

热力学与统计物理

Thermodynamics and Statistical Physics

# 第十一章 非平衡态统计理论初步

## Ch.11 Statistical Theory of Non-Equilibrium

刘世东

Shidong Liu

School of Physics and Physical Engineering  
Qufu Normal University



April 10, 2023

# 本章目录

1 玻尔兹曼方程的弛豫时间近似

2 气体的黏性现象

3 金属的电导率

4 玻尔兹曼积分微分方程

5  $H$  定理

6 细致平衡原理与平衡态的分布函数

# 引言

一般, 在热学和热统课程中, 我们的主要精力在平衡态问题. 平衡态是一种理想状态, 而非平衡态才是常态. 从大量的物理课程中我们可以学到一点:

先研究理想情况, 将理想情况研究透彻, 然后再研究偏离理想的情况; 此时可以将非理想情况再进一步区分: 偏离理想一点点, 偏离理想很大...; 对于偏离理想一点点的情况往往是采用 ‘大’ 近似进行处理——即所谓初级理论.

当浓度、温度、或流体的运动速度在空间分布不均匀时, 系统处于非平衡态, 将产生物质、热量或动量的传递, 即输运现象.

统计力学中的非平衡态统计理论与热力学/热学中的输运过程是对应关系.

输运现象的宏观知识: 牛顿粘性定律, 菲克定律, 傅里叶定律——我们热学中学的都是近似——偏离平衡态不远的情况... 输运现象涉及两个关键点: 热运动 and 碰撞, 一般热运动用平均速率描述, 碰撞用平均自由程描述——回想学过的输运系数的表达式中是不是含有平均速率与平均自由程.

# 玻尔兹曼方程的弛豫时间近似

平衡态和非平衡态的分布函数的区别在于：平衡态的粒子分布函数不含时间，而非平衡态的含时间。

设  $f(x, y, z; v_x, v_y, v_z; t)$  表示  $t$  时刻空间体积元  $d\tau = dx dy dz$  与速度体积元  $d\omega = dv_x dv_y dv_z$  内的分子数。

经证明： $f(x, y, z; v_x, v_y, v_z; t)$  的时间演化满足

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \left( v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + a_x \frac{\partial f}{\partial v_x} + a_y \frac{\partial f}{\partial v_y} + a_z \frac{\partial f}{\partial v_z} \right) - \frac{f - f_0}{\tau_0} \quad (1)$$

此即玻尔兹曼方程的弛豫时间近似。  $\tau_0$  表示弛豫时间；  $a$  为加速度。

蓝色：表示分布函数因分子运动引起的变化率；

红色：表示分布函数因碰撞引起的变化率——是一个近似，只适用于偏离平衡态很小的情况。本质是对碰撞作用的近似。

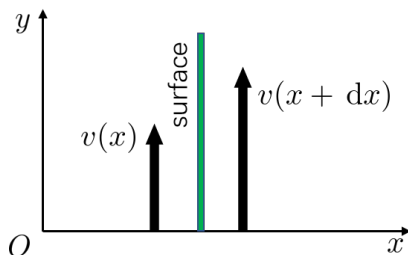
对于定常状态，  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ 。

# 气体的黏性现象：宏观理论

黏性现象是由系统内部速度不均匀造成的, 可以用牛顿黏性定律描述, 即单位时间内穿过单位面积的动量 (动量通量密度) 正比于速度梯度, 数学表述为

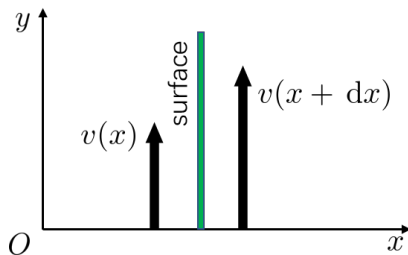
$$\frac{dK}{dt} = -\eta \frac{dv}{dx} dS \quad (2)$$

其中  $\eta$  表示黏度, 单位 Pa·s.



微观解释: 定向动量大的分子和定向动量小的分子因热运动, 相互之间发生交换, 因此相当于存在动量交换, 于是产生力—黏性力.

# 气体的黏性现象：宏观理论



根据麦克斯韦分布可知，单位时间通过单位面积的分子数可以用泄流速度表示（近似情况下）——热学/热力学简单理论.

统计理论:

经计算证明：单位时间通过单位面积的净动量（正-> 负）为

$$\frac{dK}{dSdt} = - \int_{-\infty}^{+\infty} m v_y v_x f d\omega \quad (3)$$

式中的分布函数  $f$  不再是我们熟知的平衡态下的麦克斯韦分布, 而是非平衡态下的分布函数. 只考虑定常流动, 即  $\partial f / \partial t = 0$ , 定向速度只在  $x$  方向有梯度, 且无外力作用, 故根据玻尔兹曼方程的弛豫时间近似, 即方程(1)得

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} = - \frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \quad (4)$$

进一步假设定向速度梯度非常小 (换句话说, 如果我们要求不高, 此时系统可以认为是平衡态), 因此可以将  $f$  在平衡态附近泰勒展开, 只取一级近似有

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} \quad (5)$$

故有

$$v_x \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} = - \frac{f^{(1)}}{\tau_0} \quad (6)$$

有定向宏观速度的 (局域) 平衡态分布函数为

$$f^{(0)} = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} [v_x^2 + (v_y - v_0(x))^2 + v_z^2]} \quad (7)$$

将(7)代入(6)可得  $f^{(1)}$ , 再将  $f^{(1)}$  的表达式代入(5)得

$$f = f^{(0)} + \frac{dv_0}{dx} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} v_x \tau_0 \quad (8)$$

将上式代入(3)并于牛顿黏性定律比较可得黏度得统计表达式为

$$\eta = -m \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 v_y \tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} d\omega \quad (9)$$

计算可得

$$\eta = nm\bar{\tau}_0 \overline{v_x^2} \quad (10)$$

计算过程中  $\tau_0$  用  $\bar{\tau}_0$  近似—某种近似值,  $\overline{v_x^2}$  表示局域平衡时  $x$  非常上的速度的方均值, 为  $\overline{v_x^2} = kT/m$ , 故

$$\eta = nkT\bar{\tau}_0 \quad (11)$$



$$\eta = nkT\bar{\tau}_0$$

弛豫时间的量级一般与相邻两次碰撞的平均时间间隔相同, 可以用平均自由程  $\lambda$  和平均速率  $\bar{v}$  的比值近似, 即

$$\bar{\tau}_0 \simeq \frac{\lambda}{\bar{v}} \quad (12)$$

故

$$\eta = nkT \frac{\lambda}{\bar{v}} \propto \sqrt{T} \quad (13)$$

热学中的黏度表达式

$$\eta = \frac{1}{3}nm\bar{v}\lambda \quad (14)$$

(13)如何变到(14)???

注意(13)和(14)谈不上谁比谁准确, 反映出的物理信息或者过程完全相同, 没有任何差异.

# 欧姆定律

$$J_z = \sigma E_z \quad (15)$$

假设只存在电场  $E_z$  沿  $z$  方向, 故只在  $z$  方向有电流—带电粒子的定向流动形成电流;  $J_z$  为电流密度.

对电导率的一般性估算: 假设电荷  $q$ , 电场  $E$ .

根据电流的定义有

$$I = qnvS \quad (16)$$

进而电流密度为

$$J = qnv \quad (17)$$

电荷在电场的作用下做定向运动/漂移, 由于碰撞, 对上述速度  $v$  做如下近似: 两次碰撞之电荷加速, 碰撞后重新加速, 故根据牛顿运动定律有

$$v = at = \frac{F}{m}t = \frac{Eq}{m}t \quad (18)$$

联立(17)与(18)得

$$J = \frac{q^2 n t}{m} E \quad (19)$$

与欧姆定律比较可以得到

$$\sigma = \frac{q^2 n t}{m} \quad (20)$$

对上式优化:  $t$  用电荷的相邻两次碰撞的平均时间间隔  $\tau$  代替, 则

$$\sigma = \frac{q^2 n \tau}{m} \quad (21)$$

以上对电导率的推导过程/模型及其简单, 但是足以定量/半定量反映出电导率的影响因素. 后面会发现, 用复杂晦涩的统计理论得到的结果与(21)式完全相同.....

# 玻尔兹曼方程弛豫近似求金属电导率

设  $f$  表示电子的一个量子态上的平均电子数. 根据费米分布

$$f = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1} \quad (22)$$

以上是平衡态的情况, 不存在外场. (存在外场时, 电子系统不是平衡态).

下面讨论存在外场, 但是外场很弱的情况.

根据态密度, 可知单位体积内速度空间元内的电子数为

$$f \cdot 2 \frac{m^3}{h^3} d\omega \quad (23)$$

电流密度可以表示为

$$J_z = -e \int v_z f \cdot 2 \frac{m^3}{h^3} d\omega \quad (24)$$

考虑定常流动, 且  $f$  在位置空间不发生变化, 则玻尔兹曼方程弛豫时间近似(1)变为

$$-\frac{eE}{m} \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \quad (25)$$

外场弱, 泰勒展开, 取一级近似, 经计算得

$$f = f^{(0)} + \tau_0 \frac{eE}{m} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \quad (26)$$

(26)代入(24)得

$$J_z = -\frac{e^2 E_z}{m} \int \tau_0 v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \frac{2m^3 d\omega}{h^3} \quad (27)$$

根据费米分布特点:  $f^{(0)}$  只有在  $\varepsilon \simeq \mu$  处才有变化, 因此令  $\tau_0$  的值等于一个定值  $\tau_F$  表示电子在费米能级处的弛豫时间. 故经过一系列计算得

$$J_z = \frac{e^2 n \tau_F}{m} E_z \quad (28)$$

与欧姆定律比较得

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau_F}{m} \quad (29)$$

$\tau_F$  可以用电子在费米能级处的平均自由程和费米速率的比值近似.

# 玻尔兹曼积分微分方程

## 玻尔兹曼方程的弛豫时间近似

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left( v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + a_x \frac{\partial f}{\partial v_x} + a_y \frac{\partial f}{\partial v_y} + a_z \frac{\partial f}{\partial v_z} \right) = -\frac{f - f_0}{\tau_0} \quad (30)$$

作变实际就是分布函数的时间全微分 (已包含外力作用, 因含有加速度), 右边是碰撞对分布函数造成的影响的近似—弛豫时间近似。

按照上述说明, 我们可以将玻尔兹曼方程的精确形式写作如下

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left( v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + a_x \frac{\partial f}{\partial v_x} + a_y \frac{\partial f}{\partial v_y} + a_z \frac{\partial f}{\partial v_z} \right) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \quad (31)$$

其中  $\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c$  表示碰撞项对分布函数产生的影响, 一般称之为 ‘碰撞项’, 是一个概念式. 具体表达式视具体情况而定.

在对碰撞过程进行模型近似后, 可以计算碰撞项的表达式. 其中的一个最简单模型:

将分子视作刚性球 (见于范式气体, 输运过程), 分子之间的碰撞以二体碰撞为主 (气体足够稀薄, 理想气体), 假设碰撞为弹性碰撞 (见于力学), 进一步假设碰撞作用力只沿着两分子球中心连线 (常见力均如此), 且碰撞过程中只存在平动动能的交换 (单原子分子).

如上, 碰撞项可以写作

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \iint (f'_1 f' - f_1 f) d\omega_1 \Lambda d\Omega \quad (32)$$

其中  $\Lambda d\Omega$  表示虚球对应的碰撞柱体体积元;  $f = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ ;  $f_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$ , 上标 ' 表示对应的反碰撞.

联立以上两式得玻尔兹曼积分微分方程.



# H 定理

H 定理是玻尔兹曼 1872 年 (?) 为研究趋向平衡问题提出的.

玻尔兹曼引入泛函 (为何.....)

$$H = \iint f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\tau d\omega \quad (33)$$

H 对时间  $t$  求全微分, 利用玻尔兹曼积分微分方程, 经过一系列计算可得

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (34)$$

当且仅当  $f'_1 f' = f_1 f$  时, 上式取等号, 此即 H 定理—玻尔兹曼微分积分方程导致函数  $H$  永不随时间增加.

# $H$ 定理与平衡

碰撞导致分布函数发生变化, 此由玻尔兹曼方程描述; 碰撞的最终结果是让系统达到平衡态. 故联合起来:  $H$  定理给出了趋向平衡的标志—与熵增加原理类似: 孤立系的熵永不减少.

注:

- 1  $H$  定理只适用于稀薄单原子经典气体;
- 2  $H$  定理是一个统计规律而不是力学规律;
- 3  $H$  定理从统计观点论证了趋向平衡的不可逆性.

# 细致平衡原理

$H$  定理指出, 系统达到平衡时, 分布函数必须满足

$$f'_1 f' = f_1 f \quad (35)$$

即平衡时, 任何单元的正碰撞和反碰撞相互抵消.

凡是一个元过程相应的元反过程相互抵消时, 称之为细致平衡. 如果满足细致平衡, 则总的平衡也满足;  $H$  定理又指出, 总的平衡必须保证细致平衡. 因此

总的平衡必须由细致平衡来保证——细致平衡原理.

根据细致平衡原理和玻尔兹曼积分微分方程可以求得平衡态下的分子的分布函数 (略).