“十三五”国家重点图书出版规划项目
物理学名家名作译丛

约西亚·威拉德·吉布斯 著
毛俊雯 译 汪秉宏 审校

# 统计力学的基本原理

Elementary Principles in Statistical Mechanics

中国科学技术大学出版社

O414.1

"十三五"国家重点图书出版规划项目
物理学名家名作译丛

约西亚·威拉德·吉布斯 著
毛俊雯 译 汪秉宏 审校

# 统计力学的基本原理

## Elementary Principles in Statistical Mechanics

中国科学技术大学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

统计力学的基本原理/(美)吉布斯(Gibbs,J. W.)著;毛俊雯译. —合肥:中国科学技术大学出版社,2016.5

(物理学名家名作译丛)

"十三五"国家重点图书出版规划项目

书名原文:Elementary Principles in Statistical Mechanics

ISBN 978-7-312-03799-3

Ⅰ. 统… Ⅱ. ①吉… ②毛… Ⅲ. 统计力学 Ⅳ. O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 053925 号

**出版** 中国科学技术大学出版社

安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026

网址: http://press.ustc.edu.cn

**印刷** 安徽联众印刷有限公司

**发行** 中国科学技术大学出版社

**经销** 全国新华书店

**开本** 710 mm×1000 mm 1/16

**印张** 10

**字数** 207 千

**版次** 2016 年 5 月第 1 版

**印次** 2016 年 5 月第 1 次印刷

**印数** 1—2500 册

**定价** 30.00 元

# 编　委　会

**主　编**　叶铭汉　陆　埮　张焕乔　张肇西　赵政国

**编　委**　（按姓氏笔画排序）

马余刚（上海应用物理研究所）　叶沿林（北京大学）

叶铭汉（高能物理研究所）　仕中洲（南京大学）

庄鹏飞（清华大学）　陆　埮（紫金山天文台）

李卫国（高能物理研究所）　邹冰松（理论物理研究所）

张焕乔（中国原子能科学研究院）　张新民（高能物理研究所）

张肇西（理论物理研究所）　郑志鹏（高能物理研究所）

赵政国（中国科学技术大学）　徐瑚珊（近代物理研究所）

黄　涛（高能物理研究所）　谢去病（山东大学）

# 中 文 版 序

约西亚·威拉德·吉布斯(Josiah Willard Gibbs)的经典之作《统计力学的基本原理》(*Elementary Principles in Statistical Mechanics*)由美国纽约的 Charles Scribner's Sons 出版社在 1902 年出版. 吉布斯是美国著名理论物理学家、物理化学家. 他推导出相律,建立了统计力学的基本原理,并把统计力学与热力学结合起来而创立了统计热力学,为其后一个世纪的理论物理学和物理化学的发展做出了重大贡献. 他是美国科学院、美国艺术和科学研究院以及欧洲 14 个科学机构的院士或通讯院士. 他一生淡泊名利,献身于科学事业,不愧为科学史上的伟人.

在《统计力学的基本原理》一书中,吉布斯使用刘维尔的成果,对玻尔兹曼提出的系综这一概念进行扩展,从而将热力学建立于统计力学的基础之上. 在这本著作中,吉布斯运用支配体系性质的统计力学原理阐明了他曾经从完全不同的观点所导出的热力学方程. 正是在这本书中,第一次阐明了如今在社会科学和自然科学中依然受到无比重视的有关熵的"混乱度"的解释.

吉布斯,1839 年 2 月 11 日生于美国康涅狄格州纽黑文城,1903 年卒于同地. 他在 1854 年进入耶鲁大学学习,19 岁以优秀的成绩毕业,并在数学和拉丁文方面获奖. 1863 年吉布斯以使用几何方法进行齿轮设计的论文在耶鲁学院获得工程学博士学位,使他成为美国的第一个工程学博士. 随后留校任拉丁文助教两年,自然哲学助教一年. 1866～1869 年吉布斯前往欧洲留学,分别在巴黎、柏林、海德堡各学习一年,卡尔·魏尔施特拉斯、基尔霍夫、克劳修斯和亥姆霍兹等大师开设的课程让他受益匪浅,给予他深刻的科学启示,奠定了他其后创建与发展统计热力学与物理化学的学术基础. 1869 年他回国后一直在耶鲁大学执教,1871 年吉布斯成为耶鲁学院数学物理学教授,也是全美第一个这一学科的教授. 吉布斯担任这一教职一直到去世. 1873 年 34 岁的吉布斯发表了他的第一篇重要论文,采用图解法来研究流体的热力学,并在其后的论文中提出了三维相图,受到当时声望极高的科学家麦克斯韦的高度赞赏. 1876 年吉布斯在康涅狄格科学院学报上发表了奠定化学热力学基础的经典之作《论非均相物体的平衡》的第一部分. 1878 年他完成了第二部分. 这一长达三百余页的论文被认为是化学史上最重要的论文之一,其中提出了吉布斯自由能、化学势等概念,阐明了化学平衡、相平衡、表面吸附等现象的本质. 1892 年由奥斯特瓦尔德将此文译成德文,1899 年由勒·沙特列翻译为法文,从而使这篇文章得到美国大陆之外特别是欧洲大陆同行的广泛了解与日甚一日的重视. 1901 年吉布斯获得当时的科学界最高奖赏——科普利奖. 早在吉布斯的工作在美国本土受到重视之前,他的学术贡献已经在欧洲得到承认. 那个时代的杰出理

论家麦克斯韦就在自己的著作中反复引证吉布斯的一篇热力学论文. 奥斯特瓦尔德认为“无论从形式还是内容上,他推动了物理化学整整一百年”. 朗道认为吉布斯“对统计力学给出了适用于任何宏观物体的最彻底、最完整的形式”. 2005 年 5 月 4 日美国发行“美国科学家”系列纪念邮票,包括吉布斯、冯·诺伊曼、巴巴拉·麦克林托克和理查德·费恩曼. 吉布斯终身未婚,始终和妹妹与妹夫住在离耶鲁不远的一幢小房子里,过着平静的生活.

中国科学技术大学出版社从 2012 年起决定翻译这本名著,并列为《物理学名家名作译丛》的出版计划之一,由当时中国科学技术大学基础物理中心主讲热力学统计物理的沈惠川教授担纲翻译. 但沈老师不幸于 2013 年 4 月 6 日深夜因心脏病突发而去世. 于是,翻译此书的重担落到了听过沈老师授课的 1987 级工程热物理专业的学生毛俊雯博士身上. 毛俊雯现在在浙江省湖州师范学院理学院任教.

毛俊雯为翻译此书,可谓披星戴月,废寝忘食,呕心沥血,艰辛劳动一年有余,务求忠实于原著. 但是本书原著出版于 110 多年前,其中许多统计力学概念的定义与阐述以及数学表示在一百多年后的今天已经发生很大变化. 例如本书中的模量 $(\Theta)$ 实际是现在的玻尔兹曼常数与温度之乘积:$k_{\mathrm{B}}T$. 又如原著中用“$\lfloor_$”表示阶乘符号,其中的“$\lfloor v$”实际表示 $v$ 的阶乘,即 $v!$. 如果不详加说明,今天的学生是无法看懂本书的. 毛俊雯为了尽可能保留原著表述,对于全书的概念阐述与数学表示作了统一的修订和注释.

另外,几位博士生也参与了本书的校订工作,他们是:李明、谢家荣、魏宗文、聂森、王旭文、周斌、颜登程、赫哲.

自从吉布斯创立统计力学以来,统计力学已经有了长足的发展. 一百多年来,统计力学作为研究客观世界中多体系统微观与宏观之间相互联系的数学理论和物理学方法,对于系统整理各类测量数据、建立相应动力学模型、探寻各种复杂体系的运动规律、揭示千态万象的普适机理,起着越来越大的作用. 显然,吉布斯的这一经典之作被翻译成中文出版,对于统计物理复杂系统领域的广大国内学者与高校师生的教学与研究,很有意义. 我们期待随着吉布斯的《统计力学的基本原理》中文版的出版,近年来我国统计物理学的诸多研究方向,包括:平衡态和非平衡态统计物理的基本理论和方法;平衡和非平衡相变与临界现象;自旋玻璃、神经网络及阻挫系统的统计物理;复杂网络及其相关统计物理问题;统计物理在化学、生物等领域中的应用;社会、金融等领域中的复杂系统及相关统计物理问题;以及复杂系统多尺度结构与纷纭复杂的动力学现象的共同规律和普适机理的揭示,将有更多学术突破与研究进展出现.

汪秉宏

2015 年 9 月 19 日

# 序

力学研究通常关注系统经历一段时间后发生的变化，主要研究已知系统某一时刻的状态后，如何确定下一时刻由位形和速度描述的系统状态这一类问题，其基本方程通常描述系统的连续变化.通过考虑系统实际经历或假定经历之外的状态，这一类问题通常得以简化，但人们往往并不关心与实际状态有较大偏离的那些状态.

然而，为了某些目的，需要采用更广泛的视角来研究这类问题.我们可以设想大量性质相同，但给定时刻位形和速度不同的系统，它们不仅有微小差别，而且包含了所有可能的位形和速度.这里我们提出这样的问题：不去跟踪某个系统经历的一系列位形变化，而是已知某一时刻的系统分布后，关注下一时刻所有系统在各种可能的位形和速度的分布.描述这一问题的基本方程应该给出处于位形和速度的任一无限小范围内系统数目的变化率.

麦克斯韦(Maxwell)把这类研究称为统计.它们属于力学的一个分支，源于用力学原理解释热力学定律的需求.克劳修斯(Clausius)，麦克斯韦和玻尔兹曼(Boltzmann)被认为是统计方法的主要创始人.这个领域一开始研究的问题要比前面提到的略显狭窄，主要针对系统中的粒子，而不是独立的系统.后来的统计研究则主要讨论系统经过一段时间后的相点(以位形和速度表示的状态)的变化.玻尔兹曼的论文《多原子气体分子行为的定律同雅可比(Jacobi)尾乘子原理之间的关系》(1871)首次明确考虑了大量系统及其分布，以及一段时间后该分布能否持续下去.

虽然从历史上看，统计力学源于热力学的研究，但却非常值得发展为一门独立的学科.这不仅因为统计力学原理的优美和简洁，还因为这门学科产生出新的结论，以另一种完全不同于热力学的观点来看待原有结论.并且，这一力学分支的独立研究似乎为理性热力学和分子力学的研究提供了最佳基础.

由经验确定的热力学定律描述的是由大量粒子构成体系的近似于可几的行为，或者，更确切地说，热力学定律表达的是这类体系的力学规律.对于这样的系统，人们不具备足够敏锐的感知能力来区别单粒子量级的物理量，也无法重复足够多次实验得到除最可几结果之外的其他任何结果.统计力学原理适用于任意数目自由度的保守系统，并且是精确的.对于具有大量自由度的系统，或这类系统的极限情形，建立统计力学原理并不比确定近似定律更困难.情况恰恰相反，这是因为我们关注的焦点没有因为所考虑系统的特殊性而从关键问题转移开去，并且我们不应该满足于那些被忽略的物理量及环境的影响在结果中也被认为是微不足道

的.热力学定律是统计力学原理的不完全表述,并且很容易从统计力学原理中得出.和经验定律的迅速演绎相比,这或许是理性热力学进步缓慢的主要原因.必须补充的是,热力学的理性基础建立在力学的一个分支上,这一力学分支的基本概念和原理,以及典型运算,对学习力学的学生而言同样感觉陌生.

因此,我们坚信,研究和热力学密切相关的力学基本概念及原理将更有助于清晰理解热力学和理性力学的关系,并解释所观察现象的分子机理.

此外,如果放弃构造关于物质结构假说的种种企图,把统计力学当成理性力学的一个分支,我们就可以避免最严重的困难.目前的科学现状几乎不可能建立一个能够包括热力学现象、辐射现象和伴随原子结合的电现象的分子动力学理论.然而任何一个不顾及这些现象的理论显然都是不足的,即使把注意力集中在热力学特有的现象上,我们仍然无法回避像双原子气体自由度数目这类简单案例带来的困扰.众所周知,尽管现有理论曾断言每个双原子气体分子有 6 个自由度,然而气体比热的实验结果却无法解释为何自由度数目会超过 5 个.当然,这是建立在有关物质结构假说的一个并不可靠的基础上得到的结论.

这一类困难阻止了作者解释自然之奥秘的尝试,并迫使他满足于更为实际的目标,演绎与力学的统计分支相关的一些较为显然的命题.这里的假设和自然事实之间的一致性应该没有问题,因为在这方面没作什么假定.唯一可能的误差来自对前提与结论之间一致性的追求,而我们可以足够小心,基本上就能避免这一点.

本书中很多结果已经由前面提到的研究者得到,虽然研究角度和编排不尽相同.这些结论并不一定以最合乎逻辑的方式编排,而是按照被发现的时间顺序一一呈现给读者,并保持了原有的表述方式.

我们在第 1 章中考虑已经提出的普遍问题,得到统计力学基本方程.该方程的一个特例将给出统计平衡条件,即,系统相分布保持不变必须满足的条件.一般情况下,基本方程可以积分,从而给出多种形式的基本原理,从不同角度可分别表述为相密度守恒原理、相体积守恒原理和相概率守恒原理.

我们在第 2 章中把相概率守恒原理应用于系统相积分的误差理论,此时方程的积分常数受误差理论支配.此时,我们没有越过一般的近似.换言之,我们把精确的相概率守恒原理和近似关系结合,这在“误差理论”中是通常的假定.

我们在第 3 章中把相体积守恒原理应用于运动微分方程的积分.这给出了雅可比的“尾乘子”,玻尔兹曼已经提到过这一点.

第 4 章及后面的章节回到对统计平衡的考虑,并重点关注保守系统.我们特别考虑相概率指数(或对数)为能量线性函数的这一类系综.由于该分布在统计平衡中独特的重要性,我称之为**正则分布**,能量的除数称为分布**模量**.系综模量具有与温度类似的性质,因为模量相等是系统之间能量交换的平衡条件,前提是系统允许这一类的能量交换.

关于系综平均值的微分方程,形式上等同于热力学基本微分方程,其中加上负

号的相概率指数的平均值与熵对应，模量则与温度对应.

对于能量涨落的均方值，当其与平均能量值的平方相比较时，在系统自由度无限增大的情况下趋于0.对于自由度数目和实验对象的分子数为同一量级的系综，如果满足正则分布，那么相对于人们的观察力而言，该系综可视为由具有相同能量的系统构成.

在对本书主题的展开论述中，我们还遇到其他量，在自由度数目很大的情况下，明显与正则系综中的模量，以及平均概率指数的负值一致，因而也可以被认为与温度及熵对应.然而，在自由度数目不很大时，该对应是不完全的，因此，除了定义上比前面提到的那些物理量更为简单以外，没什么理由建议使用这些量.第14章更为深入地讨论了热力学相似的论题.

最后，第15章中，我们对一些情况的结果进行了修正，如当研究的系统由大量完全相似的粒子组成，或者，系统由不同种类的大量粒子组成，但每一类粒子之间完全相似.如果需要考虑系统中不同种类粒子数发生的变化，这种修正是必须的.如果我们的目标就是自然定律的表述，这一假定应该很自然地早就被引入.然而，把纯粹的热力学定律与更像是属于物质特性理论的特别修正清晰地分开似乎更令人满意.

J. W. G.

1901年12月于New Haven

# 目　录

中文版序 …… ( ⅰ )

序 …… ( ⅲ )

第 1 章　相体积守恒原理 …… ( 1 )

第 2 章　相体积守恒原理在误差理论中的应用 …… ( 13 )

第 3 章　相体积守恒原理在运动微分方程积分中的应用 …… ( 19 )

第 4 章　正则相分布,其中概率指数是能量的线性函数 …… ( 25 )

第 5 章　正则系综的平均值 …… ( 33 )

第 6 章　位形空间与速度空间的相体积 …… ( 41 )

第 7 章　正则系综平均值的进一步讨论 …… ( 49 )

第 8 章　系统能量的重要函数 …… ( 63 )

第 9 章　函数 $\phi$ 与正则分布 …… ( 73 )

第 10 章　微正则系综的相分布,其中所有系统具有相同的能量 …… ( 83 )

第 11 章　各种相分布的极大值性质和极小值性质 …… ( 93 )

第 12 章　经历长时间后系统与系综的运动 …… (101)

第 13 章　各种过程对系综的影响 …… (109)

第 14 章　热力学相似的讨论 …… (117)

第 15 章　分子组成的系统 …… (131)

译者后记 …… (144)

# 第1章

# 相体积守恒原理

哈密顿正则方程
具有相分布的系统构成的系综
相体积，相密度
统计力学的基本方程
统计平衡条件
相密度守恒原理
相体积守恒原理
流体力学中的相似
相体积不变
相体积的量纲
原理的各种解析表述
相概率密度与相概率指数
相概率守恒原理
相概率密度的量纲

我们用哈密顿(Hamilton)形式的正则方程描述 $n$ 个自由度的系统，记 $q_1,\cdots,q_n$ 为(广义)坐标，$\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n$ 为广义速度，以及

$$F_1\mathrm{d}q_1 + F_2\mathrm{d}q_2 + \cdots + F_n\mathrm{d}q_n \tag{1}$$

为力矩. 我们把 $F_1,\cdots,F_n$ 称作广义力，把 $p_1,\cdots,p_n$ 称为广义动量，其定义为

$$p_1 = \frac{\mathrm{d}\varepsilon_\mathrm{p}}{\mathrm{d}\dot{q}_1},\quad p_2 = \frac{\mathrm{d}\varepsilon_\mathrm{p}}{\mathrm{d}\dot{q}_2},\quad \cdots①. \tag{2}$$

其中 $\varepsilon_\mathrm{p}$ 代表系统动能. 这里动能看作速度和坐标的函数. 通常把它视为动量和坐标的函数②，因而用 $\varepsilon_\mathrm{p}$ 表示. 这不会妨碍我们偶尔使用公式(2)这类表达式. 很显然，这里动能视为 $\dot{q}$ 和 $q$ 的函数. 但是在 $\mathrm{d}\varepsilon_\mathrm{p}/\mathrm{d}q_1$ 这类表达式中，分母并不决定问题，微分中的动能总是被看成是 $p$ 和 $q$ 的函数.

于是得到

$$\dot{q}_1 = \frac{\mathrm{d}\varepsilon_\mathrm{p}}{\mathrm{d}p_1},\quad \dot{p}_1 = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon_\mathrm{p}}{\mathrm{d}q_1} + F_1,\quad \cdots. \tag{3}$$

这些方程对任何力都成立. 如果保守力，换言之，如果表达式(1)是恰当微分，可以设

$$F_1 = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon_\mathrm{q}}{\mathrm{d}q_1},\quad F_2 = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon_\mathrm{q}}{\mathrm{d}q_2},\quad \cdots, \tag{4}$$

其中 $\varepsilon_\mathrm{q}$ 是坐标的函数，我们称之为系统势能. 如果把总能量记为 $\varepsilon$，则有

$$\varepsilon = \varepsilon_\mathrm{p} + \varepsilon_\mathrm{q}, \tag{5}$$

这样方程(3)可以写成

$$\dot{q}_1 = \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}p_1},\quad \dot{p}_1 = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}q_1},\quad \cdots. \tag{6}$$

势能($\varepsilon_\mathrm{q}$)依赖于除广义坐标 $q_1,\cdots,q_n$ 之外的其他变量. 通常假定其部分依赖于外部物体的坐标，表示为 $a_1,a_2,\cdots$. 由此得到势能的全微分③

$$\mathrm{d}\varepsilon_\mathrm{q} = -F_1\mathrm{d}q_1 - \cdots - F_n\mathrm{d}q_n - A_1\mathrm{d}a_1 - A_2\mathrm{d}a_2 - \cdots, \tag{7}$$

其中 $A_1,A_2,\cdots$是系统对外的作用力(广义意义上的). 关于总能量($\varepsilon$)有

$$\mathrm{d}\varepsilon = \dot{q}_1\mathrm{d}p_1 + \cdots + \dot{q}_n\mathrm{d}p_n - \dot{p}_1\mathrm{d}q_1 - \cdots - \dot{p}_n\mathrm{d}q_n - A_1\mathrm{d}a_1 - A_2\mathrm{d}a_2 - \cdots. \tag{8}$$

可以看到，一般情况下动能($\varepsilon_\mathrm{p}$)是动量 $p$(或者速度 $\dot{q}$)的二次函数，也是坐标 $q$ 的函数，但不是外部坐标 $a$ 的函数；如果有势能，势能是 $q$ 和 $a$ 的函数；而总能量是 $p$(或者 $\dot{q}$)，$q$ 和 $a$ 的函数. 在 $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}q_1$ 这一类表达式中，动量 $p$ 被当作独立变量，而不是速度 $\dot{q}$，这一点在讨论动能时已经作了说明.

---

① 译者注：本书中这一类微分现在通常采用偏微分符号，表示为 $p_1 = \dfrac{\partial\varepsilon_\mathrm{p}}{\partial\dot{q}_1},\ p_2 = \dfrac{\partial\varepsilon_\mathrm{p}}{\partial\dot{q}_2},\ \cdots$.

② 用动量代替速度作为独立变量是哈密顿方法的特点，这使得运动方程明显得以简化. 我们看到，当采用动量和坐标描述系统状态时，统计力学的基本概念最容易定义，并能表述成最简单的形式.

③ 我们看到，虽然把 $\varepsilon_\mathrm{q}$ 称为所考虑系统的势能，但该定义实际上包括了系统和外部物体共有的能量.

设想有大量的独立系统，其性质相同，用位形和速度表示的相不同. 假定每个系统的力由相同的定律决定，并且是系统坐标 $q_1,\cdots,q_n$ 甚至外部物体坐标 $a_1$，$a_2,\cdots$ 的函数. 这些力不一定由力函数求导得到. 外部坐标 $a_1,a_2,\cdots$ 可以随时间变化，但在给定时刻有固定值. 这一点不同于内部坐标 $q_1,\cdots,q_n$，同一时刻在不同系统中有不同的量值.

我们着重考虑某一时刻处在指定相范围内的系统数目，即动量和坐标位于区间

$$\left.\begin{array}{ll} p_1'<p_1<p_1'', & q_1'<q_1<q_1'', \\ p_2'<p_2<p_2'', & q_2'<q_2<q_2'', \\ \cdots, & \cdots, \\ p_n'<p_n<p_n'', & q_n'<q_n<q_n'', \end{array}\right\} \tag{9}$$

带撇号的字母表示常数. 假定差值 $p_1''-p_1'$，$q_1''-q_1'$，$\cdots$ 是无穷小量，这样系统的相分布是连续的[①]，因而指定相范围内的系统数目可以表示为

$$D(p_1''-p_1')\cdots(p_n''-p_n')(q_1''-q_1')(q_n''-q_n'), \tag{10}$$

或者简写为

$$D\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{11}$$

其中 $D$ 是 $p$ 和 $q$ 的函数，通常也是 $t$ 的函数，因为随着时间的推移，各系统的相发生变化，系综的相分布一般会有所变化. 特殊的情况下，相分布保持不变. 这就是**统计平衡**.

如果把所有可能的相视为形成一个 $2n$ 维空间，就可以把方程(11)中的微分乘积理解成该空间的一个体积元，而 $D$ 表示该体积元中的系统密度. 我们把乘积

$$\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n \tag{12}$$

称为**相空间**的体积元，$D$ 称为系统的**相密度**.

显然，任意给定相空间体积元中系统密度的变化依赖于系统动力学性质和给定时刻的相分布.

我们主要关注保守系统，这类系统的动力学性质由 $p$，$q$ 和 $a$ 所表示的能量($\varepsilon$)函数(假定所有系统该函数都相同)完全确定；更一般的情况是，系统动力学性质由以 $p$ 和 $q$ 表示的动能($\varepsilon_p$)，以及以 $q$ 和 $a$ 表示的力确定. 此时 $D$ 代表的相分布是 $p$ 和 $q$ 的函数. 为了求出相空间中指定体积元的 $\mathrm{d}D/\mathrm{d}t$ 值，我们注意到这一范围内系统数目的变化只能由流经该体积元 $4n$ 个边界的系统引起，即在 $p_1$ 方向，系统可以通过边界 $p_1'$ 或者边界 $p_1''$；在 $q_1$ 方向，系统可以通过边界 $q_1'$ 或者边界 $q_1''$，等等. 接下来我们分别讨论这些情况.

首先，我们考虑 $\mathrm{d}t$ 时间内指定体积元的 $p_1$ 方向流入或者流出边界 $p_1'$ 的系统

---

① 严格地说，有限数量的系统在相空间中不是连续分布的. 但随着系统数目不断增加，可以近似地认为相分布是连续的，如这里所描述的. 若表述的意义足够清楚，为了避免繁琐的语言，这样的说法虽然不够严密，但也是允许的.

数目.把 $\mathrm{d}t$ 设成一个小量将使推导更加方便,显然这也是允许的.这样 $\dot{p}_1\mathrm{d}t$, $\dot{q}_1\mathrm{d}t$,…就表示 $\mathrm{d}t$ 时间内 $p_1$,$q_1$,…的增量.和确定相空间体积元大小的无限小差值 $p_1''-p_1'$,$q_1''-q_1'$,…相比,这些增量的量级是无穷小的.在 $\mathrm{d}t$ 时间内沿 $p_1$ 方向流过界面 $p_1'$的系统,就是那些在 $\mathrm{d}t$ 开始时 $p_1$ 的值介于 $p_1'$与 $p_1'-\dot{p}_1\mathrm{d}t$ 之间的系统,如果我们分别考虑 $\dot{p}_1$ 是正或负的情况,可以明显看出这一点.因此,对于 $p_1$ 处在 $p_1'$与 $p_1'-\dot{p}_1\mathrm{d}t$ 之间,其他的 $p$ 和 $q$ 介于式(9)中规定界面之间的系统,将根据 $\dot{p}$ 的正负情况流入或流出体积元,除非它们在同样的时间间隔内通过了式(9)规定的其他界面.然而穿过任意一对边界的系统数目包含 $\mathrm{d}t$ 的平方项,当 $\mathrm{d}t$ 充分小时,这一项与我们所求的系统数目相比显然可以忽略.忽略 $\mathrm{d}t^2$ 后的系统数目可以用 $\dot{p}_1\mathrm{d}t$ 替代式(10)中的 $p_1''-p_1'$或者替代式(11)中的 $\mathrm{d}p_1$ 进行求解.

因而表达式

$$D\dot{p}_1\mathrm{d}t\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n \tag{13}$$

根据正负号分别代表了给定范围内通过边界 $p_1'$的系统数目的增加或者减少.类似的表达式表示经过边界 $p_1''$的系统数目的增加或者减少,此时 $D$ 和 $\dot{p}$ 的值将略有不同(取决于 $p_1''$而不是 $p_1'$).这两个表达式之差,或

$$\frac{\mathrm{d}(D\dot{p}_1)}{\mathrm{d}p_1}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n\mathrm{d}t \tag{14}$$

则表示由于系统通过边界 $p_1'$和 $p_1''$引起的范围内系统数目之减少.

用同样的方法可以求解系统通过界面 $q_1'$和 $q_1''$引起的系统数目的减少.这就得到系统流经 $p_1'$,$p_1''$,$q_1'$,$q_1''$四个边界后给定范围内系统数目的减少量

$$\left[\frac{\mathrm{d}(D\dot{p}_1)}{\mathrm{d}p_1}+\frac{\mathrm{d}(D\dot{q}_1)}{\mathrm{d}q_1}\right]\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n\mathrm{d}t \tag{15}$$

由运动方程(3)给出

$$\frac{\mathrm{d}\dot{p}_1}{\mathrm{d}p_1}+\frac{\mathrm{d}\dot{q}_1}{\mathrm{d}q_1}=0, \tag{16}$$

这样,表达式(15)可简化为

$$\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1+\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}q_1}\dot{q}_1\right)\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n\mathrm{d}t. \tag{17}$$

如果用 $\sum$ 表示对下标 $1,\cdots,n$ 的求和[①],就能得到 $\mathrm{d}t$ 时间该范围内系统数目的总减少量.即

$$\sum\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1+\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}q_1}\dot{q}_1\right)\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n\mathrm{d}t=-\mathrm{d}D\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{18}$$

或者

① 译者注:注意本书中求和的写法和现在通常的写法不同.

$$\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}\right)_{p,q} = -\sum\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1 + \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}q_1}\dot{q}_1\right), \tag{19}$$

其中导数的下标 $p$ 和 $q$ 表示其在微分中被视为常量. 因此统计平衡条件为

$$\sum\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1 + \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}q_1}\dot{q}_1\right) = 0. \tag{20}$$

如果该条件在任意时刻对所有 $p$ 和 $q$ 都成立，那么 $(\mathrm{d}D/\mathrm{d}t)_{p,q}$ 为零，并且只要外部坐标保持不变，该条件继续成立，相分布将处于稳定态. 但是统计平衡通常会受到外部坐标值变化的干扰，这将改变方程(3)中 $\dot{p}$ 的值，方程(20)的关系因此受到影响.

如果将方程(19)写成形式

$$\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}\right)_{p,q}\mathrm{d}t + \sum\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}q_1}\dot{q}_1\mathrm{d}t\right) = 0, \tag{21}$$

可以看出其表述的是一个非常简单的定理. 由于 $D$ 是 $t, p_1, \cdots, p_n, q_1, \cdots, q_n$ 的函数，它的全微分由这些物理量的变化组成. 方程(21)的第一项代表由于 $t$ 增加而引起的 $D$ 的增量($p$ 和 $q$ 都视作常量)，其余部分是由于 $p$ 和 $q$ 增加而导致的 $D$ 的增量，$p$ 和 $q$ 的增量用 $\dot{p}_1\mathrm{d}t, \dot{q}_1\mathrm{d}t, \cdots$ 表示. 而这些正是 $p$ 和 $q$ 在时间 $\mathrm{d}t$ 内由于系统运动获得的增量. 整个表达式代表了运动系统中不断变化的相所引起的 $D$ 的总增量. 因此我们得到定理：

**性质相同并且受力由相同定律支配，而系统相分布连续的力学系统组成的系综，假定系统受到的力是坐标的函数，可以随时间或不随时间变化，那么对于运动系统不断变化的相而言，相密度保持常量.**①

这被称为**相密度守恒原理**，也可以写成

$$\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}\right)_{a,\cdots,h} = 0, \tag{22}$$

其中 $a, \cdots, h$ 表示运动方程积分的任意常数，导数的下标表示它们在微分中被视为常量.

我们可以给出这个定理的一个略微不同的表述. 把任意范围内的积分值

$$\int\cdots\int \mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n \tag{23}$$

称为该范围内的**相体积**.

**若一个相空间体积的边界按照系统动力学定律经过一段时间的演化，那么边界内相体积的大小保持不变，其中系统受到的力是坐标的函数，可以随时间或不随时间变化.** 定理的这一形式称为**相体积守恒原理**. 在某些方面，这被视为该定理的最简单表述，因为这里没有明确引用系综.

---

① 力 $F_1, \cdots, F_n$ 是 $q_1, \cdots, q_n$ 和 $a_1, a_2, \cdots$ 等坐标的函数，最终是时间的函数这一条件，理论上等价于 $F_1, \cdots, F_n$ 是 $q_1, \cdots, q_n$ 和时间的函数这一条件. 前面几页中我们明确提及外部坐标是因为我们的目标要求今后要考虑这些坐标以及相关的力 $A_1, A_2, \cdots$，它们代表了系统对外部物体的作用.

由于任何相体积可以进行无限小分割，所以仅仅需要证明该原理对无限小空间成立. 位于相体积内的系统数目可表示为积分

$$\int\cdots\int D\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n.$$

如果相空间体积无限小，我们可以把 $D$ 看作是该体积中的常量，并记

$$D\int\cdots\int\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n$$

为系统数目. 由于没有系统产生和消失，也没有系统通过这一范围（因为边界的运动等同于系统的运动），该表达式的值不随时间变化. 但由于 $D$ 是常量，于是代表了相空间的积分

$$\int\cdots\int\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n,$$

也是常量.①

由于上述讨论采用的坐标系完全是任意的，所以与某个位形及其紧邻的有关坐标值对其他位形的坐标值不附加任何限制. 对于任意给定的系统，相密度是常量这一事实，就意味着其值独立于讨论时所采用的坐标. 这是因为：计算某一时刻的相密度时，设一个坐标系中的相密度为 $D_1'$，另一坐标系中的相密度为 $D_2'$. 而系统在某一时刻的相，在另一时刻变化为另一相. 设第三个坐标系描述的后一时刻的相密度为 $D_3''$. 现在设想一个坐标系，在这个坐标系中，前一时刻的位形和第一个坐标系一致，后一时刻的位形和第三个坐标系一致（由于相密度是常数），于是得到 $D'_1=D_3''$. 同样，我们可以设想一个坐标系，使得前一时刻的位形和第二个坐标系一致，后一时刻的位形和第三个坐标系一致，于是得到 $D_2'=D_3''$. 因此有 $D_1'=D_2'$.

由此可见，或者也可以用同样的方式证明，相体积的大小独立于计算时采用的坐标. 这一点很容易直接验证. 如果 $q_1,\cdots,q_n,Q_1,\cdots,Q_n$ 是两套坐标系，并且 $p_1,\cdots,p_n,P_1,\cdots,P_n$ 是对应的动量，我们必须证明同一相范围内的多重积分满足

$$\int\cdots\int\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n=\int\cdots\int\mathrm{d}P_1\cdots\mathrm{d}P_n\mathrm{d}Q_1\cdots\mathrm{d}Q_n. \tag{24}$$

而从多重积分变量代换的原理出发，这是显而易见的，只要我们能够证明

---

① 如果我们把一个相看作是 $2n$ 维空间中的一个点，那么系综中系统随时间的变化可以看成这个空间的流. 只要外部坐标没有变化，这个流就是稳定的. 在任何情况下，这个流遵循的定律类似于流体力学定律，表述为**运动点的体积守恒或密度守恒**，或下面形式的方程：

$$\frac{\mathrm{d}\dot{x}}{\mathrm{d}x}+\frac{\mathrm{d}\dot{y}}{\mathrm{d}y}+\frac{\mathrm{d}\dot{z}}{\mathrm{d}z}=0.$$

统计力学中与之类似的方程，即

$$\frac{\mathrm{d}\dot{p}_1}{\mathrm{d}p_1}+\frac{\mathrm{d}\dot{q}_1}{\mathrm{d}q_1}+\frac{\mathrm{d}\dot{p}_2}{\mathrm{d}p_2}+\frac{\mathrm{d}\dot{q}_2}{\mathrm{d}q_1}+\cdots=0,$$

可以由方程(3)或(6)直接推导，并可以得到已经被阐明的这一定理，即使它们在直观上确实不那么明显. 上述略显冗长的证明至少有助于有关概念的准确性，并展示其应用.

$$\frac{\mathrm{d}(P_1,\cdots,P_n,Q_1,\cdots,Q_n)}{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n,q_1,\cdots,q_n)}=1, \tag{25}$$

该方程左边是雅可比(Jacobi)行列式. 由于所有 $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}p$ 中的元素都等于零,上面的行列式简化为两项乘积,因此我们只要证明

$$\frac{\mathrm{d}(P_1,\cdots,P_n)}{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}\frac{\mathrm{d}(Q_1,\cdots,Q_n)}{\mathrm{d}(q_1,\cdots,q_n)}=1. \tag{26}$$

把第一个行列式中的元素按照下述方法进行转换. 根据方程(2)和(3),并考虑到 $\dot{Q}$ 是 $\dot{q}$ 的线性函数,因而也是 $p$ 的函数,系数包含 $q$,这样 $\mathrm{d}\dot{Q}_r/\mathrm{d}p_y$ 的系数只是 $q$ 的函数,我们得到[①]

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}P_x}{\mathrm{d}p_y}&=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p_y}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_p}{\mathrm{d}\dot{Q}_x}=\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon_p}{\mathrm{d}\dot{Q}_r\mathrm{d}\dot{Q}_x}\frac{\mathrm{d}\dot{Q}_r}{\mathrm{d}p_y}\right)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\dot{Q}_x}\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon_p}{\mathrm{d}\dot{Q}_r}\frac{\mathrm{d}\dot{Q}_r}{\mathrm{d}p_y}\right)\\&=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\dot{Q}_x}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_p}{\mathrm{d}p_y}=\frac{\mathrm{d}\dot{q}_y}{\mathrm{d}\dot{Q}_x}.\end{aligned} \tag{27}$$

但由于

$$\dot{q}_y=\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{\mathrm{d}q_y}{\mathrm{d}Q_r}\dot{Q}_r\right),$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}\dot{q}_y}{\mathrm{d}\dot{Q}_x}=\frac{\mathrm{d}q_y}{\mathrm{d}Q_x}, \tag{28}$$

因此

$$\frac{\mathrm{d}(P_1,\cdots,P_n)}{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}=\frac{\mathrm{d}(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}{\mathrm{d}(\dot{Q}_1,\cdots,\dot{Q}_n)}=\frac{\mathrm{d}(q_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(Q_1,\cdots,Q_n)}. \tag{29}$$

要证明的方程(26),由此可简化为

$$\frac{\mathrm{d}(q_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(Q_1,\cdots,Q_n)}\frac{\mathrm{d}(Q_1,\cdots,Q_n)}{\mathrm{d}(q_1,\cdots,q_n)}=1, \tag{30}$$

而这一等式可通过行列式乘法的常规法则证明.

然而相体积的数值大小和我们选取的用以计算能量和时间的单位有关. 由于 $\mathrm{d}p\mathrm{d}q$ 这一形式的乘积具有能量乘以时间的量纲,如同动量的定义式(2)那样,因此相体积的量纲是能量和时间乘积的 $n$ 次幂. 换句话说,根据“最小作用量原理”,相体积的量纲是**作用量**的 $n$ 次幂.

如果把 $t'$时刻动量和坐标的值用带撇号的字母表示,$t$ 时刻的动量和坐标用

---

① 方程(27)中的形式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p_y}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_p}{\mathrm{d}\dot{Q}_x}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\dot{Q}_x}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_p}{\mathrm{d}p_y}$$

使人联想到微分学中对独立变量求导时与阶数有关的基本恒等式. 但人们可以看到,这里的变量 $\dot{Q}_x$ 和 $p_y$ 不是独立的,并且证明过程依赖于 $\dot{Q}$ 和 $p$ 之间的**线性**关系.

不带撇号的字母表示，那么相体积守恒原理可以写成

$$\int\cdots\int \mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n = \int\cdots\int \mathrm{d}p'_1\cdots\mathrm{d}p'_n\mathrm{d}q'_1\cdots\mathrm{d}q'_n, \tag{31}$$

或更简洁的形式

$$\int\cdots\int \mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n = \int\cdots\int \mathrm{d}p'_1\cdots\mathrm{d}q'_n, \tag{32}$$

积分是指分别在 $t$ 时刻和 $t'$ 时刻对相同系统的相进行积分. 对这样的积分范围，我们等价地有

$$\int\cdots\int \mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n = \int\cdots\int \frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(p'_1,\cdots,q'_n)}\mathrm{d}p'_1\cdots\mathrm{d}q'_n,$$

因此，相体积守恒原理还能表达为

$$\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(p'_1,\cdots,q'_n)} = 1. \tag{33}$$

该等式很容易直接证明. 因为我们有

$$\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(p'_1,\cdots,q'_n)} = \frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(p''_1,\cdots,q''_n)}\frac{\mathrm{d}(p''_1,\cdots,q''_n)}{\mathrm{d}(p'_1,\cdots,q'_n)},$$

其中双撇号表示 $t''$ 时刻的动量和坐标的量值. 如果保持 $t'$ 和 $t''$ 不变的同时改变 $t$，就可以得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(p'_1,\cdots,q'_n)} = \frac{\mathrm{d}(p''_1,\cdots,q''_n)}{\mathrm{d}(p'_1,\cdots,q'_n)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(p''_1,\cdots,q''_n)}. \tag{34}$$

由于 $t''$ 是完全任意的，可以认为 $t''$ 和 $t$ 相同. 那么行列式

$$\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(p''_1,\cdots,q''_n)}$$

的主对角元为 1，其余元素都为 0. 除了主对角元乘积外，该行列式的每一项都有两个零因子，因此行列式的微分简化为对角元乘积的微分，即对角元导数之和. 这给出方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(p''_1,\cdots,q''_n)} = \frac{\mathrm{d}\dot{p}_1}{\mathrm{d}p''_1}+\cdots+\frac{\mathrm{d}\dot{p}_n}{\mathrm{d}p''_n}+\frac{\mathrm{d}\dot{q}_1}{\mathrm{d}q''_1}+\cdots+\frac{\mathrm{d}\dot{q}_n}{\mathrm{d}q''_n}.$$

现由于 $t=t''$，方程右边的撇号显然可以忽略. 利用方程(16)可得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(p''_1,\cdots,q''_n)} = 0,$$

代入式(34)有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(p'_1,\cdots,q'_n)} = 0.$$

该方程中的行列式是一个常量，其值由 $t=t'$ 决定，显然等于 1. 这样就证明了方程(33).

此外，如果我们记 $a,\cdots,h$ 为系统运动方程积分的 $2n$ 个积分常数，那么 $p_1$，$q_1$，…就是 $a,\cdots,h$ 和 $t$ 的函数，这样相体积就可以表示为

$$\int\cdots\int \frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(a,\cdots,h)}\mathrm{d}a\cdots\mathrm{d}h. \tag{35}$$

如果我们假定相体积的边界由 $a,\cdots,h$ 的值指定，那么一开始在边界上的系统仍在边界上. 相体积守恒原理要求边界包围的相空间体积具有定常值. 这就要求积分号内的行列式是一个常量，可表示为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(a,\cdots,h)} = 0. \tag{36}$$

该方程描述了相体积守恒原理，可以从与方程(33)有关的等式

$$\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(a,\cdots,h)} = \frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(p_1',\cdots,q_n')}\frac{\mathrm{d}(p_1',\cdots,q_n')}{\mathrm{d}(a,\cdots,h)}$$

直接导出.

由于坐标和动量是 $a,\cdots,h$ 和 $t$ 的函数，方程(36)中的行列式必然是这些变量的函数，又因为该行列式不随时间变化，所以必然只是 $a,\cdots,h$ 的函数. 因此得到

$$\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(a,\cdots,h)} = f(a,\cdots,h). \tag{37}$$

我们最关心的是处在不同范围内系统的相对数量而不是绝对数量. 如前文所述，我们的讨论适用于较高精度，这确实只和相对数量有关，因为推导过程本质上隐含了所考察系统的数量在最小空间元中也具有很大的数目. 这显然与系统总数有限或者相密度有限是矛盾的. 如果 $D$ 值是无限的，就无法谈及任何有限范围内任何确定的系统数量，因为所有这些量都是无限的. 但是这些无限量的比率可以是完全确定的. 如果用 $N$ 表示系统总数，令

$$P = \frac{D}{N}, \tag{38}$$

当 $N$ 和 $D$ 是无限时，$P$ 可以是有限的. 在任何给定界限内的积分

$$\int\cdots\int P\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n \tag{39}$$

显然表示在该范围内系统数量占全部系统数量的比率. 这与系综中的某个系统(即我们仅知道的属于系综的某个系统)位于这一给定范围的概率是一回事. 乘积

$$P\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n \tag{40}$$

表示在相空间体积元 $\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n$ 中发现属于系综的某个系统的概率. 我们称 $P$ 为相**概率密度**. 它的自然对数称为相**概率指数**，用字母 $\eta$ 表示.

如果在方程(19)中用 $NP$ 和 $N\mathrm{e}^{\eta}$ 替代 $D$，就得到

$$\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\right)_{p,q} = -\sum\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1 + \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}q_1}\mathrm{d}\dot{q}_1\right) \tag{41}$$

和

$$\left(\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t}\right)_{p,q} = -\sum\left(\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1 + \frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}q_1}\mathrm{d}\dot{q}_1\right). \tag{42}$$

统计平衡条件可以表述为上述两个方程中任何一个的右边等于零.

同样对式(22)进行替换，得到

$$\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\right)_{a,\cdots,h} = 0 \tag{43}$$

和

$$\left(\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t}\right)_{a,\cdots,h} = 0. \tag{44}$$

就是说，$P$ 和 $\eta$ 的值，同 $D$ 一样，对系综中的运动系统是时间的常量. 从这个角度，已被称为相密度守恒或者相体积守恒的原理，可以称为相的概率密度(或概率指数)守恒原理，或者更简洁地称为**相概率守恒**原理，其中相的变化遵循动力学定律. 该原理的限制条件是系统受力必须是坐标的函数，可以随时间或不随时间变化.

这一原理的应用并不局限于正式和明确涉及系综的情况. 然而设想一个系综可以给概率提供准确的概念. 在对概率的讨论中，实际上通常描述任何随机取自大量被完全描述事件中的某些所知有限的事件. 但如果希望避免提及系综，可以看到，一个系统的相在某一时刻处于某一范围内的概率，等于另一时刻由系统先前的相形成的相范围内的概率. 两者互为条件. 就是说，如果我们把 $P'$ 记为相 $p_1', \cdots, q_n'$ 在时刻 $t'$ 的概率密度，$P''$ 为相 $p_1'', \cdots, q_n''$ 在时刻 $t''$ 的概率密度，则有

$$\int\cdots\int P'\mathrm{d}p_1'\cdots\mathrm{d}q_n' = \int\cdots\int P''\mathrm{d}p_1''\cdots\mathrm{d}q_n'', \tag{45}$$

两种情形下的积分范围由对应相组成. 对无限小变化的动量和坐标进行积分时，可以认为 $P'$ 和 $P''$ 是常量，并记为

$$P'\int\cdots\int\mathrm{d}p_1'\cdots\mathrm{d}q_n' = P''\int\cdots\int\mathrm{d}p_1''\cdots\mathrm{d}q_n''.$$

现在，已经被证明了的独立于任何系综的相体积守恒原理要求方程中多重积分的值应该相等. 这就得到

$$P'' = P'.$$

关于一类重要的情形，该原理表述如下：

**当运动微分方程明确已知，但方程的积分常数没有完全确定时，某一时刻某一相的概率密度等于任一其他时刻相应相的概率密度**. 相应相是指方程的积分常数采用相同值而计算得到的不同时刻的相.

因为所有可能情形的概率和必然是 1，显然我们必然有

$$\int_{\text{所有相}}\cdots\int P\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n = 1. \tag{46}$$

其中积分遍及全部相. 这确实只是方程

$$N = \int_{\text{所有相}}\cdots\int D\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n$$

的不同形式，可以认为这是 $N$ 的定义.

相概率密度和相概率指数的值，就像相密度的值，独立于用来描述给定系综相分布的坐标系.

概率密度的量纲是相体积的倒数，即能量和时间乘积的 $n$ 次方的倒数. 因此在改变时间和能量的单位时，概率指数有一个附加常量. 如果时间的单位乘以 $c_t$、能量的单位乘以 $c_\varepsilon$，所有与 $n$ 个自由度系统有关的概率指数将增加下述附加项：

$$n\ln c_t + n\ln c_\varepsilon . \tag{47}$$

# 第2章

# 相体积守恒原理在误差理论中的应用

相概率指数的近似表达式

相概率守恒原理表达式中的常数

现在我们把前面一章已经证明了的，并且表述为相密度守恒、相体积守恒或相概率守恒等各种形式的原理和那些通常用于“误差理论”的近似关系相结合.

设想一个系统的运动微分方程是确切知道的，但方程的积分常数只是近似确定的. 显然，动量和坐标在 $t'$ 时刻处于 $p_1'$ 和 $p_1'+\mathrm{d}p_1'$，$q_1'$ 和 $q_1'+\mathrm{d}q_1'$，…范围内的概率可以表述为

$$\mathrm{e}^{\eta'}\mathrm{d}p_1'\cdots\mathrm{d}q_n', \tag{48}$$

其中 $\eta'$（相概率指数）是坐标和动量以及时间的函数.

令 $Q_1', P_1', \cdots$ 是 $\eta'$ 达到最大值时的坐标和动量，一般情况下 $\eta'$ 可根据泰勒定理按照差分 $p_1'-P_1', q_1'-Q_1', \cdots$ 乘积的升幂展开. 假设近似到差分的二阶项，则有

$$\eta' = c - F', \tag{49}$$

其中 $c$ 和差分 $p_1'-P_1', q_1'-Q_1', \cdots$ 无关，$F'$ 是这些差分的齐次二次函数. 根据最大值条件，$\eta'$ 的展开式中一次项为 0，并且 $F'$ 必须是一个正值，除非所有差分为 0. 如果设

$$C = \mathrm{e}^{c}, \tag{50}$$

可以把这一范围内的相概率写成

$$C\mathrm{e}^{-F'}\mathrm{d}p_1'\cdots\mathrm{d}q_n'. \tag{51}$$

$C$ 显然是给定时刻概率密度的最大值.

至于这些公式的近似程度，可以看到，如同“误差理论”通常假定的那样，我们假定运动方程常数的精度（显式或隐式）使得概率密度 $\mathrm{e}^{\eta'}$ 或 $C\mathrm{e}^{-F'}$ 除了数值很小的差分 $p_1'-P_1', q_1'-Q_1', \cdots$ 外几乎为 0. 对于很小的差分，这样的近似显然足够，对于较大的差分，$C\mathrm{e}^{-F'}$ 的值显然应该为 0，在这个意义上公式代表了事实.

假定系统受到的力是坐标或坐标和时间的函数. 相概率守恒原理的成立要求在任何其他时刻（$t''$）概率密度的最大值应等同于 $t'$ 时刻，并且这一最大概率密度所处的相（$P_1'', Q_1'', \cdots$）与相（$P_1', Q_1', \cdots$）对应，这可通过对运动方程积分并采用相同常数计算得到.

因此可以把 $t''$ 时刻相点位于界限 $p_1''$ 和 $p_1''+\mathrm{d}p_1''$ 间，$q_1''$ 和 $q_1''+\mathrm{d}p_1''$ 间的概率写为

$$C\mathrm{e}^{-F''}\mathrm{d}p_1''\cdots\mathrm{d}q_n'', \tag{52}$$

其中 $C$ 就是前面公式中概率密度的最大值，$F''$ 是差分 $p_1''-P_1'', q_1''-Q_1'', \cdots$ 的二次函数，$t''$ 时刻的相点（$P_1'', Q_1'', \cdots$）对应 $t'$ 时刻的相点（$P_1', Q_1', \cdots$）.

于是必然有

$$\int\cdots\int C\mathrm{e}^{-F'}\mathrm{d}p_1'\cdots\mathrm{d}q_n' = \int\cdots\int C\mathrm{e}^{-F''}\mathrm{d}p_1''\cdots\mathrm{d}q_n'' = 1, \tag{53}$$

其积分区域遍及所有可能的相. 所有坐标和动量的界限可以是 $\pm\infty$，这不是因为它们代表了相的实际界限，而是因为位于所有可能的相点界限外的那部分积分显然是 0. 以 $\pm\infty$ 为界限，得到方程

$$\frac{C\pi^n}{\sqrt{f'}} = \frac{C\pi^n}{\sqrt{f''}} = 1, \tag{54}$$

其中 $f'$ 是 $F'$ 的判别式[①]，$f''$ 是 $F''$ 的判别式. 这个判别式是时间常数，和 $C$ 一样，对于我们使用的坐标系是一个绝对不变量；在量纲上，和 $C^2$ 一致，是能量和时间乘积的 $2n$ 次方的倒数.

我们清楚地看到函数 $F'$ 和 $F''$ 是如何联系的. 概率密度守恒原理要求 $t'$ 时刻任意坐标和动量给出的函数 $F'$ 应该和 $t''$ 时刻相应坐标和动量给出的 $F''$ 具有相同的值. 因此可以把 $F'$ 中的 $p_1', \cdots, q_n'$ 替换为 $p_1'', \cdots, q_n''$ 得到 $F''$. 现在我们近似地有

$$\left.\begin{aligned} p_1' - P_1' &= \frac{\mathrm{d}P_1'}{\mathrm{d}P_1''}(p_1'' - P_1'') + \cdots + \frac{\mathrm{d}P_1'}{\mathrm{d}Q_n''}(q_n'' - Q_n''), \\ &\cdots\cdots \\ q_n' - Q_n' &= \frac{\mathrm{d}Q_n'}{\mathrm{d}P_1''}(p_1'' - P_1'') + \cdots + \frac{\mathrm{d}Q_n'}{\mathrm{d}Q_n''}(q_n'' - Q_n''), \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

并且由于 $F''$ 中二阶以上的项可忽略，这些转换方程可以认为是精确的. 由方程(33)可知上述方程的结式为 1，因此 $F''$ 的判别式和 $F'$ 的判别式相等，正如相概率守恒原理中所考虑的那样. 实际上，这和方程(33)所表述的内容在本质上是一样的.

在 $t'$ 时刻，满足方程

$$F' = k \tag{56}$$

的相点，其概率密度为 $C\mathrm{e}^{-k}$，其中 $k$ 是任意的正常数. 在 $t''$ 时刻，满足方程

$$F'' = k \tag{57}$$

的相点有同样的概率密度. 因此，上述两个方程之一给出了对应相的界限，在界限范围内概率密度大于 $C\mathrm{e}^{-k}$，然而在这些界限外的相概率密度较小. 相点在 $t'$ 时刻落入界限 $F' = k$ 的概率和相点在 $t''$ 时刻落入界限 $F'' = k$ 的概率是相同的，两者互为条件. 这一概率可以按下述方法计算：只需考虑单一时刻，因此撇号可以忽略. 我们用字母 $U$ 表示界限 $F = k$ 内的相体积，$R$ 表示落入这一范围内相点的概率，并用 $U_1$ 表示界限 $F = 1$ 内部的相体积. 按照定义，我们有

$$U = \int^{F=k}\cdots\int \mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{58}$$

$$R = \int^{F=k}\cdots\int C\mathrm{e}^{-F}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{59}$$

$$U_1 = \int^{F=1}\cdots\int \mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n. \tag{60}$$

但由于 $F$ 是差分 $p_1 - P_1, p_2 - P_2, \cdots, q_n - Q_n$ 的齐次二次函数，因此等价地有

---

① 这个判别式表示的行列式，其主对角线上的元素为二次函数 $F'$ 中平方项的系数，其他元素为 $F'$ 中乘积项系数的一半.

$$\int^{F=k}\cdots\int \mathrm{d}(p_1 - P_1)\cdots\mathrm{d}(q_n - Q_n)$$
$$= \int^{kF=k}\cdots\int k^n \mathrm{d}(p_1 - P_1)\cdots\mathrm{d}(q_n - Q_n)$$
$$= k^n\int^{F=1}\cdots\int \mathrm{d}(p_1 - P_1)\cdots\mathrm{d}(q_n - Q_n).$$

即

$$U = k^n U_1, \tag{61}$$

由此

$$\mathrm{d}U = U_1 n k^{n-1}\mathrm{d}k. \tag{62}$$

但是如果 $k$ 变化，由方程(58)和(59)得到

$$\mathrm{d}U = \int_{F=k}^{F=k+\mathrm{d}k}\cdots\int \mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{63}$$

$$\mathrm{d}R = \int_{F=k}^{F=k+\mathrm{d}k}\cdots\int C\mathrm{e}^{-F}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n. \tag{64}$$

由于上述多重积分中因子 $C\mathrm{e}^{-F}$ 有常量值 $C\mathrm{e}^{-k}$，于是有

$$\mathrm{d}R = C\mathrm{e}^{-k}\mathrm{d}U = CU_1 n\mathrm{e}^{-k}k^{n-1}\mathrm{d}k, \tag{65}$$

$$R = -CU_1 n!\ \mathrm{e}^{-k}\left[1 + k + \frac{k^2}{2} + \cdots + \frac{k^{n-1}}{(n-1)!}\right] + \text{常数}.^{①} \tag{66}$$

我们可以根据 $R$ 随着 $k$ 为 0 而趋于 0 的条件来确定积分常数. 于是得到

$$R = CU_1 n! - CU_1 n!\mathrm{e}^{-k}\left[1 + k + \frac{k^2}{2} + \cdots + \frac{k^{n-1}}{(n-1)!}\right]. \tag{67}$$

我们可以根据 $k = \infty$ 时 $R = 1$ 的条件确定常量 $U_1$ 的值. 于是得到 $CU_1 n! = 1$，以及

$$R = 1 - \mathrm{e}^{-k}\left[1 + k + \frac{k^2}{2} + \cdots + \frac{k^{n-1}}{(n-1)!}\right], \tag{68}$$

$$U = \frac{k^n}{Cn!}. \tag{69}$$

值得注意的是，这些方程的形式仅仅依赖于系统自由度的数目，与动力学性质无关，除了对系统受力有所限制，即要求系统受到的力必须是坐标或坐标和时间的函数.

如果把

$$k_{R=\frac{1}{2}}$$

记为方程(68)中 $R = \frac{1}{2}$ 时的 $k$ 值，由方程

① 原书中阶乘符号采用"⌊_"，本书中所有阶乘符号修订为"!".

$$F = k_{R=\frac{1}{2}} \tag{70}$$

确定的相点具有以下性质：

相点位于由方程(70)构筑的界限内的概率大于任何其他同样大小相体积内的概率.这个概率也等于落在方程(70)规定的界限外的概率.

该性质与误差理论中确定属于 $A \pm a$ 范围内单个物理量的概率类似，其中 $A$ 是最可几值，$a$ 是“概然误差”.

# 第3章

# 相体积守恒原理在运动微分方程积分中的应用

当力仅仅是坐标的函数时

当力是坐标和时间的函数时

我们已经看到，相体积守恒原理可以表述为坐标和动量以及运动方程的任意积分常数之间的微分关系. 现在，对运动微分方程进行积分就是要把这些常数确定为随时间演化的坐标和动量的函数，相体积守恒原理给出的关系式将帮助我们确定这些常数.

采用不加区分坐标和动量的记号将非常方便. 如果把坐标和动量记作 $r_1,\cdots,r_{2n}$，并且和前面一样，把 $a,\cdots,h$ 记作任意常数，那么我们可以利用的方程，也就是公式(37)，可以写成

$$\frac{\mathrm{d}(r_1,\cdots,r_{2n})}{\mathrm{d}(a,\cdots,h)}=f(a,\cdots,h). \tag{71}$$

首先考虑力仅是坐标的函数这一情况. 这个力是不是“保守力”并不重要. 因为运动微分方程的有限形式不含时间($t$)，如果我们从方程中消去 $\mathrm{d}t$，将得到用 $r_1,\cdots,r_{2n}$ 以及相应微分表示的 $2n-1$ 个方程. 对这些方程积分将引入 $2n-1$ 个任意常数，记作 $b,\cdots,h$. 如果能够得到这些积分，剩下的常数($a$)将在最后的积分中引入(也就是包含 $\mathrm{d}t$ 的一个方程)，并且将在积分方程中加入(或减去)$t$. 我们采用减去 $t$，于是显然有

$$\frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}a}=-\dot{r}_1,\quad \frac{\mathrm{d}r_2}{\mathrm{d}a}=-\dot{r}_2,\quad \cdots \tag{72}$$

另外，由于 $b,\cdots,h$ 和 $t-a$ 是变量 $r_1,\cdots,r_{2n}$ 的独立函数，因此后者变量是前者的函数. 公式(71)的雅可比行列式就是 $b,\cdots,h$ 和 $t-a$ 的函数，并且由于该行列式不随时间改变，因此也不随 $a$ 变化. 因此，当力仅是坐标的函数时，我们得到

$$\frac{\mathrm{d}(r_1,\cdots,r_{2n})}{\mathrm{d}(a,\cdots,h)}=f(b,\cdots,h). \tag{73}$$

现在假定已经对前面 $2n-1$ 个方程中的 $2n-2$ 个进行了积分，并得到相应 $2n-2$ 个任意常数(如 $c,\cdots,h$)是 $r_1,\cdots,r_{2n}$ 的函数，剩下的 $b$ 和 $a$ 待定. 这里 $2n-2$ 个有限方程使得我们能把所有变量 $r_1,\cdots,r_{2n}$ 以及有关这些变量的所有函数看成其中两个变量(如 $r_1$ 和 $r_2$)和任意常数 $c,\cdots,h$ 的函数. 为了确定 $b$，我们写出关于常数 $c,\cdots,h$ 的方程如下：

$$\mathrm{d}r_1=\frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}a}\mathrm{d}a+\frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}b}\mathrm{d}b,$$

$$\mathrm{d}r_2=\frac{\mathrm{d}r_2}{\mathrm{d}a}\mathrm{d}a+\frac{\mathrm{d}r_2}{\mathrm{d}b}\mathrm{d}b,$$

由此，有

$$\frac{\mathrm{d}(r_1,r_2)}{\mathrm{d}(a,b)}\mathrm{d}b=-\frac{\mathrm{d}r_2}{\mathrm{d}a}\mathrm{d}r_1+\frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}a}\mathrm{d}r_2. \tag{74}$$

现在，利用变量代换的一般公式

$$\int\cdots\int\frac{\mathrm{d}(r_1,r_2)}{\mathrm{d}(a,b)}\mathrm{d}a\mathrm{d}b\mathrm{d}r_3\cdots\mathrm{d}r_{2n}=\int\cdots\int\mathrm{d}r_1\cdots\mathrm{d}r_{2n}$$

$$= \int\cdots\int \frac{\mathrm{d}(r_1,\cdots,r_{2n})}{\mathrm{d}(a,\cdots,h)}\mathrm{d}a\cdots\mathrm{d}h$$

$$= \int\cdots\int \frac{\mathrm{d}(r_1,\cdots,r_{2n})}{\mathrm{d}(a,\cdots,h)}\frac{\mathrm{d}(c,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_3,\cdots,r_{2n})}\mathrm{d}a\mathrm{d}b\mathrm{d}r_3\cdots\mathrm{d}r_{2n},$$

其中多重积分的范围由相同的相点组成. 因此有

$$\frac{\mathrm{d}(r_1,r_2)}{\mathrm{d}(a,b)} = \frac{\mathrm{d}(r_1,\cdots,r_{2n})}{\mathrm{d}(a,\cdots,h)}\frac{\mathrm{d}(c,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_3,\cdots,r_{2n})}. \tag{75}$$

利用这一等式和式(72),可以把方程(74)写成

$$\frac{\mathrm{d}(r_1,\cdots,r_{2n})}{\mathrm{d}(a,\cdots,h)}\frac{\mathrm{d}(c,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_3,\cdots,r_{2n})}\mathrm{d}b = \dot{r}_2\mathrm{d}r_1 - \dot{r}_1\mathrm{d}r_2. \tag{76}$$

现在很容易进行变量分离. 运动微分方程给出用 $r_1,\cdots,r_{2n}$ 表示的 $\dot{r}_1$ 和 $\dot{r}_2$. 已经得到的积分方程给出 $c,\cdots,h$,进而得到用同样变量表示的雅可比行列式 $\mathrm{d}(c,\cdots,h)/\mathrm{d}(r_1,\cdots,r_n)$. 结合这些相同的积分方程,可以把 $r_1,\cdots,r_{2n}$ 的函数看成 $r_1$ 和 $r_2$ 以及常数 $c,\cdots,h$ 的函数. 于是如果把方程写成

$$\frac{\mathrm{d}(r_1,\cdots,r_{2n})}{\mathrm{d}(a,\cdots,h)}\mathrm{d}b = \frac{\dot{r}_2}{\dfrac{\mathrm{d}(c,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_3,\cdots,r_{2n})}}\mathrm{d}r_1 - \frac{\dot{r}_1}{\dfrac{\mathrm{d}(c,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_3,\cdots,r_{2n})}}\mathrm{d}r_2, \tag{77}$$

则 $\mathrm{d}r_1$ 和 $\mathrm{d}r_2$ 的系数可以看成关于 $r_1$ 和 $r_2$ 以及常数 $c,\cdots,h$ 的已知函数. 由式(73)可知 $\mathrm{d}b$ 的系数是 $b,\cdots,h$ 的函数,它实际上不是一个已知函数,但由于方程中 $c,\cdots,h$ 看成常数,我们知道方程左边必然是有关 $b,\cdots,h$ 的函数的导数,该函数记作 $b'$. 因此得到

$$\mathrm{d}b' = \frac{\dot{r}_2}{\dfrac{\mathrm{d}(c,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_3,\cdots,r_{2n})}}\mathrm{d}r_1 - \frac{\dot{r}_1}{\dfrac{\mathrm{d}(c,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_3,\cdots,r_{2n})}}\mathrm{d}r_2, \tag{78}$$

该方程可以通过求积方法进行积分并给出 $b'$ 是 $r_1,r_2,\cdots,c,\cdots,h$ 的函数,也就是 $r_1,\cdots,r_{2n}$ 的函数.

这个积分给出了关于坐标和动量(不含时间)的最后一个任意常数. 由于要积分的方程可以写成形式

$$\mathrm{d}t = F(r_1)\mathrm{d}r_1,$$

最后这个引入剩余常数($a$)的积分,也是一个求积.

除了上述考虑外,如果重点关注随时间发生的变化,我们等价地有

$$\dot{r}_2\mathrm{d}r_1 - \dot{r}_1\mathrm{d}r_2 = 0,$$

其中 $\dot{r}_1$ 和 $\dot{r}_2$ 通过运动微分方程由 $r_1,\cdots,r_{2n}$ 表示. 得到 $2n-2$ 个积分方程后,我们可以把 $\dot{r}_1$ 和 $\dot{r}_2$ 看成是 $r_1$ 和 $r_2$ 的已知函数. 现在唯一的困难在于方程的积分. 如果情况很简单,或者我们掌握了积分的方法,又或者我们幸运地发现诸如这一类乘子:

$$\frac{1}{\dfrac{\mathrm{d}(c,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_3,\cdots,r_{2n})}} \tag{79}$$

使得方程左边是恰当微分，我们就不需要进行上述冗长的讨论了. 相体积守恒原理提供了使方程可积的一个“乘子”，而通过其他方法寻找这样的乘子将很困难，甚至无法找到.

可以看到由 $b'$ 表示函数是由 $b$ 表示函数的一个特殊情况. 由常数 $a, b', c, \cdots, h$ 确定的系统具有一些显而易见的简单性质. 如果把方程(77)中的 $b$ 用 $b'$ 代替，所得结果同式(78)进行对照，就得到

$$\frac{\mathrm{d}(r_1, \cdots, r_{2n})}{\mathrm{d}(a, b', c, \cdots, h)} = 1. \tag{80}$$

于是，由同一时刻各相点组成范围内所取的多重积分

$$\int \cdots \int \mathrm{d}a \mathrm{d}b' \mathrm{d}c \cdots \mathrm{d}h \tag{81}$$

就代表该范围内的相体积大小.

当力不仅仅是坐标的函数，而是坐标和时间函数的时候，情况略有不同. 此时积分方程中所有的任意常数必须看成是 $r_1, \cdots, r_{2n}$ 和时间 $t$ 的函数. 相体积守恒原理无法应用，直到进行了 $2n-1$ 个积分. 假设通过积分已经由 $r_1, \cdots, r_{2n}$ 和 $t$ 得到常数 $b, \cdots, h$，只剩下一个常数($a$)需要确定. $2n-1$ 个有限方程使得我们可以把所有变量 $r_1, \cdots, r_{2n}$ 看成是单个变量，例如 $r_1$ 的函数.

对于常数 $b, \cdots, h$，我们有

$$\mathrm{d}r_1 = \frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}a}\mathrm{d}a + \dot{r}_1 \mathrm{d}t. \tag{82}$$

现在

$$\int \cdots \int \frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}a}\mathrm{d}a\mathrm{d}r_2 \cdots \mathrm{d}r_{2n} = \int \cdots \int \mathrm{d}r_1 \cdots \mathrm{d}r_{2n} = \int \cdots \int \frac{\mathrm{d}(r_1, \cdots, r_{2n})}{\mathrm{d}(a, \cdots, h)}\mathrm{d}a \cdots \mathrm{d}h$$

$$= \int \cdots \int \frac{\mathrm{d}(r_1, \cdots, r_{2n})}{\mathrm{d}(a, \cdots, h)} \frac{\mathrm{d}(b, \cdots, h)}{\mathrm{d}(r_2, \cdots, r_{2n})}\mathrm{d}a\mathrm{d}r_2 \cdots \mathrm{d}r_{2n},$$

其中积分范围由相同的相点确定. 因此得到

$$\frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}a} = \frac{\mathrm{d}(r_1, \cdots, r_{2n})}{\mathrm{d}(a, \cdots, h)} \frac{\mathrm{d}(b, \cdots, h)}{\mathrm{d}(r_2, \cdots, r_{2n})}, \tag{83}$$

由此，方程(82)可简化为

$$\frac{\mathrm{d}(r_1, \cdots, r_{2n})}{\mathrm{d}(a, \cdots, h)}\mathrm{d}a = \frac{1}{\dfrac{\mathrm{d}(b, \cdots, h)}{\mathrm{d}(r_2, \cdots, r_{2n})}}\mathrm{d}r_1 - \frac{\dot{r}_1}{\dfrac{\mathrm{d}(b, \cdots, h)}{\mathrm{d}(r_2, \cdots, r_{2n})}}\mathrm{d}t. \tag{84}$$

由式(71)可知，$\mathrm{d}a$ 的系数是 $a, \cdots, h$ 的函数. 因此，就像 $b, \cdots, h$ 在方程中视为常数，方程左边代表了 $a, \cdots, h$ 的函数(记作 $a'$)的微分. 于是得到

$$\mathrm{d}a' = \frac{1}{\dfrac{\mathrm{d}(b,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_2,\cdots,r_{2n})}}\mathrm{d}r_1 - \frac{\dot{r}_1}{\dfrac{\mathrm{d}(b,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_2,\cdots,r_{2n})}}\mathrm{d}t,\text{①} \tag{85}$$

该式可采用单变量积分.这种情况下我们可以说相体积守恒原理提供了“乘子”

$$\frac{1}{\dfrac{\mathrm{d}(b,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_2,\cdots,r_{2n})}} \tag{86}$$

从而对下面的方程进行积分：

$$\mathrm{d}r_1 - \dot{r}_1\mathrm{d}t = 0. \tag{87}$$

具有任意常数 $a',b,\cdots,h$ 的系统显然和系统 $a,b',\cdots,h$ 具有同样的性质.

① 译者注:原书中公式为

$$\mathrm{d}a' = \frac{1}{\dfrac{\mathrm{d}(b,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_2,\cdots,r_{2n})}}\mathrm{d}r_1 - \frac{\dot{r}_1'}{\dfrac{\mathrm{d}(b,\cdots,h)}{\mathrm{d}(r_2,\cdots,r_{2n})}}\mathrm{d}t,$$

本书已修订.

# 第4章

# 正则相分布，其中概率指数是能量的线性函数

统计平衡的条件
概率密度必须满足的其他条件
正则分布——分布模量
$\psi$ 必须是有限的
正则分布模量具有与温度类似的性质
其他分布有类似的性质
作为能量和三维角动量的线性函数的概率指数分布
力是位移的线性函数，并且概率指数是简正振动分立能量的线性函数
与正则系综平均值相关的微分方程
与热力学基本微分方程形式等同

现在我们考虑保守系统构成系综的统计平衡，特别是那些能够阐明热力学现象的情况和性质.

统计平衡条件可以表述成下面的形式[①]：

$$\sum\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1+\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}q_1}\dot{q}_1\right)=0, \tag{88}$$

其中 $P$ 是概率密度，或是相密度和系统总数的比值. 达到这一统计平衡的充分和必要条件是：$P$ 是动量 $p$ 和坐标 $q$ 的函数，并且在运动系统中不随时间变化. 在我们讨论的所有情况下，能量或任何关于能量的函数就是这样的一个函数. 因此

$$P=f(\varepsilon)$$

满足统计平衡条件，并且可以写成下面的形式：

$$\sum\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}q_1}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}p_1}-\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}p_1}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}q_1}\right)=0.$$

然而，$P$ 还需要符合统计平衡之外的其他条件，如定义概率密度所隐含的条件，不管是否处于平衡态. 这些条件是：$P$ 应该是单值的，对任何相点既不能为负也不能是虚数，利用公式(46)可表述为

$$\int\underset{\text{所有相}}{\cdots}\int P\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=1 \tag{89}$$

我们考虑的这些条件不包括

$$P=\varepsilon\times\text{常数},$$

以及

$$P=\text{常数}.$$

我们考虑以下形式的分布函数：

$$\eta=\ln P=\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}, \tag{90}$$

或

$$P=\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}, \tag{91}$$

其中 $\Theta$ 和 $\psi$ 是常数，并且 $\Theta$ 为正. 这种分布代表了能想到的最简单情况，因为该分布具有这样的性质——当组成系统的各部分具有单独的能量，各部分的相分布定律相同. 该性质大大简化了我们的讨论，并且是热力学极其重要的基础. 分母 $\Theta$(和能量具有相同量纲)的出现不会增加分布的难度，恰恰相反，分母的出现使得分布不依赖于物理量的单位. 其中 $\varepsilon$ 的负号是公式(89)的要求，该方程决定了任意 $\Theta$ 时 $\psi$ 的取值，即

$$\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}=\int\underset{\text{所有相}}{\cdots}\int\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n. \tag{92}$$

当系综相分布的相概率指数是能量的线性函数时，我们说系综是**正则分布**，并

① 参见公式(20)，(41)，(42)，以及公式(20)后的段落. 我们假定对系统产生影响的外部物体位置对所有系统都是定常的，且为常数.

且把能量因子($\Theta$)称为分布**模量**.[①]

任意给定相范围内正则分布的一部分系综可用该范围内的多重积分表示

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n. \tag{93}$$

该积分也可以理解为系综中某个系统(我们仅仅知道这是属于系综的一个系统)处在给定范围内的概率.

由于形如公式(23)的多重积分(我们称之为相体积)的数值结果和所选坐标系无关，那么公式(92)的结果也应该和坐标系无关，把积分区间分割成多个很小的区域以保证各个区域中的指数可以看成是常数.因此 $\psi$ 值和选用的坐标系无关.

显然，$\psi$ 可以定义成能量，这样相概率密度的取值为 1.然而由于概率密度的量纲是能量和时间乘积 $n$ 次方的倒数[②]，$\psi$ 代表的能量不能独立于能量和时间所用的单位.一旦这些单位选定以后，$\psi$ 的定义将包括和 $\varepsilon$ 同样的常数.这样，一方面在任何给定情况下 $\psi$ 和 $\varepsilon$ 的数值将完全不确定，直到系统的能量零点也被固定下来；另一方面，差值 $\psi-\varepsilon$ 则表示完全确定的能量，并且和所选的能量零点无关.

显然，正则分布完全取决于模量(视为能量)和系统的性质，这是因为方程(92)成立时多重积分(93)的取值独立于所选坐标系和物理量的单位，并和系统能量零点的选取无关.

在讨论正则分布时，我们总是假定方程(92)中的多重积分是有限的，否则相概率密度为 0，而相分布就没有意义.这将排除明显不在此列的某些情况，因为它们会影响和热力学相关的结果.例如，这里不包括系统或系统的一部分分布于无限空间(或空间有确定范围，但体积是无限的)的情况，尽管能量处于一个有限范围内.另外，也不包括没有能量下限的情况，例如系统包含遵守距离平方反比而相互吸引的质点.这一情况下要除去一些 $\Theta$ 值，而对其余的 $\Theta$ 值并不需要排除.这些研究最好留作特殊情况.对于一般性的讨论，注意到隐含在(92)中的假设已经足够[③].

模量 $\Theta$ 具有类似于热力学中温度的性质.考虑 $A$ 是系综中一个自由度为 $m$ 的系统，相概率密度为

$$\mathrm{e}^{\frac{\psi_A-\varepsilon_A}{\Theta}},$$

$B$ 是系综中一个具有自由度 $n$ 的系统，相概率密度为

$$\mathrm{e}^{\frac{\psi_B-\varepsilon_B}{\Theta}},$$

两个系统具有相同的模量.设 $q_1,\cdots,q_m,p_1,\cdots,p_m$ 是系统 $A$ 的坐标和动量，

---

① 译者注：原书中的模量 $\Theta$ 对应现在的 $k_{\mathrm{B}}T$.

② 参见第 1 章，第 11 页.

③ 可以看到热力学中有类似的限制.为了使大量气体处于热力学平衡，气体必须是封闭的.(有限量的)气体在无限大空间不会达到热力学平衡.另外，两个相互吸引的质点从一个位形到另一个位形时(这被视为有可能的)应能够做无限大的功，这一观念虽然在数学公式中完全能理解，但对通常的物质概念而言从未出现过.

$q_{m+1},\cdots,q_{m+n},p_{m+1},\cdots,p_{m+n}$是系统 $B$ 的坐标和动量. 现在系统 $A$ 和 $B$ 组成系统 $C$,具有 $m+n$ 个自由度,坐标和动量分别是 $q_1,\cdots,q_{m+n},p_1,\cdots,p_{m+n}$. 系统 $C$ 的相点处于

$$\mathrm{d}q_1,\cdots,\mathrm{d}q_{m+n},\mathrm{d}p_1,\cdots,\mathrm{d}p_{m+n}$$

范围内的概率显然就是系统 $A$ 和 $B$ 各自处在指定范围内的概率乘积,即

$$\mathrm{e}^{\frac{\psi_A+\psi_B-\varepsilon_A-\varepsilon_B}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_{m+n}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{m+n}. \tag{94}$$

因此可以把系统 $C$ 看作是具有概率密度为

$$\mathrm{e}^{\frac{\psi_A+\psi_B-(\varepsilon_A+\varepsilon_B)}{\Theta}} \tag{95}$$

的系综中的一个不确定系统,该系综可以定义为由第一个系综中各系统和第二个系综中各系统共同组成. 由于整个系统的能量为 $\varepsilon_A+\varepsilon_B$,并且 $\psi_A$ 和 $\psi_B$ 是常数,因而概率密度具有一般形式,与之相关的系综处于统计平衡并且满足正则分布.

然而,就统计平衡而言,这个结论没什么价值. 这是因为设想的各个系统没有相互作用,并且如果这些组合系统属于处于统计平衡的系综,那么说这类系统构成的系综处于统计平衡只是换了一种说法而已. 因此,我们假定形成系统 $C$ 时系统 $A$ 和 $B$ 之间有相互作用的力函数——$\varepsilon_{AB}$. 现在系统 $C$ 的能量为 $\varepsilon_A+\varepsilon_B+\varepsilon_{AB}$,这样构成的系综处于统计平衡,并具有正比于

$$\mathrm{e}^{\frac{-(\varepsilon_A+\varepsilon_B+\varepsilon_{AB})}{\Theta}} \tag{96}$$

的概率密度. 与 $C$ 的相概率密度(95)相比较,可以看到,如果假定 $\varepsilon_{AB}$(准确地说是当我们考虑系统 $A$ 和 $B$ 所有可能的位形时该项变化的部分)无限小,系统 $C$ 的实际相分布也将无限小地偏离平衡分布,可以等价地说,即使是长时间以后,相分布改变也是无限小量.[①]如果系统 $A$ 和 $B$ 分别属于模量为 $\Theta_A$ 和 $\Theta_B$ 的不同系综,情况则完全不同,此时 $C$ 的概率密度是

$$\mathrm{e}^{\frac{\psi_A-\varepsilon_A}{\Theta_A}+\frac{\psi_B-\varepsilon_B}{\Theta_B}}, \tag{97}$$

并不近似地正比于形如公式(96)的表达式.

在继续讨论正则分布前,不妨看看和统计平衡有关的性质是不是正则分布独有,或者其他分布是否也有类似的性质,这一定会很有趣.

设 $\eta'$ 和 $\eta''$ 是各自处于平衡态的两个独立系综的概率指数,那么 $\eta'+\eta''$ 就是第一个系综中各系统和第二个系综中各系统组合而成的新系综的概率指数. 这第三个系综当然处于统计平衡,并且相函数 $\eta'+\eta''$ 是运动常数. 现在对这个复合系统加一个无限小的力,如果 $\eta'+\eta''$ 或者一个形式稍有不同的函数仍是运动常数,那么,

---

① 可以看到,和系统间作用力有关的上述条件完全类似于热力学中相应的情形. 检验两物体温度相同的一种最简单的方法就是看它们热接触时是否保持热平衡. 直接的热接触意味着作用在物体间的分子力. 除非和物体其他的能量相比这些力的能量可以忽略,否则检验将失败. 因此,物体间有能量交换的化学作用情况下,或者物体间作用力影响到的粒子数和粒子总数相比不能忽略时(例如,物体具有超薄形状),相同温度物体的接触可能产生较大的热扰动,因而不能作为温度相等的可靠判据.

我们就必须考虑附加力的性质，或者，如果附加力的作用不完全确定，我们就必须考虑这些力所遵循的条件. 因此，$\eta' + \eta''$是复合系统能量的函数，并且外加的无限小作用力遵循能量守恒定律.

另一个关于外加力的自然假设是该力不影响复合系统的角动量. 为了构造复合系统角动量为常数的情况，我们设想质点放置在两个同心球壳中，由于径向相互排斥作用，质点不能穿越球壳所在的面. 因此，如果不考虑不同球壳中粒子间的其他相互作用，那么这些粒子除了能量是运动常数，通过球心三个方向上的角动量也是运动常数.

现在假设球壳中粒子形成的系综，相分布概率指数为

$$A - \frac{\varepsilon}{\Theta} + \frac{\omega_1}{\Omega_1} + \frac{\omega_2}{\Omega_2} + \frac{\omega_3}{\Omega_3}, \tag{98}$$

其中 $\varepsilon$ 是系统能量，$\omega_1, \omega_2, \omega_3$ 是三个角动量，其他是常数. 同样，我们设想另一个系综，其相分布概率指数为

$$A' - \frac{\varepsilon'}{\Theta} + \frac{\omega_1'}{\Omega_1} + \frac{\omega_2'}{\Omega_2} + \frac{\omega_3'}{\Omega_3}, \tag{99}$$

其中的参数及含义和前面公式类似，并且 $\Theta, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ 和公式(98)中的参数有相同的值. 显然两个系综都处于统计平衡，因此由这两个系综的系统构成的复合系统的系综也满足统计平衡，并且第三个系综中的相概率指数为

$$A + A' - \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{\Theta} + \frac{\omega_1 + \omega_1'}{\Omega_1} + \frac{\omega_2 + \omega_2'}{\Omega_2} + \frac{\omega_3 + \omega_3'}{\Omega_3}, \tag{100}$$

其中四个分式中的分子是相函数，在复合系统中是运动常数.

如果给第三个系综中各系统不同壳层间的粒子加上微小的吸引或排斥保守力，所有系统中该力受相同的定律支配，那么函数 $\omega_1 + \omega_1'$，$\omega_2 + \omega_2'$和 $\omega_3 + \omega_3'$仍是运动常数，并且与 $\varepsilon + \varepsilon'$相差无限小的函数也将是运动常数. 因此复合系统的系综相分布只需要无限小变化，就可以达到统计平衡. 这些性质和正则系综完全类似.①

此外，如果力和坐标的关系能够表达为线性方程组，那么实际运动可看成是由“简正”类型的振动构成的，并且总能量可以分解成和各自振动有关的部分能量. 这样的部分能量是运动常数，并且如果系统相分布的概率指数是各部分能量的函数，那么系综处于统计平衡. 设概率指数是各部分能量的线性函数，也就是

$$A - \frac{\varepsilon_1}{\Theta_1} - \cdots - \frac{\varepsilon_n}{\Theta_n}. \tag{101}$$

假定另一个系综中系统受到的力是坐标的线性函数，并且相分布的概率指数是和简正振动有关的各部分能量的线性函数，即

---

① 前面的指数中不可能省略和能量有关的这一项，因为没有这一项，公式(89)中的条件得不到满足. 前面关于统计平衡这一情况的考虑可以作为转动物体热力学平衡理论的基础——麦克斯韦(Maxwell)在他的论文《论玻尔兹曼(Boltzmann)的质点系能量均分定理》中提到了这一点. Cambr. Phil. Trans., 1878 (12):547.

$$A' - \frac{\varepsilon_1'}{\Theta_1'} - \cdots - \frac{\varepsilon_m'}{\Theta_m'}. \tag{102}$$

由于两个系综都处于统计平衡，那么由这两个系综中各系统构成的系综也处于统计平衡. 其相分布的概率指数为

$$A + A' - \frac{\varepsilon_1}{\Theta_1} - \cdots - \frac{\varepsilon_n}{\Theta_n} - \frac{\varepsilon_1'}{\Theta_1'} - \cdots - \frac{\varepsilon_m'}{\Theta_m'}, \tag{103}$$

并且上式中分子表示的各个能量是构成第三个系综复合系统的运动常数.

现在我们给这些复合系统间加上无限小作用力，这些力由相同的定律支配，它们是保守力，并且是坐标的线性函数，那么仍有 $n+m$ 个简正振动，并具有 $n+m$ 个独立运动常数的部分能量. 如果原有 $n+m$ 个简正振动具有不同的周期，那么新的简正振动和原来的偏离将无限小，并且仍为运动常数的新的部分能量，和原来的部分能量有几乎相同的相函数. 因此，加入了假想的无限小作用力后，复合系统构成系综的相分布和处于统计平衡相分布的偏离为无限小.

如果简正振动的其中一部分具有相同周期，情况就不再那么简单了. 此时加入无限小作用力将彻底改变运动的简正模式. 但是相同周期初始振动模式的各部分能量总和近似地等于(作为相函数，即坐标和动量的函数)加入新作用力后相同或近似周期的振动模式各部分能量总和. 因此，如果前面两个系综的相概率指数(101)和(102)中和相同周期振动有关的各部分能量具有相同的分母，那么复合系统构成系综的相概率指数(103)成立，并且加入新作用力后的相分布和处于统计平衡分布的差别为无限小.①

如果我们替换原有各系综的概率指数中与周期有关的那些项，该周期未曾出现在另一个系综中，并且与该周期相关的任何总能量函数仅受到如公式(89)的一般性约束，我们就会得到同样的结果. 但为了让复合系统构成的系综(包括附加力)总能近似地处于统计平衡，原系综的相概率指数应该是各部分能量的线性函数，这些能量和两个系综的共同振动周期有关，并且两个概率指数能量项的系数应该相同.②

在所考虑的系统和力具有特别限制的情况下，其他分布没有类似的性质，在这个意义上，一个正则系综中的各系统和另一个正则分布系综中的各系统组合而成的新系综，其统计平衡的性质并不是这类系综独有的. 然而，正则分布显然构造了最简单的一类情况，其描述的关系成立所需的约束最少.

回到正则分布的情况，我们将看到热力学系统的其他相似量. 像前几章假定的

---

① 把上述关系和物体间通过辐射进行能量交换的有关定律作比较是非常有趣的，虽然辐射现象的讨论局限于有限自由度的系统，完全不属于现在的论述范围.

② 这一点也许可以通过每个系统中 $n=1$ 的简单例子充分说明. 如果两个系统的周期不同，它们可以是能量的任意分布；但是如果周期相同，它们就是相同模量的正则分布，以使得具有附加力的复合系综处于统计平衡.

那样[①]，考虑势能($\varepsilon_q$)不仅依赖于决定系统位形的坐标 $q_1,\cdots,q_n$，而且与外部物体的坐标 $a_1,a_2,\cdots$有关. 这就是说虽然它们的位置影响到作用在系统上的力，但并不是系统的一部分. 此时系统作用在外部物体上的力可表示为 $-\mathrm{d}\varepsilon_q/\mathrm{d}a_1$，$-\mathrm{d}\varepsilon_q/\mathrm{d}a_2,\cdots$，而 $-\mathrm{d}\varepsilon_q/\mathrm{d}q_1,\cdots,-\mathrm{d}\varepsilon_q/\mathrm{d}q_n$ 表示所有作用在系统上的力，包括依赖于外部物体位置的力，以及那些仅依赖于系统本身位形的力. 很清楚 $\varepsilon_p$ 仅依赖于 $q_1,\cdots,q_n,p_1,\cdots,p_n$，换句话说，外部物体的动能对系统动能并没有贡献. 由此可以写出

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}=\frac{\mathrm{d}\varepsilon_q}{\mathrm{d}a_1}=-A_1, \tag{104}$$

尽管对于内部坐标类似的微分公式并不成立.

我们总是假定这些外部坐标对系综中的所有系统具有相同值. 在正则分布情况下，例如，当相概率指数是能量的线性函数时，由于外部坐标的取值对能量有影响，显然会影响到分布. 由方程

$$\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}=\int\cdots\int_{\text{所有相}}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n \tag{105}$$

可确定 $\psi$，隐含在 $\varepsilon$ 中的外部坐标 $a_1,a_2,\cdots$以及 $\Theta$ 在积分中看成常数. 该方程表明 $\psi$ 是这些常数的函数. 如果这些常数值发生变化，系综按照新变量满足正则分布，那么通过对方程的微分，可得到

$$\begin{aligned}\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}\left(-\frac{1}{\Theta}\mathrm{d}\psi+\frac{\psi}{\Theta^2}\mathrm{d}\Theta\right)=&\frac{1}{\Theta^2}\mathrm{d}\Theta\int\cdots\int_{\text{所有相}}\varepsilon\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n\\&-\frac{1}{\Theta}\mathrm{d}a_1\int\cdots\int_{\text{所有相}}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n\\&-\frac{1}{\Theta}\mathrm{d}a_2\int\cdots\int_{\text{所有相}}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_2}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n-\cdots,\end{aligned} \tag{106}$$

或者，乘上 $\Theta\mathrm{e}^{\frac{\psi}{\Theta}}$，并设

$$\begin{aligned}-\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}=A_1,\quad -\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_2}=A_2,\quad\cdots,\\-\mathrm{d}\psi+\frac{\psi}{\Theta}\mathrm{d}\Theta=&\frac{1}{\Theta}\mathrm{d}\Theta\int\cdots\int_{\text{所有相}}\varepsilon\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n\\&+\mathrm{d}a_1\int\cdots\int_{\text{所有相}}A_1\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n\\&+\mathrm{d}a_2\int\cdots\int_{\text{所有相}}A_2\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n+\cdots.\end{aligned} \tag{107}$$

任一物理量的系综平均值(通常我们在该物理量的符号上加一横线表示取平均)由如下方程决定：

$$\bar{u}=\int\cdots\int_{\text{所有相}}u\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n. \tag{108}$$

① 特别参见第 1 章，第 2 页.

和前面的方程进行对比后，我们得到

$$\mathrm{d}\psi = \frac{\psi}{\Theta}\mathrm{d}\Theta - \frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta}\mathrm{d}\Theta - \bar{A}_1\mathrm{d}a_1 - \bar{A}_2\mathrm{d}a_2 - \cdots, \tag{109}$$

或者，由于

$$\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta} = \eta, \tag{110}$$

和

$$\frac{\psi - \bar{\varepsilon}}{\Theta} = \bar{\eta}, \tag{111}$$

因此有

$$\mathrm{d}\psi = \bar{\eta}\mathrm{d}\Theta - \bar{A}_1\mathrm{d}a_1 - \bar{A}_2\mathrm{d}a_2 - \cdots. \tag{112}$$

此外，式(111)给出

$$\mathrm{d}\psi - \mathrm{d}\bar{\varepsilon} = \Theta\mathrm{d}\bar{\eta} + \bar{\eta}\mathrm{d}\Theta, \tag{113}$$

因此，还能得到

$$\mathrm{d}\bar{\varepsilon} = -\Theta\mathrm{d}\bar{\eta} - \bar{A}_1\mathrm{d}a_1 - \bar{A}_2\mathrm{d}a_2 - \cdots. \tag{114}$$

如果我们忽略平均值的符号，该方程形式上等价于热力学方程

$$\mathrm{d}\eta = \frac{\mathrm{d}\varepsilon + A_1\mathrm{d}a_1 + A_2\mathrm{d}a_2 + \cdots}{T}, \tag{115}$$

或者

$$\mathrm{d}\varepsilon = T\mathrm{d}\eta - A_1\mathrm{d}a_1 - A_2\mathrm{d}a_2 - \cdots, \tag{116}$$

该方程描述了热力学平衡条件下物体能量、温度和熵，以及作用在外部物体上的力之间的关系——是可逆过程热力学第二定律的数学表达. 统计方程中的模量对应热力学方程中的温度，并且**相反符号**的平均相概率指数对应熵. 但是在热力学中，熵($\eta$)这个物理量仅仅由方程本身确定，没有被完全定义，这是因为方程仅仅确定了微分，而积分常数是任意的. 另一方面，统计方程中 $\bar{\eta}$ 已被完整定义为正则系综中相概率密度对数的平均值.

我们还可以把方程(112)与热力学中的方程

$$\mathrm{d}\psi = -\eta\mathrm{d}T - A_1\mathrm{d}a_1 - A_2\mathrm{d}a_2 - \cdots \tag{117}$$

作对比，其中 $\psi$ 代表了从能量中减去温度和熵的乘积后的函数.

在何种程度上，或什么意义上这些方程的相似性证实了热力学方程，或者揭示了热力学定律中描述的系统行为是一个将推迟考虑的问题，直到我们进一步研究了系综的性质，而这类系综的相分布规律是我们正在考虑的问题. 已经指出的相似性至少提供了研究的动机，我们的研究将很自然地从确定系统最重要的系综平均值开始，还将确定这些量的系综分布.

# 第5章

# 正则系综的平均值

$\nu$ 个质点情况. 给定位形或整个系综中单粒子的动能平均值 $= \frac{3}{2}\Theta$

任意给定位形或整个系综的总动能平均值 $= \frac{3}{2}\nu\Theta$

$n$ 个自由度的系统. 给定位形或整个系综的动能平均值 $= \frac{n}{2}\Theta$

同一个命题的第二种证明

位形空间的正则分布

位形空间正则分布的系综

速度空间正则分布的系综

对于虽然简单却十分重要的质点系统，如果采用直角坐标，就能得到坐标微分的乘积

$$\mathrm{d}x_1\mathrm{d}y_1\mathrm{d}z_1\cdots\mathrm{d}x_\nu\mathrm{d}y_\nu\mathrm{d}z_\nu,$$

以及动量微分的乘积

$$m_1\mathrm{d}\dot{x}_1 m_1\mathrm{d}\dot{y}_1 m_1\mathrm{d}\dot{z}_1\cdots m_\nu\mathrm{d}\dot{x}_\nu m_\nu\mathrm{d}\dot{y}_\nu m_\nu\mathrm{d}\dot{z}_\nu.$$

这些表达式的乘积代表了相空间的一个微元，可以简写为

$$m_1\mathrm{d}\dot{x}_1\cdots m_\nu\mathrm{d}\dot{z}_\nu\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}z_\nu;$$

并且积分

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} m_1\mathrm{d}\dot{x}_1\cdots m_\nu\mathrm{d}\dot{z}_\nu\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}z_\nu \tag{118}$$

代表了正则系综中随机选取的一个系统处于给定相范围内的概率.

该情况下

$$\varepsilon = \varepsilon_\mathrm{q} + \frac{1}{2}m_1\dot{x}_1^2 + \cdots + \frac{1}{2}m_\nu\dot{z}_\nu^2, \tag{119}$$

和

$$\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} = \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon_\mathrm{q}}{\Theta}}\mathrm{e}^{-\frac{m_1\dot{x}_1^2}{2\Theta}}\cdots\mathrm{e}^{-\frac{m_\nu\dot{z}_\nu^2}{2\Theta}}. \tag{120}$$

势能($\varepsilon_\mathrm{q}$)不依赖于速度.如果坐标的积分范围不依赖于速度，并且几个速度的取值范围相互独立，也不依赖于坐标，上述多重积分可以分解成积分的乘积

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon_\mathrm{q}}{\Theta}}\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}z_\nu\int \mathrm{e}^{-\frac{m_1\dot{x}_1^2}{2\Theta}} m_1\mathrm{d}\dot{x}_1\cdots\int \mathrm{e}^{-\frac{m_\nu\dot{z}_\nu^2}{2\Theta}} m_\nu\mathrm{d}\dot{z}_\nu. \tag{121}$$

这表明位形处于任何给定范围的概率和速度无关，分速度处于任何给定范围的概率和其他分速度以及位形无关.

由于

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{m_1\dot{x}_1^2}{2\Theta}} m_1\mathrm{d}\dot{x}_1 = \sqrt{2\pi m_1\Theta}, \tag{122}$$

以及

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}m_1\dot{x}_1^2\mathrm{e}^{-\frac{m_1\dot{x}_1^2}{2\Theta}} m_1\mathrm{d}\dot{x}_1 = \sqrt{\frac{1}{2}\pi m_1\Theta^3}, \tag{123}$$

这两个积分相除得到由速度 $\dot{x}_1$ 贡献的动能平均值为$\frac{1}{2}\Theta$. 无论是在整个系综还是在某个特殊位形中取平均，无论取平均时有没有考虑其他分速度，抑或其他速度分量有特殊值或在指定范围，该结论都成立.

系综的坐标数目是 $3\nu$ 或 $n$. 因此我们得到系统的动能平均值为

$$\overline{\varepsilon_\mathrm{p}} = \frac{3}{2}\nu\Theta = \frac{1}{2}n\Theta. \tag{124}$$

无论对整个系综还是单个位形取平均，该结论都同样成立.

系统速度分量的分布遵循“误差定律”：任何一个速度分量的值处于指定范围内的概率为积分公式(121)表示的该分量所在范围的积分除以该分量所有范围内

的积分值$(2\pi m_1\Theta)^{\frac{1}{2}}$. 这样，$\dot{x}$ 的取值处于指定范围的概率是

$$\left(\frac{m_1}{2\pi\Theta}\right)^{\frac{1}{2}}\int e^{-\frac{m_1\dot{x}_1^2}{2\Theta}}\,d\dot{x}_1. \tag{125}$$

当速度用有关的能量表示时，上面的公式变得更为简单. 如果设

$$s = \left(\frac{m_1}{2\Theta}\right)^{\frac{1}{2}}\dot{x}_1,$$

那么 $s$ 处于任何一个给定范围的概率为

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int e^{-s^2}\,ds. \tag{126}$$

这里的 $s$ 是分速度和能量 $\Theta$ 相关项的比值；换句话说，$s^2$ 是能量的比值，即分速度相关的动能除以 $\Theta$. 因此，与分速度对应的能量分布对所有分速度都是相同的.

处于任何一个指定范围的位形概率用该范围内的积分表示

$$M^{\frac{3}{2}}(2\pi\Theta)^{\frac{3\nu}{2}}\int\cdots\int e^{\frac{\psi-\varepsilon_q}{\Theta}}\,dx_1\cdots dz_\nu, \tag{127}$$

其中 $M$ 代表所有质点的质量乘积. 这一结果可以从公式(121)通过替换无穷小范围内与速度相关的积分项得到.

一般情况下，对具有 $n$ 个自由度的保守系统可以得到类似的结果. 由于动能 $\varepsilon_p$ 是 $p$ 的二次齐次函数，由下面的公式可以分解动能：

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2}p_1\frac{d\varepsilon_p}{dp_1} + \cdots + \frac{1}{2}p_n\frac{d\varepsilon_p}{dp_n}. \tag{128}$$

上式中的 $\varepsilon_p$ 可以写成 $\varepsilon$ 而不影响表述意义. 公式(128)中第一项的平均值，对任何给定的位形，可表示为下面的除式：

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}p_1\frac{d\varepsilon}{dp_1}e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\,dp_1\cdots dp_n}{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\,dp_1\cdots dp_n}. \tag{129}$$

利用分部积分，可以得到

$$\int_{-\infty}^{+\infty}p_1e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\frac{d\varepsilon}{dp_1}dp_1 = \Theta\int_{-\infty}^{+\infty}e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\,dp_1. \tag{130}$$

上述结果代入公式(129)，计算结果简化为$\frac{\Theta}{2}$，这就是$\frac{1}{2}p_1\frac{d\varepsilon}{dp_1}$在给定位形的平均值. 由于该值和位形无关，它也是系综平均，这一点容易直接得到证明.（要让前面的证明能直接应用到整个系综，我们只需把多重积分中的 $dp_1\cdots dp_n$ 写成 $dp_1\cdots dq_n$.）这样就给出了任何给定位形或整个系综的所有动能平均值$\frac{1}{2}n\Theta$，就像在质点系统已经证明的那样.

设想给系统加上合适的力（该力不同于那些来源于 $\varepsilon_q$ 的力，而是远远大于后者，相比之下后者通常可忽略），系统迅速从原来的状态进入现在的运动状态，在此

过程中位形没有明显改变，速度分量间的比率也保持不变，那么公式(128)中动能被分解成几个部分的力学意义就非常明显. 如果我们记

$$F_1 \mathrm{d}q_1 + \cdots + F_n \mathrm{d}q_n$$

为这些力的力矩，在力的作用时间内，通过公式(8)得到

$$\dot{p}_1 = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon_p}{\mathrm{d}q_1} - \frac{\mathrm{d}\varepsilon_q}{\mathrm{d}q_1} + F_1 = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}q_1} + F_1.$$

力 $F_1$ 做的功可以按照下式计算：

$$\int F_1 \mathrm{d}q_1 = \int \dot{p}_1 \mathrm{d}q_1 + \int \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}q_1}\mathrm{d}q_1,$$

由于在力作用时间内位形没有明显改变，上式最后一项可以去掉.(可以看到其他项包括的因子随着力作用时间的减小而不断增加.)因此我们得到

$$\int F_1 \mathrm{d}q_1 = \int \dot{p}_1 \dot{q}_1 \mathrm{d}t = \int \dot{q}_1 \mathrm{d}p_1 = \frac{\dot{q}_1}{p_1}\int p_1 \mathrm{d}p_1. \tag{131}$$

由于动量 $p$ 是 $\dot{q}$ 的线性函数(系数可能包括 $q$)，恒定 $q$ 和恒定 $\dot{q}$ 的比值假定确保 $\dot{q}_1/p_1$ 是常数. 在最初考虑的相中，最后这个积分的范围显然在 0 和 $p_1$ 值之间，并且积分符号前的物理量和该相有关. 因此得到

$$\int F_1 \mathrm{d}q_1 = \frac{1}{2}p_1 \dot{q}_1 = \frac{1}{2}p_1 \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}p_1}. \tag{132}$$

这意味着：方程(128)中动能分解成的几部分代表了所给条件下通过力 $F_1, \cdots, F_n$ 的作用传递给系统的能量总和.

下面的转换不仅给出平均动能的值，还可以把位形空间的系综分布从速度分布分离出来.

由于 $2\varepsilon_p$ 是 $p$ 的齐次二次函数且不可能为负，因此它总是可以表达为(不止一种方式) $p$ 的线性函数的平方和.[①]这些线性函数的系数，就像在二次函数中的那样，一般情况下可以看成是 $q$ 的函数. 设

$$2\varepsilon_p = u_1^2 + u_2^2 + \cdots + u_n^2, \tag{133}$$

其中 $u_1, \cdots, u_n$ 是 $p$ 的线性函数. 如果记

$$\frac{\mathrm{d}(p_1, \cdots, p_n)}{\mathrm{d}(u_1, \cdots, u_n)}$$

为具有微分 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}u$ 形式的雅可比行列式，就可以在我们的任何一个公式中用

$$\frac{\mathrm{d}(p_1, \cdots, p_n)}{\mathrm{d}(u_1, \cdots, u_n)}\mathrm{d}u_1 \cdots \mathrm{d}u_n$$

代替多重积分中的 $\mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}p_n$. 可以看到这个行列式仅仅是 $q$ 的函数. 行列式的正负取决于分子分母的相对次序. 但由于 $u$ 的下标仅仅用来区分这些函数，相同下标的 $p$ 和 $u$ 之间没有特别的关联，因此，为不失一般性，很显然我们可以假定所用

① 这个简化只需要反复应用二次方程求解中的“完全平方”过程.

的下标使得行列式为正.

由于 $u$ 是 $p$ 的线性函数,对所有的 $p$ 值($q$ 是常数)进行一次积分且仅一次后,相当于对所有的 $u$ 值进行了一次积分且仅一次,并且对所有的 $u$,积分范围将是 $\pm\infty$. 没有上一段中的假定,积分上限就不会总是 $+\infty$,如同改变 $u$ 的符号那样.但是采用了我们的假定后(假设行列式总是正的),就可以使得所有 $u$ 的积分上限为 $+\infty$ 以及下限是 $-\infty$. 类似的处理将用于积分并不包括所有 $p$ 值因而也不包括所有 $u$ 值的情况.此时,总是可以从较小的 $u$ 值到较大的 $u$ 值来计算积分.

因此处于任何给定相范围内一部分系综的一般积分形式可简化为

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon_q}{\Theta}}\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}{\mathrm{d}(u_1,\cdots,u_n)}\mathrm{e}^{-\frac{u_1^2\cdots u_n^2}{2\Theta}}\mathrm{d}u_1\cdots\mathrm{d}u_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n. \tag{134}$$

对于形式为 $\frac{1}{2}u_1^2$ 的动能平均值,无论对整个系综还是给定位形取平均,我们有

$$\frac{1}{2}\bar{u}_1^2=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}u_1^2\mathrm{e}^{-\frac{u_1^2}{2\Theta}}\mathrm{d}u_1}{\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{u_1^2}{2\Theta}}\mathrm{d}u_1}=\frac{\left(\frac{1}{2}\pi\Theta^3\right)^{\frac{1}{2}}}{(2\pi\Theta)^{\frac{1}{2}}}=\frac{\Theta}{2}, \tag{135}$$

因此,和前面一样,所有动能平均值为 $\frac{1}{2}n\Theta$.

处于任意给定位形范围内的一部分系综,可以由公式(134)对 $u$ 从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的积分得到.于是有

$$(2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}}\int\cdots\int \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon_q}{\Theta}}\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}{\mathrm{d}(u_1,\cdots,u_n)}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{136}$$

该式表明雅可比行列式的值和 $2\varepsilon_p$ 分解成一系列平方项的方式无关.我们可以直接证明这一点,同时得到雅可比行列式的一个更加简明的表述如下:

可以看到,由于 $u$ 是 $p$ 的线性函数,$p$ 又是 $\dot{q}$ 的线性函数,因此 $u$ 是 $\dot{q}$ 的线性函数.这样形如 $\mathrm{d}u/\mathrm{d}q$ 的微商将独立于 $\dot{q}$,而仅仅是 $q$ 的函数.记 $\mathrm{d}p_x/\mathrm{d}u_y$ 为雅可比行列式中的元素,我们得到

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}p_x}{\mathrm{d}u_y}&=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u_y}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}\dot{q}_x}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u_y}\sum_{r=1}^{r=n}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}u_r}\frac{\mathrm{d}u_r}{\mathrm{d}\dot{q}_x}\\&=\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}u_y\mathrm{d}u_r}\frac{\mathrm{d}u_r}{\mathrm{d}\dot{q}_x}\right)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\dot{q}_x}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}u_y}=\frac{\mathrm{d}u_y}{\mathrm{d}\dot{q}_x}.\end{aligned} \tag{137}$$

因此有

$$\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}{\mathrm{d}(u_1,\cdots,u_n)}=\frac{\mathrm{d}(u_1,\cdots,u_n)}{\mathrm{d}(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}, \tag{138}$$

以及

$$\left[\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}{\mathrm{d}(u_1,\cdots,u_n)}\right]^2=\left[\frac{\mathrm{d}(u_1,\cdots,u_n)}{\mathrm{d}(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}\right]^2=\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}{\mathrm{d}(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}. \tag{139}$$

这些行列式都仅是 $q$ 的函数.[①]最后一个显然是 Hessian 函数,或动能对 $\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n$ 二阶导数的行列式.我们把它记作 $\Delta_{\dot{q}}$.它的互反行列式

$$\frac{\mathrm{d}(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)},$$

是动能的 Hessian 函数,视为 $p$ 的函数,我们把它记为 $\Delta_p$.

如果设

$$\begin{aligned}\mathrm{e}^{-\frac{\psi_p}{\Theta}} &= \int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}}\Delta_p^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\\ &= \int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{\frac{-u_1^2-\cdots-u_n^2}{2\Theta}}\mathrm{d}u_1\cdots\mathrm{d}u_n = (2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}},\end{aligned}\tag{140}$$

以及

$$\psi_q = \psi - \psi_p,\tag{141}$$

处于给定位形范围内的部分系综(136)可以写成

$$\int\cdots\int\mathrm{e}^{\frac{\psi_q-\varepsilon_q}{\Theta}}\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n,\tag{142}$$

① 我们看到公式(137)的证明依赖于 $u$ 和 $\dot{q}$ 之间的线性关系,对这里考虑的微商,这个线性关系使得 $\frac{\mathrm{d}u_r}{\mathrm{d}\dot{q}_x}$ 是常数.和第 7 页的脚注作比较.

其中常数 $\psi_q$ 由对所有位形范围积分的归一化条件确定.①

当系综中系统的位形分布用该公式表达,即系统在位形中的分布和系统在相空间中的分布相同时,我们说**系综具有正则分布位形**,和速度无关.

对任何给定位形,处于任何一个给定速度范围内的系统比例由该范围内的多重积分

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n,$$

或其等价表达式

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\frac{-u_1^2-\cdots-u_n^2}{2\Theta}}\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}u_1\cdots\mathrm{d}u_n,$$

除以同一表达式在 $\pm\infty$ 范围内的积分值得到的商表示. 而第二个多重积分在 $\pm\infty$ 范围内的计算值显然是

---

① 在这个简单但重要的例子中,$\Delta_{\dot{q}}$ 不依赖于 $q$,$\varepsilon_q$ 是 $q$ 的二次函数,如果我们把和外部坐标给定值一致的 $\varepsilon_q$(或 $\varepsilon$)的最小值记作 $\varepsilon_q$,用以确定 $\psi_q$ 的方程可写成 $\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_a-\psi_p}{\Theta}}=\Delta_q^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_q-\varepsilon_a}{\Theta}}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n$ 如果用 $q_1',\cdots,q_n'$ 表示 $\varepsilon_q$ 取到最小值 $\varepsilon_a$ 时 $q_1,\cdots,q_n$ 的值,那么显而易见,$\varepsilon_q-\varepsilon_a$ 是差值 $q_1-q_1',\cdots$ 的齐次二次函数,并且 $\mathrm{d}q_1,\cdots,\mathrm{d}q_n$ 可以看作是这些差值的微分. 因此该积分的计算和积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n$$

的计算解析相似,而后一个积分的计算结果已经得到,为 $\Delta_p^{-\frac{1}{2}}(2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}}$. 用同样的方法,或者通过类比,我们得到

$$\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_a-\psi_p}{\Theta}}=\left(\frac{\Delta_{\dot{q}}}{\Delta_q}\right)^{\frac{1}{2}}(2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}},$$

其中 $\Delta_q$ 是势能的 Hessian 函数,是 $q$ 的函数. 我们看到,$\Delta_q$ 依赖于系统受到的力但和质量无关,而 $\Delta_{\dot{q}}$ 或它的反式 $\Delta_p$ 依赖于质量,和系统受力无关. 虽然每一个 Hessian 函数依赖于系统采用的坐标,但比值 $\Delta_q/\Delta_{\dot{q}}$ 对所有系统都是相同的.

把上一个方程乘到方程(140)的两边,我们得到

$$\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_a-\psi}{\Theta}}=\left(\frac{\Delta_{\dot{q}}}{\Delta_q}\right)^{\frac{1}{2}}(2\pi\Theta)^{n},$$

关于势能平均值,我们有

$$\overline{\varepsilon_q}-\varepsilon_a=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}(\varepsilon_q-\varepsilon_a)\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_q-\varepsilon_a}{\Theta}}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n}{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_q-\varepsilon_a}{\Theta}}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n}$$

这个表达式的计算和动能平均值的计算类似

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\varepsilon_p\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n}{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n}$$

其计算值为 $\frac{1}{2}n\Theta$,相应地我们有

$$\overline{\varepsilon_q}-\varepsilon_a=\frac{1}{2}n\Theta.$$

加上方程 $\overline{\varepsilon_p}=\frac{1}{2}n\Theta$,我们得到 $\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a=n\Theta$.

$$\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}(2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}}.$$

因此可以把处于任何速度范围内给定位形的系统百分比记作

$$\int\cdots\int e^{\frac{\psi_p-\varepsilon_p}{\Theta}}du_1\cdots du_n, \tag{143}$$

或者

$$\int\cdots\int e^{\frac{\psi_p-\varepsilon_p}{\Theta}}\Delta_p^{\frac{1}{2}}dp_1\cdots dp_n, \tag{144}$$

又或者

$$\int\cdots\int e^{\frac{\psi_p-\varepsilon_p}{\Theta}}\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}d\,\dot{q}_1\cdots d\,\dot{q}_n. \tag{145}$$

当系统的速度分布由这些公式表示，即速度分布和系综在相空间中的分布相同时，我们说**系综在速度空间是正则分布**.

整个系综处于任何给定相范围内的百分比，之前我们把它表述为下面的形式：

$$\int\cdots\int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}dp_1\cdots dp_n dq_1\cdots dq_n, \tag{146}$$

现在也能用下面形式的公式表示：

$$\int\cdots\int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\Delta_{\dot{q}}d\,\dot{q}_1\cdots d\,\dot{q}_n dq_1\cdots dq_n. \tag{147}$$

# 第6章

# 位形空间与速度空间的相体积

位形空间与速度空间中的相体积不变
这些量的量纲
位形空间概率指数和概率密度
速度空间概率指数和概率密度
这些概率密度的量纲
位形空间相体积与速度空间相体积之间的关系
不明显提及坐标时，相体积、位形空间相体积和速度空间相体积的定义

上一章结束段中与正则系综有关的公式提出的一些基本概念和原理将在本章予以讨论，并且不完全局限于在正则分布中的应用.①

在第 4 章我们已经看到，正则分布独立于其坐标系，并且完全由模量确定. 由此我们得到，多重积分(142)的值，即处于某个位形范围的系综分数，和坐标系无关，而完全由具有模量的限定位形决定. 现在，正如我们已经看到的那样，$\psi$ 值独立于所在的坐标系. 显然，方程(140)中的 $\psi_p$ 同样如此，并且，方程(141)中的 $\psi_q$ 也和坐标系无关. 因此，多重积分(142)中的指数因子代表了一个和坐标系无关的量值. 由此可知，如果多重积分能拆分成多个微小部分，从而各部分的指数因子可以看作常数，则立即可以看到多重积分

$$\int\cdots\int \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n \tag{148}$$

的值与计算积分时所采用的坐标系无关.

公式(144)和(145)表示一个具有给定位形的系统(正则系综中)落在某个速度范围内的概率，这两个公式以相同的方式表明多重积分

$$\int\cdots\int \Delta_{p}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n \tag{149}$$

或者

$$\int\cdots\int \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}\,\dot{q}_1\cdots\mathrm{d}\,\dot{q}_n \tag{150}$$

具有与所采用坐标系无关的积分值，这些多重积分与给定位形的速度有关，其积分范围由给定速度确定.

这些关系很容易直接证明. 已经证明

$$\frac{\mathrm{d}(P_1,\cdots,P_n)}{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}=\frac{\mathrm{d}(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}{\mathrm{d}(\dot{Q}_1,\cdots,\dot{Q}_n)}=\frac{\mathrm{d}(q_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(Q_1,\cdots,Q_n)},$$

其中 $q_1,\cdots,q_n;p_1,\cdots,p_n$ 和 $Q_1,\cdots,Q_n;P_1,\cdots,P_n$ 分别是两个系统的坐标和动量.②于是得到结论

$$\begin{aligned}
&\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}{\mathrm{d}(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}\right]^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n\\
&=\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}{\mathrm{d}(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}\right]^{\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}(q_1,\cdots,q_n)}{\mathrm{d}(Q_1,\cdots,Q_n)}\mathrm{d}Q_1\cdots\mathrm{d}Q_n\\
&=\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}{\mathrm{d}(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}\right]^{\frac{1}{2}}\left[\frac{\mathrm{d}(P_1,\cdots,P_n)}{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}\right]^{\frac{1}{2}}\left[\frac{\mathrm{d}(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}{\mathrm{d}(\dot{Q}_1,\cdots,\dot{Q}_n)}\right]^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}Q_1\cdots\mathrm{d}Q_n\\
&=\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}(P_1,\cdots,P_n)}{\mathrm{d}(\dot{Q}_1,\cdots,\dot{Q}_n)}\right]^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}Q_1\cdots\mathrm{d}Q_n,
\end{aligned}$$

① 这些概念和原理实际上是与第 1 章密切相关的概念的一个逻辑性更强的整理. 逻辑次序的严格要求已经让位于这一问题的自然发展，并且基本的概念直到研究主要问题时才呈现出来.

② 参见方程(29).

以及

$$\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}(\dot{Q}_1,\cdots,\dot{Q}_n)}{\mathrm{d}(P_1,\cdots,P_n)}\right]^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}P_1\cdots\mathrm{d}P_n$$

$$=\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}(\dot{Q}_1,\cdots,\dot{Q}_n)}{\mathrm{d}(P_1,\cdots,P_n)}\right]^{\frac{1}{2}}\frac{\mathrm{d}(P_1,\cdots,P_n)}{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n$$

$$=\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}(\dot{Q}_1,\cdots,\dot{Q}_n)}{\mathrm{d}(P_1,\cdots,P_n)}\right]^{\frac{1}{2}}\left[\frac{\mathrm{d}(P_1,\cdots,P_n)}{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}\right]^{\frac{1}{2}}\left[\frac{\mathrm{d}(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}{\mathrm{d}(\dot{Q}_1,\cdots,\dot{Q}_n)}\right]^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n$$

$$=\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}{\mathrm{d}(p_1,\cdots,p_n)}\right]^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n.$$

任意给定相范围内的多重积分

$$\int\cdots\int\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{151}$$

亦可写为

$$\int\cdots\int\Delta_{\dot{q}}\mathrm{d}\,\dot{q}_1\cdots\mathrm{d}\,\dot{q}_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{152}$$

表示**相体积**[①]，其积分值和采用的坐标系无关. 同样，我们可以说多重积分(148)表示**位形空间相体积**，多重积分(149)和(150)表示**速度空间相体积**[②]. 我们把

$$\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{153}$$

或其等价形式

$$\Delta_{\dot{q}}\mathrm{d}\,\dot{q}_1\cdots\mathrm{d}\,\dot{q}_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{154}$$

称作相空间的微元. 把

$$\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n \tag{155}$$

称为位形空间的微元，把

$$\Delta_{p}^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n \tag{156}$$

或其等价形式

$$\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}\,\dot{q}_1\cdots\mathrm{d}\,\dot{q}_n, \tag{157}$$

称为速度空间的微元.

一个相空间体积总能视为位形空间微元乘以速度空间微元的积分. 从相体积的表达式(151)和(152)来看，这一点是显而易见的，只要先执行与速度相关项的积分.

速度空间相体积(149)和(150)这两个表达式的微元乘积显然和乘积

$$p_1\cdots p_n\,\dot{q}_1\cdots\,\dot{q}_n$$

具有相同的量纲，是能量的 $n$ 次方，这是因为每一对乘积 $p_1\dot{q}_1$ 都具有能量量纲.

---

① 参见第 1 章，第 5 页.

② 译者注：原书中位形空间和速度空间的相体积，现在通常采用坐标空间和动量空间相体积的表述.

因此，速度空间的量纲是能量 $n$ 次方的平方根. 此外，通过式(155)和(156)，我们看到，位形空间和速度空间的乘积具有能量 $n$ 次方乘以时间 $n$ 次方的量纲. 因此，位形空间具有时间 $n$ 次方乘以能量 $n$ 次方平方根的量纲.

类似于一些概念与相空间有联系，还有其他一些与位形空间相联系的概念. 任何一个系综处于位形空间的一个微元中的系统数目(不管是满足正则分布还是其他分布形式)除以该微元的大小，称为**位形密度**. 也就是说，如果指定某个位形的坐标为 $q_1,\cdots,q_n$，那么处于 $q_1$ 和 $q_1+\mathrm{d}q_1,\cdots,q_n$ 和 $q_n+\mathrm{d}q_n$ 区间内的系统数目就是

$$D_q\Delta_q^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{158}$$

$D_q$ 是位形密度. 如果设

$$\mathrm{e}^{\eta_q}=\frac{D_q}{N}, \tag{159}$$

其中 $N$ 是系综的系统总数，那么，和前面一样，某个系统处于给定位形范围的概率为

$$\mathrm{e}^{\eta_q}\Delta_q^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n. \tag{160}$$

我们可以把 $\mathrm{e}^{\eta_q}$ 称为**位形概率密度**，把 $\eta_q$ 称为**位形概率指数**.

整个系统处于任何给定位形范围内的百分比可以用多重积分表示为

$$\int\cdots\int\mathrm{e}^{\eta_q}\Delta_q^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n. \tag{161}$$

因此，该积分的值(取自任何给定位形)独立于所采用的坐标系. 既然同样的结果已经在不含 $\mathrm{e}^{\eta_q}$ 因子的同一积分中加以证明，因而可知对于给定系综中给定位形，$\eta_q$ 以及 $D_q$ 与所采用的坐标系无关.

速度空间的概念与具有相同位形的系统相联系.[①]如果系综同时有位形和速度分布，我们可以集中精力研究那些位于某个无限小位形空间的系统，并把这样的系统总数和那些同时位于无限小速度范围的系统数目作比较. 第二个数目除以第一个数目表示位于无限小位形范围内的系统同时位于无限小速度范围内的概率. 如果用动量区间 $p_1$ 和 $p_1+\mathrm{d}p_1,\cdots,p_n$ 和 $p_n+\mathrm{d}p_n$ 表示速度范围，那么该范围内的速度空间就是

$$\Delta_p^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n,$$

所求的概率可表示为

$$\mathrm{e}^{\eta_p}\Delta_p^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n. \tag{162}$$

① 除了一些简单情况如质点系统之外，我们不能把一个位形中的速度与另一个位形中的速度作比较，讨论它们的相同或不同，除非在某种完全人为的意义上. 当两种情况下的 $\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n$ 具有相同的量值，我们确实可以说一个位形中的速度与另一个位形中的速度相同. 但若没有给出坐标系的定义，这没有任何意义. 我们或许能识别两种情况下的速度，这些速度使得 $p_1,\cdots,p_n$ 分别相等. 然而，脱离了所在坐标系，这也是没有意义的.

这可以看成是 $\eta_p$ 的定义式.

位于无限小位形范围内的系统同时处在某个速度范围的概率可表达为给定速度范围内的多重积分

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\eta_p}\Delta_p^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n, \tag{163}$$

或者其等价形式

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\eta_p}\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}\,\dot{q}_1\cdots\mathrm{d}\,\dot{q}_n. \tag{164}$$

由此得到,系统处于速度区间 $\dot{q}_1$ 和 $\dot{q}_1+\mathrm{d}\,\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n$ 和 $\dot{q}_n+\mathrm{d}\dot{q}_n$ 的概率为

$$\mathrm{e}^{\eta_p}\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}\,\dot{q}_1\cdots\mathrm{d}\,\dot{q}_n. \tag{165}$$

积分式(163),(164)的结果独立于采用的坐标系,同样的结论适用于不含因子 $e^{\eta_p}$ 的同一积分;因此 $\eta_p$ 的值必须独立于坐标系.我们把 $\mathrm{e}^{\eta_p}$ 称为**速度概率密度**,$\eta_p$ 称为**速度概率指数**.

对式(160)和(162)以及(40)进行比较后,得到

$$\mathrm{e}^{\eta_q}\mathrm{e}^{\eta_p} = P = \mathrm{e}^{\eta} \tag{166}$$

或者

$$\eta_q + \eta_p = \eta. \tag{167}$$

就是说:位形概率密度和速度概率密度的乘积等于相概率密度;位形概率指数和速度概率指数的和等于相概率指数.

显然 $\mathrm{e}^{\eta_q}$ 和 $\mathrm{e}^{\eta_p}$ 各自具有的量纲分别是位形空间的倒数和速度空间的倒数,即量纲 $t^{-n}\varepsilon^{-\frac{n}{2}}$ 和 $\varepsilon^{-\frac{n}{2}}$,其中 $t$ 代表时间,$\varepsilon$ 代表能量.因此,如果时间的单位乘以 $c_t$,能量的单位乘以 $c_\varepsilon$,每一个 $\eta_q$ 将增加

$$n\ln c_t + \frac{1}{2}n\ln c_\varepsilon, \tag{168}$$

并且每一 $\eta_p$ 增加

$$\frac{1}{2}n\ln c_\varepsilon.^{①} \tag{169}$$

应该看到称为**位形空间相体积**和**速度空间相体积**的这些量并不纯粹是几何或动力学的概念,如这些术语可能暗示的那样.为了更全面地表达它们的性质,应当更合适称为**位形空间的动力学测度**和**速度空间的动力学测度**.它们虽然和系统受力无关,但依赖于质量.在质点系这一简单情况下,每一个质点被限制在指定空间,位形空间相体积就是几个质点所处体积(可以相同也可以不同)的乘积,乘以这几个质点质量乘积三次方的平方根.质点系的速度空间相体积很容易定义为单位时间内以给定速度从同一位形空间离开的那些系统的位形空间相体积.

一般情况下,位形空间相体积和速度空间相体积的概念具有如下联系:

① 比较第 1 章的公式(47).

如果一个系综中具有 $n$ 个自由度的相似系统在某一瞬时具有相同的位形，无限小时间间隔 $\delta t$ 后，该系综将分布在位形空间的各个部分，这个位形空间相体积等于原来的速度空间相体积乘以 $\delta t^n$.

为了证明这一定理，我们把初始坐标记作 $q_1',\cdots,q_n'$. 显然，末态坐标和初始值通过如下公式相联系：

$$q_1 - q_1' = \dot{q}_1\delta t, \quad \cdots, \quad q_n - q_n' = \dot{q}_n\delta t. \tag{170}$$

这样，原来的速度空间根据定义表达为积分

$$\int\cdots\int \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}\,\dot{q}_1\cdots\mathrm{d}\,\dot{q}_n, \tag{171}$$

其中积分区间为下面形式的方程：

$$F(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n) = 0. \tag{172}$$

这一积分乘以常数 $\delta t^n$ 后可以写成

$$\int\cdots\int \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}(\dot{q}_1\delta t)\cdots\mathrm{d}(\dot{q}_n\delta t), \tag{173}$$

同时积分范围写为

$$F(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n) = f(\dot{q}_1\delta t,\cdots,\dot{q}_n\delta t) = 0. \tag{174}$$

(我们看到积分中 $\delta t$ 和 $\Delta_{\dot{q}}$ 是常数.)现在这个积分等同于

$$\int\cdots\int \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}(q_1 - q_1')\cdots\mathrm{d}(q_n - q_n'), \tag{175}$$

或其等价形式

$$\int\cdots\int \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{176}$$

表示为方程

$$f(q_1 - q_1',\cdots,q_n - q_n') = 0. \tag{177}$$

但是经过 $\delta t$ 时间后，初始速度满足(172)的系统具有方程(177)的位形. 因此最后一个积分表示的位形空间就是一开始速度空间具有积分形式(171)的那些系统的位形空间.

由于我们称为相体积、位形空间相体积和速度空间相体积的这些量独立于系统采用的坐标系，因此寻找这些量独立于任意坐标系的定义是很自然的事. 我们有充分的理由直接给出下面的定义而不给出其与前面定义等价的正式证明，因为它们使用起来并不比建立在系统坐标系上的定义方便，并且实际上我们没有机会去用它们.

我们从速度空间的定义开始. 设想系统在给定位形具有 $n$ 个独立的速度 $V_1,\cdots,V_n$. 可以构造一个系统，结合速度 $V_0$ 以及 $V_1,\cdots,V_n$ 中每一个速度的一部分. 一部分 $V_1$ 是指具有和 $V_1$ 同样性质但是速度大小在 $0\sim V_1$ 之间的任意值. 所有这样描述的速度都可以视为构成了我们想要测量的某个特定空间. 如果假设速度 $V_1,\cdots,V_n$ 之间存在特定的关系，事情可以大大简化，即假设这些速度中任意两个结合后的动能是这两个速度各自对应的动能之和. 在此情形下速度空间就是由

$n$ 个速度 $V_1,\cdots,V_n$ 分别贡献的两倍动能乘积的平方根.

更加一般的情形可以按如下方式简化到更为简单的情况:速度 $V_2$ 总可以看成由两个速度 $V_2'$ 和 $V_2''$ 组成,其中 $V_2'$ 和 $V_1$ 性质相同,(量值可以差不多,或者符号相反,)而 $V_2''$ 满足由 $V_1$ 和 $V_2''$ 组合的动能是这两个速度分别贡献的动能之和这一关系.同时速度 $V_3$ 可以看作由 $V_3'$,$V_3''$,$V_3'''$ 三个速度构成,其中 $V_3'$ 和 $V_1$ 性质相同,$V_3''$ 和 $V_2''$ 性质相同,而 $V_3'''$ 满足关系:当它和 $V_1$ 或 $V_2''$ 中任一速度组合,组合后的动能是两个速度分别贡献的动能之和.当所有的速度 $V_2,\cdots,V_n$ 这样分解,这些速度 $V_1,V_2'',V_3''',\cdots$ 贡献的两倍动能乘积的平方根,就是我们寻求的速度空间的值.

我们讨论的这种计算速度空间相体积的方法或许是最简单和自然的方法,其结果可表达为更加对称的形式.我们把 $\varepsilon_{12}$ 记作 $V_1$ 和 $V_2$ 结合后的动能,减去分别取相同速度而得到的动能之和.这可以称为速度 $V_1$ 和 $V_2$ 的相互作用能.我们用类似方式描述 $V_1,\cdots,V_n$ 中每一对速度的相互作用能.类似地,$\varepsilon_{11}$ 表示两个 $V_1$ 构成的能量减去 $V_1$ 能量的两倍,即 $\varepsilon_{11}$ 代表 $V_1$ 能量的两倍,虽然这种情况下相互作用能这个说法并不合适.不管怎样,设 $\varepsilon_{11}$ 具有这一含义,$\varepsilon_{22}$ 代表能量 $V_2$ 的两倍,以此类推.行列式

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \cdots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \cdots & \varepsilon_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varepsilon_{n1} & \varepsilon_{n2} & \cdots & \varepsilon_{nn} \end{vmatrix}$$

的平方根代表通过上述方法确定的由 $V_1,\cdots,V_n$ 描述的速度空间相体积的值.

上一段的论述很容易从表达式(157),即

$$\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}\dot{q}_1\cdots\mathrm{d}\,\dot{q}_n,$$

中得到证明.速度空间微元的概念一开始就是通过这个表达式定义的.由于公式 $\Delta_{\dot{q}}$ 代表的行列式的元素是

$$\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}\dot{q}_i\mathrm{d}\dot{q}_j},$$

前面表达式的平方代表行列式的元素为

$$\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}\dot{q}_i\mathrm{d}\dot{q}_j}\mathrm{d}\dot{q}_i\mathrm{d}\dot{q}_j.$$

可以把速度 $\mathrm{d}\dot{q}_i$,$\mathrm{d}\dot{q}_j$ 的差分当作速度的无穷小量.这样最后一个表达式代表这些速度的相互作用能,并且

$$\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}\dot{q}_i^2}\mathrm{d}\dot{q}_i^2$$

代表速度 $\mathrm{d}\dot{q}_i$ 贡献能量的两倍.

我们讨论的是最简单形式的速度空间相体积.不是所有的速度空间相体积都

具有这样的形式，但是所有速度空间相体积都可以看作是由这种形式的基本空间相体积构成的，就像所有体积可以看成是由基本的长方体构成的.

建立速度空间相体积的测度以后，我们看到，在动能的动力学概念方面，不明显提及坐标，利用已在本章前面段落中给出的与这些量有联系的原理，我们可以推导位形空间相体积的测度.

相空间体积的测度可以从位形空间相体积和速度空间相体积的测度得到. 因为相空间中的每一个位形，都附属于某个速度空间，所在相空间的位形空间微元与速度空间微元的积分就是相空间体积的测度.

# 第7章

# 正则系综平均值的进一步讨论

与正则系综平均值相关的第二个和第三个微分方程
这些方程与克劳修斯(Clausius)阐明的热力学方程形式等价
能量(动能,势能)涨落的均方值
自由度数目非常大时，这些涨落对于人类的观察与实验而言微不足道
能量幂次的平均值
能量涨落幂次的平均值
与施与外部物体的力相关的平均值
与正则系综平均值相关的一般公式

回到正则分布的情形，比较式(142)和式(161)可以得到位形概率指数

$$\eta_q = \frac{\psi_q - \varepsilon_q}{\Theta} \tag{178}$$

由式(142)马上得到：正则系综中任何一个仅依赖于位形的量的平均值为

$$\bar{u} = \int_{\text{所有位形}} \cdots \int u \mathrm{e}^{\frac{\psi_q - \varepsilon_q}{\Theta}} \Delta_q^{\frac{1}{2}} \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_n , \tag{179}$$

其积分范围覆盖所有可能的位形. 显然，$\psi_q$ 的值由下面的公式确定：

$$\mathrm{e}^{-\frac{\psi_q}{\Theta}} = \int_{\text{所有位形}} \cdots \int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_q}{\Theta}} \Delta_q^{\frac{1}{2}} \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_n . \tag{180}$$

对上述方程微分可以得到与第 4 章的公式

$$\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_{\text{所有相}} \cdots \int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n ,$$

给出的结果相类似的结论. 由于过程相同，因而直接给出结果为

$$\mathrm{d}\psi_q = \bar{\eta}_q \mathrm{d}\Theta - \bar{A}_1 \mathrm{d}a_1 - \bar{A}_2 \mathrm{d}a_2 - \cdots , \tag{181}$$

或者，由于

$$\psi_q = \bar{\varepsilon}_q + \Theta \bar{\eta}_q , \tag{182}$$

因而

$$\mathrm{d}\psi_q = \mathrm{d}\bar{\varepsilon}_q + \bar{\eta}_q \mathrm{d}\Theta + \Theta \mathrm{d}\bar{\eta}_q , \tag{183}$$

最终有

$$\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_q = -\Theta \mathrm{d}\bar{\eta}_q - \bar{A}_1 \mathrm{d}a_1 - \bar{A}_2 \mathrm{d}a_2 - \cdots . \tag{184}$$

从该方程看出，正则系综的平均势能、分布模量、取负号的位形平均概率指数，以及作用在外部物体上的平均力之间的微分关系，等价于克劳修斯关于物体势能、温度、一个他称之为散度[①]的值，以及作用在外部物体的力的清晰阐述.[②]

对于正则分布的速度概率指数，通过比较式(144)和式(163)，或者比较式(145)和式(164)，我们得到

$$\eta_p = \frac{\psi_p - \varepsilon_p}{\Theta} , \tag{185}$$

因而有

$$\bar{\eta}_p = \frac{\psi_p - \bar{\varepsilon}_p}{\Theta} ; \tag{186}$$

我们已经由

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{1}{2} n\Theta , \tag{187}$$

并且通过式(140)得到

---

① 译者注：原书的表述为“disgregation”.

② 参见 Pogg. Ann., 1862(116):73; ibid., Bd. 1865(125):353; 也可参见 Boltzmann, Sitzb. der Wiener. Akad., Bd. 1871(63):728.

$$\psi_p = -\frac{1}{2} n\Theta \ln(2\pi\Theta). \tag{188}$$

从这些公式，通过微分，可以得到

$$\mathrm{d}\psi_p = \bar{\eta}_p \mathrm{d}\Theta, \tag{189}$$

和

$$\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_\mathrm{p} = -\Theta \mathrm{d}\bar{\eta}_p. \tag{190}$$

该方程中动能平均值、模量和取负号的速度概率指数平均值之间的微分关系，等价于克劳修斯关于物体动能，温度，以及一个他称之为“动能转化值”的论述.[①]下面的关系式：

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_\mathrm{q} + \bar{\varepsilon}_\mathrm{p}, \quad \bar{\eta} = \bar{\eta}_q + \bar{\eta}_p$$

同样等价于克劳修斯给出的对应物理量.

方程(112)和(181)表明，如果 $\psi$ 和 $\psi_q$ 是 $\Theta$ 和 $a_1, a_2, \cdots$ 的函数，通过微分则可以得到 $\bar{\varepsilon}$ 或 $\bar{\varepsilon}_\mathrm{q}$ 以及 $A_1, A_2, \cdots$ 是同样变量的函数. 事实上，我们有

$$\bar{\varepsilon} = \psi - \Theta\bar{\eta} = \psi - \Theta \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\Theta}. \tag{191}$$

$$\bar{\varepsilon}_\mathrm{q} = \psi_q - \Theta \bar{\eta}_q = \psi_q - \Theta \frac{\mathrm{d}\psi_q}{\mathrm{d}\Theta}. \tag{192}$$

同样的方法可得到和动能对应的方程

$$\bar{\varepsilon}_\mathrm{p} = \psi_p - \Theta\eta_p = \psi_p - \Theta \frac{\mathrm{d}\psi_p}{\mathrm{d}\Theta}. \tag{193}$$

这可以从变量间已知的关系式(186)，(187)和(188)得到证明. 我们还得到

$$\bar{A}_1 = -\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}a_1} = -\frac{\mathrm{d}\psi_q}{\mathrm{d}a_1}, \tag{194}$$

等等，这样外力的平均值可以用同样的方式从 $\psi$ 或 $\psi_q$ 推导出来.

能量(总能量，势能或动能)的平方或更高次的平均值很容易从 $\psi, \psi_q, \psi_p$ 或 $\bar{\varepsilon}, \bar{\varepsilon}_\mathrm{q}, \bar{\varepsilon}_\mathrm{p}$ 对 $\Theta$ 的反复微分得到. 由方程(108)我们有

$$\bar{\varepsilon} = \int \cdots \int_{\text{所有相}} \varepsilon \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n, \tag{195}$$

对 $\Theta$ 求微分，得到

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\Theta} = \int \cdots \int_{\text{所有相}} \left( \frac{\varepsilon^2 - \psi\varepsilon}{\Theta^2} + \frac{\varepsilon}{\Theta} \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\Theta} \right) \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n, \tag{196}$$

由此，再由式(108)，有

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\Theta} = \frac{\overline{\varepsilon^2} - \psi\bar{\varepsilon}}{\Theta^2} + \frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta} \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\Theta},$$

或

① Verwandlungswerth des Warmeinhaltes.

$$\overline{\varepsilon^2} = \Theta^2 \frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\Theta} + \bar{\varepsilon}\left(\psi - \Theta \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\Theta}\right). \tag{197}$$

结合方程(191),我们得到

$$\overline{\varepsilon^2} = \bar{\varepsilon}^2 + \Theta^2 \frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\Theta} = \left(\psi - \Theta \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\Theta}\right)^2 - \Theta^3 \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\Theta^2}. \tag{198}$$

用完全相同的方式,从公式

$$\bar{\varepsilon}_\mathrm{q} = \int_{\text{所有位形}} \cdots \int \varepsilon_\mathrm{q} \mathrm{e}^{\frac{\psi_q - \varepsilon_\mathrm{q}}{\Theta}} \Delta_q^{\frac{1}{2}} \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_n, \tag{199}$$

可以得到

$$\overline{\varepsilon_\mathrm{q}^2} = \bar{\varepsilon}_\mathrm{q}^2 + \Theta^2 \frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_\mathrm{q}}{\mathrm{d}\Theta} = \left(\psi_q - \Theta \frac{\mathrm{d}\psi_q}{\mathrm{d}\Theta}\right)^2 - \Theta^3 \frac{\mathrm{d}^2\psi_q}{\mathrm{d}\Theta^2}. \tag{200}$$

同样地,如果我们考虑一个特殊的位形,从方程

$$\bar{\varepsilon}_\mathrm{p} = \int_{\text{所有速率}} \cdots \int \varepsilon_\mathrm{p} \mathrm{e}^{\frac{\psi_p - \varepsilon_\mathrm{p}}{\Theta}} \Delta_p^{\frac{1}{2}} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}p_n, \tag{201}$$

我们得到

$$\overline{\varepsilon_\mathrm{p}^2} = \bar{\varepsilon}_\mathrm{p}^2 + \Theta^2 \frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_\mathrm{p}}{\mathrm{d}\Theta} = \left(\psi_p - \Theta \frac{\mathrm{d}\psi_p}{\mathrm{d}\Theta}\right)^2 - \Theta^3 \frac{\mathrm{d}^2\psi_p}{\mathrm{d}\Theta^2}, \tag{202}$$

利用式(187),上式可简化为

$$\overline{\varepsilon_\mathrm{p}^2} = \left(\frac{1}{4}n^2 + \frac{1}{2}n\right)\Theta^2. \tag{203}$$

由于该值独立于位形,我们看到对每个位形,动能平方的平均值是相同的,因此整个系综也有同样结果.因此$\overline{\varepsilon_\mathrm{p}^2}$可以解释为特殊位形的平均值,或整个系综的平均值.可以看到其平均值完全由模量[①]和系统自由度确定,和系统其他性质无关.

最重要的是能量涨落,或者说对平均值的偏离.这些涨落的平均值当然为 0.涨落的自然测度是均方值的平方根.由于

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2, \tag{204}$$

因此有

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \Theta^2 \frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\Theta} = -\Theta^3 \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\Theta^2}. \tag{205}$$

同样,有

$$\overline{(\varepsilon_\mathrm{q} - \bar{\varepsilon}_\mathrm{q})^2} = \Theta^2 \frac{\mathrm{d}\,\bar{\varepsilon}_\mathrm{q}}{\mathrm{d}\Theta} = -\Theta^3 \frac{\mathrm{d}^2\psi_q}{\mathrm{d}\Theta^2}. \tag{206}$$

$$\overline{(\varepsilon_\mathrm{p} - \bar{\varepsilon}_\mathrm{p})^2} = \Theta^2 \frac{\mathrm{d}\,\bar{\varepsilon}_\mathrm{p}}{\mathrm{d}\Theta} = -\Theta^3 \frac{\mathrm{d}^2\psi_p}{\mathrm{d}\Theta^2} = \frac{1}{2}n\Theta^2. \tag{207}$$

因此

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \overline{(\varepsilon_\mathrm{q} - \bar{\varepsilon}_\mathrm{q})^2} + \overline{(\varepsilon_\mathrm{p} - \bar{\varepsilon}_\mathrm{p})^2}. \tag{208}$$

① 译者注:原书中的模量 $\Theta$ 对应现在的 $k_B T$.

方程(206)表明 $\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_q/\mathrm{d}\Theta$ 的值不能取负，并且$\dfrac{\mathrm{d}^2\psi_q}{\mathrm{d}\Theta^2}$或$\dfrac{\mathrm{d}\bar{\eta}_q}{\mathrm{d}\Theta}$不能为正.①

为进一步了解这些量的数量级，我们可以把平均动能作为对比项，其值独立于定义势能时的任意常数. 由于

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{1}{2}n\Theta,$$

$$\frac{\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^2}}{\bar{\varepsilon}_p^2} = \frac{2}{n}, \tag{209}$$

$$\frac{\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2}}{\bar{\varepsilon}_p^2} = \frac{2}{n}\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_q}{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_p}, \tag{210}$$

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{\bar{\varepsilon}_p^2} = \frac{2}{n}\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_p} = \frac{2}{n} + \frac{2}{n}\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_q}{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_p}. \tag{211}$$

这些公式表明，系统自由度数目很大时，能量(总能量，势能或动能)涨落均方值和动能平均值的平方相比很小，除非微商 $\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_q/\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_p$ 和 $n$ 确实有相同的量级. 这样的 $\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_q/\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_p$ 值只能够出现在数量级为 $n^{-1}$ 的区间$(\bar{\varepsilon}_p'' - \bar{\varepsilon}_p')$，除非是 $\bar{\varepsilon}_q$ 普遍地比 $\bar{\varepsilon}_p$ 高一个数量级的情况. 暂时不考虑这种情况，仔细地研究 $\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_q/\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_p$ 在小范围内具有较大值的情况将会非常有意思. 假定在 $\bar{\varepsilon}_p'$和 $\bar{\varepsilon}_p''$处，$\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_q/\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_p$ 值的量级是 1，但是在这两个值之间的 $\bar{\varepsilon}_p$ 处，微商的值很大. 那么在一个模量为 $\Theta''$，平均能量为 $\bar{\varepsilon}_p''$和 $\bar{\varepsilon}_q''$的系综中，明显比 $\bar{\varepsilon}_q''$还要大的 $\varepsilon_q$ 值非常少见，几乎可以忽略不计. 在一个模量较小的系综中，这样的值就更为少见. 如果对方程

$$\eta_q = \frac{\psi_q - \varepsilon_q}{\Theta}$$

进行微分，把 $\varepsilon_q$ 看成是常数，但 $\Theta$ 和 $\psi_q$ 是变量，我们得到

$$\left(\frac{\mathrm{d}\eta_q}{\mathrm{d}\Theta}\right)_{\varepsilon_q} = \frac{1}{\Theta}\frac{\mathrm{d}\psi_q}{\mathrm{d}\Theta} - \frac{\psi_q - \varepsilon_q}{\Theta^2}, \tag{212}$$

利用式(192)，有

$$\left(\frac{\mathrm{d}\eta_q}{\mathrm{d}\Theta}\right)_{\varepsilon_q} = \frac{\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q}{\Theta^2}. \tag{213}$$

就是说，模量的降低将减少势能超出其系综平均这部分位形的概率. 另一方面，在

---

① 对第 39 页脚注讨论的情况，势能是 $q$ 的二次函数，$\Delta_{\dot{q}}$ 和 $q$ 无关，因此，关于势能我们有

$$\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2} = \frac{1}{2}n\Theta^2,$$

对总能量，有

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = n\Theta^2.$$

对这种情况，我们也可以写成$\dfrac{\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2}}{(\bar{\varepsilon}_q - \varepsilon_a)^2} = \dfrac{2}{n}$，$\dfrac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{(\bar{\varepsilon}_q - \varepsilon_a)^2} = \dfrac{1}{n}$.

一个模量为 $\Theta'$，平均能量为 $\bar{\varepsilon}_p'$ 和 $\bar{\varepsilon}_q'$ 的系综中，明显比 $\bar{\varepsilon}_q'$ 还要小的 $\varepsilon_q$ 值非常少见，它们几乎可以忽略不计. 在一个模量较大的系综中，这样的值就更为少见，这是因为，根据同样的方程，模量的增加将减少势能低于其系综平均部分位形的概率. 因此，对于处在 $\Theta'$ 和 $\Theta''$ 之间的 $\Theta$ 值，以及 $\bar{\varepsilon}_p'$ 和 $\bar{\varepsilon}_p''$ 之间的 $\bar{\varepsilon}_p$，每个 $\varepsilon_q$ 值几乎都限制在 $\bar{\varepsilon}_q'$ 和 $\bar{\varepsilon}_q''$ 范围内.

在尚待考虑的情况中，即，$\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_q/\mathrm{d}\,\bar{\varepsilon}_p$ 在小区间外还有较大值，不同模量系综间平均势能的差异一般要比平均动能的差异要大. 由式(210)，势能涨落的均方值如果不小于平均动能，一般也会小于具有中等平均动能差异之系综的平均势能差异——这种例外情况和 $\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_q/\mathrm{d}\,\bar{\varepsilon}_p$ 通常不是很大的情况性质相同.

由此可见，就人类的经验和观察力而言，对于我们讨论的系综，或者从这些系综中随机选取的系统，当自由度数目的量级达到我们所观察及实验物体的分子数目量级时，一般来说 $\varepsilon-\bar{\varepsilon}$，$\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p$，$\varepsilon_q-\bar{\varepsilon}_q$ 的值会逐渐趋于零. 因为人们的经验不足以广泛到包括对平均值更大的偏离，并且人类观察力对区别普通的偏离还不是那么精准. 换句话说，这样的系综在人类的观察力面前表现为定常能量，其中势能和动能(假设我们具有分别测量这些量的方法)各自具有定常值.[①]当微商 $\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_q/\mathrm{d}\,\bar{\varepsilon}_p$ 对特殊的模量而言非常大时，可能会有例外. 对人类观察力而言，这个效应是，在 $\Theta$ 和 $\bar{\varepsilon}_p$ 具有特定临界值的系综中，$\bar{\varepsilon}_q$ 是某个特定范围的不确定值，对应于 $\Theta$ 和 $\varepsilon_p$，这些值略微小于或大于临界值. 这样的不定性恰恰对应了我们在实验中从物体上观察到的、自然界提供给我们的现象.[②]

为了得到能量幂次平均值的一般性公式，我们继续作如下推导：如果 $h$ 是一个正整数，同样有

$$\int\cdots\int_{\text{所有相}}\varepsilon^h\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=\Theta^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\int\cdots\int_{\text{所有相}}\varepsilon^{h-1}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n,\tag{214}$$

也就是，通过式(108)，可得到

$$\overline{\varepsilon^h\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}}=\Theta^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}(\overline{\varepsilon^{h-1}\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}}).\tag{215}$$

因此，有

$$\overline{\varepsilon^h\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}}=\left(\Theta^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)^h\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}},\tag{216}$$

和

$$\overline{\varepsilon^h}=\mathrm{e}^{\frac{\psi}{\Theta}}\left(\Theta^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)^h\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}.\tag{217}$$

---

① 这意味着每一个系统的动能和势能各自具有时间上明显是常数的值.

② 作为例子，我们可以取一个由气缸中的液体组成的系统，位于一个有重量的活塞下面，活塞和气缸顶部之间是封闭的真空. 这个活塞看作是系统的一部分. (为了满足外部坐标不变的条件，这在形式上是必要的.)显然，在特定温度下，即当饱和蒸汽压力和活塞重量平衡时，势能和总能量作为温度的函数，其值是不定的.

对 $h=1$，这给出

$$\bar{\varepsilon} = -\Theta^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\left(\frac{\psi}{\Theta}\right), \tag{218}$$

这与式(191)一致.

从式(215)我们还得到

$$\overline{\varepsilon^h} = \bar{\varepsilon}\,\overline{\varepsilon^{h-1}} + \Theta^2 \frac{\mathrm{d}\,\overline{\varepsilon^{h-1}}}{\mathrm{d}\Theta} = \left(\bar{\varepsilon} + \Theta^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)\overline{\varepsilon^{h-1}}, \tag{219}$$

$$\overline{\varepsilon^h} = \left(\bar{\varepsilon} + \Theta^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)^{h-1}\bar{\varepsilon}. \tag{220}$$

同样，从等价的方程

$$\int \cdots_{\text{所有位形}} \int \varepsilon_{\mathrm{q}}^h \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{q}}}{\Theta}} \Delta_q^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_n = \Theta^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta} \int \cdots_{\text{所有位形}} \int \varepsilon_{\mathrm{q}}^{h-1} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{q}}}{\Theta}} \Delta_q^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_n, \tag{221}$$

得到

$$\overline{\varepsilon_{\mathrm{q}}^h} = \mathrm{e}^{\frac{\psi_q}{\Theta}} \left(\Theta^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)^h \mathrm{e}^{-\frac{\psi_q}{\Theta}}, \tag{222}$$

以及

$$\overline{\varepsilon_{\mathrm{q}}^h} = \left(\bar{\varepsilon}_{\mathrm{q}} + \Theta^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)^{h-1}\bar{\varepsilon}_{\mathrm{q}}. \tag{223}$$

关于动能在特殊位形或整个系综平均值的类似方程也是成立的. 但是由于

$$\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}} = \frac{n}{2}\Theta,$$

方程

$$\overline{\varepsilon_{\mathrm{p}}^h} = (\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}} + \Theta^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta})\,\overline{\varepsilon_{\mathrm{p}}^{h-1}} \tag{224}$$

简化为

$$\overline{\varepsilon_{\mathrm{p}}^h} = \left(\frac{n}{2}\Theta + 2\Theta \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)\overline{\varepsilon_{\mathrm{p}}^{h-1}} = \frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}\Theta + \Theta^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)^{h-1}\Theta. \tag{225}$$

于是得到

$$\overline{\varepsilon_{\mathrm{p}}^2} = \left(\frac{n}{2}+1\right)\frac{n}{2}\Theta^2. \tag{226}$$

$$\overline{\varepsilon_{\mathrm{p}}^3} = \left(\frac{n}{2}+2\right)\left(\frac{n}{2}+1\right)\frac{n}{2}\Theta^3. \tag{227}$$

$$\overline{\varepsilon_{\mathrm{p}}^{h}}=\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+h\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\Theta^{h}. \tag{228}$$①

能量涨落幂次的平均值也许按如下方式最容易得到. 由于 $\bar{\varepsilon}$ 是 $\Theta$ 的函数,同时 $\varepsilon$ 也是 $p$ 和 $q$ 的函数,我们同样有

$$\begin{aligned}&\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\int\cdots\int_{\text{所有相}}(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_{1}\cdots\mathrm{d}q_{n}\\&=\int\cdots\int_{\text{所有相}}\left[\varepsilon(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h}-h(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h-1}\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\Theta}\right]\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_{1}\cdots\mathrm{d}q_{n}.\end{aligned} \tag{229}$$

即由式(108),可得

$$\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\left[\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h}}\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}\right]=\left[\overline{\varepsilon(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h}}-h\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h-1}}\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\Theta}\right]\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}, \tag{230}$$

或者利用式(218),有

$$\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}=\bar{\varepsilon}\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}},$$

$$\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h}}+\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h}}\bar{\varepsilon}=\overline{\varepsilon(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h}}-h\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h-1}}\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\Theta},$$

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h+1}}=\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h}}+h\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{h-1}}\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\Theta}. \tag{231}$$

用完全同样的方式,对势能我们得到

$$\overline{(\varepsilon_{\mathrm{q}}-\overline{\varepsilon_{\mathrm{q}}})^{h+1}}=\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\overline{(\varepsilon_{\mathrm{q}}-\overline{\varepsilon_{\mathrm{q}}})^{h}}+h\overline{(\varepsilon_{\mathrm{q}}-\overline{\varepsilon_{\mathrm{q}}})^{h-1}}\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}\,\overline{\varepsilon_{\mathrm{q}}}}{\mathrm{d}\Theta}. \tag{232}$$

---

① 对第 39 页注释中讨论的情况,我们方便地得到

$$\overline{(\varepsilon_{\mathrm{q}}-\varepsilon_{a})}=\left(\bar{\varepsilon}_{\mathrm{q}}-\varepsilon_{a}+\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)\overline{(\varepsilon_{\mathrm{q}}-\varepsilon_{a})^{h-1}},$$

结合

$$\bar{\varepsilon}_{\mathrm{q}}-\varepsilon_{a}=\frac{n}{2}\Theta,$$

给出

$$\overline{(\varepsilon_{\mathrm{q}}-\varepsilon_{a})^{h}}=\left(\frac{n}{2}\Theta+\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)\overline{(\varepsilon_{\mathrm{q}}-\varepsilon_{a})^{h-1}}=\frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}\Theta+\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)^{h-1}\Theta,$$

因此

$$\overline{(\varepsilon_{\mathrm{q}}-\varepsilon_{a})^{h}}=\overline{\varepsilon_{\mathrm{p}}^{h}},$$

另外

$$\overline{(\varepsilon-\varepsilon_{a})^{h}}=\left(\bar{\varepsilon}-\varepsilon_{a}+\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)\overline{(\varepsilon-\varepsilon_{a})^{h-1}},$$

结合 $\bar{\varepsilon}-\varepsilon_{a}=n\Theta$,给出

$$\overline{(\varepsilon-\varepsilon_{a})^{h}}=\left(n\Theta+\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)\overline{(\varepsilon-\varepsilon_{a})^{h-1}}=n\left(n\Theta+\Theta^{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\right)^{h-1}\Theta,$$

因此

$$\overline{(\varepsilon-\varepsilon_{a})^{h}}=\frac{\Gamma(n+h)}{\Gamma(n)}\Theta^{h}.$$

连续应用式(231),我们得到

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}=D\bar{\varepsilon},$$
$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^3}=D^2\bar{\varepsilon},$$
$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^4}=D^3\bar{\varepsilon}+3(D\bar{\varepsilon})^2,$$
$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^5}=D^4\bar{\varepsilon}+10D\bar{\varepsilon}D^2\bar{\varepsilon},$$
$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^6}=D^5\bar{\varepsilon}+15D\bar{\varepsilon}D^3\bar{\varepsilon}+10(D^2\bar{\varepsilon})^2+15(D\bar{\varepsilon})^3,$$
$$\cdots,$$

其中 $D$ 代表算符 $\Theta^2\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}$. 和势能有关的类似表达式可从式(232)推导得到.

关于动能可以写出类似的方程,可以对单独的位形或者整个系综取平均值.但由于

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}\Theta}=\frac{n}{2},$$

一般公式简化为

$$\overline{(\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}})^{h+1}}=\Theta^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\overline{(\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}})^{h}}+\frac{1}{2}nh\Theta^2\overline{(\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}})^{h-1}} \tag{233}$$

或者

$$\frac{\overline{(\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}})^{h+1}}}{\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}^{h+1}}=\frac{2\Theta}{n}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\frac{\overline{(\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}})^{h}}}{\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}^{h}}+\frac{2h}{n}\frac{\overline{(\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}})^{h}}}{\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}^{h}}+\frac{2h}{n}\frac{\overline{(\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}})^{h-1}}}{\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}^{h-1}}. \tag{234}$$

同样由于

$$\frac{\overline{(\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}})^{0}}}{\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}^{0}}=1,\quad\frac{\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^{1}}}{\bar{\varepsilon}}=0,$$

对任意指数的相应表达式的值独立于 $\Theta$,公式简化为

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}{\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}\right)^{h+1}}=\frac{2h}{n}\left(\overline{\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}{\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}}\right)^{h}+\frac{2h}{n}\left(\overline{\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}{\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}}\right)^{h-1} \tag{235}$$

因此有

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}{\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}\right)^{0}}=1,$$
$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}-\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}{\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}\right)^{1}}=0,$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^2}=\frac{2}{n},①$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^3}=\frac{8}{n^2},$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^4}=\frac{48}{n^3}+\frac{12}{n^2},$$

……

我们看到，当 $\psi$ 或 $\bar{\varepsilon}$ 是 $\Theta$ 的函数时，所有 $\overline{\varepsilon^h}$ 或 $\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^h}$ 形式的平均值得以确定. 同样如此，当 $\psi_q$ 或 $\bar{\varepsilon}_q$ 是 $\Theta$ 的函数时，所有 $\overline{\varepsilon_q^h}$ 或 $\overline{(\varepsilon_q-\bar{\varepsilon}_q)^h}$ 形式的平均值得以确定. 但是

$$\bar{\varepsilon}_q=\varepsilon-\frac{1}{2}n\Theta.$$

因此如果已知 $\psi,\psi_q,\bar{\varepsilon},\bar{\varepsilon}_q$ 这些量中任意一个是 $\Theta$ 的函数，并且 $n$ 也是已知的，那么所有提到的这些量的平均值因此可以确定为同样变量的函数. 任何情况下形如

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^h}$$

的平均值只是 $n$ 的函数，并且不管是对系综还是任意特定的位形取平均，都有相同的值.

如果对方程

$$\int\cdots\int_{\text{所有相}}e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=1 \tag{236}$$

关于 $a_1$ 进行求导，并且乘以 $\Theta$，我们得到

$$\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}a_1}-\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\right]e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=0. \tag{237}$$

---

① 对前面脚注讨论的情况，容易得到

$$\overline{(\varepsilon_q-\bar{\varepsilon}_q)^h}=\overline{(\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p)^h},$$

以及

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_q-\bar{\varepsilon}_q}{\bar{\varepsilon}_q-\varepsilon_a}\right)^h}=\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^h}.$$

对该情况下的总能量，我们有

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a}\right)^{h+1}}=\frac{h}{n}\overline{\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a}\right)^h}+\frac{h}{n}\overline{\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a}\right)^{h-1}}.$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a}\right)^2}=\frac{1}{n},$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a}\right)^3}=\frac{2}{n^2},$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a}\right)^4}=\frac{3}{n^2}+\frac{6}{n^3},$$

….

再一次对 $a_1$，对 $a_2$，对 $\Theta$ 求导，得到

$$\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}a_1^2}-\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}a_1^2}+\frac{1}{\Theta}\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}a_1}-\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\right)^2\right]\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=0, \tag{238}$$

$$\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}a_1\mathrm{d}a_2}-\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}a_1\mathrm{d}a_2}+\frac{1}{\Theta}\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}a_1}-\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\right)\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}a_2}-\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_2}\right)\right]\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=0, \tag{239}$$

$$\int\cdots\int\left[\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}a_1\mathrm{d}\Theta}+\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}a_1}-\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\right)\left(\frac{1}{\Theta}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\Theta}-\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta^2}\right)\right]\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=0. \tag{240}$$

最后四个公式中的多重积分代表了括号中表达式的平均值，因而我们把它们设为 0. 第一个公式给出

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}a_1}=\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}a_1}=-\bar{A}_1. \tag{241}$$

利用这一关系以及式(191)，从其他公式得到

$$\overline{(A_1-\bar{A}_1)^2}=\Theta\left(\frac{\overline{\mathrm{d}^2\varepsilon}}{\mathrm{d}a_1^2}-\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}a_1^2}\right)=\Theta\left(\frac{\mathrm{d}\bar{A}_1}{\mathrm{d}a_1}-\frac{\overline{\mathrm{d}A_1}}{\mathrm{d}a_1}\right), \tag{242}$$

$$\begin{aligned}\overline{(A_1-\bar{A}_1)(A_2-\bar{A}_2)}&=\Theta\left(\frac{\overline{\mathrm{d}^2\varepsilon}}{\mathrm{d}a_1\mathrm{d}a_2}-\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}a_1\mathrm{d}a_2}\right)\\&=\Theta\left(\frac{\mathrm{d}\bar{A}_1}{\mathrm{d}a_2}-\frac{\overline{\mathrm{d}A_1}}{\mathrm{d}a_2}\right)=\Theta\left(\frac{\mathrm{d}\bar{A}_2}{\mathrm{d}a_1}-\frac{\overline{\mathrm{d}A_2}}{\mathrm{d}a_1}\right),\end{aligned} \tag{243}$$

$$\overline{(A_1-\bar{A}_1)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}=-\Theta^2\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}a_1\mathrm{d}\Theta}=\Theta^2\frac{\mathrm{d}\bar{A}_1}{\mathrm{d}\Theta}=-\Theta^2\frac{\mathrm{d}\bar{\eta}}{\mathrm{d}a_1}.$$

我们可以加入公式(205)作比较，从式(236)通过对 $\Theta$ 进行两次求导，得

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}=-\Theta^2\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\Theta^2}=\Theta^2\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\Theta}. \tag{244}$$

最后两个方程给出

$$\overline{(A_1-\bar{A}_1)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}=\frac{\mathrm{d}\bar{A}_1}{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}. \tag{245}$$

如果已知 $\psi$ 或 $\bar{\varepsilon}$ 是 $\Theta, a_1, a_2, \cdots$ 的函数，可以通过求导得到 $\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}$ 是相同变量的函数. 如果 $\psi$，或 $\bar{A}_1$，或 $\bar{\eta}$ 是 $\Theta, a_1, \cdots$ 的函数，可以通过求导得到 $\overline{(A_1-\bar{A}_1)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}$. 但不能用任何类似的方法求得 $\overline{(A_1-\bar{A}_1)^2}$ 和 $\overline{(A_1-\bar{A}_1)(A_2-\bar{A}_2)}$. 我们已经看到，对非常大的 $n$ 值，可以把它看成隐含在 $\Theta$ 中作为除数，$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}$ 一般来说是一个衰减量. $\overline{(A_1-\bar{A}_1)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}$ 也是同样的情况. 这并不意味着我们能断定 $\overline{(A_1-\bar{A}_1)^2}$ 或 $\overline{(A_1-\bar{A}_1)(A_2-\bar{A}_2)}$ 也是这样，因为 $\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}a_1^2}$ 可能非常大. $\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}a_1^2}$ 和 $\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}a_1^2}$ 这些量属于弹性力这一类. 前者代表所有内部坐标 $q_1, \cdots,$

$q_n$ 保持不变而改变 $a_1$ 这个条件下的弹力. 后者表示相同模量系综保持正则分布不变而改变 $a_1$ 这一条件下的弹力. 这对应了物理中定常温度下的弹性力. 显然前者大于后者,甚至可以大很多.

力 $A_1$ 对平均值的偏离,一部分是由于系综中系统间的能量差,另一部分是由于相同能量的系统受力大小的差别. 如果把系综中具有相同能量系统的 $A_1$ 平均值记为 $\overline{A_1}|_\varepsilon$,那该平均值由下述方程确定:

$$\overline{A_1}|_\varepsilon = \frac{\int\cdots\int -\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n}{\int\cdots\int \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n}, \tag{246}$$

其中两个多重积分的积分界限是两个相差无限小的能量值,即 $\varepsilon$ 和 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$. 这使得因子 $\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}$ 在该范围内是常数,因此分子分母中这两项可以消掉,剩下

$$\overline{A_1}|_\varepsilon = \frac{\int\cdots\int -\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n}{\int\cdots\int \mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n}. \tag{247}$$

其中积分取值范围和前面一样,在 $\varepsilon$ 和 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 之间. $\overline{A_1}|_\varepsilon$ 因而独立于 $\Theta$,是能量和外部坐标的函数.

现在我们有

$$A_1-\bar{A}_1=(A_1-\overline{A_1}|_\varepsilon)+(\overline{A_1}|_\varepsilon-\bar{A}_1),$$

其中 $A_1-\overline{A_1}|_\varepsilon$ 表示相同能量系统中,任何一个系统作用力超出平均值的那部分. 因此

$$\overline{(A_1-\bar{A}_1)^2}=\overline{(A_1-\overline{A_1}|_\varepsilon)^2}+2\,\overline{(A_1-\overline{A_1}|_\varepsilon)(\overline{A_1}|_\varepsilon-\bar{A}_1)}+\overline{(\overline{A_1}|_\varepsilon-\bar{A}_1)^2}.$$

但是 $(A_1-\overline{A_1}|_\varepsilon)(\overline{A_1}|_\varepsilon-\bar{A}_1)$ 对系综中具有相同能量系统的平均值是 0,这是因为这些系统的第二个因子是常数. 因此对整个系综平均值是 0,并且

$$\overline{(A_1-\bar{A}_1)^2}=\overline{(A_1-\overline{A_1}|_\varepsilon)^2}+\overline{(\overline{A_1}|_\varepsilon-\bar{A}_1)^2}.\text{①} \tag{248}$$

同样的方法可以证明

$$\overline{(A_1-\bar{A}_1)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}=\overline{(\overline{A_1}|_\varepsilon-\bar{A}_1)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}. \tag{249}$$

显然在能量涨落 $\varepsilon-\bar{\varepsilon}$ 可忽略的系综中,$\overline{A_1}|_\varepsilon-\bar{A}_1$ 代表的量也是可忽略的.

形式为 $\overline{A_1}|_\varepsilon$ 的量的性质将在第 10 章中进一步讨论,那里专门研究定常能量的系综.

研究和正则系综中平均值有关的一般公式会非常有趣,这些公式包含了这一

① 译者注:原书中的公式为

$$\overline{(A_1-\bar{A}_1)^2}=\overline{(A_1-\overline{A_1}|_\varepsilon)^2}+\overline{(\overline{A_1}|_\varepsilon-A_1)^2},$$

本书已作修订.

章已经给出的许多结果.

设 $u$ 是动量和模量等内部和外部坐标的任意函数. 根据定义,有

$$\bar{u} = \int \cdots \int_{\text{所有相}} u \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n . \tag{250}$$

如果对 $\Theta$ 作微分,就得到

$$\frac{\mathrm{d}\bar{u}}{\mathrm{d}\Theta} = \int \cdots \int_{\text{所有相}} \left( \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\Theta} - \frac{u}{\Theta^2}(\psi - \varepsilon) + \frac{u}{\Theta} \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\Theta} \right) \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n ,$$

或者

$$\frac{\mathrm{d}\bar{u}}{\mathrm{d}\Theta} = \overline{\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\Theta}} - \overline{\frac{u(\psi - \varepsilon)}{\Theta^2}} + \frac{\bar{u}}{\Theta} \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\Theta} . \tag{251}$$

设方程中 $u = 1$,可得到

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\Theta} = \frac{\psi - \bar{\varepsilon}}{\Theta} ,$$

替换这个值,我们有

$$\frac{\mathrm{d}\bar{u}}{\mathrm{d}\Theta} = \overline{\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\Theta}} + \overline{\frac{u\varepsilon}{\Theta^2}} - \frac{\bar{u}\bar{\varepsilon}}{\Theta^2} ,$$

或者

$$\Theta^2 \frac{\mathrm{d}\bar{u}}{\mathrm{d}\Theta} - \Theta^2 \overline{\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\Theta}} = \overline{u\varepsilon} - \bar{u}\bar{\varepsilon} = \overline{(u - \bar{u})(\varepsilon - \bar{\varepsilon})} . \tag{252}$$

如果把方程(250)对 $a$(它代表任何一个外部坐标)进行微分,并且把 $-\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a}$[①]记作 $A$,就得到

$$\frac{\mathrm{d}\bar{u}}{\mathrm{d}a} = \int \cdots \int_{\text{所有相}} \left( \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}a} + \frac{u}{\Theta} \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}a} + \frac{u}{\Theta} A \right) \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n ,$$

或

$$\frac{\mathrm{d}\bar{u}}{\mathrm{d}a} = \overline{\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}a}} + \frac{\bar{u}}{\Theta} \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}a} + \overline{\frac{uA}{\Theta}} . \tag{253}$$

设方程中 $u = 1$,就得到

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}a} = -\bar{A} .$$

代入方程中,我们有

$$\frac{\mathrm{d}\bar{u}}{\mathrm{d}a} = \overline{\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}a}} + \overline{\frac{uA}{\Theta}} - \frac{\bar{u}\bar{A}}{\Theta} , \tag{254}$$

或

$$\Theta \frac{\mathrm{d}\bar{u}}{\mathrm{d}a} - \Theta \overline{\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}a}} = \overline{uA} - \bar{u}\bar{A} = \overline{(u - \bar{u})(A - \bar{A})} . \tag{255}$$

---

① 译者注:原书中的公式为 $-\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}A}$,本书已作修订.

在这个特例中重复应用方程(252)和(255)表示的原理可能是最好的办法.我们可以把(252)记为形式

$$\overline{(\varepsilon + D)(u - \bar{u})} = 0, \tag{256}$$

其中 $D$ 表示算符 $\Theta^2 \mathrm{d}/\mathrm{d}\Theta$.因此

$$\overline{(\varepsilon + D)^h (u - \bar{u})} = 0, \tag{257}$$

其中 $h$ 是任意正整数.可以看到,由于 $\varepsilon$ 不是 $\Theta$ 的函数,$(\varepsilon + D)^h$ 可以通过二项式定理展开.或者,可以写出

$$\overline{(\varepsilon + D)u} = (\bar{\varepsilon} + D)\bar{u}, \tag{258}$$

因此

$$\overline{(\varepsilon + D)^h u} = (\bar{\varepsilon} + D)^h \bar{u}. \tag{259}$$

虽然在某些方面算符 $(\bar{\varepsilon} + D)^h$ 比没有 $\varepsilon$ 平均值的算符简单,但由于 $\bar{\varepsilon}$ 是 $\Theta$ 以及外部坐标的函数,该算符不能用二项式展开.

这样,从方程(254),我们得到

$$\overline{\left(\frac{A}{\Theta} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\right)(u - \bar{u})} = 0, \tag{260}$$

因而有

$$\overline{\left(\frac{A}{\Theta} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\right)^h (u - \bar{u})} = 0; \tag{261}$$

以及

$$\overline{\left(\frac{A}{\Theta} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\right)u} = \left(\frac{\bar{A}}{\Theta} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\right)\bar{u}, \tag{262}$$

因此

$$\overline{\left(\frac{A}{\Theta} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\right)^h u} = \left(\frac{\bar{A}}{\Theta} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\right)^h \bar{u}. \tag{263}$$

这些算符不能应用二项式定理.

另外,如果按通常方法用下标对几个外部坐标作区分,那么可以对表达式 $u - \bar{u}$ 连续使用下面任意一个或所有算符:

$$\varepsilon + \Theta^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}, \quad A_1 + \Theta \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a_1}, \quad A_2 + \Theta \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a_2}, \quad \cdots \tag{264}$$

不论次数,不论顺序,结果的平均值都是 0.或者,如果把同样的算符作用在 $u$ 上,最后取平均,这和在算符中分别对 $u$ 和 $\varepsilon, A_1, A_2, \cdots$ 取平均值的结果是一样的.

如果 $u$ 独立于动量,并用 $\varepsilon_q$ 取代 $\varepsilon$,可以从方程(179)推导得到与前面类似的公式.

# 第8章

# 系统能量的重要函数

定义. $V$ = 低于能量界限($\varepsilon$)的相体积. $\phi = \ln \frac{dV}{d\varepsilon}$

$V_q$ = 低于势能界限($\varepsilon_q$)的位形空间体积. $\phi_q = \ln \frac{dV_q}{d\varepsilon_q}$

$V_p$ = 低于势能界限($\varepsilon_p$)的速度空间体积. $\phi_p = \ln \frac{dV_p}{d\varepsilon_p}$

$V_p$ 和 $\phi_p$ 的计算

动能函数的平均值

从 $V_q$ 计算 $V$

$n$ 很大时的近似公式

给定局部系统时整个系统 $V$ 和 $\phi$ 的计算

几何图解

为了更具体地考虑正则系综的能量分布，以及其他的一些原因，采用下面的定义和概念将非常方便.

我们把低于某一能量界限 $\varepsilon$ 的相体积记为 $V$，就是说，积分

$$V = \int\cdots\int \mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{265}$$

的范围扩展到(外部坐标保持为常数)能量界限 $\varepsilon$ 内的所有相.我们假定，除非能量界限是无限大值，否则积分不会无限大.这不会排除适用正则分布任何系统.因为如果无界积分

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n$$

具有有限值[①]，那么具有较小值的能量界限 $\varepsilon$ 内的积分

$$\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\int\cdots\int \mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n,$$

其值是有限的，出现在积分号前的 $\varepsilon$ 代表界限值.相体积 $V$ 和该积分只相差一个常数，因此对有限的 $\varepsilon$，其值也是有限的.上式是 $\varepsilon$ 和外部坐标的函数，是 $\varepsilon$ 的增函数，随着 $\varepsilon$ 的增加趋于无穷，随着最小可能的 $\varepsilon$ 值衰减，或者对于没有能量下限的情况，即 $\varepsilon = -\infty$，趋于 0.

我们还设

$$\phi = \ln\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\varepsilon}. \tag{266}$$

由此，任意两个能量界限 $\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$ 之间的相体积表示为积分

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''}\mathrm{e}^{\phi}\mathrm{d}\varepsilon. \tag{267}$$

一般来说，当积分范围只用能量表示，积分符号内的其他因子仅是能量的函数或常数时，那么可以用 $\mathrm{e}^{\phi}\mathrm{d}\varepsilon$ 替代 $2n$ 重积分中的 $\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n$，从而把它化为一个简单的积分.

特别地，我们看到正则系综中某系统的能量处于界限 $\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$ 之间的概率表示为积分[②]

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''}\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi}\mathrm{d}\varepsilon, \tag{268}$$

并且系综中仅随能量变化的任意量的平均值为[③]

$$\bar{u} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} u\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi}\mathrm{d}\varepsilon, \tag{269}$$

其中常数 $\psi$ 由下面的方程确定[④]：

---

① 这是正则分布的必要条件.见第 4 章，第 27 页.

② 比较方程(93).

③ 比较方程(108).

④ 比较方程(92).

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\phi} d\varepsilon. \tag{270}$$

至于这些积分的下限，可以看到，$V=0$ 相当于 $\varepsilon$ 可能取到最小值的条件.

用同样的方法，我们把低于某一势能界限 $\varepsilon_q$ 的位形空间体积记为 $V_q$. 也就是说，让积分

$$V_q = \int\cdots\int \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}} dq_1\cdots dq_n \tag{271}$$

的范围扩展到(外部坐标保持为常数)势能小于 $\varepsilon_q$ 的所有位形. $V_q$ 是 $\varepsilon_q$ 以及外部坐标的函数，是 $\varepsilon_q$ 的增函数，并且对任何有限的 $\varepsilon_q$，其值不会是无限大(我们后面将考虑这样的情况①). $V_q$ 随着最小 $\varepsilon_q$ 值取到最小而趋于 0，或者当 $\varepsilon_q = -\infty$，即能量没有下限的时候 $V_q$ 将消失. 它不总是 $\varepsilon_q$ 的连续函数. 实际上，如果定常势能的位形空间相体积是有限的，那么相应的 $V_q$ 值不包括该位形空间，但是如果 $\varepsilon_q$ 增加无限小量，相应的 $V_q$ 值将增加该有限位形空间.

我们也可设

$$\phi_q = \ln \frac{dV_q}{d\varepsilon_q}. \tag{272}$$

则任意两个势能界限 $\varepsilon_{q'}$ 和 $\varepsilon_{q''}$ 之间的位形空间相体积表示为积分

$$\int_{\varepsilon_{q'}}^{\varepsilon_{q''}} e^{\phi_q} d\varepsilon_q. \tag{273}$$

只要 $V_q$ 作为 $\varepsilon_q$ 的函数，其值在界限内或界限上没有不连续性，就是说，在界限内或界限上不存在定常势能的有限位形空间，上式就成立. 一般来说，在这样的限制条件下，当积分界限用势能表示，积分符号内的其他因子仅是势能的函数或常数，可以用 $\varepsilon^{\phi_q} d\varepsilon_q$ 替代 $n$ 重积分中的 $\Delta_{\dot{q}} dq_1\cdots dq_n$，从而得到一个简单的积分.

为了避免由于 $V_q$ 作为 $\varepsilon_q$ 函数的不连续性给公式带来的不便，我们采用和给定函数几乎相等的连续函数来代替不连续函数，以满足计算的需要. 这只要对势能做无限小改变就能消除定常势能的有限位形空间相体积，而这正是引起困难之所在.

对系综的系统满足正则分布的情况，当 $V_q$ 是(或看作是)$\varepsilon_q$ 的连续函数时(在考虑的界限内)，系统势能处于界限 $\varepsilon_{q'}$ 和 $\varepsilon_{q''}$ 之间的概率由积分

$$\int_{\varepsilon_{q'}}^{\varepsilon_{q''}} e^{\frac{\psi_q-\varepsilon_q}{\Theta}+\phi_q} d\varepsilon_q \tag{274}$$

表示，其中 $\psi_q$② 由归一化条件确定，即当积分区间是所有可能的 $\varepsilon_q$ 值时，积分值为 1. 此时，系综中任何关于势能函数的平均值为

$$\bar{u} = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\infty} u e^{\frac{\psi_q-\varepsilon_q}{\Theta}+\phi_q} d\varepsilon_q. \tag{275}$$

---

① 如果对有限的 $\varepsilon_q$ 值，$V_q$ 无限大，那么对有限 $\varepsilon$，显然 $V$ 是无限大的.

② 译者注：原书中这里及式(275)中是 $\psi$，已修改.

若 $V_q$ 不是 $\varepsilon_q$ 的连续函数，我们可以把公式中的 $e^{\phi_q}d\varepsilon_q$ 写成 $dV_q$.

类似地，对任意给定的位形，我们把某个动能界限 $\varepsilon_p$ 以下的速度空间相体积记作 $V_p$. 也就是，设积分

$$V_p = \int\cdots\int \Delta_p^{\frac{1}{2}} dp_1\cdots dp_n. \tag{276}$$

在内部和外部坐标保持定常的情况下，积分扩展到动能小于界限 $\varepsilon_p$ 的所有动量值. 显然 $V_p$ 是 $\varepsilon_p$ 的连续增函数，随 $\varepsilon_p$ 变化，其值趋于 0 或无穷. 我们设

$$\phi_p = \ln\frac{dV_p}{d\varepsilon_p}. \tag{277}$$

任意两个动能界限 $\varepsilon_{p'}$ 和 $\varepsilon_{p''}$ 间的速度空间相体积可以表示为积分

$$\int_{\varepsilon_{p'}}^{\varepsilon_{p''}} e^{\phi_p} d\varepsilon_p. \tag{278}$$

一般而言，当积分界限表达为动能，并且积分符号内的其他因子仅仅是动能的函数或者含有对积分来说是常数的量，那么可以用 $e^{\phi_p}d\varepsilon_p$ 替换坐标为常数的 $n$ 重积分中的 $\Delta_p^{\frac{1}{2}}dp_1\cdots dp_n$ 或者 $\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}d\dot{q}_1\cdots d\dot{q}_n$，把积分化为简单的形式.

我们很容易用 $\varepsilon_p$ 来表述 $V_p$ 和 $\phi_p$. 这是因为 $\Delta_p$ 仅是坐标的函数，由定义得到

$$V_p = \Delta_p^{\frac{1}{2}}\int\cdots\int dp_1\cdots dp_n, \tag{279}$$

其积分范围由 $\varepsilon_p$ 确定. 就是说，如果

$$\varepsilon_p = F(p_1,\cdots,p_n), \tag{280}$$

那么 $\varepsilon_p = 1$ 的积分范围为

$$F(p_1,\cdots,p_n) = 1, \tag{281}$$

并且 $\varepsilon_p = a^2$ 的积分范围由下面的方程确定：

$$F(p_1,\cdots,p_n) = a^2. \tag{282}$$

但由于 $F$ 是一个二次函数，方程可以写为

$$F\left(\frac{p_1}{a},\cdots,\frac{p_n}{a}\right) = 1. \tag{283}$$

因此 $V_p$ 的值也可以表示为

$$V_p = a^n\Delta_p^{\frac{1}{2}}\int\cdots\int d\frac{p_1}{a}\cdots d\frac{p_n}{a}. \tag{284}$$

现在可以由公式(279)，其积分界限为(281)，来确定 $\varepsilon_p = 1$ 对应的 $V_p$ 值；由积分界限为(283)的公式(284)确定 $\varepsilon_p = a^2$ 对应的 $V_p$ 值. 这样得到的两个积分显然相等，并且有

$$(V_p)_{\varepsilon_p = a^2} = a^n\,(V_p)_{\varepsilon_p = 1}, \tag{285}$$

即 $V_p$ 随 $\varepsilon_p^{\frac{n}{2}}$ 而变化. 因此可以设

$$V_p = C\varepsilon_p^{\frac{n}{2}}, \quad e^{\phi_p} = \frac{n}{2}C\varepsilon_p^{\frac{n}{2}-1}, \tag{286}$$

其中 $C$ 是常数，至少对于固定的内部坐标是这样的.

为了确定这个常数，我们考虑正则分布的情况，此时有

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{\frac{\psi_p-\varepsilon_\mathrm{p}}{\Theta}+\phi_p}\mathrm{d}\varepsilon_\mathrm{p}=1,$$

其中

$$\mathrm{e}^{\frac{\psi_p}{\Theta}}=(2\pi\Theta)^{-\frac{n}{2}}.$$

在上面的积分中代入该常数和式(286)中的 $\mathrm{e}^{\phi_p}$，我们得到

$$\frac{n}{2}C\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_\mathrm{p}}{\Theta}}\varepsilon_\mathrm{p}^{\frac{n}{2}-1}\mathrm{d}\varepsilon_\mathrm{p}=(2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}},$$

$$\frac{n}{2}C\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_\mathrm{p}}{\Theta}}\left(\frac{\varepsilon_\mathrm{p}}{\Theta}\right)^{\frac{n}{2}-1}\mathrm{d}\left(\frac{\varepsilon_\mathrm{p}}{\Theta}\right)=(2\pi)^{\frac{n}{2}},$$

$$\frac{n}{2}C\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)=(2\pi)^{\frac{n}{2}},$$

$$C=\frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)}. \tag{287}$$

确定常数 $C$ 后，我们把它代入一般表达式(286)，得到下面完全通用的结论：

$$V_p=\frac{(2\pi\varepsilon_\mathrm{p})^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)}, \tag{288}$$

$$\mathrm{e}^{\phi_p}=\frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}\varepsilon_\mathrm{p}^{\frac{n}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}.\text{①} \tag{289}$$

可以看到，对任意给定的 $\varepsilon_\mathrm{p}$，$V_p$ 和 $\phi_p$ 的值独立于位形，甚至独立于系统的性质，除了和系统自由度数目有关.

---

① 对于前面脚注(见 39,53,56 以及 58 页)中讨论的情况，用同样方法可以找到 $V_q$，$\mathrm{e}^{\phi_q}$，$V$ 和 $\mathrm{e}^{\phi}$ 的十分类似的值. 其中 $\varepsilon_\mathrm{q}$ 是 $q$ 的二次函数，$\Delta_q$ 独立于 $q$. 在此情形下，我们得到

$$V_q=\left(\frac{\Delta_q}{\Delta_q}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}(\varepsilon_\mathrm{q}-\varepsilon_a)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)},$$

$$\mathrm{e}^{\phi_q}=\left(\frac{\Delta_q}{\Delta_q}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}(\varepsilon_\mathrm{q}-\varepsilon_a)^{\frac{n}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)},$$

$$V=\left(\frac{\Delta_q}{\Delta_q}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{(2\pi)^n(\varepsilon-\varepsilon_a)^n}{\Gamma(n+1)},$$

$$\mathrm{e}^{\phi}=\left(\frac{\Delta_q}{\Delta_q}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{(2\pi)^n(\varepsilon-\varepsilon_a)^{n-1}}{\Gamma(n)}.$$

回到正则系综，下述方程两边的其中之一表示给定位形的系统动能处于给定范围内的概率

$$\int e^{\frac{\psi_p-\varepsilon_p}{\Theta}+\phi_p}\,d\varepsilon_p = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}}\left(\frac{\varepsilon_p}{\Theta}\right)^{\frac{n}{2}-1} d\left(\frac{\varepsilon_p}{\Theta}\right). \tag{290}$$

由于其值独立于坐标，因此公式还表示正则系综中某一系统的动能处于该范围内的概率. 上述积分还表明动能和模量的比值处于给定范围内的概率也独立于模量的取值，完全由系统自由度和比值的极限确定.

无论是系综平均还是特殊位形的平均，有关动能函数的平均值由下式给出：

$$\bar{u} = \frac{1}{\Theta^{\frac{n}{2}}\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\int_0^\infty u e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}}\varepsilon_p^{\frac{n}{2}-1} d\varepsilon_p. \text{①} \tag{291}$$

因此，

$$\overline{\varepsilon_p^m} = \frac{\Gamma\left(m+\frac{1}{2}n\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\Theta^m, \quad \text{如果 } m+\frac{1}{2}n>0;\text{②} \tag{292}$$

$$\overline{V_p} = \frac{\Gamma(n)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}(2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}}; \tag{293}$$

---

① 当势能是 $q$ 的二次函数，$\Delta_q$ 独立于 $q$，势能的任何函数的平均值的相应方程为

$$\bar{u} = \frac{1}{\Theta^{\frac{n}{2}}\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\int_{\varepsilon_a}^\infty u e^{-\frac{\varepsilon_q-\varepsilon_a}{\Theta}}(\varepsilon_q-\varepsilon_a)^{\frac{n}{2}-1} d\varepsilon_p.$$

同样，(总) 能量的任何函数的平均值为

$$\bar{u} = \frac{1}{\Theta^{\frac{n}{2}}\Gamma(n)}\int_0^\infty u e^{-\frac{\varepsilon_q-\varepsilon_a}{\Theta}}(\varepsilon-\varepsilon_a)^{n-1} d\varepsilon.$$

因此，此时有

$$\overline{(\varepsilon_q-\varepsilon_a)^m} = \frac{\Gamma\left(m+\frac{1}{2}n\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\Theta^m, \quad \text{如果 } m+\frac{1}{2}n>0.$$

$$\overline{(\varepsilon-\varepsilon_a)^m} = \frac{\Gamma(m+n)}{\Gamma(n)}\Theta^m, \quad \text{如果 } m+n>0.$$

$$\overline{e^{-\phi_q}V_q} = \overline{e^{-\phi}V} = \Theta,$$

$$\overline{\frac{d\phi_q}{d\varepsilon_q}} = \frac{1}{\Theta}, \quad \text{如果 } n>2,$$

以及

$$\overline{\frac{d\phi}{d\varepsilon}} = \frac{1}{\Theta}, \quad \text{如果 } n>1.$$

如果 $n=1$，那么 $e^{\phi}=2\pi$，并且对 $\varepsilon$ 的所有值，有 $d\phi/d\varepsilon=0$. 如果 $n=2$，对 $\phi_q$ 而言，情况是相同的.

② 该方程关于动能的正整数幂次的情况已经得到证明. 见第 56 页.

$$\overline{e^{\phi_p}} = \frac{\Gamma(n-1)}{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)\right]^2}(2\pi)^{\frac{n}{2}}\Theta^{\frac{n}{2}-1}, \quad \text{如果 } n>1; \tag{294}$$

$$\overline{\frac{d\phi_p}{d\varepsilon_p}} = \frac{1}{\Theta}, \quad \text{如果 } n>2; \tag{295}$$

$$\overline{e^{-\phi_p}V_p} = \Theta. \tag{296}$$

如果 $n=2$，那么有 $e^{\phi_p}=2\pi$，并且对 $\varepsilon_p$ 的所有值，$d\phi_p/d\varepsilon_p=0$.

由 $V$，$V_q$ 和 $V_p$ 的定义可得

$$V = \iint dV_p dV_q, \tag{297}$$

其中积分范围覆盖能量小于界限 $\varepsilon$ 的所有相，从而得到 $V$ 的值. 这给出

$$V = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} V_p dV_q, \tag{298}$$

以及

$$e^{\phi} = \frac{dV}{d\varepsilon} = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{\phi_p} dV_q, \tag{299}$$

其中 $V_p$ 和 $e^{\phi_p}$ 通过下述方程与 $V_q$ 相联系：

$$\varepsilon_p + \varepsilon_q = \text{常数} = \varepsilon. \tag{300}$$

如果 $n>2$，在上限即 $\varepsilon_p=0$ 时，$e^{\phi_p}$[①]将趋于 0，并且通过再一次微分，我们得到

$$e^{\phi}\frac{d\phi}{d\varepsilon} = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{\phi_p}\frac{d\phi_p}{d\varepsilon_p}dV_q. \tag{301}$$

当 $V_q$ 是 $\varepsilon_q$ 的一个从 $V_q=0$ 开始的连续函数，或者指定 $V_q$ 具有从 0 开始的连续性，和第 65 页描述的那样，我们还可以写出

$$V = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} V_p e^{\phi_q} d\varepsilon_q, \tag{302}$$

$$e^{\phi} = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{\phi_p+\phi_q} d\varepsilon_q, \tag{303}$$

等等.

如果用已有结果替换这些方程中的 $V_p$ 和 $e^{\phi_p}$ 值，我们得到

$$V = \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}(\varepsilon-\varepsilon_q)^{\frac{n}{2}}dV_q, \tag{304}$$

$$e^{\phi} = \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}(\varepsilon-\varepsilon_q)^{\frac{n}{2}-1}dV_q, \tag{305}$$

其中 $e^{\phi_q}d\varepsilon_q$ 被替换为 $dV_q$. 因此，如果 $n$ 已知，$V_q$ 是 $\varepsilon_q$ 的函数，那么 $V$ 和 $e^{\phi}$ 可以通过积分求得.

---

① 译者注：原书中的公式为 $\varepsilon^{\phi_p}$，本书已作修订.

这些方程表明 $V$ 总是关于 $\varepsilon$ 的从 $V=0$ 开始的连续增函数，即使在 $V_q$ 和 $\varepsilon_q$ 之间没有这样的关系. 当 $n>2$，或者 $n=2$，如果 $V_q$ 随 $\varepsilon_q$ 从 $V_q=0$ 开始连续增加，$e^{\phi}$ 有同样的结论.

上一个方程可以从它前一个方程对 $\varepsilon$ 求导得到. 如果 $h<\frac{1}{2}n+1$，那么连续求导后得到

$$\frac{d^h V}{d\varepsilon^h}=\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}\frac{d^h V_p}{d\varepsilon_p^h}dV_q$$

$$=\frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1-h\right)}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}(\varepsilon-\varepsilon_q)^{\frac{n}{2}-h}dV_q. \tag{306}$$

因此，如果 $h<\frac{1}{2}n+1$，那么 $d^hV/d\varepsilon^h$ 是正的. 如果 $h<\frac{1}{2}n$，则它是 $\varepsilon$ 的增函数. 如果 $h<\frac{1}{2}n$，$\varepsilon$ 不能无限制地减少，那么 $d^hV/d\varepsilon^h$ 在 $\varepsilon$ 的最小值处趋于 0.

如果 $n$ 是偶数，

$$\frac{d^{\frac{n}{2}}V}{d\varepsilon^{\frac{n}{2}}}=(2\pi)^{\frac{n}{2}}(V_q)_{\varepsilon_q=\varepsilon}. \tag{307}$$

就是说，$V_q$ 是 $\varepsilon_q$ 的函数，和 $\frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}\frac{d^{\frac{n}{2}}V}{d\varepsilon^{\frac{n}{2}}}$ 是 $\varepsilon$ 的函数一样.

当 $n$ 很大时，近似公式更加方便，不需要精确讨论它的应用范围或者近似程度. 对于和给定 $\varepsilon$ 对应的 $e^{\phi}$，我们得到

$$e^{\phi}=\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}e^{\phi_p+\phi_q}d\varepsilon_q=\int_0^{\varepsilon}e^{\phi_p+\phi_q}d\varepsilon_p, \tag{308}$$

其中的变量通过公式(300)相联系. 因此 $\phi_p+\phi_q$ 的最大值由下述方程给出：

$$\frac{d\phi_p}{d\varepsilon_p}=\frac{d\phi_q}{d\varepsilon_q}. \tag{309}$$

我们用撇号区分由该极大值确定的 $\varepsilon_p$ 和 $\varepsilon_q$ 值，并用同样的方法标记关于 $\varepsilon_p$ 和 $\varepsilon_q$ 函数的相应值. 现在，由 Taylor 定理得到

$$\phi_p=\phi'_p+\left(\frac{d\phi_p}{d\varepsilon_p}\right)'(\varepsilon_p-\varepsilon'_p)+\left(\frac{d^2\phi_p}{d\varepsilon_p^2}\right)'\frac{(\varepsilon_p-\varepsilon'_p)^2}{2}+\cdots, \tag{310}$$

$$\phi_q=\phi'_q+\left(\frac{d\phi_q}{d\varepsilon_q}\right)'(\varepsilon_q-\varepsilon'_q)+\left(\frac{d^2\phi_q}{d\varepsilon_q^2}\right)'\frac{(\varepsilon_q-\varepsilon'_q)^2}{2}+\cdots. \tag{311}$$

如果考虑不超过二次项的近似，那么由公式(300)有

$$\varepsilon_p-\varepsilon'_p=-(\varepsilon_q-\varepsilon'_q),$$

可以写出

$$e^{\phi}=e^{\phi'_p+\phi'_q}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{\left[\left(\frac{d^2\phi_p}{d\varepsilon_p^2}\right)'+\left(\frac{d^2\phi_q}{d\varepsilon_q^2}\right)'\right]\frac{(\varepsilon_q-\varepsilon'_q)^2}{2}}d\varepsilon_q, \tag{312}$$

为了解析方便，积分范围设为 $\pm\infty$. 方括号内的量值可以是非常大的负数，因为非常小的 $\varepsilon_p-\varepsilon_p'$之外对应的那部分积分趋于 0.

这给出

$$e^{\phi}=e^{\phi_p'+\phi_q'}\left[\frac{-2\pi}{\left(\frac{d^2\phi_p}{d\varepsilon_p^2}\right)'+\left(\frac{d^2\phi_q}{d\varepsilon_q^2}\right)'}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{313}$$

或者

$$\phi=\phi_q'+\phi_p'+\frac{1}{2}\ln(2\pi)-\frac{1}{2}\ln\left[-\left(\frac{d^2\phi_p}{d\varepsilon_p^2}\right)'-\left(\frac{d^2\phi_q}{d\varepsilon_q^2}\right)'\right]. \tag{314}$$

上述公式，以及式(289)、式(300)和式(309)，可以确定当 $\phi$ 是 $\varepsilon$ 的函数时和给定 $\varepsilon$ 对应的 $\phi$ 值.

任意两个系统可以共同组成第三个系统. 如果我们得到了任意两个系统的 $V$ 或 $\phi$，作为 $\varepsilon$ 的函数，就可以用积分表示由这两个系统组成系统的 $V$ 或 $\phi$. 如果用下标$()_1$，$()_2$，$()_{12}$区分三个系统中的量，我们很容易从定义得到

$$V_{12}=\iint dV_1dV_2=\int V_2dV_1=\int V_1dV_2=\int V_1e^{\phi_2}d\varepsilon_2, \tag{315}$$

$$e^{\phi_{12}}=\int e^{\phi_2}dV_1=\int e^{\phi_1}dV_2=\int e^{\phi_1+\phi_2}d\varepsilon_2, \tag{316}$$

其中双重积分取值范围在下面的界限内：

$$V_1=0,\quad V_2=0,\quad \text{并且}\quad \varepsilon_1+\varepsilon_2=\varepsilon_{12},$$

单积分中的变量通过最后一个方程联系在一起，而积分范围由前面两个方程给出，这两个方程各自描述了 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 可能的最小值.

可以看到，这些方程在形式上和从 $V_p$ 或 $\phi_p$ 以及 $V_q$ 或 $\phi_q$ 推导得到的 $V$ 和 $\phi$ 的方程是等价的，除了不允许用特定函数替换 $V_p$ 或 $\phi_p$ 的那些变换.

当这些量的其中之一是复合系统的势能函数时，可以用类似的公式推导复合系统的 $V_q$ 或 $\phi_q$.

方程

$$e^{\phi_{12}}=\int e^{\phi_1}e^{\phi_2}d\varepsilon_1$$

表示的运算等价于误差理论的一个基本运算，即整个误差概率由各部分的误差概率计算得到. 它承认一个简单的几何图解.

我们可以取一条水平线作为横坐标的轴，从任意原点向右度量 $\varepsilon_1$ 作为横坐标，并建立 $e^{\phi_1}$ 为对应的纵坐标，这样确定一条特定的曲线. 另外，取不同的原点，我们可以向左度量 $\varepsilon_2$ 作为横坐标，并且通过以 $e^{\phi_2}$ 为纵坐标确定第二条曲线. 假定这两个原点间的距离为 $\varepsilon_{12}$，如果 $\varepsilon_{12}$ 为正，那么第二个原点在右侧. 我们可以在水平线上的每一点(在 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 的最小值之间)建立纵坐标确定第三条曲线，其值是已

有两条曲线纵坐标的乘积.第三条曲线和横坐标所围的面积代表 $e^{\phi_{12}}$ 的值.为了得到变化 $\varepsilon_{12}$ 对应的这个量值,假定前面两条曲线结构稳定,并能够独立移动.我们可以通过向右或向左移动其中一条曲线来增加或减小 $\varepsilon_{12}$.对每一个不同的 $\varepsilon_{12}$ 值,必须重新构造第三条曲线.

# 第9章

# 函数 $\phi$ 与正则分布

当 $n>2$ 时，正则系综中能量最可几值由$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}=\frac{1}{\Theta}$确定

当 $n>2$ 时，正则系综中$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}$的平均值是$\frac{1}{\Theta}$

当 $n$ 很大时，相应于$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}=\frac{1}{\Theta}$的 $\phi$ 值（$\phi_0$）与负的概率指数平均值（$-\bar{\eta}$）几乎相等（精确到一个附加常数）

当 $n$ 很大时，$\phi_0+\bar{\eta}$ 的近似公式

当 $n$ 很大时，正则系综中的能量分布近似服从误差定律

对正则系综来说这并不特殊

正则系综中的平均值

这一章我们回到正则分布，研究和能量函数 $\phi$ 相关的性质.

和前面一样，我们把系综中系统的总数记为 $N$，那么

$$N\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi}\mathrm{d}\varepsilon$$

代表能量在 $\varepsilon$ 和 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 之间的系统数目.表达式

$$N\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi} \tag{317}$$

称为**能量密度**，其值在 $\varepsilon=\infty$ 处趋于 0，否则必要条件

$$\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty}\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi}\mathrm{d}\varepsilon=1 \tag{318}$$

无法满足.同样，如果能量取值可以达到 $\varepsilon=-\infty$，那么能量密度在此处趋于 0.然而，一般情况下，能量可能取到的最小值是一个有限值，如果 $n>2$，这个能量最小值对应的 $\mathrm{e}^{\phi}$ 趋于 0，[①]因而能量密度趋于 0. 由于能量密度必须是正的，并且如果 $n>2$ 时能量极端条件下其值趋于 0，在此情况下能量密度必然有一个极大值，该极大值对应最常见或最可几能量值，其值由下面的公式求得：

$$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}=\frac{1}{\Theta}. \tag{319}$$

当 $n>2$ 时，$\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}\varepsilon$ 的值也是系综平均值.通过分部积分，我们同样有

$$\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi}\mathrm{d}\varepsilon=\left[\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi}\right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty}+\frac{1}{\Theta}\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty}\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi}\mathrm{d}\varepsilon. \tag{320}$$

如果 $n>2$，括号中的表达式乘以 $N$ 就是能量密度，在界限处趋于 0，并且由式(269)和式(318)，我们得到

$$\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}=\frac{1}{\Theta}. \tag{321}$$

由此看来，对于自由度为 2 以上的系统，正则系综 $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}\varepsilon$ 的平均值等于同一微商在系综最可几能量的取值，都等于模量的倒数.

迄今为止，我们考虑 $V$，$V_q$，$V_p$，$\phi$，$\phi_q$，$\phi_p$ 这些量时，把外部坐标看成常数.然而，从它们的定义，很明显看到，通常 $V$ 和 $\phi$ 是外部坐标和能量($\varepsilon$)的函数，而 $V_q$ 和 $\phi_q$ 是外部坐标和势能($\varepsilon_q$)的函数.我们已经得到的 $V_p$ 和 $\phi_p$ 仅是动能 $\varepsilon_q$ 的函数.对于用来确定 $\psi$ 的方程

$$\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}=\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\phi}\mathrm{d}\varepsilon, \tag{322}$$

$\Theta$ 和外部坐标(隐含在 $\phi$ 中)在积分中是常数.该方程表明 $\psi$ 是这些常数的函数.如果它们的值发生变化，对 $n>2$，通过微分我们得到

$$\begin{aligned}\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}\left(-\frac{1}{\Theta}\mathrm{d}\psi+\frac{\psi}{\Theta^2}\mathrm{d}\Theta\right)=&\frac{1}{\Theta^2}\mathrm{d}\Theta\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty}\varepsilon\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\phi}\mathrm{d}\varepsilon+\mathrm{d}a_1\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_1}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\phi}\mathrm{d}\varepsilon\\&+\mathrm{d}a_2\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_2}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\phi}\mathrm{d}\varepsilon+\cdots.\end{aligned} \tag{323}$$

① 参见第 69 页.

(由于随 $V$ 增加 $e^{\phi}$ 趋于 0,当 $n>2$ 时,界限变化不会产生微分.)因此,由式(269)得到

$$-\frac{1}{\Theta}\mathrm{d}\psi+\frac{\psi}{\Theta^2}\mathrm{d}\Theta=\frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta^2}\mathrm{d}\Theta+\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_1}}\mathrm{d}a_1+\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_2}}\mathrm{d}a_2+\cdots, \tag{324}$$

或者,由于

$$\frac{\psi-\bar{\varepsilon}}{\Theta}=\bar{\eta},^{①} \tag{325}$$

有

$$\mathrm{d}\psi=\bar{\eta}\mathrm{d}\Theta-\Theta\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_1}}\mathrm{d}a_1-\Theta\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_2}}\mathrm{d}a_2-\cdots \tag{326}$$

把该结果和式(112)进行比较,我们得到

$$\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_1}}=\frac{\bar{A}_1}{\Theta},\quad \overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_2}}=\frac{\bar{A}_2}{\Theta},\quad \cdots \tag{327}$$

这些公式中的左边部分可以写成②

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_1}\right)_{\varepsilon,a}}=-\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)_a}\,\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\right)_{a,q}} \tag{328}$$

但不能和下面的方程混淆:

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_1}\right)_{\varepsilon,a}}=-\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)_a\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\right)_{\phi,a}}, \tag{329}$$

该等式直接从下面等式得到:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_1}\right)_{\varepsilon,a}=-\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)_a\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\right)_{\phi,a}. \tag{330}$$

此外,对方程(325)微分得到

$$\mathrm{d}\psi=\Theta\mathrm{d}\bar{\eta}+\bar{\eta}\mathrm{d}\Theta+\mathrm{d}\bar{\varepsilon}, \tag{331}$$

如果利用该方程从式(326)中消去 $\mathrm{d}\psi$,就能得到

$$\mathrm{d}\bar{\varepsilon}=-\Theta\mathrm{d}\bar{\eta}-\Theta\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_1}}\mathrm{d}a_1-\Theta\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_2}}\mathrm{d}a_2-\cdots, \tag{332}$$

或者利用式(321),得到

$$-\mathrm{d}\bar{\eta}=\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}\mathrm{d}\bar{\varepsilon}+\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_1}}\mathrm{d}a_1+\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_2}}\mathrm{d}a_2+\cdots. \tag{333}$$

除了平均值的符号,方程(333)中的右边和等式(334)右边是相同的.

---

① 译者注:原书中的公式为

$$\frac{\psi+\bar{\varepsilon}}{\Theta}=\bar{\eta},$$

本书已作修订,参见公式(90).

② 参见方程(321)和(104). 这里的下标使得导数的意义完全不同,尽管在不会产生误解的情况下,其他地方可能出现没有下标的同样形式导数. 下标表示该量在求导过程中是常数,字母 $a$ 代表了所有的字母 $a_1,a_2,\cdots$,或者是明显变化的那个量以外的所有量.

$$d\phi = \frac{d\phi}{d\varepsilon}d\varepsilon + \frac{d\phi}{da_1}da_1 + \frac{d\phi}{da_2}da_2 + \cdots. \tag{334}$$

为了对这些方程更为精确地进行比较，假定最后一个方程中的能量是系综中某个确定的、比较有代表性的能量. 因此可以选择平均能量. 选择最可几能量可能更为方便，我们把它记为 $\varepsilon_0$. 由该值确定的能量函数采用同样的下标. 于是上式成为

$$d\phi_0 = \left(\frac{d\phi}{d\varepsilon}\right)_0 d\varepsilon_0 + \left(\frac{d\phi}{da_1}\right)_0 da_1 + \left(\frac{d\phi}{da_2}\right)_0 da_2 + \cdots. \tag{335}$$

当 $n>2$ 时，我们已经得到

$$\overline{\frac{d\phi}{d\varepsilon}} = \left(\frac{d\phi}{d\varepsilon}\right)_0 = \frac{1}{\Theta}. \tag{336}$$

此外，由于外部坐标在整个系综中保持定值，系综中 $d\phi/da_1, d\phi/da_2, \cdots$ 取值仅由能量($\varepsilon$)的变化引起，正如已经看到的，当 $n$ 很大时，这些值可以看作是常数. 因此，这种情况下，可以把平均值

$$\overline{\frac{d\phi}{da_1}}, \quad \overline{\frac{d\phi}{da_2}}, \quad \cdots$$

看成和最可几能量相关的量值相等

$$\left(\overline{\frac{d\phi}{da_1}}\right)_0, \quad \left(\overline{\frac{d\phi}{da_2}}\right)_0, \quad \cdots$$

此时 $d\bar{\varepsilon}$ 也几乎等于 $d\varepsilon_0$. 因此，对于非常大的 $n$，近似得到

$$-d\bar{\eta} = d\phi_0. \tag{337}$$

就是说，在系统自由度很大的情况下，除了附加常数，$-\bar{\eta}$ 可以认为等于 $\phi_0$. 这并不意味着 $\bar{\eta}+\phi_0$ 可变部分的数量级比 1 低. 因为 $n$ 很大的时候，$-\bar{\eta}$ 和 $\phi_0$ 很大，我们仅仅得出结论，$\bar{\eta}+\phi_0$ 可变部分和 $\bar{\eta}$ 或 $\phi_0$ 各自变化部分相比微不足道.

现在我们已经注意到 $\Theta$ 和 $\bar{\eta}$ 与热力学中温度和熵之间的某种对应. 因此，刚才论证的性质，以及公式(336)表明 $\phi$ 和 $d\varepsilon/d\phi$ 也可能对应了热力学中熵和温度的概念. 我们把对这一点的讨论留到下一章，这里只是较为详细地证实这些量之间的相互关系.

当自由度数目无限增加时，如果把函数 $\phi$ 按照 $\varepsilon-\varepsilon_0$ 的升幂进行级数展开，可以得到这些关系式极限形式的一个更清晰的视角. 展开式可以写成

$$\phi = \phi_0 + \left(\frac{d\phi}{d\varepsilon}\right)_0(\varepsilon-\varepsilon_0) + \left(\frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{2} + \left(\frac{d^3\phi}{d\varepsilon^3}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^3}{3!} + \cdots, \tag{338}$$

两边加上等式

$$\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta} = \frac{\psi-\varepsilon_0}{\Theta} - \frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\Theta},$$

并利用式(336)，我们得到

$$\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta} + \phi = \frac{\psi-\varepsilon_0}{\Theta} + \phi_0 + \left(\frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{2} + \left(\frac{d^3\phi}{d\varepsilon^3}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^3}{3!} + \cdots. \tag{339}$$

把上式结果代入

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi} d\varepsilon,$$

该式表示系综中系统能量处于界限 $\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$ 之间的概率，我们有

$$e^{\frac{\psi-\varepsilon_0}{\Theta}+\phi_0}\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\left(\frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{2}+\left(\frac{d^3\phi}{d\varepsilon^3}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^3}{3!}+\cdots} d\varepsilon. \tag{340}$$

当自由度数目很大时，$\varepsilon-\varepsilon_0$ 很小，可以忽略高阶次幂并得到[①]

$$e^{\frac{\psi-\varepsilon_0}{\Theta}+\phi_0}\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\left(\frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{2}} d\varepsilon. \tag{341}$$

这表明自由度非常大时能量对最可几值($\varepsilon_0$)的偏离接近“误差定律”表述的形式. 根据这个近似定律，我们得到

$$e^{\frac{\psi-\varepsilon_0}{\Theta}+\phi_0}\left[\frac{-2\pi}{\left(\frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2}\right)_0}\right]^{\frac{1}{2}}=1, \tag{342}$$

$$\bar{\varepsilon}=\varepsilon_0,\quad \overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}=-\left(\frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2}\right)_0^{-1}, \tag{343}$$

因而有

$$\frac{\psi-\varepsilon_0}{\Theta}+\phi_0=\frac{1}{2}\ln\frac{\left(\frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2}\right)_0}{-2\pi}=-\frac{1}{2}\ln[2\pi\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}]. \tag{344}$$

我们已经在第 7 章证明

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}=\frac{2}{n}\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\bar{\varepsilon}_p}\bar{\varepsilon}_p^2.$$

因此近似地，我们有

$$\begin{aligned}\bar{\eta}+\phi_0&=\frac{\psi-\bar{\varepsilon}}{\Theta}+\phi_0=-\frac{1}{2}\ln(2\pi\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2})\\&=-\frac{1}{2}\ln\left(\frac{4\pi}{n}\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\bar{\varepsilon}_p}\overline{\varepsilon_p^2}\right)\end{aligned} \tag{345}$$

因此 $\bar{\eta}-\phi_0$ 的数量级相当于 $\ln n$. 这个数量级主要是常数. $\bar{\eta}+\phi_0-\frac{1}{2}\ln n$ 的数量级是 1. $\phi_0$ 和 $-\bar{\eta}$ 的数量级相当于 $n$.[②]

一级近似下公式(338)给出

---

① 如果需要比该式更高的精度，可以乘以由指数函数

$$e^{\left(\frac{d^3\phi}{d\varepsilon^3}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{3!}+\cdots}$$

展开得到的级数. 考虑该级数的中等项数，没有特别的解析困难，级数开始部分为

$$1+\left(\frac{d^3\phi}{d\varepsilon^3}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^3}{3!}+\left(\frac{d^4\phi}{d\varepsilon^4}\right)\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^4}{4!}+\cdots.$$

② 比较式(289)、式(314).

$$\bar{\phi}-\phi_0=\left(\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\right)_0\frac{\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}}{2}=-\frac{1}{2},\tag{346}$$

$$\overline{(\phi-\phi_0)(\varepsilon-\varepsilon_0)}=\frac{\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}}{\Theta}=\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_\mathrm{p}}\bar{\varepsilon}_\mathrm{p},\tag{347}$$

$$\overline{(\phi-\phi_0)^2}=\frac{\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}}{\Theta^2}=\frac{n}{2}\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_\mathrm{p}}.\tag{348}$$

最后一个方程中各部分数量级为 $n$. 一级近似下方程(338)还给出

$$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}=\left(\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\right)(\varepsilon-\varepsilon_0),$$

因而有

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)(\varepsilon-\varepsilon_0)}=\left(\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\right)_0\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}=-1,\tag{349}$$

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)^2}=\left(\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\right)_0^2\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}=\frac{1}{\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}}=-\left(\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\right)_0.\tag{350}$$

这相当于量级 $n$[①].

应该看到,系综中遵循"误差定律"的能量近似分布不依赖于能量函数的特殊形式,我们已经假定概率指数作为能量函数. 任何情况下,必须有

$$\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty}\mathrm{e}^{\eta+\phi}\mathrm{d}\varepsilon=1,\tag{351}$$

其中 $\mathrm{e}^{\eta+\phi}$ 必须为正,这就要求其值在 $\varepsilon=\infty$ 趋于 0,如果能量没有下限,那么在 $\varepsilon=-\infty$ 也趋于 0. 上一章已经证明(通常情况下)如果有一个有限的最小值,并且 $n>2$,那么 $\mathrm{e}^{\phi}$ 在这个 $\varepsilon$ 最小值处趋于 0. 因此,一般来说 $\eta+\phi$ 有一个极大值,决定了最可几能量. 如果把该值记为 $\varepsilon_0$,并用同样的下标区分相应的能量函数,可以得到

$$\left(\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)_0+\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)_0=0.\tag{352}$$

系综中系统处于给定能量范围内($\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$)的概率表达为

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''}\mathrm{e}^{\eta+\phi}\mathrm{d}\varepsilon.$$

如果按照 $\varepsilon-\varepsilon_0$ 的升次幂展开 $\eta$ 和 $\phi$,不超过平方项,能量处于给定范围的概率表现为"误差定律"的形式——

$$\mathrm{e}^{\phi_0+\eta_0}\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''}\mathrm{e}^{\left[\left(\frac{\mathrm{d}^2\eta}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\right)_0+\left(\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\right)_0\right]\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{2}}\mathrm{d}\varepsilon.\tag{353}$$

---

① 以后我们会看到,对 $n$ 大于 2 的任何值,公式

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}=-1$$

是精确的. 对 $n$ 大于 4 的任何值,公式

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)^2}=-\overline{\left(\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\right)}$$

是精确的.

这给出

$$\eta_0 + \phi_0 = \frac{1}{2}\ln\left[\frac{-1}{2\pi}\left(\frac{d^2\eta}{d\varepsilon^2}\right)_0 - \frac{1}{2\pi}\left(\frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2}\right)_0\right], \tag{354}$$

以及

$$\overline{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2} = \left[-\left(\frac{d^2\eta}{d\varepsilon^2}\right)_0 - \left(\frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2}\right)_0\right]^{-1}. \tag{355}$$

当式(355)中相等量非常小，即当

$$-\left(\frac{d^2\eta}{d\varepsilon^2}\right)_0 - \left(\frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2}\right)_0 \tag{356}$$

非常大时，一般我们采用相近的近似. 现在 $n$ 很大——$d^2\phi/d\varepsilon^2$ 具有相同数量级，式(356)具有较大值这个条件对函数 $\eta$ 的性质不会产生很多限制.

利用求 $d\phi/d\varepsilon$ 平均值的方法，可以得到和正则系综平均值有关的其他性质. 设 $u$ 是任意能量函数，可以仅是能量的函数，也可以是能量以及 $\Theta$ 和外部坐标的函数. 系综中 $u$ 的平均值由下面的表达式确定：

$$\bar{u} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} u e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi} d\varepsilon. \tag{357}$$

同样有

$$\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty}\left(\frac{du}{d\varepsilon} - \frac{u}{\Theta} + u\frac{d\phi}{d\varepsilon}\right)e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi} d\varepsilon = \left[u e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi}\right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty}. \tag{358}$$

因此，通过上述方程，得到

$$\overline{\frac{du}{d\varepsilon}} - \overline{\frac{u}{\Theta}} + \overline{u\frac{d\phi}{d\varepsilon}} = \left[u e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\phi}\right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty}. \tag{359}$$①

如果我们设 $u=1$(该值不需要排除在外)，对 $n>2$，该方程右边趋于 0，和第 71 页一样. 并且和以前一样，得到

$$\overline{\frac{d\phi}{d\varepsilon}} = \frac{1}{\Theta}. \tag{360}$$

显然根据同样的考虑，如果 $n>2$，方程(359)右边部分总是趋于 0，除非 $u$ 在其中一个边界上无限大，这样的情况下需要对表达式值进行更为仔细的研究. 为了便于讨论这种情况，对系统性质引入一定限制是十分方便的. 我们已经给出必然的假定，在处理正则分布的系统时，这些系统按照所给的模量满足正则分布. 我们假定，这些系统能够按照任何(有限的)②模量满足正则分布. 我们来看最后这个限制会排除什么情况.

当方程

---

① 并不局限于正则分布系综的更为一般的方程为

$$\overline{\frac{du}{d\varepsilon}} + \overline{u\frac{d\eta}{d\varepsilon}} + \overline{u\frac{d\phi}{d\varepsilon}} = \left[u e^{\eta+\phi}\right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty}.$$

其中 $\eta$ 表示相概率指数，和以前一样.

② “有限的”这个术语应用到模量是为了排除 0 和无穷大的情况.

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\phi} d\varepsilon \tag{361}$$

无法给出有限的 $\psi$ 值时，就不可能有正则分布. 显然方程中的 $\psi$ 不可能为无限大，因此当方程中 $\psi = -\infty$ 时，呈现非正则分布. 现在从式(191)很容易得到

$$d\frac{\psi}{\Theta} = -\frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta^2} d\Theta.$$

如果对所有 $\Theta$ 值都有正则分布，我们就能应用该方程. 该方程表明，随着 $\Theta$ 的增加(不是无限大)——$\psi$ 不可能无限大，除非 $\bar{\varepsilon}$ 同时变得无限大；并且随着 $\Theta$ 的减小(没有变为 0)——$\psi$ 不可能无限大，除非 $\bar{\varepsilon}$ 同时变成一个负无穷的量. 热力学中对应的情况为，没有外力做正功或负功时，物体能够吸收或放出无限多热量而不经过一定的温度范围. 这样无限大的值没有解析上的困难，并且和一般的力学定律和热力学定律不矛盾，但就我们对自然的一般经验来说，这些情况不会出现. 在排除这种情况下(这当然不是完全没有兴趣)，我们不排除任何与热力学中实际情况相类似的情况.

然后我们假定对于任何有限的 $\Theta$ 值，方程(361)右边具有有限值.

当该条件得以满足时，对 $u = e^{-\phi}V$，公式(359)的第二项为 0. 因为

$$e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} V = e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} \int_{V=0}^{\varepsilon} e^{\phi} d\varepsilon \leqslant e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} \int_{V=0}^{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\phi} d\varepsilon \leqslant e^{-\frac{\varepsilon'}{\Theta}} e^{-\frac{\psi'}{\Theta}},$$

如果我们设 $\Theta' = 2\Theta$，其中 $\psi'$ 表示模量为 $\Theta'$ 时 $\psi$ 的值. 由于上式最后部分在 $\varepsilon = \infty$ 时趋于 0，相比之下具有较小值的第一部分在同一 $\varepsilon$ 处必须趋于 0. 因此式(359)的第二部分，仅相差一个常数因子，在上限时趋于 0，下限情况接下来讨论. 现在，

$$e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} V \leqslant \int_{V=0}^{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\phi} d\varepsilon.$$

上式右边显然趋于 0，因为无论 $\varepsilon$ 有限还是负无穷，都能得到 $V = 0$. 因此式(359)的第二项在下限时也趋于 0，并且我们有

$$1 - \overline{e^{-\phi} V \frac{d\phi}{d\varepsilon}} - \overline{e^{-\phi} \frac{V}{\Theta}} + \overline{e^{-\phi} V \frac{d\phi}{d\varepsilon}} = 0,$$

或者

$$\overline{e^{-\phi} V} = \Theta. \tag{362}$$

该方程没有关于 $n$ 值的限制，暗示了以 $e^{-\phi}V$ 表示的系统能量函数与热力学中温度概念两者之间的关联或相似. 我们将在第 14 章回到这个主题.

如果 $n > 2$，对任何一个 $u$ 值，例如 $\phi$，$e^{\phi}$，$\varepsilon$，$\varepsilon^m$，其中 $m$ 表示任意正数，很容易得到式(359)中的第二项趋于 0. 当 $n > 4$ 时，对 $u = d\phi/d\varepsilon$ 的情况，该值也趋于 0；当 $n > 2h$ 时，对 $u = e^{-\phi} d^h V/d\varepsilon^h$ 的情况，该值也趋于 0. 当式(359)中的第二项趋于 0，并且 $n > 2$ 时，我们可以写出

$$\overline{(u - \bar{u})\left(\frac{d\phi}{d\varepsilon} - \frac{1}{\Theta}\right)} = \overline{u \frac{d\phi}{d\varepsilon}} - \frac{\overline{u}}{\Theta} = -\overline{\frac{du}{d\varepsilon}}. \tag{363}$$

因此得到下面的方程：

如果 $n>2$,则

$$\overline{(\phi-\bar{\phi})\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)}=\overline{\phi\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}-\frac{\overline{\phi}}{\Theta}=-\frac{1}{\Theta},\tag{364}$$

$$\overline{(\mathrm{e}^{\phi}-\overline{\mathrm{e}^{\phi}})\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)}=\overline{\mathrm{e}^{\phi}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}-\frac{\overline{\mathrm{e}^{\phi}}}{\Theta}=-\mathrm{e}^{\phi}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon},\tag{365}$$

或者

$$2\overline{\mathrm{e}^{\phi}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}=\overline{\mathrm{e}^{\phi}}\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}=\frac{\overline{\mathrm{e}^{\phi}}}{\Theta},\tag{366}$$

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)}=\overline{\varepsilon\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}-\frac{\overline{\varepsilon}}{\Theta}=-1,\text{①}\tag{367}$$

$$\overline{(\varepsilon^{m}-\overline{\varepsilon^{m}})\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)}=\overline{\varepsilon^{m}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}-\frac{\overline{\varepsilon^{m}}}{\Theta}=-m\overline{\varepsilon^{m-1}}.\tag{368}$$

如果 $n>4$,则

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)^{2}}=\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)^{2}}-\frac{1}{\Theta^{2}}=-\overline{\left(\frac{\mathrm{d}^{2}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon^{2}}\right)},\text{②}\tag{369}\text{③}$$

如果 $n>2h$,则

$$\overline{\mathrm{e}^{-\phi}\frac{\mathrm{d}^{h}V}{\mathrm{d}\varepsilon^{h}}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}-\frac{1}{\Theta}\overline{\mathrm{e}^{-\phi}\frac{\mathrm{d}^{h}V}{\mathrm{d}\varepsilon^{h}}}=\overline{\mathrm{e}^{-\phi}\frac{\mathrm{d}^{h}V}{\mathrm{d}\varepsilon^{h}}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}-\overline{\mathrm{e}^{-\phi}\frac{\mathrm{d}^{h+1}V}{\mathrm{d}\varepsilon^{h+1}}},$$

或者

$$\overline{\mathrm{e}^{-\phi}\frac{\mathrm{d}^{h+1}V}{\mathrm{d}\varepsilon^{h+1}}}=\frac{1}{\Theta}\overline{\mathrm{e}^{-\phi}\frac{\mathrm{d}^{h}V}{\mathrm{d}\varepsilon^{h}}},\tag{370}$$

因而

$$\overline{\mathrm{e}^{-\phi}\frac{\mathrm{d}^{h+1}V}{\mathrm{d}\varepsilon^{h+1}}}=\frac{1}{\Theta^{h}}.\tag{371}$$

设 $h$ 的值为 1,2,3,…,我们得到

$$\overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}=\frac{1}{\Theta},\quad\text{如果 } n>2,$$

$$\overline{\frac{\mathrm{d}^{2}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon^{2}}}+\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)^{2}}=\frac{1}{\Theta^{2}},\quad\text{如果 } n>4,$$

和已有结果一致.同样,

$$\overline{\frac{\mathrm{d}^{3}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon^{3}}}+3\overline{\frac{\mathrm{d}^{2}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon^{2}}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}+\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)^{3}}=\frac{1}{\Theta^{3}},\quad\text{如果 } n>6.\tag{372}$$

如果 $V_q$ 是从 $V_q=0$ 开始的关于 $\varepsilon_q$ 的连续增函数,在正则系综中任何有关 $\varepsilon_q$

① 该方程也可以从式(252)和式(321)得到.还可以与从近似方法推导的方程(349)进行比较.

② 比较由近似方法得到的方程(350).

③ 译者注:原书中的公式为

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)^{2}}=\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)^{2}}-\frac{1}{\Theta^{2}}=-\overline{\left(\frac{\mathrm{d}^{2}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon^{2}}\right)^{2}},$$

本书已作修订.

的函数平均值，不管是单独的还是包含模量和外部坐标，都由方程(275)确定，该方程除了 $\varepsilon$，$\phi$ 和 $\psi$ 有下标$()_q$ 之外，等价于式(357)，方程可以转化为和式(359)等价的形式，除了下标之外. 如果给方程(361)加上同样的下标，可能的正则分布将由有限的各项值决定.

由这些数据，很容易推导出与式(360)，式(362)～(372)类似的方程，除了必须说明它们成立的条件不同之外. 方程

$$\overline{\mathrm{e}^{-\phi_q} V_q} = \Theta$$

所需的唯一条件和 $V_q$ 有关. 该方程对应式(362)，对 $n$ 的值没有限制. 然而，我们将看到，$V$ 总是满足一个类似于 $V_q$ 所需的条件.

如果 $V_q$ 满足提到过的条件，并且 $\mathrm{e}^{\phi_q}$ 满足类似条件，例如，$\mathrm{e}^{\phi_q}$ 是一个从 $\mathrm{e}^{\phi_q} = 0$ 开始的关于 $\varepsilon_q$ 的连续增函数，类似于那些 $n>2$ 情况下的方程，那么这些公式将成立，类似于式(360)，式(364)～(368). 尤其有

$$\overline{\frac{\mathrm{d}\phi_q}{\mathrm{d}\varepsilon_q}} = \frac{1}{\Theta}.$$

如果 $V_q$，$\mathrm{e}^{\phi_q}$（或 $\mathrm{d}V_q/\mathrm{d}\varepsilon_q$），$\mathrm{d}^2 V_q/\mathrm{d}\varepsilon_q^2$ 都满足类似条件，我们就得到类似于式(369)的方程，该方程受 $n>4$ 的条件支配. 如果 $\mathrm{d}^2 V_q/\mathrm{d}\varepsilon_q^2$ 也满足类似条件，我们就得到类似于式(372)的方程，前提是 $n>6$. 最后，如果 $V_q$ 和 $h$ 的连续导数满足所述条件，我们就有像式(370)和式(371)这样的方程，条件是 $n>2h$.

这些条件取代前面给出与 $n$ 有关的那些条件. 事实上，对式(360)，式(363)～(372)的有效性，我们可以给出与 $V$ 的导数相关的条件，类似于 $V_q$ 的条件，而不是与 $n$ 有关的条件. 这在一定程度上扩展了方程的应用.

# 第10章

# 微正则系综的相分布，其中所有系统具有相同的能量

微正则分布定义为各种过程的极限分布

微正则系综中动能函数和势能函数的平均值

在每一个微正则系综中若两个量具有相同的平均值，则它们在正则系综中有相同的平均值

微正则系综中部分系统能量函数的平均值

部分系统动能函数的平均值

微正则系综中外力的平均值；与这些平均值相关的微分方程具有热力学基本微分方程的形式

统计平衡的一个重要情形就是系综中所有系统具有相同的能量.通过下面的过程可以得出满足必要条件的分布概念.我们假设,在两个能量极限值 $\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$ 之间,系综分布具有均匀的相密度,而在该能量范围外,相密度为 0. 按照第 4 章的判据,这样的系综显然处于统计平衡,因为相密度可以看成是能量的函数.通过减小 $\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$ 之差,我们可以减小系综中能量的差别.这个过程的极限给出能量为常数的一个永久分布.

如果相密度在能量界限 $\varepsilon'$ 和 $\varepsilon''$ 内是能量的函数,在该范围外为 0,可以得到同样的结论.因此,由两个能量界限内的正则系综得到的极限分布,当这两个界限的能量差无限小时,该分布独立于模量,完全由能量确定,并且等价于相同能量区间内均匀密度得到的极限分布.

我们把由此得到的极限分布称为**微正则分布**.

然而,某些情况下,对某些能量值,例如那些使得 $e^{\phi}$ 无穷大的能量,该过程无法如对待其他能量值一样明确定义其极限分布.困难不在于这个过程,而完全类似于我们遇到过的情况:$\psi$ 无穷大时,试图求其正则分布.我们没有把这样的情况当成正则分布的真实案例,同样不会把 $e^{\phi}$ 无穷大的情况当成微正则分布的真实例子.事实上我们发现这种情况下,大部分重要公式会变得不切实际.

和前面几章一样,包含 $e^{\phi}d\varepsilon$ 而非 $dp_1\cdots dq_n$ 的正则系综有关公式在使用时,相当于把系综划分成无穷多个微正则系综单元.

从某种观点来看,微正则分布比正则分布更为简单,因此可能被更多地研究,并且被认为更接近热力学的基本概念.为了说明最后一点,在随后几个章节,我们将进行讨论.这里,注意到在理论上正则分布比微正则分布更容易处理就已经足够.

有时候我们把微正则分布看成是下面过程的结果,该过程包含的概念不那么简单,但更适合解析处理,从而避免微正则分布带来的困难.假定系综分布的相密度正比于

$$e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}},$$

其中 $\omega$ 和 $\varepsilon'$ 是常数,并无限减少常数 $\omega$ 的值.此时相密度不为 0,直至到达边界,边界上除 $\varepsilon'$ 的所有能量,其相密度为 0. 这样我们避免了由于密度不连续引起的解析上的复杂性,否则需要对合适的边界进行积分.

微正则系综的系统能量($\varepsilon$)是常数,但是不同系统的动能($\varepsilon_p$)和势能($\varepsilon_q$)有变化,满足条件

$$\varepsilon_p + \varepsilon_q = \varepsilon = \text{常数}. \tag{373}$$

我们的研究与这两个部分的能量有关,并与 $\varepsilon_p$ 和 $\varepsilon_q$ 的函数平均值有关.

我们用 $\overline{u}|_{\varepsilon}$ 表示能量为 $\varepsilon$ 的微正则系综中的平均值.正则系综中模量为 $\Theta$ 的平均值,到目前为止记为 $\bar{u}$.这一章中我们把它记为 $u_{\Theta}$,以更好地区分这两个不同的平均值.

用 $\varepsilon_p$ 和 $\varepsilon_q$ 表示的相体积在前面几章中表述为这些能量范围内的双重积分

$$\iint \mathrm{d}V_p \mathrm{d}V_q .$$

如果系综中系统在界限内满足均匀相密度分布，那么任何动能和势能的函数（$u$），其系综平均表示为积分的商

$$\frac{\iint u \mathrm{d}V_p \mathrm{d}V_q}{\iint \mathrm{d}V_p \mathrm{d}V_q} .$$

由于 $\varepsilon_q$ 是常数时，$\mathrm{d}V_p = \mathrm{e}^{\phi_p}\mathrm{d}\varepsilon_p$，以及 $\mathrm{d}\varepsilon_p = \mathrm{d}\varepsilon$，表达式可以写成

$$\frac{\iint u \mathrm{e}^{\phi_p}\mathrm{d}\varepsilon \mathrm{d}V_q}{\iint \mathrm{e}^{\phi_p}\mathrm{d}\varepsilon \mathrm{d}V_q} .$$

为求得能量为 $\varepsilon$ 的微正则系综中 $u$ 的平均值，我们必须让积分区间覆盖能量 $\varepsilon$ 和 $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ 之间的相空间. 这给出

$$\overline{u}\big|_\varepsilon = \frac{\mathrm{d}\varepsilon \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} u \mathrm{e}^{\phi_p}\mathrm{d}V_q}{\mathrm{d}\varepsilon \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} \mathrm{e}^{\phi_p}\mathrm{d}V_q} .$$

但是由式(299)可知，分母积分值为 $\mathrm{e}^{\phi}$. 因此得到

$$\overline{u}\big|_\varepsilon = \mathrm{e}^{-\phi}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} u \mathrm{e}^{\phi_p}\mathrm{d}V_q , \tag{374}$$

其中 $\mathrm{e}^{\phi_p}$ 和 $V_q$ 通过方程(373)相联系. 如果 $u$ 是 $\varepsilon_p$ 的函数，或者是 $\varepsilon_p$ 和 $\varepsilon_q$ 的函数，那么通过同样的方程，$u$ 仅仅是 $\varepsilon_q$ 的函数.

假定 $\mathrm{e}^{\phi}$ 是一个有限值. 如果 $n>1$，从方程(305)可得到 $\mathrm{e}^{\phi}$ 显然是关于 $\varepsilon$ 的增函数，因此对于任一有限 $\varepsilon$ 值，包括所有比该值更大的有限 $\varepsilon$，其值不可能无限大，否则 $-\psi$ 会发散.[①]因而，当 $n>1$ 时，如果假设 $\mathrm{e}^{\phi}$ 是有限的，在研究正则分布时，只需要排除某些必要的情况. 但是当 $n=1$ 时，可能出现这样的情况，正则分布能够很好地应用，但是，对特殊的 $\varepsilon$ 值，由于出现无限大的 $\mathrm{e}^{\phi}$，微正则分布的公式变得不合理. 在某些特定能量值，这样的微正则分布失败的例子不会妨碍我们把正则系综看作由无数微正则系综组成.[②]

由上一个方程，结合式(298)，我们得到

$$\overline{\mathrm{e}^{-\phi_p}V_p}\big|_\varepsilon = \mathrm{e}^{-\phi}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} V_p \mathrm{d}V_q = \mathrm{e}^{-\phi}V. \tag{375}$$

---

① 见方程(322).

② 一个微正则分布失效的例子是：重力作用下的一个质点，限制在一个竖直的圆内，能量仅够把质点送到圆的最高点. 可以看到必然的困难是内在的，不依赖于数学公式. 如果我们试图分配具有特殊能量的有限数目质点来尽可能满足统计平衡，或者如果我们问：从系综中随机挑选的具有该能量值的质点处在圆内任何一个指定位置的概率是多少，困难的本质就会马上显现.

但由方程(288)和(289),得到

$$e^{-\phi_p}V_p = \frac{2}{n}\varepsilon_p. \tag{376}$$

因此

$$e^{-\phi}V = \overline{e^{-\phi_p}V_p}\Big|_\varepsilon = \frac{2}{n}\overline{\varepsilon_p}\Big|_\varepsilon. \tag{377}$$

另外,如果 $n>2$,借助方程(301),我们得到

$$\overline{\frac{d\phi_p}{d\varepsilon_p}}\Big|_\varepsilon = e^{-\phi}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}\frac{d\phi_p}{d\varepsilon_p}e^{-\phi_p}dV_q = \frac{d\phi}{d\varepsilon}. \tag{378}$$

这样,通过式(289),就有

$$\frac{d\phi}{d\varepsilon} = \overline{\frac{d\phi_p}{d\varepsilon_p}}\Big|_\varepsilon = \left(\frac{n}{2}-1\right)\overline{\varepsilon_p^{-1}}\Big|_\varepsilon, \quad \text{如果 } n>2. \tag{379}$$

由于函数 $e^{-\phi}V$ 和$\dfrac{d\phi}{d\varepsilon}$与热力学中的温度概念相联系——这些结论非常有意思.今后我们将回头讨论这一论题,它们是从方程(306),(374),(288)和(289)推导得到的一般关系式的特殊情况,我们有

$$\frac{d^hV}{d\varepsilon^h} = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}\frac{d^hV_p}{d\varepsilon_p^h}dV_q, \quad \text{如果 } h<\frac{n}{2}+1.$$

该方程可以写为

$$e^{-\phi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h} = e^{-\phi}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}e^{-\phi_p}\frac{d^hV_p}{d\varepsilon_p^h}e^{\phi_p}dV_q.$$

因此,如果 $h<\dfrac{n}{2}+1$,我们得到

$$e^{-\phi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h} = \overline{e^{-\phi_p}\frac{d^hV_p}{d\varepsilon_p^h}}\Big|_\varepsilon = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n-h+1\right)}\overline{\varepsilon_p^{1-h}}\Big|_\varepsilon, \tag{380}$$

例如,$n$ 为偶数时,可以设 $h=\dfrac{n}{2}$,结合式(307),得到

$$(2\pi)^{\frac{n}{2}}e^{-\phi}(V_q)_{\varepsilon_q=\varepsilon} = \Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)\overline{\varepsilon_p^{1-\frac{n}{2}}}\Big|_\varepsilon. \tag{381}$$

由于任何正则系综都可以看成是由微正则系综组成的,如果任意量 $u$ 和 $v$ 在每个微正则系综中有相同的平均值,那么它们在正则系综中的平均值相等.形式上把方程(380)纳入这个规则,可以看到,方程左边其值是 $\varepsilon$ 的函数,在微正则系综中是常数,因而等于系综平均值.由此,如果 $h<\dfrac{n}{2}+1$,[①]我们得到一般等式

① 参见方程(292).

$$\overline{\mathrm{e}^{-\phi}\left.\frac{\mathrm{d}^h V}{\mathrm{d}\varepsilon^h}\right|_\Theta}=\overline{\mathrm{e}^{-\phi_p}\left.\frac{\mathrm{d}^h V_p}{\mathrm{d}\varepsilon_\mathrm{p}^h}\right|_\Theta}=\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n-h+1\right)}\overline{\varepsilon_\mathrm{p}^{1-h}}|_\Theta=\Theta^{1-h}. \tag{382}$$

以下等式：

$$\Theta=\overline{\mathrm{e}^{-\phi}V}|_\Theta=\overline{\mathrm{e}^{-\phi_p}V_p}|_\Theta=\frac{2}{n}\overline{\varepsilon_\mathrm{p}}|_\Theta, \tag{383}$$

$$\frac{1}{\Theta}=\overline{\left.\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}\right|_\Theta}=\overline{\left.\frac{\mathrm{d}\phi_p}{\mathrm{d}\varepsilon_\mathrm{p}}\right|_\Theta}=\left(\frac{n}{2}-1\right)\overline{\varepsilon_\mathrm{p}^{-1}}|_\Theta, \tag{384}$$

则可以看成是一般等式的特殊情况. 最后一个等式受 $n>2$ 的条件限制.

对 $n>2$ 的正则系综，最后两个等式给出

$$\left(1-\frac{2}{n}\right)\overline{\varepsilon_\mathrm{p}}|_\Theta\,\overline{\varepsilon_\mathrm{p}^{-1}}|_\Theta=1. \tag{385}$$

如果 $n>2$，对应的微正则系综的等式给出

$$\left(1-\frac{2}{n}\right)\overline{\varepsilon_\mathrm{p}}|_\varepsilon\,\overline{\varepsilon_\mathrm{p}^{-1}}|_\varepsilon=\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\ln V}, \tag{386}$$

该方程表明，当 $n$ 很大时，$\dfrac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\ln V}$ 的值为 1.

如果系统由具有独立能量的两部分组成，就可以得到形式上和前面类似的方程，和分解后的系统各部分有关.[①]我们采用带下标的字母区分这两部分的量，没有下标的字母代表整个系统的量. 如第 8 章中定义的那样，整个系统在给定能量范围内的相空间体积由该范围内的双重积分表示为

$$\iint \mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2.$$

在给定能量范围内相密度均匀分布，范围之外密度为 0 的系综中，任意关于 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 的函数平均值为

$$\frac{\iint u\mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2}{\iint \mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2},$$

也可以写成[②]

$$\frac{\iint u\mathrm{e}^{\phi_1}\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}V_2}{\iint \mathrm{e}^{\phi_1}\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}V_2}.$$

如果规定积分范围为 $\varepsilon$ 到 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$，就可以得到 $u$ 的系综平均值，系综中所有系统的

① 如果该条件严格满足，那么两个部分相互之间没有作用，并且按照微正则分布形成的系综就成为一个随意的概念而没有实际意义. 我们要得到的方程，其主要意义在于该条件近似满足. 但为了理论上的讨论，设置这样绝对的条件当然更方便. 比较第 4 章，第 27 页，那里考虑了关于正则系综的一个类似的条件.

② 这里的解析变换在形式上等同于前几页的内容，似乎没有必要给出相同细节的所有步骤.

相分布为微正则分布，即

$$\overline{u}|_{\varepsilon} = \mathrm{e}^{-\phi}\int_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon} u\mathrm{e}^{\phi_1}\mathrm{d}V_2, \tag{387}$$

其中 $\phi_1$ 和 $V_2$ 通过下面的方程相联系：

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \text{常数} = \varepsilon, \tag{388}$$

并且，如果 $u$ 是 $\varepsilon_1$ 的函数，或者是 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 的函数，那么通过同样的方程可以得到 $u$ 仅仅是 $\varepsilon_2$ 的函数.[①]这样

$$\overline{\mathrm{e}^{-\phi_1}V_1}|_{\varepsilon} = \mathrm{e}^{-\phi}\int_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon} V_1\mathrm{d}V_2, \tag{389}$$

$$\mathrm{e}^{-\phi}V = \overline{\mathrm{e}^{-\phi_1}V_1}|_{\varepsilon} = \overline{\mathrm{e}^{-\phi_2}V_2}|_{\varepsilon}. \tag{390}$$

这要求正则平均有一个类似的关系

$$\Theta = \overline{\mathrm{e}^{-\phi}V}|_{\Theta} = \overline{\mathrm{e}^{-\phi_1}V_1}|_{\Theta} = \overline{\mathrm{e}^{-\phi_2}V_2}|_{\Theta}. \tag{391}$$

再者

$$\overline{\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}\varepsilon_1}}\bigg|_{\varepsilon} = \mathrm{e}^{-\phi}\int_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon}\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}\varepsilon_1}\mathrm{e}^{\phi_1}\mathrm{d}V_2. \tag{392}$$

但如果 $n_1>2$，对 $V_1=0$，$\mathrm{e}^{\phi_1}$ 趋于 0，[②]并且

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\mathrm{e}^{\phi} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\int_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon}\mathrm{e}^{\phi_1}\mathrm{d}V_2 = \int_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon}\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}\varepsilon_1}\mathrm{e}^{\phi_1}\mathrm{d}V_2. \tag{393}$$

因此，如果 $n_1>2$，且 $n_2>2$，就得到

$$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon} = \overline{\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}\varepsilon_1}}\bigg|_{\varepsilon} = \overline{\frac{\mathrm{d}\phi_2}{\mathrm{d}\varepsilon_2}}\bigg|_{\varepsilon}, \tag{394}$$

和

$$\frac{1}{\Theta} = \overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}\bigg|_{\Theta} = \overline{\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}\varepsilon_1}}\bigg|_{\Theta} = \overline{\frac{\mathrm{d}\phi_2}{\mathrm{d}\varepsilon_2}}\bigg|_{\Theta}. \tag{395}$$

我们已经把整个系统的某些能量函数和整个系统动能的类似函数的平均值作了比较，也和部分系统总能量的类似函数平均值作了比较.我们也可以把同样的函数和部分系统的动能平均值作比较.

我们将整个系统的总能量、动能和势能分别表示为 $\varepsilon$，$\varepsilon_{\mathrm{p}}$，$\varepsilon_{\mathrm{q}}$，子系统的动能表示为 $\varepsilon_{1p}$ 和 $\varepsilon_{2p}$. 这些动能必须是分开的：关于势能我们不需要任何假设.以 $\varepsilon_{\mathrm{q}}$，$\varepsilon_{1p}$，$\varepsilon_{2p}$ 表示的任意范围内的相空间体积可用第 8 章的概念表示为该范围内的三重积分

$$\iiint \mathrm{d}V_{1p}\mathrm{d}V_{2p}\mathrm{d}V_q.$$

并且如果一个系综中的系统在所给范围内均匀分布，那么 $\varepsilon_{\mathrm{q}}$，$\varepsilon_{1p}$，$\varepsilon_{2p}$ 的函数平均

① 应用方程(387)，我们得不到和方程(374)的结论对应的所有结果，因为 $\phi_p$ 是 $\varepsilon_{\mathrm{p}}$ 的已知函数，而 $\phi_1$ 必须作为 $\varepsilon_1$ 的任意函数对待，或者几乎如此.

② 参见第 8 章，方程(305)和(316).

值表示为

$$\frac{\iiint u\,\mathrm{d}V_{1p}\mathrm{d}V_{2p}\mathrm{d}V_q}{\iiint \mathrm{d}V_{1p}\mathrm{d}V_{2p}\mathrm{d}V_q},$$

或者

$$\frac{\iiint u\mathrm{e}^{\phi_{1p}}\,\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}V_{2p}\mathrm{d}V_q}{\iiint \mathrm{e}^{\phi_{1p}}\,\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}V_{2p}\mathrm{d}V_q}.$$

为了得到 $u$ 的微正则平均值，我们必须设置范围 $\varepsilon$ 和 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$. 这种情况下分母为 $\mathrm{e}^{\phi}\mathrm{d}\varepsilon$，并且有

$$\overline{u}\big|_\varepsilon = \mathrm{e}^{-\phi}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}\int_{\varepsilon_{2p}=0}^{\varepsilon_{2p}=\varepsilon-\varepsilon_q} u\mathrm{e}^{\phi_{1p}}\,\mathrm{d}V_{2p}\mathrm{d}V_q, \tag{396}$$

其中 $\phi_{1p}$，$V_{2p}$ 和 $V_q$ 通过下面的方程相联系：

$$\varepsilon_{1p}+\varepsilon_{2p}+\varepsilon_q = 常数 = \varepsilon.$$

相应地，有

$$\overline{\mathrm{e}^{-\phi_{1p}}V_{1p}}\big|_\varepsilon = \mathrm{e}^{-\phi}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}\int_{\varepsilon_{2p}=0}^{\varepsilon_{2p}=\varepsilon-\varepsilon_q} V_{1p}\mathrm{d}V_{2p}\mathrm{d}V_q = \mathrm{e}^{-\phi}V, \tag{397}$$

并且我们可以写出

$$\mathrm{e}^{-\phi}V = \overline{\mathrm{e}^{-\phi_{1p}}V_{1p}}\big|_\varepsilon = \overline{\mathrm{e}^{-\phi_{2p}}V_{2p}}\big|_\varepsilon = \frac{2}{n_1}\overline{\varepsilon_{1p}}\big|_\varepsilon = \frac{2}{n_2}\overline{\varepsilon_{2p}}\big|_\varepsilon \tag{398}$$

和

$$\Theta = \overline{\mathrm{e}^{-\phi}V}\big|_\Theta = \overline{\mathrm{e}^{-\phi_{1p}}V_{1p}}\big|_\Theta = \overline{\mathrm{e}^{-\phi_{2p}}V_{2p}}\big|_\Theta = \frac{2}{n_1}\overline{\varepsilon_{1p}}\big|_\Theta = \frac{2}{n_2}\overline{\varepsilon_{2p}}\big|_\Theta. \tag{399}$$

再者，如果 $n_1>2$，有

$$\begin{aligned}\overline{\frac{\mathrm{d}\phi_{1p}}{\mathrm{d}\varepsilon_{1p}}}\Big|_\varepsilon &= \mathrm{e}^{-\phi}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}\int_{\varepsilon_{2p}=0}^{\varepsilon_{2p}=\varepsilon-\varepsilon_q}\frac{\mathrm{d}\phi_{1p}}{\mathrm{d}\varepsilon_{1p}}\mathrm{e}^{\phi_{1p}}\mathrm{d}V_{2p}\mathrm{d}V_q\\ &= \mathrm{e}^{-\phi}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}\frac{\mathrm{d}\mathrm{e}^{\phi_p}}{\mathrm{d}\varepsilon_p}\mathrm{d}V_q = \mathrm{e}^{-\phi}\frac{\mathrm{d}\mathrm{e}^{\phi}}{\mathrm{d}\varepsilon} = \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}.\end{aligned} \tag{400}$$

因此，如果 $n_1>2$，且 $n_2>2$，

$$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon} = \overline{\frac{\mathrm{d}\phi_{1p}}{\mathrm{d}\varepsilon_{1p}}}\Big|_\varepsilon = \overline{\frac{\mathrm{d}\phi_{2p}}{\mathrm{d}\varepsilon_{2p}}}\Big|_\varepsilon = \left(\frac{1}{2}n_1-1\right)\overline{\varepsilon_{1p}^{-1}}\big|_\varepsilon = \left(\frac{1}{2}n_2-1\right)\overline{\varepsilon_{2p}^{-1}}\big|_\varepsilon, \tag{401}$$

$$\frac{1}{\Theta} = \overline{\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}}\Big|_\Theta = \overline{\frac{\mathrm{d}\phi_{1p}}{\mathrm{d}\varepsilon_{1p}}}\Big|_\Theta = \overline{\frac{\mathrm{d}\phi_{2p}}{\mathrm{d}\varepsilon_{2p}}}\Big|_\Theta = \left(\frac{1}{2}n_1-1\right)\overline{\varepsilon_{1p}^{-1}}\big|_\Theta = \left(\frac{1}{2}n_2-1\right)\overline{\varepsilon_{2p}^{-1}}\big|_\Theta. \tag{402}$$

我们不能应用前面对系统作用在外部物体上的(广义)力 $A_1$，$A_2$，…采用的方法进行微正则平均，因为这些量不是能量的函数，既不是动能也不是势能的函数，无论该能量属于整个系统还是系统的某一部分. 然而，我们可以采用第 84 页描述的方法.

设想系综中的系统具有下面的概率指数的相分布：

$$c - \frac{(\varepsilon - \varepsilon')^2}{\omega^2},$$

其中 $\varepsilon'$ 是任意常数，代表能量的一个可能值，仅仅除了和外部坐标一致的最小值；$c$ 和 $\omega$ 是其他常数. 于是我们得到

$$\int \cdots \int_{\text{所有相}} e^{c-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}} dp_1 \cdots dq_n = 1, \tag{403}$$

或

$$e^{-c} = \int \cdots \int_{\text{所有相}} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}} dp_1 \cdots dq_n, \tag{404}$$

再或

$$e^{-c} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\phi} d\varepsilon. \tag{405}$$

从方程(404)我们得到

$$\frac{de^{-c}}{da_1} = \int \cdots \int_{\text{所有相}} 2\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\omega^2} A_1 e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}} dp_1 \cdots dq_n = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} 2\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\omega^2} \overline{A_1}_{\varepsilon} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\phi} d\varepsilon, \tag{406}$$

其中 $\overline{A_1}_{\varepsilon}$ 表示具有相同能量 $\varepsilon$ 系统的 $A_1$ 平均值.(这和能量为 $\varepsilon$ 的微正则系综中 $A_1$ 的平均值是一回事.)如果我们对两个相差无限小的积分边界之间的每一个积分分开考虑，变换显然成立. 采用分部积分，我们得到

$$\frac{de^{-c}}{da_1} = -\left[\overline{A_1}_{\varepsilon} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\phi}\right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty} + \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \left(\frac{d\overline{A_1}_{\varepsilon}}{d\varepsilon} + \overline{A_1}_{\varepsilon}\frac{d\phi}{d\varepsilon}\right) e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\phi} d\varepsilon. \tag{407}$$

对式(405)进行求导，得到

$$\frac{de^{-c}}{da_1} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \frac{d\phi}{da_1} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\phi} d\varepsilon - \left(e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\phi}\frac{d\varepsilon_a}{da_1}\right)_{V=0}. \tag{408}$$

其中 $\varepsilon_a$ 代表符合外部坐标的 $\varepsilon$ 的最小值. 方程中最后一项表示积分下限变化对 $de^{-c}/da_1$ 的贡献. 显然括号中的表达式在上限趋于 0. 在积分下限处有 $\varepsilon_p = 0$，并且 $\varepsilon_q$ 有和外部坐标一致的最小值，平均符号 $\overline{A_1}_{\varepsilon}$ 是多余的，因为只有一个 $A_1$ 值，表示为 $-d\varepsilon_a/da_1$. 对外部坐标的特殊值，确实可能出现例外，此时 $d\varepsilon_a/da_1$ 具有有限增量，公式变得不合理. 我们暂时不去考虑这样的特殊值. 因此式(408)的最后一项等于式(407)右边的第一项.(可以看到，当 $n>2$ 时，由于具有因子 $e^{\phi}$，这两项都趋于 0.)

因此，从这些方程中我们得到

$$\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \left(\frac{d\overline{A_1}_{\varepsilon}}{d\varepsilon} + \overline{A_1}_{\varepsilon}\frac{d\phi}{d\varepsilon}\right) e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\phi} d\varepsilon = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \frac{d\phi}{da_1} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\phi} d\varepsilon,$$

或

$$\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \left(\frac{d\overline{A_1}_{\varepsilon}}{d\varepsilon} + \overline{A_1}_{\varepsilon}\frac{d\phi}{d\varepsilon} - \frac{d\phi}{da_1}\right) e^{c-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\phi} d\varepsilon = 0. \tag{409}$$

这就是说：主括号表示的量的系综平均值为 0. 这对任何 $\omega$ 都成立. 如果我们减小

$\omega$，当 $\omega$ 趋于 0 时，这些括号在积分边界的平均值等于 $\varepsilon=\varepsilon'$ 条件下的值. 该能量可能是除了最小能量值外的任何一个值. 由此我们得到

$$\frac{\mathrm{d}\overline{A_1}_{\varepsilon}}{\mathrm{d}\varepsilon}+\overline{A_1}_{\varepsilon}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}-\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_1}=0, \tag{410}$$

除非遇到符合外部坐标的最小能量，或者外部坐标的特殊值. 但是该方程中任一项的值究竟是由特定能量值和外部坐标值确定，还是由无限接近这些特定值的能量和外部坐标确定却无法分辨. 因此该方程总是成立，没有限制. 乘以 $\mathrm{e}^{\phi}$ 后，我们得到

$$\mathrm{e}^{\phi}\frac{\mathrm{d}\overline{A_1}_{\varepsilon}}{\mathrm{d}\varepsilon}+\overline{A_1}_{\varepsilon}\mathrm{e}^{\phi}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}=\mathrm{e}^{\phi}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_1}=\frac{\mathrm{d}\mathrm{e}^{\phi}}{\mathrm{d}a_1}=\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}a_1\mathrm{d}\varepsilon}. \tag{411}$$

对该方程积分，得到

$$\overline{A_1}_{\varepsilon}\mathrm{e}^{\phi}=\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}a_1}+F_1, \tag{412}$$

其中 $F_1$ 是外部坐标的函数. 每个外部坐标都有这样形式的一个方程. 结合式(266)，可以得到 $V$ 的全微分

$$\mathrm{d}V=\mathrm{e}^{\phi}\mathrm{d}\varepsilon+(\mathrm{e}^{\phi}\overline{A_1}_{\varepsilon}-F_1)\mathrm{d}a_1+(\mathrm{e}^{\phi}\overline{A_2}_{\varepsilon}-F_2)\mathrm{d}a_2+\cdots, \tag{413}$$

或者

$$\mathrm{d}V=\mathrm{e}^{\phi}(\mathrm{d}\varepsilon+\overline{A_1}_{\varepsilon}\mathrm{d}a_1+\overline{A_2}_{\varepsilon}\mathrm{d}a_2+\cdots)-F_1\mathrm{d}a_1-F_2\mathrm{d}a_2-\cdots. \tag{414}$$

为了确定函数 $F_1,F_2,\cdots$ 的值，假定 $a_1,a_2,\cdots$ 任意变化，而 $\varepsilon$ 的变化总是为了得到和外部坐标值一致的最小值. 这将导致 $V=0$ 和 $\mathrm{d}V=0$. 如果 $n<2$，我们还能得到 $\mathrm{e}^{\phi}=0$，因而有

$$F_1=0,\quad F_2=0,\quad \cdots \tag{415}$$

对任何 $n$ 值，该结论都相同. 因为在变化过程中，动能始终为 0，势能有和外部坐标一致的最小值. 最小势能的条件限制系综的每一瞬间都在一个位形上，或者可能不是这样；但无论哪种情况，系综中所有系统每个瞬间 $A_1,A_2,\cdots$ 的值都是相等的，[①] 并且方程

$$\mathrm{d}\varepsilon+A_1\mathrm{d}a_1+A_2\mathrm{d}a_2+\cdots=0$$

将对所有变化都成立. 因此函数 $F_1,F_2,\cdots$ 在任何情况下趋于 0，并且我们有方程

$$\mathrm{d}V=\mathrm{e}^{\phi}\mathrm{d}\varepsilon+\mathrm{e}^{\phi}\overline{A_1}_{\varepsilon}\mathrm{d}a_1+\mathrm{e}^{\phi}\overline{A_2}_{\varepsilon}\mathrm{d}a_2+\cdots, \tag{416}$$

或者

$$\mathrm{d}\ln V=\frac{\mathrm{d}\varepsilon+\overline{A_1}_{\varepsilon}\mathrm{d}a_1+\overline{A_2}_{\varepsilon}\mathrm{d}a_2+\cdots}{\mathrm{e}^{-\phi}V}, \tag{417}$$

又或者

$$\mathrm{d}\varepsilon=\mathrm{e}^{-\phi}V\mathrm{d}\ln V-\overline{A_1}_{\varepsilon}\mathrm{d}a_1-\overline{A_2}_{\varepsilon}\mathrm{d}a_2-\cdots. \tag{418}$$

可以看到最后两个方程具有热力学基本方程的形式，$\mathrm{e}^{-\phi}V$ 对应温度，$\ln V$ 对应熵.

---

① 和之前一样，该论述对特殊的外部坐标可能有例外. 这不会使推导失效，与改变外部坐标的值有关.

我们已经看到 $e^{-\phi}V$ 具有和温度类似的性质.[①]这些事实的意义将在另外一章讨论.

最后两个方程能更简单地表述为

$$dV = \frac{d\varepsilon + \overline{A_1}|_\varepsilon da_1 + \overline{A_2}|_\varepsilon da_2 + \cdots}{e^{-\phi}},$$

$$d\varepsilon = e^{-\phi}dV - \overline{A_1}|_\varepsilon da_1 - \overline{A_2}|_\varepsilon da_2 - \cdots,$$

并且仍然具有类似于热力学方程的形式,但是 $e^{-\phi}$ 不再像 $e^{-\phi}V$ 那样和温度相似.

① 参见第 4 章,第 80 页,以及第 86 页.

# 第11章

# 各种相分布的极大值性质和极小值性质

定理1至定理6，分布的极小值性质
定理7，整个系统平均指数与部分系统平均指数之和的比较
定理8，整个系综平均指数与部分系综平均指数的比较
定理9，任意范围内均匀相分布对平均指数的影响

和前面一样，在下面的定理中，我们假定构成系综的系统具有相同的性质和外部坐标，这里外部坐标值设为常数.

**定理 1** 如果一个系综的系统相概率指数是能量的函数，那么该指数平均值小于具有不变能量分布的任何其他相分布的指数平均值.

记 $\eta$ 为概率指数，是能量的函数，$\eta+\Delta\eta$ 是任何其他分布指数，他们的能量分布相同.要证明

$$\int\limits_{\text{所有相}}\cdots\int(\eta+\Delta\eta)\mathrm{e}^{\eta+\Delta\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n>\int\limits_{\text{所有相}}\cdots\int\eta\mathrm{e}^{\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n,\tag{419}$$

其中 $\eta$ 是能量函数，$\Delta\eta$ 是相函数，满足条件

$$\int\limits_{\text{所有相}}\cdots\int\mathrm{e}^{\eta+\Delta\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=\int\limits_{\text{所有相}}\cdots\int\mathrm{e}^{\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=1,\tag{420}$$

并且对能量的任意值($\varepsilon'$)，满足

$$\int\limits_{\varepsilon=\varepsilon'}^{\varepsilon=\varepsilon'+\mathrm{d}\varepsilon'}\cdots\int\mathrm{e}^{\eta+\Delta\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=\int\limits_{\varepsilon=\varepsilon'}^{\varepsilon=\varepsilon'+\mathrm{d}\varepsilon'}\cdots\int\mathrm{e}^{\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n.\tag{421}$$

方程(420)表示 $\eta$ 和 $\eta+\Delta\eta$ 作为相概率指数必须满足的一般关系式，式(421)表示两者给出相同能量分布的条件.

由于 $\eta$ 是能量函数，因此在式(421)的积分界限内可以看成是常数，我们可以在等式两边的积分号内乘以 $\eta$，有

$$\int\limits_{\varepsilon=\varepsilon'}^{\varepsilon=\varepsilon'+\mathrm{d}\varepsilon'}\cdots\int\eta\mathrm{e}^{\eta+\Delta\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=\int\limits_{\varepsilon=\varepsilon'}^{\varepsilon=\varepsilon'+\mathrm{d}\varepsilon'}\cdots\int\eta\mathrm{e}^{\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n.$$

由于该式对每一个 $\varepsilon'$的所给范围内成立，因此如果在所有相范围内进行积分，该式也将成立.这样我们可以消去式(419)中对应的部分，得到

$$\int\limits_{\text{所有相}}\cdots\int\Delta\eta\mathrm{e}^{\eta+\Delta\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n>0.\tag{422}$$

但通过式(420)可知这等价于

$$\int\limits_{\text{所有相}}\cdots\int(\Delta\eta\mathrm{e}^{\eta}+1-\mathrm{e}^{\Delta\eta})\mathrm{e}^{\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n>0.\tag{423}$$

若 $\Delta\eta$ 为负，$\Delta\eta\mathrm{e}^{\eta}+1-\mathrm{e}^{\Delta\eta}$是一个减函数，若 $\Delta\eta$ 为正，它又是一个增函数.若 $\Delta\eta=0$，$\Delta\eta\mathrm{e}^{\eta}+1-\mathrm{e}^{\Delta\eta}$趋于 0. 因此不等式(423)对除了 $\Delta\eta=0$ 的所有相都成立.因此定理 1 得证.

**定理 2** 如果一个系综的系统具有正则分布，那么其平均概率指数小于具有同样平均能量的任何其他分布的平均概率指数.

对正则分布，设概率指数为$(\psi-\varepsilon)/\Theta$，对其他平均能量相同的分布，设指数为$(\psi-\varepsilon)/\Theta+\Delta\eta$，其中 $\Delta\eta$ 是相函数，仅受限于指数的概念，我们有

$$\int\limits_{\text{所有相}}\cdots\int\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=\int\limits_{\text{所有相}}\cdots\int\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=1,\tag{424}$$

并且关于定常的平均能量，有

$$\int\limits_{\text{所有相}}\cdots\int\varepsilon\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n=\int\limits_{\text{所有相}}\cdots\int\varepsilon\mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n.\tag{425}$$

我们要证明

$$\int \cdots_{\text{所有相}} \int \left(\frac{\psi}{\Theta} - \frac{\varepsilon}{\Theta} + \Delta\eta\right) \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n > \int \cdots_{\text{所有相}} \int \left(\frac{\psi}{\Theta} - \frac{\varepsilon}{\Theta}\right) \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n . \tag{426}$$

现在利用第一个条件(424),可以消去式(426)中括号内的常数项 $\psi/\Theta$,利用第二个条件(425),还可以消去 $\varepsilon/\Theta$ 这一项. 于是要证明的命题简化为

$$\int \cdots_{\text{所有相}} \int \Delta\eta \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n > 0,$$

结合条件(424),该式可以写成

$$\int \cdots_{\text{所有相}} \int (\Delta\eta \mathrm{e}^{\Delta\eta} + 1 - \mathrm{e}^{\Delta\eta}) \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n > 0. \tag{427}$$

该形式下公式的正确性是显然的,理由同式(423).

**定理 3**　如果 $\Theta$ 是一个任意的正常数,那么表达式 $\eta + \varepsilon/\Theta$(和之前一样,$\eta$ 表示概率指数,$\varepsilon$ 是能量)在模量为 $\Theta$ 的正则分布下的系综平均小于任何其他分布下的平均.

和以往的概念一致,我们记$(\psi - \varepsilon)/\Theta$ 为正则分布的概率指数. 任何其他分布的概率指数为$(\psi - \varepsilon)/\Theta + \Delta\eta$.

正则系综中 $\eta + \varepsilon/\Theta$ 具有定常值 $\psi/\Theta$;其他系综中,其值为 $\psi/\Theta + \Delta\eta$. 要证明的命题因此可写成

$$\frac{\psi}{\Theta} < \int \cdots_{\text{所有相}} \int \left(\frac{\psi}{\Theta} + \Delta\eta\right) \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n , \tag{428}$$

其中

$$\int \cdots_{\text{所有相}} \int \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n = \int \cdots_{\text{所有相}} \int \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n = 1. \tag{429}$$

结合该条件,由于 $\psi/\Theta$ 是常数,要证明的命题简化为

$$0 < \int \cdots_{\text{所有相}} \int \Delta\eta \mathrm{e}^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n , \tag{430}$$

其证明如同上一个定理.

如果我们把前面几个定理中的能量替换为任意其他相函数,这些定理仍然成立. 由于能量作为相函数的特殊重要性,这些已给的定律值得特别重视. 如第 4 章所述,[①]当其他相函数具有统计平衡相关的重要性质时,概括了前面内容的接下来的三个定理非常有用. 下面不加证明就可以直接给出定理,因为涉及的原理没什么不同.

**定理 4**　如果一个系综的系统相概率指数是 $F_1, F_2, \cdots$(这些字母代表相函数)的任意函数,那么该指数的平均值小于相函数 $F_1, F_2, \cdots$ 不变时其他相分布的指数平均值.

---

① 参见第 28～30 页.

**定理 5** 如果一个系综的系统相概率指数是 $F_1, F_2, \cdots$(这些字母代表相函数)的线性函数,那么该指数的平均值小于函数 $F_1, F_2, \cdots$ 具有相同平均值的其他相分布下的指数平均值.

**定理 6** 关于 $\eta + F$(和以往一样,$\eta$ 表示概率指数,$F$ 是任意相函数),在其值为常数的系综分布下的平均值小于任何其他分布下的系综平均值.

**定理 7** 如果一个系统(不同相的系统构成系综)由两个子系统组成,我们考虑整个系统的平均概率指数,也考虑分开计算的子系统的平均概率指数,那么子系统的平均概率指数之和小于或等于(但不能大于)整个系统的平均概率指数. 等号成立的极限情况仅发生在子系统的相分布相互独立的情况下.

设整个系统的坐标和动量为 $q_1, \cdots, q_n, p_1, \cdots, p_n$,其中 $q_1, \cdots, q_m, p_1, \cdots, p_m$ 与系统的一个子系统有关,$q_{m+1}, \cdots q_n, p_{m+1}, \cdots p_n$ 与系统的另一子系统有关. 如果整个系统的相概率指数记为 $\eta$,那么某系统处于指定界限内的概率表示为该界限内的积分

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n . \tag{431}$$

如果我们设

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\eta}\mathrm{d}p_{m+1}\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_{m+1}\cdots\mathrm{d}q_n = \mathrm{e}^{\eta_1}, \tag{432}$$

其积分覆盖第二个子系统所有的相,并且

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_m\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_m = \mathrm{e}^{\eta_2}, \tag{433}$$

其积分覆盖第一个子系统所有的相,那么当积分界限能够表示为第一个子系统的坐标和动量时,积分式(431)简化为

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\eta_1}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_m\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_m . \tag{434}$$

当积分界限能够表示为第二个子系统的坐标和动量时,同样的积分简化为

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\eta_2}\mathrm{d}p_{m+1}\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_{m+1}\cdots\mathrm{d}q_n . \tag{435}$$

显然 $\eta_1$ 和 $\eta_2$ 是两个子系统分开计算的概率指数.

要证明的主命题可写成

$$\int\cdots\int \eta_1\mathrm{e}^{\eta_1}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_m + \int\cdots\int \eta_2\mathrm{e}^{\eta_2}\mathrm{d}p_{m+1}\cdots\mathrm{d}q_n \leqslant \int\cdots\int \eta\mathrm{e}^{\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n , \tag{436}$$

其中第一个积分范围是第一个子系统的所有相,第二个积分范围是第二个子系统的所有相,最后的积分范围是整个系统的所有相. 我们有

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\eta}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n = 1, \tag{437}$$

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\eta_1}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_m = 1, \tag{438}$$

和

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\eta_2}\,\mathrm{d}p_{m+1}\cdots\mathrm{d}q_n = 1, \tag{439}$$

其中每一种情况的积分范围是和积分变量有关的所有相. 最后两个等式,明显可以从前一个等式通过分部积分推导得到.

从 $\eta_1$ 和 $\eta_2$ 的定义,公式(436)可以写成

$$\int\cdots\int \eta_1\mathrm{e}^{\eta}\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n + \int\cdots\int \eta_2\mathrm{e}^{\eta}\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n \leqslant \int\cdots\int \eta\mathrm{e}^{\eta}\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{440}$$

或者

$$\int\cdots\int (\eta - \eta_1 - \eta_2)\mathrm{e}^{\eta}\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n \geqslant 0,$$

其中积分覆盖所有相. 加上由式(438)和式(439)相乘得到的等式

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\eta_1+\eta_2}\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n = 1, \tag{441}$$

减去式(437),对要证明的命题,我们有

$$\int_{\text{所有相}}\cdots\int [(\eta - \eta_1 - \eta_2)\mathrm{e}^{\eta} + \mathrm{e}^{\eta_1+\eta_2} - \mathrm{e}^{\eta}]\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n \geqslant 0. \tag{442}$$

设

$$u = \eta - \eta_1 - \eta_2. \tag{443}$$

要证明的主命题可写成

$$\int_{\text{所有相}}\cdots\int (u\mathrm{e}^{u} + 1 - \mathrm{e}^{u})\mathrm{e}^{\eta_1+\eta_2}\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n \geqslant 0. \tag{444}$$

该式显然成立,因为括号内的量不可能为负.[①]此外,等号仅当括号内的量对所有相都趋于 0,即对所有相有 $u=0$ 时成立. 这使得 $\eta = \eta_1 + \eta_2$ 对所有相都成立,这是两个子系统具有独立相分布的解析条件.

**定理 8**　如果两个或更多系综的系统性质相同,但具有不同的相,这些系统合起来组成单独的系综,那么该新系综的概率指数是原有各系综概率指数的线性函数,新系综的平均概率指数不可能大于原有各系综平均概率指数的同样形式的线性函数. 等号仅当原有系综具有同样的相分布时成立.

设 $P_1, P_2, \cdots$ 是原系综的概率密度,$P$ 是由原系综组成的新系综的概率密度;$N_1, N_2, \cdots$ 为各原系综中系统的数目. 显然我们得到

$$P = c_1P_1 + c_2P_2 + \cdots = \sum(c_1P_1), \tag{445}$$

其中

$$c_1 = \frac{N_1}{\sum N_1}, \quad c_2 = \frac{N_2}{\sum N_1}, \quad \cdots \tag{446}$$

要证明的命题可写成

① 参见定理 1,类似的表达式已经给出证明.

$$\int \underset{\text{所有相}}{\cdots} \int P\ln P \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n \leqslant \sum \left[ c_1 \int \underset{\text{所有相}}{\cdots} \int P_1 \ln P_1 \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n \right] \tag{447}$$

或者

$$\int \underset{\text{所有相}}{\cdots} \int [\sum (c_1 P_1 \ln P_1) - P\ln P] \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n \geqslant 0. \tag{448}$$

如果设

$$Q_1 = P_1 \ln P_1 - P_1 \ln P - P_1 + P,$$

那么 $Q_1$ 是正的，除了 $P_1 = P$ 时，$Q_1$ 趋于 0. 为了证明这一点，我们可以把 $P_1$ 和 $P$ 设为正值. 于是

$$\left(\frac{\mathrm{d}Q_1}{\mathrm{d}P_1}\right)_P = \ln P_1 - \ln P,$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2 Q_1}{\mathrm{d}P_1^2}\right)_P = \frac{1}{P_1}.$$

由于对 $P_1 = P$ 而言，$Q_1$ 和 $\mathrm{d}Q_1/\mathrm{d}P_1$ 趋于 0，并且二阶微分总是正的，所以除了 $P_1 = P$，$Q_1$ 必须为正. 因此，如果 $Q_2$，…有类似的定义，那么就有

$$\sum (c_1 Q_1) \geqslant 0. \tag{449}$$

但由于

$$\sum (c_1 P_1) = P$$

和

$$\sum c_1 = 1,$$

于是得到

$$\sum (c_1 Q_1) = \sum (c_1 P_1 \ln P_1) - P\ln P. \tag{450}$$

这就证明了式(448)，并且等号成立的条件是仅当对所有相有

$$P_1 = P, \quad P_2 = P, \quad \cdots$$

即仅当原系综具有同样的相分布.

**定理 9** 给定相范围内给定系统数目的均匀分布比任何其他分布的概率指数平均值要小.

设 $\eta$ 是均匀分布的常数概率指数，$\eta + \Delta\eta$ 是其他分布的概率指数. 由于两种分布下给定范围内的系统数目相等，我们有

$$\int \cdots \int \mathrm{e}^{\eta + \Delta\eta} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n = \int \cdots \int \mathrm{e}^{\eta} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n, \tag{451}$$

其中的积分，和下面的一样，是给定范围内的积分. 要证明的命题可写成

$$\int \cdots \int (\eta + \Delta\eta) \mathrm{e}^{\eta + \Delta\eta} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n > \int \cdots \int \eta \mathrm{e}^{\eta} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n, \tag{452}$$

或者，由于 $\eta$ 是常数，

$$\int \cdots \int (\eta + \Delta\eta) \mathrm{e}^{\Delta\eta} \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n > \int \cdots \int \eta \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_n. \tag{453}$$

在式(451)中也可以消去常数因子 $e^{\eta}$，并乘以常数因子$(\eta+1)$. 这样得出

$$\int\cdots\int(\eta+1)e^{\Delta\eta}dp_1\cdots dq_n=\int\cdots\int(\eta+1)dp_1\cdots dq_n.$$

减去这个方程不会改变要证明的不等式，因此该不等式可以写成

$$\int\cdots\int(\Delta\eta-1)e^{\Delta\eta}dp_1\cdots dq_n>\int\cdots\int-dp_1\cdots dq_n$$

或者

$$\int\cdots\int(\Delta\eta e^{\Delta\eta}-e^{\Delta\eta}+1)dp_1\cdots dq_n>0. \tag{454}$$

由于该表达式中的括号表示正数，除了 $\Delta\eta=0$ 时其值趋于 0，该积分值是正的，除非在该积分范围内 $\Delta\eta$ 趋于 0，这将使得两种分布的差别消失. 因此定理得证.

# 第12章

# 经历长时间后系统与系综的运动

在何种条件下，在什么范围内，我们可以假定在时间进程中系统能够回到原先的相，至少到任何所需的近似程度

一个孤立系统的系综趋向统计平衡

与动态运动相关的一个重要问题是系统经历一段时间后能否回到初始相，或者即使不能严格回到初始相，系统能否在任何所需要的近似程度下经过足够长时间后回到初始相.为了能够给出即便是这个问题的部分答案，我们必须了解系统的动力学性质.在下面的定理中，唯一的假设是使正则分布存在所必须的条件.

设想系综中性质相同的系统以均匀密度分布在有限大小的相空间中，那么离开这个相空间且一定时间内不会返回的系统数目将小于整个系统数目的任何可分配份额.这里我们**假定**考察的两个能量界限内系统总的相体积是有限的，并且这两个界限值分别小于和大于开始提到的该相体积中的任何能量.倘若如此，就有以上结论.

为了证明这一点，我们注意到系统在初始时刻占据了给定的相空间.显然，一些系统必须立即离开该相空间，除非所有系统永远留在原处.那些第一时刻离开指定空间的系统，我们称之为系综的**前锋面**.经历一段时间后，这个前锋面扫过一个相空间体积.把该前锋面视为**生成了**该相体积来提及是十分方便的，因为随着时间的演化，由前锋面的移动产生了相体积，前锋面就像几何表面，被看作由于移动形成了该表面经过的体积.在相等时间内，前锋面生成相等的相体积.这是**相体积守恒原理**的直接结果，除非该原理的表述有变化.对两个相等的短时间隔，设产生的空间体积是 $A$ 和 $B$.（我们设置较短的时间间隔仅仅是为了避免在阐述或解释原理时由于该时间间隔内相同相体积生成一次以上而引起的复杂性.）现在如果设想在给定时刻系统分布在整个体积 $A$，显然，过了一定时间后，同样的系统将占据相体积 $B$，结合前面提到的原理，于是 $B$ 等于 $A$.因此，系综的前锋面继续在相等的时间内生成相等的相体积.但这些体积处在一个有限大小的相空间中，即受限于一定的能量界限.因此，这个前锋面迟早生成之前已经生成过的相.这样再次生成的同样的相必然从初始相开始.因此，至少有一部分前锋面回到原先的相体积.跟随这部分前锋面，在晚些时候经历相同相的部分系综当然也同样回到原先的相体积.

剩下需要考虑的是回到原先相体积的系综占多大比例.很有可能给定相体积中的系统离开这一空间后都能返回.因为我们能够证明对部分相体积，就像整个相体积一样，至少一部分系统离开后将返回.

我们可以把所给相体积按如下方法分解成多个局部.可能存在一些局部相体积，其中的系统不再离开.这些局部相体积确实可能构成整个空间.但是如果所给相空间体积很小，这样的局部相体积一般是不存在的.有些局部相体积，其中的系统全部离开给定空间且全部返回其中.整个相体积就由属于这两类的局部相体积组成.这并不排除处于这两类局部相体积边界的可能性，从这些相出发的系统离开这个空间不再返回.但是若假定系综中系统具有均匀的相密度分布，这样的系统不会构成整个系统数目的任何可分配份额.

这些差别可以通过一个非常简单的例子来说明.考虑一个刚体的运动，其中一点固定，并且不受外力作用，我们会看到三种情况：(1) 运动是周期的；(2) 系统不

再回到原来的相，但会无限接近；(3) 系统既不能精确地也不能近似地回到原来的相. 但是如果考虑任意的一个相体积，无论它多小，离开这个体积的系统都将返回，除了被 Poinsot 称为“奇点”的情况外，即当运动是绕轴转动，转轴位于相对刚体具有固定位置的两个平面之一. 但是，就我们定义并使用相体积这个术语的意义而言，[①]所有这样的相并不构成任何真正意义上的相体积.

用同样的方法可以证明，给定时刻处于任意有限相体积中的正则系综中的系统，如果离开该相体积，一般将返回. 除非离开相体积不再返回的系统数目小于总数目中任何可分配的份额. 换句话说，从部分正则系综中随机选取的一个系统，处在给定相体积内，离开该相体积且不再返回的概率为零.

我们可以阐明关于微正则系综的类似定理. 考虑这一系综位于给定相范围的一部分. 我们把这小部分的系综记为 $F$. 由于系综处于统计平衡，$F$ 显然是时间常数. 这一范围内的系统一般是不相同的，每个时间单位内，一些系统将离开，而相同数目的系统进来. 一些系统离开后可能再也不会回到这一区域. 但离开这一区域后无论多长时间不再返回的系统数目，在给定时刻不会占到该区间内系统数目的任何有限比例. 因为，如果不是这样的话，令 $f$ 这个小数代表一段时间 $T$ 内不再返回这一区间的系统比例. 那么在时间 $T$ 内，离开后不再返回的系统数目，相对于系综中的整个系统数目而言，将达到 $fF$ 的比例，并且在超出 $T/(fF)$ 这段时间后，离开这一范围不再返回的系统数目将超过系综的系统总数. 定理得以证明.

这一证明适用于之前考虑的问题，比已经给出的证明更为简单. 它也可以用于统计平衡的任何实际情况. 统计平衡的实际例子意味着它们可以用一般的概率值描述，这个概率是指系综中的某系统处于任何给定相范围内的概率. [②]

---

① 和单个系统相比，具有相分布系综中的系统是一个不那么简单和基本的概念. 但通过考虑合适的系综而不是单个系统，我们可以摆脱必须考虑由运动积分方程的特殊情况而带来的不便. 当系综取代单个系统作为研究对象时，这些特殊情况就消失了. 当系综在整个相空间具有正则分布时，这一点尤其如此. 微正则系综在较低程度上是如此. 这些系综并不占据任何相空间(就我们使用这个术语的意义而言)，虽然把它看成关于系综的极限情况十分方便，这样可以简化一部分有关占据实际相空间的系综理论的分析.

② 一个系综的系统是约束在竖直圆上的质点，仅有足够能量把这些质点运送到最高处，这样的系综不是真正统计平衡的例子. 对于任何其他不同于这个临界值的能量，我们可以用各种方法描述处于统计平衡的系综，而同样的描述无法应用到具有临界能量的系综. 因此，如果我们要说系综具有的分布其概率正比于单个系统位于该处的时间，并且具有相同的可能向任一方向的运动，我们应该对任何能量值完全定义一个统计平衡分布，除了前面提到的临界能量. 但是对该能量值所有的概率趋于 0，除非最高点处于圆内. 那样的话这个概率为 1，或者是一个无法确定的极值. 比较第 85 页的脚注. 一个更简单的例子是直线上匀速运动的质点. 这里统计平衡的不可能性不只局限于特殊能量，正则分布和微正则分布都是不可能的. 这些提到的例子是为了表明在应用上述原理时必须谨慎，确定我们是在讨论统计平衡的真实案例. 另一点必须谨慎的是，一部分系综用到了判断系统返回的定理，这些系综应该完全由其所在的界限来定义，而不是由诸如某个相函数具有给定值这样的条件来确定. 这一点是必须的，这是因为这部分系综应该是整个系综中的可分配部分. 因此，如果我们有一个由竖直圆上质点组成的正则系综，系统返回的定理可以应用于圆上给定部分的一部分系综. 但是有可能无法应用于具有给定能量系综的所有情况. 事实上，当给定能量正好是提到过的临界能量时，情况恰恰相反.

接下来我们考虑孤立系统构成的系综在经过一段时间后是否有趋于统计平衡的趋势.

某些相函数对时间而言是常数.与这些函数值相关的系综分布必须是不变的,也就是说,这些函数所确定范围内的系统数目不可能随时间变化.在不违背该条件的情况下,平均相概率指数最小值($\bar{\eta}$)对应的相分布是唯一的,并且其概率指数($\eta$)是前面提到的那些函数的函数.[①]因此这是一个永久分布,并且是符合常数相函数分布不变性的唯一永久分布.

因此,有可能找到一种度量系综偏离统计平衡的方法,测出平均指数在最小值之上的部分,该最小值对应了定常相函数的分布不变性条件.但我们已经看到,对于系综中的每个系统,概率指数是时间常数.因而平均指数是常数,用该方法我们无法找到随时间进程到达统计平衡的途径.

然而,这里我们必须十分谨慎,一个函数可能无限接近另一个函数,而由第一个函数确定的量并不接近由第二个函数确定的相应量.连接两个点的线可能无限接近两点之间的直线,而其长度能保持常数.通过搅拌不可压液体,[②]我们有可能找到和考察的这种情况更接近的类比.$2n$ 维空间的情况有可能和具有 $n$ 个自由度的系综在理论上是等价的,但在普通空间的类比更为理想.我们假定液体含有一定量的颜料,它们不会影响液体的流体力学性质.如果颜料的密度均匀,即处于完全混合状态.此时颜料的空间分布不受液体内部运动的影响,而是由颜料密度的最小均方值描述.在这一点上,这是一种平衡态.现在,我们假定颜料具有变化密度的分布.如果无论液体如何运动,都只受流体力学不可压缩定律的支配——有可能是稳态流动,或者随时间变化的流动——那么液体中任意一个点的颜料密度将保持不变,密度均方值也因此保持不变.然而,我们熟悉的搅拌倾向于把液体带入均匀混合,或均匀密度的状态,其性质由密度的最小均方值描述.一个事实是,在物理实验中,这样的结果由于扩散而加快,但该结果显然并不依赖于扩散过程.

矛盾要追溯到颜料的密度概念及其计算过程.密度是微元空间中颜料的用量和该微元体积比值的极限.如果考虑经过若干次搅拌后,原先占据系统中给定体积微元的那部分液体现在占据的空间作为体积微元,那么颜料的密度将等同于由系统给定体积微元确定的原有密度.此外,如果有限次搅拌后,我们考虑一般形式的体积微元,并且要求足够小,由该微元体积确定的颜料密度的均方值,无限接近于搅拌前的值.但是,如果我们取任何固定位置和维度的空间微元,可能要继续长时间搅拌,直到这些固定微元中有色液体的密度达到均匀极限,即充分混合.

这显然就像是求极限后再求极根的一种情况,依据取极限过程的次序不同而有不同的值.如果把体积微元视为常数,继续无限制地搅拌液体,我们将得到均匀

---

① 参见第 11 章,定理 4.

② 这里的**液体**是指理论流体力学中的连续物质,不具有实际液体的分子结构和分子运动.

的密度，尽可能选取较小微元不会影响这一结果；但如果把搅拌次数视为有限的，并无限制地减小体积微元，就能得到和搅拌前完全一样的密度分布，该结果不受继续搅拌的影响. 问题在很大程度上归因于语言和定义. 人们可能说有限次数的搅拌不会影响颜料密度的均方值，而无限次搅拌可以看作创造了条件使得密度均方值有最小值，并且密度是均匀的. 我们确切地说搅拌能够使得有色物质产生明显均匀的密度，而所需时间的长短依赖于液体的运动性质，以及评价密度时采用方法的精细程度.

如果我们考察液体运动的一种特殊情况，所有这些将会更加明显. 想象一个圆柱形液体，其中一个截面为 90°的扇形是黑色的，其余是白色的. 液体绕圆柱中心轴转动，角速度是离转轴距离的函数. 在一定时间内黑色和白色的部分将被拉成细丝，这些细丝的粗细将无限制地减小，因而液体趋于黑白完全混合状态. 就是说，在任意给定的空间微元，黑色和白色部分的比例接近于 1∶3 这个极限. 也即有限时间后，总体积将分成两部分，其中一部分只包括白色液体，另一部分只包括黑色液体. 如果有色物质的分布密度是圆柱坐标 $r$，$\theta$ 和 $z$ 的函数，而不是在初始圆柱扇形部分的均匀分布，那么无限持续的同样的运动将使得液体密度接近一个仅与 $r$ 和 $z$ 有关的函数. 在这个极限条件下，密度均方值将小于原来的值，而如果密度随 $\theta$ 而变化，尽管经过有限时间，密度均方值将和初始值相同.

如果我们把注意力集中在垂直于圆柱转轴平面内的运动，得到的结果几乎等同于系综中具有一个自由度系统相分布变化的图解，其运动具有周期性，周期随能量变化，就像钟摆在圆弧上摆动. 如果系统坐标和动量由直角坐标图表示，图中代表运动系统变化的相点将绕原点的定常能量封闭曲线运动. 代表系统运动的相点区域将保留下来. 液体运动和图示运动的唯一区别在于一种是圆周运动，而另一种情形多少会不同于这种形式.

当能量正比于 $p^2 + q^2$ 时，定常能量的曲线是圆，并且周期独立于能量. 于是没有趋于统计平衡状态的趋势. 相图保持原有形式绕原点转动. 这对应于液体匀角速转动的情形，就像刚体一样.

系综中系统在相体积中的运动与不可压缩流体的稳定流动，以及一个自由度情形下的图示法（这需要我们的几何直觉）之间的类比，可以足够表明相密度守恒（包括相概率指数平均值的守恒）和极限条件方法是如何保持一致的，后者平均值较小. 我们有可能从这样的思考中完全推断，当初始条件不处于统计平衡，趋于统计平衡这样的极限条件是普遍规则. 这个问题是如此重要，似乎需要更深入的考虑.

假设把这类系统的整个相空间体积分割成非常小但不是无限小的相同微元（$DV$）. 设想一个系综中的系统以概率指数 $\eta$ 的方式分布在该空间，该概率指数是相函数，仅受第 1 章中方程(46)的限制. 我们假设微元 $DV$ 非常小，以至于在初始时刻，其中的 $\eta$ 通常被当作常数. 一个系统的路径定义为一系列系统经过的相.

一个特定系统初始时刻($t'$)处于微元空间 $DV'$. 随后,在 $t''$时刻,同样的系统在微元 $DV''$中. 最初在微元空间 $DV'$的其他系统,在 $t''$时刻,将处于微元空间 $DV''$,但可能不是全部. 最初在 $DV'$中的系统,在 $t''$时刻,将占据和初始完全同样大小的相体积. 但是可能分布在由总相空间划分成的大量微元($DV$)中. 如果不是这样,通常我们可以认为,稍后时刻情况会变得如此. 对特殊的运动定律,将出现例外,但我们仅局限于一般情况. 只有很少一部分最初在 $DV'$中的系统,在 $t''$时刻会在 $DV''$中被发现,而那个时刻在 $DV''$中的系统,初始时刻则分布在大量的微元 $DV$ 中.

我们的重要目标是 $\eta$ 值,即 $t''$时刻微元 $DV''$中的相概率指数. 占据 $DV''$部分区域的系统,在 $t'$时刻处在 $DV'$中,其 $\eta$ 值和 $t'$时刻在 $DV'$中的值(我们称之为 $\eta'$)是相同的. 占据 $DV''$部分区域的系统,在 $t'$时刻处在非常靠近 $DV'$的微元中,假设 $\eta$ 值和 $\eta'$略有不同. 我们没有假设 $t'$时刻处在远离 $DV'$的微元中的系统会占据 $DV''$的一部分. 因此,需要了解一些在 $t''$时刻占据 $DV''$的系统在 $t'$时刻所占据相体积的性质. 理论上,这个问题等同于找出在 $t'$时刻占据 $DV'$的系统在 $t''$时刻所占据的相体积. 现在,$DV''$中的一些系统,和一开始考虑的系统处在同样的路径上,很明显几乎同时到达 $DV''$,必须几乎同时离开 $DV'$,因而 $t'$时刻这些系统都在 $DV'$中,或者接近 $DV'$. 可以取 $\eta'$作为这些系统的值. $DV''$中的另一些系统,其路径非常接近于考虑的路径,那么本质上同样如此. 至于经过 $DV'$和 $DV''$的路径,并非如此接近第一条路径,我们不能假定从 $DV'$到 $DV''$所需的时间和第一条路径所需的时间几乎相同. 所需的时间差别相比于 $t''-t'$很小,但由于这个时间间隔可以与我们所选的一样大,不同路径所需的时间差不受其可能值的限制. 如果是处于统计平衡的情形,任何路径的 $\eta$ 值是常数,并且如果所有经过 $DV''$的路径也经过或靠近 $DV'$,那么 $DV''$各处的 $\eta$ 值将偏离 $\eta'$很小. 但如果不是统计平衡的情形,就得不到这样的结论. 能够得到的唯一的结论是:$t''$时刻处于 $DV''$中的系统在 $t'$时刻的相,几乎在同一路径上.

现在,如果对 $t''$时刻的相概率指数进行新的估计,为此使用微元 $DV$——也就是说,如果把 $DV''$中的系统数目除以系统的总数目,再除以微元的相体积,再对这个商取对数,我们会得到比根据 $t'$时刻的相分布得到的 $DV''$中系统的平均 $\eta$ 还要小的数值.[①]因而,根据 $t''$时刻分布得到的整个系综中系统的 $\eta$ 平均值小于根据 $t'$时刻分布得到的平均值.

我们不要忘记这个普遍规则存在例外. 这些例外在于一些情形的运动定律,其中具有较小相差别的系统始终保持较小的相差别.

值得一提的是,如果在某种意义上说系综的平均概率指数在某一时刻比另一时刻有较小的值,那么它不一定按时间的优先顺序来确定较大的平均指数. 如果一

① 参见第 11 章定理 9.

个分布在 $t'$ 时刻没有处于统计平衡，则在较早的 $t''$ 时刻，该分布由对应的相给出. 如果我们固定 $t'$，增加时间间隔，越来越早地取 $t''$，那么一般 $t''$ 时刻的分布将达到处于统计平衡的一个极限分布. 这种情形下某一时刻的确定性分布和变化分布极限之间的差分既可以向前取值也可以向后取值.①

虽然之前和之后事件的差别在数学上可能不重要，但在现实世界中却是另一回事了. 我们不能忘记，当系综用来阐述真实世界中事件的概率时，之后事件的概率经常由之前事件的概率确定，很少情况下之前事件的概率能够由后续事件的概率确定，因为我们没有理由不考虑之前事件先前的概率.

值得注意的是，从给定的几个时刻 $t'$，$t''$，…中随机选取一个时刻，该时刻从系综中随机选取一个系统，和从系综中随机选取一个系统实际上是一回事，该系综由 $t'$ 时刻给定系综中处于各相的所有系统以及 $t''$ 时刻处于各相的系统组成. 由第 11 章定理 8，这样给出的一个系综，其中相概率指数小于给定系综的概率指数，除非给定系综的分布在时刻 $t'$，$t''$，…都相同. 所以，我们从一个系综中随机选取系统组成新系综时，其在时间上的不确定，具有减少新系综平均概率指数的明显效果，除非给定系综已经处于统计平衡.

① 人们可以比较运动学的真理，当两点匀速运动时，(这种情况仅有的一个例外是相对运动为 0，)在任意确定时刻它们相互间的距离小于 $t=\infty$ 或 $t=-\infty$ 时的距离.

# 第13章

# 各种过程对系综的影响

外部坐标变化只能引起平均概率指数的减小

这样的减小可以通过消除外部坐标的迅速变化而消失

两个系综相互作用的结果只能减小它们的平均概率指数之和

两个正则系综的相互作用引起较大模量系综的能量损失

与具有相同模量的正则系综反复作用的一个系综，其结果是该系综趋于正则分布并具有相同的模量

过程类似于卡诺(Carnot)循环

热力学中的相似过程

上一章和第 1 章中我们已经考虑了孤立系统的系综随时间发生的变化. 现在继续考虑外部影响下系综的变化. 这些外部影响有两类，分别称为外界的坐标变化，以及其他系综的作用. 这两类影响的本质区别在于：外部坐标相关的物体并不分布在相中，而两个系综中系统相互作用的情况，必须考虑两者都分布在同一相中的事实. 为了找出作用在系综上的效果，必须考虑我们称之为外部坐标的单个值，而不是有相互作用的其他系综内部坐标的无限多值.

或者，从另一个角度来看，系综中某系统和外部坐标代表的物体之间的作用是相点不完全确定的系统和相点完全确定的系统间的作用；而不同系综的两个系统间的相互作用则是两个相点都不完全确定的系统间的作用.①

我们假定所考虑的系综按照第 1 章描述的方式具有相分布，并且使用其中的概念，特别是相概率指数($\eta$). 因此，相中有 $2n$ 个独立变量构成了系综. 这不包括微正则系综，由于微正则系综能量为常数，只有 $2n-1$ 个独立的相变量. 对于一般性的讨论这是必要的. 因为虽然我们可能会想象隔绝外部影响时微正则系综会永久存在，这些影响的效果一般会破坏系综中能量的均匀分布. 此外，由于微正则系综可以看成是第 1 章中描述系综的极限情况(并且不止一种描述方法，如第 10 章中的那样)，这类需要排除在外的情况更多是形式上的而不是实际的，因为属于微正则系综的任何性质都能够很容易地从第 1 章的系综性质推导得到，其在一定意义上可以认为代表了一般情况.

首先考虑外部坐标变化的影响. 在对系综正则分布和微正则分布的相关方程进行微分时，我们已经把这些量看成变量. 然而，外部坐标的那些变化仅仅让我们把注意力从一个系综移到另一个系综. 前一个系综具有某些外部坐标值，并根据依赖于这些坐标值的一些普遍规律进行相分布，后一个系综具有不同的外部坐标值，并通过改变相分布与这些新的值相符合.

现在必须考虑系综由于外部坐标随时间变化而实际产生的效果. 首先，假设这些坐标在给定瞬间突然变化，在此瞬间前后都是常数. 根据外部坐标的定义，在变化瞬时，这些变化并不影响系综中系统的相，因而不影响系统的相概率指数($\eta$)或那一瞬间的指数平均值($\bar{\eta}$). 并且如果这些量在外部坐标变化前后对时间都是常数，它们的时间不变性就不会因为坐标变化而中断. 事实上，在第 1 章相概率守恒的证明中，并没有排除外部坐标的变化.

但是外部坐标的变化一般将扰动先前存在的统计平衡状态. 因为虽然它并不影响初始时刻的相分布，但它的确影响了必要的平衡条件. 正如在第 4 章中所看到的条件：相概率指数是相的函数，对运动系统而言其值为关于时间的常数. 现在通过改变作用于系统上的力，外部坐标发生变化，从而改变了作为常数的相函数的性质. 因此，对应原先外部坐标值处于统计平衡的相分布，不再是新的外部坐标值对

① 在学科发展中，我们将发现该差别对应了热力学中力学和热学作用的差别.

应的相分布.

在上一章已经看到,当相分布不处于统计平衡时,如果忽略细微的相差别,经过较长或较短的时间,系综中的系统一般也可以到达统计平衡状态,并且其指数平均值($\bar{\eta}$)小于初始值.因此,很明显,外部坐标的变化,通过对平衡态的扰动(至少在一定意义上),可以间接引起 $\bar{\eta}$ 值的降低.

但是如果外部坐标的变化非常小,对平衡所需的分布变化一般来说相应地也很小.因此,原有的相分布,由于与新的外部坐标值对应的统计平衡下的分布相差很小,可以假定其值为 $\bar{\eta}$,与统计平衡下的最小值相差一个二阶小量.并且由于外部坐标的微小改变而带来的平均指数的降低不能超过这个二阶小量.

因而,如果一开始处于统计平衡的系综,其外部坐标的改变由较长时间间隔的连续微小变化组成,其中对统计平衡的扰动几乎可以抹去,那么平均概率指数的最终减小一般可以忽略,虽然外部坐标总的改变非常大.如果外部坐标的改变连续而缓慢地发生,结果同样如此.

在随着时间推移没有趋势恢复到统计平衡的情况下,外部坐标的变化,如果在短时间内发生,将对先前的平衡态产生很大的扰动.如果变化在时间上足够分散,就有可能不会产生明显的统计平衡的扰动.

因此,在三个自由度的情况下,设系统由弹性无质量的细绳悬挂的重粒子组成,令该系统分布于这样的相中:它具有与能量函数成正比的相密度,因而处于统计平衡.对于外部坐标的改变,我们以悬浮粒子的水平运动为例.如果粒子移动了给定位移,那么通过减小粒子的速度可以明显地无限减小对统计平衡的扰动.如果细绳弹性定律使得振动周期与能量无关,那么系统没有随时间趋于平衡态的趋势.但在更一般的情况下,系统将趋于平衡态.

下面的考虑将表明这一类情况通常确实如此.

外部坐标具有固定值时,系统经过一定时间历经一条路径,我们把这条路径定义为一系列相.当外部坐标改变时,路径也随之改变.相的路径是相所属的路径.对于任何系综的系统,我们把路径相密度的平均值记为 $D_p$.这意味着我们有度量方法来比较不同部分的路径.我们将假定遍历一个路径任何部分所需的时间作为确定该平均值的度量指标.

在这种认识下,假定某一类系综处于统计平均.于是,每个相空间微元中,相密度 $D$ 等于路径平均值 $\overline{D}|_p$.设外部坐标突然有一个微小改变,统计平衡受到干扰,$D=\overline{D}|_p$ 不再处处成立.这不是因为 $D$ 的改变,而是由于路径变化,$\overline{D}|_p$ 相应地变化.显然,如果在一部分路径中有 $D>\overline{D}|_p$,那么在同一路径的其他部分,就有 $D<\overline{D}|_p$.

现在,如果设想同一类外部坐标进一步变化,我们就能预期它会产生同类的效应.但是第二个效应叠加到第一个效应的方式有所不同,取决于第一个变化之后的第二个变化是立即出现还是过一段时间出现.如果立即出现,那么在第一个变化产

生正 $D-\overline{D}|_p$ 的相微元中，第二个变化将在第一个正值上附加一个正值，在负 $D-\overline{D}|_p$ 的相微元中，在第一个负值上附加一个负值.

但是如果在第二次改变外部坐标之前等待足够时间，这样系统经过了 $D-\overline{D}|_p$ 初始为正的相微元到 $D-\overline{D}|_p$ 初始为负的微元，反之亦然，(系统伴随有 $D-\overline{D}|_p$ 的值，)第二次坐标改变引起的正 $D-\overline{D}|_p$ 值将部分地叠加到由于第一次坐标变化引起的负值，反之亦然.

通过把坐标变化分成足够长时间隔开的两部分，可以大大降低外部坐标值变化引起的对统计平衡的扰动. 这里的足够长时间间隔应该使得各个系统的相完全不同于最初的相，以至于任何一个系统由于外部坐标改变而受到的影响不同，虽然整个系综以几乎相同的方式受到影响.

如果把外部坐标变化前平均概率指数的值记为 $\bar{\eta}'$，外部坐标变化后该值记为 $\bar{\eta}''$，无论什么情况，我们都能得到外部坐标变化的如下简单结果：

$$\bar{\eta}'' \leqslant \bar{\eta}'.$$

这或许可以和热力学定律进行比较，其表述为物体的熵不能通过力学的(区别于热学的)作用而减少.[①]

如果在时间 $t'$ 和 $t''$ 之间(对应 $\bar{\eta}'$ 和 $\bar{\eta}''$)有(近似的)统计平衡，就近似地有

$$\bar{\eta}'' = \bar{\eta}',$$

这可以和热力学定律进行比较，物体的熵(几乎)不受力学作用的影响，在此期间的每个瞬间物体(几乎)都处于热力学平衡状态.

近似的统计平衡通常可以通过外部坐标足够缓慢的变化得到，就像近似的热力学平衡通常由物体所受到的足够缓慢的力学作用获得.

现在转到考虑系综间具有动力学联系时由其他系综的作用带来的对某个系综的影响. 前面几章[②]我们假定了两个系综的系统之间具有任意的动力学联系. 现在我们将两个系综系统之间的作用视为外部坐标变化的结果，这些外部坐标的变化引起内部坐标变化，把两个系综的系统引入相互的力程范围.

首先，假定有两个单独的系综 $E_1$ 和 $E_2$. 两个系综中系统自由度的数目分别记为 $n_1$ 和 $n_2$，概率密度分别记为 $\mathrm{e}^{\eta_1}$ 和 $\mathrm{e}^{\eta_2}$. 现在把第一个系综中的系统和第二个系综中的系统组合成自由度为 $n_1+n_2$ 的单个系统，我们研究由此得到的系统构成的系综($E_{12}$).

初始时刻，其值由单撇号标记，复合系统的相概率密度显然是各部分相概率密度的乘积. 这可以表示为等式

$$\mathrm{e}^{\eta'_{12}} = \mathrm{e}^{\eta'_1}\mathrm{e}^{\eta'_2}, \tag{455}$$

或者

① 引起读者关注的是 $-\eta$ 和熵，以及 $\Theta$ 和温度之间的对应.

② 参见第 4 章第 28 页.

$$\eta'_{12} = \eta'_1 + \eta'_2, \tag{456}$$

由此得到

$$\bar{\eta}'_{12} = \bar{\eta}'_1 + \bar{\eta}'_2. \tag{457}$$

趋向于改变复合系统内部坐标的那些力，以及系统作用在外部物体上的那些力，可以由单个力函数得到，该力函数取值为负，我们称之为组合系统的势能并记作 $\varepsilon_{12}$. 但是我们假定两个系综 $E_1$ 和 $E_2$ 中的系统最初都没有在相互的力程范围内，这样复合系统的势能分成和组合系统有关的两部分. 显然，对组合而成的复合系统的动能，情况同样如此，于是总能量也是这样. 这可以由方程表示为

$$\varepsilon'_{12} = \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2, \tag{458}$$

由此得到

$$\bar{\varepsilon}'_{12} = \bar{\varepsilon}'_1 + \bar{\varepsilon}'_2. \tag{459}$$

现在假定，经过一定时间后，由于外部坐标代表的物体的运动，力作用在系统上从而它们的位置有所改变，系综 $E_1$ 和 $E_2$ 中的系统汇聚到相互作用的力程范围内. 这样的相互作用持续一段时间后，由于外部坐标进一步改变，可能恢复到原来的值，处于两个原有系综中的系统再次被带出相互作用的力程. 于是，最后，由双重撇号标记的时刻，我们得到和之前类似的结果

$$\bar{\varepsilon}''_{12} = \bar{\varepsilon}''_1 + \bar{\varepsilon}''_2, \tag{460}$$

但是对概率指数，必须写成[①]

$$\bar{\eta}''_1 + \bar{\eta}''_2 \leqslant \bar{\eta}''_{12}. \tag{461}$$

上一章的考虑表明下面的写法是保险的：

$$\bar{\eta}''_{12} \leqslant \bar{\eta}'_{12}. \tag{462}$$

因而得到

$$\bar{\eta}''_1 + \bar{\eta}''_2 \leqslant \bar{\eta}'_1 + \bar{\eta}'_2, \tag{463}$$

这可以和热力学定律作比较，两个物体的热接触可以增加但不能减少它们的熵.

我们特别考虑两个原有系综都具有正则分布的情况，其模量分别为 $\Theta_1$ 和 $\Theta_2$. 根据第 11 章定理 3，可以得到

$$\bar{\eta}'_1 + \frac{\bar{\varepsilon}'_1}{\Theta_1} \leqslant \bar{\eta}''_1 + \frac{\bar{\varepsilon}''_1}{\Theta_1}, \tag{464}$$

$$\bar{\eta}'_2 + \frac{\bar{\varepsilon}'_2}{\Theta_2} \leqslant \bar{\eta}''_2 + \frac{\bar{\varepsilon}''_2}{\Theta_2}. \tag{465}$$

因此利用式(463)，有

$$\frac{\bar{\varepsilon}'_1}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}'_2}{\Theta_2} \leqslant \frac{\bar{\varepsilon}''_1}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}''_2}{\Theta_2}, \tag{466}$$

或者

---

① 参见第 11 章，定理 7.

$$\frac{\bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_1''}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}_2' - \bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2} \leqslant 0. \tag{467}$$

如果记 $\overline{W}$ 为复合系统作用在外部物体上平均功，由能量守恒定律可以得到

$$\overline{W} = \bar{\varepsilon}_{12}' - \bar{\varepsilon}_{12}'' = \bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_1'' + \bar{\varepsilon}_2' - \bar{\varepsilon}_2''. \tag{468}$$

现在如果 $\overline{W}$ 可以忽略，我们就有

$$\bar{\varepsilon}_1'' - \bar{\varepsilon}_1' = -(\bar{\varepsilon}_2'' - \bar{\varepsilon}_2'), \tag{469}$$

这样，式(467)就表示模量较大的系综必须损失能量. 这个结果可以和热力学定律作比较，当两个温度不同的物体放到一起，高温物体将失去能量.

接下来我们假定系综 $E_2$ 具有模量为 $\Theta_2$ 的正则分布，但另一个系综具有任意分布. 为了确定一个类似过程的结果，我们得到

$$\bar{\eta}_1'' + \bar{\eta}_2'' \leqslant \bar{\eta}_1' + \bar{\eta}_2',$$

$$\bar{\eta}_2' + \frac{\bar{\varepsilon}_2'}{\Theta_2} \leqslant \bar{\eta}_2'' + \frac{\bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2}.$$

因而有

$$\bar{\eta}_1'' + \frac{\bar{\varepsilon}_2'}{\Theta_2} \leqslant \bar{\eta}_1' + \frac{\bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2}. \tag{470}$$

我们可以写成

$$\bar{\eta}_1' - \bar{\eta}_1'' \geqslant \frac{\bar{\varepsilon}_2' - \bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2}. \tag{471}$$

这可以和热力学定律作比较，当一个物体(不需要处于平衡态)和另一个物体处于给定温度的物体热接触，第一个物体熵的增加不能小于(代数上)第二个物体损失的热量除以温度. 在 $\overline{W}$ 可忽略的地方，可以写出

$$\bar{\eta}_1'' + \frac{\bar{\varepsilon}_1''}{\Theta_2} \leqslant \bar{\eta}_1' + \frac{\bar{\varepsilon}_1'}{\Theta_2}. \tag{472}$$

现在，由第 11 章的定理 3 知，当与 $\bar{\eta}_1$ 和 $\bar{\varepsilon}_1$ 相关的系综具有模量 $\Theta_2$ 的正则分布时，物理量

$$\bar{\eta}_1 + \frac{\bar{\varepsilon}_1}{\Theta_2} \tag{473}$$

具有最小值. 如果系综原来就有此分布，那么式(472)中的符号“$<$”不可能出现. 实际上，在此情况下，显而易见，前面为了得到式(472)的公式都带有符号“$=$”. 但是当两个系综具有不同模量的正则分布时，通过把 $\bar{\varepsilon}_1$ 和 $\bar{\eta}_1$ 相并联的系综和另一个模量为 $\Theta_2$ 的正则系综联系起来，式(473)代表的量可能消失. 因此，不断重复进行这样的操作，原先为完全任意分布的系综可以近似地被带到模量为 $\Theta_2$ 的正则分布的状态. 我们可以和热力学定律作一比较，最初处于完全任意热力学状态的物体，通过重复地和具有给定温度的其他物体热接触，可以近似地到达该温度下的热力学平衡状态.

我们假定，一定数目的系综 $E_0, E_1, E_2, \cdots$，各自具有模量为 $\Theta_0, \Theta_1, \Theta_2, \cdots$ 的正则分布. 通过改变系综 $E_0$ 的外部坐标，让它和系综 $E_1$ 相联系，然后破坏这一联系. 然后让它和系综 $E_2$ 相联系，然后破坏这一联系. 让这一过程在剩下的系综中持续下去. 和以前一样，我们没有假定和外部坐标变化联系在一起的做功是可以忽略的量. 相反地，我们特别希望考虑做功是一个很大值的情况. 在系综 $E_0$ 最后的状态，我们假定外部坐标已经恢复到原来的值，并且平均能量($\bar{\varepsilon}_0$)和原来的一样.

按照我们常用的标记，使用一个和两个撇号来区分原先的和最后的值，通过重复应用式(463)表达的原理，我们得到

$$\bar{\eta}_0' + \bar{\eta}_1' + \bar{\eta}_2' + \cdots \geqslant \bar{\eta}_0'' + \bar{\eta}_1'' + \bar{\eta}_2'' + \cdots, \tag{474}$$

但是由第 11 章的定理 3，有

$$\bar{\eta}_0'' + \frac{\bar{\varepsilon}_0''}{\Theta_0} \geqslant \bar{\eta}_0' + \frac{\bar{\varepsilon}_0'}{\Theta_0}, \tag{475}$$

$$\bar{\eta}_1'' + \frac{\bar{\varepsilon}_1''}{\Theta_1} \geqslant \bar{\eta}_1' + \frac{\bar{\varepsilon}_1'}{\Theta_1}, \tag{476}$$

$$\bar{\eta}_2'' + \frac{\bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2} \geqslant \bar{\eta}_2' + \frac{\bar{\varepsilon}_2'}{\Theta_2}, \tag{477}$$

因此

$$\frac{\bar{\varepsilon}_0''}{\Theta_0} + \frac{\bar{\varepsilon}_1''}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2} + \cdots \geqslant \frac{\bar{\varepsilon}_0'}{\Theta_0} + \frac{\bar{\varepsilon}_1'}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}_2'}{\Theta_2} + \cdots, \tag{478}$$

或者，因为

$$\bar{\varepsilon}_0' = \bar{\varepsilon}_0'',$$

就有

$$0 \geqslant \frac{\bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_1''}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}_2' - \bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2} + \cdots. \tag{479}$$

如果记 $\overline{W}$ 为作用在外部物体上的平均做功，我们就有

$$\bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_1'' + \bar{\varepsilon}_2' - \bar{\varepsilon}_2'' + \cdots = \overline{W}. \tag{480}$$

如果 $E_0, E_1$ 和 $E_2$ 是仅有的系综，我们得到

$$\overline{W} \leqslant \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1}(\bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_1''). \text{①} \tag{481}$$

人们将会看到最后三个公式表达的 $\overline{W}, \bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_1'', \bar{\varepsilon}_2' - \bar{\varepsilon}_2'', \cdots$ 和 $\Theta_1, \Theta_2, \cdots$ 之间的关系完全是卡诺循环中成立的关系，分别对应了得到的功，作为加热器和冷却器的几个物体的能量损失，以及初始温度.

---

① 译者注：原书中的公式为

$$W \leqslant \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1}(\bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_1''),$$

本书已作修订.

读者会注意到，一方面，由于不可能处理无穷多数目的系统，这里描述的做法远远超出我们实际的能力，然而，从另一个角度来看，我们描述的操作是最简单而准确的方法，代表了热力学中最简单的实验实际发生的过程. 物体的状态对我们来说当然是完全不知道的. 我们所知道的关于物体的情况通常可以最准确简单地描述为是从大量完全描述的物体中随机选取的一个物体. 如果我们把它和另一个有关的物体联系起来，我们对该物体同样认识有限，那么这两个物体的状态适合描述为从大量成对物体中选取的一对物体，这些成对物体由第一个系综中的一个物体和第二个系综中的一个物体组合形成.

再一次，让一个物体和另一个物体热接触，例如，在卡诺循环中，当大量流体和其他物体进行热接触时，我们希望流体从这些物体中吸热，我们可以移动盛液体的容器来实现这一点. 该运动数学上表述为确定容器位置的坐标变化. 为了理论讨论的目的，我们假定容器壁不能从液体中吸收热量. 然而，一旦排除了称为热能的这一类作用，我们允许在狭义上称为功的这类作用，它发生在由于活塞运动从而流体体积发生变化的时候. 这与我们对外部坐标的假设一致，我们可以用任何方式来改变这些外部坐标，这一点完全不同于第二个系综中的坐标.

在任何热力学实验中，当作为研究对象的流体和其他物体之间有热量传递时，实际上是通过容器壁实现吸收或放出热量，该热量是一个不断变化的量. 然而，这可以看成是一个扰动环境，我们假定在某种程度上该扰动可以忽略，并且实际上在理论讨论中已经忽略. 我们讨论的情况是，假定容器壁不能吸热，除非通过外部坐标的运动，使得容器中的系统之间具有直接相互作用. 这一类性质数学上表示为，假定某一表面附近，表面的位置由一定的(外部)坐标确定，属于系统的粒子受到表面的排斥作用，该作用接近表面时迅速增加，粒子穿透器壁需要支出无限大的能量. 显然两个系统可能被施加了适当力的一个或多个表面分开，然而相互之间又足够接近可以对彼此施加力的作用.

# 第14章

# 热力学相似的讨论

理性力学的发现：热力学的先验基础需要温度和熵的力学定义.如此定义的量所满足的条件

正则系综的模量($\Theta$),概率指数的负平均值($-\bar{\eta}$)，作为温度与熵的相似量

能量函数$\frac{\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{d}\ln V}$和$\ln V$作为温度和熵的相似量

能量函数$\frac{\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{d}\phi}$和$\phi$作为温度和熵的相似量

不同系统的优点

若一个具有无穷大自由度的系统具有微正则分布，则其任何很小的部分均可视为正则分布

$\Theta$和$-\bar{\eta}$的单位，与温度和熵的单位相比较

如果我们希望在理性力学中发现热力学定律的先验基础，就必须寻找温度和熵的力学定义.这些量必须满足(用力学语言再次详细说明所需条件和限制范围)微分方程

$$\mathrm{d}\varepsilon = T\mathrm{d}\eta - A_1\mathrm{d}a_1 - A_2\mathrm{d}a_2 - \cdots, \tag{482}$$

其中 $\varepsilon$，$T$ 以及 $\eta$ 表示能量，温度和系统熵，$A_1\mathrm{d}a_1$，…为对外做的机械功(从狭义来说该术语用于热力学，即不包括传热作用).

这表明能够从力学角度把一个系统与另一系统之间的传热从狭义的机械作用中区分出来，即使不是每种情况下都有两种作用的结合，但至少对传热过程和机械作用作了规定.

这样的微分方程甚至隐含了 $\varepsilon$，$\eta$ 和 $a_1$，$a_2$，…之间的一个有限方程，可以看作是关于系统热力学性质的基本方程，或者从相似而言可以这样称呼.这一基本热力学方程由基本力学方程确定，这些力学方程描述的系统能量是坐标和动量以及外部坐标($a_1$，$a_2$，…)的函数，外部坐标出现在对外做功的微分表达式中.必须说明，热力学基本方程，通常是包含很少几个变量的方程，是从基本力学方程通过数学演绎得到的，就自然界物体而言，基本力学方程则具有大量变量.

我们还必须从力学角度阐明和证明热量从高温物体传到低温物体的趋势，并且证明对于相同温度的系统不存在这种趋势.

至少，我们不得不通过先验的推理，说明对自然界的物质系统，这些关系式在人类的观察能力范围内是近似成立的.这确实是在先验基础上建立热力学的所有真正必需的东西.然而，我们自然地想要寻找热力学定律近似表述的那些原理的准确表达式.对有限自由度保守系统的统计性质的少量研究，或多或少地呈现出热力学的普遍定律，是当系统自由度无限增加时这些系统准确规律的逼近.与发现近似关系不同，寻找大量自由度系统准确关系式的问题，实际上和寻找任意自由度都成立的关系式几乎一样，不同于自由度数目较大的系统中那些建立在经验之上的关系式.

对于自由度数目有限的系统，这些准确关系式的阐述和证明已经成为前面讨论的主要目标.但是应该明确地声明，如果自由度数目很大时得到的结果明显和热力学普遍定律一致，不管这多么有趣和多么有意义，我们仍然远远没有解释这一自然现象有关的定律.因为，和自然界相比，我们考虑的系统是理想简化的.虽然我们仅仅假设所考虑的系统是有限自由度的保守系统，但就自然界的物体而言，似乎这已经作了太多假设.例如，在任何完整的热力学系统中，无疑不该忽略的热辐射现象以及和原子结合相关的电现象，都似乎表明把系统假定为有限数目自由度对解释物体性质来说是不够恰当的.

这样假设的结果也并不在每个细节上与经验一致.例如，到目前为止，在不考虑热辐射的情况，或者不考虑任何类型电现象的情况下，我们期望双原子气体的每个分子都具有六个自由度.但是气体行为表明其自由度不超过五个.

尽管物理学家早就认识到[①]的这些困难似乎妨碍了当前科学对自然界的热力学现象提出令人满意的解释，然而具有有限数目自由度系统的理想情况仍然是一个值得研究的问题，这当然不缺乏理论意义，并且有可能为解决自然界中更加困难的问题指明了方向. 这些系统统计性质的研究如果能给出定律的一个准确表达式，而这个表达式在极限情况下的形式为已知的热力学定律，那么它就具有相当大的意义.

我们已经定义了正则系综中系统的模量($\Theta$)，以及系综的相概率指数($\eta$). 已经表明在模量($\Theta$)，外部坐标($a_1$，…)，能量($\varepsilon$)的系综平均，相概率指数($\eta$)，以及系统对外作用力($A_1$，…)之间，下面的微分方程成立：

$$\mathrm{d}\bar{\varepsilon} = -\Theta \mathrm{d}\bar{\eta} - \bar{A}_1 \mathrm{d}a_1 - \bar{A}_2 \mathrm{d}a_2 - \cdots. \tag{483}$$

该方程，如果我们忽略平均值符号，形式上等同于热力学基本方程(482)，模量($\Theta$)对应温度，带负号的相概率指数对应熵[②].

我们还阐明了 $\varepsilon$ 涨落变化的均方值，就是系统 $\varepsilon$ 值相对于平均值的偏离，一般来说其值和自由度数目的倒数具有相同数量级，因此就人类的观察力而言，当系统自由度数目很大时，[③]系统 $\varepsilon$ 值和平均值无法区分. 此时，$\eta$ 的涨落变化也几乎是不易察觉的. 对外作用力 $A_1$，…的涨落变化也是如此，只要它们是能量涨落变化的结果，因此，当作用力显然由能量和外部坐标确定，并且系统自由度数目很大时，这些力的涨落变化就不明显.

用来推导 $\bar{\varepsilon}$，$\bar{\eta}$ 和 $a_1$，…之间有限方程的数学运算，可表示为下式：

$$\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_{\text{所有相}} \cdots \int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_n \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}p_n, \tag{484}$$

该方程给出了用动量($p_1$，…，$p_n$)和内部坐标($q_1$，…，$q_n$)及外部坐标($a_1$，…)表示的能量($\varepsilon$). 其中

$$\psi = \Theta\bar{\eta} + \bar{\varepsilon}.$$

另外，当不同系综的系统进入类似于热接触的境况，平均结果是能量从较大模量的系综传递到较小模量的系综，[④]或者，如果模量相等，就得到关于能量分布的统计平衡条件.[⑤]

这些定理也已经被证明与热力学中有关卡诺循环的定律相似，[⑥]或者与熵增加趋势有关，[⑦]尤其是当不同温度的物体进行热接触时.[⑧]

---

① 参见 Boltzmann, Sitzb. der Wiener Akad., 1871(63):418.
② 参见第 4 章，第 32 页.
③ 参见第 7 章，第 53，54 页.
④ 参见第 13 章，第 114 页.
⑤ 参见第 4 章，第 27，28 页.
⑥ 参见第 13 章，第 115 页.
⑦ 参见第 12 章，第 103～107 页.
⑧ 参见第 13 章，第 113 页.

我们因此精确定义了物理量，严格证明了定理对任意自由度数目都成立，并且当自由度数目($n$)非常大时，对人们而言这些表现为经验热力学的量和定理.

不过很明显，对有限的 $n$，可以定义不止一个量，当 $n$ 无限增加时，其值有同样的极限.并且可以定义不止一个关于有限 $n$ 的定理，当 $n=\infty$ 时，有同样的极限形式.因此可能有，确实也有，其他量被认为是有限自由度数目系统的温度和熵.

我们研究的定义和定理本质上和正则系综的系统相联系.和微正则系综的系统相比，这可能是不太自然也不是那么简单的概念.微正则系综中所有系统具有相同的能量，很多情况下简单地代表**时间系综**，或者说是单个系统在一定时间内经历的相点的系综.

因此可能需要寻找和微正则系综有关的定义和定理，和热力学中基于经验的定义和定理相对应.现在，第 10 章中已经证明了的，并且和微正则系综有关的微分方程为

$$\mathrm{d}\varepsilon = \mathrm{e}^{-\phi}V\mathrm{d}\ln V - \overline{A_1}\big|_\varepsilon \mathrm{d}a_1 - \overline{A_2}\big|_\varepsilon \mathrm{d}a_2 - \cdots, \tag{485}$$

其中 $\overline{A_1}\big|_\varepsilon$ 表示 $A_1$ 在该系综中的平均值，该方程完全和热力学方程对应，除了外力平均值的符号.由于这些力不完全由带有外部坐标的能量确定，此时的平均值使用非常贴切，以最佳方式得到完全确定的量.从某些角度看，微正则系综平均和正则系综平均相比，是更加自然和简单的概念.此外，方程中能量和熵的对应量去掉了平均符号.

方程中和熵对应的量是 $\ln V$，其中 $V$ 定义为能量小于某个界限($\varepsilon$)的相体积.这确实是比正则系综中相概率指数平均更为简单的概念.$\ln V$ 为常数时具有如下性质：

$$\mathrm{d}\varepsilon = -\overline{A_1}\big|_\varepsilon \mathrm{d}a_1 - \overline{A_2}\big|_\varepsilon \mathrm{d}a_2 + \cdots, \tag{486}$$

完全对应于熵为常数时的热力学性质

$$\mathrm{d}\varepsilon = -A_1\mathrm{d}a_1 - A_2\mathrm{d}a_2 + \cdots. \tag{487}$$

方程中温度的对应量是 $\mathrm{e}^{-\phi}V$ 或者 $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\ln V$. 在正则系综中，该量的平均值等于模量，第 9 章和第 10 章中已经用不同的方法给予说明.

第 10 章已经说明，如果微正则系综的系统由具有各自能量的部分组成，那么任一部分 $\mathrm{e}^{-\phi}V$ 的平均值等于其在任何其余部分的平均值，并且等于同一表达式在整个系综中的平均值.这对应于热力学理论中的定理，在热平衡情况下，物体各部分温度彼此相等，并且等于整个物体的温度.由于物体各部分的能量无法保持绝对恒定，即便整个物体也是如此，显然如果我们把温度作为能量函数，为了得到对应温度概念的完全确定的值，必须对各部分取平均值或可几值，或者其他统计方法.

在这一点上值得注意的是，不论是微正则系综还是正则系综，动能平均值除以自由度数目的一半，等于 $\mathrm{e}^{-\phi}V$ 或其平均，并且不论是微正则分布还是正则分布的所有系统，或是部分系统的平均，结果都成立，虽然和温度有关的相应原理几乎不

属于经验热力学，因为不论是物体的(内部)动能还是自由度数目，对我们的能力而言都不是立即可辨识的. 当试图把该定律应用到气体理论时，我们遇到了最大的困难，除了单原子分子气体这一最简单的情况.

然而，$e^{-\phi}V$ 或 $d\varepsilon/d\ln V$ 和温度之间的对应是不完全的. 如果两个孤立系统具有的能量满足

$$\frac{d\varepsilon_1}{d\ln V_1} = \frac{d\varepsilon_2}{d\ln V_2},$$

并且这两个系统组成了第三个系统，其能量为

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

一般我们不能与温度相似所要求的那样，无法得到

$$\frac{d\varepsilon_{12}}{d\ln V_{12}} = \frac{d\varepsilon_1}{d\ln V_1} = \frac{d\varepsilon_2}{d\ln V_2}.$$

事实上，我们看到

$$\frac{d\varepsilon_{12}}{d\ln V_{12}} = \overline{\frac{d\varepsilon_1}{d\ln V_1}}\Bigg|_{\varepsilon_{12}} = \overline{\frac{d\varepsilon_2}{d\ln V_2}}\Bigg|_{\varepsilon_{12}},$$

其中方程的第二和第三项表示微正则分布复合系统的系综平均. 假定原有两个系统性质相同. 那么就有

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \overline{\varepsilon_1}\big|_{\varepsilon_{12}} = \overline{\varepsilon_2}\big|_{\varepsilon_{12}}.$$

目标方程要求

$$\frac{d\varepsilon_1}{d\ln V_1} = \overline{\frac{d\varepsilon_1}{d\ln V_1}}\Bigg|_{\varepsilon_{12}},$$

即不管我们是先取 $\varepsilon_1$ 的系综平均再求 $d\varepsilon_1/d\ln V_1$，还是直接求 $d\varepsilon_1/d\ln V_1$ 的系综平均，将得到同样的结果. 如果 $d\varepsilon_1/d\ln V_1$ 是 $\varepsilon_1$ 的线性函数，情况同样如此. 显然这不是最普遍的情况. 因此目标方程一般情况下并不成立. 然而，在一些非常重要的特殊情况下，如能量是 $p$ 和 $q$ 的二次函数，或者仅仅是 $p$ 的函数，[①]方程是成立的. 方程成立的情况可类比于热力学中的物体，其中定常体积下的潜热是常数.

另一个和温度密切相关的量是 $d\phi/d\varepsilon$. 第 9 章已经证明，如果 $n>2$，那么正则系综 $d\phi/d\varepsilon$ 的平均值为 $1/\Theta$，并且系综的最可几能量值出现在 $d\phi/d\varepsilon = 1/\Theta$ 处. 这里的第一个性质可以和 $d\varepsilon/d\ln V$ 比较，其在具有无限自由度数目的正则系综中的平均值为 $\Theta$.

另外，关于微正则系综，$d\phi/d\varepsilon$ 具有和 $d\varepsilon/d\ln V$ 相似的性质. 就是说，若微正则分布的系统由具有单独能量的两部分组成，每一部分自由度大于 2，那么两部分 $d\phi/d\varepsilon$ 的系综平均值彼此相等，并且等于同一表达式的总系综平均值. 采用常规标记，则表示为

---

① 由于和气体理论的关系，最后一种情况非常重要，虽然严格说来这必须看成是可能情况的一种极限，而不是本身可能出现的情况.

$$\overline{\left.\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}\varepsilon_1}\right|_{\varepsilon_{12}}} = \overline{\left.\frac{\mathrm{d}\phi_2}{\mathrm{d}\varepsilon_2}\right|_{\varepsilon_{12}}} = \frac{\mathrm{d}\phi_{12}}{\mathrm{d}\varepsilon_{12}}, \quad \text{如果 } n_1 > 2, n_2 > 2.$$

和温度的这个相似同样不完全，关于 $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\ln V$ 的这一点已经被注意到，即如果两个系统具有的能量（$\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$）满足

$$\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}\varepsilon_1} = \frac{\mathrm{d}\phi_2}{\mathrm{d}\varepsilon_2},$$

并且它们结合组成第三个系统的能量为

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

一般我们不能得到

$$\frac{\mathrm{d}\phi_{12}}{\mathrm{d}\varepsilon_{12}} = \frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}\varepsilon_1} = \frac{\mathrm{d}\phi_2}{\mathrm{d}\varepsilon_2}.$$

如果能量是 $p$ 和 $q$ 的二次函数，我们有[①]

$$\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}\varepsilon_1} = \frac{n_1 - 1}{\varepsilon_1}, \quad \frac{\mathrm{d}\phi_2}{\mathrm{d}\varepsilon_2} = \frac{n_2 - 1}{\varepsilon_2},$$

$$\frac{\mathrm{d}\phi_{12}}{\mathrm{d}\varepsilon_{12}} = \frac{n_{12} - 1}{\varepsilon_{12}} = \frac{n_1 + n_2 - 1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2},$$

其中 $n_1, n_2, n_{12}$ 是单独和复合系统的自由度数目. 但是

$$\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}\varepsilon_1} = \frac{\mathrm{d}\phi_2}{\mathrm{d}\varepsilon_2} = \frac{n_1 + n_2 - 2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}.$$

如果能量仅仅是 $p$ 的二次函数，情况同样如此，除了我们将用 $\frac{1}{2}n_1, \frac{1}{2}n_2, \frac{1}{2}n_{12}$ 替代 $n_1, n_2, n_{12}$ 之外. 这些特殊情况下，如同已经注意到的，$\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\ln V$ 与温度的相似是完全的. 当能量是 $p$ 和 $q$ 的二次函数时，我们有

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon_1}{\mathrm{d}\ln V_1} = \frac{\varepsilon_1}{n_1}, \quad \frac{\mathrm{d}\varepsilon_2}{\mathrm{d}\ln V_2} = \frac{\varepsilon_2}{n_2},$$

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{12}}{\mathrm{d}\ln V_{12}} = \frac{\varepsilon_{12}}{n_{12}} = \frac{\mathrm{d}\varepsilon_1}{\mathrm{d}\ln V_1} = \frac{\mathrm{d}\varepsilon_2}{\mathrm{d}\ln V_2},$$

及关于 $\frac{1}{2}n_1, \frac{1}{2}n_2, \frac{1}{2}n_{12}$ 的类似方程，而不是当能量仅为 $p$ 的二次函数时所得的关于 $n_1, n_2, n_{12}$ 的方程.

$\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}\varepsilon$ 更多的特性和最可几能量值有关. 如果由单独能量的两部分（并且每一部分具有两个以上的自由度）组成的系统具有微正则分布，从系综中随机选取一个系统，两部分之间最可几能量分配满足方程

$$\frac{\mathrm{d}\phi_1}{\mathrm{d}\varepsilon_1} = \frac{\mathrm{d}\phi_2}{\mathrm{d}\varepsilon_2}, \tag{488}$$

其对应热力学定律中系统两部分的能量分布，在热平衡条件下，使得各部分温度

① 参见第 67 页的脚注. 这里我们设符合外部坐标能量的最小值为 0 而不是 $\varepsilon_a$，因为显然允许假定外部坐标不变.

相等.

为了证明该定理,我们注意到总系统数目中,能量($\varepsilon_1$)介于 $\varepsilon_1'$和 $\varepsilon_1''$之间部分的系统数目可表示为

$$e^{-\phi_{12}}\int_{\varepsilon_1'}^{\varepsilon_1''}e^{\phi_1+\phi_2}\,d\varepsilon_1,$$

其中的变量通过下面的方程相联系:

$$\varepsilon_1+\varepsilon_2=\text{常数}=\varepsilon_{12}.$$

对于常数的无限小差值 $\varepsilon_1''-\varepsilon_1'$,这一表达式的最大值,决定了 $\varepsilon_1$ 的一个值,称之为最可几值.这取决于 $\phi_1+\phi_2$ 的最可几值.如果 $n_1>2$,$n_2>2$,我们将得到 $\phi_1=-\infty$对应 $\varepsilon_1$ 可能的最小值,$\phi_2=-\infty$对应 $\varepsilon_2$ 可能的最小值.这些界限之间,$\phi_1$ 和 $\phi_2$ 是有限且连续的.因此 $\phi_1+\phi_2$ 有满足方程(488)的最大值.

但是如果 $n_1\leqslant 2$,或者 $n_2\leqslant 2$,对所有 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 的值,$d\phi_1/d\varepsilon_1$ 或 $d\phi_2/d\varepsilon_2$ 可能为负或者 0,并且几乎没有和温度相似的性质.

同样,值得注意的是,如果微正则分布的一个系统由三个单独部分组成,每一部分多于两个自由度,这几个部分之间的最可几能量分配满足方程

$$\frac{d\phi_1}{d\varepsilon_1}=\frac{d\phi_2}{d\varepsilon_2}=\frac{d\phi_3}{d\varepsilon_3}.$$

就是说,该方程给出了 $\varepsilon_1$,$\varepsilon_2$ 和 $\varepsilon_3$ 值的最可能的设置,但没有给出 $\varepsilon_1$,$\varepsilon_2$ 和 $\varepsilon_3$ 的最可几值.因此,如果能量是 $p$ 和 $q$ 的二次函数,最可几能量分布由下面的方程确定:

$$\frac{n_1-1}{\varepsilon_1}=\frac{n_2-1}{\varepsilon_2}=\frac{n_3-1}{\varepsilon_3}.\text{①}$$

但是最有可能的 $\varepsilon_1$ 值为

$$\frac{n_1-1}{\varepsilon_1}=\frac{n_2+n_3-1}{\varepsilon_2+\varepsilon_3},$$

而前面的方程却给出

$$\frac{n_1-1}{\varepsilon_1}=\frac{n_2+n_3-2}{\varepsilon_2+\varepsilon_3}.$$

当 $n_1$,$n_2$,$n_3$ 值非常大时,这些差别消失.而对于 $n_1$,$n_2$,$n_3$ 值较小的情况,这两个等式的差别变得非常重要.这些事实表明,能量在系统各部分间最可能分布的描述在系统自由度较小时没有给热力学相似研究提供便利的基础.某种最可能的能量分配确实没有特别的物理重要性,除了可分配的系综紧密地聚集在一起,使得整个系综都处在最可能的分配.当 $n$ 很大时,在很大近似程度下,情况通常如

① 译者注:原书中的公式为

$$\frac{n_1-1}{\varepsilon_1}=\frac{n_2-1}{\varepsilon_1}=\frac{n_3-1}{\varepsilon_3},$$

本书已作修订.

此；当 $n$ 很小时，则完全失效.

如果把 $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}\varepsilon$ 看成与温度对应的倒数，或者换句话说，$\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\phi$ 对应温度，那么 $\phi$ 就和熵对应，定义为 $\ln(\mathrm{d}V/\mathrm{d}\varepsilon)$. 考虑到其已有的定义，其值和 $\ln V$ 非常类似. 我们已经看到，当 $n$ 非常大时，$\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}\ln V$ 接近于 1.①

为了得到热力学方程(482)这一形式的微分方程，我们用 $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\phi$ 代替温度，$\phi$ 代替熵，写出

$$\mathrm{d}\varepsilon = \left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}\phi}\right)_a \mathrm{d}\phi + \left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\right)_{\phi,a} \mathrm{d}a_1 + \left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_2}\right)_{\phi,a} \mathrm{d}a_2 + \cdots, \tag{489}$$

或者

$$\mathrm{d}\phi = \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_1}\mathrm{d}a_1 + \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}a_2}\mathrm{d}a_2 + \cdots. \tag{490}$$

最后一个方程的各项微分，严格对应了式(482)中求解出的表示为 $\mathrm{d}\eta$ 的结果，我们已经得到它们的正则系综平均值等于 $1/\Theta$，和 $A_1/\Theta, A_2/\Theta, \cdots$ 的平均.②我们还看到 $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\phi$（或者 $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}\varepsilon$）和微正则系综的最可几能量值有关. 其余的项 $(\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}a_1)_{\phi,a}, \cdots$ 具有类似的性质，如下所示.

在物理实验中，我们通过平衡来测量一个力. 如果要问用什么力增加或减小 $a_1$ 来平衡系统的作用，这应该依赖于不同的系统. 但是我们可以问什么样的单个力使得给定的 $a_1$ 最有可能，并且我们会发现在某些条件下 $(\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}a_1)_{\phi,a}$ 就代表这样的力.

为了使问题明确，我们考虑由原有系统和另一个具有坐标 $a_1, a_2, \cdots$ 的系统合并的系统，并且力 $A_1', A_2', \cdots$ 有增加这些坐标的趋势. 这些力是在 $A_1, A_2, \cdots$ 之外由原系统施加的力，并且由力函数 $-\varepsilon_q'$ 通过下述方程得到：

$$A_1' = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon_q'}{\mathrm{d}a_1}, \quad A_2' = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon_q'}{\mathrm{d}a_2}, \quad \cdots$$

我们可以写出整个系统的能量

$$E = \varepsilon + \varepsilon_q' + \frac{1}{2}m_1\dot{a}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{a}_2^2 + \cdots,$$

以及整个系统在任意范围内的相体积为

$$\int\cdots\int \mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n\mathrm{d}a_1 m_1\mathrm{d}\dot{a}_1\mathrm{d}a_2 m_2\mathrm{d}\dot{a}_2\cdots$$

或者

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\phi}\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}a_1 m_1\mathrm{d}\dot{a}_1\mathrm{d}a_2 m_2\mathrm{d}\dot{a}_2\cdots,$$

再或者

$$\int\cdots\int \mathrm{e}^{\phi}\mathrm{d}E\mathrm{d}a_1 m_1\mathrm{d}\dot{a}_1\mathrm{d}a_2 m_2\mathrm{d}\dot{a}_2\cdots,$$

---

① 参见第 10 章，第 86,87 页.

② 参见第 9 章，方程(321),(327).

其中用到了当 $a_1,\dot{a}_1,a_2,\dot{a}_2,\cdots$ 为常数时，$\mathrm{d}\varepsilon=\mathrm{d}E$. 如果积分范围表示为 $\mathrm{d}E$ 和 $E+\mathrm{d}E$，$a_1$ 和 $a_1+\mathrm{d}a_1$，$\dot{a}_1$ 和 $\dot{a}_1+\mathrm{d}\dot{a}_1$，$\cdots$，积分简化为

$$\mathrm{e}^{\phi}\mathrm{d}E\mathrm{d}a_1 m_1\mathrm{d}\dot{a}_1\mathrm{d}a_2 m_2\mathrm{d}\dot{a}_2\cdots.$$

整个系统的能量和微分 $\mathrm{d}E,\mathrm{d}a_1,\mathrm{d}\dot{a}_1,\cdots$ 为常数时，该表达式有最大值的 $a_1,\dot{a}_1,a_2,\dot{a}_2,\cdots$ 就是整个微正则系综中 $a_1,\dot{a}_1,\cdots$ 的最可几值. 为了确定这些值，我们写出

$$\mathrm{d}\mathrm{e}^{\phi}=0,$$

当

$$\mathrm{d}\left(\varepsilon+\varepsilon'_{\mathrm{q}}+\frac{1}{2}m_1\dot{a}_1^2+\frac{1}{2}m_2\dot{a}_2^2+\cdots\right)=0.$$

就是说

$$\mathrm{d}\phi=0,$$

当

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}\phi}\right)_a\mathrm{d}\phi+\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\right)_{\phi,a}\mathrm{d}a_1-A'_1\mathrm{d}a_1+\cdots+m_1\dot{a}_1\mathrm{d}\dot{a}_1+\cdots=0$$

时，这要求

$$\dot{a}_1=0,\quad \dot{a}_2=0,\quad \cdots,$$

和

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\right)_{\phi,a}=A'_1,\quad \left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_2}\right)_{\phi,a}=A'_2,\quad \cdots$$

这表明对任意给定的 $E,a_1,a_2,\cdots$，表达式 $\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\right)_{\phi,a},\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_2}\right)_{\phi,a},\cdots$ 代表了外部物体的作用力(广义意义上)，这些力使得 $a_1,a_2,\cdots$ 的值在指定条件下最有可能. 当忽略不同系统作用力的差别时，$(\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}a_1)_{\phi,a},\cdots$ 就代表这些力.

我们找到的与热力学方程(482)完全对应的量当然是与正则系综相关的量，$\bar{\varepsilon}$，$\Theta,\bar{\eta},\bar{A}_1,\cdots,a_1,\cdots$. 然而正则系综概念本身似乎有点任意，并且要自然地阐述这个问题几乎是不恰当的；于是，和定常能量密切相关，和系综平均值以及最可几值有关的量，$\varepsilon,\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}\ln V},\ln V,\overline{A_1|_\varepsilon},\cdots,a_1,\cdots$，或者 $\varepsilon,\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}\phi},\phi,\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\right)_{\phi,a},\cdots,a_1,\cdots$，是和热力学量最自然的相似，这些量中的大部分在定义时没有参考任何系综.

很自然地，我们要寻找正则和微正则系综中热力学现象的相似，这在很大程度上取决于我们如何面对这个问题，尤其依赖于我们是把能量还是温度当成独立变量.

很自然地把能量而不是温度看成是独立变量，因为普通力学提供了关于能量的完美定义，而与力学系统有关的对应于温度的某些观念是一个定义模糊的概念. 如果系统状态由能量和外部坐标给定，那么这个概念就没有完整定义，虽然就其本身而言定义十分清楚. 伴随着给定能量和外部坐标，微正则系综比任何其他系综和

单个相更好地代表了不完全定义的系统.当我们从这个角度面对这一问题,我们的定理将自然地和这样系综中的平均值,或者最可几值有关.

在此情形下,如何选择式(485)或(489)中的变量将部分地由它们依附于平均值和可几值的相对重要性而确定.一般说来平均值是最重要的,它们更有助于自身的解析变换.这样将优先考虑 $\ln V$ 是熵的相似量的系统.此外,如果设 $\phi$ 与熵相似,我们就会面临对于 1 或 2 自由度系统必须作各种例外考虑的尴尬.

另一方面,$\phi$ 的定义可能被认为比 $\ln V$ 更为简单.如果变量选择由熵和温度相似的简单性决定,那么似乎 $\phi$ 应该是首选.在这些量的定义中,首先定义 $V$,$e^{\phi}$ 通过微分从 $V$ 导出.这给出了这些量之间最简单的解析形式.然而就概念而言,把 $V$ 看成是从 $e^{\phi}$ 通过积分导出可能更为自然.在所有情况下,$e^{\phi}$ 可以独立于 $V$ 而定义,并且其定义不要求确定 $V$ 的零点,因此可能更为简单(有时候这是一个很棘手的问题).事实上,当 $V$ 的定义对实际目标而言变得虚幻时,$e^{\phi}$ 仍可能存在,而其积分变得发散.

当把温度看成独立变量时,情况完全不同,我们必须考虑一个被描述为具有某个温度和外部坐标值的系统.这里同样的是系统状态没有完全定义,相比于任何单个的相,系综更好地代表系统的状态.那么这一类最能代表不完整定义状态的系综,其性质是什么呢?

当希望使一个物体达到某一温度时,我们把它放在适当温度的热源中,当热平衡已经建立时,我们说该物体具有和热源相同的温度.我们把第二个具有标准性质的物体放到该热源中,称之为温度计,并且说,第一个物体、热源和温度计具有同样的温度.

但是该环境下的物体、热源和温度计,即使完全隔离了外部的影响(理论讨论中可以很方便作这样的假设),它们的相、能量以及其他方面仍会不断变化,虽然我们的观察手段不足以精细到让我们察觉这些变化.

经过一定时间后整个系统经历的这一系列相不全部由能量确定,还可能依赖于其他方面的初始相.此时,由微正则分布得到的系综,包括了按比例结合而成的所有可能的时间系综,相比于单个时间系综,更好地反映了热源的效果.实际上,单个的时间系综如果不是微正则系综,对一般讨论而言,是不够明确的一个概念.因而,当假定物体放在热源中时,我们将注意力转到这样得到的微正则系综上.

如果假设构成热源的物质数量增加,微正则系综中物体和温度计的能量涨落也将增加,但不是没有界限.热源能量的涨落,和其总能量相比,随着热源物质的数量增加而无限减小,并且当热源物质数量增加到足够的程度,这一涨落在某种意义上可以忽略.物体的相,以及温度计的相构成的系综,随着物质数量的无限增加,接近于标准形式.很容易看出这一极限形式就是我们描述的正则分布.

我们把第一次提到的物体、热源和温度计(如果有的话)组成的整个系统的能量记为 $\varepsilon$,并且假定整个系统具有模量为 $\Theta$ 的正则分布.通过式(205)得到

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}=\Theta^2\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\Theta},$$

并且由于

$$\overline{\varepsilon_{\mathrm{p}}}=\frac{n}{2}\Theta,$$

因此有

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\Theta}=\frac{n}{2}\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}\,\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}.$$

如果把均方值的涨落记为 $\Delta\varepsilon$，我们得到

$$(\Delta\varepsilon)^2=\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}.$$

如果设

$$\Delta\Theta=\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}\Delta\varepsilon,$$

$\Delta\Theta$ 将近似代表 $\Theta$ 的增量，它将引起能量平均值的增加，其增量为均方值的涨落. 因此这些等式给出

$$(\Delta\Theta)^2=\frac{2\Theta^2}{n}\frac{\mathrm{d}\,\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}},$$

这表明可以通过增加热源的物质量从而无限地减小 $\Delta\Theta$.

现在我们的正则系综由无穷多微正则系综组成，这些能量为常数的微正则系综的区别在于其能量值不同. 如果单独考虑正则系综中第一个物体的相，这些相将形成一个具有相同模量的正则系综. 这个由第一个物体组成的正则系综由属于不同微正则系综的各部分组成，这些微正则系综由正则系综分割而成.

现在我们设想主要正则系综的模量增加 $2\Delta\Theta$，平均能量增加 $2\Delta\varepsilon$. 单独考虑的第一个物体相组成的正则系综的模量将增加 $2\Delta\Theta$. 我们可以认为由主要正则系综分割而成的无限小微正则系综，其每个系综的能量增加了 $2\Delta\varepsilon$. 我们考察这些微正则系综中第一个物体的相是如何被影响的. 假定它们受影响的方式相同，这是因为所有引起人们注意的区别可视为很小. 因此，由它们组成的正则系综也将受到同样方式的影响. 但是我们知道该系综是如何受影响的，就是通过其模量增加 $2\Delta\Theta$. 当热源数量无限增加时，增加模量带来的影响消失.

因此，在热源数量为无限大的时候，其中一个微正则系综增加 $2\Delta\varepsilon$ 能量，这对其包含的第一个物体相的能量分布不产生影响. 但 $2\Delta\varepsilon$ 高于微正则系综间能量差的平均值，因此不同微正则系综中的能量分布相同，并且必须是正则的，就像它们聚集形成的那个系综.[①]

---

① 为了领会上述推理，应该理解，正则系综中第一个物体的能量差在这里没有被看成是消失的量. 为了加深人们的印象，你可以想象人们具有感知这些细微差别的能力. 当热源的量足够增加时，这些属于一个微正则系综的部分相和属于另一个微正则系综的部分相之间的差别仍然是感觉不到的.

作为一个普遍定理，可以这样表述——如果一个大量自由度的系统具有微正则分布，那么任何其中很小的一部分都可以看成是正则分布.①

因此，如果设想温度是由实际过程产生的状态，那么具有精确数学推导所需精度的正则系综，最能代表具有给定温度物体的概念. 由于物体涨落随热源数量增加而增加，我们能够去除的仅仅是那些系综中代表给定温度物体概念的随机部分，通过设置无限大热源，把我们带回正则分布.

如果不提及单位和零点的差别，以及它们的数值表示，温度和熵与它们在统计力学中相似概念的比较是不完全的. 如果把统计力学的概念应用到这些物体中，就像通常在热力学中考虑的那样，动能和能量具有相同的数量级，但自由度数目相当大，那么，$\Theta$，$\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\ln V$ 和 $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\phi$，$1/n$ 具有同一数量级，并且 $\bar{\eta}$，$\ln V$ 和 $\phi$ 中的可变部分与 $n$ 具有同一数量级.②因此，如果这些量代表温度和熵的概念，它们依然不能用通常的数量级来度量——这是必须牢记的一个事实，以确定什么数量级对人类的观察来说是可忽略的.

现在没有什么妨碍我们在统计公式中用物理上方便的单位来度量能量和时间. 但是一旦选定这些单位，$\Theta$，$\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\ln V$，$\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\phi$，$\bar{\eta}$，$\ln V$，$\phi$ 的数值就完全确定了. 并且为了把它们与温度和熵进行比较，这些数值依赖于任意单位，必须把所有 $\Theta$，$\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\ln V$，$\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}\phi$ 的值乘以一个常数（$K$），并且把所有 $\bar{\eta}$，$\ln V$，$\phi$ 的值除以同一个常数. 这个常数对所有物体都相同，仅仅依赖于采用的温度和能量单位. 对普通的单位，它具有与一般物体中原子数目相同的数量级.

我们无法确定 $K$ 的数值，因为它依赖于实验的物体分子数目. 然而，为了巩固我们的想法，可以寻找该值的一个表达式. 这基于非常可能的假设，该假设将展示我们如何自然地对该值进行估计，如果我们的观察力足够好，是能够认出单个的分子的.

如果单位质量的单原子气体包含 $\nu$ 个原子，并且可以看成是 $3\nu$ 个自由度的系统（情况大体如此），对正则分布，我们得到

$$\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}} = \frac{3}{2}\nu\Theta,$$

$$\frac{\mathrm{d}\,\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}\Theta} = \frac{3}{2}\nu. \tag{491}$$

如果记 $T$ 为温度，$c_V$ 为气体的定容热容（或者随着气体无限接近稀薄，其为潜热趋近的极限），则有

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}T} = c_V, \tag{492}$$

---

① 这里假定——没有这个假定，该定理就没有独特的意义——所考虑的部分系综可以看成具有单独的能量.

② 参见方程(124)，(288)，(289)和(314)；以及第 77 页.

这是因为我们可以把能量完全看成是动能. 设方程中的 $\epsilon_p$ 等于之前的 $\bar{\epsilon}_p$，事实上用来取平均的单个值对人类的观察力来说是相等的. 这样得到

$$\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}T} = \frac{2c_V}{3\nu},$$

因而有

$$\frac{1}{K} = \frac{2c_V}{3\nu}. \tag{493}$$

该值是物理学家认可的常数，独立于单原子气体的种类.

我们也可以采用稍微不同的形式表达 $K$ 的值，物理学家习惯于通过该间接方法来确定 $c_V$. 由于气体分子质心运动的动能很容易表达为

$$\frac{3}{2}pV,$$

其中 $p$ 和 $V$ 表示压强和体积. 这样的气体正则系综中同样能量的平均值为

$$\frac{3}{2}\Theta V,$$

其中 $N$ 表示气体分子的数目，这两个方程相等就能得到

$$pV = \Theta N, \tag{494}$$

因而

$$\frac{1}{K} = \frac{\Theta}{T} = \frac{pV}{NT}. \tag{495}$$

现在玻义耳(Boyle)，查理(Charles)和阿伏伽德罗(Avogadro)定律可以表述为方程

$$pV = ANT, \tag{496}$$[①]

其中 $A$ 是一个常数，只依赖于能量和温度的单位. 由于可以表达为与气态物质中的实际分子数有关，因此 $1/K$ 被称为玻义耳，查理和阿伏伽德罗定律的常数.

由于这一数目对我们而言是未知的，用相对值表示这一定律更为方便. 如果把气体的分子量记为 $M$，就是说，从正比于各种分子量和原子量的数据表中选取一个数据，如假定氢原子的原子量为 1，那么玻义耳，查理和阿伏伽德罗定律可以写成更为实用的形式

$$pV = A'T\frac{m}{M}, \tag{497}$$

其中 $A'$ 是常数，$m$ 是所考虑气体的质量. 显然，$1/K$ 等于该形式定律中的常数乘以(实际的)氢原子质量，或者分子量表中作为质量基准的其他原子和分子的质量.

下一章我们将考虑当系统中物质的量看成是可变的，或者，如果系统包含一种以上的物质，几类物质的数量是独立变量时，统计平衡理论要进行的必要修改. 这将给我们提供统计方程的另一套变量，对应热力学方程中扩展的形式.

---

① 译者注：这里的 $A$ 相当于玻尔兹曼常数 $k_B$.

# 第15章

# 分子组成的系统

相的一般定义与特殊定义
关于一般相与特定相的统计平衡
巨系综，小系综
巨正则系综
$\Omega$ 必须有限
获得或失去分子时的平衡态
巨正则系综中任意量的平均值
微分方程在形式上等同于热力学基本微分方程
任意一类分子数目的平均值($\nu$)
$(\nu-\bar{\nu})^2$ 的平均值
指数的比较
当系统中粒子数可变时，一般相的平均概率指数对应于熵

物质的特性使我们对某些系统的动力学特别关注，这类系统可以由大量完全相似的粒子构成，也可以由大量的几种粒子组成，每一种粒子之间完全相似. 我们因而将继续考虑由这样的粒子组成的系统，不管粒子数目是否很大，并且将特别考虑这些系统构成系综的统计平衡. 要考虑的这类系统的变化之一就是系统中所包含各种物质粒子数目的变化，以及与各种粒子从一个系综进入另一个系综这一趋势部分相关的两个系综之间的统计平衡问题.

首先我们必须精确定义这一类系综统计平衡的含义. 统计平衡的本质是进入任意给定相范围内系统数目的持久性. 因此必须给出此时的术语“相”的定义. 如果两个相的差别仅仅在于某种完全相似粒子之间交换了位置，那么它们究竟是同一相还是不同相？ 如果粒子可以看成是不可分辨的，那么，把这些相看作等价的符合统计方法的精神. 实际上，要知道在我们考察的这类系综中，不同系统的粒子之间除质量之外，可能没有其他身份识别. 如果一个系统内 $\nu$ 个粒子完全相似，并和另一个系统 $\nu$ 个粒子完全相似，就无法区分第二个系统中任何一个粒子和第一个系统中任何一个粒子的差别. 如果这样的系统客观存在，那么情况就是如此. 但这很难应用到想象的情况. 在我们已经考察和即将考察的案例中，不仅有可能设想系综相似系统的运动如同单个系统运动那样简单，实际在很大程度上就是为了更清楚地表示单个系统的运动，我们才采用了系综这一概念. 系统中几个粒子的完全相似丝毫不会干扰一种情况下特定粒子与另一种情况下特定粒子的识别. 要解决的问题在于这样的定义在讨论时是否方便实用.

现在的目标经常要求我们使用**相**、**相密度**、**统计平衡**这些术语，以及关于相似粒子的位置交换并不改变相之假设的其他相关条款. 我们关注的其他问题也都是基于相的这一定义. 把该定义下的相称为一般相. 但是我们也有义务讨论狭义定义的相（相似粒子的位置交换看成相发生了变化），称为专门定义的相，或简称特定相. 特定相的解析描述比一般相更为简单. 并且把多重积分扩展到所有可能的特定相比扩展到所有可能的一般相更为简单.

很显然，如果 $\nu_1, \nu_2, \cdots, \nu_h$ 是系统中不同种类粒子的数目，那么包含在一个一般相中的特定相数目由连乘 $\nu_1!\ \nu_2!\ \cdots\nu_h!$ 表示，并且一个一般相的概率密度是它代表的所有特定相的概率密度之和. 当特定相的概率密度相等时，一般相的概率密度等于特定相的概率密度乘以 $\nu_1!\ \nu_2!\ \cdots\nu_h!$. 同样很明显，即使没有特定相的统计平衡，仍有一般相的统计平衡，但反过来不成立.

一个粒子具有几个等价位置的情况会出现类似的问题. 粒子从一个位置到另一个位置的变化是否会改变相？ 特定相会受到影响，显得更为自然和具有逻辑性，而一般相则不受影响. 包含在一般相中的特定相数目则是 $\nu_1!\ \kappa_1^{\nu_1}\nu_2!\ \kappa_2^{\nu_2}\cdots\nu_h!\ \kappa_h^{\nu_h}$，其中 $\kappa_1, \kappa_2, \cdots\kappa_h$ 表示属于各类粒子等价位置的数目. 在这里无限大 $\kappa$ 的情况需要特别的关注. 这并不表示公式由此产生的复杂性会受到任何实际优势的补偿. 原因是在真正感兴趣的问题中，粒子的各等价位置总是具有相同的可能. 就这点来说，

同一粒子的等价位置完全不同于 $\nu$ 个粒子以 $\nu!$ 种不同的方式分布在 $\nu$ 个不同位置上. 因此应该理解为,尽管同一粒子的不同位置在物理上是等价的,它们构成了一般相与特定相的差别. 因此包含在一般相中的特定相数目总是由连乘 $\nu_1!\ \nu_2!\ \cdots\nu_h!$ 给出.

前面几章考虑的系综仅仅在相这一点有差别,现在我们假定构成系综的系统由各种类型的粒子组成,它们不仅有相的差别,还有包含的粒子数目的差别. 系综中所有系统的外部坐标从现在开始假定为具有相同的值,并且如果改变的话,就一起变化. 为了区别,这样的系综称为**巨系综**,并且系统仅有相的差别的系综是**小系综**. 因此,巨系综由众多小系综构成. 到目前为止我们讨论的系综都是小系综.

设 $\nu_1,\cdots,\nu_h,\cdots$ 表示系统中不同种类的粒子数目,$\varepsilon$ 是系统能量,$q_1,\cdots,q_n$,$p_1,\cdots,p_n$ 是粒子坐标和动量. 如果粒子具有质点的性质,系统的坐标数目($n$)等于 $3\nu_1+\cdots+3\nu_h$. 但是如果粒子的性质不那么简单,例如刚体,必须考虑它们的取向,或者它们每一个由几个原子构成,以至于自由度多于 3,则系统的坐标数目等于 $\nu_1,\nu_2,\cdots$ 乘以相关类别粒子自由度数目之和.

考虑一个系综,其系统由多种粒子组成,每一种有 $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 个粒子,坐标和动量处于 $q_1$ 和 $q_1+\mathrm{d}q_1$,$p_1$ 和 $p_1+\mathrm{d}p_1$,…之间的系统数目表达为

$$\frac{N\mathrm{e}^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{498}$$

其中 $N,\Omega,\Theta,\mu_1,\cdots,\mu_h$ 是常数,$N$ 为系综中系统总数. 表达式

$$\frac{N\mathrm{e}^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!} \tag{499}$$

显然表示特定相的系综相密度. 因此,表达式

$$\frac{\mathrm{e}^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1\cdots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!} \tag{500}$$

是特定相的概率密度. 显然,对交换同一类粒子得到的所有 $\nu_1!\ \cdots\nu_h!$ 个相,其值相同. 一般相的概率密度是特定相概率密度的 $\nu_1!\ \cdots\nu_h!$ 倍,即

$$\mathrm{e}^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}. \tag{501}$$

所描述的系综处于**正则分布**,并且称常数 $\Theta$ 为模量. 这显然就是我们所称的巨系综. 组成其的小系综具有正则分布,根据第 4 章的定义,这是因为表达式

$$\frac{\mathrm{e}^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!} \tag{502}$$

对每个小系综是常数. 因此,对特定相而言,巨系综处于统计平衡.

如果一个系综,无论是巨系综还是小系综,就一般相而言等价于正则分布的系综,就说它的分布对于一般相是正则的. 这样的系综对于一般相显然处于统计平衡,虽然对特定相可能不成立.

如果把巨系综中一般相的概率指数记为 $H$,对正则分布我们得到

$$H = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \cdots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\Theta}. \tag{503}$$

可以看到 $H$ 是 $\varepsilon$ 和 $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 的线性函数；当巨系综中一般相的概率指数是 $\varepsilon$ 和 $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 的线性函数时，对一般相而言系综具有正则分布.

常数 $\Omega$ 可以由下面的方程确定：

$$N = \sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\int_{\text{所有相}}\cdots\int \frac{N\mathrm{e}^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{504}$$

或

$$\mathrm{e}^{-\frac{\Omega}{\Theta}} = \sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\frac{\mathrm{e}^{\frac{\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}\int_{\text{所有相}}\cdots\int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{505}$$

其中由 $\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}$ 表示的多重求和包括对每一个 $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 从 0 开始的所有积分求和，并且多重积分(对多重求和的每一项需要单独估算) 扩展到系统具有指定数目各类粒子的所有(特定) 相. 最后一个方程中的多重积分可以用 $\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}}$ 表示. 参见方程(92). 因此可以写出

$$\mathrm{e}^{-\frac{\Omega}{\Theta}} = \sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\frac{\mathrm{e}^{\frac{\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\psi}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}. \tag{506}$$

应该看到求和包括所有符号 $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 有零值的项. 因此，虽然考察粒子数为零的系统并无意义，但是当我们考察由少量粒子构成的系统时，该特殊情况不能排除在外. 在此情况下，$\varepsilon$ 是常数，并且没有积分要计算. 因此有①

$$\mathrm{e}^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}, \quad \text{即} \quad \psi = \varepsilon.$$

此时 $\varepsilon_p$ 的值显然为 0. 但是 $\varepsilon_q$ 包含一个任意常数，通常根据计算方便来确定，这样 $\varepsilon_q$ 和 $\varepsilon$ 不一定随 $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 消失而消失.

除非 $-\Omega$ 的值是有限的，否则公式容易使人产生错觉. 在考虑小系综是正则分布时，我们已经发现必须排除 $-\psi$ 不具有有限值的情况.②这里同样需要排除这一情况，以使得 $-\psi$ 对任意有限 $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 是有限的. 这并不一定非要让式(506)中的多个系列有限. 然而，可以观察到，如果对 $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 的所有值，有

$$-\psi \leqslant c_0 + c_1\nu_1 + \cdots + c_h\nu_h, \tag{507}$$

其中 $c_0,c_1,\cdots,c_h$ 是常数或者是 $\Theta$ 的函数，就得到

$$\mathrm{e}^{-\frac{\Omega}{\Theta}} \leqslant \sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\frac{\mathrm{e}^{\frac{c_0+(\mu_1+c_1)\nu_1+\cdots+(\mu_h+c_h)\nu_h}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!},$$

即

---

① 这个结论可能显得有点不自然. 原来 $\psi$ 的定义不能视为适用于没有自由度的系统. 因此我们更偏向于把这些方程视为在此种情况下对 $\psi$ 的定义.

② 参见第 4 章，第 27 页.

$$e^{-\frac{\Omega}{\Theta}} \leqslant e^{\frac{c_0}{\Theta}} \sum_{\nu_1} \frac{e^{\frac{\mu_1+c_1}{\Theta}\nu_1}}{\nu_1!} \cdots \sum_{\nu_h} \frac{e^{\frac{\mu_h+c_h}{\Theta}\nu_h}}{\nu_h!},$$

也即

$$e^{-\frac{\Omega}{\Theta}} \leqslant e^{\frac{c_0}{\Theta}} e^{e^{\frac{\mu_1+c_1}{\Theta}}} \cdots e^{e^{\frac{\mu_h+\nu_h}{\Theta}}},$$

则

$$-\frac{\Omega}{\Theta} \leqslant \frac{c_0}{\Theta} + e^{\frac{\mu_1+c_1}{\Theta}} + \cdots + e^{\frac{\mu_h+\nu_h}{\Theta}}. \tag{508}$$

那么，当满足条件式(507)时，$-\Omega$ 的值是有限的. 因此如果假设 $-\Omega$ 有限，我们就不需要排除任何和自然界类似的情况.①

对所述系综的兴趣在于它可能处于统计平衡的这一事实，这些系综与处于正则分布并具有同样 $\Theta$ 值和同样系数 $\mu_1, \mu_2, \cdots$ 的其他巨系综，既有能量交换，又有粒子交换. 如果两个系综中这些常量的值不相等，环境允许能量和粒子交换，那么就不存在统计平衡.

关于能量交换，和第 4 章中提到的小系综完全相同，不需要特别的讨论. 交换粒子的问题在一定程度上是类似的，可以用相似的方式来处理. 假定有两个特定相是正则分布的巨系综，具有相同模量和系数 $\mu_1, \cdots, \mu_h$，我们考虑两个系综中每一个系统合并后得到的所有系统的新系综.

第一个系综一般相的概率密度可以表述为

$$e^{\frac{\Omega'+\mu_1\nu_1'+\cdots+\mu_h\nu_h'-\varepsilon'}{\Theta}}. \tag{509}$$

特定相的概率密度表述为

$$\frac{e^{\frac{\Omega'+\mu_1\nu_1'+\cdots+\mu_h\nu_h'-\varepsilon'}{\Theta}}}{\nu_1'!\cdots\nu_h'!}. \tag{510}$$

这是因为每个一般相包括了 $\nu_1!\cdots\nu_h!$ 个特定相. 第二个系综中一般相和特定相的概率密度分别是

$$e^{\frac{\Omega''+\mu_1\nu_1''+\cdots+\mu_h\nu_h''-\varepsilon''}{\Theta}}, \tag{511}$$

和

$$\frac{e^{\frac{\Omega''+\mu_1\nu_1''+\cdots+\mu_h\nu_h''-\varepsilon''}{\Theta}}}{\nu_1''!\cdots\nu_h''!}. \tag{512}$$

由第一个系综中各系统和第二个系综中各系统组成的第三个系综一般相的概率密度，是其中各组合系统一般相的概率密度乘积，因此表述为

$$e^{\frac{\Omega'''+\mu_1\nu_1'''+\cdots+\mu_h\nu_h'''-\varepsilon'''}{\Theta}} \tag{513}$$

其中 $\Omega''' = \Omega' + \Omega''$，$\varepsilon''' = \varepsilon' + \varepsilon''$，$\nu''' = \nu_1' + \nu_1''$，$\cdots$. 可以看到 $\nu_1'''$，$\cdots$代表第三个系综

① 如果外部坐标确定某一体积，系统局限其中，则与式(507)相反的情况意味着能够通过推挤无限量的物质进入一个有限体积得到无限大的功.

各种粒子的数目，$\varepsilon'''$是系综能量；另外，$\Omega'''$是常数. 因此第三个系综是类分相的正则分布.

如果第三个系综中同一个一般相的所有系统平均分布在该一般相所包含的 $\nu_1'''!\cdots\nu_h'''!$ 个特定相中，那么特定相的概率密度为

$$\frac{e^{\frac{\Omega'''+\mu_1\nu_1'''+\cdots+\mu_h\nu_h'''-\varepsilon'''}{\Theta}}}{\nu_1'''!\cdots\nu_h'''!}. \tag{514}$$

然而，实际上，第三个系综中任何特定相的概率密度为

$$\frac{e^{\frac{\Omega'''+\mu_1\nu_1'''+\cdots+\mu_h\nu_h'''-\varepsilon'''}{\Theta}}}{\nu_1'!\cdots\nu_h'!\nu_1''!\cdots\nu_h''!}. \tag{515}$$

该结果由第一个和第二个系综中特定相的概率密度相乘而得到. 公式(514)和(515)的差别基于如下事实：和式(513)相关的一般相不仅包括第三个系综中具有相概率密度式(515)的特定相，还包括交换复合系统之间的相似粒子产生的特定相. 这部分概率密度显然为零，因为它们不出现在系综中.

第三个系综对一般相和特定相而言都处于统计平衡，这是因为构成该系综的两个原系综处于统计平衡. 统计平衡不依赖于第一个和第二个系综之间的模量和系数 $\mu_1,\cdots,\mu_h$ 是否相等. 它仅仅依赖于下列事实：两个原系综分别处于统计平衡，并且系综之间没有相互作用，两个系综结合形成第三个系综纯粹是名义上的，不涉及物理的联系. 系统的这一独立性，物理上由阻止粒子从一个系统进入另一个系统的力，或阻止进入相互作用力程的力决定，数学上用划分系统空间的粒子无限大能量来表示. 这样的空间称为隔板.

现在如果假定合并原系综的两个系统时，力修改为对所有隔板空间的粒子，能量不再是无穷大，而在部分空间中能量减小，这样粒子有可能从一个系统进入到另一个系统，引起复合系统能量函数 $\varepsilon'''$的变化，方程 $\varepsilon'''=\varepsilon'+\varepsilon''$不再成立. 现在如果第三个系综的概率密度由式(513)和新函数 $\varepsilon'''$表示，我们将得到关于一般相的统计平衡，虽然不是特定相的统计平衡. 但是这仅仅需要第三个系综分布的些许变化，[①]那就是其中有粒子转移的相对少数系统，添加到结合了两个原有系综的多数系统. 处于统计平衡的系综及合并两个原有系综所得新系综之间的差别可以无限减小，尽管粒子仍有可能从一个系统进入另一个系统. 在这个意义上可以说，在某些情况下，合并了两个给定系综的新系综关于一般相仍可视为(近似的)处于统计平衡状态. 这些情况指的是当粒子被允许在合并的系统之间进出，此时完全不存在特定相的统计平衡，并且如果所给系综关于一般相并未处于同样的 $\Theta$ 值和同样的 $\mu_1,\cdots,\mu_h$ 值的正则分布，此时一般相的统计平衡也完全不复存在.

---

① 人们将看到，就分布而言，非常大和无限大的 $\varepsilon$ 值(对某些相)实际上几乎是一回事——一个代表排斥整个相，另一个表示排斥几乎整个相. 因此，$\varepsilon$ 值无限大的变化(对某些相而言)可能代表了分布中可忽略不计的变化.

同样很明显，这一考虑将分别应用于多种类型的粒子. 我们可以减小隔板空间内一种粒子的能量，而保持另一种粒子能量不变. 这是“半透”膜的数学表述. 当两个系综具有相同的 $\mu_1$ 和 $\Theta$ 值，仅仅下标 $()_1$ 表示的粒子可以穿透隔膜，其统计平衡的必要条件将得到满足，即使其他系数 $\mu_2$，…有可能不同.

巨系综具有正则分布的这个重要性质将促使我们进一步探讨这类系综的其他性质，特别是组成巨系综的几个小系综中系统的相对数目，巨系综中重要量的平均值，以及偏离平均值的均方值.

从各类粒子数目为 $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 的巨正则系综中随机选取一个系统的概率，由多重积分表示为

$$\int\cdots\int_{\text{所有相}}\frac{\mathrm{e}^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{516}$$

或者

$$\frac{\mathrm{e}^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\psi}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}. \tag{517}$$

这可以称为小系综 $(\nu_1,\cdots,\nu_h)$ 概率. 显然所有这些概率之和为 1. 就是说

$$\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\frac{\mathrm{e}^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\psi}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}=1, \tag{518}$$

该结果和式(506)是一致的.

巨系综中任意量 $u$ 的平均值由下面的公式给出：

$$\bar{u}=\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\int\cdots\int_{\text{所有相}}\frac{u\mathrm{e}^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n. \tag{519}$$

如果 $u$ 仅是 $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 的函数，即在任何相同小系综的所有系统中，其值相同，那么公式简化为

$$\bar{u}=\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\frac{u\mathrm{e}^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\psi}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}. \tag{520}$$

此外，如果用 $\overline{u}|_{\text{grand}}$ 和 $\overline{u}|_{\text{petit}}$ 来区分巨系综和小系综中的平均值，可以得到

$$\overline{u}|_{\text{grand}}=\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\overline{u}|_{\text{petit}}\frac{\mathrm{e}^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\psi}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}. \tag{521}$$

这一章，我们处理的是巨系综，$\bar{u}$ 总是表示巨系综的平均值. 在前几章，$\bar{u}$ 表示小系综的平均值.

我们把方程(505)写成稍微不同的形式，即

$$\mathrm{e}^{-\frac{\Omega}{\Theta}}=\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\int\cdots\int_{\text{所有相}}\frac{\mathrm{e}^{\frac{\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{522}$$

该式中 $\Omega$ 是 $\Theta$ 和 $\mu_1,\cdots,\mu_h$ 的函数；也是隐含在 $\varepsilon$ 中的外部坐标 $a_1,a_2,\cdots$ 的函数. 如果我们把这些量作为变量进行微分，就得到

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{e}^{-\frac{\Omega}{\Theta}}\left(-\frac{\mathrm{d}\Omega}{\Theta}+\frac{\Omega}{\Theta^2}\mathrm{d}\Theta\right)\\
&=\frac{\mathrm{d}\Theta}{\Theta^2}\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\int_{\text{所有相}}\cdots\int\frac{(\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\varepsilon)\mathrm{e}^{\frac{\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n\\
&+\frac{\mathrm{d}\mu_1}{\Theta}\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\int_{\text{所有相}}\cdots\int\frac{\nu_1\mathrm{e}^{\frac{\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n\\
&+\cdots-\frac{\mathrm{d}a_1}{\Theta}\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\int_{\text{所有相}}\cdots\int\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}a_1}\frac{\mathrm{e}^{\frac{\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\cdots\nu_h!}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}q_n-\cdots
\end{aligned}
\tag{523}
$$

如果把该方程乘上 $\mathrm{e}^{\Omega/\Theta}$，并且和以前一样，把 $-\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}a_1$，$-\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}a_2$，…设为 $A_1$，$A_2$，…，结合式(519)表述的定律，我们得到

$$
\begin{aligned}
-\frac{\mathrm{d}\Omega}{\Theta}+\frac{\Omega}{\Theta^2}\mathrm{d}\Theta=&-\frac{\mathrm{d}\Theta}{\Theta^2}(\mu_1\bar{\nu}_1+\cdots+\mu_h\bar{\nu}_h-\bar{\varepsilon})\\
&+\frac{\mathrm{d}\mu_1}{\Theta}\bar{\nu}_1+\frac{\mathrm{d}\mu_2}{\Theta}\bar{\nu}_2+\cdots+\frac{\mathrm{d}a_1}{\Theta}\bar{A}_1+\frac{\mathrm{d}a_2}{\Theta}\bar{A}_2+\cdots.
\end{aligned}
\tag{524}
$$

就是说

$$
\mathrm{d}\Omega=\frac{\Omega+\mu_1\bar{\nu}_1+\cdots+\mu_h\bar{\nu}_h-\bar{\varepsilon}}{\Theta}\mathrm{d}\Theta-\sum\bar{\nu}_1\mathrm{d}\mu_1-\sum\bar{A}_1\mathrm{d}a_1. \tag{525}
$$

由于方程(503)给出

$$
\frac{\Omega+\mu_1\bar{\nu}_1+\cdots+\mu_h\bar{\nu}_h-\bar{\varepsilon}}{\Theta}=\bar{H}, \tag{526}
$$

上述方程可以写为

$$
\mathrm{d}\Omega=\bar{H}\mathrm{d}\Theta-\sum\bar{\nu}_1\mathrm{d}\mu_1-\sum\bar{A}_1\mathrm{d}a_1, \tag{527}
$$

另外，方程(526)给出

$$
\mathrm{d}\Omega+\sum\mu_1\mathrm{d}\bar{\nu}_1+\sum\bar{\nu}_1\mathrm{d}\mu_1-\mathrm{d}\bar{\varepsilon}=\Theta\mathrm{d}\bar{H}+\bar{H}\mathrm{d}\Theta. \tag{528}
$$

从这些方程中消去 $\mathrm{d}\Omega$，就得到

$$
\mathrm{d}\bar{\varepsilon}=-\Theta\mathrm{d}\bar{H}+\sum\mu_1\mathrm{d}\bar{\nu}_1-\sum\bar{A}_1\mathrm{d}a_1. \tag{529}
$$

如果设

$$
\psi=\bar{\varepsilon}+\Theta\bar{H}, \tag{530}
$$

$$
\mathrm{d}\psi=\mathrm{d}\varepsilon+\Theta\mathrm{d}\bar{H}+\bar{H}\mathrm{d}\Theta, \tag{531}
$$

可得到

$$
\mathrm{d}\psi=\bar{H}\mathrm{d}\Theta+\sum\mu_1\mathrm{d}\bar{\nu}_1-\sum\bar{A}_1\mathrm{d}a_1. \tag{532}
$$

相应的热力学方程为

$$
\mathrm{d}\varepsilon=T\mathrm{d}\eta+\sum\mu_1\mathrm{d}m_1-\sum A_1\mathrm{d}a_1, \tag{533}
$$

$$
\psi=\varepsilon-T\eta, \tag{534}
$$

$$\mathrm{d}\psi = -\eta \mathrm{d}T + \sum \mu_1 \mathrm{d}m_1 - \sum A_1 \mathrm{d}a_1. \tag{535}$$

这些是由热力学方程(114)和(117)推导得到的,其中考虑了组成物体的几种物质数量($m_1, m_2, \cdots$)的变化而必须加入的项.当度量组成物质($m_1, m_2, \cdots$)的单位和不同种类的分子和原子数目成正比时,方程的对应是最完美的.这些热力学方程中的量 $\mu_1, \mu_2, \cdots$可以定义为它们出现的任意一个方程的微分.①

如果把统计方程(529)和(532)与第 4 章给出并在第 14 章中作为热力学方程相似而讨论的式(114)和式(112)进行比较,我们会发现有很多不同.除了对应于这一章热力学方程的附加项,并且除了一种情况是在巨系综中取平均,另一种情况是在小系综取平均这一事实,熵、$H$ 和 $\eta$ 的相似在定义和数值上都很不相同.待我们确定 $\nu_1, \cdots, \nu_h$ 涨落的数量级后再回来讨论这一点.

如果把方程(518)对 $\mu_1$ 求导,然后乘以 $\Theta$,我们得到

$$\sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \left( \frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}\mu_1} + \nu_1 \right) \frac{\mathrm{e}^{\frac{\Omega + \mu_1 \nu_1 + \cdots + \mu_h \nu_h - \psi}{\Theta}}}{\nu_1! \cdots \nu_h!} = 0, \tag{536}$$

因而有 $\mathrm{d}\Omega/\mathrm{d}\mu_1 = -\bar{\nu}_1$,这和式(527)一致.再一次对 $\mu_1$ 和 $\mu_2$ 求导,并且设

$$\mathrm{d}\Omega/\mathrm{d}\mu_1 = -\bar{\nu}_1, \quad \mathrm{d}\Omega/\mathrm{d}\mu_2 = -\bar{\nu}_2$$

可以得到

$$\sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \left( \frac{\mathrm{d}^2\Omega}{\mathrm{d}\mu_1^2} + \frac{(\nu_1 - \bar{\nu}_1)^2}{\Theta} \right) \frac{\mathrm{e}^{\frac{\Omega + \mu_1 \nu_1 + \cdots + \mu_h \nu_h - \psi}{\Theta}}}{\nu_1! \cdots \nu_h!} = 0, \tag{537}$$

$$\sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \left( \frac{\mathrm{d}^2\Omega}{\mathrm{d}\mu_1 \mathrm{d}\mu_2} + \frac{(\nu_1 - \bar{\nu}_1)(\nu_2 - \bar{\nu}_2)}{\Theta} \right) \frac{\mathrm{e}^{\frac{\Omega + \mu_1 \nu_1 + \cdots + \mu_h \nu_h - \psi}{\Theta}}}{\nu_1! \cdots \nu_h!} = 0. \tag{538}$$

这些方程的左边部分代表了主括号量的平均值.因此有

$$\overline{(\nu_1 - \bar{\nu}_1)^2} = \overline{\nu_1^2} - \bar{\nu}_1^2 = -\Theta \frac{\mathrm{d}^2\Omega}{\mathrm{d}\mu_1^2} = \Theta \frac{\mathrm{d}\bar{\nu}_1}{\mathrm{d}\mu_1}, \tag{539}$$

$$\overline{(\nu_1 - \bar{\nu}_1)(\nu_2 - \bar{\nu}_2)} = \overline{\nu_1 \nu_2} - \bar{\nu}_1 \bar{\nu}_2 = -\Theta \frac{\mathrm{d}^2\Omega}{\mathrm{d}\mu_1 \mathrm{d}\mu_2} = \Theta \frac{\mathrm{d}\bar{\nu}_1}{\mathrm{d}\mu_2} = \Theta \frac{\mathrm{d}\bar{\nu}_2}{\mathrm{d}\mu_1}. \tag{540}$$

从方程(539)可以得到系综平均值很大时 $\nu_1$ 偏离该平均值的数量级.等式可以写成

$$\frac{\overline{(\nu_1 - \bar{\nu}_1)^2}}{\bar{\nu}_1^2} = \frac{\Theta}{\bar{\nu}_1^2} \frac{\mathrm{d}\bar{\nu}_1}{\mathrm{d}\mu_1}, \tag{541}$$

当 $\bar{\nu}_1$ 较大时,方程的右边部分一般比较小.较大的值不一定要排除在外,但它们必须局限在 $\mu$ 的非常小的范围内.因为,对所有 $\mu_1'$ 和 $\mu_1''$ 之间的 $\mu_1$ 值,如果有

$$\frac{\overline{(\nu_1 - \bar{\nu}_1)^2}}{\bar{\nu}_1^2} > \frac{1}{\bar{\nu}_1^{\frac{1}{2}}}, \tag{542}$$

① 对照 Transactions Connecticut Academy,第 3 卷,第 116 页.

那么，在同样范围内我们有

$$\frac{\Theta}{\bar{\nu}_1^{\frac{3}{2}}}\mathrm{d}\bar{\nu}_1 > \mathrm{d}\mu_1, \tag{543}$$

以及

$$\frac{1}{2}\Theta\left(\frac{1}{\bar{\nu}_1'^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\bar{\nu}_1''^{\frac{1}{2}}}\right) > \mu_1'' - \mu_1'. \tag{544}$$

因此差值 $\mu_1'' - \mu_1'$ 在数值上是一个小量. 为了对这样一个差值的重要性有一个概念，我们应该注意到公式(498)中，$\mu_1$ 乘以 $\nu_1$，并从它们的乘积减去能量. $\mu_1$ 值非常小的差别因此显得很重要. 但是由于 $\nu\Theta$ 总是小于系统动能，我们的公式表明 $\mu_1'' - \mu_1'$，即使乘上了 $\bar{\nu}_1'$ 或 $\bar{\nu}_1''$，仍可被视为小量.

现在我们能够理解所考虑系综(具有正则分布的巨系综)的主要特征，只要各种粒子的平均数与作为物理实验对象的物体分子数目具有同一数量级. 虽然系综的系统粒子数具有尽可能大的变化范围，除了系综中某些特定值之外，这些变化实际上处于不易察觉的狭小范围内. 而上述例外与自然界中的情况完全一致，就是与 $\Theta, \mu_1, \mu_2, \cdots$ 对应的某些热力学量使得物体中各式成分密度变得不确定，换言之，亦即物质多相共存的情况. 除了这些特殊情况，就人类感知能力而言，巨系综与小系综没有不同，也就是巨系综包含的任何一个小系综，其 $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2, \cdots$ 没有明显地不同于它们的平均值.

现在来比较 $H$ 和 $\eta$ 这两个量，我们已经知道其平均值(分别在巨系综和小系综中)对应熵. 由于

$$H = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \cdots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\Theta},$$

和

$$\eta = \frac{\psi - \varepsilon}{\Theta},$$

所以

$$H - \eta = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \cdots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta}. \tag{545}$$

部分差别是由于 $H$ 和一般相有关而 $\eta$ 和特定相有关. 如果把小系综中一般相的概率指数记为 $\eta_{\mathrm{gen}}$，我们得到

$$\eta_{\mathrm{gen}} = \eta + \ln\nu_1!\cdots\nu_h!, \tag{546}$$

$$H - \eta = H - \eta_{\mathrm{gen}} + \ln\nu_1!\cdots\nu_h!, \tag{547}$$

$$H - \eta_{\mathrm{gen}} = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \cdots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta} - \ln\nu_1!\cdots\nu_h!. \tag{548}$$

这是小系综 $(\nu_1, \cdots, \nu_h)$ 的概率指数形式.[①] 如果设

① 参见公式(517).

$$\frac{\psi_{\text{gen}}-\varepsilon}{\Theta}=\eta_{\text{gen}}, \tag{549}$$

其对应了方程

$$\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}=\eta, \tag{550}$$

我们就得到

$$\psi_{\text{gen}}=\psi+\Theta\ln\nu_1!\cdots\nu_h!,$$

和

$$H-\eta_{\text{gen}}=\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\psi_{\text{gen}}}{\Theta}. \tag{551}$$

当

$$\frac{\mathrm{d}\psi_{\text{gen}}}{\mathrm{d}\nu_1}=\mu_1,\quad \frac{\mathrm{d}\psi_{\text{gen}}}{\mathrm{d}\nu_2}=\mu_2,\quad \cdots① \tag{552}$$

时，上式有一个极大值.

用撇号区分对应于最大值的这些值，当 $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 和一般物体中的分子数目具有相同数量级时，我们近似得到

$$\begin{aligned}H-\eta_{\text{gen}}&=\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\cdots+\mu_h\nu_h-\psi_{\text{gen}}}{\Theta}\\&=\frac{\Omega+\mu_1\nu_1'+\cdots+\mu_h\nu_h'-\psi_{\text{gen}}'}{\Theta}-\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\text{gen}}}{\mathrm{d}\nu_1^2}\right)'\frac{(\Delta\nu_1)^2}{2\Theta}\\&\quad-\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\text{gen}}}{\mathrm{d}\nu_1\mathrm{d}\nu_2}\right)'\frac{\Delta\nu_1\Delta\nu_2}{\Theta}-\cdots-\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\text{gen}}}{\mathrm{d}\nu_h^2}\right)'\frac{(\Delta\nu_h)^2}{2\Theta}\end{aligned} \tag{553}$$

$$\mathrm{e}^{H-\eta_{\text{gen}}}=\mathrm{e}^{C}\mathrm{e}^{-\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\text{gen}}}{\mathrm{d}\nu_1^2}\right)'\frac{(\Delta\nu_1)^2}{2\Theta}-\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\text{gen}}}{\mathrm{d}\nu_1\mathrm{d}\nu_2}\right)'\frac{\Delta\nu_1\Delta\nu_2}{\Theta}-\cdots-\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\nu_h^2}\right)'\frac{(\Delta\nu_h)^2}{2\Theta}}, \tag{554}$$

其中

$$C=\frac{\Omega+\mu_1\nu_1'+\cdots+\mu_h\nu_h'-\psi_{\text{gen}}'}{\Theta}, \tag{555}$$

$$\Delta\nu_1=\nu_1-\nu_1',\quad \Delta\nu_2=\nu_2-\nu_2',\quad \cdots \tag{556}$$

这是系统$(\nu_1,\cdots,\nu_h)$的概率. $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 的值处于给定范围的概率由下面的多重积分给出

$$\int\cdots\int\mathrm{e}^{C}\mathrm{e}^{-\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\text{gen}}}{\mathrm{d}\nu_1^2}\right)'\frac{(\Delta\nu_1)^2}{2\Theta}-\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\text{gen}}}{\mathrm{d}\nu_1\mathrm{d}\nu_2}\right)'\frac{\Delta\nu_1\Delta\nu_2}{\Theta}-\cdots-\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\text{gen}}}{\mathrm{d}\nu_h^2}\right)'\frac{(\Delta\nu_h)^2}{2\Theta}}\mathrm{d}\nu_1\cdots\mathrm{d}\nu_h. \tag{557}$$

这表明，当 $\nu_1',\cdots,\nu_h'$ 非常大时，与 $\nu_1,\cdots,\nu_h$ 有关的巨系综的分布遵循“误差定律”. 该积分在 $\pm\infty$ 范围内的积分为 1. 这给出

$$\mathrm{e}^{C}\frac{(2\pi\Theta)^{\frac{h}{2}}}{D^{\frac{1}{2}}}=1, \tag{558}$$

---

① 严格地说，$\psi_{\text{gen}}$不是 $\nu_1,\nu_2,\cdots,\nu_h$ 的函数，除了这些变量的积分值. 然而通过适当的插值过程，我们可以假定其可以确定为连续函数.

或者

$$C = \frac{1}{2}\ln D - \frac{h}{2}\ln(2\pi\Theta), \tag{559}$$

其中

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\mathrm{gen}}}{\mathrm{d}\nu_1^2}\right)' & \left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\mathrm{gen}}}{\mathrm{d}\nu_1\mathrm{d}\nu_2}\right)' & \cdots & \left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\mathrm{gen}}}{\mathrm{d}\nu_1\mathrm{d}\nu_h}\right)' \\ \left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\mathrm{gen}}}{\mathrm{d}\nu_2\mathrm{d}\nu_1}\right)' & \left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\mathrm{gen}}}{\mathrm{d}\nu_2^2}\right)' & \cdots & \left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\mathrm{gen}}}{\mathrm{d}\nu_2\mathrm{d}\nu_h}\right)' \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\mathrm{gen}}}{\mathrm{d}\nu_h\mathrm{d}\nu_1}\right)' & \left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\mathrm{gen}}}{\mathrm{d}\nu_h\mathrm{d}\nu_2}\right)' & \cdots & \left(\frac{\mathrm{d}^2\psi_{\mathrm{gen}}}{\mathrm{d}\nu_h^2}\right)' \end{vmatrix} \tag{560}$$

也就是

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\mathrm{d}\mu_1}{\mathrm{d}\nu_1}\right)' & \left(\frac{\mathrm{d}\mu_1}{\mathrm{d}\nu_2}\right)' & \cdots & \left(\frac{\mathrm{d}\mu_1}{\mathrm{d}\nu_h}\right)' \\ \left(\frac{\mathrm{d}\mu_2}{\mathrm{d}\nu_1}\right)' & \left(\frac{\mathrm{d}\mu_2}{\mathrm{d}\nu_2}\right)' & \cdots & \left(\frac{\mathrm{d}\mu_2}{\mathrm{d}\nu_h}\right)' \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \left(\frac{\mathrm{d}\mu_h}{\mathrm{d}\nu_1}\right)' & \left(\frac{\mathrm{d}\mu_h}{\mathrm{d}\nu_2}\right)' & \cdots & \left(\frac{\mathrm{d}\mu_h}{\mathrm{d}\nu_h}\right)' \end{vmatrix} \tag{561}$$

现在，通过式(553)，一级近似下我们得到

$$\bar{H} - \bar{\eta}_{\mathrm{gen}} = C = \frac{1}{2}\ln D - \frac{h}{2}\ln(2\pi\Theta), \tag{562}$$

并且如果除以常数 $K$，[①]该量约化到熵的常用单位，有

$$\frac{\bar{H} - \bar{\eta}_{\mathrm{gen}}}{K} = \frac{\ln D - h\ln(2\pi\Theta)}{2K}. \tag{563}$$

很明显该量可以忽略，这是因为 $K$ 和一般物体分子数目具有相同数量级. 值得一提的是这里的 $\bar{\eta}_{\mathrm{gen}}$ 是巨系综中的平均值，而我们希望和 $H$ 比较的是小系综平均值. 但是正如我们看到的，在所考虑的情况下，对人类观察力而言，巨系综如同小系综，这一差别可以忽略.

因此，所讨论情况下由符号[②]

$$\overline{H_{\mathrm{gen}}}_{\mathrm{grand}}, \quad \overline{\eta_{\mathrm{gen}}}_{\mathrm{grand}}, \quad \overline{\eta_{\mathrm{gen}}}_{\mathrm{petit}}$$

表示的物理量之间的差别对人类观察力而言是不敏感的. 因此，差值

$$\overline{\eta_{\mathrm{gen}}}_{\mathrm{petit}} - \overline{\eta_{\mathrm{spec}}}_{\mathrm{petit}} = \nu_1!\cdots\nu_h!$$

是常数，只要数目 $\nu_1, \cdots, \nu_h$ 是常数. 此时，我们是采用 $\eta_{\mathrm{gen}}$ 的平均还是 $\eta_{\mathrm{spec}}$ 的平均

① 参见第 128,129 页.

② 这一段中，对较大的差值，$\overline{H_{\mathrm{gen}}}_{\mathrm{grand}}$ 和 $\overline{\eta_{\mathrm{spec}}}_{\mathrm{petit}}$ 已经用来表示在其他地方表示为 $\bar{H}$ 和 $\bar{\eta}$ 的那些量.

作为熵并不重要，因为这仅仅影响添加到熵中的积分任意常数. 但是当 $\nu_1, \cdots, \nu_h$ 的数目发生变化，就不可能再用指数描述特定相. 因为，当讨论同一物质具有不同数量时，物质的熵具有任意可加常数这一原理会受到限制. 此时，由一定量的某种物质确定的常数，可以由同种物质的所有量来确定.

为了加深理解，假定在相邻容器中有两部分相同的流体，整体熵等于部分熵之和，因而总熵是其中一部分熵的两倍. 假设打开中间阀门，两个容器中的流体相互扩散. 我们并不认为此时熵有什么改变，虽然气体或液体彼此扩散进入另一个容器. 然而对不同的流体，同样的扩散过程将使熵增加. 所以很明显，对一般相这是平衡态，而对于在熵计算中所涉及的特定相则不处于平衡态. 因此，除非在各种物质分子数为常数的热力学中，一般我们要用 $H$ 或 $\eta_{\mathrm{gen}}$ 的平均值，而不是 $\eta_{\mathrm{spec}}$[①] 的平均值来作为熵的等价.

① 译者注：原书中为 $\eta$.

# 译者后记

2012年中国科学技术大学出版社打算出版一套《物理学名家名作译丛》，吉布斯的《Elementary Principles in Statistical Mechanics》位列其中，由沈惠川老师负责.沈老师多年热心于将国外物理学名著介绍给国内读者，有这样一个翻译出版机会，非常兴奋，很快和出版社约定了好几本书的翻译任务.但他眼睛不太好，于是通过科学网找到我，问我是否有兴趣帮他一起翻译系列名著.我深知我的阅历还不够翻译吉布斯的这部绝世之作，正好沈老师找我商量的时候我在美国访学，便以此为推脱.沈老师知道我的顾虑后一直鼓励我，最后商定由我翻译，他来校对.2012年9月份签了出版合同，定下来一年后交稿.

想到还有一年的时间翻译吉布斯的这本书，我并没有很着急.其间沈老师问过几次进展，也只是说不要急.但我知道他比我着急，就请他先把目录翻译出来.然而第二年春天沈老师突发心脏病去世，最后交待有未完成的译著在我这里，后续的事情由我和出版社直接联系.这就是我翻译本书的缘由.

吉布斯早年对热力学研究做出了重要贡献.1873～1878年间，他发表了3篇被后人称为“吉布斯三部曲”的热力学论文，将热力学发展成为严密、完整的理论体系.然而，吉布斯本人并不满足于形式化的热力学方法.热力学是唯象宏观理论，它的参数需要通过实验获得，而无法由热力学理论本身确定.受到克劳修斯、玻尔兹曼和麦克斯韦等物理学家关于分子运动论思想的影响，吉布斯期望用力学定律和统计方法来阐明热力学定律.从19世纪80年代开始，吉布斯已明确形成了要写一部统计力学专著的打算.1892年，他写给英国物理学家瑞利勋爵的信中谈到了这一打算，并期望能从“统计力学”角度给出热力学的简明阐述.从系综思想的酝酿到本书写作完成，吉布斯花了将近20年.1902年，这部统计力学的经典著作作为耶鲁大学两百周年纪念丛书之一出版.在这本书中，吉布斯发展了麦克斯韦和玻尔兹曼关于系综的概念，建立起完整的系综理论，将热力学理性基础建立在力学的一个分支上，吉布斯把这个分支称为统计力学.他在前言中提到：“虽然从历史上看，统计力学源于热力学的研究，但非常值得发展为一门独立的学科.这不仅因为统计力学原理的优美和简洁，还因为这门学科产生出新的结论，以另一种完全不同于热力学的观点来看待原有结论.”

吉布斯用坐标和动量构成的相空间描述系统的状态，考察系统在相空间中

的状态分布，导出了相密度守恒原理.他提出了正则系综、微正则系综和巨正则系综等三种系综，提出并发展了统计平均、统计涨落和统计相似三种方法，并利用完整的相似理论，按照严格的逻辑程序，从力学推出了热力学的全部结论，为温度、熵、自由能等热力学量找到了统计力学中的相应物理量，从而建立了和热力学经验公式一致的统计力学理论体系.

在吉布斯之前，麦克斯韦和玻尔兹曼的分子运动理论已经着手引入统计研究的方法，他们把系统分为多个部分，对分子结构和分子间相互作用采用具体假设，得到了体系内部粒子能量分布的统计规律.吉布斯发现这种统计方法过于依赖物质结构的假设，应用到双原子分子气体以及固体等系统将遇到严重困难."如果放弃构建关于物质结构假说的种种企图，把统计力学当成理性力学的一个分支，我们就可以避免最严重的困难."吉布斯认为"整体比部分简单"，他把分子构成的系统看成一个整体，作为系综的一个局部进行考察，建立关于体系整体行为的分布函数，从而避开了关于系统内部结构的种种困难.吉布斯建立的系综统计比麦克斯韦和玻尔兹曼的统计方法更具普遍性，甚至可以应用到量子统计.

追求普遍性是吉布斯工作的一贯思想，他用动量、坐标、哈密顿量等抽象力学符号描述分子状态.直到最后一章关于巨正则系综的讨论，吉布斯才引入不可分辨粒子引起的修正，"把纯粹的热力学定律与更像是属于物质特性理论的特别修正清晰地分开似乎更令人满意".他引入一般相(generic phase)的概念描述粒子的位置交换并不改变系统原来状态的情况.这是一个全新的思想，后来发展为量子力学中的全同粒子概念.

本书的完成要特别感谢汪秉宏老师.和出版社商量后，我请到了汪秉宏老师作校对.汪老师工作很忙，非常感谢他认真负责地校对了所有文字.本书的翻译尽可能保留了原著的表述，但由于原著中一些概念以及数学表达和现在我们通常使用的有所不同，在汪老师的建议下，作了统一修订和注释.

吉布斯的系综理论离我们有一百多年了，这期间统计物理又有了新的发展和新的理解.感谢上海交通大学敖平教授和香港浸会大学汤雷翰教授对吉布斯著作中译本出版的肯定以及关于吉布斯系综理论的评述.

在这里我要感谢中国科学技术大学出版社的编辑.我印象中编辑似乎应该是两鬓斑白、有条不紊的老师，但实际上他们是一群充满活力又十分敬业的年轻人.由于沈惠川老师的突然离去，给本书的翻译出版带来了很多新问题，这些都在编辑老师的高效运作下一一解决.另外要感谢我的学生陶涛，他协助我校对了原著中所有的公式，仔细推导了其中一些公式，纠正了一些印刷错误.本书

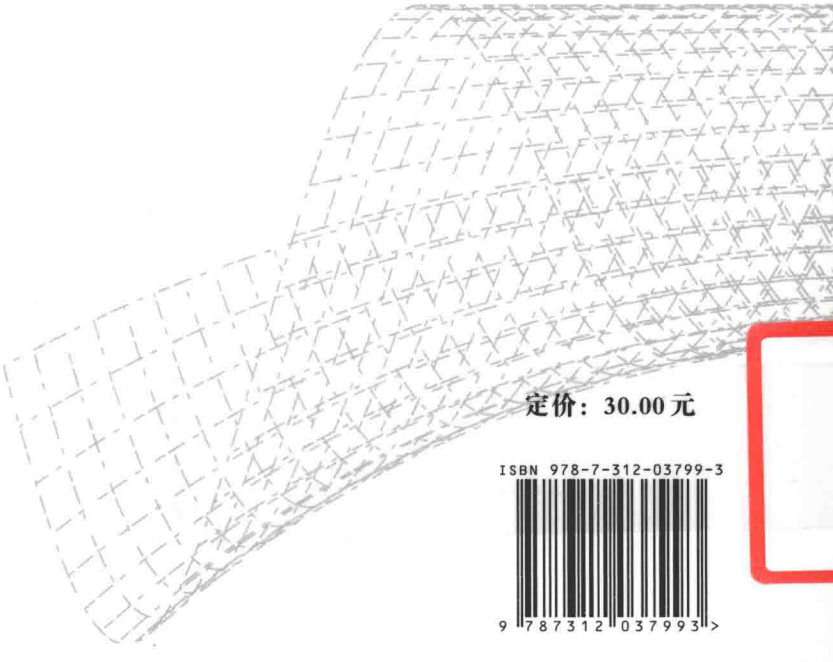
经过修订的部分公式，其在原著中的相应形式放在了正文下面的脚注中，方便读者查阅.

最后，谨以本书奉献给有志于热力学及统计物理教学与研究的广大高校师生，作为培养独立科学精神的参考，与大家共勉.由于译者水平所限，欢迎读者反馈本书中的错误和不妥之处，也欢迎各位老师同学参与讨论.

毛俊雯

2015 年 12 月于湖州师范学院

选题编辑　肖向兵
责任编辑　饶静云
封面设计　周　全



定价：30.00 元

ISBN 978-7-312-03799-3

[General Information]
书名=统计力学的基本原理
作者=约西亚·威拉德·吉布斯著
页数=146
SS号=14107296
DX号=
出版日期=2016.05
出版社=合肥中国科学技术大学出版社

封面
书名
版权
前言
目录
第1章　相体积守恒原理
第2章　相体积守恒原理在误差理论中的应用
第3章　相体积守恒原理在运动微分方程积分中的应用
第4章　正则相分布，其中概率指数是能量的线性函数
第5章　正则系综的平均值
第6章　位形空间与速度空间的相体积
第7章　正则系综平均值的进一步讨论
第8章　系统能量的重要函数
第9章　函数φ与正则分布
第10章　微正则系综的相分布，其中所有系统具有相同的能量
第11章　各种相分布的极大值性质和极小值性质
第12章　经历长时间后系统与系综的运动
第13章　各种过程对系综的影响
第14章　热力学相似的讨论
第15章　分子组成的系统
译者后记
封底