

本章虽冠以“非电解质溶液的热力学”，但此称谓主要出于习惯。热力学理论只能一般地规定热力学函数是哪些状态变量的函数，而无法给出具体的函数表达形式。后者随系统本身的物理化学特性而变化，需要从微观模型出发来建模完成，而这是统计力学的任务。

对于液体混合物(或称溶液)体系，最核心的热力学函数是混合 Gibbs 自由能 $\Delta_{\text{mix}}G$ (由式(??)定义，详见 §??)。一旦获得 $\Delta_{\text{mix}}G$ ，诸多应用便可顺理成章地推出，例如渗透压、化学势与相平衡判据等；相关内容已在 §?? 介绍。

值得说明的是，§?? 貌似给出了各类问题的一些具体表达式，但是它们都是在特定的限制条件下的。例如，在 §?? “气液共存”中，最一般地我们只能得到逸度关系(??)，而由逸度的定义，它无非是化学势的另一种表达方式。后面最终得到“可以用来做题”的拉乌尔定律，包括了“液相是不可压缩的理想液体混合物”以及“气相是理想气体混合物”的假定。实际上，这些理想混合物，无非是抹去了体系的化学特异性的理想体系。一旦化学特异性被引入，实际行为不可能是普适的，而必然依赖化学变量。基本热力学关系是不负责给出化学特异性的，这需从引入化学特异性后的微观模型出发，依赖统计力学来完成。在 §?? 和 §?? 中，依数性和渗透压的可用表达式，都是极稀溶液的情况，也就是溶质-溶质相互作用可以忽略的情况，这也等于抹去了溶质分子的化学特异性。总之，热力学理论是负责给出普适关系的。因此，它要么无法解释具体体系化学特异性造成的行为差异，要么就是在化学特异性不明显的限定条件或理想情况下给出仍然普适但具体明显的表达式。

用于构建凝聚态物质理论的统计力学大致可以分为两种出发点：格子模型和连续空间模型。所谓连续空间的模型，就是假定粒子可以在 3 维空间内任意分布。而格子模型则规定粒子只能放入某个网格(lattice)的格子或位点(cells/sites)中。这个网格可能是在 d 维空间上构建的，并且规定了每个位点周边直接相邻的位点数——称为配位数(coordination number) z 。例如，一个 3 维空间中的立方(cubic)结构网格(参照氯化钠晶体的结构)的配位数就是 6。

本章将仅基于格子模型来介绍，以下是关于这个选择的一些解释说明。

尽管分子或原子是在 3 维空间中连续分布的。但由于凝聚态体系是由原子或分子组成的较紧密堆砌体系，这首先使得“堆砌密度”问题成了一个重要问题(相比于考虑气态体系而言)。由于分子和原子有一定的等效体积——称为排除体积(excluded volume)，在这一体积范围内容不下另一个分子或原子的重叠存在，因此每个粒子邻近的周围只能堆放有限个粒子。对于晶态固体来说，粒子甚至按照固定的点阵和超格子结构来排布，使用相应的格子模型来描述是非常自然的。对于无定形态的体系(玻璃态固体或液体)，排除体积效应仍然存在，平均而言每个粒子周围仍然只能堆放有限个粒子。把格子模型应用于无定形态的体系，其配位数也正是反映了这一情况。只要应用的体系是由极大量分子组成的宏观尺度的体系，同时所关心的问题是热力学平衡态的性质，那么使用格子模型来描述凝聚态物质的性质是不失真的。对于小体系或局域性质，格子模型的离散性会引入假象；而对于非平衡态问题，由于格子模型没有对应的第一原理性运动方程，因此又需要人为引入随机过程模型。在这些特殊类型的问题中格子模型是失真的

格子模型的优势之一是：对粒子空间排布的离散化处理，使得计算构形数——即粒子排布方式的总数——这件艰巨任务有可行性。写出构形数 Ω 是统计力学攻克任一具体体系的第一步。因为就由大量粒子组成的宏观体系而言，熵可通过 Boltzmann 公式 $S = k_B \ln \Omega$ 直接给出。如果假定粒子可在真实空间中任意分布，那么构形数的计算就变得非常复杂，甚至不可能。格子模型的离散化处理使得构形数总是有望通过组合数来给出，往往比连续空间的统计力学模型更有希望写下具体的表达式。至今，基于格子模型的 UNQUAC (UNiversal QUAsiChemical) 模型仍然是化工领域预测液态混合物热力学性质的主流方法之一。对于初学者，用格子模型在教学上的优势是可以使学生在刚开始就直观地看到分子尺寸和拓扑结构(一个分子占据格子的数量和形状)、堆砌性(配位数)、分子间相互作用造成的局域相性的凝聚态统计的基本因素的影响。这些因素固然也是连续空间模型的统计力学要考虑的因素，但由于连续空间模型的复杂性，初学者容易陷入过于繁琐的数学形式和艰难的近似操作，而难以直观地理解这些因素的影响。

然而，现代统计力学处理无定形体系早已勇于采用连续空间的模型。它的第一原理性保证了平衡态与非

平衡态、大尺度与小尺度之间的理论衔接,而且在它基础之上所作的多体相互作用近似和跨尺度耦合办法在近年来也愈趋成熟。这类统计力学理论对于高分子体系又分为两类。一类是基于粒子的统计力学,不管是小分子,还是高分子链段,都明确视为可数的质点。另一类是基于场论的统计力学,视高分子链为连续曲线。前者的代表性著作有(仅限于溶液的平衡态统计)

- 孙民华, 牛丽. 液态物理概论 [M]. 北京: 科学出版社, 2013
- S. Rice, P. Gray (1965), *The Statistical Mechanics of Simple Liquids*, Interscience
- J.-P. Hansen, I. McDonlad (2013), *Theory of Simple Liquids*, 4th ed., Academic Press
- 山川裕巳/Hiromi Yamakawa (1971), *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row

后者可参考

- H. Kleinert (1995), *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, and Polymer Physics*, 2nd ed., World Scientific
- H. Fujita (1990), *Polymer Solutions*, Elsevier