

基础统计热力学 解题方法

[美] N.O.史密斯 著 鲍银堂 译

高等教育出版社

基础统计热力学

解 题 方 法

[美] N. O. 史密斯 著

鲍 银 堂 译

高等教育出版社

本书系根据原著1982年版译出。书中以解题方式阐述了统计热力学的基本原理和应用,内容浅要,结构严谨,阐述简明,引用了许多例题,每章末有许多习题并附有习题解答。

本书可以作为高等学校化学系、化工系等物理化学、化学热力学课程的补充读物和教学参考书,也为统计热力学的初学者和自学者提供了一入门工具。

ELEMENTARY STATISTICAL THERMODYNAMICS

A Problems Approach

NORMAN O. SMITH

Plenum Press, New York, 1982

基础统计热力学解题方法

[美] N. O. 史密斯 著

鲍银堂 译

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

•

开本850×1168 1/32 印张5.625 字数141 000

1989年9月第1版 1989年9月第1次印刷

印数 0001—1 450

ISBN 7-04-000285-X/O·295

定价2.20元

序

本书是我的《化学热力学解题方法》一书的续编，前书出版于1967年，是一本几乎只涉及经典热力学的解题方法。现在可买到的关于统计热力学方面的书，多数是为化学系的优秀学生或者是为专家们编写的。作者认为需要有一本将中级程度的读者引向不但能理解统计热力学的根源，并且还能熟练地计算热力学函数的教科书。虽然统计热力学是大学中赖以训练化学家的主要构成部分，但在一般物理化学课本中还必然地要被压缩，结果使得能力不够的学生不能鉴赏或理解其逻辑性和妙处，而只是记忆一系列的公式。本书的目的在于克服这一点，它对统计力学的基本原则和应用作了逻辑性的说明，其深度是一个只要学过一些微积分并具有一些经典热力学基本概念的未毕业的大学生可以领会的。它可作为教材或课程的补充读物，也是为靠自学即无需教师而能通晓统计热力学的读者提供的一个工具。为此，本书在叙述中大量引用例题，并在每章末附有许多习题，所有习题都在书末附有答案，其中有许多还详述了答案是如何得来的。因为我坚信，一个学生对于象统计热力学这样的定量学科不会解答数字问题就不能认为是对学科有了了解。

本书属于基础论述，不包括任何涉及系综的内容。因此，其中只有关于原子晶体和理想气体方面的内容才够得上说是完善的。这对有些读者来说，是一个很大的限制，但对一个具有大学未毕业或刚毕业者的程度来说，则是很受欢迎的。任何人在对本书内容所包括的知识学到能应用的地步之后，就为尔后有学习系综奠定了一定的基础。

全书首先从重要原理方面阐述了几率的要义之后,接着讨论可分辨粒子体系的基础统计力学,导出了波尔兹曼分布定律,探讨了熵的统计基础。然后将统计的探讨扩展到了非定域粒子体系,由此引入到理想气体问题。而于最后,为说明热力学函数是如何求得的,展开了各种能的配分函数的计算。其中包括多原子分子的质心及转动惯量的确定;其叙述比化学工作者通常所用的教科书中作出的较为详细——相信这样的计算是可取的,并且是具有一般水平的大学生完全力所能及的。目前,使用台式计算器可消除这种计算上的冗长与厌烦。学生致力于理解本学科的结构,正是在作热力学函数的计算中意外地获得结果。全书最后讨论了化学平衡问题,讨论中,关于对称对平衡的影响则比通常在别处所能看到者有所加强。

任何一科学著作的作者,都会对单位的选择感到烦恼。如果他想赶时代,他就要采用 SI 单位,则将冒众多实践化学家不满的风险,因为他们如果遵从他的著作,就会不时地遇到随之而来的不便。反之,如果作者忽视了 SI 单位,那就与当前国际趋势的步调不一致。本书采用了 SI 单位,只是在感到用起来过于不便时才有例外;例如保留了“大气压”作为压力的单位,以“克每摩尔”作为摩尔质量*的单位。

这里乐于对北卡罗来纳州立大学本特(Henry A. Bent)、西北大学多尔(Malcolm Dole)、哈佛大学纳什(Leonard K. Nash)等教授表示感谢,编写本书时曾得益于对他们的著作的研读,采用了他们对有关问题的各种研究方法;特别是伯明翰阿斯顿大学埃夫德尔(Maurice H. Everdell)教授,他最近的著作很有价值。最后,我还要对福德姆大学表示谢忱,我是作为该校的教师之一从事本书的写作的。

N·O·史密斯

* 原书将“摩尔质量”称作“分子量”。二者并不等同,后者无量纲。——译者注

目 录

绪 论	1
第一章 可分辨粒子的统计力学	2
1.1. 几率	2
1.2. 波尔兹曼分布	7
1.3. 因简并需要而作的修改	15
1.4. 粒子配分函数	19
1.5. 提要	21
习题	21
第二章 熵的统计基础	25
2.1. 波尔兹曼-普朗克方程	25
2.2. 波尔兹曼-普朗克方程的进一步评述	34
2.3. $W_{\text{总}}$ 对 E 和对 V 的依赖关系	34
习题	35
第三章 定域(可分辨)粒子体系的热力学函数	39
3.1. 分布定律	39
3.2. 原子晶体——爱因斯坦模型	42
3.3. 德拜模型	51
习题	53
第四章 非定域(不可分辨)粒子体系	57
4.1. 分布定律	57
4.2. 热力学函数的计算	62
4.3. 理想气体分子和配分函数的因子分解	64
4.4. 对热力学函数的贡献的分解	68
4.5. 关于 $\beta = 1/kT$ 的证明	71

习题	72
第五章 理想气体的热力学函数——第一部分	74
5.1. 平动配分函数	74
5.2. 转动力学	78
5.3. 直线型分子的转动配分函数	85
5.4. 非直线型分子的转动配分函数	89
5.5. 振动配分函数	91
5.6. 能零的进一步评述	97
习题	99
第六章 理想气体的热力学函数——第二部分	103
6.1. 电子配分函数	103
6.2. 残余熵	104
6.3. 核配分函数	106
6.4. 正、仲 H_2 和 D_2	107
6.5. 内转动	110
6.6. 自由能函数。统计热力学数据的制表	114
6.7. 提要	120
习题	120
第七章 理想气体的化学平衡	123
7.1. 引言	123
7.2. 平衡常数的确定	124
7.3. 平衡常数的统计描述	130
7.4. 同位素交换平衡	132
7.5. 平衡位置的估算	134
7.6. 结束语	135
习题	136
第八章 习题答案	141
附录	165
索引	166

绪 论

热力学研究热和它与其它形式的能的关系。研究这个问题一般有两种方法,称之为经典的与统计的。有的人比较喜欢分别地进行研究,为的是使概念不致混淆;另一些人喜欢将二者一起、或者至少是平行地进行研究,以便能看出一种方法是怎样补充另一种方法的。这两种方法都建立在实验数据的基础上。但二者所用的数据是不同的。经典热力学所用的数据是基于整体物质的性质——诸如密度、热容、蒸气压力——,而统计热力学所用的数据则是单独分子的性质,诸如键长、振动频率以及对称性。例如,当经典热力学告诉我们, $\text{CO}_2(\text{g})$ 在298 K及1 atm下的生成焓为 $2.87 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ 时,这一数据是由对大量的石墨、 $\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的测定而来,这时并不查询是此三种物质的什么给出了这一测得值。而统计热力学则要确定,是单独原子和分子的哪些性质导致了测得的结果。纯经典热力学不考虑分子的复杂性和量子力学(建立日期晚于热力学);统计热力学由于涉及到单独分子,所以很依赖于量子力学的成果。此外,由于物质是由很大数目的分子组成,并且由于这些分子即使在纯物质中,彼此在某些方面也有差异,为了推断其整体性质,必须对它们的行为求平均,因而就有了“统计的”这一形容词。来看一下由这两条很不相同的途径怎样导向同一的结果,这是一个有益的体验。

第一章

可分辨粒子的统计力学

1.1. 几 率

为了用统计方法来发展计算热力学量的工具，我们从对处理物质的巨大数目的粒子（原子或分子）的观察开始。各个粒子各有适合于自己的、数目巨大的各种可能的能，但令这种粒子的孤立集合体听其自然的话，最后将会达到平衡状态，达到平衡状态之后，处于任一状态的粒子数都不再变更。如果一个集合体（即体系）是孤立的，则经典热力学告诉我们，它将或快或慢地达到可能的最大熵的状态。这实际上就是著名的热力学第二定律。通常写成 $dS_{E,V} \geq 0$ ，其中 S 、 E 和 V 分别为熵、能和体积。同时，我们由日常生活得知，任何一个自发变化都含着从较小的可能状态向较大的可能状态的进展。这一结论必然就是熵与几率之间应该有联系。因此，我们要来研究几率问题，并再探讨如何从众多的可能状态之中确定哪一个是最可几状态。然后，我们就能期望借最可几状态方面的知识以求得该状态时的熵和其它热力学性质。

我们从投掷一对骰子这一基本训练开始。每个骰子都是一个立方体，每个立方体的六个面分别以 1、2、3、4、5 与 6 标识。假定骰子无加载，则当其被掷出时，六个面中的任何一个朝上的机会都是一样的。如果两个骰子都显示 1，即“掷出 2”，这是仅有的一种出现方式。如果一个骰子显示 2，一个显示 1 或一个显示 1 一个显示 2，即“掷出 3”，也就是说出现 3 有两种方式。如果两个骰子显示的组合为 [1, 3] 或 [2, 2] 或 [1, 3]，即“掷出 4”，则出现 4 有三种方式。一切的可能性列如下：

“掷出数” 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

出现方式数 1 2 3 4 5 6 5 4 3 2 1

出现方式的总数为 36。因此,此总数中有 6 种是由掷出 7 而来。所以掷出 7 的几率是 36 中有 6, 即 $1/6$ ——顺利事件对总可能事件数之比。最可几事件(即掷出 7)就是以最多方式数完成的事件。如果令 W 表示上列的各“出现方式数”, 则掷出 7 的 $W=6$, 而总的 W 或 $W_{\Sigma}=36$ 。

例题 1.1. 假定上述的一对骰子是正八面体而不是立方体, 其各个面以 1 到 8 的数字标识。试求(a) W_{Σ} ; (b) 最可几掷出的 W/W_{Σ} 。

解: (a) 每个骰子可以有八种着地方式, 因此, $W_{\Sigma}=8^2=64$; (b) 掷出 2 到 16 都是可能的。 W 的值从掷出 2 时的 1 递增到掷出 9 时的 8, 然后减小到掷出 16 时的 1。最可几的掷出是 9, 其 $W/W_{\Sigma}=8/64$ 即 $1/8$ 。

现在来看一下一定数目的小球分配到一定数目的盒子内的分配方式数。设有三个小球和四个盒子。假定小球是可分辨的——例如各个的颜色不同——所以分别用字母 a 、 b 和 c (amber 琥珀色、blue 蓝色、Crimson 深红色) 作标记。盒子以数字 1、2、3 和 4 标出号数。于是 a 可以置入四个盒子中的任何一个中。 a 每次置入之后, b 也可以置入四个盒子中的任何一个中。因此, a 与 b 置入盒子的方式有 $4 \times 4 = 16$ 种。对于其中的每一种来说, c 都有四种置入方式, 故置入方式的总数为 $4^3 = 64$ 。但假若强给加上一个约束, 即小球在盒子 1 中要有 2 个, 盒子 2 中要有 1 个, 而盒子 3, 与 4 中 1 个也没有。这是一项重要的限制, 它使得方式的总数降低到了 3。即 a 与 b 在盒子 1, c 在盒子 2; a 与 c 在盒子 1, b 在盒子 2; 以及 b 与 c 在盒子 1, a 在盒子 2。一般说来, 总数为 N 的可分辨物体, 分别地置入盒子 1、2、3、 $\dots$ 、 i 中时, 由组合数学得知, 置入的方式数 W 可以用下式表示

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_i!}$$

此式可缩写成

$$W = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad (1.1)$$

应用此式于上边的例题, 因为 $n_1=2, n_2=1, n_3=0, n_4=0$, 且 $N=\sum_i n_i=3$, 故得 $W=3!/2!1!0!0!=3$, 与上述结果相同。(注意 $0!=1$)。概括地说, 当三个可分辨的小球置于四个盒子中时, 如果每个盒子中的数目不受限制, 则有 64 种可能情况, 而有了 $n_1=2, n_2=1, n_3=n_4=0$ 这一约束时, 则仅有三种可能情况。因此, 如果将这些小球随便地投入四个盒子, 假定各个盒子能同等地为所有的小球进入, 则两个小球进入盒子 1 而一个进入盒子 2 的几率为 $3/64$ 。

例题 1.2. (a) 12 个可分辨的物体置于 3 个盒子中, 第一个盒子中要置入 7 个, 第二个盒子中 4 个, 第三个盒子中 1 个, 问能有多少种置入方式?

(b) 如果将这些物体随便地置入这些盒子, 并假定各盒子能同等地为这些物体所进入, 则(a)中的分配方式的几率是什么?

解: (a) $W=12!/7!4!1!=3960$ 种方式; (b) $W_{\text{总}}=3^{12}$, 因此, 几率为 $3960/3^{12}=0.0075$ 。

现在我们设想不是置小球于盒子, 而是应用同一原理将粒子(分子或原子)分配给各能级。分子象小球一样假定是可分辨的(理由以后讨论), 各能级分别以 $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$ 表示。注意第一能级被指定为 0, 不是 1。这是因为将这一能级的能定为零而把处于这一能级的粒子说成是处于基态通常(而并不总是)认为是方便的。把具有下一个最低可能能 ϵ_1 的粒子说成是处于第一激发态, 具有能 ϵ_2 者处于第二激发态, 等等。除了供分配的粒子仅有 N 个(因为可以用来分配的物质恰好就是这么多)这一限制之外, 因为各粒子可得到的能的总量限定为 E , 所以每一能级的粒子数也有

限制,分别以 $n_0, n_1, n_2, \dots, n_i$ 表示。这两个限制以 $N = \sum_i n_i$ 与 $E = \sum_i n_i \epsilon_i$ 两式表述。

例如,我们来考虑 7 个可分辨的粒子在 4 个分别具有 0、1、2 和 3 个相同量子(量子就是能的单位,其大小因所讨论的情况而变)的能级之间的可能分配方式。并且假定在粒子之间被分配的总能量仅有 3 个量子。因此, $N=7, E=3$ 。满足这样条件的一种分布是 $n_0=6, n_1=0, n_2=0, n_3=1$ 。另一种分布是 $n_0=5, n_1=1, n_2=1, n_3=0$ 。还有一种是 $n_0=4, n_1=3, n_2=0, n_3=0$ 。此外就没有

表 1.1. $N=7$ 和 $E=3$ 时的分布

分布	n_0	n_1	n_2	n_3	W	W/W_{Σ}
(1)	6	0	0	1	7	0.08
(2)	5	1	1	0	42	0.50
(3)	4	3	0	0	35	0.42
总数					84	1.00

能满足这样条件的分布了。这些分布能够被实现的方式数分别由式(1.1)算得为 7、42 和 35,而 $W_{\Sigma}=7+42+35=84$ 。假定所有的能级对所有的粒子具有同等的可进入性,则第二种分布的几率为 $42/84=0.50$ 。表 1.1 对此作了概括说明。可以看出,第二种分布具有几率 0.50 是最可几的。

这里我们宜提及由组合数学而来的另一个表示式,此式对于求得象上边刚讨论过的一些情况中的 W_{Σ} 是有用的。当 E 个相同量子在 N 个可分辨的粒子之间进行分布时,有

$$W_{\Sigma} = \frac{(N+E-1)!}{(N-1)!E!} \quad (1.2)$$

注意,当被分布的各量子的大小都相同时,由式(1.2)求出的是实现一定体系分布方式的总数,而由式(1.1)求出的则为实现某一分

布的方式数。将式(1.2)应用于上述的例子,得 $W_{\text{总}} = (7+3-1)! / (7-1)! 3! = 84$, 与上边用较麻烦的方法求出者相同。

例题 1.3. 50 个分子,具有的总能为五个相同量子,可进入的能级分别具有 0、1、2、3、4 和 5 个量子,试述其在这些能级之间的一切可能分布。哪一种分布的 W 最大?

解: (确定可能的分布时,有益的作法是先确定最高能级尽量被填满的那些。) $n_5=1$ 而其余的分子都处于基态的分布有一个;还有一个是 $n_4=1$, $n_1=1$ 而其余的分子处于基态; $n_3=1$ 的分布至少有一个,等等。这样求得的各种分布如表 1.2 所示。最后一种分布具有最大的 W , 因此,如果各能级可同等地进得去的话,这就是最可几分布。如果应用式(1.2),则直接可求出 $W_{\text{总}} = 54! / 49! 5! = 3\ 162\ 510$ 。

表 1.2. $N=50$ 和 $E=5$ 时的各种分布

分布	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	W	$W/W_{\text{总}}$
(1)	49	0	0	0	0	1	50	0
(2)	43	1	0	0	1	0	2 450	0
(3)	48	0	1	1	0	0	2 450	0
(4)	47	2	0	1	0	0	58 800	0.02
(5)	47	1	2	0	0	0	58 800	0.02
(6)	46	3	1	0	0	0	921 200	0.29
(7)	45	5	0	0	0	0	2 118 760	0.67
总数							3 162 510	1.00

读者如果用 $N=1000$ 代替 50 并在 E 保持 5 个量子不变下,重复例题 1.3 之计算,将会发现 $W_{\text{总}}$ 为 8.42×10^{12} , 而最可几分布的 $W/W_{\text{总}}$ 为 0.980。现在我们将上边 $N=50$ 和 1000 时的计算结果连同 $N=1\ 000\ 000$ 时之值收集在一起,见表 1.3。最后一栏,当然是在 $E=5$ 个量子这一限制之内的最可几分布的几率。这里暴露出了一个重要的事实:粒子的数目越多,最可几状态的几率越逼近于绝对确定值($W/W_{\text{总}}=1$)。在实际体系中,我们论及的 N 之值是庞大的(例如 10^{23}),论及的能级数也是庞大的。因此,说在实际体系中,最可几分布——能以最大方式数实现的分布——的几率是如此地接近 $W_{\text{总}}$,以致几率事实上为 1 是满可以的。这句话

的重要性在于,为了求(目的见后) $W_{\text{最}}$,只需求出最可几分布的 W 就可以了。下边开始讨论这个问题。

1.2. 波尔兹曼分布

某孤立体系,具有总能 E 的 N 个相同而可分辨的粒子。现在我们来确定在平衡或最可几状态时总能在这些粒子之间是如何分布的。符号表示与前相同:具有能 ϵ_0 而处于基态的粒子有 n_0 个,具有能 ϵ_1 的粒子有 n_1 个, ϵ_2 的有 n_2 个,等等。另外,假定各能级对所有的粒子有着同等的可进入性。粒子的数目认为是很大的,能级的数目也一样,结果,实现一定分布的方式数,即各个 W 的大小,虽然仍由式(1.1)表示,但却不能象以前所作的那样来进行计算。我们要探索一种方法,不需求出任何较小可能的分布,而能求出最可几分布。

表 1.3. $E = E_{\text{总}}$ 时 $W/W_{\text{最}}$ 对 N 的依赖关系

N	$W_{\text{总}}$	最大 E 的 $W/W_{\text{总}}$
50	3.16×10^3	0.67
1 000	8.42×10^{12}	0.98
1 000 000	8.33×10^{27}	0.99998

这次我们要引入一个新术语。把各种分布称作宏观态或组态,把实现同一分布(即宏观态)的各种方式称作微观态或配容。这样, W 就成为一定宏观态的微观态数或一定组态的配容数。最可几宏观态,就是具有最大微观态数的那个宏观态。宏观态在实验上是可分辨的,微观态是不可分辨的。所有的微观态都是同等可几的——最可几宏观态比其它宏观态是更加可几的,这仅仅是由于它具有压倒多数的微观态。

必须认识到,最可几宏观状态不是一个静止的局面。具有能

ϵ_1 的 n_0 个粒子从一个时刻到另一个时刻并不是同样的一些粒子, 具有能 ϵ_1 的 n_1 个粒子也是这样, 等等。在一段时间内, 在涉及所有宏观态和所有微观态的各粒子之间, 必定在频繁地进行着能的交换。此外还假定, 在任何时刻任何一个粒子的能都与所有其它粒子的能无关, 在这一意义上说, 粒子是彼此独立的。因此, 粒子是独立的, 而彼此之间又能够进行能的交换。在这样的体系中的粒子被说成是弱结合或松结合的。最后, 我们至少就目前来说, 可以假定具有能 ϵ_0 的分子只有一种状态, 具有 ϵ_1 的只有一种状态, 等等。用统计力学的话来说, 就是所有这样的能级都是非简并的。此话的意义将于以后阐明。

现有总量为 E 的能在总数为 N 的粒子之间进行分配, 结果是具有能 ϵ_0 的分子有 n_0 个, 具有能 ϵ_1 的有 n_1 个, 或者概括地说, 具有能 ϵ_i 的有 n_i 个, 于是得

$$N = \sum_i n_i = \text{常数} \quad (1.3)$$

$$E = \sum_i \epsilon_i n_i = \text{常数} \quad (1.4)$$

今欲找出 W 具有最大值的特定宏观态或特定的一组 n_i 。 W 与各个 n_i 都是变数, N 、 E 和各个 ϵ_i 都是常数。由式(1.3), 得

$$dN = \sum_i dn_i = 0 \quad (1.5)$$

由式(1.4), 得 $dE = \sum_i \epsilon_i dn_i = 0 \quad (1.6)$

又
$$W = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad (1.1)$$

我们宁愿找出 $\ln W$ 而不找 W 的最大值, 因为这样做比较方便。因此, 对式(1.1)的两端取自然对数, 得

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i!$$

令其微分等于零：

$$d \ln W = d(\ln N! - \sum_i \ln n_i!) = 0 \quad (1.7)$$

现在必须把式(1.5)、(1.6)和(1.7)结合起来。为结合，我们简短地插叙一下，介绍求巨大数字阶乘的自然对数时要用到的斯特林近似(Stirling approximation)，即

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (N \text{ 很大}) \quad (1.8)$$

例题 1.4. 用式(1.8)计算(a) $\ln 10!$ 、(b) $\ln 50!$ 时所引起的百分误差是多大？

解：(a) 准确计算，得 $10! = 3\,628\,800$ ，而 $\ln 10! = 15.1044$ 。由式(1.8)得 $\ln 10! = 10 \times \ln 10 - 10 = 13.0259$ ，误差为 14%。(b) 准确计算，得 $50! = 3.0414 \times 10^{64}$ ，而 $\ln 50! = 148.478$ 。由式(1.8)得 $\ln 50! = 50 \times \ln 50 - 50 = 145.601$ ，误差为 1.94%。(显然，此近似式对于较大数字用起来比较好些。实际上，在 $N > 100$ 时， $\ln N!$ 的误差是可以忽略的。)

现在返回到我们所要探讨的问题。在把各个 n_i 都看作是很大，并承认 N (从而 $\ln N!$) 为常数时，式(1.7)变为

$$d \ln W = -d \sum_i \ln n_i! = - \sum_i (n_i d \ln n_i + \ln n_i d n_i - d n_i) = 0^*$$

但因 $d \ln n_i = d n_i / n_i$ ，故

$$d \ln W = - \sum_i \ln n_i d n_i = 0$$

$$\text{即} \quad \sum_i \ln n_i d n_i = 0 \quad (1.9)$$

现按待定因子法将式(1.9)和式(1.5)、(1.6)相结合，即将式(1.5)乘以常数 α ，式(1.6)乘以另一常数 β ，然后与式(1.9)相加，

* 此式写法与原书中稍有不同。——译者注

得

$$\sum_i (\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i) dn_i = 0 \quad (1.10)$$

可以看出,因为 $\ln n_i$ 无量纲,所以 α 必然无量纲,而 β 的量纲必然是能的倒数此方法才是合理的。

对于熟悉待定因子方法的人们来说,只用说根据式(1.10),得 $\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$, 大概就足够了。不过我们要用下边的论点设法使此结论更有说服力。

我们暂时假定,可进得去的能级只有两个。于是

$$(\ln n_0 + \alpha + \beta \epsilon_0) dn_0 + (\ln n_1 + \alpha + \beta \epsilon_1) dn_1 = 0$$

在这一情况下, dn_0 与 dn_1 都必须为零,这是因为 N 与 E 二者都一定,故只有一种分布是可能的,所以 n_0 与 n_1 都无从变更。(例如,如果 N 为 3, E 为 2,则 n_0 必须为 1,而 n_1 必须为 2。)只有当可进得去的能级多于 2 时,各个 dn_i 才会有除了零以外的其它值。(例如,如果 N 为 3, E 为 2,则 n_0, n_1 和 n_2 可以分别是 2, 0 和 1 或 1, 2 和 0。)假如这样,则三个 n_i 之中有一个可以独立变更,但在其被选定之后,其余两个也就随之而定。由此可见,式(1.10)的一系列项的各 dn_i 之中,除了两个以外,其余的都可独立变更。设开头的两个,即 dn_0 与 dn_1 为因变数,并令所选的 α 与 β 之值使得 $(\ln n_0 + \alpha + \beta \epsilon_0) dn_0 = 0$ 以及 $(\ln n_1 + \alpha + \beta \epsilon_1) dn_1 = 0$ 。因为 dn_0 与 dn_1 不一定为零,所以括号中的量必须为零,因而我们能够求出以 n_0, ϵ_0, n_1 和 ϵ_1 对 α 和 β 的表示式。这些表示式使得式(1.10)中的首两项消失,因此其余各项的总和为零。在这些项中,因为各个 dn_i 可以独立变更,因之可以有任何值;可见每一 $\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i$ 都必然为零。因此,由于

$$\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

故得

$$n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} \quad (1.11)$$

最后,我们来求 α 与 β 的值。为求 α , 我们注意从式(1.3)可得