

物 理 化 学 原 理 (卷 四) 刘 叔 仪 主 编

统计热力学

TONGJIRELIXUE

胡 照 林 编 著

湖南科学技术出版社

064
30/4

10

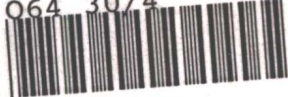
物理化学原理(卷四)

刘叔仪主编

统计热力学

胡昭林 编著

064 30/4



C366365



湖南科学技术出版社

一九八二年·长沙

物理化学原理(卷四)

刘叔仪主编

统计热力学

胡照林编著

责任编辑:曾平安

*

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

*

1983年1月第1版第1次印刷

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 8.375 插页: 2 字数: 218,000

印数: 1—4,000

统一书号: 13204·71 定价: 1.20元

序

从目前的学术发展水平来看，统计力学在各方面的成就是惊人的。它只用了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，以致使一些理论物理学家们称赞它是目前理论物理学中最精彩的一门。

为了使化学物理专业学生、高分子物理专业学生、一般化学专业研究生以及具备《量子力学》一般知识的自学和科研人员在学《统计物理学》有关内容时有一份主要的参考资料，为了使更广泛的读者了解《统计热力学》这门学科，胡照林同志编写了这本《统计热力学》。他所编写的统计热力学讲义在中国科学技术大学用过四次，效果良好。因此，我们在审阅后采用它作为目前《物理化学原理》的第四卷。

各种统计热力学理论的主要特点和区别之一是统计熵的公式如何引入。本书统计熵公式的引入是由统计分布定律、解析力学关系与热力学第一、二定律的合律推导出来的。这与1963年中国科学技术大学所编的《大物理化学》卷二中统计熵的处理是同样的。并且，在1979年，李政道先生来中国科学技术大学研究生院所开统计力学课中，统计熵的引入也用了类似的方法处理。

本书中如有错误之处，谨希读者赐教。

刘叔仪

一九八一年于中国科学技术大学

FBQ/11

目 录

第一章 统计热力学原理	(1)
§ 1.1. 引言.....	(1)
§ 1.2. 基本假设.....	(4)
§ 1.3. 定域系的统计.....	(7)
§ 1.4. 热力学第一、二定律之合律及熵公式.....	(15)
§ 1.5. 近独立粒子系统的热力学函数和配分函数 的两种形式.....	(20)
§ 1.6. 近独立非定域粒子系统——玻色-爱因斯坦统计和费米-狄拉克统计.....	(23)
§ 1.7. 数学处理.....	(29)
§ 1.8. 量子统计还原为经典统计的条件.....	(34)
§ 1.9. 由量子统计推导热力学.....	(36)
§ 1.10. 结果摘要.....	(41)
第二章 理想气体	(43)
§ 2.1. 分子运动能级的分类和配分函数因式化.....	(43)
§ 2.2. 平移运动和理想气体各定律.....	(47)
§ 2.3. 单原子分子的配分函数及热力学量.....	(51)
§ 2.4. 常温下双原子分子的配分函数及热力学量	(52)
§ 2.5. 低温下氢气的比热.....	(62)
§ 2.6. 高温下非谐性及振-转相互作用的修正.....	(64)
§ 2.7. 激发电子态的贡献.....	(69)
§ 2.8. 多原子分子的配分函数和热力学量.....	(71)
§ 2.9. 振动贡献的近似计算.....	(80)

§ 2.10. 化学平衡常数的计算	(83)
§ 2.11. 化学反应速率常数的计算	(88)
第三章 非理想气体	(92)
§ 3.1. 正则系综配分函数和功函表达式	(93)
§ 3.2. 非理想气体的正则配分函数	(97)
§ 3.3. 非理想气体的一级近似——短程力下的 初步结果	(101)
§ 3.4. 分子间作用势的一般分析	(107)
§ 3.5. 两个简单的分子间作用势模型	(110)
§ 3.6. 林纳德-琼斯势 (L-J势) 的第二维里 系数	(117)
§ 3.7. 高阶维里系数和高压下状态方程	(124)
§ 3.8. 热力学函数的维里表示	(131)
第四章 固体的热性质	(136)
§ 4.1. 概述	(136)
§ 4.2. 连续弹性体的简正振动	(140)
§ 4.3. 黑体辐射的理论推导	(143)
§ 4.4. 爱因斯坦近似	(145)
§ 4.5. 德拜近似	(147)
§ 4.6. 电子及原子核运动对配分函数的贡献	(149)
§ 4.7. 德拜近似中原子晶体的热力学函数	(150)
§ 4.8. 德拜近似的实验检验	(154)
§ 4.9. 分子晶体	(158)
§ 4.10. 晶格动力学理论初步	(160)
§ 4.11. 金属的电子比热	(169)
§ 4.12. 电子气的热力学函数	(178)
§ 4.13. 合金中的有序-无序转变	(183)
§ 4.14. 易辛模型和平均场近似解	(195)
§ 4.15. 一维易辛模型的精确解(矩阵法)	(201)

第五章 正常液体	(208)
§ 5.1. 几个粗糙的液体模型.....	(209)
§ 5.2. 粗糙模型的热力学函数.....	(212)
§ 5.3. 熔点和沸点的热力学理论.....	(214)
§ 5.4. 分子间作用势和对比态方程.....	(219)
§ 5.5. 林纳德-琼斯和德文沙液体理论.....	(223)
§ 5.6. 状态方程和临界参数.....	(230)
§ 5.7. 小体积和低温下液体的计算结果.....	(234)
§ 5.8. 液-气平衡.....	(239)
§ 5.9. 热膨胀系数和压缩系数.....	(241)
§ 5.10. 定压比热.....	(246)
§ 5.11. 正常液体的声速.....	(248)
§ 5.12. 液体的微扰理论大意.....	(252)

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的特性出发，应用统计方法来阐明物质宏观平衡性质的一门科学。它在自然科学中的作用，可以理解为建立了微观与宏观之间的某些普遍联系。本书所着眼的微观，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线度。目前，研究物质的宏观平衡性质已经有两套成熟的理论与方法：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，这称为热力学的唯象理论；另一套就是本书要介绍的、从组成物质的微观粒子的力学运动和相互作用的特性出发，靠严格的推理建立的热力学理论，这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，而是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的新学科。

自原子论确立之后，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和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得以解释。当然，要从微观角度去认识和掌握这些宏观规律，也只有当人们对原子、分子在微观世界的运动规律真正掌握之后才有可能。这个前提在本世纪二十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目前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（如原子、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，切实解决问题的过程。

统计热力学原理，集中体现为吉布斯1902年所发展的系综原理。其中心是论述从各类宏观系统的微观量求相应宏观量的原则与方法。所谓微观量，是指系统在每一瞬间状态所具有的任何物理量。比如，我们可以用整个系统定态薛定谔方程的任一波函数表征系统的一个微观状态，物理量在这些微观状态中的取值都称为微观量。以后会看到，当系统是由近独立粒子组成时，微观量都可进一步表示为单个粒子所具有的物理量。宏观量一般均指物理量的宏观测量值。

我们知道，对任何已达到平衡的热力学系统，其宏观量是不随时间变化的。然而，即使对所谓孤立系统，从微观尺度看，总会存在某些来自系统内部、外部的含时扰动（如辐射过程等）。因而，

系统绝不会真实地处在某一定态之中，而是在一系列符合某些条件的“定态”中一刻不停地变换着，以致，任何宏观测量都只能反映这一系列随时间变化着的微观状态所产生的平均效果。宏观热力学量都是相应微观量的统计平均。这当然是一件庆幸的事情，不然，要真正靠建立和求解宏观系统（ 10^{23} 个粒子）的薛定谔方程来计算系统的性质，是根本办不到的。通过这种非常一般的分析（当然不是严格证明），我们提出统计力学联系微观量与宏观量的一个基本设想：

系统的宏观量，都是在测量时间内，系统所有可及微观状态相应微观量的统计平均值。有了这个基本设想，就能将宏观量与微观量联系起来。不过，这里的平均是测量时间内的平均，而要真正得到各物理量随时间的变化当然很困难。玻耳兹曼和吉布斯提出计算这种平均值的另一途径：将实际系统在测量时间内各时刻的一系列微观状态，想象为许许多多具有相同哈密顿量的系统在同一时刻所具有的状态。这些用于获得平均值的想象中“系统”的全体，便称为系综。这样设想以后，求一个实际系统的时间平均值便转变为系综性质的平均了。所以，系综是为了求平均而采用的一种方法（概念工具），不是实体，也不是假设。比如，要得到骰子特定一面向上的几率，应该将这颗骰子连续投掷多次，计算一段时间内骰子特定面向上的变化并求平均。但也可以设想有许多人，每人手里拿一颗与那颗骰子完全相同的骰子，在同一时刻掷下去，观察特定一面向上的骰子数并求平均，后者的方法便是系综平均方法。

但是，在本章中，我们将不直接用严密的系综法来讨论普遍情形下的平均值，而只针对一种比较简单但非常有用的特殊情形，即研究近独立粒子组成的系统。所谓“近独立”，是指粒子间几乎没有相互作用。我们觉得，用这种近独立粒子系统来介绍统计热力学原理将便于初学者理解，不用引入任何抽象的概念。而且，普遍情形的系综方法的基本骨架与之完全相仿，这留待第三章中扼要介绍。

另外，我们也将不完全照搬吉布斯以经典力学建立的统计体系（1902年，当时量子力学还未确立），而将直接引用更准确的量子力学语言和概念。实际上，这只要作简单的替换就可以了。如：将描写系统运动状态的各粒子的位置坐标和动量坐标（具体表示为经典相空间内的代表点）替之以表征系统微观状态的波函数 Ψ ，将系统的经典哈密顿换之以相应的算符。这样作的目的无外乎使叙述更准确、简明。因为求平均值时必须数清微观状态数。量子力学表示中，定态波函数的数目 Ψ 是明确可数的（即使这个数目可能有无限多），而且这个数目也不受坐标选择的影响。但经典相空间的代表点的数目清数起来必然有含混之处（空间的点是连续变化的）。为实际应用的方便，我们也要给出经典力学形式的某些表达式，并简要证明量子力学形式的公式与经典力学相应公式如何互换。

§1.2. 基本假设

我们在上一节已一般地谈到平衡系统的宏观量是相应微观量的统计平均值，使问题集中在如何正确表达系统的微观状态、微观量以及如何正确地求平均两个方面。

我们考虑一个与外界没有相互作用的孤立系统，它的状态可以用定态薛定谔方程描述：

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

这里， $\mathcal{H}$ 是系统的哈密顿算符， Ψ 是描述系统状态的波函数， E 是相应的能量本征值。当然，严格说来，(1—2—1)只能是一个近似的方程，因为总会存在某些与时间有关的微扰为我们所忽略。这些微扰的作用将引起系统在满足方程(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，它使我们并不需要真正通过求解方程(1—2—1)来得到系统的宏观平衡性质，而只要设法找到这许许多多可能定态的数目，然后通过适当的平均而得到宏观量。

现在，我们针对近独立粒子系统来数清这些可能的定态。设系统包含有 N 个近独立的相似粒子，则系统的哈密顿量与波函数分别为

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

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

(先不计 Ψ 的对称性和归一化因子)。

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

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

式中， ϵ 为单个粒子的能量本征值，它通常为一系列分立值。比如对线性谐振子有

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

($v=0,1,2,\cdots$ 为振动量子数， h 为普朗克常数， ν 为谐振子的频率。)

对边长为 a, b, c 的长方盒中的无结构自由质点，有

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

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

现在要问：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(共 N 个)相乘，组成(1-2-3)式的 Ψ ，就是系统的一个微观状态呢？不能，根据我们给定的条件，至少下面两个限制必须满足：

(1) N 个粒子的能量之和应等于孤立系统的总能量 E ，即

$$\sum n_r \epsilon_r = E \quad \text{或} \quad \sum_{i=1}^N \epsilon(i) = E \quad (1-2-7)$$

(2) 孤立系统的总粒子数为定值 N ，即

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

这里， ϵ_r 为单个粒子能量本征值序列中任一个， n_r 为系统中具有能量 ϵ_r 的粒子数。通常，将满足(1-2-7)与(1-2-8)两个限制条件(或许还有其它限制条件)的一组 $(n_0, n_1, n_2, \cdots, n_r, \cdots)$

$\equiv \{n_r\}$, 称为系统中粒子的一种分布。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统, 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统, 考虑到粒子的全同性, 还应加上对称性限制。

(3) 对自旋为 $k/2\pi$ 的整数倍或零的粒子 (玻色子), Ψ 必须满足对任一对相似粒子的坐标交换为对称; 而对自旋为 $k/2\pi$ 的半整数倍的粒子 (费米子), Ψ 必须满足对任意一对相似粒子的坐标交换为反对称。

在某些特殊场 (如无边界场等) 的研究中, 还要考虑系统的动量与角动量守恒的限制。在下一节, 我们再来详细讨论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。现在, 我们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, 看应该如何正确地平均才能得到宏观量。

关于求平均的法则, 虽然有许多文章和书刊提供了这样那样的说明或证明, 但是我们还宁愿称它为一个基本假设, 它的正确性应由所导出的结果与实验相符与否来判断。基本假设说: 所有可及微观状态出现的几率相等。应该承认, 这是一个很自然的假设, 因为人们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, 如果在某问题中, 用等几率假设导出的结果与实验不符, 那便应该仔细研究可能存在的特殊情况。比如, 掷骰子, 质地均匀时每面朝上的几率都是 $1/6$, 如果有人捣了鬼, 在骰子中注入水银, 那情况就不同了。但这也不要紧, 只要弄清了问题所在, 补上特殊因素, 求平均的理论框架将仍然可用。

细心的人会看到, 用这种统计平均求宏观量的办法, 解决了一个表面看去很矛盾的问题: 我们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组成的整体系统的平衡

性质。其实这并不奇怪,类似的问题在日常生活中也常见。比如,我们并不需要,也不可能准确掌握北京与上海每个人的具体活动情况,却可以肯定地说出每天北京与上海之间的直达客运列车必定满员。又比如,给你一盒硬币,不小心掉落在地上,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统中发生的情况。系统通常包含有 10^{23} 个粒子,每个粒子有一系列的本征态,虽然我们并不知道哪一个粒子处在哪个本征态,但它们的集体肯定会表现出某些稳定不变的性质。实际上,热力学量与热力学定律都是这种统计规律的表现,所以只有当粒子数 $N \gg 1$ 时,这些规律才有意义。

§1.3. 定域系的统计(麦克斯韦—玻耳兹曼分布)

我们着手研究由 N 个近独立相似粒子组成的定域系统。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们在空间的位置不同来识别(比如,编上号 $1, 2, \dots, N$)。例如, N 个线性谐振子组成的固体系统便是定域系之一例。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,它是单个粒子薛定谔方程(1-2-4)的解。其限制条件是

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

下面我们来具体数清 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 ϵ_r 只对应一个本征函数 ψ_r (能量本征值与本征函数一一对应),

则与任一特定分布,

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

($\epsilon_{\sigma}, \epsilon_{\tau}, \dots, \epsilon_{\omega}$ 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

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

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

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

这些 Ψ 的总数应该是 $N!$. 因为对粒子1来说, 可以在 $(\sigma, \tau, \dots, \omega)$ 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, 而满足限制条件 (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 $N=4$, $\epsilon_r=0, 1, 2, 3, 4, \cdots E.U.$, 若系统总能量为 $E=3E.U.$, 求分布数、可及态数以及每种分布出现的几率。

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

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

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

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

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

因为各种状态出现的几率相等, 某种分布出现的几率将与该分布所包含的状态数成正比。故

$$\text{分布1出现的几率 } P_1 = \frac{\Omega_1}{\Omega} = \frac{4}{20} = \frac{1}{5},$$

$$\text{分布2出现的几率 } P_2 = \frac{\Omega_2}{\Omega} = \frac{12}{20} = \frac{3}{5},$$

$$\text{分布3出现的几率 } P_3 = \frac{\Omega_3}{\Omega} = \frac{4}{20} = \frac{1}{5}.$$

由这个简单的例证可以看出, 尽管每个微观状态出现的几率相等, 但各种分布出现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。在下面将详细讨论。

(二) 如果单个粒子的量子能级是简并的, 并且对应 $\epsilon_0, \epsilon_1, \cdots \epsilon_r, \cdots$ 的简并度分别为 $g_0, g_1, \cdots g_r, \cdots$, 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 $\epsilon_1, \dots$ 。这 $g_0, g_1, \dots, g_r, \dots$ 个不同本征函数中的每一个都可以用来构成 Ψ 。现有 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。

根据我们的基本假设，每种分布出现的几率应与它所包含的微观状态数成正比。先不计比例常数，各种分布出现的相对几率应为

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

当系统给定之后， $g_0, g_1, \dots, g_r, \dots, \epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_r, \dots$ 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。现在我们要问，在这许许多多种分布 $\{n_r\}$ 中，哪一种分布出现的几率最大？为此，我们应求函数 $W(n_0, n_1, \dots, n_r, \dots)$ 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。我们将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，我们再证明，当 $N \gg 1$ 时，系统偏离最可几分布的涨落可以忽略，即 Ω 可以很好地看作是 $(n_0, n_1, \dots, n_r, \dots)$ 空间的一个近似 δ 函数。因而，最可几分布实际上代表着系统达到平衡时的实际分布(平衡分布)，因而，我们可以由最可几分布来确定系统的热力学平衡性质。

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子法，使得 $\ln W$ 为极值的 $(\tilde{n}_0, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_r, \dots)$