§ 7.2 理想气体的物态方程

一、理想气体（考虑单原子分子理想气体）

气体分子之间的相互作用势能被忽略。 $\boxed{r=3}$

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)$$

二、配分函数

$$Z_1 = \int \cdots \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} \frac{dxdydzdp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

$$= \frac{1}{h^3}\iiint dxdydz \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta p_y^2}{2m}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta p_z^2}{2m}} dp_z$$

$$Z_1 = V\left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2}$$

三、物态方程

$$p=\frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\left[\ln V+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)\right]=\frac{N}{\beta V}$$

$$p=\frac{NkT}{V}$$

四、内能

$$U=-N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}=-N\frac{\partial}{\partial \beta}\left[\ln V+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)\right]$$

$$U=\frac{3}{2}NkT$$

经典极限条件 $e^{\alpha} >> 1$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1} \qquad e^{a} = \frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} >> 1$$

经典条件下：

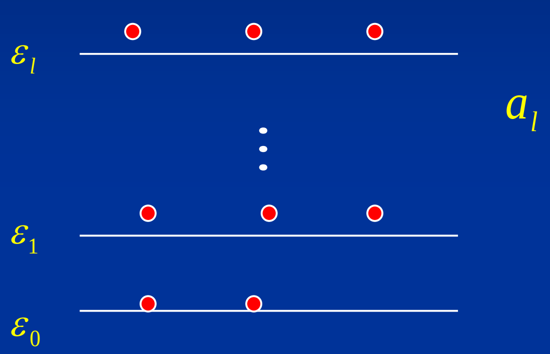
1、*N*/*V*愈小，即气体愈稀薄

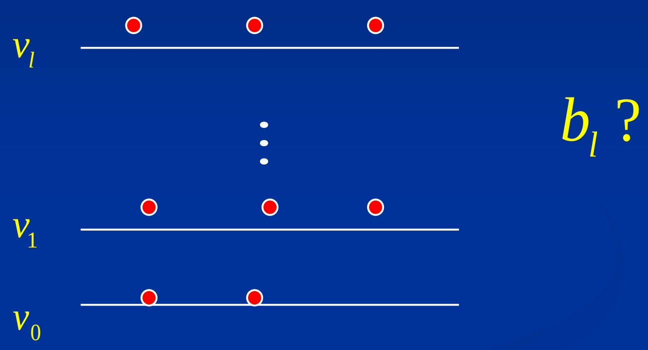
2、温度愈高

3、分子的质量愈大

§ 7.3 麦克斯韦速度分布率

一、思路





能量分布 ➡ 速度分布

出发点：$a_l = \dfrac{\Delta\omega_l}{h^3} e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$ $\quad \varepsilon = \dfrac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)$

二、速度分布率

a_l 是能量在 $\Delta\omega_l$ 粒子数目，　　求动量在

$p_x \to p_x + dp_x$, $p_y \to p_y + dp_y$, $p_z \to p_z + dp_z$ 中粒子数目，对空间积分

$$a_l = \frac{\Delta\omega_l}{h^3} e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \qquad e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1} \qquad Z_1 = V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}$$

$$\iiint a_l = \iiint_V \frac{dxdydzdp_x dp_y dp_z}{h^3} e^{-\beta\varepsilon_l} \frac{N}{V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}}$$

$$= N\left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

在速度区间 $v_x \to v_x + dv_x$, $v_y \to v_y + dv_y$, $v_z \to v_z + dv_z$ 的粒子数

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

单位体积内在速度区间 $v_x \to v_x + dv_x$, $v_y \to v_y + dv_y$, $v_z \to v_z + dv_z$ 的粒子数

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

即　麦克斯韦速度分布率　　$n = \dfrac{N}{V}$ 为单位体积内粒子数

$$\iiint f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n$$

三、速率分布

速率与方向无关，故需对上式进行**角度积分**。

$$\iint_{\Omega} f(v,\theta,\varphi)v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi$$

$$= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = f(v)dv$$

物理含义：粒子速率在$v \to v+dv$之间的粒子数目

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = \int_0^{\infty} 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = N$$

四、特征速率

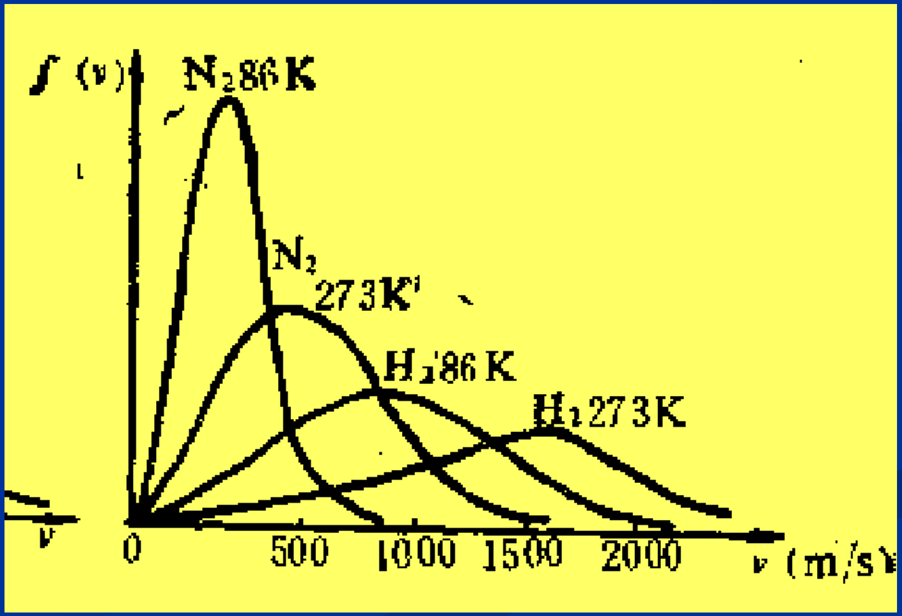
最概然速率：使速率分布函数取极大值的速率；把速率分为相等的间隔，v_m所在间隔分子数最多。

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v}=\frac{\partial}{\partial v}\left[4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2\right]=0$$

$$\frac{\partial}{\partial v}\left[e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2\right]=0$$

$$e^{-\frac{mv_m{}^2}{2kT}}\left[\left(-\frac{mv_m}{kT}\right)v_m{}^2+2v_m\right]=0$$

$$v_m=\sqrt{\frac{2kT}{m}}=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$$



用分布函数计算与速率有关的物理量在速率 $0 \sim \infty$ 区间内的平均值

$$\overline{W} = \frac{\int_0^\infty W(v) f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv}$$

$$I(n) = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n dx$$

$$I(0) = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{1/2}}$$

$$I(1) = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x dx = \frac{1}{2\alpha}$$

$$I(2) = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{3/2}}$$

$$I(3) = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^3 dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

平均速率

$$\bar{v}=\frac{\int_0^\infty vf(v)dv}{N}=\int_0^\infty v4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2dv$$

$$=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^3dv=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

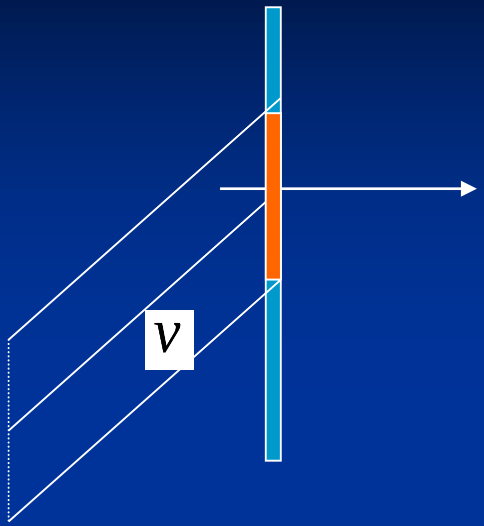
方均根速率 $v_s=\sqrt{\overline{v^2}}$

$$\overline{v^2}=\int_0^\infty v^2 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2dv$$

$$=\frac{3kT}{m}$$

$$v_s=\sqrt{\frac{3kT}{m}}=\sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

五、泻流



单位时间碰到单位面积器壁的粒子数＝单位时间从器壁上单位面积空洞逃逸的粒子－泻流

$$d\Gamma dAdt = f dv_x dv_y dv_z dA v_x dt$$

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_0^{\infty} v_x f dv_x$$

$$= n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_z^2} dv_z \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} dv_x$$

$$= n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} dv_x$$

$$= n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

$$\Gamma = \frac{\bar{v}n}{4}$$

§7.4 能量均分定理

对于处在温度为 T 的平衡状态的经典系统，粒子能量中每一个平方项的平均值为 $\frac{1}{2}kT$ 。

一、经典统计证明

粒子的能量= 动能+势能

A. 与动能有关部分 $\varepsilon_p = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{r} a_i p_i^2$

某一个方向的动能的平均值为：

$$\overline{\frac{1}{2}a_i p_i^2} = \frac{1}{N}\int \frac{1}{2}a_i p_i^2 e^{-\alpha-\beta\varepsilon}\frac{dq_1\cdots dq_r dp_1\cdots dp_r}{h_0^r}$$

$$= \frac{1}{Z_1}\int \frac{1}{2}a_i p_i^2 e^{-\frac{\beta}{2}a_i p_i^2}dp_i \int e^{-\beta\varepsilon+\frac{\beta}{2}a_i p_i^2}\frac{dq_1\cdots dq_r dp_1\cdots dp_{i-1}dp_{i+1}\cdots dp_r}{h_0^r}$$

由于 $\int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i = -\int \frac{1}{2\beta} p_i de^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \quad = -\frac{p_i}{2\beta} e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2\beta} \int e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i$

$$= \frac{1}{2\beta} \int e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i$$

结果代入下式

$$\overline{\frac{1}{2} a_i p_i^2} = \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i \int e^{-\beta\varepsilon + \frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_{i-1} dp_{i+1} \cdots dp_r}{h_0^r}$$

$$= \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2\beta} e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i \int e^{-\beta\varepsilon + \frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_{i-1} dp_{i+1} \cdots dp_r}{h_0^r}$$

$$= \frac{1}{2\beta Z_1} \int e^{-\beta\varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} \quad = \frac{1}{2\beta} \quad = \frac{1}{2} kT$$

B. 与势能有关部分

$$\varepsilon_q = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{r'} b_i q_i^2 + \varepsilon'_q\left(q_{r'+1},\cdots,q_r\right)$$

证明与上面同。

$$a_i \to b_i$$

$$q_i \to p_i$$

$$\overline{\frac{1}{2}a_i q_i^2} = \frac{1}{2}kT$$

二、经典统计理论的困难

考察几个经典系统

A. 单原子分子理想气体

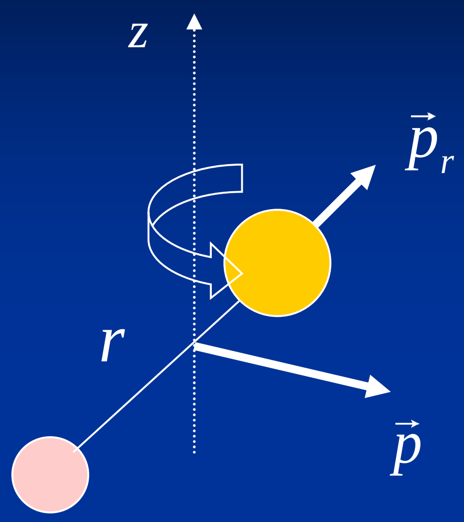
$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) \quad U = \frac{3}{2}NkT \quad C_V = \frac{3}{2}Nk \quad C_p = \frac{5}{2}Nk$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} = 1.667$$

P167， 表 7.4.1

没有考虑原子内的电子运动

B. 双原子分子理想气体



$$\varepsilon = \frac{1}{2M}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) + \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} p_\phi^2\right) + \frac{1}{2\mu} p_r^2 + u(r)$$

$$M = m_1 + m_2 \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

刚性连接：r =常量

$$\varepsilon = \frac{1}{2M}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) + \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} p_\phi^2\right)$$

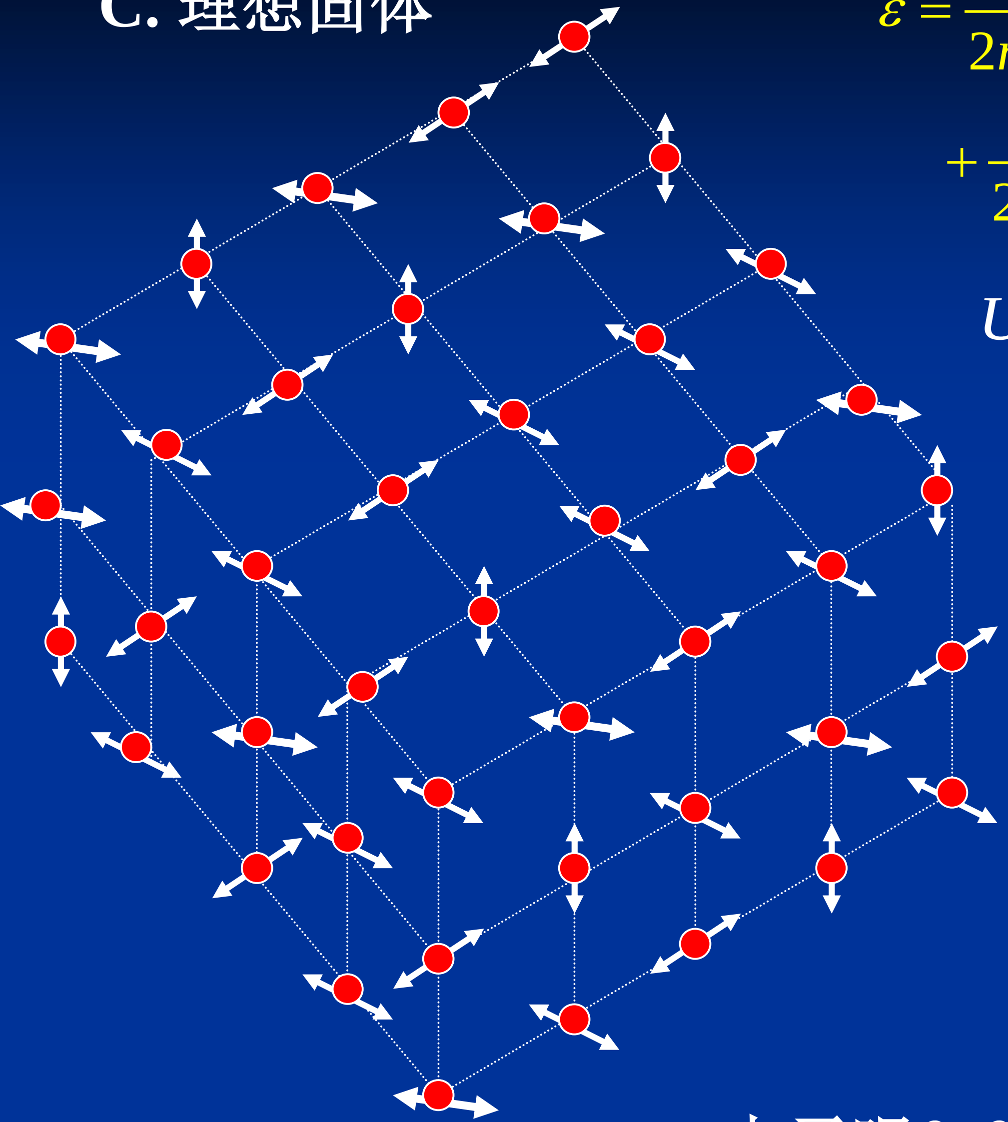
$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT \qquad U = \frac{5}{2}NkT \qquad C_V = \frac{5}{2}Nk \qquad C_p = \frac{7}{2}Nk$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.40$$

P168， 表 7.4.2

不能解释低温氢气的性质和柔性连接情况

C. 理想固体



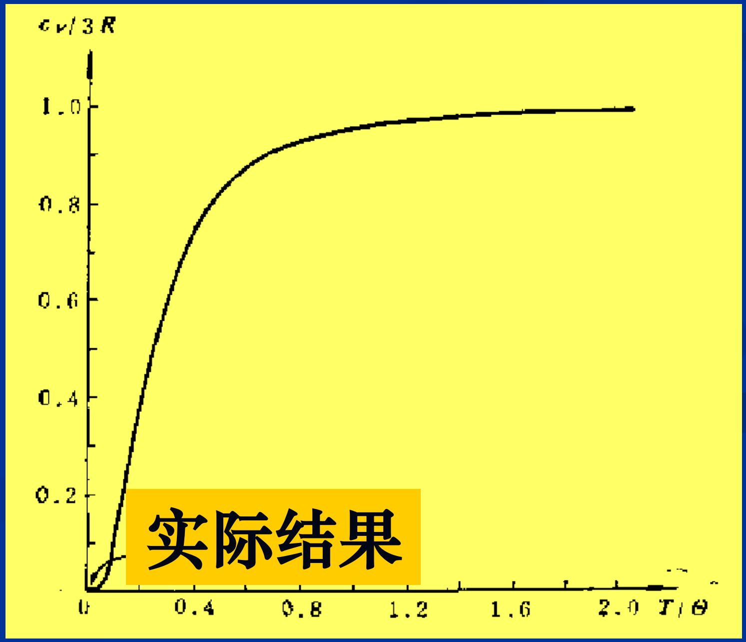
$$\varepsilon = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 + \frac{1}{2m} p_y^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 y^2 + \frac{1}{2m} p_z^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 z^2$$

$$U = 3NkT \qquad C_V = 3Nk$$

所有理想固体有

相同的热容量！

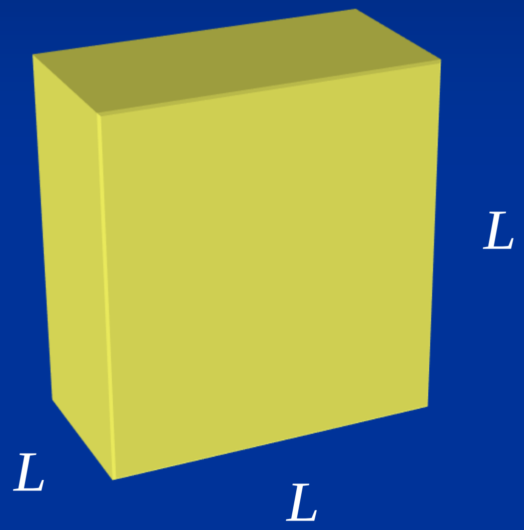
经典理论不能解释



三维线性振子

电子呢？？

D. 空腔内辐射场



辐射场形成驻波，单色平面波的电场分量

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$$

波矢 $\vec{k}$ （相当于动量）

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \qquad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \qquad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

$$k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \qquad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

E_0 有两个方向，这两个偏振方向与 $\vec{k}$ 垂直。

在V内，$dk_x dk_y dk_z$的波矢范围内，辐射场的振动自由度数为（注意计及两个偏振方向）

$$\frac{V}{4\pi^3} dk_x dk_y dk_z$$

因此，在体积V内，在 $k \sim k+dk$ 的波矢范围内，辐射场的振动自由度数为

$$\frac{V}{4\pi^3} \cdot 4\pi k^2 dk$$

色散关系 $\omega = ck$

因此，在体积V内，在$\omega \sim \omega + d\omega$ 的圆频率范围内，辐射场的振动自由度数为

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

每一波矢对应的波有两个偏振方向（两个独立状态），故每一个振动自由度的能量平均值为

$$\bar{\varepsilon} = kT$$

故在容积 **V** 中， 在$d\omega$ 范围内平均辐射内能

$$U_{\omega} d\omega = D(\omega) kT d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega$$

瑞利—金斯公式

依这个公式，总能量

$$\int_0^{\infty} U_{\omega} d\omega = \int_0^{\infty} \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega = \infty$$

看样子，能量均分定理对双原子分子理想气体和辐射场的描述出了毛病，需要另行研究。

热力学结果 $U = \alpha T^4 V$

量子修正

有限！

根据经典统计的能量均分定理得出的理想气体的内能和热容量与实验结果相比较，大体相符，无法合理解释的问题：

1. 原子内的电子对气体的热容量为什么没有贡献；

2. 双原子分子的振动在常温范围为什么对热容量无贡献；

3. 低温下氢的热容量所得结果与实验不符。

量子理论给出解释，讨论双原子分子理想气体内能和热容量的量子统计理论。