统计热力学

E. 薛定谔著

科学出版社

統計热力学

E. 薛定諤著
徐錫申譯
陈成琳校

科学出版社

E. SCHRÖDINGER

STATISTICAL THERMODYNAMICS

Cambridge, 1952.

內 容 簡 介

本书采用一种簡单而統一的标准方法，論述統計力学的基本問題．作者对一般书中常見的論題，討論得比較精簡，而对通常被忽略的极关重要之点，則討論得十分詳細，同时把主要的注意力放在普遍步驟上，而以例子作为説明．

本书可供大专学校物理系、化学系师生、研究生和有关科技工作者参考．

統 計 热 力 学

E. 薛 定 諤 著
徐 錫 申 譯
陈 成 琳 校

*

科 学 出 版 社 出版
北京朝阳門大街 117 号
北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店經售

*

1964 年 9 月第　一　版　　开本：850×1168 1/32
1964 年 9 月第一次印刷　　印张：2 7/8
印数：0001—7,800　　字数：71,000

統一书号：13031・1998
本社书号：3073・13—2

定价：[科六] 0.46 元

序

这些讲演曾由都伯林高级研究学院用胶版形式印成小册出版过。这一版曾略加修訂，希望它能适应更广大范围的讀者。

第二版序

認为一个物理过程包括了能量包在微观子系間进行持續跳跃式的轉移，这一观点認眞思考起来，除了有时当作一个方便的比喻外，常常是行不通的。因为要对每一个体系总給予一个精确的能量值，是站不住脚的。这在第二章开头就駁斥了，不过，作为习慣的方便的捷径，全书仍然采用了这个观点。在第二版所增加的附录中有普遍的証明，它指出根据很簡单的假設所建立的一貫步驟，将始終給出相同的結果。热力学函数依賴于量子力学的能級方案，而不依賴于哪些能級是唯一許可态的沒有根据的臆断。

除了增加一篇附录外，第二版是一个重印本。

E. 薛定諤

1952年6月

目　　录

第一章 緒 論

这本书的目的是簡略地发展一种簡单而統一的标准方法，应用这种方法，无須乎改变它的基本方式，就可以討論現有的一切情況（經典的、量子的、玻色-爱因斯坦的、費密-狄喇克的、等等），以及将来可能出現的新問題．我們把主要的注意力放在普遍步驟上，而各个例子只是用作說明．这本书不是作为初学者用的統計热力学的入門书，而宁可說是一本“复习书”．因此对于那些在多数課本中常見的課題，討論得非常精簡；另一方面，对于那些除开大本的专著（如否勒的“統計力学”和托尔曼的“統計力学原理”）外，为一般书中所忽略的极关重要之点，則用較长篇幅来討論．

实质上說来，統計热力学中只有一个問題，卽确定給定能量E如何分布在N个全同体系上．或許更恰切地說，卽由N个全同体系組成的一个系集，在給定了系集能量是一个常数E后，确定这N个全同体系的系集如何分布在这系集所可能处在的种种可能态上．这里的观念是体系之間有微弱的相互作用，并且微弱得使相互作用能可以忽略，因而可以談到每一个体系的“私有”能量，并且这N个体系的“私有”能量之和就等于系集的能量E．所以，能量的卓越作用在于它是一个运动常数——一个永远存在并且一般地說是唯一的运动常数．推广到除能量外尙有其它运动常数（动量，动量矩）的情况是明显的；有人曾經偶尔这样設想过，但是地球上的热力学与天体物理的热力学不同，这种設想至今未有任何重要意义．

“确定分布”在原則上是意味着了解任一可能的能量分布（或系集的态），以适合問題目的的方法把系集的态分类，并且数出各类中的态数；以便能够判断系集中出現某些特征的几率．在这方面能够出現的問題是各种各样的，因而在某一专門問題中实际需要的分类方法也会是各种各样的，特别是在牵涉到分类的精細度

方面．在标度的一端，一般的問題是找出那些几乎为系集的所有許可态所共有的各特性，因而使我們能够有把握地断言，这些特性是“几乎总会”获得的．在这种情况下，我們几乎只有一类——实际上有两类，但是第二类中的态数可以忽略不計．在标度的另一端，一个詳細的問題是：一个体系处于其某一特殊态中的这“类态”的体积（＝系集的态数）．麦克斯韦速度分布律是一个熟知的例子．

这是个数学問題——数学問題总是相同的；不久我們将給出它的普遍解答，从这个普遍解可以得出，每一个特殊类型的体系所需要的每一特殊分类，都是它的一个特例．

但是，关于这个数学結果的物理应用有两种不同的态度．为了明显的理由，以后我們将断然地贊同其中一种态度；在目前我們必須对这两种态度都加以說明．

早先而且比較質朴的观点是把这个数学結果应用于N个实际存在的物理体系，这些体系处于实际的物理相互作用之中，例如，气体分子、电子、普朗克振子或者一个“空窖”輻射的自由度（“以太振子”）．N个这种体系一起代表所討論的实际物理体系．这种原始观点是与麦克斯韦、玻耳兹曼和其他等人的名字連在一起的．

但是这种观点只适用于很有限的一类物理体系——事实上只适用于气体．它并不适用于不含大量具有“私有”能量的全同組元所組成的体系．例如，在一个固体中，邻近原子間的相互作用很強，我們不能想象地把固体的总能量分成它的組成原子的私有能量．甚至一个“空窖”（認为是激发电磁場事件的場所的“以太块”）也只能分解成許多个（无穷多个）不同类型的振子，因此至少必須討論由不同組元所构成的无穷多个不同系集的一个系集．

由于这个緣故，曾經发展了第二种观点（或者更确切地說，是同一数学結果的不同应用），这就是吉布斯首先引用的观点．这观点有它內在的优点，可以十分普遍地应用于所有各物理体系，并且还具有下述一些优点．这时N个全同体系是我們实际討論的那个体系，亦卽实际安置在实驗桌上的那个宏观事物的想象复制品．現在把給定数量的能量E分布于这N个想象的复制品，又究竟有

什么物理意义呢？依我看来，这意义是：你当然可以想象你确实有体系的N个复制品，它們实在处于"微弱相互作用"之中，但是与外界是隔离着的. 当你专門注意其中一个体系时，你就会觉得它处于由其余$N-1$个体系所构成的一种特殊类型的"热源"中了.

現在，一方面我們有这样的經驗：放在热源中的一个物理体系，不管用来維持它在恆定温度的热源的本性如何，只要热源对体系是不起化学作用的，亦卽体系与热源之間除能量交换外再沒有其它作用，則体系在热动平衡时的行为总是一样的. 另一方面，統計計算并不涉及相互作用的机制，只假定这些相互作用是"純力学的"，它不会影响到各单个体系的本性(例如，它永远不会把它們击成小块)，而仅把能量从一个体系轉移到另一个体系.

以上的这些考虑提示我們，我們可以把N个全同体系的任一个体系的行为認为是描述实际存在的那个体系处于某給定温度的热源中时的行为. 又因为这N个体系是全同的，而且处于相同条件之下，因此根据N个体系的同时統計行为，我們显然可以判断，当我們的体系放在給定温度的热源中时該体系处在它的某个态內的几率. 这样，关于这体系处在热源中的所有問題都可以解决.

我們原則上将采用这一种观点——不过所有往后的討論，在适当注意之下，也可以应用到另一种观点. 这一种观点的优点不仅在于它的普遍适用性，还在于以下两点：

(1) 我們可以使N变得任意地大. 实际上，倘有疑难情况，我們总是指$\lim N=\infty$(无限大的热源). 所以，譬如說，对于$N!$或者与N成正比的(因此随N而趋于无限大的)"占据数"的阶乘，应用斯特令公式是永远不成問題的.

(2) 关于系集中組元的个性，总是不会发生問題的——如按照"新統計法"，对于粒子体系是会有問題的. 我們的体系是宏观体系，原則上我們能够編号. 因此，系集的两个态，由于6号体系与13号体系互换，自然就应算做不同的状态，而当6号体系內两相同原子互换时，这便不正确了；但是后者仅是正确計算单个体系的状态的問題，仅是正确描述它的量子力学本性的問題.

第二章　最可几分布法

我們考虑由N个全同体系組成的一个系集．对于系集中任何一个体系的本性，我們以列举它的許可态来描述，这些态我們用$1, 2, 3, 4, \cdots, l, \cdots$，来标記．原則上，我們所指的总是量子力学体系，因此体系的这些許可态是用可对易变量的一个完全集合的本征値来描述的．处于这些态中的能量本征値記为 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \cdots, \varepsilon_l, \cdots$，次序是使 $\varepsilon_{l+1} \geqslant \varepsilon_l$．在必要时，这方案也能应用到"經典体系"，那时体系的这些态应該用相宇(p_k, q_k)中具有同等体积的相格来描述，并且不管这些相格在一切方向均为无限小与否，总是要求在一个相格內能量沒有显著改变．比这种偶尔应用更为重要的应用如下：

我們将始終認为系集的态是用下述标記来确定的，即第1个体系处在l_1态，第2个处在l_2态，…，第N个处在l_N态．今后我們将沿用这种办法，虽然这完全是錯誤的．因为一个量子力学体系不是处于这个或者那个一經选定的不可对易变量的一个完全集合来描述的态中．采用这种观点是沿着严格的"經典"途径思考的．用已选定的态的集合，个别体系至多能确定到具有一定的几率幅，因而考察时发现它具有一定的几率处于态1或态2或态3，等等．我說：至多是一个几率幅！甚至对单个体系作这样的确定也是多余的．事实上，認为单个体系处于一个"純态"的看法，是毫无明晰論据的．

若要深入这种論据，这会使我們远离主题，而引到很严格的量子力学討論上去．諾埃曼、維格納等人曾經这样做过，但是結果与由較簡单的而且較質朴的观点所获得的結果并沒有多大差别．对于后一种观点，我們在上面曾經列其大要，并且現在采用它．

因此,系集的某类态表述如下: N个体系中的 $a_1, a_2, a_3, \cdots, a_l, \cdots$, 个体系分别处于态 $1, 2, 3, \cdots, l, \cdots$,因而該系集的所有态便分划为互不重迭的类,这些类由数 a_l 的各不同集合来描述:

$$\begin{array}{llllll} \text{状态号} & 1 & 2 & 3 & \cdots & l\cdots, \\ \text{能量值} & \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 & \cdots & \varepsilon_l\cdots, \\ \text{占据数} & a_1 & a_2 & a_3 & \cdots & a_l\cdots. \end{array} \tag{2.1}$$

属于这一类态的各种可能的单态数显然是

$$P = \frac{N!}{a_1!\, a_2!\, a_3! \cdots a_l! \cdots}. \tag{2.2}$$

当然,数 a_l 的集合必須遵守下列条件:

$$\sum_l a_l = N, \sum_l \varepsilon_l a_l = E. \tag{2.3}$$

我們的計数工作实質上由(2.2)和 (2.3) 的表达式完成了. 但是在这种形式下,結果是完全不能一目了然的.

本法認可,由于数目N非常大,分布的总数(即所有 P 的和)几乎等于那些項 P 的和, 这些項的各数集 a_l [当然,都要遵守 (2.3)] 与給出 P 为极大値的数集沒有多大差别. 換句話說, 如果我們認为該占据数集总是可获得的, 我們也只忽略了所有可能分布中一个极小的部分——而这一部分分布的 "毕竟实現, 机会是非常小的".

这个假設在 $N \to \infty$ 的极限情况下是严格正确的(这样, 在应用到"臆想的"或"虚构的"系集时是严格正确的;那时如有疑惑,我們总是指这种极限情况,这在物理上相当于一个"无限大的热源";于此又看到吉布斯观点的巨大优越性). 我們在这里不加証明地采用这假設,它的証明我們在以后用另一种方法——达尔文、否勒的"平均值法"給出.

当N很大但是有限时,这个假設只是近似成立. 事实上,应用到玻耳兹曼情况时,占据数与 "最大値数集" 有偏差的一些分布是不能完全忽略的. 这种偏差給出在恆定能量 E 下, 即完全热隔离时关于玻耳兹曼体系的热力学涨落的知識.

但是，在这里我們不去研究这个偏差，部分原因是由于玻耳兹曼观点本身具有十分有限的适用范围，同时还由于以下理由：因为完全热隔离的条件事实上不能实現，在此不能实現的条件下获得的关于热力学涨落的結果，只能部分地应用于实际，这就是說，只当它們可証明或者可相信和“在热源条件下”相同时，才可以应用．对于在恆温热源中的体系，它的涨落很容易用吉布斯观点直接获得．所以，按这个比較复杂的方法去寻求实际上只能应用于一个理想的、不能实現的情况的知識，是沒有必要的．

現在，回到(2.2)式和(2.3)式，我們选 P 的对数作为欲确定其最大值的函数，求极值时按通常方法考虑到附带的条件，采用拉格朗日未定乘子 λ 和 μ，也即是我們来求出函数

$$\ln P - \lambda \sum_l a_l - \mu \sum_l \varepsilon_l a_l \tag{2.4}$$

的无条件最大值；对于阶乘的对数，我們应用斯特令近似公式

$$\ln(n!) = n(\ln n - 1). \tag{2.5}$$

当然，我們把 a_l 看作是連續变量．我們得到(2.4)式的变分为

$$-\sum_l (\ln a_l)\delta a_l - \lambda \sum_l \delta a_l - \mu \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0,$$

并且必須令每个 δa_l 的系数等于零，于是（对于各个 l）

$$\ln a_l + \lambda + \mu\varepsilon_l = 0,$$

或者

$$a_l = e^{-\lambda-\mu\varepsilon_l},$$

其中拉格朗日乘子 λ 和 μ 由附加条件确定，于是

$$\sum_l e^{-\lambda-\mu\varepsilon_l} = N, \quad \sum_l \varepsilon_l e^{-\lambda-\mu\varepsilon_l} = E.$$

把上面两个公式的两边相除，就可以消去 λ，但是也可以直接由第一个公式得到 $e^{-\lambda}$．把 $E/N = U$ 叫做一个体系的平均能量，我們就可以把整个結果表达为

$$\left.\begin{aligned} \frac{E}{N} &= U = \frac{\sum \varepsilon_l e^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum e^{-\mu\varepsilon_l}} = -\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\sum e^{-\mu\varepsilon_l}, \\ a_l &= N\frac{e^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum e^{-\mu\varepsilon_l}} = -\frac{N}{\mu}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_l}\ln\sum e^{-\mu\varepsilon_l}. \end{aligned}\right\} \tag{2.6}$$

第二个方程組表示我們的N个体系在其能級上的分布. 我們可以説,这个結果以最概括的形式包含了全部热力学,它的关鍵完全在这个基本分布上. 这个基本分布关系式本身是很明显的——指数函数 $e^{-\mu\varepsilon_l}$ 表示占据数 a_l 是体系的总数目N的一个分数, 而分母中的和只是一个"归一化因子". 然而μ当然应由第一个方程来确定,它是平均能量U和"体系本性"(即各 ε_l) 的函数; 因而要想从这个方程普遍地解出μ来,自然是不可能的. 事实上很显然, μ和U之間的函数关系肯定不是普适的,而是完全依賴于体系的本性.

但是很幸运的是,我們无須对这个方程解出μ来,就可以对这个关系作出一个很滿意的普遍物理詮释,因为我們发現μ(它本来是作为数学輔助量——拉格朗日乘子而引进来的) 是比U更为基本的量;这样,物理学家宁愿在每一个特殊情况下給出U作为μ的函数,而不把μ看成U的函数,因为那样反而会很不自然.

为了簡明地解释这一点,我們現在确定地采用吉布斯观点,即我們討論一个虛构的系綜, 其单个組成即我們实际討論的体系. 因为所有各单个組成都有相等的权利,故当討論物理詮释时,就可以把 a_l 或者更确切地把 a_l/N 認为是大热源中的单个体系出現在态 ε_l 中的頻数,而U是在这种情况下的平均能量.

我們現在把(2.6) 式的結果应用到三个不同的体系(的系集),即

$$\left.\begin{array}{llll} \text{体系:} & A & B & A+B, \\ \text{能級:} & \alpha_k & \beta_m & \varepsilon_l=\alpha_k+\beta_m. \end{array}\right\} \qquad (2.7)$$

在这里,我們的意义是: 在第一和第二种情况下,单个組成是迄今所曾考慮过的任两个普遍的不同体系,而在第三种情况下,单个組成是一个体系A和一个体系B的疏松耦合, 因而在第三种情况中的普遍能級 ε_l 是任何的 α_k 和任何的 β_m 的和 [指数 l 实际代表一对指数 (k, m)]. 略加考慮就可明白,在第三种情况中,配分函数可分解成两个和的乘积,即

$$\sum_l e^{-\mu\varepsilon_l}=\sum_k\sum_m e^{-\mu(\alpha_k+\beta_m)}=\sum_k e^{-\mu\alpha_k}\sum_m e^{-\mu\beta_m}. \qquad (2.8)$$

所以由 (2.6) 式——总是指这第三种情况 ——可以得到普遍占据数 a_l（我們可以等效地标記为 $a_{(k,m)}$）：

$$a_l \equiv a_{(k,m)} = N \frac{e^{-\mu(\alpha_k+\beta_m)}}{\sum_k e^{-\mu\alpha_k} \sum_m e^{-\mu\beta_m}}. \tag{2.9}$$

我們繼續討論第三种情况，并問当 A 处于某特殊能級 α_k 时体系"$A+B$"的数目是多少？显然，这在(2.9)式中对所有 m 求和就可以求得．結果，在分子和分母中消去 $\sum_m e^{-\mu\beta_m}$ 后，我們得到

$$\sum_m a_{(k,m)} = N \frac{e^{-\mu\alpha_k}}{\sum_k e^{-\mu\alpha_k}}.$$

于是我們看出，在第三种情况中，体系 A（包含平均能量的內部自相改变）的整个統計分布，与（第一种情况）系集 A 的完全相同，只要我們安排（适当选择 A 情况的 E/N）得使該两种情况下的 μ 值相同．

因为同样的考虑也适用于体系 B，故若体系 A 和体系 B 疏松耦合，并放在一个热源中，則根据我們的詮释，它們的行为与各自单独在一个热源中时完全一样，只要选择三个热源的 μ 值在三种情况下都相同．換句話說，若系如此，則能量接触不多，并且平均說来，沒有相互影响或能量交換．

相同的 μ 值除了意味着相同的温度而外，不可能有别的解释．因为我們可以永远选定一个标准体系 A（"温度計"），并令它与其它任一体系 B 接触，則 μ 必須是温度 T 的一个普适函数．

当我們进一步明显地来确定 μ 是温度的什么样的函数时，这个結論将会更令人信服．

为了这个目的，应注意上述考虑的一个明显的但是很重要的附带結果．我們看到在"$A+B$"的情况下有

$$\sum_l e^{-\mu\varepsilon_l} = \sum_k e^{-\mu\alpha_k} \sum_m e^{-\mu\beta_m}.$$

因此 μ 的函数（往后将知道这个函数很重要）

$$\ln \sum_l e^{-\mu\varepsilon_l}, \tag{2.10}$$

对于疏松耦合的两个体系是可加的(关于这个函数的有用性,我們从(2.6)式的最后一項可以很清楚地看出). 这就是我在上面所指出的明显的但是很关重要的表述.

那末,μ 和 T 之間的函数关系是什么形式呢?从大量的关于温度的单調函数 $f(T)$ 中,要指出"眞实的"絕对温度 T,只有一个众知的判据: $1/T$ 是在热动平衡下供給体系微热量 dQ 的一个普适积分因子——普适的意义就是說对于任何体系都适用. 再沒有别的 T 的函数具有这个性质——这是(开耳芬)絕对温度 T 的定义.

为了利用这个定义来确定絕对温度 T, 我們所采用的模型尙嫌不够. 因为,当每一个体系的"本性"(例如它的能級 ε_l) 一經确定以后,体系的一切性质只依賴于一个参量: μ 或者 U 或者 T. 对于只有一个变量的情况,积分因子失去了意义,因为对于 dx 来說,任何一个 $\varphi(x)dx$ 都是"一个完整微分". 所以,为了确定 T, 我們必須引进关于其它参量的概念,或者同样,引进体系所做机械功的概念.

为簡短起見,我們令

$$\ln \sum_l e^{-\mu\varepsilon_l} = F, \tag{2.11}$$

它被認为是 μ 和所有 ε_l 的一个函数;并且訨我們应用(2.6)式的結果写出一个数学关系

$$\begin{aligned} dF &= \frac{\partial F}{\partial \mu} d\mu + \sum_l \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_l} d\varepsilon_l \\ &= -Ud\mu - \frac{\mu}{N} \sum_l a_l d\varepsilon_l, \end{aligned} \tag{2.12}$$

这个数学关系无疑是正确的,关于它的物理应用卽刻可以看到,于是

$$d(F + U\mu) = \mu\left(dU - \frac{1}{N}\sum_l a_l d\varepsilon_l\right). \tag{2.13}$$

我們把这个結果应用到下述物理过程, 它是我們的 N 个全同

体系組成的系集所經历的过程.

我們假設系集中的每一个体系都具有完全相同的附属“机构”，例如螺旋、活塞等，并假設我們能够控制这些机构，因而能够改变体系的“本性”(即体系的能級 ε_l). 当然，这样做的时候，所有体系的各 ε_l 都应变更得相同，以保持N个全同体系这个基本条件，因为我們的一切論断都是以这个条件为基础的. 此外，把我們的系集与一个(同一温度的)大热源接触，使整个的温度有一个很微小的改变，然后再把系集与热源隔离，以获得一个直接的“温度改变”.

当我們把(2.13)式应用于这一过程时，$a_l d\varepsilon_l$ 项代表我們对 a_l 体系的附属活塞等所做的功，为的是把这些体系的能量从能級 ε_l “提高”到能級 $\varepsilon_l + d\varepsilon_l$; 于是，$\sum a_l d\varepsilon_l$ 是以这样的方式对系集所做的功，$-\sum a_l d\varepsilon_l$ 则是系集对外界所做的功，而$-\frac{1}{N}\sum a_l d\varepsilon_l$ 则是体系对外界所做的平均功. 因为 dU 是体系的平均能量的增量，所以(2.13)式右方圓括弧中的量必定是供給体系的平均热量 dQ. 由此可見，μ 是一个积分因子. 单单这一点实际已經足以説明 μ 必定基本上是 $1/T$，因为再沒有别的关于 T 的函数，对于各个体系都具有这个性質. 因此 $F + U\mu$ 必然基本上是熵.

为了給出一个更直接的証明，令

$$F + U\mu = G. \tag{2.14}$$

于是根据一个普遍的数学定理，两个积分因子 $1/T$ 和 μ 的比值应該是 G 的一个函数，譬如説，

$$\frac{1}{T\mu} = \phi(G). \tag{2.15}$$

因此，从(2.13)式，我們有

$$\phi(G)\, dG = \frac{dQ}{T} = dS, \tag{2.16}$$

其中 S 是熵. 把这个結果积分后，得到G是S的某个函数，譬如説，

$$G = \chi(S). \tag{2.17}$$

現在从(2.14)、(2.11)和(2.6)，我們有

$$G = \ln \sum_l e^{-\mu\varepsilon_l} - \mu \frac{\partial}{\partial\mu} \ln \sum_l e^{-\mu\varepsilon_l},$$

当两个体系幷合时，这个函数 G 具有相加性(因为 $\ln \sum_l e^{-\mu\varepsilon_l}$ 是具有相加性的). 对于体系 A 的情况，把 χ 函数叫做 χ_A，对于体系 B 叫做 χ_B，而对于幷合体系"$A+B$"叫做 χ_{AB}，幷且把这三种情况的熵相应地叫做 S_A、S_B 和 S_{AB}，于是我們有

$$\chi_A(S_A) + \chi_B(S_B) = \chi_{AB}(S_{AB}).$$

另一方面，熵也是具有相加性的一个函数，或者无論如何，

$$S_{AB} = S_A + S_B + C,$$

其中 C 是与 S_A 和 S_B 无关的量. 因此

$$\chi_A(S_A) + \chi_B(S_B) = \chi_{AB}(S_A + S_B + C).$$

如果我們对这个方程求微商，首先对 S_A 求微商，再对 S_B 求微商，幷比較两次求得的結果，我們得到

$$\chi'_A(S_A) = \chi'_B(S_B) = \text{普适常数}$$

$$= \frac{1}{k}\ (\text{譬如說}).$$

于是，由(2.17)、(2.16)和(2.15)，我們得到

$$\mu = \frac{1}{kT}, \tag{2.18}$$

和

$$S = kG + \text{常数} = k \ln \sum_l e^{-\varepsilon_l/kT} + \frac{U}{T} + \text{常数}, \tag{2.19}$$

其中的常数項，无論如何是与 T 无关的，也与各 ε_l 所依赖的"参量"(如体积等)无关的.

我們先撇开这"常数項"不管，对于这样做的物理意义，留待以后(第三章)再进行分析. 因此我們有

$$k \ln \sum_l e^{-\varepsilon_l/kT} = S - \frac{U}{T} = \Psi. \tag{2.20}$$

于是，我們获得了一个普遍的、从体系的力学性质推出其热力学性

质的法則，它可以应用到所有情况(包括所謂“新”統計法在內)。

引进“配分函数”(也叫做“状态和”；德文是 Zustandssumme)

$$Z=\sum_{l} e^{-\varepsilon_l/kT}. \tag{2.21}$$

因此 $k\ln Z$ (其中 k 是玻耳兹曼常数)是自由能的負值除以 T(依照普朗克的符号，我們用 Ψ 来表示这个函数)。根据对于(2.13)式所作的解釋易知，我們这里的 $k\ln Z$，从各个方面看来，都是热力学函数 Ψ，即不仅对于温度的改变方面来看是如此，而且对于 ε_l 等所依賴的“参量”(例如体积 V) 的改变方面来看也是如此。于是，使体系的“这些参量趋于增加”的平均力(例如，在参量是体积的情况下，就是压強 p)，就由热力学的熟知公式給出，最簡单的公式是

$$p=T\frac{\partial \Psi}{\partial V}=kT\frac{\partial}{\partial V}\ln\sum_{l} e^{-\varepsilon_l/kT}, \tag{2.22}$$

而(2.6)式的第一个方程

$$U=-\frac{\partial}{\partial \mu}\ln\sum_{l} e^{-\mu\varepsilon_l}=T^2\frac{\partial \Psi}{\partial T} \tag{2.23}$$

是普通热力学的一个同样熟知的公式(在所有这些情况下；我們把 Ψ 認为是 T 和 V 这类参量 (ε_l 可以与之有关) 的函数；从宏观上来說，这些参量必須滿足这样的要求，当这些参量維持为恆定值时，体系不做机械功[1])。于是，我們的統計論述从原則上得出 Ψ 为 T 和 V 这类参量的函数，遂給出全部热力学行为的知識 (众所周知，要想从某一个热力学函数得到关于热力学性质的全部知識，只当該热力学函数为某些变量的函数*才行。例如，$\Psi(T, p, \cdots)$或 $S(T, V, \cdots)$不行，但是 $S(U, V, \cdots)$則可)。

---

1) 对这里的論述可能提出反对意見，即从实驗上要維持 V 这类参量恆定，恰如要实現完全热隔离一样是不实际的。在統計論述中，引进如 p 这样的参量以代替 V 等是完全可能的，甚或更好，但是要复杂得多。

* 即所謂热力学特性函数(校者注)。