v}_\perp^2) = h(\mathbf{v}_\perp^2) \propto \exp(-C\mathbf{v}_\perp^2) \quad (2.4.h)$$

截止此，将粒子速度  $\mathbf{v}$  看作随机变量的话（或者其任何分量都可以），Maxwell的上述模型得到其概率分布是个正态分布（Gauss分布），对单一变量  $x$  的概率密度  $p(x)$  标准形式为：

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.4.i)$$

其中均值（期望） $\bar{x} = \mu$ , 方差 $\overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = \sigma^2$ 。从Maxwell速度分布(2.4.g)无论直接积分计算，还是对照上述正态分布形式(2.4.i)（ $\mathbf{v}$ 相当于3个独立变量），均得到粒子平均速度 $\bar{\mathbf{v}} = 0$ , 方均 $\overline{\mathbf{v}^2} = 3/2C$ , 后者则由Clausius对气体压强的推导与理想气体实验定律联系起来：由 $\overline{m(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{v})^2} = kT$ , 得 $\overline{m\mathbf{v}^2} = 3m/2C = 3kT$ , 于是 $C = m/2kT$ 。

## 广义的H定理

考虑一个具有许多自由度的大系统，例如一个有很多分子的气体（但不非得是气体）。系统的状态被参数化成了许多变量，我们用符号 $\alpha$ 来概括这些变量。（例如，对于单原子气体， $\alpha$ 表示原子1、2、…等的位置 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots$ 和动量 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots$ ；对于多原子分子的气体， $\alpha$ 还包括每个分子的空间定向及其变化率<sup>44</sup>。）我们用 $d\alpha$ 标记这些参数的一个无穷小范围。（例如，对于单原子气体， $d\alpha$ 表示乘积 $d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{x}_2 d^3\mathbf{p}_2 \dots$ ，亦称相空间体积。）我们定义 $\mathcal{P}(\alpha)$ ，使得系统的参数处于 $\alpha$ 周围的一个无穷小范围 $d\alpha$ 内的概率为 $\mathcal{P}(\alpha)d\alpha$ ，并且 $\mathcal{P}$ 已经归一化，使得 $\int \mathcal{P}(\alpha) d\alpha = 1$ 。定义：

$$H \equiv \overline{\ln \mathcal{P}} = \int \mathcal{P}(\alpha) d\alpha \ln \mathcal{P}(\alpha) \quad (2.4.2)$$

Gibbs证明了 $H$ 总是减小，直到达到一个极小值，在此极值处， $\mathcal{P}(\alpha)$ 与一个指数成正比，指数上是各种守恒量（例如总能量）的线性组合。

**证明：**

定义一个微分变化率 $\Gamma(\alpha \rightarrow \beta)$ ，使得系统从状态 $\alpha$ 转移到状态 $\beta$ 附近 $d\beta$ 范围内的速率为 $\Gamma(\alpha \rightarrow \beta) d\beta$ 。当系统从 $\beta$ 附近的状态范围 $d\beta$ 转移到 $\alpha$ 附近的状态范围 $d\alpha$ ，概率 $\mathcal{P}(\alpha)d\alpha$ 会增加；而当系统从 $\alpha$ 附近的状态范围 $d\alpha$ 转移到 $\beta$ 附近的状态范围 $d\beta$ 时， $\mathcal{P}(\alpha)d\alpha$ 则会减少。所以

$$\frac{d\mathcal{P}(\alpha) d\alpha}{dt} = \int d\beta [\mathcal{P}(\beta) \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) d\alpha - \mathcal{P}(\alpha) d\alpha \Gamma(\alpha \rightarrow \beta)]$$

或者，消去微分 $d\alpha$ ,

<sup>44</sup>译者注：比如，双原子分子看作一根小线段或者一个小向量的话， $\alpha$ 需要包括线段/向量在空间的方向，可以是2个角变量，以及角变量的变化率（角速度）。

$$\frac{d\mathcal{P}(\alpha)}{dt} = \int d\beta [\mathcal{P}(\beta) \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) - \mathcal{P}(\alpha) \Gamma(\alpha \rightarrow \beta)] \quad (2.4.3)$$

(注意，这个式子隐含了  $\int d\alpha \mathcal{P}(\alpha)$  不随时间变化<sup>45</sup>，如其所必须。另外，消去  $d\alpha$  是合规的，因为像  $d\alpha$  这样的相空间体积并不随时间变化。) 现在使用  $(d/dt)y \ln y = (\ln y + 1)(dy/dt)$ ，于此给出：

$$\frac{dH}{dt} = \iint d\alpha d\beta (\ln \mathcal{P}(\alpha) + 1) [\mathcal{P}(\beta) \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) - \mathcal{P}(\alpha) \Gamma(\alpha \rightarrow \beta)]$$

将方括号中第二项所引出的，也就是第二个双重积分中的  $\alpha$  和  $\beta$  互换：

$$\frac{dH}{dt} = \iint d\alpha d\beta \mathcal{P}(\beta) \ln \left( \frac{\mathcal{P}(\alpha)}{\mathcal{P}(\beta)} \right) \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) \quad (2.4.4)$$

现在使用不等式：对于任何正数  $x$  和  $y$ ，都有  $y \ln(x/y) \leq x - y$ 。（要证明这一点，只需注意到：当  $x = y$  时， $y \ln(x/y) - x + y$  为零，而其对  $x$  的导数是  $-(x - y)/x$ ，因此当  $x < y$  时它从下方单调接近零，而当  $x > y$  时又单调减小<sup>46</sup>）由此得出：

$$\frac{dH}{dt} \leq \iint d\alpha d\beta [\mathcal{P}(\alpha) - \mathcal{P}(\beta)] \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) \quad (2.4.5)$$

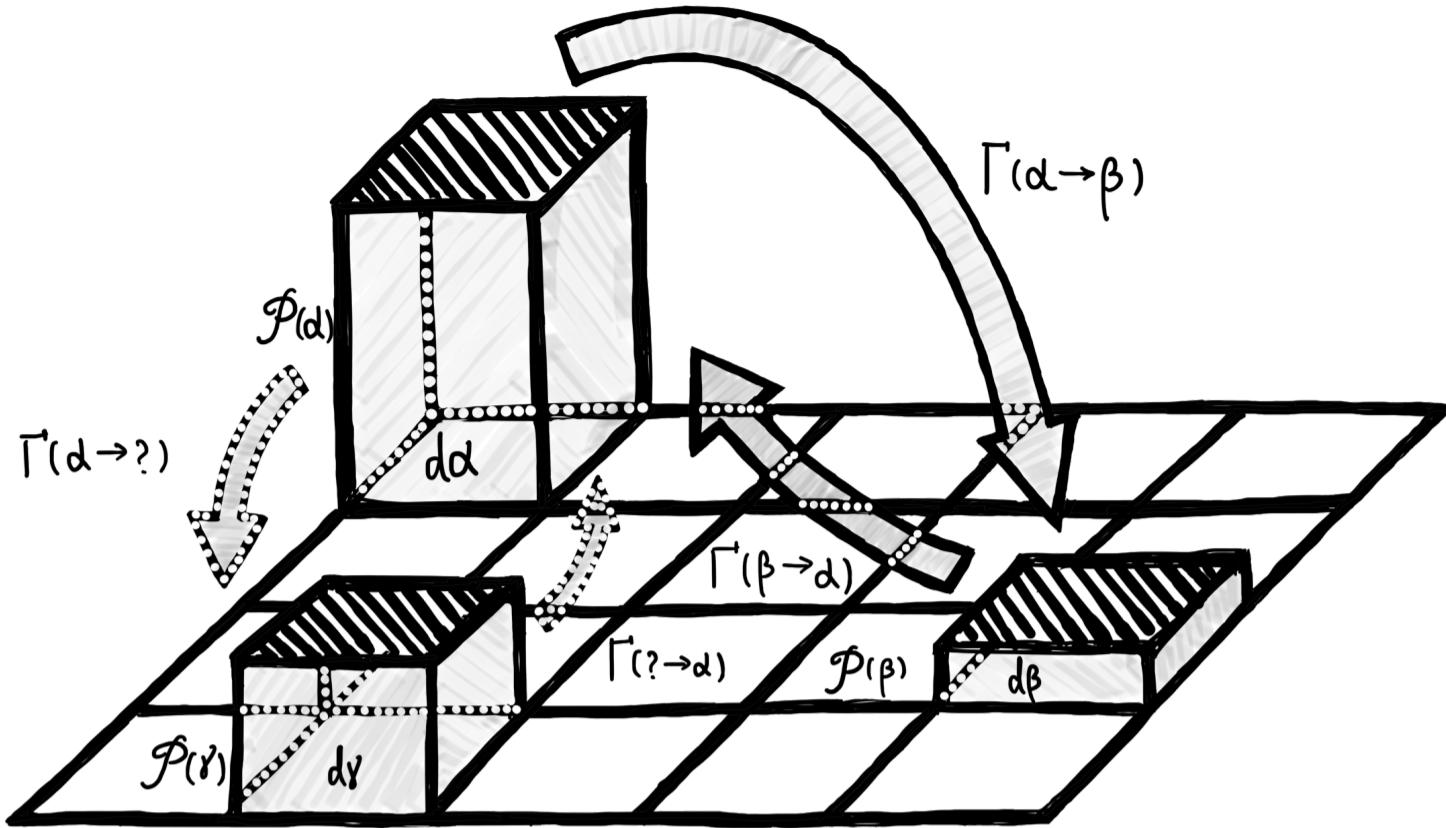
再次交换  $\alpha$  和  $\beta$ ，这次是在第一个双重积分中：

$$\frac{dH}{dt} \leq \iint d\alpha d\beta \mathcal{P}(\beta) [\Gamma(\alpha \rightarrow \beta) - \Gamma(\beta \rightarrow \alpha)] \quad (2.4.6)$$

原始证明中假设了物理定律在时间流动方向反转下不变，因此有  $\Gamma(\beta \rightarrow \alpha) = \Gamma(\alpha \rightarrow \beta)$ ，所以公式 (2.4.6) 说的是  $H$  随着时间减少，与  $H$  定理符合。在1964–1970年对中性K介子的衰

<sup>45</sup> 译者注：(2.4.3) 两侧一同对  $\alpha$  积分，右侧的二项在交换积分哑元  $\alpha$  和  $\beta$  后是一样的，相互抵消。

<sup>46</sup> 译者注：此处不等式是说，变量  $u$  与  $\ln u$  二者，函数值至少相差1，即  $u - \ln u \geq 1$ 。十分容易证明： $(d/du)(u - \ln u) = 1 - 1/u$  在  $u < 1$  和  $u > 1$  分别为负和为正，于是  $u = 1$  时达到最小值  $(u - \ln u)|_{u=1} = 1$ 。然后只需令  $u = x/y$  即得到  $\ln(x/y) \leq x/y - 1$ 。



译者图 2.4：网格将相空间分割成一个个状态  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  及其附近微分区域  $d\alpha, d\beta, d\gamma, \dots$ ，概率分布  $\mathcal{P}$  将总量固定等于 1 的全部概率分配到一个个微分区域上，状态  $\alpha$  附近  $d\alpha$  分配到  $\mathcal{P}(\alpha)d\alpha$  这么多概率量，表示为图中柱体，其他状态各自拥有相应的柱体。每单位时间内， $\alpha$  状态上每单位概率量，即图中每单位柱体体积，向另一状态  $\beta$  转出  $\Gamma(\alpha \rightarrow \beta)$  这么多概率量，同时  $\beta$  状态上每单位概率量（图中另一个柱体每单位体积）向  $\alpha$  转入  $\Gamma(\beta \rightarrow \alpha)$  这么多概率量。每单位时间内  $\alpha$  上概率量变化，即柱体体积净变化，要把向所有状态转出和从所有状态转入都算上。这个框架并不要求“连续局部传输（ $\alpha$  只能与紧挨着的邻居状态转出转入）”，可以远程传送。

变研究中发现，时间反演不变性并不精准成立<sup>47</sup>。幸运的是， $H$  定理存活了下来，因为在量子力学中非常广泛的基础上，可以不使用时间反演不变性而证明<sup>48</sup>：

$$\int d\alpha [\Gamma(\alpha \rightarrow \beta) - \Gamma(\beta \rightarrow \alpha)] = 0 \quad (2.4.7)$$

有了公式 (2.4.6)，就足以要求  $dH/dt \leq 0$ ，正如所要证明的那样。

参见译者图 2.4，解释一下微分变化率 (differential rate)  $\Gamma(\alpha \rightarrow \beta)$  这个概念。微分的意思是对参数微分，所谓微分变化率  $\Gamma(\alpha \rightarrow \beta)$  此处指的是，每单位时间  $dt$ ，每单位参数空间  $d\beta$ ，从状态  $\alpha$  附近转移到状态  $\beta$  附近的概率百分比有多少。比如，倘若只有一个参数，单位是米，

<sup>47</sup> 作者注：K. R. Shubert 等人，《物理学快报》，13, 138 (1964) (Phys. Lett. 13, 138 (1964))。这一点在 J. H. Christensen, J. W. Cronin, V. L. Fitch 和 R. Turlay 的早期实验中已有强烈的暗示，见《物理学评论快报》，13, 138 (1964) (Phys. Rev. Lett. 13, 138 (1964))。

<sup>48</sup> 作者注：若要一个非常普适的证明，并参考了他人的早期研究，参见 S. Weinberg, 《场的量子理论》(The Quantum Theory of Fields)，第一卷，第150–151页（剑桥大学出版社，剑桥，英国，1995，2005）(Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995, 2005)。

$\Gamma(\alpha \rightarrow \beta)$  用单位表达可以是“多少概率比例每秒每米”。我们不妨只看  $dt$  内迁出参数区域  $d\alpha$  而迁入参数区域  $d\beta$  的概率  $d\mathcal{P}(\alpha) d\alpha \Big|_{\text{output}}$ , 其满足这样一个“衰减”关系: 迁出的概率  $d\mathcal{P}(\alpha) d\alpha \Big|_{\text{output}}$  总是正比于迁出前  $d\alpha$  中当时还剩下的概率  $\mathcal{P}(\alpha) d\alpha$ , 即

$$\frac{d\mathcal{P}(\alpha) d\alpha \Big|_{\text{output}}}{\mathcal{P}(\alpha) d\alpha} = -\Gamma(\alpha \rightarrow \beta) d\beta dt \quad (2.4.j)$$

等式 (2.4.j) 左侧相当于原参数区域  $d\alpha$  中变化 (减少) 的概率比例 (概率的百分比), 而右侧负号代表迁出, 可以迁入的范围  $d\beta$  越大, 时间  $dt$  越长, 迁出的概率比例越多, 而  $\Gamma(\alpha \rightarrow \beta)$  则是这个瞬间这一对参数位置的“(微分) 概率比例转移率”。迁入是类似的:

$$\frac{d\mathcal{P}(\alpha) d\alpha \Big|_{\text{input}}}{\mathcal{P}(\beta) d\beta} = \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) d\alpha dt \quad (2.4.k)$$

从  $d\beta$  迁入  $d\alpha$  的概率  $\mathcal{P}(\alpha) d\alpha$  总是正比于迁入前  $d\beta$  内所拥有的概率  $\mathcal{P}(\beta) d\beta$ , 而这部分概率迁入的比例正是等式 (2.4.k) 左侧, 等式右侧正号代表迁入, 也是可以迁入的范围  $d\alpha$  越大, 时间  $dt$  越长, 迁入的概率比例越多, 而  $\Gamma(\beta \rightarrow \alpha)$  则是这个瞬间这一对参数位置的反向的“(微分) 概率比例转移率”。单看迁出迁入这一对方程 (2.4.j) 与 (2.4.k), 与入门教材中经常出现的“指数衰减”, “指数增长”样式完全一致。这样一种概率流动方式自动保证了流入流出最终总量不变, 只需要把下方第二个等式积分中前一半或后一半积分哑元名字对换一下  $\alpha \leftrightharpoons \beta$ , 不影响积分结果:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \mathcal{P}(\alpha) d\alpha &= \iint d\beta [\mathcal{P}(\beta) \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) d\alpha - \mathcal{P}(\alpha) d\alpha \Gamma(\alpha \rightarrow \beta)] \\ &= \iint [d\alpha d\beta \mathcal{P}(\beta) \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) - d\beta d\alpha \mathcal{P}(\alpha) \Gamma(\alpha \rightarrow \beta)] = 0 \end{aligned}$$

依据  $\Gamma(\alpha \rightarrow \beta)$  所表示的意义, 也不妨称其为状态转移率 (transition rates), 或者如量子力学称跃迁率。如果我们提前假设时间反演对称, 最基础层面上转移/跃迁率不区分方向, 即  $\Gamma(\alpha \rightarrow \beta) = \Gamma(\beta \rightarrow \alpha)$ , 那么也可以简化证明  $H$  定理的步骤如下: 将  $d\mathcal{P}/dt$  代入  $dH/dt$  得到

$$\frac{dH}{dt} = \iint d\alpha d\beta (\ln \mathcal{P}(\alpha) + 1) [\mathcal{P}(\beta) \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) - \mathcal{P}(\alpha) \Gamma(\alpha \rightarrow \beta)] \quad (2.4.l)$$

在上述积分表达式 (2.4.l) 中交换积分哑元  $\alpha \leftrightharpoons \beta$ , 得到等价的

$$\frac{dH}{dt} = \iint d\alpha d\beta (\ln \mathcal{P}(\beta) + 1) [\mathcal{P}(\alpha) \Gamma(\alpha \rightarrow \beta) - \mathcal{P}(\beta) \Gamma(\beta \rightarrow \alpha)]$$

$$= - \iint d\alpha d\beta (\ln \mathcal{P}(\beta) + 1) [\mathcal{P}(\beta) \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) - \mathcal{P}(\alpha) \Gamma(\alpha \rightarrow \beta)] \quad (2.4.m)$$

二个积分形式 (2.4.l) 与 (2.4.m) 相加就可以将  $dH/dt$  写成更对称的形式：

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \iint d\alpha d\beta (\ln \mathcal{P}(\alpha) - \ln \mathcal{P}(\beta)) [\mathcal{P}(\beta) \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) - \mathcal{P}(\alpha) \Gamma(\alpha \rightarrow \beta)]$$

提出公共因子  $\Gamma(\alpha \rightarrow \beta) = \Gamma(\beta \rightarrow \alpha)$ , 则

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \iint d\alpha d\beta \Gamma(\alpha \rightarrow \beta) (\ln \mathcal{P}(\alpha) - \ln \mathcal{P}(\beta)) (\mathcal{P}(\alpha) - \mathcal{P}(\beta)) \quad (2.4.n)$$

注意到对数函数  $\ln x$  随  $x$  单调增, 于是  $(\ln x - \ln y)(x - y) \geq 0$ , 而且 (下文有说明!)  $\Gamma(\alpha \rightarrow \beta) \geq 0$ , (2.4.n) 中整个被积分量  $\geq 0$ , 这样就得到  $dH/dt \leq 0$ 。

让我们暂停一刻细想这个结果的非凡之处。 $H$  随时间减小表明过去与未来之间有一个根本的区别, 即使底层的微观物理规律对时间流向完全对称——正如我们所看到的, 它最初就是在时间反演不变的假设下推导出来的——这个结果依然适用。过去和未来的差别在日常生活中是显而易见的: 一只摔在地板上的玻璃杯会碎裂, 将其动能化为地板上的热, 但躺在地板上的玻璃碎片不会从地板上吸取能量并跳起来重新组合成一个杯子。但这种差别源自何处呢? 正是将概率概念引入物理学, 才在过去与未来之间创造了不对称。我们可以尝试重写基本方程 (2.4.3) 的概率变化率, 将  $t$  替换为  $-t$ ,

$$\frac{d\mathcal{P}(\alpha)}{-dt} = \int d\beta [\mathcal{P}(\beta) [-\Gamma(\beta \rightarrow \alpha)] - \mathcal{P}(\alpha) [-\Gamma(\alpha \rightarrow \beta)]]$$

但是这样一来我们就不得不将变化率  $\Gamma$  换成  $-\Gamma$ , 但这没有意义, 因为这些变化率必须是正的。正是条件  $\Gamma \geq 0$  与方程 (2.4.3) 共同确定了时间流动的方向。我们也可以在推导方程 (2.4.5) 中看到这一点, 只有假设  $\Gamma(\beta \rightarrow \alpha)$  是正的, 才能从方程 (2.4.4) 得出前者。

## LIOUVILLE 定理 \*

正如作者所讲,  $H$ -定理出现的时间反演不对称, 并非微观最基础物理学规律的直接结果 (基本定律可以是时间反演完全对称的), 而是从概率转移方程 (2.4.3) 这样的描述就已经被人为引入了。事实上, 如果我们直接用物理学所建立的基本定律 (所谓“第一性原理”, 如Newton定律) 构造微观模型去看相空间的概率分布  $\mathcal{P}(\alpha)$  到底如何变化, 至少经典力学的刘维尔定理

(Liouville's theorem) 会给出很有趣的结果，促使我们更较真思考不对称的来源。译者补充这一节先证明Liouville定理的二种形式，下一节再与  $H$ -定理进行比较分析。

完整的Liouville定理一般是在哈密顿力学 (Hamiltonian mechanics) 表述形式中证明的，这里我们不打算采用Hamilton力学的完整形式，只需从更简单的Newton力学表述形式来探讨即可。如果所谓气体模型微观上是一个Newton力学的质点系统，其能量表达式（或称哈密顿量 Hamiltonian）可以写作

$$\mathcal{H} = \mathcal{K}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) + \mathcal{V}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

其中动能  $\mathcal{K}$  用质点动量  $\mathbf{p}_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$  表示：

$$\mathcal{K}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + \dots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m_N} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}$$

而势能  $\mathcal{V}$  常见形式是每二质点之间相互作用能之和，用质点位置  $\mathbf{x}_i$  表示：

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) &= V_{12}(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|) + V_{13}(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_3|) + \dots + V_{1N}(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_N|) \\ &+ V_{23}(|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_3|) + \dots + V_{2N}(|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_N|) + \dots + V_{N-1,N}(|\mathbf{x}_{N-1} - \mathbf{x}_N|) = \sum_{i < j} V_{ij}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \end{aligned}$$

要求这个能量函数  $\mathcal{H}$  是常数（守恒量）， $d\mathcal{H}/dt = 0$ ，就可以得到系统完整的动力学方程

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i - \sum_{i < j} \left( \mathbf{F}_{ij} \cdot \dot{\mathbf{x}}_i + \mathbf{F}_{ji} \cdot \dot{\mathbf{x}}_j \right) = \sum_i \dot{\mathbf{x}}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i - \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} \cdot \dot{\mathbf{x}}_i = 0$$

其中使用了  $\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} = \dot{\mathbf{x}}_i$ ，相互作用力  $\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{x}_i} V_{ij}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) = -\hat{\mathbf{e}}_{ij} V'_{ij}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) = -\mathbf{F}_{ji}$  自动满足 Newton 第三定律 ( $\nabla_{\mathbf{x}}$  表示对下标  $\mathbf{x}$  的梯度， $V'(\dots)$  表示  $V$  对其整个宗量 ( $\dots$ ) 的导数)，而  $\hat{\mathbf{e}}_{ij} = \frac{\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$  是从质点  $j$  位置指向质点  $i$  位置的单位向量 ( $V_{ij}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$  这样的势能形式只能产生吸引或排斥力)。将同一个质点所受的力合并在一起，

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_i \dot{\mathbf{x}}_i \cdot \left( \dot{\mathbf{p}}_i - \sum_j \mathbf{F}_{ij} \right) = 0$$

注意到每个  $\dot{\mathbf{x}}_i$  都是独立的（也可以说成是，给予一个小时  $\delta t$ ，每个位置坐标  $\mathbf{x}_i$  都可以独立变化  $\delta \mathbf{x}_i = \dot{\mathbf{x}}_i \delta t$ ，坐标之间没有相互约束），立刻得到动力学方程  $\dot{\mathbf{p}}_i - \sum_j \mathbf{F}_{ij} = 0$ ,  $\forall i$ ，正是熟悉的Newton第二定律形式。现在我们特意将动力学方程写成由  $\mathcal{H}$  表达的十分对称的形式：

$$\dot{\mathbf{x}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} = \nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{K}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = \nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{H}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \sum_j \mathbf{F}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{x}_i} \sum_j V_{ij}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) = -\nabla_{\mathbf{x}_i} \mathcal{V}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = -\nabla_{\mathbf{x}_i} \mathcal{H}$$

这还不够方便，我们再对参数重新编号，不再用  $i$  表示第几个粒子，也不再用原先三维空间向量的符号。而直接重新规定  $i = 1, 2, 3, \dots, 3N$ ，顺序下来每3个一组是原先一个粒子对应的标号，如  $i = 7, 8, 9$  是原先第3个粒子的编号， $x_7, x_8, x_9$  是其位置坐标， $p_7, p_8, p_9$  是其动量坐标。这样就能立即重写上述方程为Hamilton力学的样子：

$$\dot{x}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \quad (2.4.o)$$

这  $N$  个粒子系统的相空间是  $6N$  维的，参数  $\alpha$  就是全部位置  $x_1, x_2, \dots, x_{3N}$  和动量  $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$ ，相空间体积元  $d\alpha$  之前写作  $d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{x}_2 d^3\mathbf{p}_2 \cdots d^3\mathbf{x}_N d^3\mathbf{p}_N$ ，按新的编号规定就是  $d\alpha = dx_1 dp_1 dx_2 dp_2 \cdots dx_{3N} dp_{3N}$ 。藉此我们来证明Liouville定理的二种表达形式。

我们可以将相空间任意区域想象成一块随时间演化的流体，其每个点  $\alpha$  流动速度  $\dot{\alpha}$  就是全体坐标与全体动量的变化率，即所有  $\dot{x}_i$  和  $\dot{p}_i$ ，满足上述动力学方程 (2.4.o)，这样的流动称为相流 (phase flow)。

- Liouville定理第一种形式说：相空间任意一块区域体积随相流不变。

**证明：**我们来计算一下相空间体积元  $d\alpha$  在相流下如何变化，为了区别切割相空间参数的微分和随时间变化的微分，我们以  $\delta$  标记后者，如  $\delta t$ ， $\delta\alpha = \dot{\alpha}\delta t$ 。从  $t$  到  $t + \delta t$ ， $\alpha(t)$  流动到  $\alpha(t + \delta t) = \alpha(t) + \dot{\alpha}\delta t$ ，落实到每个参数，遵循 (2.4.o)

$$x_i(t + \delta t) = x_i(t) + \dot{x}_i(t)\delta t = x_i(t) + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}\delta t$$

$$p_i(t + \delta t) = p_i(t) + \dot{p}_i(t)\delta t = p_i(t) - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i}\delta t$$

因而相空间体积元  $d\alpha(t)$  变化到（每个  $\delta(\cdots)$  是对应参数随相流变化出来的一点，正比于  $\delta t$ ）

$$\begin{aligned} d\alpha(t + \delta t) &= d(x_1 + \delta x_1) d(p_1 + \delta p_1) \cdots d(x_{3N} + \delta x_{3N}) d(p_{3N} + \delta p_{3N}) \\ &= (dx_1 + d(\delta x_1)) (dp_1 + d(\delta p_1)) \cdots (dx_{3N} + d(\delta x_{3N})) (dp_{3N} + d(\delta p_{3N})) \end{aligned}$$

上式中有  $6N$  个括号乘积，每个  $d(\cdots) + d(\delta(\cdots))$  都是原先参数的微分（一小段长度）加上随相流长出来一点点（同一参数额外“拉长或缩短”的一点点长度，正比于  $\delta t$ ）。乘积展开就能看到相空间体积变了多少，幸好我们只需要展开截至  $\delta t$  一次方（只需要看相空间体积变化率），

相当于于逐次选取每个括号中  $\delta(\cdots)$  项构成  $6N$  项和（相当于每项只对应单独一个参数变化造成的体积元变化），于是有

$$d\alpha(t + \delta t) = dx_1 dp_1 dx_2 dp_2 \cdots dx_{3N} dp_{3N} \\ + (d(\delta x_1) dp_1 dx_2 dp_2 \cdots dx_{3N} dp_{3N} + dx_1 d(\delta p_1) dx_2 dp_2 \cdots dx_{3N} dp_{3N} + \cdots) + \mathcal{O}(\delta t^2)$$

等式右侧第一项就是原先  $t$  时刻相空间初始体积元  $d\alpha(t)$ ，第二项括号中有  $6N$  项和，其中每项都几乎是  $dx_1 dp_1 dx_2 dp_2 \cdots dx_{3N} dp_{3N}$  乘积，只是依次将乘积中  $dx_i$  或  $dp_i$  对应替换成  $d(\delta x_i)$  或  $d(\delta p_i)$ ；表达的意思是，每个参数微分  $dx_i$  或  $dp_i$  单独随相流产生一点点长度变化  $d(\delta x_i)$  或  $d(\delta p_i)$  都会造成相空间体积变化，而总的体积变化正是这  $6N$  项单独贡献之和（每个参数方向都可以独立变化）。接下来，每个参数单独变化产生的微分长度变化  $d(\delta(\cdots))$  不是随意的，必须按相流的动力学方程 (2.4.o) 规定的方式，以  $x_1$  和  $p_1$  为例：

$$d(\delta x_1) = d(\dot{x}_1 \delta t) = d\left(\partial_{p_1} \mathcal{H}\right) \delta t = \left( \sum_i dx_i \left(\partial_{x_i} \partial_{p_1} \mathcal{H}\right) + dp_i \left(\partial_{p_i} \partial_{p_1} \mathcal{H}\right) \right) \delta t \\ d(\delta p_1) = d(\dot{p}_1 \delta t) = d\left(-\partial_{x_1} \mathcal{H}\right) \delta t = - \left( \sum_i dx_i \left(\partial_{x_i} \partial_{x_1} \mathcal{H}\right) + dp_i \left(\partial_{p_i} \partial_{x_1} \mathcal{H}\right) \right) \delta t$$

不仔细想的话，一旦将动力学方程 (2.4.o) 代入参数变化率如  $\dot{x}_1$  和  $\dot{p}_1$ ，面对如  $d\left(\partial_{p_1} \mathcal{H}\right)$  和  $d\left(-\partial_{x_1} \mathcal{H}\right)$  这样的东西，取微分时仿佛要考虑向所有可能的  $6N$  个参数方向的变化 ( $\mathcal{H}$  及其偏导数显然是所有  $6N$  个变量的函数)，如上式最右侧的样子。幸好完全不是这样，体积元表达式作为一堆参数微分的乘积，每个微分是每个参数（都是独立变量，不是其他参数的函数）单独“切割出的小段”，每个参数随相流的变化只发生在其自己的方向（参数坐标轴）上，如  $\delta x_1$  只发生在  $x_1$  轴上，怎样切割  $d(\delta x_1)$  也不会跑去其他参数坐标轴， $d(\delta x_1)$  就只会产生若干倍的  $dx_1$  这样的贡献，与其他参数方向无关。也就是说，正确的表达式根本没有上式最右侧复杂的求和，最后一个等号后面的括号里只有一项，见下方。值得一提的是，即使我们忘记了这个事实，而盲目将上式这样的复杂形式代入相空间体积元变化量的时候，也会发现绝大部分参数方向的变化都不产生新的体积：对每个参数方向，只有向同一参数方向的变化才有贡献。简单说，以  $i = 1$  为例

$$dx_1 \text{ 的变化只在 } x_1 \text{ 方向:} \quad d\left(\partial_{p_1} \mathcal{H}\right) = dx_1 \left(\partial_{x_1} \partial_{p_1} \mathcal{H}\right)$$

$$dp_1 \text{ 的变化只在 } p_1 \text{ 方向:} \quad d\left(-\partial_{x_1} \mathcal{H}\right) = -dp_1 \left(\partial_{p_1} \partial_{x_1} \mathcal{H}\right)$$

这时再将这  $6N$  个形如  $d(\delta x_1) = \left( \partial_{x_1} \partial_{p_1} \mathcal{H} \right) \delta t dx_1$  和  $d(\delta p_1) = -\left( \partial_{p_1} \partial_{x_1} \mathcal{H} \right) \delta t dp_1$  的替换项代入相空间体积元，立刻发现相空间体积变化量不仅是由  $6N$  个单独参数方向的变化构成的，而且每个单独方向的变化只在原体积  $d\alpha(t)$  上产生了一个或正或负的比例因子（一个倍数）。用相流的语言说：单独  $x_i$  的一点点流动  $\delta x_i = \dot{x}_i \delta t$  造成  $d\alpha(t)$  “增加”了  $\left( \partial_{x_i} \partial_{p_i} \mathcal{H} \right) \delta t d\alpha(t)$ ，单独  $p_i$  的一点点流动  $\delta p_i = \dot{p}_i \delta t$  造成  $d\alpha(t)$  “减少”了  $-\left( \partial_{p_i} \partial_{x_i} \mathcal{H} \right) \delta t d\alpha(t)$ 。我们不妨将全部变化的总效果写成坐标变换下体积变化的样子（相流完全可以被看作连续的坐标变换）： $t + \delta t$  的体积元

$$d\alpha(t + \delta t) = |\det \mathbf{J}| d\alpha(t)$$

其中雅可比行列式 (Jacobian determinant) 长这个样子

$$|\det \mathbf{J}| = 1 + \left( \sum_i \partial_{x_i} \partial_{p_i} \mathcal{H} - \partial_{p_i} \partial_{x_i} \mathcal{H} \right) \delta t \quad (2.4.p)$$

妙在每一对  $x_i, p_i$  的体积贡献正相反，完全抵消；雅可比 (Jacobian) 并不随时间变化： $|\det \mathbf{J}|^{\bullet} = 0$ ，永远有  $|\det \mathbf{J}| = 1$ ，相空间体积变化率等于零。这就意味着，相空间体积在相流下完全不变。

- Liouville 定理第二种形式说：相空间中任意概率分布随相流不变。

随意指定相空间概率分布  $\mathcal{P}(\alpha)$ ，系统处于参数  $\alpha$  到  $\alpha + d\alpha$  范围内的概率为  $\mathcal{P}(\alpha) d\alpha$ ，  
 $\int \mathcal{P}(\alpha) d\alpha = 1$ 。概率就像相空间中密度可变的流体，随相流  $\alpha(t)$  运动， $\mathcal{P}(\alpha, t)$  可以显含时间，固定一个参数状态  $\alpha$  看该位置的  $\mathcal{P}(\alpha, t)$  完全可以随时间变化。而定理的意思是，如果我们跟随相流一起同步运动（就像一叶扁舟乘相流来去，相对于局部相流静止，在扁舟上看概率），那么会看到每时每刻我们当时所在位置的概率并不变化，即  $(d/dt)\mathcal{P}(\alpha(t), t) = 0$ 。

**证明：**既然必须整个相空间积分  $\int \mathcal{P}(\alpha, t) d\alpha = 1$ ，那么概率作为守恒量——如同质量、电荷、能量等——一定可以构造守恒流的连续性方程 (continuity equation)。仅有上述归一化条件还不够，我们需要加强假设所谓“连续性”条件：任何概率变化必须是输运 (transportation) 过程的结果。换句话说，一个地方的概率要变化，只能是从或向其他紧挨着的地方连续流进流出，要转移到哪个地方必须一个局部一个局部连续流过；不能从一个地方直接消失，同时从另一个地方凭空出现。后者就不叫输运，而叫隔空瞬移 (teleportation)。在这个“连续输运”的加强假设下，很自然地类比质量流，电流，能流等“某种密度  $\times$  流速”的形式，定义相空间的概率密度流  $\mathcal{J}(\alpha, t) = \mathcal{P}(\alpha, t) \dot{\alpha}$ ，其中  $\dot{\alpha} = (\dot{x}_1, \dot{p}_1, \dot{x}_2, \dot{p}_2, \dots, \dot{x}_{3N}, \dot{p}_{3N})$  是向所有参数方向的流速。通俗地说，概率密度流  $\times$  一点点时间  $\delta t$  就得到一小块概率  $\times$  一点点位移：

$$(\mathcal{J} d\alpha) \delta t = (\mathcal{P} d\alpha) (\dot{\alpha} \delta t) = (\mathcal{P} d\alpha) \delta\alpha$$

注意这个表达式中  $d\alpha$  是相空间一小块体积，而  $\delta\alpha$  是参数随时间的一小点变化（相空间中的位置移动）。有了这个守恒流就可以确切表达连续输运的要求了，对相空间中任意固定区域  $\omega$ ，其中包含的概率总量的变化，必须是经由区域边界  $\partial\omega$  流进流出的结果：

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \mathcal{P}(\alpha, t) d\alpha + \oint_{\partial\omega} \mathcal{J}(\alpha, t) \cdot d\mathcal{A} = 0 \quad (2.4.q)$$

其中我们借用了一些向量符号，相流通量以相空间坐标写出来的话

$$\mathcal{J} \cdot d\mathcal{A} = \sum_i (\mathcal{J}_{x_i} d\mathcal{A}_{x_i} + \mathcal{J}_{p_i} d\mathcal{A}_{p_i})$$

其中“面积元”以  $d\mathcal{A}_{x_1} = dp_1 dx_2 dp_2 \cdots dx_{3N} dp_{3N}$  和  $d\mathcal{A}_{p_1} = dx_1 dx_2 dp_2 \cdots dx_{3N} dp_{3N}$  为例，都是将下标对应的那一个维度的微分去掉，剩下的  $6N - 1$  维的“面积”。如同3维空间，相空间依然有散度的高斯定理 (Gauss Theorem)：

$$\oint_{\partial\omega} \mathcal{J} \cdot d\mathcal{A} = \int_{\omega} \nabla_{\alpha} \cdot \mathcal{J} d\alpha \quad (2.4.r)$$

右侧散度的意思是

$$\nabla_{\alpha} \cdot \mathcal{J} = \sum_i (\partial_{x_i} \mathcal{J}_{x_i} + \partial_{p_i} \mathcal{J}_{p_i})$$

我们稍微论证一下这个高维版本的Gauss定理 (2.4.r)。一旦将变量都代入 (2.4.r)，就会发现给其提供一个粗糙的证明并不很难。要对  $\omega$  证明

$$\oint_{\partial\omega} \sum_i (\mathcal{J}_{x_i} d\mathcal{A}_{x_i} + \mathcal{J}_{p_i} d\mathcal{A}_{p_i}) = \int_{\omega} \sum_i (\partial_{x_i} \mathcal{J}_{x_i} + \partial_{p_i} \mathcal{J}_{p_i}) d\alpha$$

只需对相空间中一个“超级小方块”证明（将  $\omega$  看作大量小方块拼起来而每个小方块趋于零的极限，每个分割出的小方块  $\Delta\omega = \Delta x_1 \times \Delta p_1 \times \Delta x_2 \times \Delta p_2 \times \dots \times \Delta x_{3N} \times \Delta p_{3N}$ ），而且每个参数维度可以单独证明再拼起来。比如一个小方块  $\Delta\omega$  中  $x_1$  参数维度  $\Delta x_1$  这一小段

$$\begin{aligned} & \int_{\Delta x_1} \int_{\Delta p_1} \cdots \int_{\Delta x_{3N}} \int_{\Delta p_{3N}} (\partial_{x_1} \mathcal{J}) d\alpha = \int_{\text{others}} \cdots \int_{\Delta x_1} (\partial_{x_1} \mathcal{J}) dx_1 dp_1 dx_2 dp_2 \cdots dx_{3N} dp_{3N} \\ &= \int_{\text{others}} \mathcal{J}_{x_1} \Big|_{\partial(\Delta x_1)} dp_1 dx_2 dp_2 \cdots dx_{3N} dp_{3N} = \int_{\text{others}} \mathcal{J}_{x_1} \Big|_{\partial(\Delta x_1)} d\mathcal{A}_{x_1} \end{aligned}$$

是成立的，其中  $\partial(\Delta x_1)$  是  $\Delta x_1$  这一小线段二个边界点，意味着  $\mathcal{J}_{x_1} \Big|_{\partial(\Delta x_1)}$  是在  $\Delta\omega$  边界面  $d\mathcal{A}_{x_1}$  上取值的，完全符合 (2.4.r)。依此类推到其他参数维度，就证明了 (2.4.r) 对整个小方

块  $\Delta\omega$  成立。进而再把小方块  $\Delta\omega$  拼接成  $\omega$ ，所有  $\Delta\omega$  们搭积木重合的分界面上相流通量彼此抵消，最终只剩下  $\omega$  边界上  $\partial\omega$  的相流通量。以上一番陈述算是一个粗糙而直观的Gauss定理(2.4.r)的证明。

一旦承认了 (2.4.r)，就有

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \mathcal{P}(\alpha, t) d\alpha + \int_{\omega} \nabla_{\alpha} \cdot \mathcal{J}(\alpha, t) d\alpha = 0$$

对任意区域  $\omega$  恒成立，于是得到连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}(\alpha, t) + \nabla_{\alpha} \cdot \mathcal{J}(\alpha, t) = 0 \quad (2.4.s)$$

接下来就可以着眼于Liouville定理本身，直接计算相空间密度分布随相流的变化率

$$\frac{d}{dt} \mathcal{P}(\alpha, t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}(\alpha, t) + \dot{\alpha} \cdot \nabla_{\alpha} \mathcal{P}(\alpha, t) \quad (2.4.t)$$

用连续性方程 (2.4.s) 将 (2.4.t) 等式右侧第一项改用守恒流表示，并且二项都用具体参数写出来

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P} = - \nabla_{\alpha} \cdot \mathcal{J} = - \sum_i \partial_{x_i} (\mathcal{P} \dot{x}_i) + \partial_{p_i} (\mathcal{P} \dot{p}_i) \quad (2.4.u)$$

$$\dot{\alpha} \cdot \nabla_{\alpha} \mathcal{P}(\alpha, t) = \sum_i \dot{x}_i \left( \partial_{x_i} \mathcal{P} \right) + \dot{p}_i \left( \partial_{p_i} \mathcal{P} \right) \quad (2.4.v)$$

以上 (2.4.u) 与 (2.4.v) 二个方程求和，等式最左侧得到 (2.4.t)，而等式最右侧大部分内容都抵消掉了，只剩下

$$\frac{d}{dt} \mathcal{P}(\alpha, t) = - \left( \sum_i \partial_{x_i} \dot{x}_i + \partial_{p_i} \dot{p}_i \right) \mathcal{P}(\alpha, t) \quad (2.4.w)$$

最后一步则是相流必须满足动力学方程 (2.4.o)： $\dot{x}_i = \partial_{p_i} \mathcal{H}$ ,  $\dot{p}_i = -\partial_{x_i} \mathcal{H}$ ，于是大功告成：

$$\sum_i \partial_{x_i} \dot{x}_i + \partial_{p_i} \dot{p}_i = \sum_i \partial_{x_i} \partial_{p_i} \mathcal{H} - \partial_{p_i} \partial_{x_i} \mathcal{H} = 0 \quad (2.4.x)$$

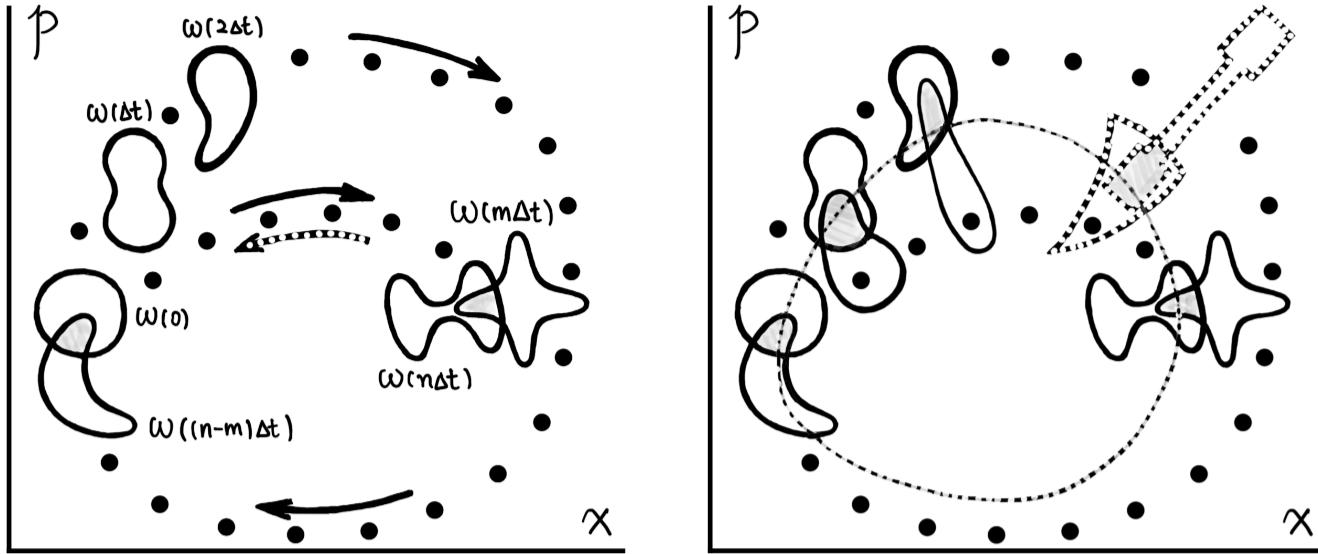
(2.4.x) 代入 (2.4.w) 就证明了跟着相流走，相空间密度分布完全不变  $d\mathcal{P}(\alpha, t)/dt = 0$ 。

# POINCARÉ回归与H定理的时间方向起源\*

上文证明的二种Liouville定理不仅本身是经典力学漂亮的结果，而且用于相空间的分布时，会直击H-定理出现的时间方向之来源，至少对于微观上满足Newton力学的模型有如下推断：

1. 对于有限体积的孤立系统——比如限制在绝热容器中的气体——其能量动量等都是守恒的，单个粒子的位置和动量都不能无限大，系统所有参数都限定在相空间有限区域内。这时候，在不清楚（即使对于经典系统，现实上也不可能“无限精确”地知道）系统确切状态 $\alpha$ 的情况下，经常认为系统状态其实是对应相空间一小块区域 $\omega$ 。在统计力学中有所谓微正则系综 (micro canonical ensemble) 的概念，意思就是将孤立系统的状态看作相空间一块区域上的均匀分布，几乎与考虑该区域体积无异。记  $\int_{\omega} d\alpha = \Omega$  为  $\omega$  体积，则某个随意时刻  $t$  在其上的均匀分布为  $\mathcal{P}(\alpha, t) = 1/\Omega$ ,  $\ln \mathcal{P}(\alpha, t) = -\ln \Omega$ 。此时系统的  $H$  函数为  $H(t) = -\int_{\omega(t)} (1/\Omega) \ln \Omega d\alpha = -\ln \Omega$ ，即相空间区域大小的对数。重要的是， $\omega(t)$  和  $H(t)$  其实是随时间演化的，原则上我们应该写  $H(t) = -\ln \Omega(t)$ ；但Liouville定理的第一种形式保证了  $\omega(t)$  体积永远不变， $\int_{\omega(t)} d\alpha = \Omega$ ，于是  $H = -\ln \Omega$  是一个常数（后文很快会看到，除去普适的比例系数， $-H = \ln \Omega$  就是系统的熵，即熵不变）。相当于说，我们并不能十分确定系统的状态，只知道其处于“总量”为  $\Omega$  的一群等可能的状态中。接下来系统按照动力学演化，尽管系统所处的状态可以不断变化，但所有可能状态的“总量”还是  $\Omega$  这么多。关于系统到底处在何种状态，随着时间以推进，没有更确定也没有更不确定（不获得信息也不损失信息）。相流下  $H$  不变，并未出现不对称的时间方向。
2. 对“有限”系统，即其可能的状态在相空间一块有限的参数范围内，Liouville定理的第一种形式还有另一个推论，所谓弱形式的庞加莱回归定理 (Poincaré recurrence theorem)，后者给时间方向的出现设置了另一个障碍。Poincaré回归定理说：无论从什么初始状态出发，经过足够长时间，总有原初始状态附近的状态演化回到初始状态附近，而且越近就越近。我们先来证明这一点。

**证明：**首先明确一点，满足动力学方程 (2.4.o) 的相流是不交叉的，相空间中一个点只有唯一的未来和唯一的过去。如果二条相流曲线  $\alpha(t)$  和  $\beta(t)$  相交（共点），那么方程 (2.4.o) 规定这个点只有唯一的相速度  $\dot{\alpha}(t) = \dot{\beta}(t)$ ，从同一个点以一个速度出发被同样的方程支配，只能生成同样的曲线轨迹， $\alpha(t) = \beta(t)$  根本不是二条不同的曲线。倒回去更早时刻也如此， $t \rightarrow -t$ ，速度/动量反个方向  $\dot{x}_i \rightarrow -\dot{x}_i$ ,  $p_i = \dot{x}_i/m \rightarrow -p_i$ ，力不变  $\dot{p}_i = \ddot{x}_i/m_i \rightarrow \dot{p}_i$ ，于是  $x_i(-t)$  和  $-p_i(-t)$  自动满足方程  $\partial_t x_i(-t) = \partial_{-p_i} \mathcal{H}$ ,  $\partial_t (-p_i(-t)) = -\partial_{x_i} \mathcal{H}$ ，还是原先的轨迹，只是方向倒了回去。用通俗的语言，相流不能汇合，也不能分叉（汇合的时间反演就是分叉）。



译者图 2.5：如左侧图，相空间一块区域  $\omega(t)$  随着相流演化体积不变，每隔一段时间  $\Delta t$  观其变化，如果当前时刻  $\omega(n\Delta t)$  与过去某时刻  $\omega(m\Delta t)$  交叠了，那么回溯（各自回溯），一定会有此前特定时刻  $\omega((n-m)\Delta t)$  与初始区域  $\omega(0)$  交叠。事实上，如右侧图，交叠区域的任意一个点，都始终处于  $\omega(t)$  不同历史时刻的交叠区域，交叠区域本身作为一个有限区域随着相流演化下去也会无限次与自身交叠。右侧图显示了一条周期性相流曲线，但 Poincaré 回归不需要任何一条相流确切地周而复始，只需要从交叠区域出发的一簇簇相流曲线再流进同一交叠区域，回到起点“附近”。

接下来考虑包含初始状态  $\alpha(0)$  的一块小区域  $\omega(0)$ ， $\alpha(t)$  随着时间演化，整个  $\omega(t)$  也如此，每个点的演化都符合相流的方程 (2.4.o)。我们不妨随意指定一个时间段  $\Delta t$ ，每过这么长时间就来周期性地看一眼  $\omega(t)$  演化到什么样了（比如给相空间拍张照片），自然是产生如下系列：

$$\omega(0), \omega(\Delta t), \omega(2\Delta t), \dots, \omega(n\Delta t), \dots \quad (2.4.y)$$

刚才假设过系统的相空间是有限的，不超过某个范围  $\Gamma$ ，也就是说  $\omega(t)$  永远包含在  $\Gamma$  之内。现在关键来了，Liouville 定理的第一种形式保证了  $\omega(t)$  的体积随相流演化永远不变（永远跟  $\omega(0)$  一样大），那么 (2.4.y) 这一串不可能永远不交叠，否则  $\Gamma$  不可能是有限体积。一个个体积一样而完全不重叠的区域累加下去，会超过任意体积，有限的  $\Gamma$  肯定装不下。如译者图 2.5，不妨假设发现走了  $n$  个步骤的时候  $\omega(n\Delta t)$  和之前  $\omega(m\Delta t)$  交叠了 ( $0 \leq m < n$ )，那么倒回去  $m$  个观察周期（看看之前拍的照片），一定会发现  $\omega((n-m)\Delta t)$  和初始区域  $\omega(0)$  有交叠。道理是：假如  $(n-m)\Delta t$  时刻没有交叠而  $n\Delta t$  时刻发生交叠，那一定有相空间不同点出发的相流曲线（起点分属泾渭分明的不同区域  $\omega(0)$  和  $\omega((n-m)\Delta t)$ ）相交在了同一点（ $\omega(n\Delta t)$  和  $\omega(m\Delta t)$  交叠区域），这就违反了前述“相流不能汇合”的前提。反过来想也行， $n\Delta t$  时刻交叠区域的任何一个点，倒溯回去，任何时刻

只能还是一个点（相流不能分叉），同时这个点又必须同属  $\omega(t)$  二个不同的历史时刻<sup>49</sup>，那就意味着任何时刻的  $\omega(t)$  永远与另一个时刻有交叠，包括  $t = 0$  时刻。这个事实意味着，在时间演化下，区域  $\omega(0)$  中的一些点总会回到  $\omega(0)$  里面，即使一度远离。

以上结论并不限制  $\omega(t)$  具体的大小， $\omega(t)$  多小都行，只要还是有限体积。于是总可以选取一个包含初始状态  $\alpha(0)$  的足够小的区域  $\omega(0)$ ，里面所有点  $\beta(0)$  都距离  $\alpha(0)$  足够近。那么根据上述论证，经过足够长时间  $T$ ， $\omega(T)$  总会与  $\omega(0)$  交叠，总有些  $\beta(T) = \beta(0)$  回归  $\omega(0)$ ，从而这些曾经在  $t = 0$  足够接近  $\alpha(0)$  的状态  $\beta(t)$ ，沧海桑田之后再度回归到足够接近  $\alpha(0)$  的状态。这就是一种Poincaré回归。而且，没有任何时刻是特殊的， $T$  时刻可以作为新的 0 时刻，回归会发生无限多次，一个系统会无限多次回归每一个时刻的状态。

可以合情合理地假设，现实系统的相空间大多保持有限（如气体粒子的位置、动量、能量等都维持有限）。于是就有个有趣的结果：一个系统从一个初始状态出发可以演化得面目全非，但从任何状态出发开始演化的系统，总有从附近很接近其状态出发的系统副本会回归初始状态（足够接近的状态在现实的实验测量上可以认为不可区分）。说得通俗点，重复（实验上的）初始条件，总会有系统回归。这样的话，就很难认为符合Newton力学的系统本质上会存在  $H$ -定理所描述的单调变化的函数，系统函数如果一度增大或减小了，那么总有一天Poincaré回归之时，系统几乎复原（要多接近可以有多接近），难道系统的函数不复原吗？这曾是19世纪末对Boltzmann版本  $H$ -定理的一种反对意见。

我们甚至可以证明更强形式的一种Poincaré回归：几乎所有从相空间初始区域  $\omega(0)$  出发的相流都会回到初始区域，只是并不需要“同时出发，同时回归”。简单证明如下：我们已经证明了相空间随意一块有限区域  $\omega(0)$ ，随时间演化下去，迟早会与自己部分重叠，比如有一个子区域  $\Delta\omega_1(0)$ （就是文中所说的“交叠区域”）在  $t_1$  时刻回归了，即  $\exists t_1$ ，  
 $\Delta\omega_1(t_1) = \Delta\omega_1(0)$ 。请注意回归区域  $\Delta\omega_1(0)$  其相空间体积一定是大于零的，否则如果交叠区域体积总等于零（比如只是“个别点”，数学上叫做零测度的子集），那么随时间演化下去完全不交叠区域的体积累加就会趋于无穷，这是违背假设的，前述证明中已经用过这一事实。我们把这个交叠/回归区域  $\Delta\omega_1(0)$  从初始区域中扣除，也就是考虑去掉回归区域后

<sup>49</sup> 译者注：如果一条相流曲线确切重复走到了曾经走过的地方， $\alpha(m\Delta t) = \alpha(n\Delta t)$ ， $m < n$  或者  $\alpha(t_1) = \alpha(t_2)$ ， $t_1 < t_2$ ，那么不仅其某时刻位置会与起点完全重合  $\alpha(0) = \alpha((n - m)\Delta t)$  或者  $\alpha(0) = \alpha(t_2 - t_1)$ ，而且其过去曾经走过与未来即将走到的所有地方都必须一再重蹈覆辙：  
 $\alpha(t_1 \pm t) = \alpha(t_2 \pm t)$ ， $\forall t$ ，这条相流只能是闭合曲线。Poincaré回归没有这么高要求，相空间一块区域  $\omega(t)$  的整个历史演化，迟早会与初始时刻的  $\omega(0)$  交叠，而且每时每刻  $\omega(t)$  中都有交叠区域同时属于其演化出来的另一个历史时刻，比如  $\omega(T)$  与  $\omega(0)$  交叠，那么  $\omega(t + T)$  总与  $\omega(t)$  交叠。但并不需要任何一条相流曲线“确切重复”自己，完全可以不存在周期性曲线。可以想像， $\omega(0)$  的历史交叠区域中每个点都有一条相流曲线伸展出去，这一簇曲线在未来某个时刻  $T$  都一起回到了出发的那块交叠区域，但每条线都与起点错开了，没有任何一条闭合曲线形成，这一簇曲线还可以继续这样无限次“回归”到其起点附近。

初始区域剩下的部分  $\omega(0) - \Delta\omega_1(0)$ （我们比较随意地用了个减号，常用的集合符号可以是  $\omega(0) \setminus \Delta\omega_1(0)$ ）。显然这剩下的部分也是相空间的一个有限区域，它的一部分  $\Delta\omega_2(0)$  迟早也会回归，只不过不必要跟  $\Delta\omega_1(0)$  同时回归，比如  $\exists t_2$ ,  $\Delta\omega_2(t_2) = \Delta\omega_2(0)$ 。接下来从初始区域再去掉  $\Delta\omega_2(0)$ ，考虑剩下的  $\omega(0) - \Delta\omega_1(0) - \Delta\omega_2(0)$ ，显然这还是一个满足Poincaré回归条件的相空间区域，还会有一块子区域  $\Delta\omega_3(0)$  回归：即  $\exists t_3$ ,  $\Delta\omega_2(t_3) = \Delta\omega_3(0)$ ，继续将其也扣除后考虑  $\omega(0) - \Delta\omega_1(0) - \Delta\omega_2(0) - \Delta\omega_3(0)$ ，依次类推。只要  $\omega(0)$  还剩下有限体积没有扣除掉，就继续不断考虑越来越小的尚未回归的剩余区域，而总存在未来某时刻会有其子区域回归，直到我们穷尽  $\omega(0)$  的体积。这就证明了，几乎所有  $\omega(0)$  都回归了（除去“个别点”，或者说可能有个零测度的子集不回归）。这个较强形式的Poincaré回归意味着，无论限制多么小的出发范围，几乎所有相流都迟早会回到任意接近出发点的状态，那么，岂非系统几乎所有状态的  $H$ -函数也都应该（总有一天）回到任意接近初始值，而不可能随时间单调变化？

3. 回到Gibbs对  $H$ -函数的定义 (2.4.2) :  $H(t) = \int \mathcal{P}(\alpha, t) \ln \mathcal{P}(\alpha, t) d\alpha$ , 如果所考虑的系统的相流根本上是由 (2.4.0) 规定的，根据Liouville定理第二种形式，就有  $(d/dt)\mathcal{P}(\alpha, t) = 0$ ，这是说跟着相流走概率密度不变（并不是概率密度在相空间的分布完全不变）。但是 (2.4.2) 中只涉及概率密度的函数对整个相空间积分，这样一来，随着相流“此处的概率密度走到彼处”，计算所有局部的积分贡献就不分彼此了。换句话说，相流承载着概率密度在相空间移动，只是局部连续搬运了一下位置，同样的概率密度只是被移动到了不同的参数位置，积分之下位置移动就没有效果了，概率密度对数的平均值并不会改变。直接计算立刻可以验证这一点：

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int \left( \ln \mathcal{P}(\alpha, t) \frac{d}{dt} \mathcal{P}(\alpha, t) + \mathcal{P}(\alpha, t) \frac{d}{dt} \ln \mathcal{P}(\alpha, t) \right) d\alpha$$

由  $(d/dt)\mathcal{P}(\alpha, t) = 0$ ,  $(d/dt) \ln \mathcal{P}(\alpha, t) = (d/dt)\mathcal{P}(\alpha, t)/\mathcal{P}(\alpha, t) = 0$ , 就有  $(d/dt) H(t) = 0$ 。这就是说，系统的  $H$ -函数值完全不变，也没有产生不对称的时间方向。

4. 最后我们来比较一下创造时间方向的关键“主方程 (master equation)” (2.4.3) 与时间反演对称的Liouville定理所给出的相空间概率演化方程。我们特意将相空间的微分写作  $d(\cdots)$ ，而时间变化的微分写作  $\delta(\cdots)$ ，首先是Gibbs论证中的概率密度演化，稍微改写 (2.4.3) :

$$\delta\mathcal{P}(\alpha, t) d\alpha = \delta t \int d\beta (\Gamma(\beta \rightarrow \alpha) \mathcal{P}(\beta, t) - \Gamma(\alpha \rightarrow \beta) \mathcal{P}(\alpha, t)) d\alpha \quad (2.4.z)$$

Liouville定理的第一种形式，没有讨论概率，只出现了相空间本身的流动，下式即 (2.4.p) 代入相空间体积表达式得到的微分变化  $\delta\alpha(t) = \alpha(t + \delta t) - \alpha(t)$ ，截至  $\mathcal{O}(\delta t)$ :

$$\delta\alpha(t) = \delta t \left( \sum_i \partial_{x_i} \partial_{p_i} \mathcal{H} - \partial_{p_i} \partial_{x_i} \mathcal{H} \right) d\alpha(t) \quad (2.4.\text{aa})$$

Liouville定理的第二种形式 (2.4.x) 代入 (2.4.w) ,

$$\delta\mathcal{P}(\alpha(t), t) = \delta t \left( - \sum_i \partial_{x_i} \partial_{p_i} \mathcal{H} - \partial_{p_i} \partial_{x_i} \mathcal{H} \right) \mathcal{P}(\alpha(t), t) \quad (2.4.\text{ab})$$

(2.4.aa) 和 (2.4.ab) 初看起来都有几分像 (2.4.z) , 但表达的意思并不相同。 (2.4.aa) 和 (2.4.ab) 关心的都是随相流的演化 (跟随着相流看体积与概率的变化) , 而不是 (2.4.3) 所表达的固定相空间微分  $d\alpha$ , 而看概率如何进出这块微分。能够与 (2.4.3) 平行比较的是连续性方程 (2.4.s) , 因为在Liouville定理中假设的是概率流动是随着相流的输运过程:

$$\delta\mathcal{P}(\alpha, t) = \delta t \left( - \nabla_\alpha \cdot \mathcal{J}(\alpha, t) \right) = \delta t \left( - \sum_i \partial_{x_i} (\mathcal{P} \dot{x}_i) + \partial_{p_i} (\mathcal{P} \dot{p}_i) \right) \quad (2.4.\text{ac})$$

将相流的动力学方程 (2.4.o) 代入 (2.4.ac) 最右侧括号中各项, 得到

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{P}(\alpha, t) &= \delta t \left( - \sum_i \dot{x}_i \partial_{x_i} \mathcal{P}(\alpha, t) + \dot{p}_i \partial_{p_i} \mathcal{P}(\alpha, t) \right) - \delta t \left( \sum_i \partial_{x_i} \partial_{p_i} \mathcal{H} - \partial_{p_i} \partial_{x_i} \mathcal{H} \right) \mathcal{P}(\alpha, t) \\ &= \delta t \left( - \sum_i (\partial_{p_i} \mathcal{H})(\partial_{x_i} \mathcal{P}) - (\partial_{x_i} \mathcal{H})(\partial_{p_i} \mathcal{P}) \right) + \delta t \left( - \sum_i \partial_{x_i} \partial_{p_i} \mathcal{H} - \partial_{p_i} \partial_{x_i} \mathcal{H} \right) \mathcal{P} \end{aligned} \quad (2.4.\text{ad})$$

(2.4.ad) 中后一项 (可能是样子最像 (2.4.z) 的部分) 等于零, 这本身就是Liouville定理的内容; 只剩下前一项的贡献, 前一项的数学形式在经典力学中被称为泊松括号 (Poisson bracket) , 当然我们此处并不需要这些术语, 而重要的是对比数学形式

$$\delta\mathcal{P}(\alpha, t) d\alpha = \delta t \left( \sum_i \left( \partial_{x_i} \mathcal{H}(\alpha) \right) \left( \partial_{p_i} \mathcal{P}(\alpha, t) \right) - \left( \partial_{p_i} \mathcal{H}(\alpha) \right) \left( \partial_{x_i} \mathcal{P}(\alpha, t) \right) \right) d\alpha \quad (2.4.\text{ae})$$

现在 (2.4.ae) 与 (2.4.z) 表达的都是  $t$  到  $t + \delta t$  时刻之内,  $\alpha$  附近  $d\alpha$  微分区域上的概率  $\mathcal{P}(\alpha, t) d\alpha$  的时间变化量  $\delta\mathcal{P}(\alpha, t) d\alpha$ , 但很显然, (2.4.z) 允许远程瞬移传送, 而 (2.4.ae) 本身表达的就是连续局部输运, 这还不是最主要区别; (2.4.ae) 中并没有“跃迁率” $\times$ 当前概率的形式, 当  $\delta t \rightarrow -\delta t$  时,  $x_i \rightarrow x_i$ ,  $\partial_{x_i} \rightarrow \partial_{x_i}$ ,  $p_i \rightarrow -p_i$ ,  $\partial_{p_i} \rightarrow -\partial_{p_i}$ , 我们立刻看到 (2.4.ae) 等式右侧不变, 时间反演下概率会回流, 没有出现过去与未来的差别。从 (2.4.ae) 究竟进行了何种“近似”而损失掉了回到过去的可能性并过渡到 (2.4.z) 是值得继续探讨的问题。

5. 另一点值得注意的是，在Boltzmann的原始证明中，他并没有直接直接动用“跃迁率”这样一个概念，而是将其隐含在了粒子分别处于碰撞前初始状态和碰撞后末尾状态的概率，以及其他涉及始末状态之间关系的量（如粒子有效横截面积，后文2.5节“输运现象”平均自由程中有涉及）之乘积当中。正文中作者给出的证明（Gibbs版本的  $H$ -定理）所用的分布概率是整个系统的分布概率  $\mathcal{P}(\alpha) = \mathcal{P}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$ ，下标编号为第几个粒子，每个  $\alpha$  代表该粒子的状态。Boltzmann方程不包含系统完整的概率分布信息，而是描述单粒子的概率密度  $\mathcal{P}(\alpha_1) = \int \mathcal{P}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N) d\alpha_2 \cdots d\alpha_N$  的变化率，而该变化率依赖于双粒子的分布概率  $\mathcal{P}(\alpha_1, \alpha_2) = \int \mathcal{P}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N) d\alpha_3 \cdots d\alpha_N$ 。单粒子与双粒子分布都是从系统完整概率分布将其余粒子的自由度“积掉”之后的边缘分布，于是我们较难直接对比Boltzmann与Gibbs的证明。在Boltzmann的证明中，造成  $H$ -函数的递减无法逆转的一个关键原因是假设了两个粒子在碰撞前的概率分布是独立的，也就是二个粒子 1 和 2 各自出现在位置  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$  且分别具有动量  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$  的联合概率就等于各自概率乘积  $\mathcal{P}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_2) = \mathcal{P}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1)\mathcal{P}(\mathbf{x}_2, \mathbf{p}_2)$ ，但碰撞后不再是。如果作出相反的假设：碰撞之后而非之前的粒子分布概率是独立的，那么  $H$ -函数反而会单调递增。这符合我们的直觉：粒子在碰撞前的运动是相对独立的，碰撞后的运动则是相互关联的。可是这一直觉的来源是无知：因为我们无法知道碰撞之前的两个粒子是如何关联的，才不得不将其理解成不关联的。少了这一层直觉，这一层无知，也就推导不出时间的不可逆转变性了。所以也有人将熵增/  $H$ -函数递减理解为一种观察者效应。有兴趣具体推导的读者可以参考Kardar的Statistical Physics of Particles一书。

## 正则与巨正则系综

现在让我们回到  $H$ -定理。 $H$  的减少会停止于  $H$  达到极小值之时，在此处，对于任何物理上可能的  $\mathcal{P}(\alpha)$  的无穷小变化， $H$  都会驻足不变。对于任意无穷小的变化  $\delta\mathcal{P}(\alpha)$ ，我们有

$$\delta H = \int \delta\mathcal{P}(\alpha) d\alpha [\ln \mathcal{P}(\alpha) + 1]$$

现在， $\delta\mathcal{P}(\alpha)$  并非完全任意，而受到条件制约， $\mathcal{P}$  的变化既不能改变总概率  $\int \mathcal{P}(\alpha) d\alpha = 1$ ，又不能改变任何守恒量的平均值，如总能量  $E(\alpha)$ 。为了使  $\delta H$  在任何保持  $\int d\alpha \mathcal{P}(\alpha)$  以及所有守恒量均值的  $\mathcal{P}(\alpha)$  变化下都理所应当地消失掉，必要且充分的条件是， $\ln \mathcal{P}(\alpha)$  应该是常数与任何守恒量的线性组合。例如，如果总能量  $E(\alpha)$  是唯一的守恒量（如辐射的情形），那么如果我们用  $-1/\Theta$  表示  $E(\alpha)$  在此线性组合中的系数，我们得到

$$\mathcal{P}(\alpha) = \exp \left[ \mathcal{C} - \frac{E(\alpha)}{\Theta} \right]$$

其中常数因子  $e^{\mathcal{C}}$  由  $\int \mathcal{P}(\alpha) d\alpha = 1$  的要求来确定。我们将在下面证明，采用这种概率分布时，量  $-H$  具有熵的定义特性（2.3.1），前提是  $\Theta$  与绝对温度  $T$  成正比， $\Theta = kT$ ，因此正则系综通常写作

$$\mathcal{P}(\alpha) = \exp \left[ \mathcal{C} - \frac{E(\alpha)}{kT} \right] \quad (2.4.8)$$

$k$  的数值表达的是我们如何将温度单位转换为能量单位。因为它只是我们制定的单位系统的事，于是并不依赖于这种分布所描述的是什么样的系统。

更一般地，可能存在其他守恒量  $\mathcal{N}_i$ 。例如，在不同类型分子组成的气体中，即使这些分子正在经历化学反应，在通常条件下第  $i$  类原子的数目  $\mathcal{N}_i$  也是不变的。在这种情形中， $\ln \mathcal{P}(\alpha)$  一般会包含与每个守恒量  $\mathcal{N}_i(\alpha)$  成正比的项，系数我们表示为  $\mu_i/kT$ ，其中  $\mu_i$ （有时指  $\mu_i/kT$ ）这个量被称为**化学势**。此时概率密度为

$$\mathcal{P}(\alpha) = \exp \left[ \mathcal{C} - \frac{[E(\alpha) - \sum_i \mu_i \mathcal{N}_i(\alpha)]}{kT} \right] \quad (2.4.9)$$

按这种方式分布概率的多粒子系统被说成形成了一个**巨正则系综**。例如，在由  $H_2$ 、 $O_2$  和  $H_2O$  分子组成的气体中，有二个化学势，分别对应氢原子和氧原子，因此在给定温度下的平衡状态，我们可以推导出三种分子密度之间的一套比例，而无需了解任何化学势的数值，但要推导出所有的密度，我们就需要知道这些化学势。

按照  $H$ -定理，系统演化过程  $H$ -函数持续减小，这个过程系统偏离平衡态，直至  $H$  取极小值，从此刻起  $H$  保持不变，对应于系统达到热平衡状态。平衡状态的概率分布是什么样子？从前文得到的  $dH/dt = 0$  的各种表达式来看，如

$$\frac{dH}{dt} = \iint d\alpha d\beta (\ln \mathcal{P}(\alpha) + 1) [\mathcal{P}(\beta) \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) - \mathcal{P}(\alpha) \Gamma(\alpha \rightarrow \beta)] = 0 \quad (\Gamma \text{ 相等})$$

$$\frac{dH}{dt} \leq \iint d\alpha d\beta [\mathcal{P}(\alpha) - \mathcal{P}(\beta)] \Gamma(\beta \rightarrow \alpha) = 0 \quad (\text{平衡时不等式取等号})$$

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \iint d\alpha d\beta \Gamma(\alpha \rightarrow \beta) (\ln \mathcal{P}(\alpha) - \ln \mathcal{P}(\beta)) (\mathcal{P}(\alpha) - \mathcal{P}(\beta)) = 0 \quad (\Gamma \text{ 相等})$$

首先有一种解明显是： $\mathcal{P}(\alpha) = \mathcal{P}(\beta)$ ， $\forall \alpha, \beta$ ，即相空间中的均匀分布。这个解只有在系统（游走在相空间）可以去到的地方只限于相空间的有限区域才可能，否则概率密度的积分不收敛。比如，对孤立的有限系统，平衡态是一个在相空间有限区域的均匀分布（正如前文 Liouville 定理第一种形式所讨论的那样），系统演化而相空间体积  $\Omega$  不变， $H = \ln \Omega$  也不变；

孤立系统当然有能量守恒等多个守恒量，而其能量值与其他守恒量值完全不变，于是均匀分布也符合 (2.4.8) 和 (2.4.9)，只不过指数上完全是常数，不随参数  $\alpha$  变化，整个  $\mathcal{P}(\alpha)$  在可以到达的参数  $\alpha$  范围内都是常数（而且很容易满足归一化条件，只需  $\mathcal{P}(\alpha) = 1/\Omega$ ）。

作者着重讨论的是有约束条件下  $dH/dt = 0$  的极值问题。严格地说这个概率分布的问题永远有约束，至少有  $\int \mathcal{P}(\alpha) d\alpha = 1$  这个归一化约束， $\mathcal{P}(\alpha)$  总不能完全自由地逐点随意变化（即每个  $\alpha$  处独立变化任意  $\delta\mathcal{P}(\alpha)$ ），即使是刚提到的均匀分布解。一种相对通用的做法是采用经典的 Lagrange 乘子法处理有一个或多个约束（如守恒量）的极值问题。如作者例举的情况，总能量  $E(\alpha)$  和若干原子数  $\mathcal{N}_i(\alpha)$  不变：

- $\int \mathcal{P}(\alpha) d\alpha = 1$ ，于是  $\int \delta\mathcal{P}(\alpha) d\alpha = 0$ ；相空间上的“性质足够好”的函数们构成一个线性向量空间，具体一个函数  $\mathcal{F}$  是该空间一个“向量”，而  $\mathcal{F}(\alpha)$  是其  $\alpha$  分量；向量  $\mathcal{F}$  可以微分  $\delta\mathcal{F}$ ， $\delta\mathcal{F}(\alpha)$  就是微分小向量  $\delta\mathcal{F}$  的  $\alpha$  分量。 $\int \delta\mathcal{P}(\alpha) d\alpha = 0$  的意思就是微分向量  $\delta\mathcal{P}$  各个分量  $\delta\mathcal{P}(\alpha)$  不是相互独立的，其代数和（即积分）为零；也可以说成， $\delta\mathcal{P}$  一定与常数函数 1（相当于每个  $\alpha$  分量都是相等的常数向量）正交。
- $\int E(\alpha) \mathcal{P}(\alpha) d\alpha = E$ ，则  $\int E(\alpha) \delta\mathcal{P}(\alpha) d\alpha = 0$ ；其实系统能量严格守恒因该是  $E(\alpha) = E$ ， $\forall \alpha$ ，即系统所有可以达到的状态能量都必须完全一样，固定平均值符合  $\bar{E}(\alpha) = E$  是弱化了要求； $\int E(\alpha) \delta\mathcal{P}(\alpha) d\alpha = 0$  的意思是固定的向量  $E(\alpha)$  与  $\delta\mathcal{P}$  内积为零，二者正交。无论  $\delta\mathcal{P}$  具体如何千变万化， $\delta\mathcal{P}$  只能呆在与向量  $E(\alpha)$  正交的线性子空间内。
- $\int \mathcal{N}_i(\alpha) \mathcal{P}(\alpha) d\alpha = \mathcal{N}_i$ ，则  $\int \mathcal{N}_i(\alpha) \delta\mathcal{P}(\alpha) d\alpha = 0, \forall i$ ，同样只要求  $\bar{\mathcal{N}}_i(\alpha) = \mathcal{N}_i$  弱化了原子数守恒的严格要求，每个独立的约束都将  $\delta\mathcal{P}$  限制在了更小的子空间内， $\delta\mathcal{P}$  只能处于与每个向量  $\mathcal{N}_i(\alpha)$  都正交的子空间内。

既然如此，Lagrange 乘子法的思路就是：给一个分布  $\mathcal{P}(\alpha)$ ，对应一个  $H$ -函数值。在此  $\mathcal{P}(\alpha)$  基础上变化  $\mathcal{P}(\alpha)$  一点点  $\delta\mathcal{P}$ ，看  $H$  怎么变。首先考虑不受约束的完全自由的一切可能的  $\delta\mathcal{P}$ ，任意的  $\delta\mathcal{P}$  造成的  $H$ -函数变化为  $\delta H = \int (\ln \mathcal{P}(\alpha) + 1) \delta\mathcal{P}(\alpha) d\alpha$ 。而上述每一个约束都相当于说：不许  $\delta\mathcal{P}$  有向某个方向的分量，1,  $E(\alpha)$ ,  $\mathcal{N}_i(\alpha)$  这些方向的分量都没有，只允许  $\delta\mathcal{P}$  具有与所有这些方向都正交的分量。这等价于说，完全自由的  $\delta\mathcal{P}$  所能贡献的全部  $\delta H$  中，来自  $\delta\mathcal{P}$  向 1,  $E(\alpha)$ ,  $\mathcal{N}_i(\alpha)$  这些方向的投影贡献都不要，只保留向它们正交子空间的投影贡献，于是我们就可以从  $\delta H$  的表达式中减去不想要的投影贡献部分。以  $E(\alpha)$  方向为例：无论  $\delta\mathcal{P}$  具体是什么样的小向量，其向  $E(\alpha)$  方向的投影正比于  $\int E(\alpha) \delta\mathcal{P}(\alpha) d\alpha$ ， $\delta H$  中来自该投影分量的贡献也正比于  $\int E(\alpha) \delta\mathcal{P}(\alpha) d\alpha$ ，这部分是我们不想要的，需要从  $\delta H$  中减去  $a \int E(\alpha) \delta\mathcal{P}(\alpha) d\alpha$ （对应于  $\delta\mathcal{P}$  向  $E(\alpha)$  方向的投影分量具体贡献给了  $\delta H$  多少），其中比例系数  $a$  依赖于变化  $\delta\mathcal{P}$  发生的“起点”位置的分布  $\mathcal{P}(\alpha)$ 。其他不想要的方向之投影贡献也依此法剔除，就得到  $\delta\mathcal{P}$  只落在允许的子空间内变化时， $\delta H$  的变化

$$\begin{aligned}\delta H &= \int (\ln \mathcal{P}(\alpha) + 1) \delta \mathcal{P}(\alpha) d\alpha - a \int \delta \mathcal{P}(\alpha) d\alpha - b \int E(\alpha) \delta \mathcal{P}(\alpha) d\alpha - \sum_i c_i \int \mathcal{N}_i(\alpha) \delta \mathcal{P}(\alpha) d\alpha \\ &= \int \left( \ln \mathcal{P}(\alpha) + 1 - a - b E(\alpha) - \sum_i c_i \mathcal{N}_i(\alpha) \right) \delta \mathcal{P}(\alpha) d\alpha\end{aligned}$$

这时，去掉许多分量的  $\delta \mathcal{P}$  而依然能发生变化的“有效部分”，其实仅限于在所有约束都允许的最小子空间变化，即使如此  $\delta \mathcal{P}$  仍旧还有无穷多自由度可以变化。 $H$  取极小值时的分布  $\mathcal{P}(\alpha)$ ，会使得在其基础上一切允许的  $\delta \mathcal{P}$  都使  $H$  驻足不动，在这个  $\mathcal{P}(\alpha)$  位置系数  $a, b, c_i$  都是确定的（只依赖于该  $\mathcal{P}(\alpha)$  和具体的  $E(\alpha), \mathcal{N}_i$  等）， $\delta \mathcal{P}$  每一个允许的独立变化方向都要求对应的  $\delta H = 0$ ，于是必然有

$$\ln \mathcal{P}(\alpha) + 1 - a - b E(\alpha) - \sum_i c_i \mathcal{N}_i(\alpha) = 0$$

其结论是平衡态概率分布

$$\mathcal{P}(\alpha) \propto \exp \left( -1 + a + b E(\alpha) + \sum_i c_i \mathcal{N}_i(\alpha) \right)$$

这正是结论 (2.4.8) 和 (2.4.9)，习惯偏好是将系数改写成  $-1 + a = \mathcal{C}$ ,  $b = -1/\Theta$ ,  $c_i = \mu_i/\Theta$ ，这样一来  $\Theta$  和  $\mu_i$  都将具有能量量纲。确定  $\mathcal{C}$ ,  $\Theta$ ,  $\mu_i$  需要归一化条件和确定的守恒量（平均值），最终这些作为Lagrange乘子出现的量（绝对温度和化学势）都会表达成总能量  $E$  和每种原子数  $\mathcal{N}_i$  的函数。

## 与热力学的联系

除了一个常数因子外， $H$  就是Clausius在热力学中由定义的熵。要想看出这一点，假想我们缓慢地向系统中添加热量  $dQ$ ，保持分布  $\mathcal{P}$  的平衡态形式 (2.4.8) 或 (2.4.9) 以及除能量之外所有守恒量的值，但将总能量平均值  $\bar{E}$  调整移动  $\delta Q$ 。于是<sup>50</sup>

$$\delta H = \int d\alpha \delta \mathcal{P}(\alpha) [\ln \mathcal{P}(\alpha) + 1]$$

---

<sup>50</sup> 译者注：平衡态满足  $\ln \mathcal{P}(\alpha) = \mathcal{C} - E(\alpha)/kT + \sum_i \mu_i \mathcal{N}_i(\alpha)/kT$ ，平衡态移动对应分布变化  $\delta \mathcal{P}(\alpha)$ ，从而产生  $\delta H = \int d\alpha \delta \mathcal{P}(\alpha) \left( \mathcal{C} - E(\alpha)/kT + \sum_i \mu_i \mathcal{N}_i(\alpha)/kT + 1 \right) = \delta \left( \bar{\mathcal{C}} - \bar{E}/kT + \sum_i \mu_i \bar{\mathcal{N}}_i \right)$ ，因为已经假设了只有平均能量  $\bar{E}$  增加  $\delta \bar{E} = \delta Q$ （热量）而其他不变，于是  $\delta H = -\delta \bar{E}/kT = -\delta Q/kT$ 。

$$= -\frac{1}{kT} \int d\alpha \delta \mathcal{P}(\alpha) E(\alpha) = -\frac{1}{kT} \delta \bar{E} = -\frac{\delta Q}{kT}$$

这是熵的定义方程  $dS = dQ/T$ , 如果 (除了一个任意常数项) 我们定义:

$$S = -kH = -k \int d\alpha \mathcal{P}(\alpha) \ln \mathcal{P}(\alpha) \quad (2.4.10)$$

从而论证了方程 (2.3.4)。 $H$  的减少意味着熵的增加, 从而证明了热力学第二定律的一个结论。这对十九世纪的一些物理学家来说是震惊的, 他们认为热力学是一个独立的理论, 与 Newton 力学一样基础。

我们甚至可以更直接看 (2.4.9) 给出的平衡分布  $\mathcal{P}$  代入  $H$ -函数的定义式 (2.4.2) 会得到什么:

$$\begin{aligned} H &= \int \mathcal{P}(\alpha) \ln \mathcal{P}(\alpha) d\alpha = \int \mathcal{P}(\alpha) \left( \mathcal{C} - \frac{E(\alpha)}{kT} + \sum_i \frac{\mu_i \mathcal{N}_i(\alpha)}{kT} \right) d\alpha \\ &= \bar{\mathcal{C}} - \frac{\bar{E}}{kT} + \sum_i \frac{\mu_i \bar{\mathcal{N}}_i}{kT} \end{aligned} \quad (2.4.\text{af})$$

其中  $\bar{E}$  为系统内能, 简记为  $E$ ;  $\bar{\mathcal{N}}_i$  为第  $i$  种原子数, 简记为  $\mathcal{N}_i$ ; 内能和原子数都是给予系统约束的守恒量。 $\bar{\mathcal{C}} = \mathcal{C}$  本身是不依赖于状态  $\alpha$  的常数, 由归一化条件得到

$$\int \mathcal{P}(\alpha) d\alpha = e^{\mathcal{C}} \int \exp \left[ -\frac{E(\alpha) - \sum_i \mu_i \mathcal{N}_i(\alpha)}{kT} \right] d\alpha = 1$$

如果我们简记  $\mathcal{Z} = \int \exp \left( -[E(\alpha) - \sum_i \mu_i \mathcal{N}_i(\alpha)]/kT \right) d\alpha$ , 则  $\mathcal{C} = -\ln \mathcal{Z}$ , 于是由 (2.4.af) 有

$$T(-kH) = kT \ln \mathcal{Z} + E - \sum_i \mu_i \mathcal{N}_i \quad (2.4.\text{ag})$$

从 (2.4.ag) 立刻可以注意到, 如作者正文所述, 系统在同一平衡分布下, 当其他守恒量值都不变而只添加一点热量  $\delta E = \delta Q$  时, 会得到  $T\delta(-kH) = \delta E = \delta Q$ , 即  $S = -kH$  完全满足熵的定义。不止如此, 从 (2.4.ag) 还可以看到<sup>51</sup>

<sup>51</sup> 译者注:  $\mathcal{C} = -\ln \mathcal{Z}$  作为“常数”是针对相空间参数  $\alpha$  而言, 对相空间积分之后  $\mathcal{Z}$  不再含有  $\alpha$ , 但显然  $\mathcal{C}$  和  $\mathcal{Z}$  依然是系统守恒量  $E$ ,  $\mathcal{N}_i$  与 Lagrange 乘子  $T$ ,  $\mu_i$  (系统宏观参数) 的函数。守恒量与对应乘子相互依赖, 每一对之中可以自由选取其一为描述系统平衡态的宏观自变量。

$$-kT \ln \mathcal{Z} = E - TS - \sum_i \mu_i \mathcal{N}_i \quad (2.4.\text{ah})$$

(2.4.ah) 这个形式是所谓Legendre变换 (Legendre transformation)，如果我们暂时不去执着于术语名称，而关注 (2.4.ah) 到底做了什么，简单起见考虑只有一种粒子而且粒子数完全不变的系统，热力学第一定律 (能量守恒) 给出 ( $\delta\mathcal{N} = 0$ )：

$$\delta E = \delta Q - \delta W + \mu \delta \mathcal{N} = T \delta S - \delta W \quad (2.4.\text{ai})$$

以温度  $T$  和粒子数  $\mathcal{N}$  为自变量 (如等温下封闭在体积可变的容器中的一份理想气体)，

(2.4.ah) 微分得到 ( $\delta T = \delta \mathcal{N} = 0$ )：

$$\delta(-kT \ln \mathcal{Z}) = \delta E - T \delta S - S \delta T - \mu \delta \mathcal{N} = \delta E - T \delta S \quad (2.4.\text{aj})$$

将 (2.4.ai) 代入 (2.4.aj) 就得出

$$\delta(-kT \ln \mathcal{Z}) = -\delta W \quad (2.4.\text{ak})$$

(2.4.ak) 意味着，对一个热平衡的封闭系统 (粒子数不能变化，粒子不能进出系统)， $kT\mathcal{C} = -kT \ln \mathcal{Z}$  这个量的变化就是固定温度时系统所作的功，热力学中将其称为Helmholtz自由能 (Helmholtz free energy)<sup>52</sup>:  $A = -kT \ln \mathcal{Z} = E - TS$ 。其中“自由”二字有如下意义，热力学第一定律 (2.4.ai) 中可以将热写成  $\delta Q = T \delta S$  已经默认了可逆过程，否则对于一般过程用上热力学第二定律 (2.3.2) 会给出  $\delta Q \leq T \delta S$ ，于是 (2.4.ai) 会改写成  $\delta E = \delta Q - \delta W \leq T \delta S - \delta W$ ，再代入 (2.4.aj) 就会得到  $\delta A = \delta E - T \delta S = \delta Q - \delta W - T \delta S \leq -\delta W$  (始终在封闭等温  $\delta T = \delta \mathcal{N} = 0$  前提下)。也就是说，对于一般过程，等温下自由能的变化  $\delta A$  与系统对外做功加起来总不能大于零  $\delta A + \delta W \leq 0$ ，系统能够对外所做的功最多等于自由能的减少  $\delta W \leq -\delta A$ 。换句话说，等温下系统输出功不仅要以消耗自由能为代价，而且每消耗  $|\delta A|$  自由能，最多能获取 (榨出！) 同样多的功 (限于可逆过程)，不可逆过程则还要打折扣。所谓“自由能”就对应着等温下最多能“自由地”用以输出功的能量部分。

Gibbs的  $H$ -函数在平衡分布下满足的 (2.4.af) 或 (2.4.ah) 用自由能表达的话

$$A = E - TS - \sum_i \mu_i \mathcal{N}_i \quad (2.4.\text{al})$$

---

<sup>52</sup> 译者注：赫尔曼·冯·亥姆霍兹 (Hermann von Helmholtz, 1821–1894) 于1882年题为“论化学过程的热力学 (On the thermodynamics of chemical processes)”的讲座中首次提及自由能这一概念，Helmholtz自由能常用符号  $A$  对应德语 *Arbeit* (功work) 或者  $F$  对应 free energy (自由能)。

同时也给出了针对等温等容的封闭系统，热力学第二定律一种特定表述。上文已经论证过，粒子数不变温度也不变时  $\delta A \leq -\delta W$ ，倘若体积也不能变化（等容）则完全无法做功<sup>53</sup>，于是  $\delta A \leq 0$ ，等号只在可逆过程取得（对应  $\delta Q \leq T \delta S$  的等号）。这样一来，热力学第二定律的一种表述：

- 孤立系统熵自发只增不减，平衡时熵取得极大值： $\delta \mathcal{N} = \delta Q = \delta W = 0, \delta S \geq 0$

就翻译成了另一种表述：

- 封闭系统等温等容下自由能自发只减不增，平衡时自由能取得极小值： $\delta \mathcal{N} = \delta T = \delta V = 0, \delta A \leq 0$

从相空间分布上看，上述二种条件都是在说，系统分布自发走向平衡分布（2.4.9），无论是在完全没有粒子与能量交换的条件下，还是在有吸放热但温度保持恒定的条件下。

我们看到，孤立系统熵的单调增加，在不同条件下（非孤立系统）可等价表述为其他热力学函数的单调变化；对此还可以给出另一种证明方法。已知熵增对于孤立系统总成立：没有热的流动和做功时系统的熵只增不减。对于一个不符合此条件的系统（如可以传热的封闭系统）定义 Helmholtz 自由能  $A = E - TS$ ，于是其微小变化量可以写成  $\delta A = \delta E - T \delta S - S \delta T$ ，等温条件下  $\delta A = \delta E - T \delta S$ 。考虑一个不做功、无热传导的巨大孤立系统（下文公式中用脚标entire标记），而将我们所考虑的系统想象成这个巨大系统里的一个子系统（用脚标sub标记）。除去子系统剩下部分依然巨大，称之为热库。子系统相当于浸在一个巨大的保持恒温  $T$  的热库里，热库与子系统体积都固定  $\delta V_{\text{bath}} = 0$ ，相互不能做功只能自发导热。因为整个巨大孤立系统能量守恒，子系统和热库的能量变化等大正负号相反， $\delta E_{\text{bath}} = -\delta E_{\text{sub}}$ 。在这些前提下，对于整个系统的任意可逆过程

$$\begin{aligned}\delta S_{\text{entire}} &= \delta S_{\text{sub}} + \delta S_{\text{bath}} \\ &= \delta S_{\text{sub}} + \frac{1}{T} (\delta E_{\text{bath}} + P \delta V_{\text{bath}}) \\ &= \delta S_{\text{sub}} - \frac{1}{T} \delta E_{\text{sub}} \\ &= -\frac{1}{T} (\delta E_{\text{sub}} - T \delta S_{\text{sub}}) \\ &= -\frac{1}{T} \delta A_{\text{sub}}\end{aligned}$$

(2.4.am)

---

<sup>53</sup> 译者注：如静电力等超距作用“隔空”做功并不需要体积变化，我们此处简化成了谈论理想气体那样的只有近距作用的系统；严格地说等容条件还不够，“不做功”是个更强的条件。

我们已经知道可以把熵增定律应用在任何孤立系统中，于是不再要求可逆而考虑一般过程的话，整个孤立系统的熵单调递增（其变化量  $\delta S_{\text{entire}} \geq 0$  恒正）。由 (2.4.am)，同一论断也就等价于（恒温封闭，不能做功只能导热的）子系统自由能变化量  $\delta A_{\text{sub}} \leq 0$  恒负——自由能单调递减。

## 复合系统

方程 (2.4.10) 使我们可以很容易证明熵的一个基本性质，它是广延量 (*extensive*)<sup>54</sup>。假设一个系统可以看作由二部分组成，它们的状态由参数  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  描述，并且这二部分中的概率是彼此无关联的，因此系统处于其状态参数在  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  周围的无穷小范围  $d\alpha_1$  和  $d\alpha_2$  之内的概率  $\mathcal{P}(\alpha_1, \alpha_2) d\alpha_1 d\alpha_2$  是分开二部分各自概率的乘积：

$$\mathcal{P}(\alpha_1, \alpha_2) d\alpha_1 d\alpha_2 = \mathcal{P}_1(\alpha_1) d\alpha_1 \times \mathcal{P}_2(\alpha_2) d\alpha_2 \quad (2.4.11)$$

其中

$$\int d\alpha_1 \mathcal{P}_1(\alpha_1) = \int d\alpha_2 \mathcal{P}_2(\alpha_2) = 1$$

于是，方程 (2.4.10) 给出：

$$S = -k \int d\alpha_1 d\alpha_2 \mathcal{P}_1(\alpha_1) \mathcal{P}_2(\alpha_2) [\ln \mathcal{P}_1(\alpha_1) + \ln \mathcal{P}_2(\alpha_2)] = S_1 + S_2 \quad (2.4.12)$$

其中  $S_1$  和  $S_2$  是系统二部分的熵：

$$S_1 = -k \int d\alpha_1 \mathcal{P}_1(\alpha_1) \ln \mathcal{P}_1(\alpha_1), \quad S_2 = -k \int d\alpha_2 \mathcal{P}_2(\alpha_2) \ln \mathcal{P}_2(\alpha_2)$$

更一般地，差值  $S - S_1 - S_2$  是二子系统中概率相关性的一种度量，称为纠缠熵 (*entanglement entropy*)。

---

<sup>54</sup> 译者注：广延量 (*extensive quantity*) 与强度量 (*intensive quantity*) 相对：前者正比于系统大小，对于子系统是可加和的，如质量，体积，能量等；后者则独立于系统大小，如温度，折射率，密度等。

## 气 体

在气体中， $E(\alpha)$  是单个粒子能量  $E_a$  的总和<sup>55</sup>。概率分布 (2.4.9) 则等于单个粒子概率分布的乘积：

$$\mathcal{P}(\alpha) = \prod_a p(E_a, N_{ia}) \quad (2.4.13)$$

其中  $p(E_a, N_{ia})$  是单个粒子性质的概率分布函数<sup>56</sup>：

$$p(E_a, N_{ia}) \propto \exp\left(-\left(E_a + \sum_i N_{ia} \mu_i\right)/kT\right) \quad (2.4.14)$$

在这里， $N_{ia}$  是第  $a$  个分子中  $i$  类型的原子数。比例常数必须选择使得单独的总概率为 1。如果所有分子都有相同的化学式，则  $N_{ia} = N_i$  对所有分子都相同，那么我们可以将因子  $\exp(-\sum_i N_i \mu_i/kT)$  吸收进比例常数中，从而简写为

$$\mathcal{P}(\alpha) = \prod_a p(E_a) \quad \text{其中} \quad p(E_a) \propto \exp(-E_a/kT) \quad (2.4.15)$$

特别是，动量  $\mathbf{p}_a$  的分布来自  $E_a$  中的动能项  $\mathbf{p}_a^2/2m_a$ ，同时方程 (2.4.15) 成为Maxwell分布 (2.4.1)，但正如我们现在所看到的，它经由Boltzmann以更令人信服的方式推导出来。

## 能 均 分

统计力学中最有用的结果之一是能量的均分，适用的情形是总能量  $E(\alpha)$  可以写成单个能量之和，而单个能量正比于独立变量  $\xi_n$  的平方：

$$E(\xi_1, \xi_2, \dots) = \sum_n c_n \xi_n^2 \quad (2.4.16)$$

---

<sup>55</sup> 译者注：假设稀薄气体中，单个粒子间距足够远，相互作用能足够小以至于可以忽略；这样就只剩下了每个粒子（每个粒子作为一个系统）的能量，而没有粒子之间的相互作用能。

<sup>56</sup> 译者注：按前文 (2.4.9) 以及一般习惯 (convention)，此处应为  $\exp\left(-\left(E_a - \sum_i N_{ia} \mu_i\right)/kT\right)$ ，原文 (2.4.14) 中化学势项前误为 + 号。

例如，对于一个由  $N$  个质量为  $m$  的单原子组成的气体，指标  $n$  遍历  $3N$  个值； $\xi_n$  是每个原子动量的三个分量且  $c_n = 1/2m$ 。非单原子的分子不仅可以平移，还可以旋转。在这种情况下， $n$  遍历  $6N$  个值， $\xi_n$  包括每个原子动量的三个分量及其角动量的三个分量。对于角动量  $\mathbf{J}$ ，旋转能量为：

$$\frac{J_1^2}{2I_1} + \frac{J_2^2}{2I_2} + \frac{J_3^2}{2I_3}$$

其中  $I_i$  标志着分子的转动惯量。这里多出来的  $\xi_n$  变量是角动量的分量， $c_n$  是对应的值  $1/2I$ 。不过对于双原子分子，围绕两个原子的连接线的旋转基本上没有能量<sup>57</sup>，因此这里的  $\xi_n$  仅包括每个分子在垂直于该轴线的二个方向上的角动量分量  $\mathbf{J}_\perp$ ， $n$  遍历  $5N$  个值。对于一组简谐振子， $\xi_n$  包括每个振子相对于静止位置的位移及该位移的变化率。正如我们将在第3.1节中看到的，辐射场的能量也可以用方程 (2.4.16) 表示，其中  $\xi_n$  是电场和磁场每个分量的Fourier (傅里叶) 变换。

无论  $\xi_n$  的本质如何，由于指数因子的分解，找到任意一个  $\xi_n$  在  $d\xi_n$  范围内的概率都取如下形式  $A_n \exp(-E_n/kT) d\xi_n$ ，其中  $E_n = c_n \xi_n^2$ ，比例常数  $A_n$  由每个  $\xi_n$  的总概率为 1 这个条件确定，即  $A_n \int \exp(-E_n/kT) d\xi_n = 1$ 。因此  $E_n$  的平均值为：

$$\begin{aligned} \bar{E}_n &\equiv \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\xi_n c_n \xi_n^2 \exp(-c_n \xi_n^2/kT)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\xi_n \exp(-c_n \xi_n^2/kT)} = \frac{\int_0^{\infty} d\sqrt{E_n} E_n \exp(-E_n/kT)}{\int_0^{\infty} d\sqrt{E_n} \exp(-E_n/kT)} \\ &= \frac{\int_0^{\infty} dE_n E_n^{1/2} \exp(-E_n/kT)}{\int_0^{\infty} dE_n E_n^{-1/2} \exp(-E_n/kT)} = \frac{(kT)^{3/2} \Gamma(3/2)}{(kT)^{1/2} \Gamma(1/2)} = kT/2 \end{aligned} \quad (2.4.17)$$

分子运动论的一个幸运之处在于，这些平均能量不依赖于系数  $c_n$ ，实际上也不太依赖于物理系统的其它细节，除了总能量在各个独立的自由度有二次方的分布。

在任何气体中，第  $n$  个粒子的动能为  $m_n \mathbf{p}_n^2/2$ 。动能中三项每项平均值是  $kT/2$ ，所以每个粒子的平均动能为  $3kT/2$ 。方程 (1.1.4) 给出  $m\bar{\mathbf{v}^2}/3 = kT$ ，其中这个  $k$  就是气体常数中的常数  $k$ ，因此我们看到这个  $k$  和统计力学中普遍的概率分布 (2.4.8) 或 (2.4.9) 中的常数  $k$  是相同的。

对于一般的多原子分子，三个自由度  $J_i$  相联系的平均转动能量是  $3kT/2$ ，但如前所述，对于双原子分子有意义的转动只可能是围绕垂直于线状分子的二个轴，因此平均转动能量只有

<sup>57</sup> 译者注：如果原子尺寸缩成零，极限意义下双原子分子的数学模型成为小线段连接二个质点，或者带质量的小线段，质量只分布在连线上，那么其围绕连线的转动惯量等于零，这个维度没有转动动能。

$2kT/2$ 。也就是说，如果我们写出每分子平移加旋转能量的平均值为  $3/2kT \times (1+f)$ ，如2.1节中所述，则对于单原子分子  $f=0$ ，对于双原子分子  $f=2/3$ ，而对于其它分子  $f=1$ 。方程(2.1.9)给出了比热之比  $\gamma = 1 + 2/3(1+f)$ ，所以对于单原子气体  $\gamma = 5/3$ ，对于双原子分子  $\gamma = 7/5$ （这解释了为什么在Clausius时代对像  $O_2$  和  $H_2$  这样的气体实验得出的结果接近  $\gamma = 1.4$ ），而对于其它分子  $\gamma = 4/3$ 。

当然，分子不仅可以旋转和平移，还可以振动，而且能量还可以用去激发把电子结合在一起的电子云。由于要等到量子力学的到来才变得清晰的原因，这些自由度仅能在温度远高于我们环境中的常见温度时才被激发<sup>58</sup>。

如正文所述，19世纪对气体热容量/比热容的实验测量与能均分定理的预测产生偏差。以理想气体常数  $R$  为单位计量，能均分定理预言：单原子气体看作质点（3个动量自由度），每摩尔热容量为  $(3/2)R$ ；双原子气体看作二个质点弹簧连接（3个动量自由度+2个角动量自由度+2个振动自由度）为  $(7/2)R$ 。实验结果符合对单原子气体的预测，但发现双原子气体每摩尔热容量在很高温度确实是  $(7/2)R$ ，而在日常温度范围则普遍为  $(5/2)R$ ，在极低温度下会降至  $(3/2)R$ ；仿佛随着温度降低，振动和转动自由度“冻结”了。一个典型的例子：一氧化碳 CO 气体温度要高到 3100 K 以上热容量才达到  $(7/2)R$ ，而温度要降到 3 K 以下热容量降到  $(3/2)R$ ，在中间很大温度范围都是  $(5/2)R$ ，可以理解为自由度“部分冻结”。Maxwell 在 1875 年指出，能均分定理与实验之间的偏差比字面所显示的还要严重：原子具有内部“组件”，热能应当进入这些内部结构的运动中去。一旦考虑内部运动，能均分定理对单原子和双原子气体的热容量预测值会远高于  $(3/2)R$  和  $(7/2)R$ 。开尔文勋爵/威廉·汤姆逊 (William Thomson, 1st Baron Kelvin, 1824 – 1907) 在 1900 年题为“十九世纪在热和光之动力学理论上的二朵云 (Nineteenth-Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light)”的演讲中，第二朵“乌云”所指的就是 Maxwell-Boltzmann 能均分定理的适用性问题：根据物质比热的实验值推算出的分子自由度数目，小于按照分子运动论预期的数值。到了世纪之交，这个理论偏差变得更加棘手。19世纪末电子的发现意味着，如果电子是一切原子的组成部分，原子就很难被看作质点了。原子中的单个电子如何运动呢？每多一个电子，一个原子似乎就增加 3 个自由度（假如电子还是质点的话），这样一来任何一个寻常原子的自由度数目都大大增加，能均分定理的预言与实验值恐怕连数量级都难以吻合。

---

<sup>58</sup> 译者注：以双原子分子为例，如果平移3个自由度，旋转2个自由度，振动2个自由度（弹性势能和振动动能，都是二次方形式）都算上，平均能量为  $7kT/2$  对应  $\gamma = 9/7$ 。如果还有更多的分子内部自由度， $\gamma$  数值还会更大。而常温下的实验结果更接近  $\gamma = 7/5$ ，也就是说至少常见温度下双原子分子比较接近2个质点刚性连接（或者有质量的刚性小线段）。

## 熵与无序度

熵可以被看作系统无序度的一种度量。为了看出这一点，最容易的方法是将系统的参数近似为可取一组离散值  $\alpha_\nu$  替代连续值  $\alpha$ 。我们可以将连续值划分为非常小的范围  $\alpha_\nu \leq \alpha \leq \alpha_\nu + \delta\alpha$ （为了简单这里将  $\alpha$  处理成仿佛是一维的）从而联系起连续和离散二种描述，并将  $\mathcal{P}(\alpha)$  近似为在每个区间内取常数  $P_\nu/\delta\alpha$ ，因此  $\alpha$  落在此区间内的概率为

$$\int_{\alpha_\nu}^{\alpha_\nu + \delta\alpha} d\alpha \mathcal{P}(\alpha) = \delta\alpha \left( \frac{P_\nu}{\delta\alpha} \right) = P_\nu \quad (2.4.18)$$

然后，熵 (2.4.10) 为

$$S = -k \sum_\nu \delta\alpha \left( \frac{P_\nu}{\delta\alpha} \right) \ln \left( \frac{P_\nu}{\delta\alpha} \right) = \Sigma - k \sum_\nu P_\nu \ln P_\nu \quad (2.4.19)$$

其中  $\Sigma$  是一个常数

$$\Sigma = k \ln \delta\alpha \quad (2.4.20)$$

由于公式 (2.4.10) 中有一个任意常数，我们可以将其吸收进该常数的定义中，定义熵简单为

$$S = -k \sum_\nu P_\nu \ln P_\nu \quad (2.4.21)$$

由于  $0 \leq P_\nu \leq 1$ ，每个  $\ln P_\nu$  都是负的而  $S$  是正的。在完全有序的状态下，熵达到最小值零，此时只有一个  $P_\nu$  等于 1，所有其他都消失。在不同状态具有非零概率的无序系统中， $S$  是正定的。在所有  $P_\nu$  都相等的完全无序状态下，熵达到其可能的最大值，等于  $k$  乘以区间个数  $1/P_\nu$  的对数<sup>59</sup>。

## 信息熵 \*

Boltzmann 本人是如何想出来的熵的公式  $\sum_i p_i \ln p_i$  ——或者更确切地说， $H$ -函数的样子——我们不得而知；但是 Claude Shannon (克劳德·香农，1916 – 2001) 是从一个清晰的解释含义出发找到了熵的表达式。Shannon 认为：熵是一个系统对于我们来说的不确定程度，或者说是我们对于一个系统的无知程度。

<sup>59</sup> 译者注：每个区间概率  $P_\nu$  都相等时，由概率归一化一共有  $1/P_\nu$  个区间，而熵  $S = k \ln(1/P_\nu)$ 。

直觉上讲：如果概率分布完全均匀，我们对系统的无知程度理应是最高的（如果我要做一个猜测系统到底处于哪一个状态  $i$ ，而每一个状态的概率  $p_i$  都等大，那么我显然无法对其中任何一种可能性比起其他而言“更有把握”，而是对每个状态同等无知）；如果概率全部分配给了某一个状态，其概率等于 1，而其他状态皆为 0，那么我们对系统的了解程度最高（我有百分之百的把握断言系统到底处于哪一个状态）。——而如正文所述， $H = \sum_i p_i \ln p_i$  数学上完全满足上述直觉要求。

照这样把熵（负的  $H$ -函数值）理解成我们所不知道的信息的量，熵递减的过程也就是我们获得系统信息的过程，或者说是系统信息流出的过程。反之熵递增则是我们对系统越来越无知。从这个角度讲，熵的变化和系统本身没有关系，而变成了一个对观察者所掌握信息的度量。

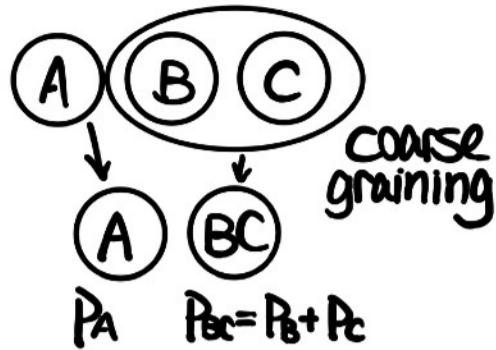
Shannon 是信息论 (Information Theory) 的创始人，他最早提出信息熵函数的形式时，其实没有特意想和物理学的熵挂钩，而只是想要构建一个函数将信息这个概念量化/数学化。但是等 Shannon 写下了这个函数，他的好友 John von Neumann (约翰·冯·诺伊曼, 1903 – 1957) 认为这个函数一定要叫做熵，一是因为其形式和统计力学中 Boltzmann/Gibbs 的熵一模一样，二是因为大部分人不太知道熵是什么，所以取这个名字在辩论时有优势。

不过话说回来，具体 Shannon 是如何确定这个（用来量化信息的）函数的形式的呢？正如我们期望该函数在概率完全均匀分布和完全“集中”分布下分别取最大和最小值，Shannon 从类似的直觉出发，列出了这个信息函数  $H$  所应满足的基本性质；他并非直接定义了该函数的数学形式，而是从一组直觉性的条件出发，要求函数必须满足这些条件，由此推导出其唯一的表达式。然后我们则可以反过来，进一步从这一数学形式中发掘超出这些直觉条件的新性质。除了关于极值的条件外，Shannon 用的另二条直觉是：

1. 这个函数  $H$  需要是对其每一个概率自变量都是连续的，毕竟如果把系统里的概率从一个态一点点分到另一个态，并不应该造成函数值（未知信息量）的突然变化。比如，若是一个系统有二个可能状态 1 和 2，那么把一个  $p_1 = 20\%$ ,  $p_2 = 80\%$  的概率微调到  $p_1 = 21\%$ ,  $p_2 = 79\%$ ,  $H$  也应该相应微小变化， $H = p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2$  确实满足这一要求。
2. 如果系统被粗粒化 (coarse graining)，那么

$$H(X) = H(X') + \sum_i p_{x_i} H(x_i) \tag{2.4.an}$$

其中  $X$  是原系统， $X'$  是粗粒化之后的系统， $x_i$  是被粗粒化掉的若干子系统。我们来具体解释一下：粗粒化就是把系统里不同的状态合并成更少几个新状态（相当于不再区分原先一些状态了）。比如，对于一个如译者图 2.6 的分叉系统，分别有三个状态  $A$ ,  $B$ ,  $C$ 。假设粗粒化后的新系统中  $B$  和  $C$  不再能被区分而变成一个新的单一状态  $BC$ ，则原系统为



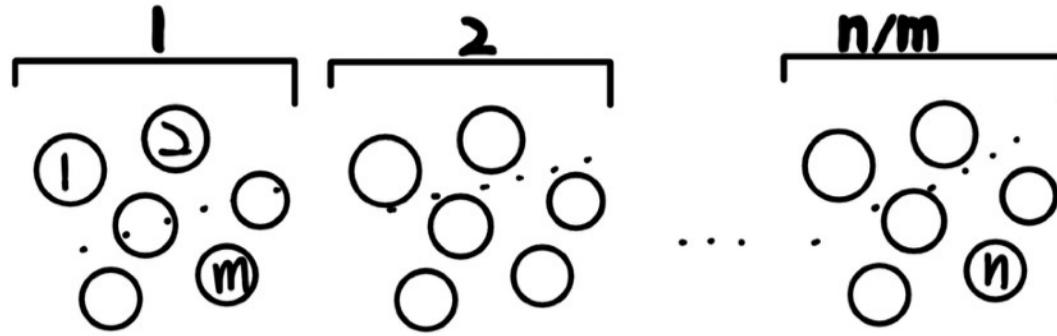
译者图 2.6: 范例系统的粗粒化

$X = \{A, B, C\}$ , 粗粒化之后的系统只剩下二个状态  $X' = \{A, BC\}$ , 而被粗粒化掉的子系统  $x = \{B, C\}$ , 那么系统的熵需要符合 (2.4.an)

$$H(X) = H(X') + p_x H(x) \quad (2.4.\text{ao})$$

其中  $p_x = p_{BC} = p_B + p_C$ 。这是符合我们的直觉的：粗粒化之后的系统  $X'$  熵应该小于粗粒化之前的系统  $X$ , 因为未知信息量更少了（假如整个系统粗粒化成一个状态, 那么当然系统百分之百处于这个状态, 就没有任何未知信息了）。而  $X'$  的熵与一个带权重的、被粗粒化掉的子系统  $x$  的熵相加, 应该和原系统  $X$  一样。把粗粒化反过来可能更有助于想象, 系统  $X'$  有个信息熵  $H(X')$  (即我们要确定系统确切状态所缺失的信息量), 但是仔细观察后发现系统状态  $BC$  还可以细分为更确切的  $B$  和  $C$ ,  $X'$  的单一状态新发现其实是个“多重态”, 也可以理解成状态  $BC$  “生长变化”成了子系统  $x = \{B, C\}$ 。就算拿到  $H(X')$  这么多信息, 确定了  $X'$  的确切状态, 仍然有一定概率  $p_x = p_{BC}$  落在  $BC$ , 也就是子系统  $x$ 。而继续在这个子系统  $x$  里要进一步确定到底是  $B$  还是  $C$ , 依然缺失  $H(x)$  这么多信息量。不难检验,  $H = \sum_i p_i \ln p_i$  也满足这个粗粒化要求 (2.4.ao) : 按此公式分别构造  $H(X) = p_A \ln p_A + p_B \ln p_B + p_C \ln p_C$ ,  $H(X') = p_A \ln p_A + p_{BC} \ln p_{BC}$ ,  $H(x) = p_{B|BC} \ln p_{B|BC} + p_{C|BC} \ln p_{C|BC}$ , 其中条件概率  $\left\{ p_{B|BC} = \frac{p_B}{p_{BC}}, p_{C|BC} = \frac{p_C}{p_{BC}} \right\}$  是子系统  $x$  里面归一化的新概率。直接计算立刻看到

$$\begin{aligned} H(X') + p_x H(x) &= p_A \ln p_A + p_{BC} \ln p_{BC} + p_{BC} \left( \frac{p_B}{P_{BC}} \ln \frac{p_B}{P_{BC}} + \frac{p_C}{P_{BC}} \ln \frac{p_C}{P_{BC}} \right) \\ &= p_A \ln p_A + (p_B + p_C) \ln p_{BC} + p_B \ln \frac{p_B}{P_{BC}} + p_C \ln \frac{p_C}{P_{BC}} \\ &= p_A \ln p_A + p_B \ln p_B + p_C \ln p_C + (p_B + p_C) \ln p_{BC} - (p_B + p_C) \ln p_{BC} \\ &= p_A \ln p_A + p_B \ln p_B + p_C \ln p_C = H(X) \end{aligned}$$



译者图 2.7: 概率均匀分布系统的粗粒化: 原系统  $n$  个状态每个态概率为  $\frac{1}{n}$ , 现将其中每  $m$  个分成一组, 一共  $\frac{n}{m}$  组, 粗粒化为  $\frac{n}{m}$  个状态。新系统依然是均匀分布, 各态概率为  $\frac{m}{n}$ 。

Shannon证明, 符合上述几点条件的函数形式存在且唯一, 只能是  $H = \sum_i p_i \ln p_i$ , 至多差一个常数因子。关于函数形式唯一性, Shannon本人和当时其他不少数学家都试着证明过, 各自从不同的假设出发。我们在这里给出Shannon本人证明的基本思路:

1. 我们先从均匀分布的特殊情况出发, 参见译者图 2.7。粗粒化之前的系统我们称之为大系统, 有  $n$  个不同的状态, 每个概率为  $\frac{1}{n}$ 。考虑一种粗粒化过程: 将每  $m$  个状态划分到一起 (成为大系统的一个子系统), 一共  $\frac{n}{m}$  个这样的组。每一个组被当成粗粒化之后的单一状态 (粗粒化的态), 其概率为  $\frac{1}{n} = \frac{m}{n}$ 。对于  $\frac{n}{m}$  个子系统中任意一个, 其中的某一个态在原大系统中出现的概率为  $\frac{1}{n}$ , 而在子系统中出现的 (条件) 概率为  $\frac{1}{n} \cdot \frac{n}{m} = \frac{1}{m}$ 。按Shannon对粗粒化前后  $H$ -函数的要求 (2.4.an)

$$H\left(\frac{1}{n}, \frac{1}{n}, \dots, \frac{1}{n}\right) = H\left(\frac{m}{n}, \frac{m}{n}, \dots, \frac{m}{n}\right) + \frac{n}{m} \frac{m}{n} H\left(\frac{1}{m}, \frac{1}{m}, \dots\right) \quad (2.4.ap)$$

针对均匀分布的情况, 如方程 (2.4.ap) 左侧的  $H$ -函数只能依赖于一个变量数值, 即状态数  $n$  或者等价地, 每个状态的概率  $\frac{1}{n}$ 。我们专门定义在均匀分布下 (每个状态概率都是  $p$ )  $H$ -函数的一元函数形式  $H(p, p, \dots, p) = f(p)$ , 这样 (2.4.ao) 就变为

$$f\left(\frac{1}{n}\right) = f\left(\frac{m}{n}\right) + f\left(\frac{1}{m}\right) \quad (2.4.aq)$$

因为粗粒化的大小  $m$  是任意的, 于是我们发现函数形式  $f$  必须满足  $f(xy) = f(x) + f(y)$ ,  $\forall x > 0, y > 0$ 。请注意区分, 虽然 (2.4.ap) 中每一个  $H$ -函数的变量个数不一样, 但因为都是均匀分布, 真正独立的变量都只有一个 (单一状态的概率), 所以全部可以用  $f$  这同一个形式来表示; 这并不是说一般概率分布情况下我们要寻找的  $H(p_1, p_2, \dots)$  都可以写成一个一元函数。

2. 我们可以证明符合  $f(xy) = f(x) + f(y)$  的连续函数只有对数函数，最多相差一个可以自由选取的常数因子  $k$ ：首先注意到  $f(e^r) = rf(e)$ ，以及任何正数都可以被唯一写成  $x = e^{\ln x}$ ，于是我们可以得到  $f(x) = f(e^{\ln x}) = (\ln x)f(e)$ ；定义  $f(e) = k$ ，则  $f(x) = k \ln x$ 。

3. 现在可以讨论非均匀分布了，我们总可以将系统切成足够多足够小的小块（每一个小块概率  $\frac{1}{n}$ ）以至于每一个状态的概率都可以被写成小块概率的整数  $m_i$  倍，即  $p_i = \frac{m_i}{n}$ ，于是<sup>60</sup>

$$\begin{aligned}
H(p_1, p_2, \dots) &= H\left(\frac{m_1}{n}, \frac{m_2}{n}, \dots\right) \\
&= H\left(\frac{1}{n}, \frac{1}{n}, \dots\right) - \frac{m_1}{n}H\left(\frac{1}{m_1}, \frac{1}{m_1}, \dots\right) - \frac{m_2}{n}H\left(\frac{1}{m_2}, \frac{1}{m_2}, \dots\right) - \dots \\
&= f\left(\frac{1}{n}\right) - \frac{m_1}{n}f\left(\frac{1}{m_1}\right) - \frac{m_2}{n}f\left(\frac{1}{m_2}\right) - \dots \\
&= k \ln \frac{1}{n} - k \frac{m_1}{n} \ln \frac{1}{m_1} - k \frac{m_2}{n} \ln \frac{1}{m_2} - \dots \\
&= \left(k \frac{m_1}{n} \ln \frac{1}{n} + k \frac{m_2}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots\right) - k \frac{m_1}{n} \ln \frac{1}{m_1} - k \frac{m_2}{n} \ln \frac{1}{m_2} - \dots \\
&= k \frac{m_1}{n} \ln \frac{m_1}{n} + k \frac{m_2}{n} \ln \frac{m_2}{n} + \dots
\end{aligned}$$

(2.4.ar)

由 (2.4.ar) 我们看到非均匀分布的熵完全可以写成均匀分布的熵之和差，各自必须满足  $f(xy) = f(x) + f(y)$  的要求。于是，改写 (2.4.ar) 即得到任意系统的  $H$ -函数形式

$$H(p_1, p_2, \dots) = k(p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2 + \dots) = k \sum_i p_i \ln p_i \quad (2.4.as)$$

感兴趣的读者不妨翻阅Shannon本人的论文以及其他数学家对他的补充。Shannon (1948) 之后的其他数学家A. Khinchin (1957)，D. K. Faddeev (1956) 曾用简化的假设做过证明。比如，Khinchin没有假设连续性，而只是假设了对称性：形容信息熵的  $H$ -函数应该是对各状态对称的，因为如果只是给系统里面各态换一个标签，不应该引起函数值的变化（这具体表现为，每一项的数学形式都应该长得一样，并且以同样的方式被纳入到函数当中）。

<sup>60</sup> 译者注：换句话说，我们永远可以将一个任意的概率分布  $\{p_i\}$ ，看作是从一个均匀分布出发粗粒化的结果。只要均匀分布的状态数  $n$  足够多，单个概率  $\frac{1}{n}$  足够小，那么若干  $m_i$  个状态重组起来的概率  $\frac{m_i}{n}$  就能逼近任意非负实数  $p_i$ ，即我们需要的每一个具体概率数值。于是只要有均匀分布的  $H$ -函数形式，原则上就有了任意分布的  $H$ -函数，只需通过Shannon规定的粗粒化下  $H$ -函数必须的变换方式来计算。

## 2.5 输运现象

到目前为止，我们关注的系统一直都是其热力学变量（如温度、压强、密度等）在时间和空间上保持常数，或变化非常缓慢。但是许多最有趣的物理现象联系着此类量在非均匀介质中随时间从一个地方到另一个地方的传输。正如我们在下一节中将看到的，研究这种输运现象给了物理学家单个原子和分子质量的第一个可靠数值。

### 守恒定律

在许多情况下我们必须要和守恒量打交道，如分子数或总电荷。一个量守恒的意思是指在任何体积内该量的净增加率（如果减少则为负值）加上该量从该体积流出的净流出率（如果流入则为正值）之和为零。这个量的流密度<sup>61</sup>  $\vec{J}$  被定义成使得  $\int_A \mathbf{dA} \cdot \vec{J}$  刚好是该量向外流动的净流出率，其中  $A$  是围绕体积  $V$  的表面， $\mathbf{dA}$  是该表面一个面积元，作为一个向量从表面指向外。因此，如果这个量的密度为  $\mathcal{N}$ ，流密度为  $\vec{J}$ ，那么守恒条件为

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3x \mathcal{N} + \int_A \mathbf{dA} \cdot \vec{J} = 0 \quad (2.5.1)$$

利用高斯定理 (Gauss's theorem)<sup>62</sup>，我们可以将方程 (2.5.1) 中的第二项写成流密度散度的体积积分，于是方程 (2.5.1) 等价于：

$$\int_V d^3x \left[ \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{N} + \nabla \cdot \vec{J} \right] = 0$$

而且，因为这对于任何体积都必须成立，被积分量必须等于零：

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{N} + \nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (2.5.2)$$

<sup>61</sup> 译者注：这个概念原文用词为current，一般汉译为流密度（current density），原文使用了同时为花体和黑体的向量符号。由于译文LaTex环境，我们替代为  $\vec{J}$ ，仅在本节使用，后文出现的具体流密度都使用  $\mathbf{J}$ 。

<sup>62</sup> 译者注：在三维空间（连续介质）守恒量分布与其流密度所满足的守恒方程 (2.5.1)，由Gauss定理改写成局部的微分形式 (2.5.2)，与2.4节补充的Liouville定理中高维空间（相空间）系统（守恒的）概率分布与概率密度流所满足的守恒方程 (2.4.q)，由Gauss定理 (2.4.r) 改写成局部的微分形式 (2.4.s)，二者除去空间维数不同，其他数学结构毫无二致。

例如，如果物质只由体块运动<sup>63</sup>从一个地方搬运到另一个地方，速度为  $\mathbf{v}$ ，那么质量密度  $\rho$  满足 (2.5.2) 形式的方程，其中质量流密度由  $\rho\mathbf{v}$  给出：

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v}) = 0 \quad (2.5.3)$$

## 动量流

这样的守恒定律在物理学中无处不在。我们现在将关注流体中一组特定的守恒量，即动量的各分量。动量第  $i$  个分量 ( $i = 1, 2, 3$ ) 的密度为  $\rho v_i$ ，其中  $\rho$  是质量密度， $v_i$  是第  $i$  个分量的体块速度<sup>64</sup>。它们的守恒提供了流体的基本动力学方程。守恒方程的通用形式为：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_i) + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} T_{ji} = 0 \quad (2.5.4)$$

其中  $T_{ji}$  是动量第  $i$  个分量的流密度的第  $j$  个分量<sup>65</sup>，此处和下文中求和取遍方向  $1, 2, 3$ <sup>66</sup>。

与质量流  $\rho\mathbf{v}$  的情况类比，我们可能认为动量第  $i$  个分量的流密度的第  $j$  个分量是  $\rho v_i \times v_j$ 。如果动量像质量一样仅通过流体的体块运动被从一个地方被携带到另一个地方，那么情况确实如此。但是，流体元之间当然会施加作用力于彼此，既有压力又有粘滞力，随之导致动量转移。因此，为了保持思维开放，让我们将动量第  $i$  分量的流密度的第  $j$  分量写成

$$T_{ji} = \rho v_j v_i + \tau_{ji} \quad (2.5.5)$$

<sup>63</sup> 译者注：bulk motion 日文翻译为“移流”，指物质内部宏观上“微分块”的运动，如宏观水流，区别于微观粒子运动、扩散等。在我们的翻译中 bulk 最常被翻译成“体块”，有时也翻译成“整体”或“彻体”。

<sup>64</sup> 译者注：bulk velocity（对应于 bulk motion）指流体宏观“微分块”的速度，区别于组成流体的原子分子等颗粒的微观速度。

<sup>65</sup> 译者注： $\rho\mathbf{v}$  本身是动量密度，有3个独立分量可以分别独立守恒；而其作为守恒量，又可以谈论动量本身在空间的流动，由 (2.5.2) 定义其“动量流密度”  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$ ，于是就有  $(\partial/\partial t)(\rho\mathbf{v}) + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}} = 0$ ，其中  $\nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  依然是个向量（我们特意使用了黑体加双向箭头  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  表示其“双重向量”的身份）；用分量的语言，动量第  $i$  个分量（对应  $\rho v_i$ ）可以向第  $j$  个方向流动，这个流密度就是  $T_{ji}$ ；动量第  $i$  个分量的局部变化是由于其向所有  $j = 1, 2, 3$  三个方向流动造成的，需要都加起来，就有  $(\partial/\partial t)(\rho v_i) + \sum_j (\partial/\partial x_j) T_{ji} = 0$ ，把指标  $j$  求和缩并掉，剩下了  $i$ ，也可以说成  $\nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  是对  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  或  $T_{ji}$  第一个指标计算散度，保留第二个指标。

<sup>66</sup> 作者注： $T_{ji}$  是一个更大阵列的纯空间部分，后者是一个既有时间也有空间分量的张量，在广义相对论中作为引力场的源。

其中  $\tau_{ji}$  是由于流体内部作用力所产生的修正项。根据方程 (2.5.4)，每单位体积内力的第  $i$  分量为  $-(\partial/\partial x_j) \tau_{ji}$ <sup>67</sup>

那么  $\tau_{ji}$  是什么？答案最早由桥梁与道路工程部门 (Corps des Ponts et Chaussées)<sup>68</sup> 成员 Claude-Louis Navier (克劳德·路易·纳维尔, 1785–1836) 于1822年给出，后来由Sir George Stokes (乔治·斯托克斯爵士, 1819–1903) 以他自己的构想方法重新给出。我们不打算重现他们的推理，下面给出一种更具现代风格的处理方法，主要依赖于不变性原理。

首先，我们可以通过施加角动量守恒的要求来探索一下动量流密度  $T_{jk}$  的性质。角动量密度第  $i$  分量为  $\rho(\mathbf{x} \times \mathbf{v})_i$ ，因此例如其  $i = 3$  这一分量的变化率为：

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} (\rho(\mathbf{x} \times \mathbf{v})_3) &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho(x_1 v_2 - x_2 v_1)) = -x_1 \sum_j \frac{\partial T_{j2}}{\partial x_j} + x_2 \sum_j \frac{\partial T_{j1}}{\partial x_j} \\ &= - \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} (x_1 T_{j2} - x_2 T_{j1}) + T_{12} - T_{21}\end{aligned}$$

为了使其具有守恒定律的形式我们必须有  $T_{12} = T_{21}$ ，而且由于 1- 和 2- 方向上并无特殊之处， $T_{ji}$  必须完全对称，

$$T_{ij} = T_{ji} \tag{2.5.6}$$

然后当然同样结论对方程 (2.5.5) 中的项  $\tau_{ji}$  也正确：

$$\tau_{ij} = \tau_{ji} \tag{2.5.7}$$

接下来，我们假设流体的环境中没有哪个方向更被优先，因此  $\tau_{ji}$  是一个空间张量——即它在旋转下的变换须使得对于任何向量  $\mathbf{a}$ ，如  $\mathbf{v}$ ，都有  $\sum_{ij} a_i a_j \tau_{ji}$  在旋转下不变<sup>69</sup>。在没有外场的情况下，张量  $\tau_{ji}$  必须由旋转不变量，如  $\rho$  和  $T$  以及像  $\mathbf{v}$  这样的向量和它们的空间与时间导数组成，而不能有别的会反映环境中有优先方向的向量。

<sup>67</sup> 译者注：此处应有求和  $-\sum_j (\partial/\partial x_j) \tau_{ji}$ ，原文遗漏了。

<sup>68</sup> 译者注：Corps des Ponts et Chaussées，英文称Corps of the Engineers of Bridges, Waters and Forests，是一个成立于18世纪的法国工程机构，最初负责监督法国公共基础设施建设与维护，如桥梁、道路和运河。

<sup>69</sup> 译者注：我们可能会对  $\sum_{ij} a_i a_j \tau_{ji}$  的矩阵向量书写形式更熟悉： $\mathbf{a}^T \overleftrightarrow{\tau} \mathbf{a}$ ，也被称为二次型，其中  $\mathbf{a}$  是列向量， $\mathbf{a}^T$  是其转置行向量， $\overleftrightarrow{\tau}$  是相同维度的方矩阵。更多说明请阅读小节末尾译者注解。

一个显然如此的张量是  $\delta_{ji}$  乘以任何旋转不变量的函数  $f$ , 其中  $\delta_{ji}$  是主对角线上的元素全为 1 的对角矩阵。这里  $\sum_{ij} a_i a_j \delta_{ji} f$  是旋转不变的  $\mathbf{a}^2 f$ 。我们可以分离出  $\tau_{ji}$  中符合这种形式的项, 通过定义

$$p \equiv \frac{1}{3} \sum_i \tau_{ii} \quad (2.5.8)$$

并将  $\tau_{ji}$  写成

$$\tau_{ji} = p\delta_{ji} + \Delta\tau_{ji} \quad (2.5.9)$$

其中  $\Delta\tau_{ji}$  既对称又无迹 (traceless)<sup>70</sup>:

$$\Delta\tau_{ij} = \Delta\tau_{ji}, \quad \sum_i \Delta\tau_{ii} = 0 \quad (2.5.10)$$

在  $T_{ji}$  中的项  $p\delta_{ji}$  给出了方程 (2.5.4) 中每单位体积的力  $-\nabla p$ , 因此  $p$  可以被认作流体的压强。当然, 从速度、旋转不变量及其导数构造对称无迹张量  $\tau_{ji}$  的方法有无数种。一个简单例子是  $[v_i v_j + v_j v_i - 2\delta_{ij} \mathbf{v}^2/3] f$ , 其中  $f$  是旋转不变量的任意函数。幸运的是, 我们可以使用伽利略相对性 (Galilean relativity) 原理消除许多这样的可能性 (包括本例)。

正文中  $\sum_{ij} a_i a_j \tau_{ji}$  可以有清晰的含义, 其中  $\tau_{ji}$  (或者写为  $\overleftrightarrow{\tau}$ ) 表示力密度 (与压强  $p$  量纲/单位相同, 都是力的面密度) 的  $ij$  分量, 即“法向指向  $j$  方向的单位面积上受到的指向  $i$  方向的力”;  $a_i$  和  $a_j$  代表向量  $\mathbf{a}$  在二个方向上的分量, 比如速度向量  $\mathbf{v}$  的分量; 讨论整个组合  $\sum_{ij} a_i a_j \tau_{ji}$  的含义和旋转不变性时, 也完全可以考虑二个不同的向量  $\mathbf{a}$  和  $\mathbf{b}$ , 如  $\sum_{ij} a_i b_j \tau_{ji}$ 。所有这些分量的具体数值依赖于坐标系 (基底向量) 的选取, 但很自然地, 我们认为符合物理现实的情况是: 力/速度等向量在空间中的存在、方向和大小不随着所选择的坐标系的旋转而发生变化, 表面看起来其各分量的变化乃是因为坐标系/观察方式的改变所致, 而非向量本身。比如, 不管是一个正站在地球地面上的人, 还是一个倒立在地面上的人, 都会受到相同的指向地心方向的力, 而并非总跟着人的旋转从头指向脚下; 如果有个坐标轴  $z$  固连在人身上从头指向脚, 那么重力的  $z$  分量时正时负, 在人的连续旋转下甚至可以为零——但这不是重力本身的变化, 我们必定能在变化背后找到不变量。

而如正文中所述, 二阶张量的定义 (所包含的起码要求) 就是要成就一个旋转下的不变量 (原文“它在旋转下的变换须使得对于任何向量  $\mathbf{a}$ , 如  $\mathbf{v}$ , 都有  $\sum_{ij} a_i a_j \tau_{ji}$  在旋转下不变” )。也因此

<sup>70</sup> 译者注: 由于  $\tau_{ij}$  和  $p\delta_{ji}$  都是对称的, 剩下的一项  $\Delta\tau_{ji}$  也必须是对称的; 另外由于  $p\delta_{ji}$  的定义决定了其迹  $3p$  就是  $\tau_{ij}$  全部的迹  $\frac{1}{3} \sum_i \tau_{ii}$ 。

作者说，二阶张量的定义使得形如  $\sum_{ij} a_i a_j \tau_{ji}$  的物理公式在各种空间变换下对各个方向都“平等”。在很多情境下，这样一个不变量是自动出现的，比如  $\frac{1}{2} \sum_{ij} \omega_i \omega_j I_{ji}$  就代表旋转动能，（其中  $\vec{\omega}$  是角速度向量， $I$  是转动惯量矩阵）——能量的大小自然应该独立于坐标系的指向选择。对于力密度  $\tau_{ji}$ ，如果考虑  $\sum_{ij} v_i A_j \tau_{ji}$ （其中  $\mathbf{v}$  是流体局部流速向量， $\mathbf{A}$  是流体中一小块面积）则是“流体一小块面积上所受接触力的功率”，也不应该依赖于坐标指向。

更一般地讲，几何和物理直觉下，我们希望什么样的量在旋转下不变呢？角度、长度、面积、体积、质量、能量、温度、电荷，等等。如果我们将旋转视为一种被动线性变换（passive linear transformation）——也即仅仅改变观察者的视角而非物理世界本身——那么所有在本质上不应依赖某一特定方向的量，都应当在不同观察者的描述中保持一致。（是的，这句话难免有循环论证的成分；关于更哲学一点的讨论，可以阅读第一章中关于对称性的注解）。

也就是说，我们想要定义张量以使得一些数值依照几何与物理直觉成为旋转变换下不变的常数，亦可称为标量。更广义的张量可以是拥有若干个指标的：没有指标时，零阶张量就是标量，本身就在旋转下不变。一个指标时，一阶张量  $\mathbf{v}$  应满足使得  $\mathbf{a}^T \mathbf{v}$ （也就是  $\sum_i a_i v_i$ ）在空间的旋转下不变。几何意义上，把  $\mathbf{a}$  和  $\mathbf{v}$  分别理解成同一空间中的两个向量，则  $\mathbf{a}^T \mathbf{v} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{v}$  等于两个向量的长度乘积乘以它们的夹角的余弦，应在旋转下是常数。物理意义上，比如  $\mathbf{F}^T \mathbf{v}$ ，可以理解成功率，也不该与观察系统的视角有任何关系。二个指标时，二阶张量就是文中的情况  $\overleftrightarrow{\tau}$ 。除了前文举出的其他物理例子，数学上二次型  $\Delta \mathbf{x}^T \overleftrightarrow{\mathbf{H}} \Delta \mathbf{x} = \sum_{ij} \Delta x_i H_{ij} \Delta x_j$  也是个旋转不变量。二次型可以被理解成 Taylor 展开  $f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}_0) + \Delta \mathbf{x} \cdot \nabla f(\mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^T \overleftrightarrow{\mathbf{H}} \Delta \mathbf{x} + \dots$  的二次项 / 二阶项，其中  $\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ ，二阶张量  $\overleftrightarrow{\mathbf{H}} = \nabla \nabla f(\mathbf{x}_0) = [\partial_i \partial_j f(\mathbf{x}_0)]$  为黑塞矩阵（Hessian matrix），其所构成二次型的正负可以用来判断函数在驻点处的正定性（极大、极小、马鞍，还是无法判断），对于二元函数是其曲面  $(x, y, f(x, y))$  形状的表征——自然不应该随着旋转自变量平面  $(x, y)$  而有所改变。三个指标时，张量  $T_{ijk}$  需要使得  $\sum_{ijk} a_i a_j a_k T_{ijk}$  在空间旋转下不变（指标多于二个时就没有等价的矩阵向量写法了），形如  $\sum_{ijk} a_i a_j a_k T_{ijk}$  的量在几何和物理上更罕见，更难被直接理解。举例  $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} a_i b_j c_k$  是  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  所张成的（带正负）体积，其中  $\epsilon_{ijk}$  (Levi-Civita) 是个不随旋转改变的三阶张量。

## 动量流密度与角动量流密度\*

我们来稍微解释一下上一节“动量流”涉及的概念与论证，尤其是质量流密度，动量流密度，角动量流密度。

1. 质量守恒相对比较简单：

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad \text{指标形式: } \frac{\partial}{\partial t}\rho + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j) = 0$$

质量守恒几乎不涉及Newton力学的运动定律。注意质量守恒的“质量流密度” $\rho \mathbf{v}$ 正好就是下边动量守恒的“动量密度”本身（不是其流密度）。

2. 动量守恒则相当于Newton定律，如作者所述，动量流密度中包含流体受到的作用力：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}} = 0, \quad \text{指标形式: } \frac{\partial}{\partial t}(\rho v_i) + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} T_{ji} = 0$$

即使流体局部瞬时速度为零，瞬间没有体块流动携带的动量输运，依然可以有加速度。通常一块流体可以既受到外场（如重力场，电场如果流体带电荷）的力等非接触力，又可以受到来自周遭流体的压力和粘滞力等接触力。如果我们看一个流体区域 $\omega$ ，前者作用在整个区域内，而后者（净力）只作用在区域边界（内力抵消了），不妨将 $\nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}$ 的积分分成几部分写

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho \mathbf{v} d^3x + \oint_{\partial\omega} \mathbf{v} \cdot d\mathbf{A} (\rho \mathbf{v}) + \int_{\omega} \nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau}_{\text{bulk}} d^3x + \oint_{\partial\omega} \mathbf{dA} \cdot \overleftrightarrow{\tau}_{\text{surface}} = 0$$

第二个积分表达的是单位时间净流出区域的体积所携带的动量（也是 $\overleftrightarrow{\mathbf{T}} = \rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \overleftrightarrow{\tau}$ 的前一部分）。第三个积分中 $\nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau}_{\text{bulk}}$ 可以是如 $\nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau}_{\text{bulk}} = -\rho \mathbf{g}$ ，其中重力场 $\mathbf{g}$ 恒定（对于密度均匀恒定 $\rho = \text{const.}$ 的情况有 $\overleftrightarrow{\tau}_{\text{bulk}} = -\rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} \mathbb{I}$ ，其中 $\mathbb{I}$ 为单位矩阵）。第四个积分中 $\overleftrightarrow{\tau}_{\text{surface}}$ 可以是 $\overleftrightarrow{\tau}_{\text{surface}} = p \mathbb{I} + \overleftrightarrow{\sigma}$ ，其中 $p$ 为压强， $\overleftrightarrow{\sigma}$ 是粘滞力/内摩擦（viscosity），对应 $\mathbf{dA} \cdot (-p \mathbb{I}) = -p \mathbf{dA}$ 是压强 $p$ 造成的表面压力，而 $-\mathbf{dA} \cdot \overleftrightarrow{\sigma}$ 则是平行于边界表面的粘滞力，一般依赖于流速分布，具体形式稍后讨论。二个特别简单的例子是：

- 完全静止的流体，无粘滞（假设其产生需要非零流速），则只剩

$$\nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}} = -\rho \mathbf{g} + \nabla \cdot (p \mathbb{I}) = -\rho \mathbf{g} + \nabla p = 0$$

倘若密度均匀恒定则得到压强分布 $p = \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + \text{const.} = -\rho g x_3 + \text{const.}$ （假定 $\mathbf{g} = g(-\hat{\mathbf{e}}_3)$ 大小恒定沿 $-\hat{\mathbf{e}}_3$ 方向）。

- 稳恒流动的无粘滞的流体，稳恒的意思是假设重力场 $\mathbf{g}$ ，流速场 $\mathbf{v}$ ，压强场 $p$ ，密度场 $\rho$ 都不显含时间， $\frac{\partial}{\partial t}(\cdots) = 0$ 。表面的力只剩下 $\overleftrightarrow{\tau}_{\text{surface}} = p \mathbb{I}$ ，于是

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) - \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot (p \mathbb{I}) = 0$$

我们来把上式表达的空间关系换成时间关系。以  $\mathbf{v} = \frac{d}{dt}\mathbf{x}$  点乘整个方程（请注意这是流体中一块质量的运动速度，也即流速场  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$  在任意位置  $\mathbf{x}$  的定义），得到  $\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) \cdot \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot (\rho \mathbf{g}) + \mathbf{v} \cdot \nabla p = 0$ 。先看这个表达式第一项

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) \cdot \mathbf{v} = \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \mathbf{v}^2 + (\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}) \cdot \mathbf{v} = \left( \rho \frac{d}{dt} \mathbf{v} \right) \cdot \mathbf{v} = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 \right)$$

其中第二个等号用到稳恒条件下的质量守恒  $\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = -\frac{\partial}{\partial t} \rho = 0$ ；以及  $\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = \frac{d}{dt} \mathbf{v}$ ，因为  $\mathbf{v} \cdot \nabla = \frac{d}{dt}$ （稳恒情况  $\frac{\partial}{\partial t}$  没有贡献）；最后一个等号又用到质量守恒  $\frac{d}{dt} \rho = 0$ 。再看表达式第二项加第三项

$$-\mathbf{v} \cdot (\rho \mathbf{g}) + \mathbf{v} \cdot \nabla p = \frac{d}{dt} (-\rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + p)$$

再次使用了  $\mathbf{v} \cdot \nabla = \frac{d}{dt}$ ， $\mathbf{v}$  的定义  $\mathbf{v} = \frac{d}{dt} \mathbf{x}$ ，以及  $\frac{d}{dt} \rho = 0$ 。于是得到结果

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 - \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + p \right) = 0 \quad (2.5.a)$$

即  $\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 - \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + p$  是一个运动守恒量，这被称为伯努利原理（Bernoulli's principle）。Bernoulli原理表达成方程（2.5.a）很容易产生误解，而且上述证明过程也掩盖了一些微妙前提。读者不妨思考（2.5.a）在场论（流速场，压强场）的框架下意味着什么。我们在正文讨论过Navier-Stokes方程之后再回顾Bernoulli方程，将含混之处澄清。

3. 作者使用了角动量守恒来论证动量流密度  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  对指标对称，即  $T_{ji} = T_{ij}$ ，这是我们打算着重讨论的。直接用  $\mathbf{x}$  叉乘动量守恒方程自然还是成立的

$$\mathbf{x} \times \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \mathbf{x} \times (\nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}) = 0 \quad (2.5.b)$$

(2.5.b) 前一项很直接就凑成角动量密度，后一项则比较微妙。如果我们认为形如  $\mathbf{x} \times \overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  就是角动量流密度（似乎很合理， $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  已经包含了所有体块流动和作用力，理所应当构造出全部角动量流和力矩），也就是说我们希望角动量守恒的形式是

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{x} \times \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\mathbf{x} \times \overleftrightarrow{\mathbf{T}}) = 0 \quad (2.5.c)$$

那么首先必须明确（2.5.c）中叉乘  $\mathbf{x} \times \overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  符号的字面意思，因为  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  有2个指标。

倘若默认 (2.5.c) 中从左侧叉乘是针对  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  的第一个“向量”指标，而再取散度  $\nabla \cdot (\mathbf{x} \times \overleftrightarrow{\mathbf{T}})$  也是针对叉乘结果  $\mathbf{x} \times \overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  中的第一个指标，则自始至终  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  的第二个“向量”指标没有参与运算。即 (2.5.c) 的意思是

$$\sum_{jk} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \epsilon_{ijk} x_j v_k) + \sum_{ljk} \frac{\partial}{\partial x_l} (\epsilon_{ljk} x_j T_{ki}) = 0$$

其中列维-奇维塔符号 (Levi-Civita symbol)  $\epsilon_{ijk}$  当  $(i, j, k) = (1, 2, 3)$  时取 +1，交换任何一对指标相差一个负号。

但是从 (2.5.b) 看起来，直接形成的却是另一个可能性：叉乘是对  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  的第二个“向量”指标（因为对  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  求散度是对第一指标，缩并之后只剩下第二指标），应该恰当地写成从右侧叉乘  $-(\nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}) \times \mathbf{x}$ ，这样来顺理成章凑出的角动量守恒形式就变成

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{x} \times \mathbf{v}) + \nabla \cdot (-\overleftrightarrow{\mathbf{T}} \times \mathbf{x}) = 0$$

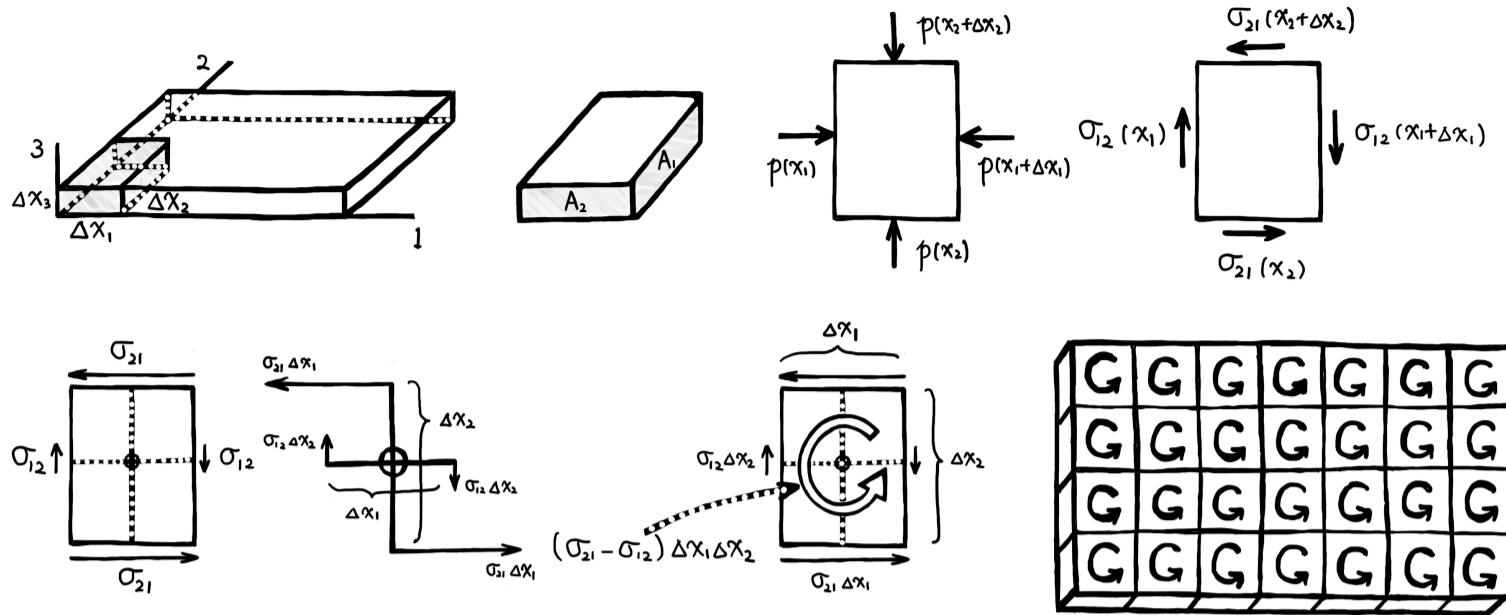
注意，从右侧叉乘  $-\overleftrightarrow{\mathbf{T}} \times \mathbf{x}$  相当于规定了该叉乘是对  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  的第二个指标，与  $\mathbf{x} \times \overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  并不自动相等（除非  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  对两指标对称，我们已经看到了想要的结果！），所以 (2.5.b) 凑出的表达式与 (2.5.c) 并不自动等价。用指标写出 (2.5.b) 直接形成的方程如下：

$$\sum_{jk} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \epsilon_{ijk} x_j v_k) + \sum_{ljk} \frac{\partial}{\partial x_l} (\epsilon_{ijk} x_j T_{lk}) = \sum_{ljk} \epsilon_{ijk} \delta_{lj} T_{lk} = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} T_{jk}$$

等式最右侧项相当于  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  第一个“向量”指标叉乘第二个“向量”指标，而当且仅当  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  对其二个指标对称，这一项才能像我们希望的那样恒为零<sup>71</sup>。换句话说，如果  $-\overleftrightarrow{\mathbf{T}} \times \mathbf{x}$  与  $\mathbf{x} \times \overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  都是正确的角动量流密度，那就必须  $T_{ji} = T_{ij}$ ， $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  对其二个指标对称。我们通过一个图景来看看倘若指标不对称，在物理图景上会有什么结果。

为了简单说明要点，我们不妨考虑一个二维流体，或者一个流体平面薄层，其运动限制在 2 维  $x_1$ - $x_2$  平面内，只可能有角动量第 3 分量  $\rho(x_1 v_2 - x_2 v_1)$ ，作者论证中考虑的也是类似情形。我们希望  $x_1 T_{j2} - x_2 T_{j1}$  是角动量第 3 分量的流密度的第  $j$  分量（即角动量第 3 分量向  $j$  方向形成的流动/变化率，既包括体块直接流动，也包括力矩），应该出现在角动量守恒律

<sup>71</sup> 译者注：容易证明，若  $\sum_{jk} \epsilon_{ijk} T_{jk} = 0, \forall i$ ，则  $\sum_{jk} \epsilon_{ijk} \left( \frac{1}{2}(T_{jk} + T_{kj}) + \frac{1}{2}(T_{jk} - T_{kj}) \right) = 0$ （任何张量都可以分解写成对称与反对称部分之和），对称部分自动为零了，于是必须  $\frac{1}{2} \sum_{jk} \epsilon_{ijk} (T_{jk} - T_{kj}) = 0$ 。接下来要么  $i = 1, 2, 3$  逐项辨认，要么用 Levi-Civita 再缩并一次： $\frac{1}{2} \sum_{ijk} \epsilon_{ilm} \epsilon_{ijk} (T_{jk} - T_{kj}) = \frac{1}{2} \sum_{jk} (\delta_{lj} \delta_{mk} - \delta_{lk} \delta_{mj}) (T_{jk} - T_{kj}) = T_{lm} - T_{ml} = 0$ ，这样就有  $T_{lm} = T_{ml}, \forall l, m$ 。



译者图 2.8：上行：一块薄片流体分割成小块，一小块受到来自相邻小块的法向压力和切向粘滞力（注意小块之间相互作用力的方向相反），如果压力与/或粘滞力不均匀，则小块将获得动量与/或角动量。下行：单独看一小块流体，倘若其1-方向与2-方向的粘滞力密度不一样大  $\sigma_{21} \neq \sigma_{12}$ ，则这一小块会受到非零净力矩。即使粘滞力密度均匀，无论取何处为参考点（比如小块中心），小块边缘一对平行粘滞力大小正比于一条边长而其力臂之差正比于另一条边长，于是平行粘滞力力矩正比于小块面积。 $\sigma_{21} \neq \sigma_{12}$  将造成方向向反的一对力矩不平衡，小块受到的净力矩正比于  $(\sigma_{21} - \sigma_{12})\Delta x_1 \Delta x_2$ ，小块将获得角动量，而整个薄片流体将自发产生许多涡旋（自转）。

（连续性方程）中流密度的相应位置。有了上文的例子，我们预期  $T_{j2}$  和  $T_{j1}$  中可能出现的内容及对应  $x_1 T_{j2} - x_2 T_{j1}$  表达的意义：

- 体块动量流  $\rho \mathbf{v} \mathbf{v}$  项，在  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  中属于对称部分，对应角动量流密度  $x_1 \rho v_j v_2 - x_2 \rho v_j v_1 = v_j \rho (x_1 v_2 - x_2 v_1)$  显然是动量第 3 分量随体块向  $j$  方向的流动。
- $\overleftrightarrow{\tau}_{\text{bulk}} = -\rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} \mathbb{I}$  这种正比于流体块大小的外场力，至少在重力场这样的简单例子中也属于  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  的对称部分，对应角动量流密度  $(-\rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{x}) (x_1 \delta_{j2} - x_2 \delta_{j1})$ ，其散度  $\sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{x}) (x_1 \delta_{j2} - x_2 \delta_{j1}) = \sum_j (-\rho g_j) (x_1 \delta_{j2} - x_2 \delta_{j1}) = \rho (x_1 g_2 - x_2 g_1)$ ，显然是重力矩  $\mathbf{x} \times \rho \mathbf{g}$  的第 3 分量。
- $\overleftrightarrow{\tau}_{\text{surface}} = p \mathbb{I}$  这样的压强也是  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  中对称部分，对应角动量流密度与一块小面积  $d\mathbf{A}$  点乘  $\mathbf{x} \times p \mathbb{I} \cdot d\mathbf{A} = p \mathbf{x} \times d\mathbf{A}$  显然是表面压力矩，第 3 分量分别为  $p (x_1 \delta_{j2} - x_2 \delta_{j1})$  和  $p (x_1 dA_2 - x_2 dA_1)$
- $\overleftrightarrow{\tau}_{\text{surface}} = \overleftrightarrow{\sigma}$  粘滞力（viscosity）这是最需要讨论的，我们暂时称其分量为  $\sigma_{ji}$ 。我们先来看全部  $\overleftrightarrow{\tau}_{\text{surface}} = p \mathbb{I} + \overleftrightarrow{\sigma}$  作用力（不包括体块流动），比如还是考虑只在 1-2 平面内运动的薄层流体系统，其一小块  $(x_1, x_1 + \Delta x_1) \times (x_2, x_2 + \Delta x_2) \times \Delta x_3$  边缘上（只需看平行于第 3 方向的边界面  $\Delta A_1 = \Delta x_2 \times \Delta x_3$  与  $\Delta A_2 = \Delta x_3 \times \Delta x_1$ ）受到的来自周边与之相接

触的流体小块的力，需要看看示意图来明确一下大致图景（参见译者图 2.8）。指向 1-方向的净力可以分成二部分，法向力（压力）为

$$-(\tau_{11}(x_1 + \Delta x_1) - \tau_{11}(x_1)) \Delta A_1 = -(p(x_1 + \Delta x_1) - p(x_1)) \Delta A_1 = -\Delta_1 p \Delta A_1$$

其中简记  $\Delta_1 p$  为小块边缘上 1-方向的压强差。切向力（粘滞力）为

$$-(\tau_{21}(x_2 + \Delta x_2) - \tau_{21}(x_2)) \Delta A_2 = -(\sigma_{21}(x_2 + \Delta x_2) - \sigma_{21}(x_2)) \Delta A_2 = -\Delta_2 \sigma_{21} \Delta A_2$$

其中简记  $\Delta_2 \sigma_{21}$  为小块边缘上 2-方向的粘滞力之差。显然法向切向这二组力都能向 1-方向加速小块，给予其动量变化；指向 2-方向的净力完全类似，法向力压力

$$-(p(x_2 + \Delta x_2) - p(x_2)) \Delta A_2 = -\Delta_2 p \Delta A_2$$

切向粘滞力

$$-(\sigma_{12}(x_1 + \Delta x_1) - \sigma_{12}(x_1)) \Delta A_1 = -\Delta_1 \sigma_{12} \Delta A_1$$

其中  $\Delta_2 p$  和  $\Delta_1 \sigma_{12}$  分别为小块边缘上 2-方向的压强差和粘滞力之差。以上这些，考虑动量的话一切正常。现在考虑这一小块的角动量变化，需要考虑法向和切向二组力的力矩。法向压力对应的是  $\tau_{ji}$  的对角指标  $j = i$ ，其力矩

$$\begin{aligned} & -x_1 (p(x_2 + \Delta x_2) - p(x_2)) \Delta A_2 + x_2 (p(x_1 + \Delta x_1) - p(x_1)) \Delta A_1 \\ &= -x_1 (\Delta_2 p) \Delta A_2 + x_2 (\Delta_1 p) \Delta A_1 \end{aligned}$$

其中  $\Delta_2 p$  和  $\Delta_1 p$  分别为小块边缘上 2-方向和 1-方向的压强差，压强在任何方向发生变化很自然导致非零的力矩和角动量变化（此力矩大小依赖于坐标，若将参考点选为小块中心则力矩为零），压强均匀就（无论选择什么参照系都）没有力矩，两个方向完全对称。切向粘滞力对应的是  $\tau_{ji}$  的非对角指标  $j \neq i$ ，其力矩

$$\begin{aligned} & (-(x_1 + \Delta x_1) \sigma_{12}(x_1 + \Delta x_1) + x_1 \sigma_{12}(x_1)) \Delta A_1 + ((x_2 + \Delta x_2) \sigma_{21}(x_2 + \Delta x_2) - x_2 \sigma_{21}(x_2)) \Delta A_2 \\ &= -x_1 (\Delta_1 \sigma_{12}) \Delta A_1 + x_2 (\Delta_2 \sigma_{21}) \Delta A_2 - \Delta x_1 \sigma_{12} \Delta A_1 + \Delta x_2 \sigma_{21} \Delta A_2 \end{aligned}$$

先看前两项， $\Delta_1 \sigma_{12}$  和  $\Delta_2 \sigma_{21}$  分别为小块边缘上 1-方向和 2-方向的粘滞力之差，粘滞力在任何方向发生变化（通常是流速在这个方向变化不均匀）也很自然导致非零的力矩和角动量变化（与前面压强的情况相同，这个力矩大小依赖于坐标，参考点选为小块中心则力矩为零），均匀的粘滞力就没有此力矩（合理假设粘滞力正比于流速的空间变化率，或者说正比于相对流速，那么流速均匀变化就没有力矩），不依赖于  $\sigma_{ji}$  是否对称。问题出在了后二项  $-\Delta x_1 \sigma_{12} \Delta A_1 + \Delta x_2 \sigma_{21} \Delta A_2 = -(\sigma_{12} - \sigma_{21}) \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3$ ，假如  $\sigma_{ji}$  不对

称，即使粘滞力不随位置变化也会产生力矩，而且这个力矩不依赖于坐标选取（这是一个正比于小块体积的力矩，不依赖于计算力矩的参考点），仿佛是这一小块流体会产生“自转”( $\sigma_{ji} \neq \sigma_{ij}$ 的话，流体任意一小块都会自转起来）。如果我们认为流体不太可能凭空获得这种“自发”角动量，那就必须假设  $\sigma_{ji} = \sigma_{ij}$ ，如同作者在文中所论证的。

## 伽利略相对性

伽利略相对性 (Galilean relativity)<sup>72</sup> 原理要求，掌管流体的定律对于使用空间坐标  $\mathbf{x}$  的观察者  $\mathcal{O}$  和对于相对  $\mathcal{O}$  以任意恒定速度  $-\mathbf{u}$  运动的观察者  $\mathcal{O}'$  来说应该是相同的，后者使用的坐标与  $\mathcal{O}$  的坐标通过以下关系相联：

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \mathbf{u}t \quad (2.5.11)$$

除了这一坐标变化，运动观察者看到的质量密度  $\rho'$  与  $\rho$  相同：

$$\rho'(\mathbf{x}', t) = \rho(\mathbf{x}, t) \quad (2.5.12)$$

但是，对于观察者  $\mathcal{O}'$ ，他自己的速度  $-\mathbf{u}$  被从观察者  $\mathcal{O}$  看到的速度中减去<sup>73</sup>：

$$\mathbf{v}'(\mathbf{x}', t) = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{u} \quad (2.5.13)$$

为了检查质量守恒方程 (2.5.3) 是否在Galileo变换下保持不变，将方程 (2.5.12) 对时间求偏导数，保持  $\mathbf{x}$  (但不是  $\mathbf{x}'$ ！) 不变<sup>74</sup>：

$$\frac{\partial \rho'(\mathbf{x}', t)}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial \rho'(\mathbf{x}', t)}{\partial x'_i} u_i = \frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t}$$

因此，

<sup>72</sup> 作者注：在二十世纪，这被称为伽利略相对性 (Galilean relativity)，以区别于Einstein的狭义相对性原理。两者的原理都声明自然法则不受观察者匀速运动的影响；正如我们在第四章中将看到的，将Einstein相对性和Galileo相对性区分开来的只是转换到运动参照系的细节。

<sup>73</sup> 译者注：方程 (2.5.11) 两侧对时间求导数，就得到速度场的关系 (2.5.13)。

<sup>74</sup> 译者注： $\rho'(\mathbf{x}', t) = \rho'(\mathbf{x} + \mathbf{u}t, t) = \rho(\mathbf{x}, t)$  中将  $\mathbf{x}$  和  $t$  视为独立变量，就有  $\partial_t \rho'(\mathbf{x} + \mathbf{u}t, t) + \mathbf{u} \cdot \nabla \rho'(\mathbf{x} + \mathbf{u}t, t) = \partial_t \rho'(\mathbf{x}', t) + \mathbf{u} \cdot \nabla' \rho'(\mathbf{x}', t) = \partial_t \rho(\mathbf{x}, t)$ ，因为变量名的关系，有些偏导数看起来容易产生误解。我们稍后进行动量守恒的Galileo变换的时候，会将易混淆的符号预先整理清楚。

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \rho'(\mathbf{x}', t)}{\partial t} + \nabla' \cdot (\mathbf{v}'(\mathbf{x}', t) \rho'(\mathbf{x}', t)) \\
&= \frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \nabla' \cdot ((\mathbf{v}'(\mathbf{x}', t) - \mathbf{u}) \rho'(\mathbf{x}', t)) \\
&= \frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot ((\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \rho(\mathbf{x}, t)) = 0
\end{aligned} \tag{2.5.14}$$

因此，质量守恒方程 (2.5.3) 确实满足Galileo相对性原理。

遵循同样的推理，我们可以看到，如果  $T_{ji}$  仅简单由方程 (2.5.5) 中的项  $\rho v_j v_i$  给出，则动量守恒定律 (2.5.4) 自动会在Galileo变换下保持不变。因此Galileo相对性原理要求方程 (2.5.5) 中的项  $\tau_{ji}$  在Galileo变换下必须单独保持不变，并且根据方程 (2.5.8) 和 (2.5.9)， $p$  和  $\Delta \tau_{ji}$  必须也满足这一要求。由于Galileo变换 (2.5.13) 中的项  $\mathbf{u}$ ，Galileo相对性排除了  $\Delta \tau_{ji}$  中类似上面提到的例子  $v_i v_j + v_j v_i - 2\delta_{ij} \mathbf{v}^2 / 3$  这样的——因其涉及到速度  $\mathbf{v}$  本身而非其梯度。

我们将动量守恒在Galileo变换下的变化方式写出来，方便比较。符号易混淆，我们先理清：

$\mathcal{O}'$  参照系的独立坐标变量记为  $\mathbf{x}'$  和  $t'$ ，其他变量都以'来标记；对应  $\mathcal{O}$  参照系的独立坐标变量  $\mathbf{x}$  和  $t$ ，其他量都不带'。 (2.5.11) 规定了最基本的坐标变换如下：

$$\begin{aligned}
\mathcal{O} \rightarrow \mathcal{O}': \quad \mathbf{x}' = \mathbf{x} + \mathbf{u}t, \quad t' = t; \quad \frac{\partial}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{u} \cdot \nabla, \quad \nabla' = \nabla \\
\mathcal{O}' \rightarrow \mathcal{O}: \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}' - \mathbf{u}t', \quad t = t'; \quad \frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t'} + \mathbf{u} \cdot \nabla', \quad \nabla = \nabla'
\end{aligned}$$

于是

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial}{\partial t'} \rho'(\mathbf{x}', t') + \mathbf{u} \cdot \nabla' \rho'(\mathbf{x}', t'), \quad \frac{\partial}{\partial t'} \rho'(\mathbf{x}', t') = \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x}, t) - \mathbf{u} \cdot \nabla \rho(\mathbf{x}, t) \tag{2.5.d}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial}{\partial t'} \mathbf{v}'(\mathbf{x}', t') + \mathbf{u} \cdot \nabla' \mathbf{v}'(\mathbf{x}', t'), \quad \frac{\partial}{\partial t'} \mathbf{v}'(\mathbf{x}', t') = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) - \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \tag{2.5.e}$$

现在我们已知 (2.5.12)  $\rho'(\mathbf{x}', t') = \rho(\mathbf{x}, t)$ ，质量守恒 (2.5.14)

$$\frac{\partial}{\partial t'} \rho'(\mathbf{x}', t') + \nabla' \cdot (\rho'(\mathbf{x}', t') \mathbf{v}'(\mathbf{x}', t')) = \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x}, t) + \nabla \cdot (\rho(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)) = 0$$

现在我们看  $\mathcal{O}'$  的动量守恒在Galileo变换下如何变化：

$$\frac{\partial}{\partial t'} \left( \rho'(\mathbf{x}', t') \mathbf{v}'(\mathbf{x}', t') \right) + \nabla' \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}'(\mathbf{x}', t') = \mathbf{v}'(\mathbf{x}', t') \frac{\partial}{\partial t'} \rho'(\mathbf{x}', t') + \rho'(\mathbf{x}', t') \frac{\partial}{\partial t'} \mathbf{v}'(\mathbf{x}', t') + \nabla' \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}'(\mathbf{x}', t')$$

用 (2.5.d) 和 (2.5.e) 将等号右侧前二项换回  $\mathcal{O}$ , 得到

$$\begin{aligned} & (\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{u}) \left( \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x}, t) - \mathbf{u} \cdot \nabla \rho(\mathbf{x}, t) \right) + \rho(\mathbf{x}, t) \left( \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) - \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \right) + \nabla' \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}'(\mathbf{x}', t') \\ &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)) + \mathbf{u} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x}, t) - (\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{u}) \mathbf{u} \cdot \nabla \rho(\mathbf{x}, t) - \rho(\mathbf{x}, t) \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) + \nabla' \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}'(\mathbf{x}', t') \end{aligned}$$

接下来省略  $\mathcal{O}$  中独立坐标变量  $\mathbf{x}$  和  $t$ , 代入质量守恒  $\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v})$ , 上式

$$\begin{aligned} &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) - \mathbf{u} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) - (\rho \nabla \mathbf{v} + \mathbf{v} \nabla \rho) \cdot \mathbf{u} - \mathbf{u} \mathbf{u} \cdot \nabla \rho + \nabla' \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}'(\mathbf{x}', t') \\ &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) - (\nabla \rho \cdot \mathbf{v} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{u} - \mathbf{u} \cdot (\rho \nabla \mathbf{v} + \mathbf{v} \nabla \rho) - \mathbf{u} \mathbf{u} \cdot \nabla \rho + \nabla' \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}'(\mathbf{x}', t') \\ &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla' \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}'(\mathbf{x}', t') - \nabla \cdot (\rho(\mathbf{v}\mathbf{u} + \mathbf{u}\mathbf{v} + \mathbf{u}\mathbf{u})) \end{aligned}$$

其中用到了  $\mathbf{u}$  的任何变化率都等于零。将  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}'(\mathbf{x}', t')$  分解成  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}' = \rho' \mathbf{v}' + \overleftrightarrow{\tau}' = \rho' \mathbf{v}' \mathbf{v}' + p' \mathbb{I} + \Delta \overleftrightarrow{\tau}'$  (不引起混淆的情况下, 也省略  $\mathcal{O}'$  中独立坐标变量  $\mathbf{x}'$  和  $t'$ ) , 代入上式得到

$$\frac{\partial}{\partial t'} (\rho' \mathbf{v}') + \nabla' \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}' = \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla' \cdot (\rho' \mathbf{v}' \mathbf{v}' + p' \mathbb{I} + \Delta \overleftrightarrow{\tau}') - \nabla \cdot (\rho(\mathbf{v}\mathbf{u} + \mathbf{u}\mathbf{v} + \mathbf{u}\mathbf{u}))$$

将等式右侧第二项中对应体块流动的  $\nabla' \cdot (\rho' \mathbf{v}' \mathbf{v}')$  换回  $\mathcal{O}$ , 上式

$$\begin{aligned} &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho(\mathbf{v} + \mathbf{u})(\mathbf{v} + \mathbf{u}) - \rho(\mathbf{v}\mathbf{u} + \mathbf{u}\mathbf{v} + \mathbf{u}\mathbf{u})) + \nabla' \cdot (p' \mathbb{I} + \Delta \overleftrightarrow{\tau}') \\ &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) + \nabla' \cdot (p' \mathbb{I} + \Delta \overleftrightarrow{\tau}') \end{aligned} \tag{2.5.f}$$

如果我们要求动量守恒的方程形式必须在Galileo变换下不变, 即

$$\frac{\partial}{\partial t'} (\rho' \mathbf{v}') + \nabla' \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}' = \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}$$

那么 (2.5.f) 最后二项必须等同于  $\mathcal{O}$  中的动量流密度的散度

$$\nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}} = \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + p \mathbb{I} + \Delta \overleftrightarrow{\tau}) = \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) + \nabla' \cdot (p' \mathbb{I} + \Delta \overleftrightarrow{\tau}')$$

这样一来，就必须  $\nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau} = \nabla \cdot (p \mathbb{I} + \Delta \overleftrightarrow{\tau}) = \nabla' \cdot (p' \mathbb{I} + \Delta \overleftrightarrow{\tau}') = \nabla \cdot \overleftrightarrow{\tau}'$ ，这其实证明了整个  $\overleftrightarrow{\tau}$  张量在 Galileo 变换下不变（边界条件可以限制常数项一样），各分量都不变  $\tau_{ji}(\mathbf{x}, t) = \tau'_{ji}(\mathbf{x}', t')$ ；于是对其分离开的有迹和无迹部分，不仅分别有  $\nabla p = \nabla' p'$ ， $\nabla \cdot \Delta \overleftrightarrow{\tau} = \nabla' \cdot \Delta \overleftrightarrow{\tau}'$ ，而且其实是  $p(\mathbf{x}, t) = p'(\mathbf{x}', t')$ ， $\Delta \overleftrightarrow{\tau}(\mathbf{x}, t) = \Delta \overleftrightarrow{\tau}'(\mathbf{x}', t')$ ，这就限制了可能的  $\Delta \overleftrightarrow{\tau}$  形式，比如  $\mathbf{v}\mathbf{v} - \mathbf{v}^2 \mathbb{I}$  就不行，因为如同已经讨论过的  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}}$  中体块动量流动项  $\rho \mathbf{v}\mathbf{v}$  一样，这种项在伽利略变化下  $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}' = \mathbf{v} + \mathbf{u}$  无法保持不变。而速度梯度  $\nabla \mathbf{v} \rightarrow \nabla' \mathbf{v}' = \nabla \mathbf{v}$  就完全可以候选。

## NAVIER–STOKES 方程

在  $\Delta \tau_{ji}$  中仍然可能出现无限种不同的项，可以包含任意数量的密度和/或速度的任意阶梯度的因子。但是，为了保持单位的一致性， $\Delta \tau_{ji}$  任意一项中包含的梯度因子越多，该项系数中就必须出现流体微观性质的某些特征长度的越高幂次。如果流体的这些特征长度，如分子间距和平均自由程，都远小于流体性质（如密度和速度）变化的尺度，那么  $\Delta \tau_{ji}$  将由一个与最少数量的梯度成正比的项所主导。因此，我们应该寻找  $\Delta \tau_{ji}$  之中只与单一梯度成正比的一个可能的项<sup>75</sup>。

由于不可能构造出正比于密度的单一梯度的对称无迹张量<sup>76</sup>，与单一梯度成正比的张量必须是速度梯度的线性函数。而这种对称无迹张量是唯一存在的<sup>77</sup>：

$$\Delta \tau_{ji} = -\eta \left[ \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \delta_{ij} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \right] \quad (2.5.15)$$

<sup>75</sup> 译者注：形如  $\nabla \cdots \nabla \rho$ ,  $\nabla \cdots \nabla \mathbf{v}$  这样因子的乘积都可能出现在  $\Delta \tau$  中，作为函数形式  $\Delta \tau(\nabla^m \rho, \nabla^n \mathbf{v})$  可以含有所有可能的幂次  $m, n$  组合。 $\Delta \tau$  本身的量纲与压强相同，于是每增加一个梯度  $\nabla$  都会需要一个长度量纲的量  $\ell$  来“平衡”单位，相当于需要无量纲的  $\ell \cdot \nabla$  形式，而  $\ell$  可能对应着流体系统微观特征， $\ell$  的越高次幂相对于宏观尺度就越微小（相当于高阶小量）。因此  $\Delta \tau$  如果有很多项组成，主导项就是  $\ell$  幂次最低的，也就是含有梯度  $\nabla$  因子最少的项，如最低阶的  $\nabla \rho$ ,  $\nabla \mathbf{v}$ （包含了  $\nabla \cdot \mathbf{v}$ ）。

<sup>76</sup> 译者注：由于密度  $\rho$  本身是个标量，其单一梯度  $\nabla \rho$  或  $\partial_i \rho$  为向量，无从谈起“对称无迹”这种对于二阶张量而言的性质，至少还需要再外乘上另一个向量如  $\partial_j \rho$ ，也就无法正比于单一梯度了。

<sup>77</sup> 译者注： $\nabla \mathbf{v}$  可以对称化成  $\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T$ ，其中  $(\nabla \mathbf{v})^T$  是  $\nabla \mathbf{v}$  的转置（transpose），然后只需去掉其迹  $\text{tr}(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) = 2\nabla \cdot \mathbf{v}$ （迹本身是标量）构成的对称张量  $(2\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbb{I}$ ，注意额外因子  $\text{tr} \mathbb{I} = 3$ ，于是最终构成对称无迹张量  $\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - (2/3)(\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbb{I}$ ，最低阶/主导项的粘滞力正比于此张量。由此得到的动量守恒即 Navier–Stokes 方程： $\partial_t(\rho \mathbf{v}) + \nabla p + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}\mathbf{v} - \eta (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - (2/3)\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbb{I}) = 0$ 。

其中  $\eta$  是一个系数 (Galileo不变, 如同  $\rho$  和  $p$ ) , 被称为流体的粘度 (*viscosity*)<sup>78</sup>。方程 (2.5.15) 中插入了一个负号是为了使得, 当  $\eta > 0$  时, 粘性流体流动所产生的热量为正。使用方程 (2.5.5) 、 (2.5.9) 和 (2.5.15) , 我们看到动量守恒方程 (2.5.4) 取得形式:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_i) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ -\rho v_i v_j + \eta \left[ \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \delta_{ij} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \right] \right] \quad (2.5.16)$$

这就是纳维尔-斯托克斯 (Navier–Stokes) 方程。

我们来讨论一下粘度 (viscosity) 这个系数的正负号。在前文2.3节推导Stefan – Boltzmann定律过程中曾经写下过流体粘滞力功率 (2.3.f) , 用本节Navier – Stokes方程的符号  $\Delta \overleftrightarrow{\tau}$  替代 (2.3.f) 中的  $\overleftrightarrow{\sigma}$ , 写下粘滞力对一个流体区域  $\omega$  的功率为

$$-\int_{\omega} \nabla \cdot \Delta \overleftrightarrow{\tau} \cdot \mathbf{v} d^3x = -\oint_{\partial\omega} \mathbf{v} \cdot \Delta \overleftrightarrow{\tau} \cdot \mathbf{dA} + \int_{\omega} \text{tr}(\Delta \overleftrightarrow{\tau} \cdot \nabla \mathbf{v}) d^3x$$

上式等号右侧第一项为边界上的粘滞力功率, 即区域之外的流体作用在区域分界面上的粘滞力功率, 可正可负; 第二项是我们关心的区域内微分流体块之间全部粘滞力的总功率。我们不妨直接看其功率密度  $\text{tr}(\Delta \overleftrightarrow{\tau} \cdot \nabla \mathbf{v})$ , 简记  $\overleftrightarrow{s} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T)$ , 则

$$\text{tr}(\Delta \overleftrightarrow{\tau} \cdot \nabla \mathbf{v}) = \text{tr}(\Delta \overleftrightarrow{\tau} \cdot \overleftrightarrow{s})$$

可以这样替换是因为粘滞项  $\Delta \overleftrightarrow{\tau}$  是一个对称矩阵。现在将Navier – Stokes方程中的粘滞力项

$$\Delta \overleftrightarrow{\tau} = -\eta \left( \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbb{I} \right)$$

代入上述功率密度, 注意到  $\Delta \overleftrightarrow{\tau} = -2\eta \left( \overleftrightarrow{s} - (1/3) \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbb{I} \right)$ ,  $\overleftrightarrow{s}$  可以用粘滞项表示为

$$\overleftrightarrow{s} = -\frac{1}{2\eta} \Delta \overleftrightarrow{\tau} + \frac{1}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbb{I}$$

于是粘滞力功率密度

---

<sup>78</sup> 译者注: 公式 (2.5.15) 把单一梯度的组合量都放到了方括号内, 而方括号外的系数  $\eta$  则包含了可能的非梯度Galileo不变量, 比如标量密度  $\rho$  就可以出现在其中——而后文计算中也发现的确如此, 见式 (2.5.19) 。

$$\begin{aligned}
\text{tr}(\Delta \overleftrightarrow{\tau} \cdot \nabla \mathbf{v}) &= \text{tr}(\Delta \overleftrightarrow{\tau} \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{s}}) \\
&= -\frac{1}{2\eta} \text{tr}(\Delta \overleftrightarrow{\tau} \cdot \Delta \overleftrightarrow{\tau}) + \frac{1}{3}(\nabla \cdot \mathbf{v}) \text{tr}(\Delta \overleftrightarrow{\tau}) \\
&= -\frac{1}{2\eta} \text{tr}(\Delta \overleftrightarrow{\tau} \cdot \Delta \overleftrightarrow{\tau}) \\
&= -\frac{1}{2\eta} \sum_{ij} (\Delta \tau_{ij})^2
\end{aligned}$$

其中用到  $\Delta \overleftrightarrow{\tau}$  是特意构造成对称且无迹 (traceless) 的。现在可以肯定，(2.5.15) 构造的  $\Delta \overleftrightarrow{\tau}$  当中有了负号，只要选择粘度系数  $\eta > 0$ ，这个完全由平方和构成的功率密度表达式总不会大于零，能量守恒下所产生的热量也就一定为正。

## 一个具体模型：旋转流体 \*

建立了 Navier – Stokes 方程 (2.5.16) 之后，更多问题可以讲明白了。我们打算从回顾 Bernoulli 方程 (2.5.a) 出发，专门分析一个相对直观的，二维平面上旋转流体的模型。无粘滞情形与 Bernoulli 方程相对照，有粘滞情形与无粘滞结果相对比，希望藉此建立一些对流体流速场，压强场，粘滞场的感受。

1. 从 Navier – Stokes 方程（再次）证明 Bernoulli 方程，澄清其部分常见误解。

我们希望先不立即假设稳恒等前提，而是从 Navier – Stokes 方程推导更一般的结论，再理解 Bernoulli 方程及其适用条件。在恒定重力场  $\mathbf{g}$  中有粘滞流体满足

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) + \nabla p + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} - \rho \mathbf{g} = 0 \quad (2.5.g)$$

其中粘滞力密度已经简写为  $\overleftrightarrow{\sigma} = -\eta \left( \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbb{I} \right)$ ，作者用的符号是  $\Delta \overleftrightarrow{\tau}$ ，我们写得省事一点。将 (2.5.g) 中微分全拆开写成

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} \rho \right) \mathbf{v} + \rho \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \mathbf{v} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} + \nabla p + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} - \rho \mathbf{g} = 0 \quad (2.5.h)$$

注意到方程 (2.5.h) 左侧第一与三项组合起来正好是零，因为质量守恒

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2.5.i)$$

剩下的项都除以密度  $\rho$  (相当于要求流体密度  $\rho(\mathbf{x}, t)$  任何时刻在任何有限位置  $\mathbf{x}$  都不能为零) 写成

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} + \frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \vec{\sigma} - \mathbf{g} = 0 \quad (2.5.j)$$

以“后见之明”考虑到Bernoulli方程 (2.5.a) 会出现的基本形式  $\frac{1}{2}\rho\mathbf{v}^2 - \rho\mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + p$ , 我们来进行一番拼凑, 由  $\mathbf{u} \times (\nabla \times \mathbf{v}) + \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{u}) = \nabla(\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}) - (\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{v} - (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{u}$ <sup>79</sup>, 取  $\mathbf{u} = \mathbf{v}$  得到

$$\nabla \left( \frac{1}{2}\mathbf{v}^2 \right) = \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} \quad (2.5.k)$$

用 (2.5.k) 替代 (2.5.j) 中的  $(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}$ , 我们有

$$\nabla \left( \frac{1}{2}\mathbf{v}^2 \right) + \frac{1}{\rho} \nabla p - \mathbf{g} = -\frac{1}{\rho} \nabla \cdot \vec{\sigma} + \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) - \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{v} \quad (2.5.l)$$

继续拼凑, 因为

$$\nabla \left( \frac{p}{\rho} \right) = \frac{1}{\rho} \nabla p - \frac{p}{\rho^2} \nabla \rho \quad (2.5.m)$$

以 (2.5.m) 替换掉 (2.5.l) 左侧第二项就得到

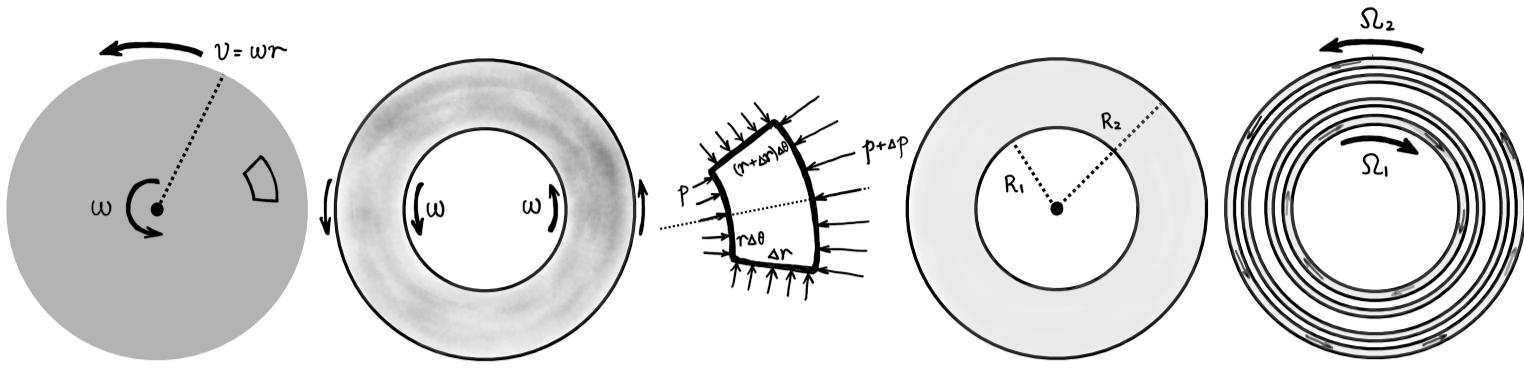
$$\nabla \left( \frac{1}{2}\mathbf{v}^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + \frac{p}{\rho} \right) = -\frac{p}{\rho^2} \nabla \rho - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \vec{\sigma} + \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) - \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{v} \quad (2.5.n)$$

(2.5.n) 这个从Navier – Stokes方程出发所导出的足够普适的方程, 其左侧括号中的组合函数/标量就是我们要讨论的Bernoulli方程 (2.5.a) 中所出现的形式, 我们不妨称  $\frac{1}{2}\mathbf{v}^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + \frac{p}{\rho}$  为Bernoulli组合量。现在从 (2.5.n) 我们更容易看出讨论Bernoulli方程的几种前提:

- 当流速场稳恒 ( $\mathbf{v}$ ,  $p$ ,  $\rho$  均不显含时间, 上文得到 (2.5.n) 的过程已经假设恒定重力场  $\mathbf{g} = \text{const.}$ )  $\partial_t\mathbf{v} = 0$ , 流体无粘滞  $\vec{\sigma} = 0$  时, 将Bernoulli组合量的梯度投影到流速  $\mathbf{v}$  方向  $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{v}}$ , 因为 (2.5.n) 右侧第三项投影为零, 我们有

---

<sup>79</sup> 译者注: 简单证明  $(\mathbf{u} \times (\nabla \times \mathbf{v}))_i = \sum_{jklm} \epsilon_{ijk} u_j (\epsilon_{klm} \partial_l v_m) = \sum_{jlm} (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) u_j \partial_l v_m = \sum_j u_j \partial_i v_j - u_j \partial_j v_i$ , 这个式子中  $\mathbf{u}$  与  $\mathbf{v}$  交换并与原式相加得到  $(\mathbf{u} \times (\nabla \times \mathbf{v}) + \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{u}))_i = \sum_j \partial_i (u_j v_j) - u_j \partial_j v_i - v_j \partial_j u_i$ , 对照即知。



译者图 2.9：左起第一张图为流体圆盘如刚体一般整体以均匀角速度  $\omega$  旋转，其中标出了流体中一个微分小块。左起第二张图，流体夹在内外二环之中，整体以单一角速度旋转，与前一情形无甚区别。左起第三张图放大了微分小块，较小半径处压强较小，弧长也较短，而较大半径处压强较大，弧长也较长；二条侧边压力有指向半径外侧的分量。左起第四张图和第五张图，有粘滞流体夹在二环之中，内外二个环角速度不同（如图中显示向相反方向旋转），流体与环接触处角速度亦与之相同，流体由于粘滞相互“拖拽”形成一层层角速度逐渐变化的流动。

$$\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{v}} \cdot \nabla \left( \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + \frac{p}{\rho} \right) = - \frac{p}{\rho^2} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{v}} \cdot \nabla \rho \quad (2.5.o)$$

(2.5.o) 意味着Bernoulli组合量沿着流速方向  $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{v}}$  的变化率（方向导数），正比于流体密度沿  $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{v}}$  的变化率（符号相反），如果密度在流速方向（也可以叫流线streamline方向）无变化，那么组合量也无变化。如果 (2.5.o) 这个形式不够“直观”，我们还可以用质量守恒 (2.5.i) 做些调整改写（注意  $\partial_t \rho = 0$ ）：

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = \nabla \rho \cdot \mathbf{v} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2.5.p)$$

用 (2.5.p) 将 (2.5.o) 右侧替换为

$$\mathbf{v} \cdot \nabla \left( \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + \frac{p}{\rho} \right) = - \frac{p}{\rho^2} \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = \frac{p}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (2.5.q)$$

(2.5.q) 更清楚显示出，稳恒情况下Bernoulli组合量沿着流速场  $\mathbf{v}$ ，或者说其沿着流线（streamline）的变化依赖于流速场的散度，散度非零对应着流体体积“产生/湮灭”的源头。如果流体不可压缩（incompressible），也就是密度不随位置变化，则Bernoulli组合量也不变。

- 如果讨论前提除了稳恒无粘滞，再加上流体不可压缩  $\rho = \text{const.}$ ，那么 (2.5.n) 给出 Bernoulli组合量的梯度为

$$\nabla \left( \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + \frac{p}{\rho} \right) = \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) \quad (2.5.r)$$

(2.5.r) 提供的信息之一是，如果流速场完全无旋  $\nabla \times \mathbf{v} = 0$ ，那么Bernoulli组合量完全不变，在流体所在的空间各点都取相同的值。如果流速场有旋<sup>80</sup>，考虑流速场/流线方向的投影则得到Bernoulli方程最常见的形式

$$\hat{\mathbf{e}}_v \cdot \nabla \left( \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + \frac{p}{\rho} \right) = 0 \quad (2.5.s)$$

(2.5.s) 的意思是，Bernoulli组合量在流速方向的方向导数等于零，沿着流线走组合量的值不变，换句话说，流线是Bernoulli组合量的等值线，但是注意跨流线（等值线）组合量的值是完全可以变化的。对比一下前文 (2.5.a)，在稳恒情况下（所有场都不显含时间  $\partial_t(\dots) = 0$ ）恰好是

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 - \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + p \right) = \mathbf{v} \cdot \nabla \left( \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} + \frac{p}{\rho} \right) = 0 \quad (2.5.t)$$

也就是说，Bernoulli组合量作为运动守恒量必须是跟着运动（流线）走才是不变的，所有的变化都是在垂直于运动方向上发生的。

2. 现在我们来看一个具体的例子：二维旋转流体。所谓二维，也可以想象成三维柱体的一个截面，而每个截面都一样的情况。我们先考虑无粘滞且均匀角速度的情况，求解问题并与Bernoulli方程比较；然后再求解有粘滞与不均匀角速度的情况，与前者比较。几种情况的示意图参见译者图2.9。

首先考虑一个密度为  $\rho = \text{const.}$  的无粘滞流体圆饼（有限半径或无限半径），整体如刚体一般以同一恒定角速度  $\omega$  旋转，我们来求解其流速场  $\mathbf{v}$  与压强场  $p$ 。我们在流体平面以原点为转轴建立极坐标  $(r, \theta)$ ，记  $(\hat{\mathbf{e}}_r, \hat{\mathbf{e}}_\theta)$  为对应正交归一基。位置  $\mathbf{x} = r\hat{\mathbf{e}}_r$  处的流速场显然是

$$\mathbf{v} = \omega r \hat{\mathbf{e}}_\theta \quad (2.5.u)$$

我们需要检查在  $\rho = \text{const.}$  和 (2.5.u) 的流速场条件下，质量守恒方程 (2.5.i) 被满足。注意到  $\rho = \text{const.}$  时质量守恒方程 (2.5.i) 简化为连续性方程： $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ 。如果想不起来极坐标下的散度，总可以借助Green定理：( $\hat{\mathbf{e}}_z = \hat{\mathbf{e}}_r \times \hat{\mathbf{e}}_\theta$  为转轴方向，垂直于二维平面)

$$\begin{aligned} \oint \mathbf{u} \cdot (d\mathbf{x} \times \hat{\mathbf{e}}_z) &= \oint (u_r \hat{\mathbf{e}}_r + u_\theta \hat{\mathbf{e}}_\theta) \cdot (-dr \hat{\mathbf{e}}_\theta + rd\theta \hat{\mathbf{e}}_r) \\ &= \oint -u_\theta dr + u_r rd\theta = \iint \frac{1}{r} \left( \frac{\partial(ru_r)}{\partial r} + \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} \right) r dr d\theta \end{aligned}$$

---

<sup>80</sup> 译者注：有旋  $\nabla \times \mathbf{v} \neq 0$  是一个数学判断，并不是现象上有无漩涡；我们很快会看到例子，一个整体以同一角速度转动的流体，漩涡这个现象只出现在转轴，但是  $\nabla \times \mathbf{v} \neq 0$  可以出现在流体的所有点。

而辨认出  $\nabla \cdot \mathbf{u} = \frac{1}{r} \partial_r(r u_r) + \frac{1}{r} \partial_\theta u_\theta$ 。 (2.5.u) 中速度场只有  $\hat{\mathbf{e}}_\theta$  分量  $v_\theta = \omega r$ ，且不依赖于角度  $\theta$ ，于是自动满足 (2.5.i)。

接下来求解Navier – Stokes方程 (2.5.g)，稳恒无粘滞（二维平面也没有外力场）时已经简化成  $\rho \nabla \cdot (\mathbf{v}\mathbf{v}) + \nabla p = \rho (\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{v} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} + \nabla p = 0$ ，由连续性方程  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$  进一步简化为

$$\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} + \nabla p = 0 \quad (2.5.v)$$

将速度场 (2.5.u) 代入 (2.5.v) 得到

$$\nabla p = -\rho \omega r \hat{\mathbf{e}}_\theta \cdot \nabla(\omega r \hat{\mathbf{e}}_\theta) = -\rho \omega r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}(\omega r \hat{\mathbf{e}}_\theta) = \rho \omega^2 r \hat{\mathbf{e}}_r \quad (2.5.w)$$

(2.5.w) 是个熟悉的结论，对于整体均匀角速度旋转的流体，取其半径  $r$  处一小块质量为  $dm = \rho r dr d\theta$  的微分体积元，该质量圆周运动的向心力  $dm \omega^2 r$  只能来自压强差<sup>81</sup>。求解方程 (2.5.w)，意味着压强随半径增大

$$p = \frac{1}{2} \rho \omega^2 r^2 + p_0 \quad (2.5.x)$$

其中常数  $p_0$  由边界条件决定。截至此 (2.5.u) 和 (2.5.x) 已经给出Bernoulli组合量

$$\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 + p = \rho (\omega r)^2 + p_0 \quad (2.5.y)$$

很明显Bernoulli组合量不是常数：半径越大，流速越大，压强也越大。只在同一半径的一圈流线上Bernoulli组合量不变，符合 (2.5.s)。我们来对照一下Bernoulli组合量的梯度 (2.5.r)  $\rho \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v})$ 。如果想不起来极坐标下的旋度，还是可以从Green定理找出来：

$$\oint \mathbf{u} \cdot d\mathbf{x} = \oint (u_r \hat{\mathbf{e}}_r + u_\theta \hat{\mathbf{e}}_\theta) \cdot (dr \hat{\mathbf{e}}_r + rd\theta \hat{\mathbf{e}}_\theta) = \oint u_r dr + u_\theta r d\theta = \iint \frac{1}{r} \left( \frac{\partial(r u_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) r dr d\theta$$

于是  $\nabla \times \mathbf{u} = \left( \frac{1}{r} \partial_r(r u_\theta) - \frac{1}{r} \partial_\theta u_r \right) \hat{\mathbf{e}}_z$ 。将 (2.5.u) 代入 (2.5.r) 得到

<sup>81</sup> 译者注：极坐标下写一小块  $(r, r + \Delta r) \times (\theta - \Delta\theta/2, \theta + \Delta\theta/2)$  所受边界上净压力时要小心，除去内外弧线上的压力差  $p(r + \Delta r)(r + \Delta r)\Delta\theta - p(r)r\Delta\theta \rightarrow (rp' + p)drd\theta$  之外，还有一对半径直线段上的压力，其合力（净压力）沿着径向  $-p(r)2\sin\left(\frac{\Delta\theta}{2}\right)\Delta r \rightarrow -pdrrd\theta$ （漏掉这一项会发现矛盾，即使压强均匀小块也会受到非零的净压力/浮力），正好与前一项中的  $pdrrd\theta$  抵消，二项之和才能得到正确的  $rp'drrd\theta = dm \omega^2 r = \rho \omega^2 r (rdrrd\theta)$ ，即  $p' = \rho \omega^2 r$ 。

$$\nabla \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 + p \right) = \rho \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) = \rho \omega r \hat{\mathbf{e}}_\theta \times \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \omega r) \hat{\mathbf{e}}_z = 2\rho \omega^2 r \hat{\mathbf{e}}_r \quad (2.5.z)$$

这个结果与 (2.5.y) 完全一致，(2.5.z) 就是 (2.5.y) 的微分 ((2.5.y) 直接计算梯度会得到完全一样的结果 (2.5.z))，Bernoulli 组合量在垂直于流线方向（也就是沿半径方向）发生“双重”变化：动能密度与压强各自贡献了相同的变化率  $\rho \omega^2 r$ 。

3. 接下来我们在上述二维旋转流体的模型中添加粘滞力。为了方便计算不均匀角速度的流体运动，考虑一个类似轴承的内外环结构：两个可以旋转的同心环中间夹着一层流体，假设与内外两环接触的两圈流体速度分别与内外环相同（即边界条件）。

上文的第2条中我们讨论了整个系统如同刚体一样以相同角速度转动的情况：把流体环想象成从内向外许多流体层，层之间没有切向“静摩擦”，只是在径向压力差下“拐弯”（速度方向改变，速度大小不改变）。如果内外环角速度不同，比如内环静止而外环转动（或者内外金属环向相反方向旋转），那么中间流体无法像刚体一样保持单一角速度，可能分成相互滑移的无数流层（每个半径处的一圈流体角速度都不同，从内向外连续变化），这时候层之间可以有切向“动摩擦”，或者称“阻力”。流体层之间彼此加减速，最终可以达到（趋向）稳恒状态的流速分布，我们就来求解这个稳恒流速场。

方便起见，记内环半径为  $R_1$ ，外环半径为  $R_2 > R_1$ ，对应流体角速度分别为恒定的  $\omega(R_1) = \Omega_1$ ， $\omega(R_2) = \Omega_2$ ，总与环的角速度相同。我们关心的是流速场，压强场，粘滞力场都不再随时间变化的稳恒状态，由角度对称性

$$\mathbf{v} = \omega(r) r \hat{\mathbf{e}}_\theta \quad (2.5.aa)$$

(2.5.aa) 中  $\mathbf{v}$  的形式已经自动满足连续性方程  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ，还需要满足不含时的 Navier – Stokes 方程 (2.5.g)：

$$\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} + \nabla p + \nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} = 0 \quad (2.5.ab)$$

用 (2.5.aa) 这个形式分别表达 (2.5.ab) 中的每一项。第一项

$$\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = \rho \omega r \hat{\mathbf{e}}_\theta \cdot \nabla (\omega r \hat{\mathbf{e}}_\theta) = \rho \omega r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\omega r \hat{\mathbf{e}}_\theta) = -\rho \omega^2 r \hat{\mathbf{e}}_r \quad (2.5.ac)$$

第二项由对称性  $p = p(r)$  则  $\nabla p = p' \hat{\mathbf{e}}_r$ 。第三项  $\nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} = -\eta \nabla \cdot \left( \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbb{I} \right)$

因为  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ， $\nabla \cdot (\nabla \mathbf{v})^T = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0$ ，于是只剩下

$$\nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} = -\eta \nabla \cdot \nabla \mathbf{v} = -\eta \nabla^2 \mathbf{v} \quad (2.5.ad)$$

因为我们依然需要看粘滞力密度的完整形式，于是干脆分两步计算 (2.5.ad) 中速度场的拉普拉斯算符 (Laplacian)。先计算第一重  $\nabla$ :

$$\nabla \mathbf{v} = \left( \hat{\mathbf{e}}_r \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\mathbf{e}}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) (\omega r \hat{\mathbf{e}}_\theta) = (\omega r)' \hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_\theta - \omega \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_r \quad (2.5.\text{ae})$$

这样就有

$$\overleftrightarrow{\sigma} = -\eta (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T) = -\eta ((\omega r)' - \omega) (\hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_\theta + \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_r) = -\eta \omega' r (\hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_\theta + \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_r) \quad (2.5.\text{af})$$

再计算 (2.5.ad) 中的第二重  $\nabla$ :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} &= \nabla \cdot \left( -\eta \omega' r (\hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_\theta + \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_r) \right) \\ &= -\eta \left\{ \nabla \cdot (\omega' r \hat{\mathbf{e}}_r) \hat{\mathbf{e}}_\theta + (\omega' r \hat{\mathbf{e}}_r \cdot \nabla) \hat{\mathbf{e}}_\theta + \nabla \cdot (\omega' r \hat{\mathbf{e}}_\theta) \hat{\mathbf{e}}_r + (\omega' r \hat{\mathbf{e}}_\theta \cdot \nabla) \hat{\mathbf{e}}_r \right\} \end{aligned}$$

上式大括号中第二项为零 ( $\hat{\mathbf{e}}_\theta$  在  $r$  方向上的导数为零)，第三项也为零 (再一次使用极坐标下的散度公式， $\nabla \cdot \mathbf{u} = \frac{1}{r} \partial_r (ru_r) + \frac{1}{r} \partial_\theta u_\theta$ )，计算其余项

$$\nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} = -\eta \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \omega' r) \hat{\mathbf{e}}_\theta + \omega' r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \hat{\mathbf{e}}_r \right) = -\eta \left( (\omega' r)' + \frac{2}{r} (\omega' r) \right) \hat{\mathbf{e}}_\theta \quad (2.5.\text{ag})$$

有了 (2.5.ac)， $\nabla p = p' \hat{\mathbf{e}}_r$  和 (2.5.ag)，现在 (2.5.ab) 已经可以表达成

$$(p' - \rho \omega^2 r) \hat{\mathbf{e}}_r - \eta \left( (\omega' r)' + \frac{2}{r} (\omega' r) \right) \hat{\mathbf{e}}_\theta = 0 \quad (2.5.\text{ah})$$

先来求解 (2.5.ah) 中  $\hat{\mathbf{e}}_\theta$  分量部分  $r(\omega' r)' + 2(\omega' r) = 0$ ，直接积分得到  $\omega' r = \frac{\mathcal{A}}{r^2}$ ，即  $\omega' = \frac{\mathcal{A}}{r^3}$ ，解得

$$\omega = A - \frac{B}{r^2} \quad (2.5.\text{ai})$$

匹配边界条件  $\omega(R_1) = \Omega_1$ ,  $\omega(R_2) = \Omega_2$ ，得到

$$\omega = \frac{R_2^2 \Omega_2 - R_1^2 \Omega_1}{R_2^2 - R_1^2} - \frac{R_2^2 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \frac{\Omega_2 - \Omega_1}{r^2} \quad (2.5.\text{aj})$$

从 (2.5.aj) 立刻得到流速场 (2.5.aa)

$$\mathbf{v} = \left( \frac{R_2^2 \Omega_2 - R_1^2 \Omega_1}{R_2^2 - R_1^2} r - \frac{R_2^2 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \frac{\Omega_2 - \Omega_1}{r} \right) \hat{\mathbf{e}}_\theta \quad (2.5.\text{ak})$$

和粘滞力密度场 (2.5.af)

$$\vec{\sigma} = -\eta \frac{2R_2^2 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \frac{\Omega_2 - \Omega_1}{r^2} (\hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_\theta + \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_r) \quad (2.5.al)$$

继而可以求解 (2.5.ah) 中  $\hat{\mathbf{e}}_r$  分量部分  $p' - \rho\omega^2 r = 0$ , 这个方程表达的内容与无粘滞情形的 (2.5.w) 一样, 都是压强差提供了向心力, 只是现在不同半径处的流体旋转角速度不同。将 (2.5.aj) 代入得到

$$p' = \rho \left( \frac{R_2^2 \Omega_2 - R_1^2 \Omega_1}{R_2^2 - R_1^2} - \frac{R_2^2 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \frac{\Omega_2 - \Omega_1}{r^2} \right)^2 r \quad (2.5.am)$$

(2.5.am) 积分得到冗长的压强表达式

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{2} \rho \left( \frac{R_2^2 \Omega_2 - R_1^2 \Omega_1}{R_2^2 - R_1^2} \right)^2 r^2 - 2\rho \frac{(R_2^2 \Omega_2 - R_1^2 \Omega_1) R_2^2 R_1^2 (\Omega_2 - \Omega_1)}{(R_2^2 - R_1^2)^2} \ln r \\ &\quad - \frac{1}{2} \rho \left( \frac{R_2^2 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \frac{\Omega_2 - \Omega_1}{r} \right)^2 + p_0 \end{aligned} \quad (2.5.an)$$

当内外圈角速度相同  $\Omega_1 = \Omega_2$  时, (2.5.al) 中粘滞力消失  $\vec{\sigma} = 0$ , 而 (2.5.an) 变回 (2.5.y) 的压强分布。

我们看到, 仅仅是稳定的分层旋转, Navier – Stokes 方程求解出的流速场  $\mathbf{v}$  (2.5.ak), 粘滞力密度场 (2.5.al), 压强场 (2.5.an) 就已经不直观了。我们不妨看一个特例, 只有内圈  $R_1 = R$  以角速度  $\Omega_1 = \Omega$  转动, 外圈推向无穷远  $R_2 \rightarrow \infty$ , 角速度消失  $\Omega_2 \rightarrow 0$ , 相当于只有一个环“带动”外部无穷大区域的流体旋转。此时有

$$\mathbf{v} = \frac{R^2 \Omega}{r} \hat{\mathbf{e}}_\theta, \quad \vec{\sigma} = \eta \frac{2R^2 \Omega}{r^2} (\hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_\theta + \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_r), \quad p = -\frac{1}{2} \rho \left( \frac{R^2 \Omega}{r} \right)^2 + p_0 \quad (2.5.ao)$$

从直观感觉理解 (2.5.ao), 角速度  $\omega = \left(\frac{R}{r}\right)^2 \Omega$  随半径减小, 无穷远处就“转不动了”, 压强  $p = p_0 - \frac{1}{2} \rho \omega^2 r^2$  也随之同步变化, 流体半径  $r$  处一段微分弧长  $rd\theta$  (或者考虑一个从中心算起半径为  $r$  的流体圆盘/圆饼, 其边缘上一小段圆弧), 受到的来自“半径外侧”(圆盘/圆饼半径之外紧贴着的) 流体的粘滞力为

$$-\vec{\sigma} \cdot (rd\theta \hat{\mathbf{e}}_r) = -\eta \frac{2R^2 \Omega}{r} d\theta \hat{\mathbf{e}}_\theta = -2\eta \omega r d\theta \hat{\mathbf{e}}_\theta = -2\eta \mathbf{v} d\theta \quad (2.5.ap)$$

从 (2.5.ap) 可以看出：随着沿半径增大，外圈对内圈的粘滞力为阻力（与局部速度方向相反），每单位角度上的阻力大小正比于局部速度大小；流体旋转速度和角速度均逐层减小，相互沿切向拖拽的粘滞力就跟着减小并趋于零，无穷远处就“拽不动了”。

## 粘度

粘度的测量完全在十九世纪物理学家的能力范围内。在使用Navier–Stokes方程的一个经典的计算中，Stokes发现具有粘度  $\eta$  的均匀流体对在流体中以速度  $v$  运动的、半径为  $a$  的球体施加了一个阻力  $F$ ，由以下公式给出：

$$F = 6\pi \eta av \quad (2.5.17)$$

例如，如果一个质量为  $m$  的球体于流体中下落，它会加速直到粘性力平衡重力  $mg$ （忽略浮力），此时球体达到终端速度

$$v_{\text{terminal}} = \frac{mg}{6\pi \eta a}$$

气体的粘度也可以通过观察周围气体对钟摆运动的影响来测量。

基于分子理论计算  $\eta$  比测量它更为困难。相当一段时间，理论上所能做到最好的只是对这种粘度进行粗略的估算。

为了作这一估算，考虑一个正在经历剪切流动的均匀流体。例如，假设  $\mathbf{v}$  只有一个分量  $v_1$ ，仅依赖于  $x_3$ 。（流体可以被夹在两块平板之间，每块平板都位于 1–2 平面内，它们的间隔在 3 方向上，其中一块平板在 1 方向运动，另一块则保持静止。）在这种情况下，方程 (2.5.5)、(2.5.9) 和 (2.5.15) 给出了动量 1-分量的流密度的 3-分量：

$$T_{31} = \Delta\tau_{31} = -\eta \frac{\partial v_1}{\partial x_3} \quad (2.5.18)$$

为了找出  $\eta$ ，让我们用分子理论计算动量 1-分量以多大流量速率穿过垂直于 3-轴的一个平面上的每单位面积<sup>82</sup>，我们取该平面为  $x_3 = 0$ 。这个动量流的产生是因为，除了被体块速度  $\mathbf{v}$  携带着在 1-方向走之外，每个分子还具有一个随机涨落摇摆不定的“特殊速度”  $\Delta\mathbf{v}$ 。我们做一个大胆的近似，因为频繁的碰撞，特殊速度在所有方向是等可能的。然后，特殊速度向量  $\Delta\mathbf{v}$  与

<sup>82</sup> 译者注：“流量速率”的意思是每单位时间内，（平面  $x_3 = 0$ ）每单位面积上，有多少 1-方向的动量从各种方向穿过，其量纲为：（动量） / （时间·面积）。

$+3$ -轴之间形成的夹角在  $\theta$  和  $\theta + d\theta$  之间每单位体积的分子数是立体角  $2\pi \sin \theta d\theta$  与  $4\pi$  之比再乘以总分子数密度  $n$ , 即  $n \sin \theta d\theta/2$ 。正如我们在第1.1节计算气体压强时所看到的, 在时间  $dt$  内撞击平面上面积  $dA$  的分子数是一个以  $dA$  为底,  $\Delta v_\perp dt = \cos \theta |\Delta \mathbf{v}| dt$  为高的圆柱体中的分子数, 其中  $v_\perp$  是垂直于  $x_3 = 0$  平面的特殊速度分量,  $|\Delta \mathbf{v}|$  是特殊速度的大小。于是这一分子数量是

$$dA \times \cos \theta |\Delta \mathbf{v}| dt \times n \sin \theta d\theta/2$$

由于  $v_1$  被假设为仅是  $x_3$  的函数  $v_1(x_3)$ , 一个走过距离  $r$  而到达平面  $x_3 = 0$  的分子, 其动量 1-分量会是  $mv_1(-r \cos \theta)$ , 其中  $m$  是分子质量。(除了这个体块速度携带而来的动量外, 分子们的特殊动量也会有 1-分量, 但在特殊速度在所有方向是等可能的假设下, 这些 1-分量在我们积分过围绕 3-方向的全体方位角 (azimuthal angle) 时会相互抵消。)  $v_1$  的自变量中出现了一个负号是因为, 对特殊速度的 3-分量  $v_\perp$  为正 (或负) 的分子, 对应  $\cos \theta > 0$  (或  $\cos \theta < 0$ ) , 分别从负 (或正) 的  $x_3$  位置值到达平面  $x_3 = 0$ 。于是动量 1-分量流过  $x_3 = 0$  平面上单位面积单位时间的流量速率是:

$$T_{31} = \int_0^\pi \left( \frac{n \overline{|\Delta \mathbf{v}|}}{2} \right) \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^\infty mv_1(-r \cos \theta) P(r) dr$$

其中  $P(r) dr$  是一个分子自从上次与另一分子碰撞之后, 到达平面  $x_3 = 0$  时, 所走的距离在  $r$  到  $r + dr$  之间的概率, 而上划线再次表示对所有分子的平均值。只要碰撞之间的平均距离与流体性质变化的尺度相比很小, 所有方向都等价, 那么  $P(r) dr$  也是从随机起始位置出发, 分子在第一次碰撞前走过的距离在  $r$  到  $r + dr$  之间的概率。(注意这个公式既适用于分子具有负的也适用于正的  $\cos \theta$  值, 因为具有负  $\cos \theta$  值的分子也具有负的特殊速度 3-分量, 因此其穿越平面  $x_3 = 0$  时, 是从  $x_3$  的正值走向负值, 因而经过这个平面给动量 1-分量的流量一份负的贡献。)

我们再做一个关键假设, 这个假设已经导致了Navier-Stokes方程, 即分子一般走的距离远小于流体的宏观体块性质变化的尺度。这意味着在  $P(r)$  不可忽略为零的  $r$  的范围内,  $v_1(-r \cos \theta)$  的变化非常小<sup>83</sup>。这就允许我们使用Taylor展开:

<sup>83</sup> 译者注:  $v_1(-r \cos \theta)$  是流体宏观流速 (其中括号里表示的是函数  $v_1$  的自变量  $x_3 = -r \cos \theta$ , 而不是一个乘积因子), 其发生变化的尺度也是宏观尺度, 而分子两次相继碰撞之间走过的距离  $r$  达到能看见  $v_1$  发生变化的概率  $P(r)$  几乎为零了; 换句话说,  $P(r)$  只在微观尺度的  $r$  范围不为零, 在对积分  $\int_0^\infty mv_1(-r \cos \theta) P(r) dr$  有贡献的  $r$  范围之内,  $v_1$  变化甚微。

$$v_1(-r \cos \theta) = v_1(0) - r \cos \theta \left( \frac{\partial v_1}{\partial x_3} \right)_{x_3=0} + \dots$$

第一项对流密度没有贡献，因为  $\cos \theta \sin \theta$  对  $\theta$  的积分消失为零。这样就只留给我们下一项的贡献，

$$T_{31} = -\frac{nm\ell \overline{|\Delta \mathbf{v}|}}{2} \left( \frac{\partial v_1}{\partial x_3} \right)_{x_3=0} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = -\frac{nm\ell \overline{|\Delta \mathbf{v}|}}{3} \left( \frac{\partial v_1}{\partial x_3} \right)_{x_3=0}$$

其中， $\ell$  是平均自由程：

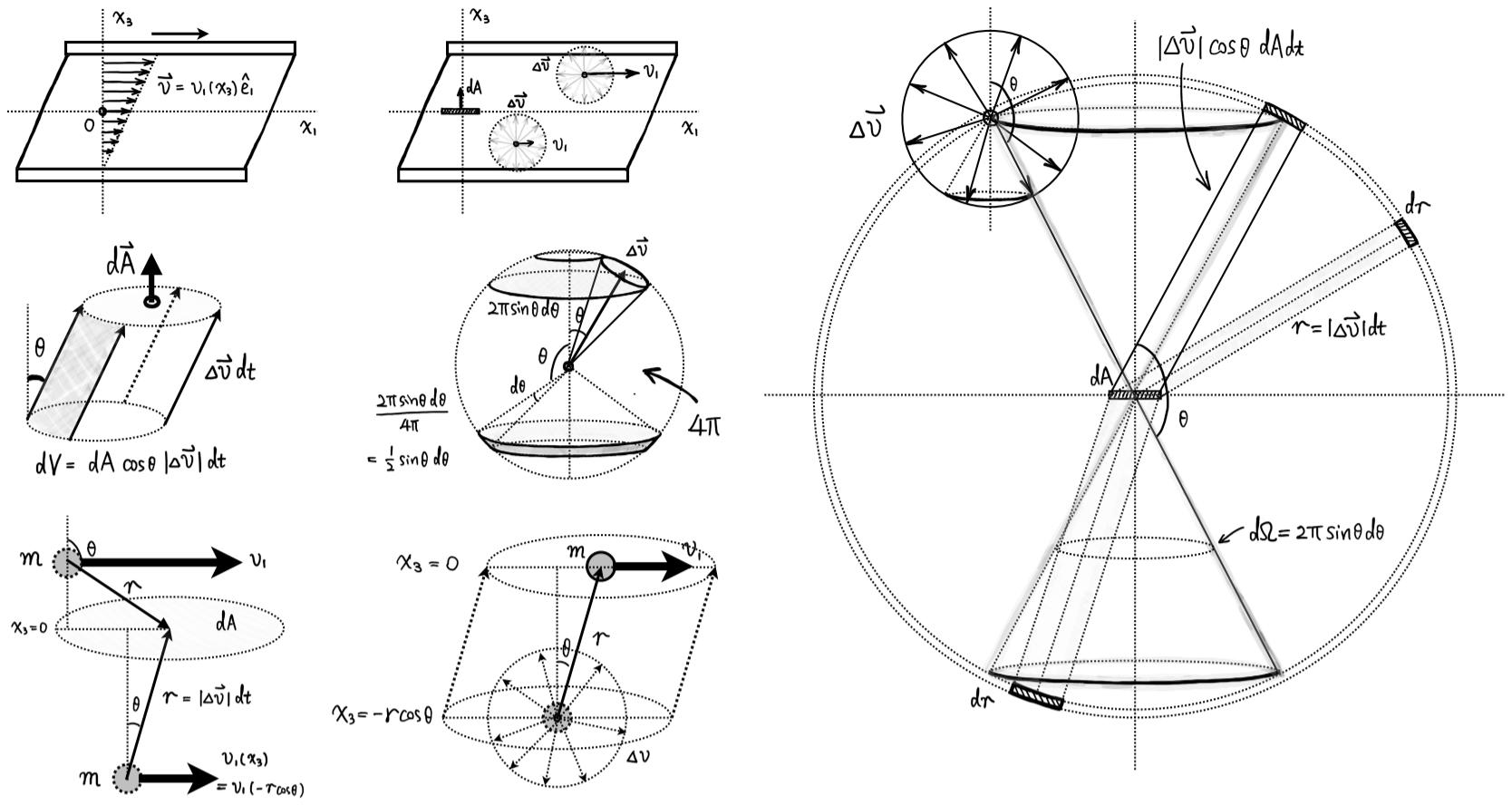
$$\ell \equiv \int_0^\infty r P(r) dr$$

将之与我们从方程 (2.5.15) 中提取出来给  $T_{31}$  的公式 (2.5.18) 相比，我们为  $\eta$  找到如下正数值

$$\eta = \frac{1}{3} m \ell n \overline{|\Delta \mathbf{v}|} \quad (2.5.19)$$

这一节粘度的微观模型，我们添加几个示意图（译者图 2.10 和 2.11），更方便阐释其逻辑脉络。粘度的模型与第一章气体压强的模型基本思路如出一辙，都是分子运动穿过一个小平面而转移动量，都是关心单位时间单位面积转移了多少动量，也就是作用力面密度。最显著的差异在于：

1. 压强模型关心的是分子动量垂直于平面的法向分量（垂直于平面的速度分量“碰撞反弹”才造成压力），给定一个小平面  $\Delta \mathbf{A} = \hat{\mathbf{n}} |\Delta \mathbf{A}|$  的空间姿态，法向只有一个独立方向  $\hat{\mathbf{n}}$ ，平面指向什么方向压力就指向什么方向；而粘度模型关心的是分子动量平行于平面的切向分量（平行于平面的速度分量“碰撞拖拽”造成摩擦力），给定小平面  $\Delta \mathbf{A} = \hat{\mathbf{n}} |\Delta \mathbf{A}|$  内总有2个独立方向  $\hat{\mathbf{e}}_a \perp \hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{e}}_b \perp \hat{\mathbf{n}}$ ，需要分别谈论  $\hat{\mathbf{e}}_a$  和  $\hat{\mathbf{e}}_b$  方向的粘滞力。
2. 气体内部一个假想分界面上的压强来自双侧所有方向分子撞击的总和效果（一侧分子对另一侧分子的垂直“推动”或“挤压”），对均匀而各向同性的分子系统净力为零（分界面两侧没有任何区别，平均而言任何方向飞来的分子均无区别  $\bar{\mathbf{v}} = 0, \hat{\mathbf{n}} \cdot \bar{\mathbf{v}} = 0, 3 \overline{(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v})^2} = \overline{\mathbf{v}^2}, \forall \hat{\mathbf{n}}$ ），单看一侧的话当然会有动量流（或者现实测量的话分子会反弹）而形成压力；我们在第一章中只讨论了均匀而各向同性的情况，没有涉及压强，密度等不均匀，并伴随输运过程的情况。同样思路下，气体内部一个假想分界面上的粘滞/摩擦也来自双侧所有方向分子动量转移的总和效果（一侧对另一侧切向“推动”或“剪切”），对均匀而各向同性的分子系统依然净力为零（分界面两侧没有任何区别，平均而言没有任何一侧飞来的分子会带给对



译者图 2.10：二块平行板相对平移，其间流体流速场  $v_1(x_3)\hat{e}_1$  指向  $x_1$  方向而其大小沿着  $x_3$  方向均匀增加。流体各位置分子速度  $v = v_1(x_3)\hat{e}_1 + \Delta v$  以流速场为均值，分子各自“特殊速度” $\Delta v$  满足各向同性的Maxwell分布，我们考虑分子运动从所有可能方向穿过  $x_3 = 0$  平面上一小块面积  $dA$ 。给予一个特定的分子速率  $|\Delta v|$ ，在  $dt$  时间内从任何特定方向飞来的分子处于一个以  $dA$  为底， $\Delta v dt$  为母线的柱体内，柱体体积为  $|\Delta v| \cos \theta dA dt$ ，而所有方向的这些柱体相互交叠构成一个中心在  $dA$  半径为  $r = |\Delta v| dt$  的“大球”（柱体的集合）。“大球”内（每个柱体内）分子数密度是一样的均匀的  $n$ ，但每个位置只有特定立体角方向  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  内的分子才飞向  $dA$ ，因为方位角  $\varphi$  一圈是对称的，所以对每个  $\theta$  角方向的一圈上，总立体角  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$  中的分子将飞向  $dA$ ，它们对整球面立体角占比为  $d\Omega/4\pi = \sin \theta d\theta/2$ 。

从中心  $dA$  算起，考虑半径  $r = |\Delta v| dt$  的大球，将球按相同  $\theta$  角切成一个个的锥，每个锥对应立体角  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ 。考虑具有相同  $\theta$  角的柱体，它们贴着同一个锥形成一圈柱体，从其中飞向  $dA$  的分子（考虑其相对所有飞行方向占比后）为  $n |\Delta v| \cos \theta dA dt d\Omega/4\pi = n |\Delta v| dA dt \cos \theta \sin \theta d\theta/2$ 。位于  $dA$  “上方”  $\theta > \pi/2$  的环比“下方”  $\theta < \pi/2$ （对另一侧）贡献更多动量，因为“上方”分子速率更大。接下来要积分所有可能的锥方向  $\theta$ ，所有可能的分子速率（速率变化  $d|\Delta v|$  对应一个厚度为  $dr = d|\Delta v| dt$  的球壳）及其概率权重  $p(|\Delta v|)$ （即Maxwell分布中分子速率  $| \Delta v |$  的概率密度），以及每个距离  $r$  出发的分子能飞到  $dA$  的概率权重  $P(r)$  及其动量贡献

$mv_1(x_3)\hat{e}_1 = mv_1(-r \cos \theta)\hat{e}_1$ ，写下这三个积分最终得到分子运动穿过  $dA$  在  $dt$  时间内输运的  $\hat{e}_1$  方向的净动量：

$$(mn dA dt / 2) \int p(|\Delta v|) |\Delta v| d|\Delta v| \int \cos \theta \sin \theta d\theta \int v_1(-r \cos \theta) P(r) dr \\ \approx - (mn dA dt / 2) \overline{|\Delta v|} (\partial v_1 / \partial x_3) \int \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int r P(r) dr$$

方更多或更少动量  $\bar{v} = 0$ ,  $\hat{e} \cdot \bar{v} = 0$ ,  $3(\hat{e} \cdot \bar{v})^2 = \bar{v}^2$ ,  $\forall \hat{e}$ ；但如果流体有宏观流动，即使流速场  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{v}(\mathbf{x})$  稳恒不变（不显含  $t$ ），从分界面两侧飞来的分子平均而言可以携带不等的动量（分子速度平均值将依赖于其在流体中所处的位置  $\mathbf{x}$ ， $\bar{v} = \bar{\mathbf{v}}(\mathbf{x}, t) + \Delta \mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ ，即各处分子平均速度等于宏观流速），造成一侧的分子“激励”（加速）或“牵制”（减速）另一侧的宏观流动，从而形成粘滞力。

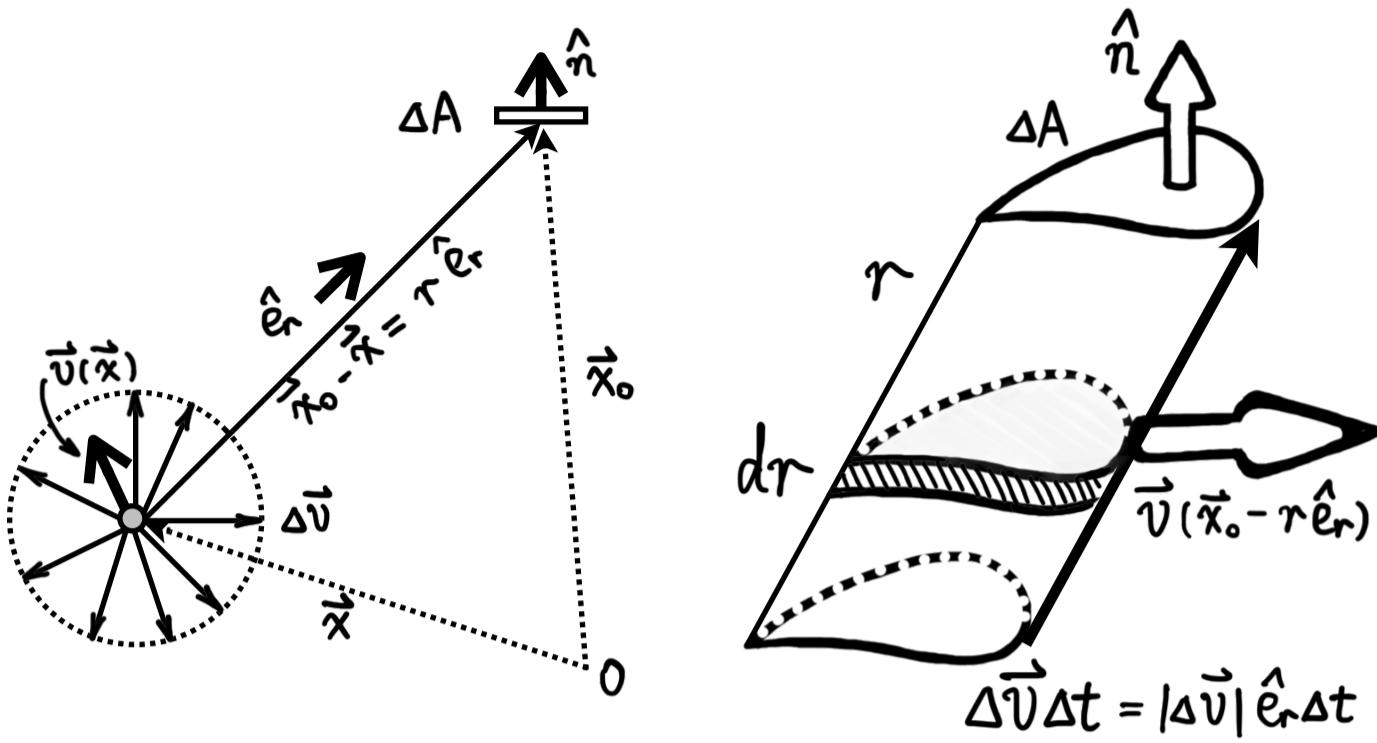
我们举2个例子对比更容易看出分子随机运动造成的法向动量变化（压强）和切向动量变化（粘滞）的区别与联系：

- 先谈压强：假想一个在重力场  $\mathbf{g}$  中稳定平衡的气体系统。其温度  $T$  各处都一样（热平衡），意味着各处分子速度分布都是一样的Maxwell分布。而其分子空间分布则并非到处都一样的均匀分布，局部分子数密度  $n(\mathbf{x})$  沿着  $\mathbf{g}$  方向增大（Maxwell-Boltzmann 分布）， $n(\mathbf{x}) \propto \exp(m\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}/kT)$ ；因为密度不均匀，尽管各处温度  $T$  都一样，各方向飞来的分子平均速度（以及携带来的平均动量）并无区别，但不同方向飞来的分子数量  $n(\mathbf{x})$  不同，密度高的一侧会转移更多动量给另一侧，单位面积单位时间转移率正比于密度梯度  $\nabla n$ 。同时重力场  $\mathbf{g}$  又在给分子加速，向密度高的一侧转移动量，单位面积单位时间转移率正比于  $\mathbf{g} n$ ，这二个效应最终宏观平衡  $\nabla n \propto \mathbf{g} n$ ，得到的就是Maxwell-Boltzmann 分布。所谓压强  $p(\mathbf{x})$ ，也就是（单位面积单位时间的）动量转移率，其梯度  $\nabla p$  一定正比于密度梯度  $\nabla n$ ，二者变化方式完全一致  $p(\mathbf{x}) \propto \exp(m\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}/kT)$ ，在每个位置  $\mathbf{x}$  完全符合“局部的”理想气体定律。
  - 再说粘滞：假想一个稳恒流速场  $\mathbf{v}(\mathbf{x})$ ，没有外力场，流体温度  $T$  也是各处都一样（热平衡），但此时这意味着每个位置的  $\mathbf{x}$  处的分子速度分布是期望值（均值）从零偏移到  $\mathbf{v}(\mathbf{x})$  的Maxwell分布，换句话说分子速度作为随机变量可以写作“中心值+特殊值”  $\mathbf{v}(\mathbf{x}) + \Delta \mathbf{v}$ ，而  $\Delta \mathbf{v}$  满足均值为零的Maxwell分布。为了容易想象，我们不妨假设在流体一块区域内，流速场  $\mathbf{v}(\mathbf{x}) = v(\mathbf{x}) \hat{\mathbf{e}}_a$  本身固定指向  $\hat{\mathbf{e}}_a$  方向，而且沿着该方向（不妨称为“前方”）减小  $v(\mathbf{x} + \Delta x \hat{\mathbf{e}}_a) < v(\mathbf{x})$ ， $\forall \Delta x > 0$ ； $\hat{\mathbf{e}}_b \perp \hat{\mathbf{e}}_a$  是另一个独立方向， $\mathbf{v}(\mathbf{x})$  在该方向（不妨称为“上方”）增大  $v(\mathbf{x} + \Delta x \hat{\mathbf{e}}_b) > v(\mathbf{x})$ ， $\forall \Delta x > 0$ 。沿着  $\hat{\mathbf{e}}_a$  方向看，速度平均值  $\bar{\mathbf{v}} = \mathbf{v}(\mathbf{x})$  较大的分子向  $\hat{\mathbf{e}}_a$  方向飞会将更多同方向动量带到“前方”  $\mathbf{x} + \Delta x \hat{\mathbf{e}}_a$  处，反向的动量转移则较小（因为“前方”分子  $\bar{\mathbf{v}} = \mathbf{v}(\mathbf{x})$  较小），这会造成沿着  $\hat{\mathbf{e}}_a$  方向的力，更确切地说伴随着指向  $-\hat{\mathbf{e}}_a$  方向的速度梯度  $\hat{\mathbf{e}}_a \cdot \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x})$  产生与之成正比的粘滞力/摩擦力。类似地， $\hat{\mathbf{e}}_b$  方向上，速度平均值  $\bar{\mathbf{v}} = \mathbf{v}(\mathbf{x})$  较大的分子向  $-\hat{\mathbf{e}}_b$  方向飞会将更多  $\hat{\mathbf{e}}_a$  方向动量带到“下方”  $\mathbf{x} - \Delta x \hat{\mathbf{e}}_b$  处，反向的动量转移则较小（因为“下方”分子  $\bar{\mathbf{v}}$  较小），这也会造成沿着  $\hat{\mathbf{e}}_a$  方向的力，随着  $\hat{\mathbf{e}}_b$  方向的速度梯度  $\hat{\mathbf{e}}_b \cdot \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x})$  产生与之成正比的粘滞力/摩擦力。
3. 压强与粘滞都看作分子携带动量远程飞来穿过分界面传输动量，至少还有一个差别在于分子中途是否发生碰撞。在第一章考虑气体压强的模型时，我们不曾考虑分子以速度  $\mathbf{v}$  飞到小平面  $\Delta \mathbf{A} = \hat{\mathbf{n}} |\Delta \mathbf{A}|$  过程中是否发生碰撞而速度变化。因为事实上在宏观时间段  $\Delta t$  内，体积  $\mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{A} \Delta t$  内速度为  $\mathbf{v}$  的分子发生大量碰撞（这些都是我们预期  $\Delta t$  内会撞到小平面转移动量的分子），但碰撞不改变热平衡，既不改变分子速度分布也不改变分子数密度分布。也就是说，每时每刻在体积  $\mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{A} \Delta t$  内速度为  $\mathbf{v}$  的分子总是固定的，碰撞只是使分子们“变换身份”（究竟是哪些编号的分子在  $\mathbf{x}$  位置而具有速度  $\mathbf{v}$ ），而统计平均效果不变（如同接力赛，就算一批分子向小平面飞行途中发生碰撞了，也总还是有同样数目的“接棒”分子具有相同的动量飞向小平面，一批批碰撞“接力”平均而言并不影响动量持续传递，最终穿过小平面转移的动量不依赖于具体是哪些编号的分子完成的）。但粘滞的模型则不同，

因为同样是考虑在时间段  $\Delta t$  内分子以速度  $\mathbf{v}$  飞到小平面  $\Delta \mathbf{A} = \hat{\mathbf{n}} |\Delta \mathbf{A}|$ ，分子传输转移的不是其完整动量  $m\mathbf{v} = m\mathbf{v}(\mathbf{x}) + m\Delta\mathbf{v}$ ，而是其中心值部分  $m\mathbf{v}(\mathbf{x})$ ；换句话说，流体中不同位置的分子速度分布是不一样的，相差在了平均值  $\bar{\mathbf{v}} = \mathbf{v}(\mathbf{x})$ ，不同位置飞来的分子其特殊动量部分  $m\Delta\mathbf{v}$  相互抵消掉了  $m\bar{\Delta\mathbf{v}} = 0$ （不影响热平衡），平均而言没抵消掉的是来自各地速度场的贡献  $m\bar{\mathbf{v}} = m\mathbf{v}(\mathbf{x})$ （值得区分理解的是，造成分子脱离局部的“队伍”而“串门”的原因根本上是因为有微观的随机运动，是因为各个分子所携带的与局部“队伍”无法整齐划一的特殊速度  $\Delta\mathbf{v}$ ；但是分子为新“队伍”所贡献的力/交换的动量却是因为其从原属“队伍”带来的平均值  $\mathbf{v}(\mathbf{x})$  与新“队伍”不同）。这样一来，一旦分子从流速场  $\mathbf{x}$  位置携带动量  $m\mathbf{v} = m\mathbf{v}(\mathbf{x}) + m\Delta\mathbf{v}$  飞向小平面途中发生碰撞，就无法保证平均而言还能保留原先的出发位置的那部分贡献  $m\mathbf{v}(\mathbf{x})$ 。最简单的模型是，只要分子发生一次碰撞，其原本携带的动量信息都完全丧失了（与碰撞发生当地分子分布融为一体）。于是分子能从多远有效传递“当地”动量  $m\mathbf{v}(\mathbf{x})$  到小平面就必须予以考虑，自然就涉及了平均自由程的概念：直观地想，分子能走多远距离  $x$  而不发生碰撞的概率一定随着  $x$  增大而减小（如果  $p(x)$  代表第一次碰撞发生距离不小于  $x$  的概率，那么第一次碰撞发生在  $x$  到  $x + dx$  的概率为  $p'(x)dx$ ， $p(x)$  为“累积分布函数”，而后文我们会更多使用其概率密度  $P(x) \equiv p'(x)$ ），只有处于小平面一定距离尺度内的分子才能有效地“万水千山送动量”。

现在开启粘度微观模型详尽一些的推导，参见译者图2.11。考虑处在  $\mathbf{x}_0$  位置的小平面  $\Delta \mathbf{A} = \hat{\mathbf{n}} \Delta A$ ，我们将计算  $\Delta t$  时间内，从所有可能的位置  $\mathbf{x}$  携带“当地动量  $m\mathbf{v}(\mathbf{x})$ ”飞过  $\Delta \mathbf{A}$  的分子造成的动量转移贡献。假设分子空间分布/数密度  $n(\mathbf{x}) = n$  是均匀的，分子速度分布  $f(\mathbf{x}, \mathbf{v})$  则依赖于位置， $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = f_M(\mathbf{v} - \mathbf{v}(\mathbf{x})) = f_M(\Delta\mathbf{v})$ ，其中  $f_M$  为同一温度下各向同性的Maxwell分布（2.4.1）， $\mathbf{v}(\mathbf{x})$  为流速场，也即每个位置  $\mathbf{x}$  处的分子的平均速度。有了空间与速度分布还不够，还需要分子从  $\mathbf{x}$  位置出发（不妨理解为从上一次碰撞处出发）向  $\hat{\mathbf{e}}$  方向走完距离  $r$  才发生第一次碰撞的概率分布密度  $P(\mathbf{x}, r\hat{\mathbf{e}})$ ；也就是走完  $r$  之前不发生碰撞，而从  $r$  到  $r + dr$  之间发生第一次碰撞的概率是  $P(\mathbf{x}, r\hat{\mathbf{e}})dr$ 。如果至少微观上看，流体足够均匀各向同性，那么分子从任何位置向任何方向走遇到的“随机障碍”并无区别。于是我们假设这个概率密度  $P(\mathbf{x}, r\hat{\mathbf{e}})$  其实不依赖于起点  $\mathbf{x}$ ，也不依赖于分子运动方向  $\hat{\mathbf{e}}$ ，于是该分布函数简化成  $P(r)$ 。

我们来考虑从  $\mathbf{x}$  位置出发飞向  $\mathbf{x}_0$  位置（小平面所在地）的一个分子，暂时完全不考虑分子飞向小平面过程中发生碰撞的情况。先关注分子的速度方向与大小：只有具备特定速度方向  $\Delta\mathbf{v} \propto \mathbf{x}_0 - \mathbf{x}$  的分子才能从  $\mathbf{x}$  飞到  $\mathbf{x}_0$ ，我们将这个方向标记为  $\hat{\mathbf{e}}_r = (\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}) / |\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}|$ ，简记  $|\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}| = r$ ；于是， $\mathbf{x}_0 - \mathbf{x} = r\hat{\mathbf{e}}_r$ 。因为速度分布  $f_M(\Delta\mathbf{v})$  是各向同性的，所以这些特定运动方向的分子（在所有可能的运动方向中）所占的比例为  $d^2\hat{\mathbf{e}}_r / 4\pi$ ，其中  $d^2\hat{\mathbf{e}}_r$  是围绕  $\hat{\mathbf{e}}_r$  方向的微分立体角。在  $\Delta t$  时间内，只有速度足够大的分子才能飞到小平面，同样在立体角  $d^2\hat{\mathbf{e}}$  之内，必须  $|\Delta\mathbf{v}| \Delta t \geq r$ ；也可以反过来说，从小平面  $\Delta \mathbf{A} = \hat{\mathbf{n}} \Delta A$  看来， $\Delta t$  内飞过小平面的速度为  $\Delta\mathbf{v}$  的分子都在  $\Delta \mathbf{A} \cdot \Delta \mathbf{v} \Delta t = \Delta A (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r) |\Delta\mathbf{v}| \Delta t$  这个柱体之内，这个表达方式在第一章计算压强



译者图 2.11：不发生碰撞的情况下，柱体体积  $\Delta v \cdot \Delta A \Delta t$  内特殊速度为  $\Delta v$  都将在  $\Delta t$  内穿过  $\Delta A$ 。沿母线  $\Delta v \Delta t$  平行于  $\Delta A$  将柱体切片分层，每个层片体积  $\hat{e}_r \cdot \Delta A dr$  内特殊速度同样是  $\Delta v$  的分子穿过  $\Delta A$  贡献相同的局部动量  $m v(x_0 - r \hat{e}_r)$ 。我们需要对同一  $\Delta v$  所有可能的层，然后所有可能的  $\Delta v$ （一切可能的大小  $|\Delta v|$  和方向  $\hat{e}_r$ ）积分。而且最终要考虑到，从相距  $\Delta A$  每个距离  $r$  为起点，只有出发后第一次发生碰撞的距离大于  $r$  的分子才能成功输运动量。这个碰撞发生距离大于  $r$  的概率相当于一个依赖距离的“打折”因子  $p(r)$ 。

时用过，但此处需要注意，柱体中的特殊速度同样为  $\Delta v$  的分子飞过小平面所携带的动量  $m v(\mathbf{x})$  并不一样，因为他们出发点的局部速度  $v(\mathbf{x})$  完全可以不同。另外请注意  $\hat{n} \cdot \hat{e}_r$  有正负，我们不妨暂时认为其为正（相当于分子从小平面下方，即  $-\hat{n}$  一侧飞来），待会儿会详细说明。我们需要把这个柱体沿着垂直于法向量  $\hat{n}$  方向（即平行于小平面方向）切片分层，每一个薄层体积  $dV = \Delta A \cdot \hat{e}_r dr = \Delta A \hat{n} \cdot \hat{e}_r dr$  内分子携带的出发点动量都是一样的  $m v(\mathbf{x}) = m v(x_0 - r \hat{e}_r)$ 。从  $\mathbf{x} = x_0 - r \hat{e}_r$  附近薄层出发，以特殊速度  $\Delta v = |\Delta v| \hat{e}_r$  在时间  $\Delta t$ （距离小平面  $r \leq |\Delta v| \Delta t$  不超过柱体范围）内穿过小平面的分子数为  $n dV f_M(\Delta v) d^3 \Delta v$ ，其中  $d^3 \Delta v$  具体而言是围绕  $\hat{e}_r$  方向微分立体角  $d\hat{e}_r$  之内，速率  $|\Delta v|$  到  $|\Delta v| + d|\Delta v|$  之间的速度范围  $|\Delta v|^2 d|\Delta v| d\hat{e}_r$ 。上述每分子携带出发点动量都是  $m v(x_0 - r \hat{e}_r)$ ，于是这个“特定（薄层）位置与（特殊）速度”对应的相空间小范围  $dV d^3 \Delta v$  飞出来的分子对小平面  $\Delta A = \hat{n} \Delta A$  的动量转移贡献为  $m v(x_0 - r \hat{e}_r) n \Delta A \hat{n} \cdot \hat{e}_r dr f_M(\Delta v) |\Delta v|^2 d|\Delta v| d\hat{e}_r$ 。由此得到一个柱体（固定  $\Delta v = |\Delta v| \hat{e}_r$  大小方向所形成的柱体内所有薄层）对动量转移的总贡献为

$$mn \Delta A f_M(\Delta v) |\Delta v|^2 d|\Delta v| \hat{n} \cdot \hat{e}_r d\hat{e}_r \int_0^{|\Delta v| \Delta t} v(x_0 - r \hat{e}_r) dr$$

接下来对一个固定方向  $\hat{\mathbf{e}}_r$ , 考虑所有可能的（特殊）速度大小。也就是以小面积  $\Delta A = \hat{\mathbf{n}} \Delta A$  为底面，速率  $|\Delta \mathbf{v}|$  一直增大下去形成的无限长柱体中相同速度方向的所有分子对动量转移的贡献，注意  $f_M(\Delta \mathbf{v})$  是各向同性的：

$$mn\Delta A \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r d^2 \hat{\mathbf{e}}_r \int_0^\infty f_M(\Delta \mathbf{v}) |\Delta \mathbf{v}|^2 d|\Delta \mathbf{v}| \int_0^{|\Delta \mathbf{v}| \Delta t} \mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r \hat{\mathbf{e}}_r) dr$$

最后我们需要考虑所有可能的速度方向  $\hat{\mathbf{e}}_r$ , 也就是从小平面  $\Delta A = \hat{\mathbf{n}} \Delta A$  四面八方所有“无穷长柱体”中飞来的全部分子转移的总动量

$$\Delta \mathbf{p} = mn\Delta A \int_{\mathbb{S}^2} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r d^2 \hat{\mathbf{e}}_r \int_0^\infty f_M(\Delta \mathbf{v}) |\Delta \mathbf{v}|^2 d|\Delta \mathbf{v}| \int_0^{|\Delta \mathbf{v}| \Delta t} \mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r \hat{\mathbf{e}}_r) dr \quad (2.5.\text{aq})$$

其中  $\mathbb{S}^2$  为单位球面，上述表达式已经自动解决了前文谈到的  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r$  正负号问题： $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r > 0$  对应分子从  $-\hat{\mathbf{n}}$  一侧向  $+\hat{\mathbf{n}}$  一侧穿过小平面，如果该分子携带动量  $m\mathbf{v}$ ，则  $+\hat{\mathbf{n}}$  一侧增加动量  $m\mathbf{v}$ ；携带同样动量的分子如果反过来从  $+\hat{\mathbf{n}}$  一侧飞向  $-\hat{\mathbf{n}}$  一侧，则  $+\hat{\mathbf{n}}$  一侧减少动量  $m\mathbf{v}$ ，正好对应  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r < 0$ ；也就是说  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r$  自动包含了我们需要的动量转移正负号。

尚余一件事没考虑，(2.5.aq) 给出的动量转移对应的是无碰撞理想情况，与我们想要的粘性模型还缺最后一个要素：并非所有从各地出发的分子都能成功投递动量，中途碰撞使得一定比例的分子半途而废，不同距离  $r$  飞来的分子能到达小平面的概率不同，相当于最终携带来的动量打了不同的折扣，越是远道而来的动量贡献越所剩无几。我们假设了发生碰撞的概率各向同性的情况下，从与小平面相距  $r$  出发的分子能够在跨越  $r$  之前不发生碰撞的概率，也就是其发生第一次碰撞的距离大于  $r$  的全部累积概率

$$p(r) = \int_r^\infty P(s) ds \quad (2.5.\text{ar})$$

(2.5.aq) 最后一个积分中需要包含这个因子，每个  $r$  到  $r + dr$  薄层（相当于一开始将柱体切成薄层时就考虑到每个薄层只有 (2.5.ar) 这个比例的分子能成功到达小平面）包含 (2.5.ar) 之后 (2.5.aq) 就给出面积  $\Delta A$  上时间  $\Delta t$  内的动量转移

$$\Delta \mathbf{p} = mn\Delta A \int_{\mathbb{S}^2} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r d^2 \hat{\mathbf{e}}_r \int_0^\infty f_M(\Delta \mathbf{v}) |\Delta \mathbf{v}|^2 d|\Delta \mathbf{v}| \int_0^{|\Delta \mathbf{v}| \Delta t} \mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r \hat{\mathbf{e}}_r) p(r) dr \quad (2.5.\text{as})$$

(2.5.as) 最右侧的一个积分不容易处理，我们需要做些估计和近似。关键是明确“宏观变量”——流体/气体局部能看做连续体尺度的变量，和“微观变量”——流体/气体局部看作分子的巨大群体，分子运动尺度的变量。相对于后者，典型情况是前者远比后者距离大，时间长，变化慢：在我们的表达式中， $\Delta A$ ,  $\Delta t$ ,  $\mathbf{v}$  都是连续体尺度的变量，即使  $\Delta A$ ,  $\Delta t$  趋于零，一个“宏观上/测量上”很小的面积也能容纳大量分子和平均自由程，很短的时间也来得及发生大量

碰撞； $r$ ,  $\Delta\mathbf{v}$  都是分子运动尺度的变量， $r \rightarrow \infty$  微观上可以仅指过渡到宏观尺度。针对最后二个积分，我们作如下处理： $|\Delta\mathbf{v}|\Delta t$  看作一个宏观尺度的距离/长度，碰撞发生在  $r$  距离之外的概率  $p(r)$  随着距离  $r$  增大急剧衰减（后文会看到，以平均自由程为距离单位  $p(r)$  指数衰减）， $p(r)$  几乎只在很小范围内（积分起点附近平均自由程量级）非零，于是

$$p(r) = \int_r^\infty P(s) ds \approx P(r) \int_r^{|\Delta\mathbf{v}|\Delta t} ds = P(r)(|\Delta\mathbf{v}|\Delta t - r)$$

这样 (2.5.as) 最后一重积分就变成

$$\begin{aligned} \int_0^{|\Delta\mathbf{v}|\Delta t} \mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r) P(r)(|\Delta\mathbf{v}|\Delta t - r) dr &\approx |\Delta\mathbf{v}|\Delta t \int_0^{|\Delta\mathbf{v}|\Delta t} \mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r) P(r) dr \\ &\approx |\Delta\mathbf{v}|\Delta t \int_0^\infty \mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r) P(r) dr \end{aligned} \quad (2.5.at)$$

其中我们又用近似，在  $P(r)$  非零的有效范围内， $r \ll |\Delta\mathbf{v}|\Delta t$  可以忽略，因为前者只是平均自由程量级，而后者是宏观尺度；而最后的积分表达式中，同样  $P(r)$  的微小非零范围保证了  $|\Delta\mathbf{v}|\Delta t$  的宏观尺寸可以被看作/推至无穷大。

在 (2.5.at) 的近似下，净动量转移量 (2.5.as) 写作

$$\Delta\mathbf{p} = mn\Delta A\Delta t \int_{\mathbb{S}^2} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r d^2\hat{\mathbf{e}}_r \int_0^\infty f_M(\Delta\mathbf{v}) |\Delta\mathbf{v}|^3 d|\Delta\mathbf{v}| \int_0^\infty \mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r) P(r) dr \quad (2.5.au)$$

近似之后 (2.5.au) 等式右侧最后一个积分表示的意思非常清晰，到小平面每个距离  $r$  处  $dr$  层飞出的分子，每单位薄层厚度只有  $P(r)$  比例的分子成功抵达小平面；或者等价地说，每分子投递的局部动量/速度（携带了  $m\mathbf{v}$ ）总要按比例折算为还剩  $m\mathbf{v}P(r)$ 。从 (2.5.au) 就得到单位面积单位时间的动量转移，即粘滞力密度

$$\frac{\Delta\mathbf{p}}{\Delta A\Delta t} = mn \int_{\mathbb{S}^2} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r d^2\hat{\mathbf{e}}_r \int_0^\infty f_M(\Delta\mathbf{v}) |\Delta\mathbf{v}|^3 d|\Delta\mathbf{v}| \int_0^\infty \mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r) P(r) dr \quad (2.5.av)$$

我们已经越来越接近粘度模型，前面已提到 (2.5.av) 中宏观流速  $\mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r)$  作为  $r$  的函数空间变化非常平缓，因为能有效提供动量转移的尺度  $r$  仅限于小平面附近分子平均自由程量级，于是我们仿照作者原文的方法，将  $\mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r)$  在小平面位置  $\mathbf{x}_0$  附近展开：

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r) = \mathbf{v}(\mathbf{x}_0) - r\hat{\mathbf{e}}_r \cdot \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}_0) + \dots \quad (2.5.aw)$$

(2.5.aw) 第一项是个常量，对 (2.5.av) 积分没有贡献，因为将其代入 (2.5.av) 后等式右侧三个积分彼此独立，而第一个对所有立体角的积分等于零。因此主导项就是 (2.5.aw) 第二项的贡献

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mathbf{p}}{\Delta A \Delta t} &= mn \int_{\mathbb{S}^2} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r d^2 \hat{\mathbf{e}}_r \int_0^\infty f_M(\Delta \mathbf{v}) |\Delta \mathbf{v}|^3 d|\Delta \mathbf{v}| \int_0^\infty -r \hat{\mathbf{e}}_r \cdot \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}_0) P(r) dr \\ &= -mn \hat{\mathbf{n}} \cdot \left( \int_{\mathbb{S}^2} \hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_r d^2 \hat{\mathbf{e}}_r \int_0^\infty f_M(\Delta \mathbf{v}) |\Delta \mathbf{v}|^3 d|\Delta \mathbf{v}| \int_0^\infty r P(r) dr \right) \cdot \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}_0) \quad (2.5.ax) \end{aligned}$$

(2.5.ax) 已经几乎具备了Navier – Stokes方程中粘滞力的样子，括号中的三个积分彼此独立：其中第三个  $\ell \equiv \int_0^\infty r P(r) dr$  正是平均自由程的定义；第二个（记  $\Delta \mathbf{v} = |\Delta \mathbf{v}| \hat{\mathbf{e}}$ ）拼凑一下

$$\begin{aligned} \int_0^\infty f_M(\Delta \mathbf{v}) |\Delta \mathbf{v}|^3 d|\Delta \mathbf{v}| &= \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbb{S}^2} \int_0^\infty |\Delta \mathbf{v}| f_M(\Delta \mathbf{v}) |\Delta \mathbf{v}|^2 d|\Delta \mathbf{v}| d^2 \hat{\mathbf{e}} \\ &= \frac{1}{4\pi} \iiint_{\infty} |\Delta \mathbf{v}| f_M(\Delta \mathbf{v}) d^3 \Delta \mathbf{v} = \frac{1}{4\pi} \overline{|\Delta \mathbf{v}|} \end{aligned}$$

正好相当于分子（特殊速度  $\Delta \mathbf{v}$  的）平均速率；而最精彩的第一个积分由于其形式的空间旋转对称性，一定是个对三维空间任何方向都等价的张量，只能正比于单位矩阵  $\mathbb{I}$ ，即

$$\int_{\mathbb{S}^2} \hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_r d^2 \hat{\mathbf{e}}_r = \frac{1}{3} \text{tr} \left( \int_{\mathbb{S}^2} \hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_r^T d^2 \hat{\mathbf{e}}_r \right) \mathbb{I} = \frac{1}{3} \mathbb{I} \int_{\mathbb{S}^2} \text{tr} (\hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_r^T) d^2 \hat{\mathbf{e}}_r = \frac{1}{3} \mathbb{I} \int_{\mathbb{S}^2} d^2 \hat{\mathbf{e}}_r = \frac{4\pi}{3} \mathbb{I}$$

凑齐上述三项代入 (2.5.ax)，我们就推导出分子运动论下的简化版粘滞力模型

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{T}}(\mathbf{x}_0) = -mn \hat{\mathbf{n}} \cdot \left( \frac{4\pi}{3} \mathbb{I} \frac{1}{4\pi} \overline{|\Delta \mathbf{v}|} \ell \right) \cdot \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}_0) = \hat{\mathbf{n}} \cdot \left( -\frac{1}{3} m \ell n \overline{|\Delta \mathbf{v}|} \right) \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}_0) \quad (2.5/ay)$$

(2.5/ay) 与预期的形式  $\overleftrightarrow{\mathbf{T}} = -\eta \nabla \mathbf{v}$  对比，就得到粘度如何依赖于分子运动的微观参数，即原文方程 (2.5.19)  $\eta = (1/3) m \ell n \overline{|\Delta \mathbf{v}|}$ 。 (2.5/ay) 所得的粘滞力

$$\overleftrightarrow{\mathbf{T}} = -\frac{1}{3} nm \overline{|\Delta \mathbf{v}|} \ell \nabla \mathbf{v} \quad (2.5.az)$$

与第一章1.1节得到的压强  $p = \frac{1}{3} nm \overline{\Delta \mathbf{v}^2}$  相比较（已经改写成相互一致的符号），二者微观模型的结果粗看起来也是如出一辙（我们特意在 (2.5.az) 中将  $\ell \nabla \mathbf{v}$  乘积写在一起，呼应作者前文构造Navier-Stokes方程时所说“一个微观特征的长度量与单一梯度相乘”）。后文即将看到，二者表面的相似可能具有迷惑性：其他因素不变时，压强正比于分子数密度，但粘滞在很大范围内与密度无关，因为平均自由程  $\ell$  并不独立于分子数密度  $n$ ，二者效果正好抵消。

最后我们再啰嗦几句“时间  $\Delta t$  内面积  $\Delta A$  上动量转移量”关键方程 (2.5.as) 的建立过程。上一章讨论气体压强时，曾经出现过近乎相同的“时间  $\Delta t$  内面积  $\Delta A$  上（特殊）动量法相分量转移量”方程 (1.1.a)；下一章讨论黑体辐射的时候，需要考虑十分类似的“时间  $\Delta t$  内面积  $\Delta A$  上辐射能量转移量（或者称照射量、流量）”；这二者都比 (2.5.as) 容易。作者正文中写下的相当于方程 (2.5.as) 的导出过程，使用了立体角来表达向特定方向运动的分子占比，我们稍微总结一下作者的写法（会得到完全一样的方程 (2.5.as)），很方便后文遇到类似情况迅速熟悉和辨认大同小异的结论。坐标建立与上文一致， $\Delta \mathbf{A} = \hat{\mathbf{n}} \Delta A$  坐落在  $\mathbf{x}_0$  位置，要考虑从任意位置  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r$  飞到  $\mathbf{x}_0$  穿过  $\Delta \mathbf{A}$  的分子带来多少动量。需要凑齐如下要素：

- $\mathbf{x}$  位置附近  $dV = d^3x = r^2 dr d^2\hat{\mathbf{e}}_r$  体积内有  $nd^3x$  数量的分子，其中  $d^2\hat{\mathbf{e}}_r$  为微分立体角。
- $\mathbf{x}$  位置每个分子携带局部“当地”动量  $m\mathbf{v}(\mathbf{x}) = m\mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r)$ 。
- 特殊速度在  $\Delta \mathbf{v}$  附近的分子占比（概率）为  $f_M(\Delta \mathbf{v}) d^3 \Delta \mathbf{v} = f_M(\Delta \mathbf{v}) |\Delta \mathbf{v}|^2 d|\Delta \mathbf{v}| d^2 \hat{\mathbf{e}}_\nu$ ，其中  $f_M$  为各向同性的 Maxwell 分布，只依赖于特殊速度大小  $|\Delta \mathbf{v}|$ ， $d^2 \hat{\mathbf{e}}_\nu$  为特殊速度方向的微分立体角 ( $\Delta \mathbf{v} = |\Delta \mathbf{v}| \hat{\mathbf{e}}_\nu$ )，此二者都有积分范围限制如下。
- 并非所有  $\mathbf{x}$  附近的分子都能在  $\Delta t$  内飞到  $\mathbf{x}_0$ ，对分子特殊速度大小和方向都有限制条件：速率要够大， $\Delta t$  内来得及覆盖二点间距  $|\Delta \mathbf{v}| \Delta t \geq r$ ；方向要从  $\mathbf{x}$  指向  $\Delta \mathbf{A}$  面内的点（包含  $\mathbf{x}_0$  在内），换句话说特殊速度方向  $\hat{\mathbf{e}}_\nu$  与  $\hat{\mathbf{e}}_r$  必须几乎相同，可以围绕后者有个小立体角范围，取决于  $\Delta \mathbf{A}$  对  $\mathbf{x}$  张成的立体角大小  $\frac{\hat{\mathbf{e}}_r \cdot \hat{\mathbf{n}} \Delta A}{r^2}$ 。每固定一个  $\hat{\mathbf{e}}_r$ ， $\hat{\mathbf{e}}_\nu$  须要落在立体角  $\Delta \Omega = \frac{\hat{\mathbf{e}}_r \cdot \hat{\mathbf{n}} \Delta A}{r^2}$  之内。由于  $\Delta \mathbf{A}$  其实也是趋于零的（完全可以写  $d\mathbf{A}$ ，对应  $d\Omega$ ）， $\hat{\mathbf{e}}_r$  与  $r$  在对  $d^2 \hat{\mathbf{e}}_\nu$  的积分中几乎不变，我们只需要替换  $d^2 \hat{\mathbf{e}}_\nu$  为  $d\Omega$  就完成了积分  $\int d^2 \hat{\mathbf{e}}_\nu = \Delta \Omega$ 。
- 还有额外的一个重要限制：分子自由程必须不小于  $\mathbf{x}$  与  $\mathbf{x}_0$  间距  $r$ ，分子自由程达到或超过  $r$  的占比（概率）为  $p(r)$ 。

同时满足上述所有要素， $\mathbf{x}$  位置附近分子总共“储备了” $m\mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r) nr^2 dr d\hat{\mathbf{e}}_r$  这么多  $\mathbf{x}$  当地局部动量，特殊速度大小方向都合适还“运气好”不半途而废能飞得到  $\mathbf{x}_0$  的分子占比（概率）为  $\int_{|\Delta \mathbf{v}| \geq r/\Delta t} f_M(\Delta \mathbf{v}) |\Delta \mathbf{v}|^2 d|\Delta \mathbf{v}| \frac{\hat{\mathbf{e}}_r \cdot \hat{\mathbf{n}} \Delta A}{r^2} p(r)$ ，于是  $\mathbf{x}$  附近分子成功投递到  $\Delta \mathbf{A}$  的动量为上述二者乘积。再穷尽（积分）所有可能的出发点  $\mathbf{x}$ （具体而言是穷尽距离  $r$  与方向  $\hat{\mathbf{e}}_r$ ），就得到  $\Delta \mathbf{A}$  接收到的全部动量净转移：

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{p} &= \int_{0 \leq r \leq \infty} \int_{\mathbb{S}^2} m\mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r) nr^2 dr d^2\hat{\mathbf{e}}_r \int_{|\Delta \mathbf{v}| \geq r/\Delta t} f_M(\Delta \mathbf{v}) |\Delta \mathbf{v}|^2 d|\Delta \mathbf{v}| \frac{\hat{\mathbf{e}}_r \cdot \hat{\mathbf{n}} \Delta A}{r^2} p(r) \\ &= \Delta A n m \int_{\mathbb{S}^2} \hat{\mathbf{e}}_r \cdot \hat{\mathbf{n}} d^2\hat{\mathbf{e}}_r \int_0^\infty f_M(\Delta \mathbf{v}) |\Delta \mathbf{v}|^2 d|\Delta \mathbf{v}| \int_{0 \leq r \leq |\Delta \mathbf{v}| \Delta t} \mathbf{v}(\mathbf{x}_0 - r\hat{\mathbf{e}}_r) p(r) dr \end{aligned}$$

也就是 (2.5.as)。下一章讨论黑体辐射会再次用到上述思路。

## STOKES 定律 \*

前文谈到粘度测量所涉及的Stokes定律  $F = 6\pi \eta a v$  并非作者着重笔墨之处，本章从分子运动论/统计力学的主旨更关心粘滞性的微观模型。鉴于Stokes定律是Navier-Stokes方程的一个既漂亮又相对简单地结果，我们增添这一节给出其推导过程，很有助于熟悉流体的动量守恒方程是怎样运作的。

在这个原文称其为“经典的”(classical)计算中(参见译者图2.12)，Stokes考虑半径为  $a$  的刚性球在粘度为  $\eta$  的无穷大不可压缩流体中以速度  $-\mathbf{v}_0$  匀速运动，这个参照系的流速场不太方便处理：虽然流速在无穷远处为零，但球体在流体中移动位置，会导致流体速度场随时间变化。其实对于穷大的流体而言，球体在此处亦或在彼处完全一样，我们换个参照系能充分利用这种对称性。换到以球体为静止的参照系，无穷远处流体会以速度  $\mathbf{v}_0$  运动(边界条件)，但整个流速场不再随时间变化。在这个参照系中假设一切已经处于稳恒状态，各种量如压强  $p(\mathbf{x})$  和流速场  $\mathbf{v}(\mathbf{x})$  都不依赖于时间，假定流体粘度  $\eta$  也是均匀的常数，则Navier-Stokes方程的粘滞项  $\Delta \vec{\tau}(\mathbf{x}) = -\eta (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - (2/3) \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbb{I})$  完全由流速场  $\mathbf{v}(\mathbf{x})$  给出。我们将球心置于原点，以无穷远处流速  $\mathbf{v}_0$  为  $z$  轴正方向，流体和球整个系统具有围绕  $z$  轴的对称性(azimuthal symmetry)，如果建立球坐标  $(r, \theta, \varphi)$ ，则各种向量都没有非零的  $\hat{\mathbf{e}}_\varphi$  分量，各种量也不依赖于方位角  $\varphi$ ，即全部  $\partial_\varphi(\dots) = 0$ ；也就是说，我们需要求解的场剩下：压强  $p(r, \theta)$ ，流速  $\mathbf{v}(r, \theta) = v_r(r, \theta) \hat{\mathbf{e}}_r + v_\theta(r, \theta) \hat{\mathbf{e}}_\theta$ 。现在我们写下质量守恒方程和动量守恒的Navier-Stokes方程

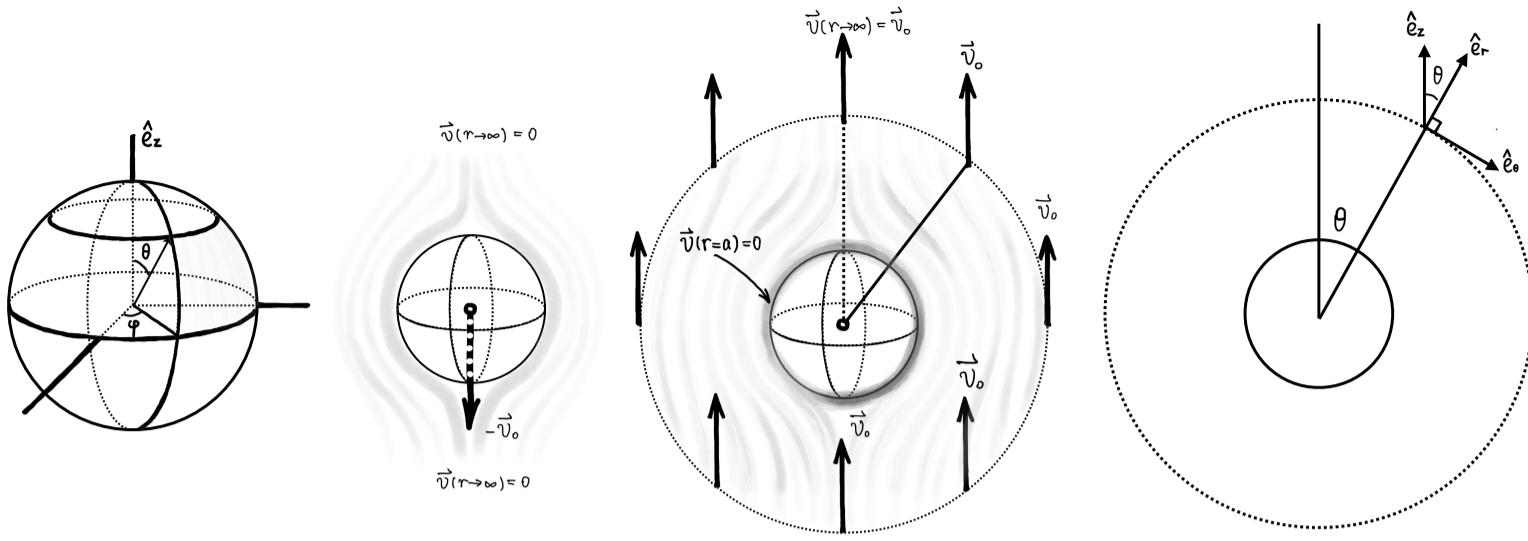
$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla p + \nabla \cdot \left( \rho \mathbf{v} \mathbf{v} - \eta \left( \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbb{I} \right) \right) = 0$$

根据我们的稳恒假设，所有时间导数都等于零  $\partial_t(\dots) = 0$ ，密度  $\rho$  是常数，于是质量守恒变为简单的连续性方程  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ，同时Navier-Stokes方程简化成

$$\nabla p + \nabla \cdot \left( \rho \mathbf{v} \mathbf{v} - \eta (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T) \right) = 0$$

注意到  $\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = \rho \mathbf{v} (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \rho (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \rho (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$ ，只剩下了所谓“惯性力”项，或称“对流加速”项；粘滞力项也被简化  $\nabla \cdot (\nabla \mathbf{v}) = \nabla^2 \mathbf{v}$ ， $\nabla \cdot (\nabla \mathbf{v})^T = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0$ ，方程整理成

$$\nabla p + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} - \eta \nabla^2 \mathbf{v} = 0$$



译者图 2.12：半径为  $a$  的刚性球体以速度  $\mathbf{v}_0 = -v_0 \hat{\mathbf{e}}_z$  在均匀不可压缩流体中运动，稳恒态下流体无穷远处流速  $\mathbf{v}(r \rightarrow \infty) = 0$ ；换到球体静止的参照系，流体在无穷远处的流速  $\mathbf{v}(r \rightarrow \infty) = \mathbf{v}_0$ ，在球面  $r = a$  上流速  $\mathbf{v}(r = a) = 0$ ；球坐标下无穷远处边界条件  $v_r(r \rightarrow \infty) = \hat{\mathbf{e}}_r \cdot \mathbf{v}_0 = v_0 \cos \theta$ ,  $v_\theta(r \rightarrow \infty) = \hat{\mathbf{e}}_\theta \cdot \mathbf{v}_0 = -v_0 \sin \theta$

这个方程还是非线性的，Stokes进一步做了加强假设： $|\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}|$  与  $|\eta \nabla^2 \mathbf{v}|$  相比很小，比如限制流速足够小，乃至第二项“惯性项”较之第三项“粘滞项”可忽略不计。如此一来，我们面对的就是如下一对方程：

$$\text{质量守恒/连续性: } \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2.5.\text{ba})$$

$$\text{动量守恒/Navier-Stokes: } \nabla p - \eta \nabla^2 \mathbf{v} = 0 \quad (2.5.\text{bb})$$

直接将标量场  $p(r, \theta)$ , 向量场  $\mathbf{v}(r, \theta) = v_r(r, \theta) \hat{\mathbf{e}}_r + v_\theta(r, \theta) \hat{\mathbf{e}}_\theta$  二个未知场 ( $p$ ,  $v_r$ ,  $v_\theta$  三个未知函数) 代入求解会很恐怖，充分利用对称性则事半功倍。借用电磁学中也常用的招式，因为  
(2.5.ba)  $\mathbf{v}$  是无散场，必然可以发明一个向量势（不唯一） $\vec{\psi}$  使得  $\mathbf{v} = \nabla \times \vec{\psi}$ ，就如同电磁学中磁场  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ ，于是可以发明矢势  $\mathbf{A}$  使得  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ ；这样我们转而求解  $\vec{\psi}$ ，而同时  
(2.5.ba) 已经自动满足了。球坐标下的旋度不容易记忆，比较方便的是从 Stokes 定理（相当于 3 个 Green 定理）出发，拼凑出球坐标下的微分面积元

$$\begin{aligned} \oint \vec{\psi} \cdot d\mathbf{x} &= \oint \psi_r dr + \psi_\theta r d\theta + \psi_\varphi r \sin \theta d\varphi \\ &= \iiint \left( \frac{\partial(\psi_\varphi r \sin \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial(\psi_\theta r)}{\partial \varphi} \right) d\theta d\varphi + \left( \frac{\partial \psi_r}{\partial \varphi} - \frac{\partial(\psi_\varphi r \sin \theta)}{\partial r} \right) d\varphi dr + \left( \frac{\partial(\psi_\theta r)}{\partial r} - \frac{\partial \psi_r}{\partial \theta} \right) dr d\theta \\ &= \iiint \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial(\psi_\varphi \sin \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial \psi_\theta}{\partial \varphi} \right) r^2 \sin \theta d\theta d\varphi + \frac{1}{r} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \psi_r}{\partial \varphi} - \frac{\partial(r \psi_\varphi)}{\partial r} \right) r \sin \theta dr d\varphi + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial(r \psi_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial \psi_r}{\partial \theta} \right) r dr d\theta \end{aligned}$$

从这个表达式很容易辨认出

$$\nabla \times \vec{\psi} = \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial(\psi_\varphi \sin \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial \psi_\theta}{\partial \varphi} \right) \hat{\mathbf{e}}_r + \frac{1}{r} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \psi_r}{\partial \varphi} - \frac{\partial(r \psi_\varphi)}{\partial r} \right) \hat{\mathbf{e}}_\theta + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial(r \psi_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial \psi_r}{\partial \theta} \right) \hat{\mathbf{e}}_\varphi$$

(2.5.bc)

接下来的关键是再次意识到问题的对称性， $\vec{\psi}(r, \theta)$  不是方位角  $\varphi$  的函数，所有  $\partial_\varphi(\cdots) = 0$ ；而且， $\mathbf{v} = \nabla \times \vec{\psi}$  根本没有  $\hat{\mathbf{e}}_\varphi$  分量，所以

$$\frac{\partial}{\partial r} (r \psi_\theta) - \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_r = 0 \quad (2.5.bd)$$

$$\mathbf{v} = v_r \hat{\mathbf{e}}_r + v_\theta \hat{\mathbf{e}}_\theta = \nabla \times \vec{\psi} = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\psi_\varphi \sin \theta) \hat{\mathbf{e}}_r - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \psi_\varphi) \hat{\mathbf{e}}_\theta \quad (2.5.be)$$

对称性极大简化了计算，从 (2.5.be) 我们立刻意识到，根本不需要  $\psi_r$  和  $\psi_\theta$  分量，因为无论这二个分量是多少，都不影响不改变流速场  $\mathbf{v}$ ，而后者才是我们关心的“物理的”内容， $\vec{\psi}$  更多是个辅助物；取  $\psi_r = \psi_\theta = 0$  也自动满足了 (2.5.bd)。换句话说，选取  $\vec{\psi} = \psi_\varphi \hat{\mathbf{e}}_\varphi$  一个纯粹绕着  $z$ -轴转圈的向量势场足够了。用  $\vec{\psi}$  替换  $\mathbf{v}$  之后，方程 (2.5.bb) 成为  $\nabla p - \eta \nabla^2 \nabla \times \vec{\psi} = 0$ ，其中依然同时有2个未知场，我们希望获得单个场的方程，将 (2.5.bb) 两侧再取旋度， $p$  的梯度无旋  $\nabla \times \nabla p = 0$ ，因而方程只剩下  $\vec{\psi}$ ：

$$-\nabla^2 (\nabla \times (\nabla \times \vec{\psi})) = \nabla^2 (\nabla^2 \vec{\psi} - \nabla (\nabla \cdot \vec{\psi})) = 0$$

现在我们需要球坐标系下散度  $\nabla \cdot \vec{\psi}$  与拉普拉斯算符 (Laplacian) 作用于向量场  $\nabla^2 \vec{\psi}$  的表达式，先从Gauss定理看散度（也是拼凑出微分体积元，方便记忆）：

$$\begin{aligned} \iint \vec{\psi} \cdot d\mathbf{A} &= \iint \psi_r r^2 \sin \theta d\theta d\varphi + \psi_\theta r \sin \theta dr d\varphi + \psi_\varphi r dr d\theta \\ &= \iiint \left( \frac{\partial}{\partial r} (\psi_r r^2 \sin \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} (\psi_\theta r \sin \theta) + \frac{\partial}{\partial \varphi} (\psi_\varphi r) \right) dr d\theta d\varphi \\ &= \iiint \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \psi_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\psi_\theta \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_\varphi \right) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \end{aligned}$$

于其中辨认出散度

$$\nabla \cdot \vec{\psi} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \psi_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\psi_\theta \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_\varphi \quad (2.5.bf)$$

对于我们选择的向量势  $\vec{\psi} = \psi_\varphi(r, \theta) \hat{\mathbf{e}}_\varphi$  不仅有  $\psi_\varphi$  分量而且还不依赖于  $\varphi$ ，于是  $\nabla \cdot \vec{\psi} = 0$ ，向量势无散。因此向量势满足的方程简化成“双重”拉普拉斯方程：

$$\nabla^2 \nabla^2 \vec{\psi} = 0 \quad (2.5.\text{bg})$$

我们要着手求解 (2.5.bg) , 先要写出对于向量场的拉普拉斯算符  $\nabla^2 \vec{\psi}$  在球坐标下的形式。幸好  $\nabla \cdot \vec{\psi} = 0$  且  $\vec{\psi} = \psi_\varphi(r, \theta) \hat{\mathbf{e}}_\varphi$  形式还算简单, 我们可以硬算  $\nabla^2 \vec{\psi} = -\nabla \times (\nabla \times \vec{\psi})$  计算二次旋度。第一次旋度已经完成过了 (2.5.be) , 我们要将 (2.5.be) 新得到的旋度分量带入 (2.5.bc) 对应位置计算第二次旋度。为了接下来计算表达得更简洁, 定义斯托克斯流函数 (Stokes stream function)  $\Psi = r\psi_\varphi \sin \theta$ , 显然 (2.5.be) 可以写成<sup>84</sup>

$$\mathbf{v} = v_r \hat{\mathbf{e}}_r + v_\theta \hat{\mathbf{e}}_\theta = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \hat{\mathbf{e}}_r - \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_\theta \quad (2.5.\text{bh})$$

对 (2.5.bh) 计算第二次旋度, 注意到整个场没有  $\hat{\mathbf{e}}_\varphi$  分量且不依赖于  $\varphi$ , 我们有

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{\psi} &= -\nabla \times (\nabla \times \vec{\psi}) = -\nabla \times \mathbf{v} = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{\partial(r v_\theta)}{\partial r} \right) \hat{\mathbf{e}}_\varphi \\ &= \frac{1}{r} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \right) \hat{\mathbf{e}}_\varphi \end{aligned} \quad (2.5.\text{bi})$$

冗长的计算远未结束, 尚有二重旋度要计算。将  $\nabla^2 \vec{\psi}$  代入 (2.5.bc) 对应位置计算第三次旋度

$$\nabla^2 \mathbf{v} = \nabla \times \nabla^2 \vec{\psi} = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( (\nabla^2 \vec{\psi})_\varphi \sin \theta \right) \hat{\mathbf{e}}_r - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r (\nabla^2 \vec{\psi})_\varphi \right) \hat{\mathbf{e}}_\theta \quad (2.5.\text{bj})$$

然后就是最后一次 (第四次) 旋度, 注意到  $\nabla^2 \vec{\psi}$  只有  $\hat{\mathbf{e}}_\varphi$  分量且不依赖于  $\varphi$ , 根据 (2.5.bf) 自动就有  $\nabla \cdot \nabla^2 \vec{\psi} = 0$ , 于是

$$-\nabla \times (\nabla \times \nabla^2 \vec{\psi}) = \nabla^2 \nabla^2 \vec{\psi} - \nabla (\nabla \cdot \nabla^2 \vec{\psi}) = \nabla^2 \nabla^2 \vec{\psi} = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} (\nabla \times \nabla^2 \vec{\psi})_r - \frac{\partial}{\partial r} r (\nabla \times \nabla^2 \vec{\psi})_\theta \right) \hat{\mathbf{e}}_\varphi$$

将 (2.5.bj) 代入上式等号最右侧, 得到 (2.5.bg) 其实只有一个  $\hat{\mathbf{e}}_\varphi$  分量

$$\nabla^2 \nabla^2 \vec{\psi} = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} ((\nabla^2 \vec{\psi})_\varphi \sin \theta) \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial}{\partial r} r ((\nabla^2 \vec{\psi})_\varphi) \right) \right) \hat{\mathbf{e}}_\varphi = 0 \quad (2.5.\text{bk})$$

面对这样的方程硬算下去希望渺茫, 是时候动用边界条件了。在球体表面  $r = a$  上, 流动停滞, 流速场为零  $\mathbf{v}(a, \theta) = 0, \forall \theta$ , 因此 (2.5.bh) 要求:

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right|_{r=a} = 0, \quad \left. \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right|_{r=a} = 0, \quad \forall \theta$$

---

<sup>84</sup> 译者注: 至少对我们当前求解流速场的计算, Stokes流函数这个技巧并非不可或缺, 直接用向量势  $\vec{\psi}$  继续计算下去方便程度也相差无几。

在无穷远处  $r \rightarrow \infty$ , 无论任何角度方向, 流速为常数  $\mathbf{v}(\infty, \theta) = \mathbf{v}_0 = v_0 \hat{\mathbf{e}}_z$ ,  $\forall \theta$ , 因此 (2.5.bh) 要求

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \Big|_{r \rightarrow \infty} = \hat{\mathbf{e}}_r \cdot \mathbf{v}_0 = v_0 \cos \theta, \quad -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow \infty} = \hat{\mathbf{e}}_\theta \cdot \mathbf{v}_0 = -v_0 \sin \theta, \quad \forall \theta$$

我们立刻可以解出  $r \rightarrow \infty$  时,  $\Psi \sim \frac{1}{2} v_0 r^2 \sin^2 \theta$ , 这个角度依赖方式建议尝试代入 (ansatz)  $\Psi = v_0 f(r) \sin^2 \theta$  试解 (2.5.bk), 首先计算 (2.5.bi) 中的  $(\nabla^2 \vec{\psi})_\varphi$

$$(\nabla^2 \vec{\psi})_\varphi = v_0 \left( \frac{f''}{r} - \frac{2f}{r^3} \right) \sin \theta \quad (2.5.bl)$$

简记  $f''/r - 2f/r^3 = g$ , 再将 (2.5.bl) 代入 (2.5.bk) 计算  $(\nabla^2 \nabla^2 \vec{\psi})_\varphi$

$$(\nabla^2 \nabla^2 \vec{\psi})_\varphi = v_0 \left( g'' + \frac{2g'}{r} - \frac{2g}{r^2} \right) \sin \theta = 0 \quad (2.5.bm)$$

(2.5.bm) 要求  $r^2 g'' + 2rg' - 2g = 0$ , 这种方程典型解法是寻找幂次  $g = r^\lambda$ , 代入得到  $\lambda(\lambda - 1) + 2\lambda - 2 = 0$ , 得出  $\lambda = 1, -2$ , 这样就得到  $f$  须满足

$$\frac{f''}{r} - \frac{2f}{r^3} = Ar + \frac{B}{r^2}, \quad \text{即 } r^2 f'' - 2f = Ar^4 + Br$$

对齐次方程  $r^2 f'' - 2f = 0$  还是如法炮制寻找  $f = r^\lambda$ , 代入得到  $\lambda(\lambda - 1) - 2 = 0$ ,  $\lambda = 2, -1$ ; 还需要非齐次方程的一个特解如  $f = (A/10)r^4 - (B/2)r$ , 最终构成通解

$$f = \frac{1}{10}Ar^4 - \frac{B}{2}r + Cr^2 + \frac{D}{r}$$

系数尚未确定, 不必拘泥于符号, 我们解得 Stokes 流函数  $\Psi$  形式为

$$\Psi(r, \theta) = v_0 \left( Ar^4 + Br^2 + Cr + \frac{D}{r} \right) \sin^2 \theta$$

$r \rightarrow \infty$  的边界条件要求  $A = 0$ ,  $B = 1/2$ ;  $r = a$  处的边界条件要求

$$\frac{1}{2}a^2 + Ca + \frac{D}{a} = 0, \quad a + C - \frac{D}{a^2} = 0$$

从中得到  $C = -3a/4$ ,  $D = a^3/4$ , 最终得到 Stokes 流函数完整解

$$\Psi(r, \theta) = v_0 \left( \frac{1}{2}r^2 - \frac{3a}{4}r + \frac{a^3}{4} \frac{1}{r} \right) \sin^2 \theta \quad (2.5.bn)$$

进而由 (2.5.bh) 得到流速场

$$\mathbf{v} = v_0 \left( 1 - \frac{3a}{2} \frac{1}{r} + \frac{a^3}{2} \frac{1}{r^3} \right) \cos \theta \hat{\mathbf{e}}_r - v_0 \left( 1 - \frac{3a}{4} \frac{1}{r} - \frac{a^3}{4} \frac{1}{r^3} \right) \sin \theta \hat{\mathbf{e}}_\theta \quad (2.5.bo)$$

千呼万唤，终于轮到压强和粘滞  $\nabla p = \eta \nabla^2 \mathbf{v} = -\eta \nabla \times \nabla \times \nabla \times \vec{\psi} = \eta \nabla \times \nabla^2 \vec{\psi}$ ，由 (2.5.bc) 或者 (2.5.bl)，将 Stokes 流函数 (2.5.bn) 或者流速场 (2.5.bo) 代入得到

$$\nabla^2 \vec{\psi} = v_0 \frac{3a}{2} \frac{1}{r^2} \sin \theta \hat{\mathbf{e}}_\varphi$$

再将其代入 (2.5.bj) 就得到

$$\nabla p = \eta \nabla^2 \mathbf{v} = \eta \nabla \times \nabla^2 \vec{\psi} = \eta v_0 \frac{3a}{2} \frac{1}{r^3} (2 \cos \theta \hat{\mathbf{e}}_r + \sin \theta \hat{\mathbf{e}}_\theta)$$

我们回顾一下球坐标下的梯度，对一个标量函数  $p(\mathbf{x}) = p(r, \theta, \varphi)$  有

$$\nabla p = \frac{\partial p}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} \hat{\mathbf{e}}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial p}{\partial \varphi} \hat{\mathbf{e}}_\varphi$$

我们的情况不含  $\varphi$ ，对照得到

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \eta v_0 \frac{3a}{2} \frac{1}{r^3} \cdot 2 \cos \theta, \quad \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} = \eta v_0 \frac{3a}{2} \frac{1}{r^3} \sin \theta$$

直接积分  $p = -\eta v_0 (3a/2r^2) \cos \theta + \text{const.}$ ，需要边界条件  $r \rightarrow \infty, p \rightarrow p_\infty$  确定常数，得到

$$p = p_\infty - \eta v_0 \frac{3a}{2} \frac{1}{r^2} \cos \theta = p_\infty - \eta v_0 \frac{3a}{2} \frac{1}{r^2} \hat{\mathbf{e}}_z \cdot \hat{\mathbf{e}}_r \quad (2.5.bp)$$

我们可以看到对球体表面而言，下半球（流体流过来的一侧）压强较大，上半球（流体流走的一侧）压强较小，整个球面上的压力  $\mathbf{F}_p$  沿  $\hat{\mathbf{e}}_z$  方向，是流体施加给球体的全部阻力的一部分：

$$\mathbf{F}_p = - \iint_{r=a} p \, d\mathbf{A} = \eta v_0 \frac{3a}{2} \frac{1}{a^2} \iint_{r=a} \hat{\mathbf{e}}_z \cdot \hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_r |d\mathbf{A}|$$

几何对称性保证了  $\mathbf{F}_p$  只有  $\hat{\mathbf{e}}_z$  分量，于是

$$\mathbf{F}_p = \hat{\mathbf{e}}_z \eta v_0 \frac{3a}{2} \frac{1}{a^2} \iint_{r=a} (\hat{\mathbf{e}}_z \cdot \hat{\mathbf{e}}_r)^2 |d\mathbf{A}| = \hat{\mathbf{e}}_z \eta v_0 \frac{3a}{2} \frac{1}{a^2} \cdot 2\pi a^2 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = 2\pi \eta a v_0 \hat{\mathbf{e}}_z$$

(2.5.bq)

粘滞力贡献的阻力部分比较难算，我们采用不同方法互相比较，直接写下球面粘滞力总和

$$\mathbf{F}_\eta = \eta \iint_{r=a} \left( \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbb{I} \right) \cdot d\mathbf{A}$$

由于  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ，而且几何对称性保证了  $\mathbf{F}_\eta$  只有  $\hat{\mathbf{e}}_z$  分量，于是

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\eta &= \hat{\mathbf{e}}_z \eta \iint_{r=a} \hat{\mathbf{e}}_z \cdot (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T) \cdot \hat{\mathbf{e}}_r |d\mathbf{A}| = \hat{\mathbf{e}}_z \eta \iint_{r=a} (\hat{\mathbf{e}}_z \cdot \nabla \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r + \hat{\mathbf{e}}_r \cdot \nabla \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{e}}_z) |d\mathbf{A}| \\ &= \hat{\mathbf{e}}_z \eta \iint_{r=a} \left( \frac{\partial}{\partial z} v_r + \frac{\partial}{\partial r} v_z \right) |d\mathbf{A}| \end{aligned}$$

分别计算被积分函数的二项，用到 (2.5.bo)，并取  $r = a$  处的值为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_r}{\partial z} \Big|_{r=a} &= v_0 \left( \frac{1}{\cos \theta} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left( 1 - \frac{3a}{2} \frac{1}{r} + \frac{a^3}{2} \frac{1}{r^3} \right) \cos \theta \Big|_{r=a} = v_0 \left( \frac{1}{r} - \frac{a^3}{r^4} \right) \Big|_{r=a} = 0 \\ \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_{r=a} &= v_0 \frac{\partial}{\partial r} \left( \left( 1 - \frac{3a}{2} \frac{1}{r} + \frac{a^3}{2} \frac{1}{r^3} \right) \cos \theta \hat{\mathbf{e}}_r \cdot \hat{\mathbf{e}}_z - \left( 1 - \frac{3a}{4} \frac{1}{r} - \frac{a^3}{4} \frac{1}{r^3} \right) \sin \theta \hat{\mathbf{e}}_\theta \cdot \hat{\mathbf{e}}_z \right) \Big|_{r=a} \\ &= v_0 \left( \frac{3a}{2} \frac{1}{r^2} - \frac{3a^3}{2} \frac{1}{r^4} \right) \cos^2 \theta + v_0 \left( \frac{3a}{4} \frac{1}{r^2} + \frac{3a^3}{4} \frac{1}{r^4} \right) \sin^2 \theta \Big|_{r=a} = v_0 \frac{3}{2} \frac{1}{a} \sin^2 \theta \end{aligned}$$

现在可以计算积分

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\eta &= \hat{\mathbf{e}}_z \eta v_0 \iint_{r=a} \frac{3}{2} \frac{1}{a} \sin^2 \theta |d\mathbf{A}| = \hat{\mathbf{e}}_z \eta v_0 \frac{3}{2} \frac{1}{a} 2\pi a^2 \int_0^\pi \sin^2 \theta \sin \theta d\theta \\ &= \hat{\mathbf{e}}_z \eta v_0 \cdot 3\pi a \left( \frac{1}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta \right) \Big|_0^\pi = \hat{\mathbf{e}}_z \eta v_0 \cdot 3\pi a \cdot \frac{4}{3} = 4\pi \eta a v_0 \hat{\mathbf{e}}_z \quad (2.5.br) \end{aligned}$$

来自压强的阻力 (2.5.bq) 与来自粘滞的阻力 (2.5.br) 合并起来，我们最终推导出了半径为  $a$  的球体在不可压缩的均匀流体中以  $\mathbf{v}$  匀速运动时所受流体阻力的Stokes定律

$$\mathbf{F}_{\text{drag}} = \mathbf{F}_p + \mathbf{F}_\eta = -6\pi \eta a \mathbf{v}$$

最后说明一下计算粘滞力的不同方法，如果我们死板一点，直接计算  $\nabla \mathbf{v}$

$$\begin{aligned}
\nabla \mathbf{v} &= \left( \hat{\mathbf{e}}_r \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\mathbf{e}}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\mathbf{e}}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) (v_r(r, \theta) \hat{\mathbf{e}}_r + v_\theta(r, \theta) \hat{\mathbf{e}}_\theta) \\
&= \frac{\partial v_r}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_r + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_\theta + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_r + \frac{v_r}{r} \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_\theta + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_\theta - \frac{v_\theta}{r} \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_r + \frac{v_r}{r} \hat{\mathbf{e}}_\varphi \hat{\mathbf{e}}_\varphi + \frac{v_\theta \cos \theta}{r \sin \theta} \hat{\mathbf{e}}_\varphi \hat{\mathbf{e}}_\varphi \\
&= \frac{\partial v_r}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_r + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_\theta + \left( \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r} \right) \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_r + \left( \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right) \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_\theta + \left( \frac{v_r}{r} + \frac{v_\theta \cos \theta}{r \sin \theta} \right) \hat{\mathbf{e}}_\varphi \hat{\mathbf{e}}_\varphi,
\end{aligned}$$

这里的“并矢量”符号的意思是  $\hat{\mathbf{e}}_a \hat{\mathbf{e}}_b = \hat{\mathbf{e}}_a \otimes \hat{\mathbf{e}}_b = \hat{\mathbf{e}}_a \hat{\mathbf{e}}_b^T$ , 而且其中用到了

$$\frac{\partial}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_r = 0, \quad \frac{\partial}{\partial \theta} \hat{\mathbf{e}}_r = \hat{\mathbf{e}}_\theta, \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} \hat{\mathbf{e}}_r = \sin \theta \hat{\mathbf{e}}_\varphi, \quad \frac{\partial}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_\theta = 0, \quad \frac{\partial}{\partial \theta} \hat{\mathbf{e}}_\theta = -\hat{\mathbf{e}}_r, \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} \hat{\mathbf{e}}_\theta = \cos \theta \hat{\mathbf{e}}_\varphi$$

下一步计算  $\Delta \vec{\tau} = -\eta \left( \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbb{I} \right)$ , 我们已经知道  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ , 而  $\text{tr}(\Delta \vec{\tau}) = 0$ ,

对角项就不用计算了, 只剩下  $\hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_\theta$  和  $\hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_r$  项, 对称化  $\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T$  后这二个分量都正比于

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r} \\
&= -v_0 \frac{\partial}{\partial r} \left( 1 - \frac{3a}{4} \frac{1}{r} - \frac{a^3}{4} \frac{1}{r^3} \right) \sin \theta + v_0 \frac{1}{r} \left( 1 - \frac{3a}{2} \frac{1}{r} + \frac{a^3}{2} \frac{1}{r^3} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} \cos \theta + v_0 \frac{1}{r} \left( 1 - \frac{3a}{4} \frac{1}{r} - \frac{a^3}{4} \frac{1}{r^3} \right) \sin \theta \\
&= -v_0 \left( \frac{3a}{4} \frac{1}{r^2} + \frac{3a^3}{4} \frac{1}{r^4} + \frac{1}{r} - \frac{3a}{2} \frac{1}{r^2} + \frac{a^3}{2} \frac{1}{r^4} - \frac{1}{r} + \frac{3a}{4} \frac{1}{r^2} + \frac{a^3}{4} \frac{1}{r^4} \right) \sin \theta = -v_0 \frac{3a^3}{2} \frac{1}{r^4} \sin \theta
\end{aligned}$$

既然已经不厌其烦计算了  $\Delta \vec{\tau} = \eta v_0 (3a^3/2r^4) \sin \theta (\hat{\mathbf{e}}_r \hat{\mathbf{e}}_\theta + \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_r)$ , 我们不妨也直接看看局部粘滞力  $d\mathbf{F}_\eta = -\Delta \vec{\tau} \cdot d\mathbf{A}$ , 其中  $d\mathbf{A} = \hat{\mathbf{e}}_r r^2 \sin \theta d\theta d\varphi + \hat{\mathbf{e}}_\theta r \sin \theta dr d\varphi + \hat{\mathbf{e}}_\varphi r dr d\theta$ , 只需计算球面上  $r = a$  处的值

$$\begin{aligned}
-\Delta \vec{\tau} \cdot d\mathbf{A} \Big|_{r=a} &= -\eta v_0 \frac{3a^3/2}{r^4} \sin \theta (r \sin \theta dr d\varphi \hat{\mathbf{e}}_r + r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \hat{\mathbf{e}}_\theta) \Big|_{r=a} \\
&= -\eta v_0 \frac{3a}{2} \sin^2 \theta d\theta d\varphi \hat{\mathbf{e}}_\theta
\end{aligned}$$

我们看到球面上局部的粘滞力总是贴着球面“经线”指向“正北” $-\hat{\mathbf{e}}_\theta$  方向的, “赤道” $\theta = \pi/2$  附近最大。显然接下来的积分结果与 (2.5.br) 完全一样

$$\mathbf{F}_\eta = -\iint_{r=a} \Delta \vec{\tau} \cdot d\mathbf{A} = -\eta v_0 \frac{3a}{2} \int \sin^2 \theta \hat{\mathbf{e}}_\theta d\theta d\varphi = \hat{\mathbf{e}}_z \eta v_0 \frac{3a}{2} 2\pi \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = 4\pi \eta a v_0 \hat{\mathbf{e}}_z$$

## 平均自由程

现在我们需要估算平均自由程  $\ell$ 。假设我们做一个粗略的近似：如果一个分子的中心经过另一个分子中心周围的有效横截面积  $\sigma$  以内，那么该分子就会与另一个分子发生碰撞。（例如，如果分子是半径为  $a$  的球体，则当它们的中心在  $2a$  距离之内相互接近就会碰撞，因此这里  $\sigma = \pi(2a)^2$ 。）一个已经走过了距离  $r$  且没有碰撞的分子，它在继续再走完一段距离  $dr$  之前发生碰撞的概率是：处在  $r$  和  $r + dr$  壳层之间的所有分子之总有效面积  $4\pi r^2 dr n\sigma$  与该壳层的面积  $4\pi r^2$  之比，因而为  $n\sigma dr$ 。于是碰撞发生在距离位于  $r$  到  $r + dr$  之间的概率是  $n\sigma dr$  乘以它在走完距离  $r$  之前未发生碰撞的概率  $p(r)$ 。为了计算  $p(r)$ ，我们注意到  $p(r + dr)$  等于  $p(r)$  乘以分子在走到  $r + dr$  之前不碰撞的概率  $1 - n\sigma dr$ ，因此  $p'(r) = -p(r)n\sigma$ ，并且由于  $p(0) = 1$ ，走过距离  $r$  而不发生碰撞的概率是  $p(r) = \exp(-n\sigma r)$ 。因此碰撞发生在距离从  $r$  到  $r + dr$  之间的概率为

$$P(r) dr = n\sigma dr \times p(r) = n\sigma dr \exp(-n\sigma r)$$

那么在碰撞之间走过的平均距离就是

$$\ell \equiv \int_0^\infty r P(r) dr = \int_0^\infty r n\sigma dr \exp(-n\sigma r) = \frac{1}{n\sigma} \quad (2.5.20)$$

这个关于  $\ell$  的公式通常被用于比硬球体组成的气体更复杂的介质，将  $\sigma$  视为某种等效横截面积。

在方程 (2.5.19) 中使用结果 (2.5.20) 得到粘度的一个估算：

$$\eta \simeq \frac{m \overline{|\Delta v|}}{3\sigma}$$

Maxwell-Boltzmann分布 (2.4.1) 给出了  $|\Delta v|$  的平均值为

$$\overline{|\Delta v|} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}}$$

其中  $R = k/m_1$  是气体常数而  $\mu = m/m_1$  是分子量。因此粘度为

$$\eta \simeq \frac{m}{3\sigma} \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} \quad (2.5.21)$$

定量而言这个结果只正确给出了  $\eta$  的量级，但它有一个重要的定性结论，即粘度与气体密度无关。这个结果最早由Maxwell发现<sup>85</sup>。在给Stokes的信中<sup>86</sup>，他评论道：“这无疑非常出乎意料，摩擦力在稀薄气体中与在浓密气体中应该一样大。原因是稀薄气体的平均路径更长，因此摩擦作用延伸到更远的距离。”

发觉这个结果令人惊讶的一个原因是它引出了一个问题：一个气体稀薄到几乎就是真空时还能具有任何粘度吗？正是这一点曾经促使Aristotle在他书《物理学》（*Physics*）中认为真空是不可能存在的。他从有摩擦运动的经验观察中作出结论：一给定力传递给物体的速度与阻力成反比，从而预示了Stokes定律（2.5.17），并且因此他推断在不可能有阻力的真空中所有速度将是无限的。

但是，正如我们所见，Navier-Stokes方程和Stokes定律的推导坐落于一个假设之上，即平均自由程  $\ell$  远小于流体速度变化的距离尺度。对于密度足够低的气体，这不再是一个合理的假设，从而粘度的概念将失去意义。例如，当航天器或导弹在非常高的海拔重新进入地球大气层时，彼处平均自由程远大于重新进入的物体尺寸，物体上的阻力  $F$  一开始并非与速度成正比——如Stokes定律对球体所要求的那样——而是  $F = C_D \rho A v^2$ 。此处  $\rho$  是空气密度； $A$  是机动物体的横截面积； $v$  是其速度； $C_D$  是取决于物体形状的无量纲“阻力系数”。这是所谓Knudsen区（*Knudsen regime*）。只有当物体达到较低海拔，平均自由程大大缩小时，阻力才会与速度成正比，而物体达到终端速度。

粘性阻力与气体密度无关的事实被视为气体动力学分子理论的一个验证。Maxwell本人检查了这一结果的正确性：通过在固定温度下测量气体的粘度，将压强与对应密度变化60倍。在如此大范围的气体密度下所观察到的粘度恒定倾向于肯定气体的分子理论，但其本身并没有揭示关于分子本质的任何东西。

针对自由程这个概念，我们再稍微详细讨论其二个特征：一是自由程作为随机变量满足的概率分布，二是平均自由程  $\ell$  的微观模型。

1. 从一个分子发生一次碰撞后算起，在其发生下一次碰撞前走过的直线距离（没有外场也没有碰撞相互作用的情况下分子匀速直线运动）是个随机变量  $X$ 。如果我们记  $\mathbb{P}(X \leq r)$  为分子走不超过距离  $r$  就发生下一次碰撞的概率（累计概率分布），那么如原文所论证的，分子走达到（或超过）距离  $r$  而不发生碰撞的概率（或者说相继两次碰撞间距不小于  $r$  的概率）是  $p(r) = \exp(-r/\ell) = 1 - \mathbb{P}(X \geq r)$ 。随着距离增大不发生碰撞的概率指数衰减，分子很难走很远还如入无人之境。于是， $\mathbb{P}(X \leq r) = 1 - p(r) = 1 - \exp(-r/\ell)$ ，当  $r \rightarrow \infty$  时  $\mathbb{P} \rightarrow 1$ ，

<sup>85</sup> 作者注：J. C. Maxwell，“气体动力学理论的插图（Illustrations of the Dynamical Theory of Gases）”，《哲学杂志》19卷，19页；20卷，21页（1860年）（Phil. Mag. 19, 19; 20, 21 (1860)）。

<sup>86</sup> 作者注：引用见Brush的《气体的动理论》（*The Kinetic Theory of Gases*）第27页，已在参考书中列出。

迟早总会发生碰撞。这是一个典型的指数分布 (exponential distribution) , 其概率密度 ( $\mathbb{P}$  对  $r$  的导函数) 为  $P(r) = (1/\ell) \exp(-r/\ell)$ , 即下一次碰撞发生在  $(r, r + dr)$  的概率为  $P(r) dr$ 。为什么模型会给出一个指数分布呢? 我们不妨从模型所预设的前提——尤其是“对称性”假设来做些解释。

- 假想分子系统中有一个“幻影分子”, 与其他分子形态无异, 只是不受到相互作用影响, 在空间中自由穿梭。我们用幻影分子来看一个分子每走一段距离, 会发生多少次碰撞。在热平衡的均匀各向同性的流体中, 我们假设了高度的对称性: 此处与彼处, 此方向与彼方向并无不同。幻影分子无论从任何位置出发, 向任何方向运动, 每走过单位距离穿过其他分子 (如果是真实分子就会发生碰撞, 幻影分子则穿过) 的比率  $\lambda$  (即每单位长度穿过多少分子) 都一样。换句话说, 给定一个距离  $x$ , 幻影分子在这段路程穿过的分子数是个随机变量  $\mathfrak{N}$ , 其期望值  $\mathbb{E}(\mathfrak{N})$  为确定的  $\mathbb{E}(\mathfrak{N}) = \lambda x$ 。这里我们也假设了幻影分子穿过下一个分子与之前已经穿过多少分子无关, 遇到每个分子都是独立事件。上述条件对应典型的 Poisson 分布, 也就是穿过  $\mathfrak{N} = k$  个分子的概率为

$$\mathbb{P}(\mathfrak{N} = k) = \frac{(\lambda x)^k}{k!} e^{-\lambda x}, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

如果对幻影分子遇到的分子数为Poisson分布这样一个直接判断感觉不够信服, 我们可以不厌其烦再详加论证。总可以将幻影分子的路程距离  $x$  无限细分, 比如分割成足够小的  $\Delta x$  段, 以至于每小段发生碰撞的期望  $\lambda \Delta x \ll 1$  (每小段至多发生一次碰撞), 一共  $\mathcal{N} = \frac{x}{\Delta x}$  段 ( $\mathcal{N}$  可以远大于路径上平均而言实际出现的分子数)。如文中所述, 如果我们假设每次碰撞都是独立事件, 而每小段  $\Delta x$  上要么发生要么不发生单次碰撞, 单次碰撞发生的概率就是  $\lambda \Delta x = \frac{\lambda x}{\mathcal{N}}$ 。那么走过  $\mathcal{N}$  段上发生的碰撞总数  $\mathfrak{N}$  ( $\mathfrak{N} = 0, 1, 2, \dots, \mathcal{N}$ ) 是个随机变量, 满足二项分布 (binomial distribution)。幻影分子走过  $x$  ( $\mathcal{N}$  段) 恰好发生  $k$  次 (其中  $k$  段上) 碰撞的概率为

$$\mathbb{P}(\mathfrak{N} = k) = \binom{\mathcal{N}}{k} \left( \frac{\lambda x}{\mathcal{N}} \right)^k \left( 1 - \frac{\lambda x}{\mathcal{N}} \right)^{\mathcal{N}-k}$$

其中二项系数  $\binom{\mathcal{N}}{k} = \frac{\mathcal{N}!}{k!(\mathcal{N}-k)!}$ 。我们关心连续极限的情况  $\Delta x \rightarrow 0$ ,  $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ , 而  $\mathcal{N} \Delta x \rightarrow x$  保持不变。上式稍作代数变形

$$\begin{aligned} \mathbb{P}(\mathfrak{N} = k) &= \frac{1}{k!} \frac{\mathcal{N}(\mathcal{N}-1)(\mathcal{N}-2)\cdots(\mathcal{N}-k+1)}{\mathcal{N}^k} (\lambda x)^k \left( 1 - \frac{\lambda x}{\mathcal{N}} \right)^{\mathcal{N}-k} \\ &= \frac{(\lambda x)^k}{k!} 1 \cdot \left( 1 - \frac{1}{\mathcal{N}} \right) \left( 1 - \frac{2}{\mathcal{N}} \right) \cdots \left( 1 - \frac{k-1}{\mathcal{N}} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\lambda x}{\mathcal{N}} \right)^{-k} \left( 1 - \frac{\lambda x}{\mathcal{N}} \right)^{\mathcal{N}} \end{aligned}$$

注意到上述表达式中  $k$  是不随  $\mathcal{N}$  变化的， $\mathcal{N} \rightarrow \infty$  时中间一串括号每个极限都是 1；只有最后一个括号，用到  $e$  的定义  $\left(1 + \frac{t}{N}\right)^N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} e^t$ ，最后得到

$$\mathbb{P}(\mathfrak{N} = k) \xrightarrow{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \frac{(\lambda x)^k}{k!} e^{-\lambda x}$$

这就证明了在连续极限下，碰撞次数的二项分布趋向于Poisson分布，正是我们想要的。

- 接下来，我们关心幻影分子走过  $x$  距离一个分子都没遇到的情况，即  $\mathbb{P}(\mathfrak{N} = 0) = e^{-\lambda x}$ 。如果我们固定这个条件，将不发生碰撞（一个分子也没遇到）作为要求，转而将幻影分子走过多少距离  $X$  作为随机变量（这个随机变量  $X$  就是自由程！），则有

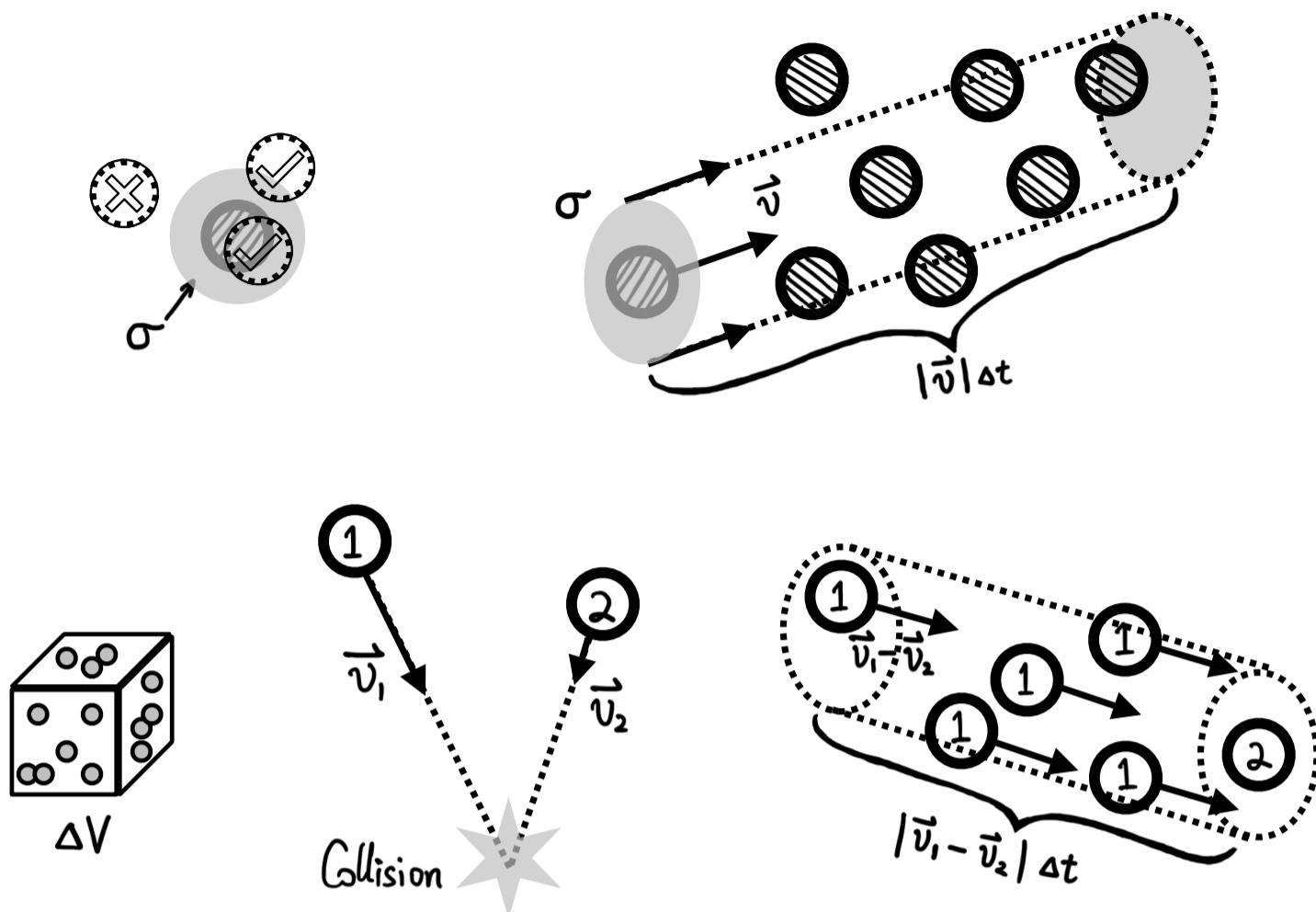
$$\mathbb{P}(X \geq x) = \mathbb{P}(\mathfrak{N} = 0) = e^{-\lambda x}$$

因为走过  $X = x$  尚未发生碰撞的概率也就是在距离  $x$  中恰好  $\mathfrak{N} = 0$ （也就是没有分子）的概率。这个  $\mathbb{P}(X \geq x)$  也就是幻影分子在距离  $x$  中没遇到其他分子，长驱直入的“自由程”不小于  $x$  的概率。反过来，自由程超不过  $x$  的概率则是  $\mathbb{P}(X \leq x) = 1 - \mathbb{P}(X \geq x) = 1 - e^{-\lambda x}$ （也就是  $x$  之内至少发生 1 次碰撞的概率  $\mathbb{P}(\mathfrak{N} \geq 1) = 1 - \mathbb{P}(\mathfrak{N} = 0)$ ）。现在我们已经得到了自由程  $X$  的分布是一个指数分布，其概率密度为  $\lambda e^{-\lambda x}$ 。无论直接积分  $\int_0^\infty x \lambda e^{-\lambda x} dx$  计算其期望值，还是从构造Poisson分布时就注意到  $\lambda x = 1$  就是碰撞次数期望为  $\mathbb{E}(\mathfrak{N}) = 1$ （次）所对应的距离  $x$ ，都可以得到平均自由程  $\ell = \frac{1}{\lambda}$ 。直观地说，如果  $\lambda$  是每走单位长度穿过多少分子，那么  $1/\lambda$  自然就应该是每穿过一个分子之前走了多少距离。

2. 原文讨论平均自由程  $\ell$  本身的微观模型，所使用的是一幅静态图景，不妨用“幻影分子”来帮助想象（参见译者图 2.13）：一个速度  $\mathbf{v}$  的幻影分子“携带着”其周边一圈有效横截面积  $\sigma$  冲向其他分子，在  $\Delta t$  时间内走过距离  $|\mathbf{v}| \Delta t$ ，同时扫过一个柱体体积  $\sigma |\mathbf{v}| \Delta t$ ，凡在这个柱体内的其他分子都被碰到了。如果分子数密度为  $n$ （平衡态下分子在空间均匀分布），则幻影分子在  $\Delta t$  时间内发生的碰撞次数就是  $n \sigma |\mathbf{v}| \Delta t$ 。走过的距离除以碰撞次数，平均每走  $\ell = 1/n\sigma$  距离碰撞一次，我们看到这样算出的平均自由程并不依赖于分子的速度；如果幻影分子代表系统中一个典型的分子，将其速率设置成分子平均速率  $|\overline{\mathbf{v}}|$ ，那么以经历的时间除以碰撞次数，可以说分子平均每经过  $\tau = \ell / |\overline{\mathbf{v}}| = 1/n\sigma |\overline{\mathbf{v}}|$  时间碰撞一次，可称之为平均自由时间（mean free time）。这样的静态模型有些缺陷，比如在这个模型中一旦幻影分子静止  $\mathbf{v} = 0$  就永远不会发生碰撞；可现实中因为其他分子也在运动，即使幻影分子原地不动，其他分子也可以跑到幻影分子所在位置撞击。我们尝试建立一个考虑更周到一些的模型，这一部分参考了黄克孙（Kerson Huang）的《统计力学》（Statistical Mechanics）<sup>87</sup>。

---

<sup>87</sup> 译者注：Kerson Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd ed. John Wiley & Sons. 1987.



译者图 2.13：上行左侧为一个分子周边一圈“碰撞范围”，在我们的简单“硬球”模型中分子向各个方向都张开相同的效横截面积  $\sigma$ ，其他分子带对勾表示被截面覆盖会发生碰撞，带叉号表示在截面之外不会发生碰撞；上行右侧为  $\Delta t$  时间段内，幻影分子的有效横截面积  $\sigma$  以速度  $v$  扫过柱体体积  $\sigma |v| \Delta t$ ，处于其中的其他分子都被碰撞到。下行左侧为分子系统中一小块体积  $\Delta V$ ，我们要穷尽  $\Delta t$  时间内该体积中发生的所有碰撞数量，逐一考虑所有可能的“碰撞对”；下行中间为  $\Delta V$  中（任意的）一对发生碰撞的分子 1 和 2，按其速度可分类为  $v_1$  类分子（在  $\Delta V$  中数量为  $n \Delta V f(v_1) d^3 v_1$ ）与  $v_2$  类分子（在  $\Delta V$  中数量为  $n \Delta V f(v_2) d^3 v_2$ ）发生的碰撞；下行右侧为方便思考与计算，取其中一个分子静止的参照系，如分子 2 静止作为靶子（也可以说成是具有  $v_2$  的 2 类分子静止的参照系），而分子 1（或 1 类分子们）以相对速度  $v_1 - v_2$  飞向具有有效截面积  $\sigma$  的靶子。柱体体积  $\sigma |v_1 - v_2| \Delta t$  内所有 1 类分子（数量为  $n \sigma |v_1 - v_2| \Delta t f(v_1) d^3 v_1$ ）都会碰撞到靶子，这个数量乘以  $\Delta V$  中的 2 类分子数  $n \Delta V f(v_2) d^3 v_2$ ，就得到以速度  $v_1$  “主动”撞击速度  $v_2$  的二类分子总碰撞数。当然也可以换成以 1 类分子为静止的靶子，“主动”飞来撞击的 2 类分子数乘以 1 类靶子数量，所得结果与之前完全一样（谁是“主动”飞来谁是“靶子”互换完全对称）： $\Delta t$  时间内  $\Delta V$  体积中以速度分类的  $v_1$  类与  $v_2$  类分子碰撞的总数为  $n \sigma |v_1 - v_2| \Delta t f(v_1) d^3 v_1 n \Delta V f(v_2) d^3 v_2$ ，可以看到这个表达式不仅 1-2 互换对称，合理地正比于所考虑的空间大小，时间长度，分子分布密度等，而且相对速度  $v_1 - v_2 = 0$  的话计数也为零，速度相同就没法碰撞了。

- 我们先将关注点放在碰撞频率，更确切地说，希望先得到单位时间内单位体积中发生的分子碰撞数量。考虑宏观上很小的体积  $\Delta V$ （如前文多处所述，宏观上微分体积元  $d^3 x$ ，依然可以被认为是微观上包含大量分子的系统），热平衡均匀密度下包含  $n \Delta V$  个分子，我们要逐一追踪每个分子，看其在很短的时间  $\Delta t$  内发生了多少次碰撞。（参见译者图 2.13）考虑  $\Delta V$  内一个速度为  $v_2$  的分子，我们看  $\Delta t$  时间内这个分子“靶子”会被多少其他分子撞上。固定  $v_2$ ，有多少速度为  $v_1$  的分子会在  $\Delta t$  内飞到前者“碰撞范围”内呢？分子们都处在运动较难想象，比较方便的办法是以靶子分子为参照系。站在这个静止的靶分子上看，一个原速度为  $v_1$  的分子相对靶子的速度为  $v_1 - v_2$ 。靶分子向任何方向张开的“碰撞范

围”都是相同的有效横截面积  $\sigma$ , 于是无论  $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$  的具体方向, 在  $\Delta t$  时间内, 柱体体积  $\sigma |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \Delta t$  内所有速度为  $\mathbf{v}_1$  的分子都会飞来撞击靶子。这时候就需要用到 Maxwell 速度分布 (2.4.1), 分子速度在  $\mathbf{v}_1$  附近的概率为

$$f(\mathbf{v}_1) d^3\mathbf{v}_1 = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{m\mathbf{v}_1^2}{2kT} \right) d^3\mathbf{v}_1$$

柱体内总分子数  $n\sigma |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \Delta t$  乘以上述比例就得到, 会以特定速度  $\mathbf{v}_1$  撞上特定速度  $\mathbf{v}_2$  的一个靶分子的分子数量为  $n\sigma |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \Delta t f(\mathbf{v}_1) d^3\mathbf{v}_1$ 。在我们考虑的小体积  $\Delta V$  中总共有  $n\Delta V$  个分子, 其中有  $f(\mathbf{v}_2) d^3\mathbf{v}_2$  比例的速度在  $\mathbf{v}_2$  附近的靶分子。前边的“多个撞一个”的碰撞数量再乘上  $\Delta V$  中速度在  $\mathbf{v}_2$  附近“被撞击”的靶子数量  $n\Delta V f(\mathbf{v}_2) d^3\mathbf{v}_2$  就得到全部速度  $\mathbf{v}_1$  的分子们撞上全部速度  $\mathbf{v}_2$  的分子们, “多个撞多个”的碰撞总数

$$\Delta V \Delta t n^2 \sigma |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{v}_1) f(\mathbf{v}_2) d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}_2 \quad (2.5.bs)$$

我们注意到 (2.5.bs) 对二个参与碰撞的速度是完全对称的, 并无所谓“谁来撞谁”。下一步就要考虑发生碰撞所有可能的速度组合, 对每个靶速度  $\mathbf{v}_2$ , 积分所有可能的  $\mathbf{v}_1$  就得到  $\Delta t$  内以所有可能的速度与具有  $\mathbf{v}_2$  这一特定速度的一类靶分子发生碰撞的分子数量。然后再积分所有可能的  $\mathbf{v}_2$ , 就得到“以所有可能的速度撞击所有可能的速度”之总数。上述整个过程相当于按速度归类, 穷尽  $\Delta V$  中所有可能的靶子类型: 每一个分子都被当作靶子一次, 先拿  $\mathbf{v}_2$  类的一个分子, 对表达式  $n\sigma |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \Delta t f(\mathbf{v}_1) d^3\mathbf{v}_1$  积分  $\mathbf{v}_1$  累计了所有该单个分子发生的碰撞数; 然后乘上  $n\Delta V f(\mathbf{v}_2) d^3\mathbf{v}_2$  是这同一  $\mathbf{v}_2$  类分子们发生的碰撞数, 再积分  $\mathbf{v}_2$  穷尽全部速度类, 就累计出体积  $\Delta V$  中全部分子在  $\Delta t$  时间内发生的碰撞总数

$$\# \text{ of collisions} = \Delta V \Delta t n^2 \sigma \iint_{-\infty}^{\infty} |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{v}_1) f(\mathbf{v}_2) d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}_2 \quad (2.5.bt)$$

注意到 (2.5.bt) 中二重积分表示的意思恰好是“分子平均相对速率”, 即任意一个分子 1 相对于任意另一个分子 2 有个相对速度  $\mathbf{v}_{\text{rel}} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ , (2.5.bt) 的积分正好是这个相对速度大小取遍每一对分子算出来的平均值  $\overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|} = \overline{|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|}$ 。于是 (2.5.bt) 可以写成

$$\# \text{ of collisions} = \Delta V \Delta t n^2 \sigma \overline{|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|} = \Delta V \Delta t n^2 \sigma \overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|} \quad (2.5.bu)$$

特别提请注意, (2.5.bt) 和 (2.5.bu) 这个“碰撞总数”是  $\Delta V$  中  $\Delta t$  内每分子每发生/参与一次碰撞都累积计入所得到的, 因为单次碰撞总牵涉二个分子, 如果我们关心“二体碰撞次数”, 则重复计数了一次。只需回顾得出 (2.5.bt) 和 (2.5.bu) 的过程就能看出, 对每个“被动”被撞的靶分子穷尽了所有“主动”跑来撞上它的分子 (编号 1 类), 然后又穷尽了所有可能的靶分子 (编号 2 类); 显然“撞人者也被撞了, 被撞者也撞人了”, 每一对参与二体碰撞的分子中的每一个, 都被当做“被动”靶子一次, 又被当作“主动”分子一次。计算

(2.5.bt) 中积分（即累积碰撞数）时，发生单次二体碰撞的随意两个分子  $a$  和  $b$ ，以  $a = 1, b = 2$  计数一次，又以  $b = 1, a = 2$  重复计数一次，求和算进2次其实二体碰撞只发生了1次。于是我们得到结论， $\Delta V$  中  $\Delta t$  内发生的二体碰撞数为 (2.5.bt) 或 (2.5.bu) 的一半：

$$\# \text{ of two body collisions} = \frac{1}{2} \cdot \# \text{ of collisions}$$

- 我们先不着急计算  $\overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|}$  的确切值，有了碰撞数 (2.5.bu) 现在可以表达平均自由时间和平均自由程了。注意一件事，每一次二体碰撞终结了两个自由程：任何一次二体碰撞涉及两个分子，二者各自的“自由运动”都终断了。这样一来，在时间  $\Delta t$  内体积  $\Delta V$  之中终断的平均自由程数目是二体碰撞数目的2倍，正好就是 (2.5.bu) 这个数。换句话说，在体积  $\Delta V$  中  $\Delta t$  这段时间曾经存在过的分子自由程总数为（自由程不断终结再产生）：

$$\# \text{ of free paths} = \Delta V \Delta t n^2 \sigma \overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|} \quad (2.5.\text{bv})$$

而  $\Delta V$  中分子总数为  $n \Delta V$ ，于是  $\Delta t$  内平均每分子拥有/走过的自由程数量为

$$\frac{\# \text{ of free paths}}{\# \text{ of molecules}} = \Delta t n \sigma \overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|} \quad (2.5.\text{bw})$$

用  $\Delta t$  除以 (2.5.bw) 就得到分子运动的平均自由时间（相继碰撞平均间隔时间）

$$\tau = \frac{1}{n \sigma \overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|}} \quad (2.5.\text{bx})$$

与上文幻影分子碰撞其他静态分子的模型所得结果  $\tau = \frac{1}{n \sigma |\mathbf{v}|}$  比较，已经看出差异所在。

考虑到分子运动的平均速率  $\overline{|\mathbf{v}|} = \int |\mathbf{v}| f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v}$ ，最终得到平均自由程为

$$\ell = \overline{|\mathbf{v}|} \tau = \frac{\overline{|\mathbf{v}|}}{\overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|}} \frac{1}{n \sigma} \quad (2.5.\text{by})$$

我们看到这个稍加完善的模型比上文静态模型  $\ell = \frac{1}{n \sigma}$  多了一个因子  $\frac{\overline{|\mathbf{v}|}}{\overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|}}$ ，在同一量级上略有修正。

- 现在具体计算一下因子  $\frac{\overline{|\mathbf{v}|}}{\overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|}}$ 。先算平均速率，从Maxwell分布直接积分

$$\overline{|\mathbf{v}|} = \int_{\infty} |\mathbf{v}| f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = \left( \frac{m}{2 \pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{\infty} |\mathbf{v}| \exp \left( -\frac{m \mathbf{v}^2}{2 k T} \right) d^3 \mathbf{v} = \sqrt{\frac{2 k T}{\pi^3 m}} \int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{u}| e^{-\mathbf{u}^2} d^3 \mathbf{u}$$

$$= \sqrt{\frac{2kT}{\pi^3 m}} \int_{S^2} d^2 \hat{\mathbf{e}} \int_0^\infty u^3 e^{-u^2} du \stackrel{t=u^2}{=} \sqrt{\frac{2kT}{\pi^3 m}} 4\pi \frac{1}{2} \int_0^\infty t e^{-t} dt = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \Gamma(2) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

(2.5.bz)

其中定义了（无量纲化） $\mathbf{u} = \sqrt{\frac{m}{2kT}} |\mathbf{v}|$  并简记 $u = |\mathbf{u}|$ , 单位球面上的立体角积分 $\int_{S^2} d^2 \hat{\mathbf{e}} = 4\pi$ , 而 $\Gamma(2) = 1! = 1$ 。作为比较, 能均分定理 (2.4.17) 给出分子平均动能 $\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 = \frac{3}{2}kT$ , 于是分子方均根速率 $\sqrt{\mathbf{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$  略大于平均速率 (2.5.bz)。

下一项, 平均相对速率, 将Maxwell分布代入 (2.5.bt) 的二重积分中

$$\begin{aligned} \overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|} &= \overline{|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|} = \iint_{\infty} |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{v}_1) f(\mathbf{v}_2) d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 \\ &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \iint_{\infty} |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \exp\left(-\frac{m(\mathbf{v}_1^2 + \mathbf{v}_2^2)}{2kT}\right) d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 \\ &= \frac{1}{\pi^3} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \iint_{\infty} |\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2| e^{-(\mathbf{u}_1^2 + \mathbf{u}_2^2)} d^3 \mathbf{u}_1 d^3 \mathbf{u}_2 \end{aligned} \quad (2.5.ca)$$

如同计算平均速度中一样, 其中定义了（无量纲化） $\mathbf{u}_1 = \sqrt{\frac{m}{2kT}} |\mathbf{v}_1|$ ,  $\mathbf{u}_2 = \sqrt{\frac{m}{2kT}} |\mathbf{v}_2|$ 。单独拿出 (2.5.ca) 中的积分, 注意到

$$\iint_{\infty} |\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2| e^{-(\mathbf{u}_1^2 + \mathbf{u}_2^2)} d^3 \mathbf{u}_1 d^3 \mathbf{u}_2 = \iint_{\infty} |\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2| e^{-\frac{1}{2}(\mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2)^2} e^{-\frac{1}{2}(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)^2} d^3 \mathbf{u}_1 d^3 \mathbf{u}_2$$

不妨做换元 $\mathbf{U} = \mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2$ ,  $\mathbf{u} = \mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2$ , 于是 $\mathbf{u}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{U} + \mathbf{u})$ ,  $\mathbf{u}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{U} - \mathbf{u})$ , 则积分

$$\iint_{\infty} |\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2| e^{-(\mathbf{u}_1^2 + \mathbf{u}_2^2)} d^3 \mathbf{u}_1 d^3 \mathbf{u}_2 = \iint_{\infty} |\mathbf{u}| e^{-\frac{1}{2}\mathbf{U}^2} e^{-\frac{1}{2}\mathbf{u}^2} |\det \mathbf{J}| d^3 \mathbf{U} d^3 \mathbf{u} \quad (2.5.cb)$$

记 $\mathbb{I}$ 为3维单位矩阵 (identity matrix), 则 (2.5.cb) 中雅可比行列式 (Jacobian)

$$|\det \mathbf{J}| = \left| \det \frac{\partial (\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)}{\partial (\mathbf{U}, \mathbf{u})} \right| = \left| \det \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \mathbb{I} & \frac{1}{2} \mathbb{I} \\ \frac{1}{2} \mathbb{I} & -\frac{1}{2} \mathbb{I} \end{pmatrix} \right| = \det \left( \frac{1}{2} \mathbb{I} \right) = \frac{1}{8} \quad (2.5.cc)$$

(2.5.cc) 代入 (2.5.cb) 继续积分, 如同之前计算平均速度一样简记 $u = |\mathbf{u}|$ , 立体角的积分也毫无区别,  $\mathbf{U}$ 部分的积分 (Gaussian integral) 直截了当:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{8} \iint_{\infty} |\mathbf{u}| e^{-\frac{1}{2}\mathbf{U}^2} e^{-\frac{1}{2}\mathbf{u}^2} d^3\mathbf{U} d^3\mathbf{u} = \frac{1}{8} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\frac{1}{2}\mathbf{U}^2} d^3\mathbf{U} \int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{u}| e^{-\frac{1}{2}\mathbf{u}^2} d^3\mathbf{u} \\
& = \frac{1}{8} (2\pi)^{\frac{3}{2}} \int_{\mathbb{S}^2} d^2\hat{\mathbf{e}} \int_0^\infty u^3 e^{-\frac{1}{2}u^2} du = \frac{1}{8} (2\pi)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty u^3 e^{-\frac{1}{2}u^2} du \\
& \stackrel{t=\frac{1}{2}u^2}{=} (2\pi)^{\frac{3}{2}} \pi \int_0^\infty t e^{-t} dt = (2\pi)^{\frac{3}{2}} \pi \Gamma(2) = 2^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{5}{2}}
\end{aligned} \tag{2.5.cd}$$

将 (2.5.cd) 代入 (2.5.ca) 就得到平均相对速率

$$\overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|} = \frac{1}{\pi^3} \sqrt{\frac{2kT}{m}} 2^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{5}{2}} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{2} \overline{|\mathbf{v}|} \tag{2.5.ce}$$

表达式 (2.5.ce) 中我们特意与 (2.5.bz) 相比较，将平均相对速率写成平均速率的  $\sqrt{2}$  倍。有了这个比例  $\frac{\overline{|\mathbf{v}|}}{\overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ，我们最终得到这个略加修正的动态模型中

$$\text{平均自由时间 (2.5.bx)} : \tau = \frac{1}{n\sigma \overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|}} = \frac{1}{\sqrt{2} n\sigma \overline{|\mathbf{v}|}} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{m}{kT}} \tag{2.5.cf}$$

$$\text{平均自由程 (2.5.by)} : \ell = \overline{|\mathbf{v}|} \tau = \frac{\overline{|\mathbf{v}|}}{\overline{|\mathbf{v}_{\text{rel}}|}} \frac{1}{n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma} \tag{2.5.cg}$$

- 最后点明一个要点，我们这个平均自由程的动态模型，从一开始试图计算  $\Delta V$  体积中  $\Delta t$  时间内的分子碰撞数量 (2.5.bs) 和 (2.5.bt)，自动出现平均相对速率表达式的整个推演过程中，一个关键的假设是：热平衡下分子位置、速度分布都是独立的，一对分子的联合分布等于各自（边缘）分布的乘积。倘如不做这个假设， $\Delta t$  时间内  $\mathbf{x}$  位置附近一块小体积  $\Delta V$  中的分子碰撞总数需要表达成（记  $N$  为系统分子总数）

$$\begin{aligned}
& \int_{\Delta V \text{ at } \mathbf{x}_1=\mathbf{x}} \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) N^2 \sigma |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \Delta t p(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{v}_2) d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}_2 \\
& = \Delta t N^2 \sigma \int_{\Delta V \text{ at } \mathbf{x}_1=\mathbf{x}} |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| p(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{v}_2) d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}_2
\end{aligned} \tag{2.5.ch}$$

其中关键的函数  $p(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{v}_2)$  是第 1 个分子在位置  $\mathbf{x}_1$  具有速度  $\mathbf{v}_1$ ，且第 2 个分子在位置  $\mathbf{x}_2$  具有速度  $\mathbf{v}_2$  的联合概率密度。 (2.5.ch) 等式左侧积分中的  $\delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)$  要求碰撞发生在同一位置，即使进一步假设第 1 个分子出现在  $\mathbf{x}_1$ ，第 2 个分子也出现在  $\mathbf{x}_1$  概率不仅与二者速度无关，而且一个分子出不出现在  $\mathbf{x}_1$  位置与另一个分子出现的位置也无关（也就

是假设分子空间分布是独立的），即  $N^2 p(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{x}_1, \mathbf{v}_2) = n^2(\mathbf{x}_1) f_{\text{joint}}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ ，其中  $n(\mathbf{x}_1)$  为  $\mathbf{x}_1$  处的分子数密度，(2.5.ch) 也只能简化成

$$\Delta V \Delta t n^2 \sigma \int_{-\infty}^{\infty} |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f_{\text{joint}}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 \quad (2.5.ci)$$

其中  $f_{\text{joint}}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$  是第 1 个分子速度为  $\mathbf{v}_1$ ，且第 2 个分子速度为  $\mathbf{v}_2$  联合概率密度。碰撞数 (2.5.ci) 要化成 (2.5.bt) 还需要要求速度也是独立分布  $f_{\text{joint}}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) = f(\mathbf{v}_1)f(\mathbf{v}_2)$ ，而热平衡则保证了速度的联合分布一定等于若干个 Maxwell 分布的乘积。

## 扩散

上述气体中动量输运的普遍表达形式可以扩展到一般流体中其他物理量的输运。其中一个物理量是流体中悬浮颗粒的数密度  $\nu$ 。这些颗粒可以是大分子，例如溶解于水中的糖分子，或者 1827 年植物学家 Robert Brown (罗伯特·布朗，1773–1858) 所注意到的从花粉粒中释出的微小有机物质，亦或将在下一节中讨论的用于研究扩散的人工制作的小球。这些颗粒的守恒要求其数密度  $\nu(x, t)$  满足普遍形式的方程 (2.5.2)：

$$\frac{\partial}{\partial t} \nu + \nabla \cdot (\nu \mathbf{v} + \mathbf{j}) = 0 \quad (2.5.22)$$

其中  $\mathbf{v}$  是流体的体块速度。如同在方程 (2.5.5) 中，我们再次将流密度中的对流项  $\nu \mathbf{v}$  与扩散项  $\mathbf{j}$  分开。由于  $(\partial/\partial t) \nu + \nabla \cdot (\nu \mathbf{v}) = 0$  本身是 Galileo 不变的，扩散项  $\mathbf{j}$  必须是一个 Galileo 不变的向量。如果数密度  $\nu$  变化的尺度远大于相关的平均自由程，则其由一个只含单一梯度的项所主导，形式只能是

$$\mathbf{j} = -D \nabla \nu \quad (2.5.23)$$

其中， $D$  是一个被称为扩散常数的系数。

例如，如果流体静止且  $D$  不依赖于时间和位置，那么方程 (2.5.22) 的形式就会是

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = D \nabla^2 \nu \quad (2.5.24)$$

这是一个解：

$$\nu(\mathbf{x}, t) = \frac{N}{(4\pi D t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{4Dt}\right) \quad (2.5.25)$$

其中  $N$  是一个常数，等于悬浮在流体中的粒子数  $\int \nu d^3x$ 。（从这里也能看出由方程 (2.5.23) 定义的系数  $D$  必须为正。）这个分布是球对称的并且局部集中在量级为  $\sqrt{4Dt}$  的半径范围内，该半径由于悬浮颗粒在流体中的扩散而随时间推移扩展。

1905年Albert Einstein<sup>88</sup>（阿尔伯特·爱因斯坦，1879–1955）生动地描述了扩散如何从悬浮颗粒的微观运动中产生。考虑一个时间间隔  $\tau$ ，短于分布函数显著变化的时间尺度，但又长到足以使一般的悬浮颗粒与流体分子碰撞多次。在这段时间内每个悬浮颗粒的位置跳跃了一定的随机向量  $\Delta$ 。这些跳跃量因悬浮颗粒而异，其区别由某种统计分布支配。那么，对于体块速度  $\mathbf{v}$  为零的情况，数密度  $\nu(\mathbf{x}, t)$  在这一时间间隔内变化为

$$\nu(\mathbf{x}, t + \tau) = \overline{\nu(\mathbf{x} + \Delta, t)}$$

其中，上划线表示对悬浮颗粒的平均。假设  $\nu(\mathbf{x}, t)$  在时间  $\tau$  和距离  $|\Delta|$  的量级上变化缓慢，我们可以将两侧展开成  $\tau$  和  $\Delta$  的Taylor级数：

$$\tau \frac{\partial}{\partial t} \nu(\mathbf{x}, t) + \dots = \sum_i \overline{\Delta_i} \frac{\partial \nu(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \overline{\Delta_i \Delta_j} \frac{\partial^2 \nu(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i \partial x_j} + \dots$$

在假设  $\Delta$  在所有方向都同样可能的前提下，我们有

$$\overline{\Delta_i} = 0, \quad \overline{\Delta_i \Delta_j} = \frac{\delta_{ij}}{3} \overline{|\Delta|^2}$$

因此，截至主导项

$$\tau \frac{\partial}{\partial t} \nu(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{6} \overline{|\Delta|^2} \nabla^2 \nu(\mathbf{x}, t)$$

将之与无体块速度的扩散方程 (2.5.24) 相比较，我们看到均方位移随着时间增加为

$$\overline{|\Delta|^2} = 6 \tau D \quad (2.5.26)$$

这与扩散方程的特解 (2.5.25) 一致；计算积分  $\overline{\mathbf{x}^2} = \int N^{-1} \nu(\mathbf{x}, t) \mathbf{x}^2 d^3x$  给出  $\overline{\mathbf{x}^2} = 6Dt$ 。

---

<sup>88</sup> 作者注：A. 爱因斯坦，《物理年鉴》17, 549 (1905年) (Ann. Phys. 17, 549 (1905))。

扩散常数可以通过观察悬浮颗粒随时间的扩展分散来测量。下一节将讨论Einstein以基本常数来计算扩散常数  $D$  并用其来测量这些常数。

## 扩散方程的解 \*

作者给了扩散方程 (2.5.24) 的一个解 (2.5.25)，我们顺便也将求解过程练习或者复习一下。我们要解决的问题是三维无界空间中的颗粒数密度  $\nu(\mathbf{x}, t)$ ，同时满足方程和初始条件

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = D \nabla^2 \nu, \quad \nu(\mathbf{x}, 0) = \nu_0(\mathbf{x}) \quad (2.5.cj)$$

其中  $\iiint \nu_0(\mathbf{x}) d^3x = N$  是总颗粒数。 (2.5.cj) 的解法颇多，我们就写一套比较朴实而传统的对付线性方程的办法：Fourier变换解Green函数。所谓Green函数  $G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t')$ ，此处指的是在任意位置  $\mathbf{x}'$  任意时刻  $t'$  出现的一个点源，于位置  $\mathbf{x}$  时刻  $t$  形成的浓度/数密度，也可以说成  $t'$  瞬间  $\mathbf{x}'$  处的单独一个单位的颗粒物的扩散结果。不引起混淆的情况下，简记Green函数为  $G(\mathbf{x}, t)$ ，规定其满足如下扩散方程：

$$\frac{\partial}{\partial t} G(\mathbf{x}, t) - D \nabla^2 G(\mathbf{x}, t) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t') \quad (2.5.ck)$$

我们先求解 (2.5.ck)，稍后再解释如何利用点源叠加成 (2.5.cj) 的解。继续传统方案，选取一套正交归一完备的函数基 (Fourier basis)： $(1/\sqrt{2\pi}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t)$ ，就有

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^4} \int e^{i((\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x} - (\omega - \omega')t)} d^3x dt &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta(\omega - \omega') \\ \frac{1}{(2\pi)^4} \int e^{i(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}') - \omega(t - t'))} d^3k d\omega &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t') \end{aligned} \quad (2.5.cl)$$

在此Fourier基下将Green函数展开成

$$G(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \mathcal{G}(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d^3k d\omega \quad (2.5.cm)$$

代入 (2.5.ck)，方程右侧  $\delta$ -函数也展开 (2.5.cl)，相当于 (2.5.ck) 整个方程用Fourier基重新写，得到代数方程

$$-i\omega \mathcal{G} + D\mathbf{k}^2 \mathcal{G} = e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}' - \omega t')}$$

于是得到Fourier基下的Green函数

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}' - \omega t')}}{-i\omega + D\mathbf{k}^2}$$

接下来要积分逆变换 (2.5.cm)

$$G(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \frac{1}{-i\omega + D\mathbf{k}^2} e^{i(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}') - \omega(t - t'))} d^3k d\omega \quad (2.5.cn)$$

首先积分  $\omega$  这一重

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\omega(t-t')}}{-i\omega + D\mathbf{k}^2} d\omega &= e^{-D\mathbf{k}^2(t-t')} \int_{-\infty+iD\mathbf{k}^2}^{+\infty+iD\mathbf{k}^2} \frac{e^{(-i(\omega+iD\mathbf{k}^2)(t-t'))}}{-i(\omega+iD\mathbf{k}^2)} d(\omega+iD\mathbf{k}^2) \\ &= e^{-D\mathbf{k}^2(t-t')} \int d(t-t') \frac{\partial}{\partial(t-t')} \int_{-\infty+iD\mathbf{k}^2}^{+\infty+iD\mathbf{k}^2} \frac{e^{(-i(\omega+iD\mathbf{k}^2)(t-t'))}}{-i(\omega+iD\mathbf{k}^2)} d(\omega+iD\mathbf{k}^2) \\ &= e^{-D\mathbf{k}^2(t-t')} \int d(t-t') \int_{-\infty+iD\mathbf{k}^2}^{+\infty+iD\mathbf{k}^2} e^{(-i(\omega+iD\mathbf{k}^2)(t-t'))} d(\omega+iD\mathbf{k}^2) \\ &= 2\pi e^{-D\mathbf{k}^2(t-t')} \int d(t-t') \delta(t-t') = 2\pi e^{-D\mathbf{k}^2(t-t')} H(t-t') \end{aligned} \quad (2.5.co)$$

其中  $H(x)$  为Heaviside阶梯函数，当  $x \geq 0$  时  $H(x) = 1$ ，而  $x < 0$  时  $H(x) = 0$ 。将这部分结果 (2.5.co) 代入 (2.5.cn) 继续  $\mathbf{k}$  这三重积分

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}, t) &= \frac{H(t-t')}{(2\pi)^3} \int e^{-D\mathbf{k}^2(t-t')+i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{x}')} d^3k \\ &= \frac{H(t-t')}{(2\pi)^3} \exp \left\{ -\left( \frac{\mathbf{x} - \mathbf{x}'}{2\sqrt{D(t-t')}} \right)^2 \right\} \int \exp \left\{ -\left( \sqrt{D(t-t')} \mathbf{k} - i \frac{\mathbf{x} - \mathbf{x}'}{2\sqrt{D(t-t')}} \right)^2 \right\} d^3k \\ &= \frac{H(t-t')}{(2\pi\sqrt{D(t-t')})^3} \exp \left\{ -\left( \frac{\mathbf{x} - \mathbf{x}'}{2\sqrt{D(t-t')}} \right)^2 \right\} \int e^{-\mathbf{q}^2} d^3q \end{aligned}$$

其中  $\mathbf{q} = \sqrt{D(t-t')} \mathbf{k} - i \frac{\mathbf{x} - \mathbf{x}'}{2\sqrt{D(t-t')}}$ ，最后三重积分贡献为  $\int e^{-\mathbf{q}^2} d^3q = \pi^{3/2}$ ，于是得到 (2.5.ck) 所要求的Green函数

$$G(\mathbf{x}, t) = \frac{H(t-t')}{(4\pi D(t-t'))^{3/2}} \exp \left( -\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}')^2}{4D(t-t')} \right) \quad (2.5.cp)$$

注意到  $\int G(\mathbf{x}, t) d^3x = H(t - t')$ , 其实已经相当于 (2.5.25) 中  $N = 1$  (单个/单位颗粒) 从  $t' = 0$  释放的情况。现在要用Green函数 (2.5.cp) 构造 (2.5.cj) 的解, 初始值问题 (2.5.cj) 是无源的, 意思是并没有源源不断的新颗粒产生, 只是初始零时刻的颗粒分布如何扩散 (影响  $t$  时刻); 而Green函数描述的是任意  $t'$  时刻的点源如何扩散 (影响  $t$  时刻), 这样一对照我们发现如下二个问题在  $t > 0$  是等价的:

- 初始分布  $\nu(\mathbf{x}, 0) = \nu_0(\mathbf{x})$  从  $t = 0^+$  开始按照无源方程  $\partial_t \nu - D \nabla^2 \nu = 0$  扩散;
- 直至零时刻一无所有  $\nu(\mathbf{x}, 0) = 0$ , 突然在  $\epsilon > 0$  时刻出现与前一情况相同初始分布  $\nu(\mathbf{x}, \epsilon) = \nu_0(\mathbf{x})$  作为源, 接下来从  $t = \epsilon$  开始按照无源方程  $\partial_t \nu - D \nabla^2 \nu = 0$  扩散, 而  $\epsilon \rightarrow 0^+$  趋于零;

换句话说对于  $\epsilon \rightarrow 0^+$  有源方程

$$\partial_t \nu - D \nabla^2 \nu = \nu_0(\mathbf{x}) \delta(t - \epsilon) \quad (2.5.cq)$$

与初始条件的无源方程 (2.5.cj) 等价, 而 (2.5.cq) 的解立刻可以由Green函数叠加而成

$$\nu(\mathbf{x}, t) = \int_{\epsilon \rightarrow 0^+} G(\mathbf{x}, t) \nu_0(\mathbf{x}') \delta(t' - \epsilon) d^3x' dt' = H(t) \int \frac{\nu_0(\mathbf{x}')}{(4\pi D t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}')^2}{4Dt}\right) d^3x' \quad (2.5.cr)$$

作者给出的解 (2.5.25) 相当于零时刻将  $N$  个单位的颗粒放在原点  $\mathbf{x} = 0$ , 即  $\nu_0(\mathbf{x}) = N \delta(\mathbf{x})$ , 将其代入 (2.5.cr) 立刻得到 (2.5.25)

$$\nu(\mathbf{x}, t) = \frac{N}{(4\pi D t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{4Dt}\right) H(t)$$

$t > 0$  时  $\nu(\mathbf{x}, t)/N$  是三个独立的正态分布乘积, 每个都是期望为零, 方差为  $2Dt$ , 于是其总的方差/方均为

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{x}^2} &= \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\nu(\mathbf{x}, t)}{N} \mathbf{x}^2 d^3\mathbf{x} = \frac{1}{(4\pi D t)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{x}^2 \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{4Dt}\right) d^3\mathbf{x} \\ &= 3 \frac{1}{(4\pi D t)^{1/2}} \int_{\mathbb{R}} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx = 3 \cdot 2Dt = 6Dt \end{aligned}$$

与 (2.5.26) 随机跳跃的结果完全一致。

## 2.6 原子尺度

我们已经看到了，以多种方式方法在十九世纪所做的观察提供给物理学家的数值，只能获得表征单个原子或分子尺度的量之比例。气体的研究使得测量气体常数  $R \equiv k/m_1$  成为可能（其中  $k$  是 Boltzmann 常数， $m_1$  是一个原子，倘若其原子量为 1 的话，所应拥有的质量，与 Avogadro 常数的关系是  $N_A = 1/m_1$ ）；电解的研究使得测量 Faraday 常数  $F \equiv e/m_1$  成为可能（其中  $e$  是在电解中所转移的最小电荷）；而且，如果假设电子的电荷与电解中转移的电荷单位  $e$  相同，阴极射线偏折的研究会使得测量  $e/m_e$  成为可能。此外，假设液体和固体中的分子都是紧密堆积的，那么已知液体或固体的质量密度就可以给出单个分子质量与体积比的近似值。测量  $m_1$  或  $k$  或  $e$  或  $m_e$  或任何分子的大小就可以得出所有这些量的结果。在二十世纪之前，精确测量这些单个量中的任何一个都是不可能的，虽然这并不是说十九世纪的化学家和物理学家没有进行过尝试。

### 十九世纪的估算

根据方程 (2.5.21)，已知温度和分子量的气体其粘度由已知量乘以  $m/\sigma$  给出，其中  $m$  是气体分子的质量而  $\sigma$  是它们的有效截面积。定义有效半径  $a$  使得  $\sigma \equiv \pi a^2$  并且将液态密度设为  $m/(4\pi a^3/3)$ ，可以给出对  $a$  和  $m$  两者的估算。通过这种方式，1865 年 Josef Loschmidt (约瑟夫·洛施密特，1821–1895) 估算出空气分子的直径约为  $10^{-7}$  cm，等效于得出  $m_1 \approx 2 \times 10^{-23}$  g，约大了十倍。

籍此以及对气体性质的类似研究，G. J. Stoney (G. J. 斯托尼，1826–1911) 在 1874 年估算等效相当于  $m_1 \approx 10^{-25}$  g。然后，利用在电解中测量的  $e/m_1$  数值，他估算出  $e \approx 10^{-20}$  库仑。他将这个量称为电质 (electrione)。

电子被发现后不久，人们就努力试图直接测量其电荷。在 Thomson 的卡文迪许实验室 (Cavendish Laboratory)，J. S. E. Townsend (J. S. E. 汤森，1868–1957) 研究了在电解生成的气体中围绕带电离子所形成的下落的水滴云。如果水滴的半径是  $a$ ，质量是  $m$ ，那么正如 2.5 节中讨论的，它们会达到一个终端速度  $mg/6\pi\eta a$ ，在此速度下粘性阻力平衡重力，其中  $\eta$  是空气的粘度。测量终端速度和空气粘度就可以得到  $m/a$  的值。第二个  $m$  与  $a$  之间的关系由已知的液态水密度  $\rho$  提供，这给出  $m = 4\pi a^3 \rho / 3$ ，因此  $m$  和  $a$  就都可以知道了。然后收集水滴，测量它们的总质量和电荷。总质量与每个水滴的已知质量  $m$  的比值给出了水滴的数量，

电荷总量与水滴数量的比值则给出了每个水滴的电荷。这个电荷被发现总是接近同一个电荷单位的整数倍，Townsend 估算其为  $1.1 \times 10^{-19}$  库仑，大约是Stoney所得值的10倍。Thomson本人和H. A. Wilson (H. A. 威尔逊, 1874–1964) 也得到了类似的结果，都不是非常准确。

二十世纪初见证了科学家们在原子量级的知识上取得的巨大进展。这一进展有三个主要来源：

- 对油滴所带电荷的精确直接测量给出了  $e$  的值；
- 测量悬浮在流体中的小球的扩散效应给出了Avogadro常数  $N_A = 1/m_1$  的值；
- 对黑体辐射的研究给出了  $k$  的值。

## 电子电荷

Townsend等人做水滴估算电子电荷研究时出现的一个问题是，水滴的质量在实验过程中并不保持固定，因为水会蒸发。为避免这个问题，Robert Andrews Millikan (罗伯特·安德鲁斯·密立根, 1868–1953) 于1906年研究了单个油滴，而这些油滴从被 X 射线电离的空气拾取电荷。与Townsend等人实验中的水滴不同，这些油滴足够大以至于Millikan能够研究单个油滴的运动。与早期的实验一样，Millikan可以在没有外部电场的情况下从油滴的终端速度来测量单个油滴的质量  $m$  和半径  $a$ ，用到已知的油密度和空气粘度。然后，当他打开竖直方向的强电场  $E$  时，携带电荷  $q$  的油滴除了重力  $mg$  外，还将感受到电力  $qE$ ，因此终端速度将被改变  $qE/6\pi\eta a$  这样一个量。测量终端速度的变化，并已知  $m$  和  $a$ ，便可以计算油滴电荷的变化。例如，在一轮实验中电荷  $q$  (单位为  $10^{-19}$  库仑) 的变化值为

9.91, -11.61, 1.66, 5.00, 1.68, -8.31, 6.67, 5.02, 等等,

都接近  $1.66 \times 10^{-19}$  库仑的整数倍。重复多轮实验后，Millikan得出结论说，电荷的基本单位为  $e = (1.592 \pm 0.003) \times 10^{-19}$  库仑。（现代值为  $e = 1.6021765 \times 10^{-19}$  库仑。）这立即使得计算  $m_1$  (从Faraday常数  $e/m_1$ )、 $k$  (从理想气体常数  $k/m_1$ )，等等成为可能。更重要的是，观察到油滴的电荷接近于一个单位电荷的整数倍，给出了电荷离散性的直接证据。

Milliken实验中几个为减少误差而做的小设计值得一提。Milliken令携带着电荷的油滴处在两个电极板之间，追踪到一个确定的油滴之后，先测量未施加电场时油滴稳定下来的运动终端速度，标记为  $v_f$ ，其中脚标  $f$  表示速度的方向是下落“falling”。利用Stokes定律，可以写出

$$6\pi\eta av_f = mg - F_B = \frac{4}{3}\pi a^3 (\rho_o - \rho_a) g$$

其中  $a$  为油滴半径， $mg$  为油滴重力， $F_B$  空气为浮力， $\rho_o$  和  $\rho_a$  分别为油滴和空气的密度。再用上已知的（依赖于温度的）空气粘度系数  $\eta$ ，可以得到该油滴的半径  $a$ 。而一旦电场打开，每个油滴又多受一个电场力  $qE$ ，同理可以写出此时的终端速度  $v_r$

$$6\pi\eta av_r = qE - mg + F_B = qE - 6\pi\eta av_f$$

其中第二个等式用到了电场打开之前测得的下落终端速度  $v_f$ 。这里脚标  $r$  表示上升“rising”——我们想调整电场直至油滴进行反方向的运动，因为速率越小相对误差就越大（无论是将油滴调整到近乎静止，还是让其稳定到一个原方向上更小的速度）。这样我们自然得到油滴上的电荷  $q$ ：

$$q = \frac{6\pi\eta a (v_f + v_r)}{E}$$

之所以作者在文中说“油滴电荷的变化”，很可能是因为 Milliken 原本的实验中，打开电场测量了终端速度之后，Milliken 又用 X 射线照射空气导致其电离产生更多电荷。Milliken 调节了射线的浓度以至于每次喷出来的电荷最可能让油滴带上一个单位电荷或者不变。喷射 X 射线之后，油滴将带上更多电荷，在一个新的终端速度  $v'_r$  下稳定。再次重复上述测量，则可以获得喷射之后油滴上的总电荷  $q'$ ：

$$q' = \frac{6\pi\eta a (v_f + v'_r)}{E}$$

测量电荷改变之后的向上终端速度  $v'_r$ ，得到变化后的电荷  $q'$ 。油滴第一次自动带上的电荷一般数量级都在几十个电子单位，但是 X 射线的喷射可以让油滴的电荷变化量在单个电荷的数量级上，有利于进一步锁定单个电子的电荷量。

## 布朗运动

流体中悬浮粒子的扩散不仅取决于粒子的大小和形状，还取决于流体的性质和基本常数。当扩散粒子是分子时，如溶解在水中的糖分子，我们无法从由这些分子组成的固体或液体的性质精确推断出分子本身大小形状的相关信息。在二十世纪的第一个十年，Einstein 构想通过观察人造颗粒的扩散来得知基本常数，就比如小圆球，其形状、大小和质量是准确已知的。（这种扩散是所谓“布朗运动（Brownian motion）”的特例，得名于植物学家 Robert Brown（罗伯特·布朗），前一节已有提及。）

Einstein注意到一个常见的现象，即在流体中的颗粒——如悬浮在流体中的小球——可以获得一个不随时间改变的非均匀平衡分布，这种情形下扩散效果被作用在每个小球上的稳恒外力  $F$  所抵消。例如，这个力可以是重力和浮力的合力，于是其大小为  $F = g(m - m_{disp})$ （其中  $g$  是重力加速度， $m$  是球的质量， $m_{disp}$  是被小球排开取代的流体质量），并且它作用在  $-z$  方向上，其中  $z$  是高度。平衡时这个力被一种称为渗透压（osmotic pressure）的压强所平衡。若小球与流体在均匀温度  $T$  下热平衡，因而根据能量均分定理具有动能  $3kT/2$ ，其随机运动——也就是扩散现象的起因——会施加一种压强，根据推导理想气体定律（1.1.5）的论证方法，这个压强的值为  $p(z) = \nu(z)kT$ ，其中  $\nu(z)$  是竖直坐标  $z$  处每单位体积中的小球数。在均匀的绝对温度  $T$  下平衡时，对于处于高度  $z$  与  $z + dz$  之间面积为  $A$  的一块板<sup>89</sup>之中的这些悬浮颗粒，作用于其上的力相互平衡就要求：

$$[\nu(z) - \nu(z + dz)] AkT = F \times \nu(z) Adz$$

因此外力导致小球密度随高度增加而减小

$$\nu'(z) kT = -F\nu(z) \quad (2.6.1)$$

Einstein指出除了力平衡外，平衡状态下还必须有流密度平衡。根据Stokes定律，作用在每个小球上的外力  $F$  给予其一个向下的速度  $v = F/6\pi\eta a$ ，其中  $a$  是小球半径， $\eta$  是流体粘度。如果没有扩散的补偿，这将给予这些球一个流密度  $-v\nu = -F\nu/6\pi\eta a$ ，负号表示流密度是向下的。但是由于  $\nu$  随高度增加而减小，扩散会产生一个向上的流密度，由方程（2.5.23）给出为  $-D\nu'(z)$ ，这两个流密度在平衡状态下相互抵消要求：

$$F\nu(z)/6\pi\eta a = -D\nu'(z) \quad (2.6.2)$$

Einstein用方程（2.6.1）消去方程（2.6.2）中  $\nu'/F\nu$  这个量，并作出结论<sup>90</sup>

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (2.6.3)$$

本节附录给出了在无外力作用、扩散也实际发生的情形下此公式的一个更直接的推导（考虑了可能的修正）。

<sup>89</sup> 译者注：原文中所谓具有一定面积  $A$  和微分厚度  $dz$  的“一块板”（a slab）指的是流体中  $z$  高度附近的一块区域（水平薄片），其中悬浮颗粒数密度为  $\nu(z)$ 。

<sup>90</sup> 作者注：A. Einstein, “论热的分子理论对悬浮于静止液体中的小颗粒运动的要求”（On the Motion of Small Particles Suspended in Liquids at Rest Required by the Molecular Theory of Heat），《物理年鉴》17, 549 (1905) (Ann. Phys. 17, 549 (1905))。由于  $F$  在最终公式中已经被消去，Einstein的结果与作用在悬浮颗粒上的力的性质无关，尽管为简便起见我们假设了这个力与位置无关。

与糖分子或布朗运动 (Brownian motion) 中观察到的颗粒不同, 用于此目的的人造小球可以选成具有已知的均匀半径  $a$ , 因此在给定温度  $T$  下在已知粘度  $\eta$  的流体中测量  $D$ , 可以找到 Boltzmann 常数  $k$ 。

在Einstein发布1905年论文之后的几年里, 巴黎的Jean Perrin (让·佩兰, 1870–1942) 进行了一项小物体扩散的实验研究。Perrin通过观察悬浮在竖直流体柱中的小球其密度随高度的减小, 测量了  $k$  (或者如他所说, Avogadro常数)。方程 (2.6.1) 具有基本解:

$$\nu(z) \propto \exp(-Fz/kT) \quad (2.6.4)$$

(Perrin以形式  $\nu(z) \propto \exp[-N_A Fz/RT]$  给出这个解。) 使用重力与浮力在小球上合力  $F$  的已知值, 得出  $N_A/R = 1/k$ , 再用气体常数  $R$  的已知值, Perrin报告<sup>91</sup>得出Avogadro常数值为  $N_A = R/k = 7.05 \times 10^{23} / \text{mole}$ , 换算对应  $m_1 = 1.42 \times 10^{-24} \text{ g}$ 。如当时常见情况一样, 对这个测量的不确定度的数值没有被给出。

Perrin还在水平方向上对悬浮小球的方均根扩散进行了数分钟的显微测量, 该方向无外力作用。他发现如同预期, 方均位移与经历的时间成正比。使用方程 (2.5.26) 给出了扩散常数  $D$  的值, 并利用Einstein公式 (2.6.3) (Perrin像Einstein一样将其写作  $D = RT/6\pi \eta a N_A$ <sup>92</sup>) 他得出<sup>93</sup>  $N_A = 7.15 \times 10^{23} / \text{mole}$ , 对应于  $m_1 = 1.40 \times 10^{-24} \text{ g}$ 。这个从直接观测扩散颗粒所得的结果与Perrin更早基于竖直流体柱中平衡状态的测量足够一致, 支持了扩散是由于小球运动与随机运动的分子相平衡的看法。Perrin毫不犹豫地得出结论说, 他的工作证实了分子的真实性——他的结果总结在一篇题为《布朗运动与分子现实》的长文章<sup>94</sup>中。他的测量结果并没有差太多——根据分子量的现代定义, Avogadro常数的值为  $6.022142 \times 10^{23} / \text{mole}$ 。

我们来整理一下流体中小球扩散的模型和Einstein以之计算微观常数的思路。悬浮在流体中的大量全同 (材料, 质量等) 小球与其周遭海量流体分子构成的系统, 其模型可以看作:

<sup>91</sup> 作者注: J. Perrin, 《公报》 (Comptes rendus) cxlvii, 167 (1908) 和 cxlvii, 530 (1908)。

<sup>92</sup> 译者注: 一个读者也许会产生的困惑是: 为什么同一个扩散系数  $D$  可以在有外场 (纵向扩散)、无外场 (横向扩散) 的情况下被通用——原因是假设了  $D$  作为一个宏观经验常数只和流体本身的性质有关, 无所谓外界发生什么。按照Einstein模型 (2.6.3) 所给出的扩散系数表达式, 将前文粘度微观模型 (2.5.19) 和粗略的平均自由程模型 (2.5.20) 代入, 得到  $D = \frac{kT}{2\pi m \ell n |\Delta \mathbf{v}| a} = \frac{\sigma kT}{2\pi m |\Delta \mathbf{v}| a}$ , 可以看到至少在我们所讨论到的输运模型中, 扩散系数取决于扩散小球的半径、单个流体分子的质量、有效横截面积等参数, 取决于流体分子系统温度、平均速率等统计量 (后者可以进一步还原为以温度和分子质量表达), 但并不直接依赖于外场。

<sup>93</sup> 作者注: J. Perrin, 《公报》 (Comptes rendus) cxlvii, 1044 (1908)。

<sup>94</sup> 作者注: 参见 Perrin, 《布朗运动与分子实在性》 (Brownian Movement and Molecular Reality), 参考书中已列出。

- 小球与分子并无“实质”区别，数学上小球只是一种质量大得多的分子，我们的系统相当于由二种质量悬殊的分子构成。
- 小球看作另一种分子构成的子系统/团簇（cluster）。流体分子之间的相互作用相对松散微弱，有如气体；而团簇分子之间相互作用紧密得多，至少是有如很强的弹簧连接。团簇分子之间相互作用如果强到“刚性固连”的极限情形下，团簇也就成了另一种刚性大分子。
- 仅就动力学而言，无论是另一种超级大分子还是足够紧密的团簇亦或刚体，将力学系统（包括统计力学系统）划分为若干相同或不同的子系统总是可以的，动力学原理适用于任意大小的子系统；特别是，当我们关注（观测）的是小球作为子系统其质心的运动，那么总可以将一个子系统的全部自由度写成质心自由度3个坐标变量以及子系统“围绕”质心运动（转动振动等）的若干自由度坐标的总和，而任意子系统就其质心行为而言与一个质点无异。

基于上述模型基本设定，从第一性原理出发，我们立刻可以写下小球（只关心其质心）和流体分子系统的统计力学结论：

- 宏观上看小球在流体中扩散，如果没有外力场/外场中的势能，则在热力学平衡下，整个系统达到均匀温度  $T$ ，均匀压强  $p$ ，小球数密度  $\nu$  与流体分子数密度  $n$  在空间上都均匀 ( $\nu \ll n$ )，不随时间变化；微观上的平衡意味着小球向所有方向的扩散运动都等概率，平均而言小球被分子从各个方向撞击效果抵消，小球和分子速度各自满足Maxwell分布（假设二者之间相互作用也只是简单碰撞，其联合分布等于各自边缘分布/独立分布的乘积）。
- 接下来开启外力场，如重力场  $\mathbf{g}$ （对应重力势能  $\propto -\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}$ ），热力学平衡下整个系统依然达到均匀温度  $T$ ，能均分（2.4.17）保证了无论单个小球还是流体分子其（质心）平均动能都相同，满足  $\text{mass} \cdot \overline{\mathbf{v}^2} = 3kT$ ，但压强和数密度不再空间均匀。由Gibbs分布（2.4.8）或针对气体系统的Maxwell-Boltzmann分布（2.4.15），我们有二者数密度分布

$$n(\mathbf{x}) \propto \exp\left(\frac{\mathbf{m}\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}}{kT}\right), \quad \nu(\mathbf{x}) \propto \exp\left(\frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{x}}{kT}\right) \quad (2.6.a)$$

其中  $\mathbf{m}$  为流体分子质量， $\mathbf{F} = \mathbf{g}(m - m_{disp})$  为小球所受重力与流体浮力之和。（2.6.a）看起来明显不对称，照理说微观上并无“浮力”，微观上同等作为“分子”的小球并无浮力对应的势能。我们来分析一下这个差别。

如果我们有两种分子（ $N_1$  个质点  $m_1$  和  $N_2$  个质点  $m_2$ ）的混合气体置于重力场中，则平衡分布为（即任意第  $i$  类分子处在  $\mathbf{x}$ ，速度  $\mathbf{v}$  的概率  $f_i(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ ， $i = 1, 2$ ）

$$f_i(\mathbf{x}, \mathbf{v}) \propto \exp\left(-\frac{1}{kT} \left( \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}^2 - m_i \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} \right)\right) \quad (2.6.b)$$

很明显无论分压强还是数密度的表达式，二种分子都完全对称，并没有哪种分子多受一个力。对任何一种分子构成的子系统，进行一番如第一章1.1节中Clausius的论证，得到各自的分压强都是（1.1.3）的形式

$$p_i(\mathbf{x}) = \frac{1}{3} n_i(\mathbf{x}) m_i \overline{\mathbf{v}^2} = n_i(\mathbf{x}) kT \quad (2.6.c)$$

分别正比于对应的分子数密度

$$n_i(\mathbf{x}) \propto \exp\left(\frac{m_i \mathbf{g} \cdot \mathbf{x}}{kT}\right) \quad (2.6.d)$$

为了方便过渡到我们关心的小球与流体分子的情形，我们不妨认为二种分子一大（如蛋白、DNA等大分子）一小（如氢气氧气等小分子） $m_1 \gg m_2$ ，前者不仅质量大尺寸也大得多。而浓度则是反过来 $n_1 \ll n_2$ ，稀疏缓慢的巨大分子淹没在周遭迅捷簇拥的小分子海洋中，二者数密度沿着 $\mathbf{g}$ 方向同步增大。微观上看，无论种类，每个分子平均动能都相等，都受到重力场和其他分子的撞击作用；每个大分子受到的撞击绝大部分来自小分子，很小比例来自同类，每个小分子则相反，主要受到同类撞击，偶尔受到大分子撞击；我们可以说，每个分子受到的“压强”，按数密度比例 $n_1 : n_2$ 分别来自大分子和小分子。每个分子都受到重力而向 $\mathbf{g}$ 方向加速，而同时受到反向的“压强差”（从分子所在位置算起，向 $\mathbf{g}$ 方向一侧分子浓度更高，撞击比另一侧更频繁），平衡时二者平均意义上相互抵消；我们甚至可以不严谨地称这个压强差为“浮力”，每个分子都受到来自同类分子和另一类分子的“浮力”。

现在，考虑大分子越来越大达到宏观尺寸（小球），而同时越来越稀疏（宏观小球个数与微观流体分子相差多个数量级），这个过程甚至可以想象成原本差不多的两种分子其中一种凝聚成越来越大的而紧密的、宏观可见的团，这时候：

3. 从小分子视角看，压强几乎完全是由同类提供的（即使我们有百万 $10^6$ 甚至上亿 $10^8$ 小球，流体分子数量则轻易可以达到摩尔量级 $10^{23}$ ），小分子几乎遇不到大分子的撞击，小分子的重力被其他小分子撞击的压强差抵消（小分子在同类中的“浮力”与重力平衡）；从大分子视角看，大分子已经不能再视作质心这一个点，一个大分子从头到脚已经能看到宏观上小分子数密度的变化（其尺度已然大到一个大分子的不同端已经跨过小分子统计/宏观变量发生变化的量级），必须考虑小分子压强差或者传统意义的浮力。（2.6.b）和（2.6.d）这样的简单形式不再正确，要改成（2.6.a）中的 $\nu(\mathbf{x})$ 那样。
4. 同时，对一个大分子，来自小分子的撞击压力总和并不能完全抵消重力（否则重力场中的流体浮力将能平衡任意物体的重力，与事实不符），平衡时还需要把前面忽略掉的大分子浓度差所贡献的压强差补回来，这就是原文中的渗透压（osmotic pressure）。换句话说，在大分子变成少数小球的极限下，流体分子的压强与密度变化几乎不受影响，而小球的平衡则需要考虑同类小球的撞击贡献。这听起来很令人诧异，为什么大分子/小球的受力就

要考虑比例微乎其微的同类撞击贡献，而小分子/流体分子就不必呢？原因在于大分子/小球跨过了宏观尺度，同类分子的浓度变化（其分压强正比于浓度）的累积/积分效果无法再忽略（就像跨过宏观尺度的巨大分子需要考虑其受到宏观浮力一样）；不妨直接看(2.6.a)，现实情况下——比如小球悬浮在流体中——重力场  $\mathbf{g}$  中一个宏观尺度  $|\Delta\mathbf{x}|$  的流体柱从上到下流体密度变化甚微，但小球浓度的同步变化则十分巨大，是前者的  $\exp(|\mathbf{F} - \mathbf{mg}| \cdot |\Delta\mathbf{x}|) \approx \exp(|\mathbf{F}| \cdot |\Delta\mathbf{x}|)$  倍，注意  $|\mathbf{F} - \mathbf{mg}|$  是宏观量与微观量之差的量级。简言之，小分子/流体分子数密度高，分压占比很大，但其分压的空间变化很小，而大分子/小球的分压占比很小，但其分压的空间变化巨大；对一个大分子/小球而言，二种压强空间的变化效果都不可忽略，前者积分称为浮力，后者称为渗透压。

上述结论是从平衡态统计力学第一性原理直接得到的小球浓度/数密度空间分布，精彩的是，还有另一种独立的理论路径，从输运方程和经验定律也能得到空间分布。这个路径的基本物理图景如下：

- 小球看作宏观物体，流体几乎可看作宏观连续介质，二者之间有明显粘滞。投入流体中的大量小球在重力场  $\mathbf{g}$  中被加速（重力大过浮力），因为流体粘滞，极其迅速达到终端速度  $v_{\text{terminal}}$ ，相当于大量小球以  $v_{\text{terminal}}$  向  $\mathbf{g}$  方向运动聚集，沿着  $\mathbf{g}$  方向堆积起越来越高的数密度/浓度。同时，高浓度区域的小球在流体分子的撞击下向低浓度扩散，宏观上看浓度差异越大（浓度梯度越大）扩散越快（扩散流也越强）。二者最终会平衡。
- 宏观上我们有两个半经验定律：Stokes定律用以计算终端速度  $v_{\text{terminal}}$ ，其中会引入宏观经验参数粘度  $\eta$ ；Fick定律（或者遵循作者原文中得到(2.5.23)的思路）用以计算扩散流密度  $\mathbf{j}$ ，其中会引入宏观经验参数扩散系数  $D$ 。平衡的结果（浓度分布）一定可以用经验参数表达。
- 这个图景可以类比于导体在外场下的电荷分布。如果施加外电场  $\mathbf{E}$  于导体之上，导体中的自由电荷会被其加速，因为电阻（微观上如与晶格碰撞等相互作用造成等效“阻力”）而达到稳定的漂移速度，自由电荷沿着  $\mathbf{E}$  方向堆积起来，同时形成反向的电场（削弱外电场的作用，净电场减弱，类比于重力效果被浮力削弱）和扩散，最终自由电荷的二向流动也会平衡，导体中会形成稳定的自由电荷分布。既可以从自由电荷气体的统计力学第一性原理出发写下其分布，也可以从Ohm定律（经验定律）的电流  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}_{\text{net}}$  ( $\sigma$  为电导率) 和扩散定律(2.5.23)的扩散流相平衡，用经验参数表达电荷分布结果。

从上述流平衡和经验定律进行的数学推演如下：

- 开启外力场  $\mathbf{g}$  平衡后，统计上宏观上看小球浓度不再随时间变化，其空间分布满足(2.6.a)。微观上看，并非啥都没发生，外场  $\mathbf{g}$  是恒定的，但是压强/浮力则是碰撞的平均效果，充满随机涨落。小球不断被短暂推向  $\mathbf{g}$  方向，同时不断被撞击回去，二向流动平均而言谁也不占优，抵消掉了。用最通俗的话说：动态平衡下，重力将小球向  $\mathbf{g}$  方向拽，伴随着沿  $\mathbf{g}$  方向浓度越聚越高，则同时越来越多小球从高浓度反向跳回，迁移去低浓度。微观上细致

的平衡 (detailed balance) 并不是“一切静止”，而是有多少小球被外场推移输运到新位置，就有多少小球被撞击输运返回原位置。输运方程 (2.5.22) 的稳恒状态  $\partial_t \nu(\mathbf{x}) = 0$  要求  $\nabla \cdot (\nu \mathbf{v} + \mathbf{j}) = 0$ ，二项分别对应于我们情形中二种意义清晰的流动

$$\mathbf{j}_F + \mathbf{j} = 0 \quad (2.6.e)$$

其中  $\mathbf{j}_F = \nu(\mathbf{x}) \mathbf{v}(\mathbf{x})$  是外力场下小球们的“体块”流密度（类比于静电场下的电流密度或者重力场下的水流密度等），而  $\mathbf{j}$  则是来自撞击而形成的反向扩散流。

- 方便之处在于，平衡时小球在外力场下形成的“体块”流速就是重力与浮力被粘滞力平衡  $\mathbf{F} - 6\pi \eta a \mathbf{v}_{\text{terminal}} = 0$  下 Stokes 定律给出的终端速度，实际上不依赖于位置  $\mathbf{x}$ ：

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}) = \mathbf{v}_{\text{terminal}} = \frac{\mathbf{F}}{6\pi \eta a}$$

而扩散流的半经验结论是其正比于浓度梯度 (2.5.23)，于是 (2.6.e) 成为

$$\frac{\mathbf{F}}{6\pi \eta a} \nu(\mathbf{x}) - D \nabla \nu(\mathbf{x}) = 0 \quad (2.6.f)$$

这番讨论使得小球的数密度/浓度分布可以用宏观经验定律引入的参数——粘度  $\eta$  和扩散系数  $D$ ——来表达，即

$$\nu(\mathbf{x}) \propto \exp \left( \frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{x}}{6\pi \eta a D} \right) \quad (2.6.g)$$

该结果一定与从  $H$ -定理得出的 Boltzmann 统计平衡分布 (2.6.a) 的是同一个解，也就是粘度、扩散系数、小球大小、温度这些单独测量的宏观参数并非完全独立，需要满足

$$6\pi a \eta D = kT$$

在给定温度下，对于尺寸固定的小球，流体粘度与扩散系数成反比：粘度越大，越不容易扩散，反之亦然。

最后的精彩不仅在于终于可以测量微观常数，而且基于原子假说独立预言的数学关系所得到的微观常数可以互相印证，从而成为支持原子论的有力证据。如原文所述，通过测量竖直流体柱中的小球数密度分布和已知的  $\mathbf{F}$ ，Perrin 从 (2.6.a) 可以计算 Boltzmann 常数  $k$  或者 Avogadro 常数  $N_A = R/k$ ：

$$\frac{\nabla \nu(\mathbf{x})}{\nu(\mathbf{x})} = \frac{\mathbf{F}}{kT}$$

Perrin在显微镜中观察尺寸0.6微米的藤黄颗粒在10微米竖直距离上的分布。没有外力场的水平方向，Perrin观察一段时间  $t$  小球的方均扩散计算出扩散系数  $D$ ，通过已知的粘度和小球尺寸再次计算  $k$  或  $N_A$

$$\frac{\overline{x^2}}{6t} = D = \frac{kT}{6\pi \eta a}$$

这二种测量计算得到一致的  $k$  或  $N_A$  明确支持了原子论构建的分子运动论扩散模型。

## 黑体辐射

正如我们将在下一章看到的，在1900年，Max Planck（马克斯·普朗克，1858–1947）<sup>95</sup>从他早期关于量子理论的思想导出了一个完全吸收体所发出的辐射能量关于频率分布的公式，该公式依赖于  $kT$  的值。将Planck的公式与观测结果进行比较会得到  $k \simeq 1.34 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$ 。

## 一致性

这些微观参数测量之下的原子理论以及所得数值从各个结果的一致性中获得了广泛认可。例如，1901年Planck用他测得的  $k$  与气体常数已知值  $R = 8.27 \times 10^7 \text{ erg/mole K}$  一起，计算出Avogadro常数  $N_A = R/k = 6.17 \times 10^{23} / \text{mole}$ ，与Perrin后来的结果  $N_A \simeq 7 \times 10^{23} / \text{mole}$  相当一致。Planck还利用这个结果以及已知的Faraday常数  $F = eN_A = 9.63 \times 10^4$  库仑/摩尔，计算出电荷单位  $e = 1.56 \times 10^{-19}$  库仑，与Millikan的结果非常吻合。

这些基本常数的美好吻合促使了物质的原子理论被广泛接受。例如，化学家F. W. Ostwald（F. W. 奥斯特瓦尔德，1853–1932）曾是原子理论的坚定反对者，但在1908年他终于承认：“我现在确信，我们最近拥有了物质离散性或颗粒性本质的实验证据，正是原子假说千百年来寻找无果的。”

一个反对的声音一直在。物理学家兼哲学家Ernst Mach（恩斯特·马赫，1838–1916）曾形容“化学和物理中被人为假造的原子<sup>96</sup>”——他始终未接受其存在。直到1916年，临终前不久，他

<sup>95</sup> 作者注：M. Planck, 《德国物理学会会刊》 (Verh. d. deutsche phys. Ges.) **2**, 202, 237 (1900)。

<sup>96</sup> 译者注：原文用词是the artificial hypothetical atoms，人为假说的原子。

宣称：“我不能接受相对论理论，就像我不能接受原子的存在及其他类似的教条一样。”这表明一位科学家可以坚持自己的原则，勇敢地与科学界的广泛共识对抗，但仍然可能是错误的。

## 附录：EINSTEIN 扩散常数的重新推导

Einstein对方程 (2.6.3) 中扩散常数  $D$  的推导依赖于引入一个作用在悬浮颗粒上的外力  $F$ ，该外力防止颗粒扩散扰乱其独立于时间的平衡分布。出现像重力这样的外力并不罕见，但理应也可以在没有外力且扩散实际发生的情况下得到相同的结果。下面就是如此一个推导，该推导表明对于质量不可忽略的粒子，会出现修正项。

正在扩散的悬浮粒子在位置  $\mathbf{x}$  和时间  $t$  的平均速度  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$  由将方程 (2.5.23) 中的流密度设置为  $\nu \mathbf{v}$  得出<sup>97</sup>：

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = -\frac{D \nabla \nu(\mathbf{x}, t)}{\nu(\mathbf{x}, t)} \quad (2.6.5)$$

根据Stokes定理，半径为  $a$  的球体在此平均速度下会感受到平均粘滞阻力：

$$\mathbf{F}_{\text{vis}} = -6\pi \eta a \mathbf{v} = \frac{6\pi \eta a D \nabla \nu}{\nu} \quad (2.6.6)$$

<sup>97</sup> 译者注：注意，这里表示悬浮粒子平均速度的  $\mathbf{v}$  和公式 (2.5.22) 中的  $\mathbf{v}$  不是同样的含义，(2.5.22) 中的  $\mathbf{v}$  表示的是流体的体块速度，在写出 (2.5.24) 时我们假设流体整体静止而将其设置为了  $\mathbf{v} = 0$ 。在2.6节之前我们并未讨论流体中的扩散物颗粒整体有独立于流体的宏观流动，也就是说，即使在流体局部参照系下扩散颗粒物也可以有非零的的平均速度这种情况。因此 (2.5.22) 中流密度  $\nu \mathbf{v}$  是流体携带扩散物的宏观流动（流体本身的对流），只有这一项的话，跟着流体（相对于流体局部静止）走会看到扩散物浓度不变  $\frac{d}{dt} \nu = 0$ ，因为扩散物在流体中并没有发生“扩散”，只是保持局部浓度跟流体同步运动。如果将扩散物浓度类比为流体局部内能/热能，那就像是只有对流没有导热的情形。而2.6节Einstein模型和附录此处都在讨论扩散物在外场下整体有宏观流动/体块流动，而其所处的环境流体依然是静止的（没有对流）。这时候 (2.5.22) 中流密度项应该被细分成流体流速/对流部分  $\nu \mathbf{v}_{\text{fluid}}$ ，扩散物整体流速部分  $\nu \mathbf{v}_{\text{diff.}}$ （下标 diff. 表示“扩散” diffusion），和纯粹扩散部分  $\mathbf{j} = -D \nabla \nu$ ，即 (2.5.22) 应该写成  $\frac{\partial}{\partial t} \nu + \nabla \cdot (\nu \mathbf{v}_{\text{fluid}} + \nu \mathbf{v}_{\text{diff.}} + \mathbf{j}) = 0$ ，这样就更不易混淆了。

负号表示粘滞力与  $\mathbf{v}$  方向相反，因而与颗粒数密度梯度方向一致。扩散发生是因为这种阻力被渗透压所克服。遵循导致方程 (2.6.1) 的相同推理，如果  $\nu$  的梯度沿  $x$  方向，那么在均匀温度  $T$  这样一个环境下作用在面积为  $dA$ ，厚度为  $dx$ ，横置于  $x$  方向的小圆盘内颗粒上的力是渗透压力  $dA kT [\nu(x, t) - \nu(x + dx, t)] = -dA kT dx d\nu(x, t)/dx$ 。将此除以圆盘中悬浮颗粒的数量  $dA dx \nu(x, t)$  会得到每个粒子上的渗透压力：

$$F_{\text{osm}} = \frac{-dA kT dx d\nu(x, t)/dx}{dA dx \nu(x, t)} = -\frac{kT d\nu(x, t)/dx}{\nu(x, t)}$$

由于在外力缺席的情况下  $x$  方向并无特殊，对于一般方向的梯度我们有：

$$F_{\text{osm}} = -\frac{kT \nabla \nu}{\nu} \quad (2.6.7)$$

假设粘滞阻力被渗透压完全抵消，我们有

$$0 = \mathbf{F}_{\text{vis}} + \mathbf{F}_{\text{osm}} \quad (2.6.8)$$

这给出了Einstein的公式 (2.6.3)：

$$D = \frac{kT}{6\pi \eta a} \quad (2.6.9)$$

更普遍地，我们应该考虑到粘滞阻力并未被渗透压精确抵消的可能性。在这种情况下，Newton定律给出

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_{\text{vis}} + \mathbf{F}_{\text{osm}} \quad (2.6.10)$$

其中  $m$  是球体质量，加速度  $d\mathbf{v}/dt$  是平均速度对时间的全导数，既包括在固定位置的平均速度变化，也包括颗粒以平均速度从一个点被带到另一个点的平均速度变化：

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \quad (2.6.11)$$

检查方程 (2.6.5)、(2.6.11)、(2.5.22) 和 (2.5.23) 可以看到，加速度的大小只能依赖于  $D$  和  $L$ ，其中  $L$  也是  $\nu$  显著变化的距离尺度。量纲分析告诉我们其量级大小应为：

$$\left| \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right| \approx \frac{D^2}{L^3} \quad (2.6.12)$$

给定  $\mathbf{F}_{\text{osm}}$  的话，这将导致  $|\mathbf{F}_{\text{vis}}|$  的值改变  $mD^2/L^3$  这样一个量级，因而从方程 (2.6.6) 推出的扩散常数值会随之移动一个因子，其量级为

$$\frac{\Delta D}{D} \approx (mD/L^3) \times (L/6\pi \eta a) \approx \frac{mkT}{L^2 (6\pi \eta a)^2} \quad (2.6.13)$$

Einstein给出  $D$  的公式仅在这个修正远小于1时成立。

Einstein没有注意到这个修正，因为他假设外力防止了任何平均运动，因此不存在惯性力。但这个修正会影响Perrin的扩散常数测量中悬浮球小球的水平扩散。我不知道Perrin实验中的参数，但他从水平扩散和竖直分布的测量获得了相近的Avogadro常数值这一事实，表明在他的实验中修正项 (2.6.13) 并不算大。

这也让我们对Navier–Stokes方程 (2.5.16) 的推导更放心了，在该推导中我们假设了作为流体性质变化的尺度量级  $L$ ，其倒数  $1/L$  的二阶项可以忽略。使用  $mv^2 \approx kT$ ，其中  $v$  是典型粒子速度，我们看到百分比修正项 (2.6.13) 的数量级为  $(\mathcal{L}/L)^2$ ，其中  $\mathcal{L} \equiv kT/6\pi \eta a v$  近似是粘滞力减速一个半径  $a$ 、速度  $v$  的颗粒至静止所需的距离。正是这种微观长度  $\mathcal{L}$  与宏观变化尺度  $L$  的比值的二次及更高次方在Navier–Stokes方程的推导中被略掉。