

統計熱力学講義

胡照林 編

中国科学技术大学化学系

1980年8月

目 录

第一章 統計热力学原理	(1)
§ 1.1. 引言	(1)
§ 1.2. 基本假設	(3)
§ 1.3. 定域系的統計 (麦——玻分布).....	(4)
§ 1.4. 热力学第一、二定律之合律及熵公式	(10)
§ 1.5. 近独立粒子系統的热力学函数和配分函数的两种形式	(12)
§ 1.6. 近独立非定域粒子系統量子統計——B—E 統計和 F—D 統計	(16)
§ 1.7. 数学处理	(21)
§ 1.8. 量子統計还原为經典統計的条件	(24)
§ 1.9. 由量子統計推导热力学	(26)
§ 1.10. 結果摘要.....	(29)
第二章 理想气体	(31)
§ 2.1. 分子运动能級的分类和配分函数因式化	(31)
§ 2.2. 平移运动和理想气体各定律	(34)
§ 2.3. 单原子分子的配分函数及热力学量	(36)
§ 2.4. 常溫下双原子分子的配分函数及热力学量	(38)
§ 2.5. 低溫下氢气的比热	(44)
§ 2.6. 高溫下非諧性及振——轉相互作用的修正	(45)
§ 2.7. 激发电子态的貢獻	(49)
§ 2.8. 多原子分子的配分函数和热力学量	(50)
§ 2.9. 振动貢獻的近似計算	(56)
§ 2.10. 化学平衡常数的計算.....	(58)
§ 2.11. 化学反应速率常数的計算.....	(62)
第三章 非理想气体	(65)
§ 3.1. 正則系綜配分函数和功函表达式	(65)
§ 3.2. 非理想气体的配分函数	(68)
§ 3.3. 一級近似 (短程力下的初步結果).....	(71)
§ 3.4. 分子間作用势的一般分析	(74)
§ 3.5. 两个简单的分子間作用势模型	(77)
§ 3.6. 林納德——琼斯势 (L—J 势) 的第二維里系数.....	(82)
§ 3.7. 高阶維里系数和高压下状态方程	(86)
§ 3.8. 热力学函数的維里表示	(91)

第四章 固体的热性質	(94)
§ 4.1. 概述	(94)
§ 4.2. 連續彈性体的簡正振動	(97)
§ 4.3. 黑体輻射的理論推导	(99)
§ 4.4. 愛因斯坦近似	(100)
§ 4.5. 德拜近似	(101)
§ 4.6. 电子及原子核运动对配分函数的貢獻	(103)
§ 4.7. 德拜近似中原子晶体的热力学函数	(103)
§ 4.8. 德拜近似的實驗檢驗	(106)
§ 4.9. 分子晶体	(109)
§ 4.10. 晶格动力学理論初步	(110)
§ 4.11. 金属的电子比热	(116)
§ 4.12. 电子气的热力学函数	(122)
§ 4.13. 合金中的有序——无序轉变	(125)
§ 4.14. 易辛模型和平均場近似解	(134)
§ 4.15. 一維易辛模型的精確解 (矩陣法)	(138)
第五章 正常液体	(143)
§ 5.1. 几个粗糙模型	(144)
§ 5.2. 粗糙模型的热力学函数	(146)
§ 5.3. 熔点和沸点的热力学理論	(147)
§ 5.4. 分子間作用势和对比态方程	(150)
§ 5.5. 林納德——琼斯和德文沙液体理論 (L—J—D 理論)	(154)
§ 5.6. 状态方程和临界参数	(158)
§ 5.7. 小体积和低溫下液体的計算結果	(161)
§ 5.8. 液——汽平衡	(164)
§ 5.9. 热膨胀系数和压缩系数	(166)
§ 5.10. 定压比热	(168)
§ 5.11. 正常液体的声速	(170)
§ 5.12. 液体的微扰理論大意	(172)

第一章 统计热力学原理

§ 1.1. 引言

统计热力学是从分析物质的微观粒子的力学运动及相互作用特性出发，应用统计方法，阐明物质宏观平衡性质的一门学问。它在自然科学中的作用，也可以理解为建立了微观与宏观之间的某些普遍联系。我们在本课程中所着眼的微观，仅限于组成物质的原子，分子，电子，光子、声子等等。宏观，一般指可以直接观察的程度。目前，研究物质宏观平衡性质已成熟了两套理论与方法：一套是完全从人们长期的实践与观察中归纳出的热力学三条基本定律出发，这可称为热力学的唯象理论。另一套就是本课程要介绍的，从组成物质的微观粒子的力学运动特性和相互作用特性出发，靠严格的推理建立的热力学理论。这也称为热力学的微观理论。在这里，热力学的三条基本定律是可以严格证明的。统计热力学将通常的热力学唯象理论上升到理性的阶段，因而，它决不是前者的简单重复，而包含有许多新的内容。也正鉴于这方面的考虑，我国著名的力学家钱学森教授进一步提出和创立了物理力学这一新学科。

在理论物理学中，统计热力学包括在统计物理学或统计力学之中，并构成后者的主要方面。只是通常认为，统计物理学包含更加广泛的内容，既有平衡性质的研究，也有非平衡和趋向平衡的探讨。我们将只讨论系统达到平衡后的热力学特性，为切题起见，定名为统计热力学。

一般都可以想象到，物质的宏观特性必定是由其微观运动特性所规定。这种想法也是深入研究宏观特性的一个自然的发展。不从微观角度去认识 and 解释各种各样的宏观现象，许多问题都讲不清楚。比如，物质为什么有气、液、固三种物态，同一条件下为什么有的物质是气态，有的是液态、固态，有的两种或三种物态又可以同时存在等等。就是这些常见的简单现象，也只有从微观特性上去认识才能说清楚。当然，要从微观角度去认识和掌握这些宏观规律，只有在人们对原子分子在微观世界的运动规律真正掌握之后才有可能。这个前提在本世纪升年代量子力学确立之后便已具备。不过，历史上也正是人们想要深入解释一些宏观现象，而促进了量子论的建立。

从目前的发展水平看，统计力学的成功是惊人的。它只用一个最普通的基本假设，却成功地解释了各种各样的自然现象。以致一些理论物理学家称赞它是理论物理学中最精彩的一门。

本章，我们将简要叙述统计热力学的基本理论和方法。以后各章再分别介绍它在各类系统（气、液、固）中的具体应用。我们将着重从物质的微观特性参数（为原子分子的光谱数据，分子间相互作用特征参数等）计算热力学函数这一重要方面。并力求讲清楚通过基本的物理分析和有效数学处理解决实际问题的过程。

統計熱力學原理，集中體現為吉普斯 1902 年所發展的系綜原理。其中心是論述從各類宏觀系統的微觀量求相應宏觀量的原則與方法。所謂微觀量，是指系統在每一瞬間狀態所具有的任何物理量。比如，我們可以用整個系統定態薛定格方程的任一波函數表征系統的一個微觀狀態，物理量在這些微觀狀態中的取值都稱為微觀量。以後會看到，當系統是由近獨立粒子組成時（也包括粒子的部分自由度為近獨立），微觀量又都可一步表示為單個粒子所具有的物理量。宏觀量一般均指物理量的宏觀測量值。

我們知道，對任何已達到平衡的熱力學系統，其宏觀量是不隨時間變化的。然而，即使對所謂孤立系統，從微觀尺度看，總會存在某些來自系統內部、外部的含時擾動（如輻射過程等）。因而，系統絕不會真實地處在某一定態之中，而是在一系列符合某些條件的“定態”中一刻不停地變換着。以致，任何宏觀測量都只能反映這一系列隨時間變化着的微觀狀態所產生的平均效果，宏觀熱力學量都是相應微觀量的統計平均。這當然是一件慶幸的事情。不然，要真正靠建立和求解宏觀系統（ 10^{23} 個粒子）的薛定格方程來計算系統的性質，是根本辦不到的。通過這種非常一般的分析（當然不是嚴格證明），我們提出統計力學聯系微觀量與宏觀量的一個基本觀點：

系統的宏觀量，都是在測量時間內，系統所有可及微觀狀態相應微觀量的統計平均值。

這個基本觀點的正確性只能由與實驗的比較來檢驗。這裡的平均是測量時間內的平均，而要真正得到各物理量隨時間的變化當然很困難。玻爾茲曼和吉布斯提出計算這種平均值的另一途徑：將實際系統在測量時間內各時刻的一系列微觀狀態，想象為許許多多有相同哈密頓的系統在同一時刻所具有的狀態。這些用於獲得平均值的想象中“系統”的全体，便稱為系綜。這樣設想以後，求一個實際系統的時間平均值便轉變為系綜的平均了。所以，系綜是為了求平均而採用的一種方法（概念工具），不是實體，也不是假設。比如，要得到骰子特定一面向上的几率，應該將這顆骰子連續投擲多次，計算一段時間內骰子特定面向上的變化並求平均。但也可以設想有許許多多人，每人手里拿一顆與那顆骰子完全相同的骰子，在同一時刻擲下去，觀察特定一面向上的骰子數並求平均，後者的方法便是系綜平均方法。

但是，在本章中，我們將不直接用嚴密的系綜法來討論普遍情形下的平均值，而只針對一種比較簡單但非常有用的特殊情形，即研究近獨立粒子組成的系統。所謂“近獨立”，是指粒子間幾乎沒有相互作用。我們覺得，用這種近獨立粒子系統來介紹統計熱力學原理將便於初學者理解，不用引入任何抽象的概念。而且，普遍情形的系綜方法的基本骨架與之完全相仿，這留待第三章中扼要介紹。

另外，我們也將不完全照搬吉布斯以經典力學建立的統計體系（1902 年，當時量子力學還未確立），而將直接引用更準確的量子力學語言和概念。實際上，這只要作簡單的替換就可以了。如：將描寫系統運動狀態的各粒子的位置坐標和動量坐標（具體表示為經典相空間內的代表點）替之以表征系統微觀狀態的波函數 Ψ ，將系統的經典哈密頓換之以相應的算符。這樣作的目的無外乎使敘述更準確、簡明。因為求平均值時，必須清數微觀狀態數。量子力學表示中，定態波函數的數目 Ψ 是明確可數的（即使這個數目可能有無限多），而且這個數目也不受坐標選擇的影響。但經典相空間的代表點的數目清數起來必然有含混之處（空間的點是連續變化的）。但又為實際應用的方便，我們也要給出經典力學形式的某些表达式，並簡要證明量子力學形式的公式與經典力學相應公式如何互換。

§ 1.2. 基本假设

我們在上一节已一般地談到平衡系統的宏觀量是相应微觀量的統計平均值。使問題集中在如何正确表达系統的微觀状态、微觀量以及如何正确地求平均两个方面。

我們考虑一个与外界沒有相互作用的孤立系統，它的状态可以用定态薛定格方程描述：

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (1-2-1)$$

这里， $\mathcal{H}$ 是系統的哈密頓算符， Ψ 是描述系統状态的波函数， E 是相应的能量本征值。当然，严格說来，(1-2-1) 只能是一个近似的方程，因为总会存在某些与時間有关的微扰为我們所忽略。这些微扰的作用仅在于引起系統在滿足方程 (1-2-1) 的一系列 Ψ 中一刻不停地跃迁。如上节所述，这是一件很幸运的事情，它使我們并不需要真正通过求解方程 (1-2-1) 来得到系統的宏觀平衡性質，而只要設法找到这許許多多个可能定态的数目，然后通过适当的平均而得到宏觀量。

現在，我們针对近独立粒子系統来清数这些可能的定态。設系統包含有 N 个近独立的相似粒子，則系統的哈密頓与波函数分別为

$$\mathcal{H} = H(1) + H(2) + \cdots + H(N) \quad (1-2-2)$$

$$\Psi = \psi(1)\psi(2)\cdots\psi(N) \quad (1-2-3)$$

(先不計 Ψ 的对称性和归一化因子)

式中， $H(i)$ 为第 i 粒子的哈密頓算符， $\psi(i)$ 为描述第 i 粒子状态的波函数，它由单个粒子的定态薛定格方程确定：

$$H\psi = \epsilon\psi \quad (1-2-4)$$

式中 ϵ 为单个粒子的能量本征值。比如对綫性諧振子有

$$\epsilon = \epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (1-2-5)$$

($v=0,1,2,\cdots$ 为振动量子数， h 为普朗克常数， ν 为諧振子的頻率。)

对边长为 a, b, c 的长方盆中的无結構自由質点，有

$$\epsilon = \epsilon_{l,m,n} = \frac{h^2}{8\pi^2 M} \left[\frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \right] \quad (1-2-6)$$

(M 为粒子的質量， $l, m, n=1,2,3,\cdots$ 为平动量子数。)

現在要問：是否将 N 个近独立粒子的单个本征函数 ψ 序列中任选一些相乘，組成 (1-2-3) 式的 Ψ ，就是系統的一个微觀状态呢？不然，根据我們給定的条件，至少下面两个限制必須滿足：

1) N 个粒子的能量之和应等于孤立系統的总能量 E ，即

$$\sum_r n_r \epsilon_r = E \quad (1-2-7)$$

2) 孤立系統的总粒子数为定值 N ，即

$$\sum_r n_r = N \quad (1-2-8)$$

这里， ϵ_r 为单个粒子能量本征值序列中任一个， n_r 为系統中具有能量 ϵ_r 的粒子数。通常，將滿足 (1-2-7) 与 (1-2-8) 两个限制条件 (或許还有其它限制条件) 的一組

$(n_0, n_1, n_2, \dots, n_r, \dots) \equiv \{n_r\}$ 称为系統的一种分布。显然，当 ϵ 的可取值很多， N 很大时，分布 $\{n_r\}$ 的数目也是非常大的（因为变数 $n_0, n_1, \dots, n_r, \dots$ 很多，而限制方程只几个）。

应该指出，对微观状态的限制将因给定条件之不同而异。如对 N 个近独立定域粒子系統，只要满足 (1-2-7) 和 (1-2-8) 的 ψ 都是可及的微观状态。而对 N 个相似粒子的近独立非定域系統，还应加上对称性限制。具体条件是

3) 对自旋为 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍或零的粒子（玻色子）， ψ 必须满足对任一对粒子的坐标交换为对称；而对自旋为 $\frac{h}{2\pi}$ 的半整数倍的粒子， ψ 必须满足对任意一对粒子的坐标交换为反对称。

在某些特殊場（如无边界場等）的研究中，还要考虑系統的动量与角动是守恒的限制。在下一节，我們再来詳細討論定域和非定域相似粒子系可及态的清数以及微观量的正确表示。現在，我們先假定已得到了满足一定条件的可及态数目和相应的微观量表示，看如何正确地平均才能得到宏观量。

关于求平均的法則，虽然有許多文章和書刊提供了这样那样的說明或証明，我們还宁愿称它为一个基本假設，它的正确性应由所导出的結果与实验相符与否来判断。基本假設說：

所有可及微观状态出現的几率相等

应该承認，这是一个很自然的假設，因为人們找不到哪一个或哪一些微观状态享受优先的理由。所有可及态都只受相同限制条件的制约。当然，如果在某問題中，用等几率假設导出的結果与实验不符，那便应该仔細研究可能存在的特殊情况。比如，擲骰子，質地均匀时每面朝上的几率都是 $1/6$ ，如果有人搞了鬼，在骰子中注入水銀，那情况就不同了。但这也不要紧，只要弄清了問題所在，补上特殊因素，求平均的理論框架将仍然可用。

細心的人会看到，用这种統計平均求宏观量的办法，解决了一个表面看去很矛盾的問題：我們在并不准确知道每个粒子行为和状态的情况下，却能准确预言这些粒子組成的整体系統的平衡性質。其实这并不奇怪，类似的問題在日常生活中也常見。比如，我們并不需要，也不可能准确掌握北京与上海每个人的具体活动情况，却可以肯定地說出每天北京与上海之間的直达客运列車必定滿員。又比如，給你一盒硬币，不当心掉落在地上，硬币正面和背面向上的枚数必定大致相同（如果硬币的数目很多），尽管哪一枚朝上，哪一枚朝下是完全不能肯定的。同样的道理，可以想象出热力学系統中发生的情况。系統通常包含有 10^{23} 个粒子，每个粒子有一系列的本征态，虽然我們并不知道哪一个粒子处在哪个本征态，但它們的集体肯定会表现出某些稳定不变的性質。实际上，热力学量与热力学定律都是这种統計規律的表现，所以只有当粒子数 $N \gg 1$ 时，这些規律才有意义。

§ 1.3. 定域系的统计(麦克斯威—玻尔兹曼分布)

我們着手研究由 N 个近独立相似粒子組成的定域系統。定域，即指每个粒子只在自己独有的小范围内运动，因而这些相似粒子可以通过它們在空間的位置不同来識別（比如，編上号 $1, 2, \dots, N$ ）。例如， N 个綫性諧振子組成的固体系統便是定域系之一例。因为这 N 个

粒子可以从空间位置予以识别，故不需要考虑 Ψ 的对称性，描写系统微观状态的波函数 Ψ 有以下简单形式：

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \psi(i) \quad (1-3-1)$$

$\psi(i)$ 是第 i 个粒子的本征函数，正如上节所述，它是单个粒子薛定格方程 (1-2-4) 的解。其限制条件是

$$\begin{cases} \sum_r n_r \epsilon_r = E \\ \sum_r n_r = N \end{cases} \quad (1-3-2)$$

下面我们具体清数 Ψ 的数目。

(一) 如果单个粒子的量子能级是非简并的，即每个能量本征值只对应一个本函数（能量本征值与本征函数一一对应），则与一特定分布

$$\left. \begin{aligned} n_\sigma \epsilon_\sigma + n_\tau \epsilon_\tau + \cdots + n_\omega \epsilon_\omega &= E \\ n_\sigma + n_\tau + \cdots + n_\omega &= N \end{aligned} \right\} \quad (1-3-2)'$$

($\epsilon_\sigma, \epsilon_\tau, \cdots, \epsilon_\omega$ 是单个粒子能量本征值序列中某一组值)

对应的 Ψ 总数应该是

$$\Omega_c = \frac{N!}{n_\sigma! n_\tau! \cdots n_\omega!} \quad (1-3-3)$$

这些本征函数分别取以下形式，如

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \psi_\sigma(1) \psi_\sigma(2) \cdots \psi_\sigma(n_\sigma) \psi_\tau(n_\sigma+1) \cdots \psi_\tau(n_\sigma+n_\tau) \cdots \psi_\omega(N) \\ \Psi_2 &= \psi_\sigma(n_\sigma+1) \psi_\sigma(2) \cdots \psi_\sigma(n_\sigma) \psi_\tau(1) \cdots \psi_\tau(n_\sigma+n_\tau) + \cdots + \psi_\omega(N) \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

式 (1-3-3) 的值可以作如下理解：先设 $n_\sigma = n_\tau = \cdots = n_\omega = 1$ ，则 Ψ 为 N 个不同本征函数乘积的形式，如

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \psi_\sigma(1) \psi_\tau(2) \cdots \psi_\omega(N) \\ \Psi_2 &= \psi_\sigma(2) \psi_\tau(1) \cdots \psi_\omega(N) \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

这些 Ψ 的总数应该是 $N!$ 。因为对粒子 1 来说，可以在 $(\sigma, \tau, \cdots, \omega)$ 共 N 个不同的本征态中任占一个，共有 N 种选择。粒子 2 在粒子 1 选定之后，只可能有 $N-1$ 种选择，依次类推。

现进一步向一般情形推进，设 $n_\sigma = 3$ ，其余 $n_\tau = \cdots = n_\omega = 1$ 。此时，显然在三个同处在 Ψ_σ 态的粒子之间编号的交换并不产生新的状态，即 $\Psi = \psi_\sigma(1) \psi_\sigma(2) \psi_\sigma(3) \psi_\tau(4) \cdots \psi_\omega(N)$ 与 $\Psi = \psi_\sigma(2) \psi_\sigma(1) \psi_\sigma(3) \psi_\tau(4) \cdots \psi_\omega(N) \cdots$ 是完全相同的。这表明原先得到的 $N!$ 个 Ψ 中重复计算了 $3!$ 倍。对这种情形应该是

$$\Omega_c = \frac{N!}{3!}$$

同样的分析，可以得出式 (1-3-3)。

注意，(1-3-3) 只是对一种特定分布 (1-3-2) 得到的可及态数目，满足限制条件 (1-3-2) 的分布是很多的，所以，定域系总的可及态数目应该对各种分布的可及态数目求和，即

$$\Omega = \sum_{\{n_r\}} \frac{N!}{n_0! n_1! \cdots n_r! \cdots} \quad (1-3-4)$$

$$(\sum_r n_r \epsilon_r = E, \sum_r n_r = N)$$

例. 已知 $N=4$, $\epsilon_r=0, 1, 2, 3, 4, \cdots e.u.$

若系統总能量为 $E=3e.u.$

求分布数, 可及态数以及每种分布出現的几率。

解: 分布序号, $\{n_r\} = (n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, \cdots)$, $\Omega_c = \frac{N!}{\prod_r n_r!}$

$$\text{No.1.} \quad (3, 0, 0, 1, 0, \cdots) \quad \Omega_1 = \frac{4!}{3!} = 4$$

$$\text{No.2.} \quad (2, 1, 1, 0, 0, \cdots) \quad \Omega_2 = \frac{4!}{2!} = 12$$

$$\text{No.3.} \quad (1, 3, 0, 0, 0, \cdots) \quad \Omega_3 = \frac{4!}{3!} = 4$$

$$\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3 = 20$$

因为各种状态出現的几率相等, 某种分布出現的几率将与該分布所包含的状态数成正比。故

$$\text{分布 1 出現的几率 } P_1 = \frac{\Omega_1}{\Omega} = \frac{4}{20} = \frac{1}{5}$$

$$\text{分布 2 出現的几率 } P_2 = \frac{\Omega_2}{\Omega} = \frac{12}{20} = \frac{3}{5}$$

$$\text{分布 3 出現的几率 } P_3 = \frac{\Omega_3}{\Omega} = \frac{4}{20} = \frac{1}{5}$$

由这个简单的例証可以看出, 尽管每个微观状态出現的几率相等, 但各种分布出現的几率将是很不相同的。这种不同随 N 的增加而变得越来越尖锐。在下面将詳細討論。

(二) 如果单个粒子的量子能級是簡併的, 并且对应 $\epsilon_0, \epsilon_1, \cdots, \epsilon_r, \cdots$ 的簡併度分别为 $g_0, g_1, \cdots, g_r, \cdots$ 。即有 g_0 个不同的本征函数具有同一能量本征值 ϵ_0 , 有 g_1 个不同本征函数具有同一能量本征值 $\epsilon_1, \cdots$ 。这 $g_0, g_1, \cdots, g_r, \cdots$ 个不同本征函数中的每一个都可以用来构成 Ψ 。現有 n_0 个粒子都可以从 g_0 个不同本征函数中挑选任一个而得到可及态数目 (1-3-4), 这个总数应是 $\underbrace{g_0 \cdot g_0 \cdots g_0}_{\text{共 } n_0 \text{ 个}} = g_0^{n_0}$, 依次类推, 此时可及态总数应是

$$\Omega = \sum_{\{n_r\}} \frac{N! \prod_r g_r^{n_r}}{\prod_r n_r!} (\sum_r n_r \epsilon_r = E, \sum_r n_r = N) \quad (1-3-5)$$

这是最一般情形下定域系的可及态总数。

根据我們的基本假設, 每种分布出現的几率应与它所包含的微观状态数成正比。先不計比例常数, 各种分布出現的相对几率应为

$$W = \prod_r \frac{g_r^{n_r}}{n_r!}, \quad (\sum_r n_r \epsilon_r = E, \sum_r n_r = N) \quad (1-3-6)$$

当系統給定之后, $g_0, g_1, \dots, g_r, \dots; \epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_r, \dots$ 将是粒子的一些固有参数, 因而 W 将只是 $n_0, n_1, \dots, n_r, \dots$ 的函数。現在我們要問, 在这許許多多种分布 $\{n_r\}$ 中, 哪一种分布出現的几率最大? 为此, 我們应求函数 $W(n_0, n_1, \dots, n_r, \dots)$ 在两个限制条件下 (即 $\sum_r n_r = N$; $\sum_r n_r \epsilon_r = E$) 的极大值。我們將称这个几率最大的分布为最可几分布。求得最可几分布之后, 我們再証明, 当 $N \gg 1$ 时, 系統偏离最可几分布的涨落可以忽略, 即 Ω 可以很好地看作是 $(n_0, n_1, \dots, n_r, \dots)$ 空間的一个 δ 函数。因而, 最可几分布实际上代表着系統达到平衡时的实际分布 (平衡分布), 我們可以由最可几分布来确定系統的热力学平衡性質。

显然, 求 W 的极值, 等效于求 $\ln W$ 的极值。将 (1-3-6) 式取对数, 得

$$\begin{cases} \ln W = \sum_r n_r \ln g_r - \sum_r \ln n_r! \\ \sum_r n_r = N \\ \sum_r n_r \epsilon_r = E \end{cases} \quad (1-3-7)$$

根据拉格朗日不定乘法, 使得 $\ln W$ 为极值的 $(\tilde{n}_0, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_r, \dots)$ 应滿足下面的微分方程組:

$$\left. \frac{\partial \ln W}{\partial n_r} \right|_{n_r = \tilde{n}_r} - \alpha \cdot \left. \frac{\partial \sum_r n_r}{\partial n_r} \right|_{n_r = \tilde{n}_r} - \beta \cdot \left. \frac{\partial \sum_r n_r \epsilon_r}{\partial n_r} \right|_{n_r = \tilde{n}_r} = 0, \quad (r=0, 1, 2, \dots) \quad (1-3-8)$$

α, β 是两个待定乘子。注意到实际热力学系統有 $N \sim 10^{23}$ 的量級, (对定域系) 可将每个能級上的粒子数 n_r 均視為大数, 即 $n_r \gg 1^{(*)}$ ($r=0, 1, \dots$), 应用斯特林公式

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n} \left(1 + \frac{1}{12n} + \frac{1}{288n^2} + \dots\right)$$

便有

$$\ln n_r! \simeq n_r \ln n_r - n_r \quad (n_r \gg 1)$$

因而

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_r} = \ln \frac{g_r}{n_r} = -\ln \frac{n_r}{g_r}$$

又有

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sum_r n_r}{\partial n_r} &= 1 \\ \frac{\partial \sum_r n_r \epsilon_r}{\partial n_r} &= \epsilon_r \end{aligned}$$

将这些結果代入 (1-3-8) 式, 便得到

$$\ln \frac{\tilde{n}_r}{g_r} = -\alpha - \beta \epsilon_r$$

即

(*) 所有 $n_r \gg 1$ 的要求是苛刻的, 这与我們的理論体系不严谨有关。如果严格引入系綜概念, 这个困难便自然消除了。另一种处理是严格計算平均分布作为平衡分布, 在这样处理时, 也不会出現这个困难 (参考: 錢学森, 《物理力学講义》, 第 72—78 頁, 科学出版社)

$$\tilde{n}_r = g_r e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}, \quad (r=0, 1, 2, \dots) \quad (1-3-9)$$

其中，待定乘子 α 、 β 可由两个约束条件求出：

$$\text{由} \quad \sum_r \tilde{n}_r = e^{-\alpha} \sum_r g_r e^{-\beta \epsilon_r} = N$$

求得

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_r g_r e^{-\beta \epsilon_r}} = \frac{N}{Q} \quad (1-3-10)$$

式中

$$Q \equiv \sum_r g_r e^{-\beta \epsilon_r} \quad (1-3-11)$$

称为粒子的配分函数或统计和。由下式显然可见，它实际上是各能级上粒子数的相对几率之和并将 (1-3-10) 式代入 (1-3-9) 式，得到

$$\tilde{n}_r = \frac{N g_r e^{-\beta \epsilon_r}}{Q} \quad (1-3-12)$$

这便是所求得的最可几分布，亦即有名的麦克斯威——玻尔兹曼分布。它清楚地表明：分布于各本征态上的粒子数正比于该能级的玻尔兹曼因子 $e^{-\beta \epsilon_r}$ 。

$$\text{又由} \quad \sum_r \tilde{n}_r \epsilon_r = \frac{N}{Q} \sum_r g_r \epsilon_r e^{-\beta \epsilon_r} = E \quad (1-3-13)$$

可以定出 β 。

下面我们计算系统偏离最可几分布的涨落。为此，定义函数 f 为

$$f \equiv \ln W - \alpha \sum_r n_r - \beta \sum_r n_r \epsilon_r \quad (1-3-14)$$

并将 f 在 $(\tilde{n}_0, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_r, \dots)$ 点展开为台劳级数，则

$$f = \tilde{f} + \sum_r \left. \frac{\partial f}{\partial n_r} \right|_{\tilde{n}_r} (n_r - \tilde{n}_r) + \frac{1}{2!} \sum_{r,s} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial n_r \partial n_s} \right|_{\tilde{n}_r, \tilde{n}_s} (n_r - \tilde{n}_r)(n_s - \tilde{n}_s) + \frac{1}{3!} \dots$$

式中 $\tilde{f}$ 表示最可几分布所对应的函数 f 的值。

显然， f 的极值条件为

$$\frac{\partial f}{\partial n_r} = \frac{\partial}{\partial n_r} [\ln W - \alpha \sum_r n_r - \beta \sum_r n_r \epsilon_r] = 0$$

$$(r=0, 1, 2, \dots)$$

这就是最可几分布的条件方程 (1-3-8)。故我们有

$$\left. \frac{\partial f}{\partial n_r} \right|_{\tilde{n}_r} = 0 \quad (r=0, 1, 2, \dots)$$

我们很容易计算出 (注意到方程 (1-3-7))：

$$\frac{\partial f}{\partial n_r} = -\frac{1}{n_r}$$

因此，

$$\frac{\partial^2 f}{\partial n_r^2} = -\frac{1}{n_r^2}, \quad \left. \frac{\partial^2 f}{\partial n_r \partial n_s} \right|_{r \neq s} = 0$$

而且，每增加一次微商，分母中增加一个 n_r ，故级数的收敛是快的 ($n_r \gg 1$)，没有必要算

許多項。將這些結果代入 f 的展開式，得到

$$f - \tilde{f} = -\frac{1}{2} \sum_r \frac{1}{\tilde{n}_r} (n_r - \tilde{n}_r)^2$$

即

$$W = \tilde{W} e^{-\frac{1}{2} \sum_r \frac{(n_r - \tilde{n}_r)^2}{\tilde{n}_r}} \quad (1-3-15)$$

式中， $\tilde{W}$ 是最可几分布的相对几率， W 是任意分布 $\{n_r\}$ 的相对几率，公式 (1-3-15) 便是相对几率的分布函数。由一般計算平均值的方法我們來計算平均相对涨落：

$$\begin{aligned} \overline{(n_r - \tilde{n}_r)^2} &= \frac{\int (n_r - \tilde{n}_r)^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{(n_r - \tilde{n}_r)^2}{\tilde{n}_r}} dn_r}{\int e^{-\frac{1}{2} \frac{(n_r - \tilde{n}_r)^2}{\tilde{n}_r}} dn_r} = \frac{\int x^2 e^{-\frac{x^2}{2\tilde{n}_r}} dx}{\int e^{-\frac{x^2}{2\tilde{n}_r}} dx} \\ &= 2\tilde{n}_r^2 \frac{\partial}{\partial \tilde{n}_r} \left[\ln \int e^{-\frac{x^2}{2\tilde{n}_r}} dx \right] = 2\tilde{n}_r \frac{\partial}{\partial \tilde{n}_r} \ln \left[\sqrt{2\tilde{n}_r} \int e^{-t^2} dt \right] = \tilde{n}_r \end{aligned}$$

所以，

$$\frac{\overline{(n_r - \tilde{n}_r)^2}}{\tilde{n}_r^2} = \frac{1}{\tilde{n}_r} = \frac{Q}{Ng_r e^{-\beta \epsilon_r}} \propto \frac{1}{N} \quad (1-3-16)$$

这清楚地表明， N 越大，偏离最可几分布的相对涨落越小。当 $N \sim 10^{23}$ 时，涨落完全可以略去。这就是我們所需要的結論：对实际的热力学系統，最可几分布就是实际的分布（平衡分布）。

下面，我們举一个較直觀的例子來說明这里的討論。設有 N 个骰子，同时擲下去后观察到有 i 个点朝上的骰子数为 N_i ($i=1, 2, \dots, 6$)，分布即为

$$\{N_i\} = (N_1, N_2, N_3, N_4, N_5, N_6) \\ \left(\sum_{i=1}^6 N_i = N \right)$$

出現这种分布的“微觀状态”数应为：

$$\begin{aligned} \Omega_c &= \frac{N!}{(N-N_1)! N_1!} \frac{(N-N_1)!}{(N-N_1-N_2)! N_2!} \dots \frac{(N-N_1-N_2-\dots-N_5)!}{(N-N_1-N_2-\dots-N_6)! N_6!} \\ &= \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_6!} \end{aligned}$$

同样，我們需要假定每个“状态”出現的几率相等，那么，出現上述这种分布的几率将正比于 Ω_c 。我們求使 Ω_c 为最大的分布 $\{\tilde{N}_i\}$ ，这相当于求解下面的条件极值問題：

$$\begin{cases} \ln \Omega_c = \ln N! - \sum_i \ln N_i! \\ \sum_{i=1}^6 N_i = N \end{cases}$$

如果 $N \gg 1$, 可以認為 $N_i \gg 1$ 也能成立, 因而可以用斯特林公式, 即

$$\ln Q_c \simeq N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i.$$

用拉格朗日乘子法求最可几分布, 即

$$\left. \frac{\partial \ln Q_c}{\partial N_i} \right|_{\tilde{N}_i} + \alpha \left. \frac{\partial \sum_i N_i}{\partial N_i} \right|_{\tilde{N}_i} = 0$$

从而得到

$$\ln N - \ln \tilde{N}_i + 2 + \alpha = 0$$

$$\tilde{N}_i = N e^{2+\alpha} \quad (i=1, 2, \dots, 6)$$

又由 $\sum_i N_i = 6N e^{2+\alpha} = N$, 得 $e^{2+\alpha} = \frac{1}{6}$. 最后得到骰子的最可几分布为

$$\tilde{N}_i = \frac{N}{6} \quad (i=1, 2, \dots, 6)$$

这就是說, 擲骰子的最可几分布为均匀分布。它是否代表实际分布呢? 可以想象得出, 如果 $N \sim 10^{23}$, 無論擲多少次, 骰子按点数的分布一定是相当均匀的, 非常不均匀的分布不是絕對不可能, 但当 N 很大以后, 实际上是不会出現的, 因而用最可几分布 (即均匀分布) 代替实际分布是合理的。在定域粒子組成的物理系統中, 麦——玻分布是最可几分布, 用它代表实际分布其道理完全相似。

§ 1.4. 热力学第一、二定律之合律及熵公式

上一节我們从定域系导出了麦——玻分布。值得指出的是麦——玻分布的实际应用范围非常广, 也几乎包括着我們通常所处理的近独立非定域系 (只有极低温几度 $^{\circ}K$ 以下和 极高密度如金属中自由电子气等少数例外)。对此, 我們在本章稍后将詳細分析討論。先指出这一点的目的在于要說明, 本节由麦——玻分布推导出热力学定律和熵公式的討論虽然比較簡單, 但其結果具有广泛的实用性。

現在, 我們繼續上一节的工作, 利用上节已得到的几个簡單結果导出热力学第一、二定律之合律和玻尔茲曼熵公式, 并可进一步明确参数 β 的物理意义。

对粒子数恆定的系統, 热力学給出的第一、二定律之合律为

$$\left. \begin{aligned} TdS &= dE + \delta A \\ \delta A &= \sum_{\lambda} X_{\lambda} dx_{\lambda} \end{aligned} \right\} \quad (1-4-1)$$

式中 T 是絕對溫度; S 是热力学熵; E 是系統的内能; δA 是系統对外界所作之微功。 $x_{\lambda} = x_1, x_2, \dots$ 是約束系統状态的几何参数 (又称外参数, 通常用到的唯一外参数就是系統的体积 V); X_{λ} 是与 x_{λ} 对应的广义力。

下面, 我們由已有的統計关系来計算 dE 和 δA 两个因子。为計算方便, 先摘录要用到的几个統計关系式:

$$n_i = \tilde{n}_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\beta \epsilon_i} = \frac{N}{Q} g_i \theta^{\epsilon_i} \quad (1-3-12)$$

式中 $\theta \equiv e^{-\beta}$, n_r 代表平衡时 r 能级上的实际分布数。 $Q \equiv \sum_r g_r \theta^{\epsilon_r}$ 为粒子的配分函数。

$$E = \sum_r n_r \epsilon_r = \frac{N}{Q} \sum_r g_r \theta^{\epsilon_r} \epsilon_r = N \theta \frac{\partial \ln Q}{\partial \theta} \quad (1-4-1)$$

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln \prod_r \frac{g_r^{n_r}}{n_r!} \simeq - \sum_r n_r \ln \frac{n_r}{g_r} + \sum_r n_r = - \sum_r n_r \ln \frac{N}{Q} \theta^{\epsilon_r} + N \\ &= - \ln \theta \cdot E + N \ln Q - N \ln N + N \end{aligned} \quad (1-4-2)$$

将此式作全微分, 并注意到 Q 是 θ 和 ϵ_r 的函数, 而 ϵ_r 只是 $x = (x_1, x_2, \dots)$ 的函数 (由薛定格方程势能项引入), 故

$$\begin{aligned} d \ln W &= - \ln \theta dE - E d \ln \theta + N d \ln Q \\ &= - \ln \theta dE - E d \ln \theta + N \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln \theta} d \ln \theta + \sum_\lambda \frac{\partial \ln Q}{\partial x_\lambda} dx_\lambda \right] \\ &= - \ln \theta dE - E d \ln \theta + N \theta \frac{\partial \ln Q}{\partial \theta} d \ln \theta + N \sum_\lambda \frac{\partial \ln Q}{\partial x_\lambda} dx_\lambda \\ &= - \ln \theta dE + N \sum_\lambda \frac{\partial \ln Q}{\partial x_\lambda} dx_\lambda \end{aligned} \quad (1-4-3)$$

现在, 我们集中看看上式中右端第二项。我们知道, 系统作功时必定是几何参数 x 发生变化 (如体积膨胀等), 如果 x 变化的速率不大, 并不破坏系统的平衡分布 (在变化过程中各能级上的粒子数不改变), 唯一的效果只是移动粒子的能级, 于是

$$\begin{aligned} \delta A &= \sum_\lambda X_\lambda dx_\lambda = \sum_\lambda \sum_r n_r \left(- \frac{\partial \epsilon_r}{\partial x_\lambda} \right) dx_\lambda = \sum_\lambda \sum_r \frac{N}{Q} g_r \theta^{\epsilon_r} \left(- \frac{\partial \epsilon_r}{\partial x_\lambda} \right) dx_\lambda \\ &= \sum_\lambda \left[\frac{N}{Q} \sum_r g_r \theta^{\epsilon_r} \left(- \frac{\partial \epsilon_r}{\partial x_\lambda} \right) dx_\lambda \right] = - \frac{N}{\ln \theta} \sum_\lambda \frac{\partial \ln Q}{\partial x_\lambda} dx_\lambda \end{aligned} \quad (1-4-4)$$

将 (1-4-4) 式代入 (1-4-3) 式, 则得到

$$d \ln W = - \ln \theta dE - \ln \theta \cdot \delta A$$

注意到 $-\ln \theta = \beta$, 则上式即为

$$\frac{d \ln W}{\beta} = dE + \delta A \quad (1-4-5)$$

这便是我们由定域系的基本统计关系求得的热力学第一、二定律之合律。将其与 (1-4-1) 式比较, 要统计量与热力学量完全等效, 必须满足以下重要关系:

$$\frac{d \ln W}{\beta} \equiv T dS$$

这里, $\ln W$ 是一个无量纲量, 引入一个量纲与熵的量纲相同的常数 k ($[k] = [S]$), 则上式可写作

$$\frac{1}{k\beta} d(k \ln W) \equiv T dS$$

由此必有

$$\frac{1}{k\beta} = T, \text{ 即 } \beta = \frac{1}{kT}.$$

$$d(k \ln W) = dS, \text{ 即 } S = k \ln W + \text{常数}.$$

利用熵的加和性，很容易确定出这里的积分常数为零，故得到最后结果为

$$\left. \begin{aligned} \beta &= \frac{1}{kT} \\ S &= k \ln W \end{aligned} \right\} \quad (1-4-6)$$

这里的熵表达式称为玻尔兹曼熵公式，它赋予热力学熵以明确的物理意义：熵与系统的微观状态数即混乱性程度有简单联系。另外，(1-4-6)式还提供了统计参数 β 与热力学温度 T 之间的简单联系，因此， β 亦可称为统计温度。 k 可以通过任何一个实际应用而确定其数值：

$$k = \frac{R}{\tilde{N}} = 1.38047 \times 10^{-16} \text{ 尔格/}^\circ\text{K}$$

式中 $\tilde{N}$ 为阿伏伽德罗数， R 为气体常数， k 即称为玻尔兹曼常数。利用 β 与 T 之间的关系，可以将麦——玻分布写成常用的形式：

$$n_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (1-4-7)$$

$$Q = \sum_r g_r e^{-\epsilon_r/kT} \quad (1-4-8)$$

最后，我们要指出，这里的讨论简明清晰，但并不是一种很严谨的方式。实际上，我们完全可以在对热力学一无所知的情况下，由统计力学推导出全部热力学定律与热力学量。也就是说，统计热力学完全不必依赖于现成的热力学知识。对此，我们在本章的后部，将予以适当补充，作为理论物理化学工作者参考。

§ 1.5. 近独立粒子系统的热力学函数以及 配分函数的两种形式

上一节的工作可以认为是由定域系的统计原理推导出了热力学定律。因而，熟知的热力学函数之间的关系式完全可以搬用。本节我们要利用上两节的公式及熟知的热力学知识导出系统的全部热力学函数，即将系统的热力学函数都表达为粒子配分函数的适当形式。只要掌握了系统中粒子的有关光谱数据，配分函数的计算是没有原则困难的（下一章将详细讨论），这便相当于我们解决了计算近独立粒子系统热力学函数的全部问题。

内能（总能量）：

$$E = \sum_r n_r \epsilon_r = \sum_r \frac{N}{Q} g_r e^{-\epsilon_r/kT} \cdot \epsilon_r = NkT^2 \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \quad (1-5-1)$$

熵：

$$\begin{aligned} S &= k \ln W = k \ln \frac{\prod_r g_r^{n_r}}{\prod_r n_r!} \simeq k \left[\sum_r n_r \ln \frac{g_r}{n_r} + \sum_r n_r \right] \\ &= Nk \left[\ln \frac{Q}{N} + T \frac{\partial \ln Q}{\partial T} + 1 \right] \end{aligned} \quad (1-5-2)$$

以下各热力学函数均可由熟知的热力学关系式求得：

功函：

$$F \equiv E - TS = -NkT \ln \frac{Q}{N} - NkT = -NkT [\ln Q - \ln N + 1] \quad (1-5-3)$$

也可由斯特林公式 $N! \approx N^N e^{-N}$ ，将上式写成

$$F = -kT \ln \frac{Q^N}{N!} \quad (1-5-3)'$$

自由能：

一个分子的自由能——化学势为

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N} [-NkT (\ln Q - \ln N + 1)] = -kT \ln \frac{Q}{N} \quad (1-5-4)$$

故自由能（近独立粒子系）

$$Z = N\mu = -NkT \ln \frac{Q}{N} \quad (1-5-4)'$$

状态方程：

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = NkT \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \quad (1-5-5)$$

热焓：

$$H \equiv Z + TS = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + NkT \quad (1-5-6)$$

也可由热力学关系式求得 S 的另一表达式：

$$S = - \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P = Nk \ln \frac{Q}{N} + NkT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P$$

从而有

$$H = Z + TS = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P \quad (1-5-6)'$$

（这个形式与 $E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$ 对应）。

其余热力学函数，如 C_p ， C_v 等等，均可以一一导出。如果将以上各式中 N 取为阿佛伽德罗数 $\tilde{N}$ ，则相应热力学函数即为克分子物质的热力学量。可以整理归纳如下：

$$\left. \begin{aligned} Z &= -RT \ln \frac{Q}{\tilde{N}} \\ F &= -RT \ln \frac{Q}{\tilde{N}} - RT = -k \ln \frac{Q^{\tilde{N}}}{\tilde{N}!} - RT \\ H &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P \\ E &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \\ S(T, P) &= \frac{H - Z}{T} = R \left[\ln \frac{Q}{\tilde{N}} + T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P \right] \\ S(T, V) &= \frac{E - F}{T} = k \ln \frac{Q^{\tilde{N}}}{\tilde{N}!} + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \right\} \quad (1-5-7)$$

所有以上这些热力学函数，同样还有 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$, $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$ 等，均被表达为单个粒子

配分函数的适当形式，这是近独立粒子系统的一个特征。各种温度下粒子的配分函数

$$Q = \sum_r g_r e^{-\epsilon_r / kT} \quad (1-4-8)$$

完全可以由单个粒子的量子能级特性 g_r , ϵ_r ($r=0, 1, 2, \dots$) 计算出。但有时候，用经典力学方法计算配分函数更为简便。

在经典力学中，能量是连续的，系统的运动状态由各时刻所有近独立粒子的位置和动量表征。对一个 N 个近独立粒子组成的系统，如果单个粒子有 f 个自由度，粒子的状态将由它的位置坐标 $(q_1, q_2, \dots, q_f)$ 和动量坐标 $(p_1, p_2, \dots, p_f)$ 的值所完全确定，此时，单个粒子的配分函数为

$$Q = \frac{1}{h^f} \int e^{-\epsilon / kT} dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f = \frac{1}{h^f} \int e^{-\epsilon / kT} d\tau \quad (1-5-8)$$

式中， h 是普朗克常数； $d\tau = \prod_{r=1}^f dq_r dp_r$ 称为描写粒子状态的 $2f$ 维空间或 μ 空间（分子相空间）的体积元。关于 (1-4-8) 与 (1-5-8) 配分函数表达式的等价性，可作以下一般性证明。

在经典力学中，麦——玻分布形式应为

$$dn = CN e^{-\epsilon / kT} d\tau \quad (A)$$

这里， dn 是能量在 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 之间的粒子数，即坐标在 $(q_1, q_2, \dots, q_f)$ 与 $(q_1 + dq_1, q_2 + dq_2, \dots, q_f + dq_f)$ 之间，动量在 $(p_1, p_2, \dots, p_f)$ 与 $(p_1 + dp_1, p_2 + dp_2, \dots, p_f + dp_f)$ 之间的粒子数；常数 C 由下面的积分确定：

$$N = \int dn = CN \int e^{-\epsilon / kT} d\tau$$

$$C = \frac{1}{\int e^{-\epsilon / kT} d\tau} \quad (B)$$

将 (B) 代入 (A)，得

$$dn = \frac{N e^{-\epsilon / kT} d\tau}{\int e^{-\epsilon / kT} d\tau} \quad (C)$$

利用 (C) 式，可以得出能量为某定值 (ϵ_i 到 $\epsilon_i + \Delta\epsilon_i$ 之间) 的粒子数 (若 $\Delta\epsilon_i \ll kT$) 将为

$$n_i \equiv \Delta n_i = \frac{N e^{-\epsilon_i / kT} \Delta\tau_i}{\int e^{-\epsilon / kT} d\tau} \quad (D)$$

将它与量子力学的麦——玻分布对照，即有

$$\frac{N e^{-\epsilon_i / kT} \Delta\tau_i}{\int e^{-\epsilon / kT} d\tau} = \frac{N g_i e^{-\epsilon_i / kT}}{Q}$$

由此得到

$$Q = \frac{1}{\left(\frac{\Delta\tau_i}{g_i} \right)} \int e^{-\epsilon / kT} d\tau \quad (1-5-9)$$