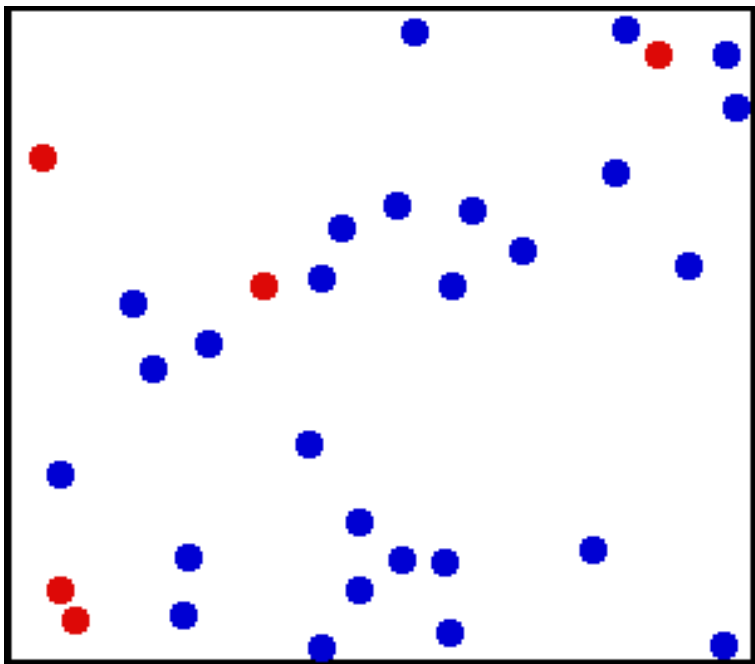


温度的本质

$$\overline{\varepsilon_k} = \overline{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{3}{2}kT$$

气体的温度是气体分子平均平动动能的量度



$$T = \frac{2}{3} \frac{\overline{\varepsilon_k}}{k}$$

小结:

一个系统的温度T:

$$\beta \equiv \frac{1}{k_{\text{B}}T} = \frac{\text{d} \ln \Omega}{\text{d}E},$$

定义: $\beta \equiv \frac{1}{k_{\text{B}}T},$

正则系综:

$$P(\epsilon) \propto e^{-\beta\epsilon}$$

波尔兹曼分布

$$e^{-\beta\epsilon}$$

波尔兹曼因子

外场中粒子分布

在外场中分子数密度分布：玻尔兹曼分布

势能

$$n = n_0 e^{-mgh/kT} = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}$$

离心势能：

$$\varepsilon_p = - \int_0^r mr\omega^2 dr = -\frac{1}{2}mr^2\omega^2$$

压强



$$p = nkT$$

\Rightarrow

$$p(r) = p_0 e^{mr^2\omega^2/2kT}$$

转轴处的压强

转轴处的粒子数

离心机

玻尔兹曼分布和台风眼

台风眼内气压低
风和日丽，一片宁静

$$p = nkT \quad \Rightarrow \quad p(r) = p_0 e^{mr^2\omega^2/2kT}$$

麦克斯韦(Maxwell)



麦克斯韦方程

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

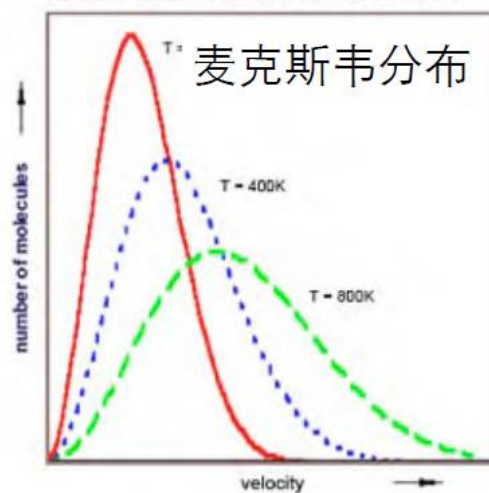
$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

土星环



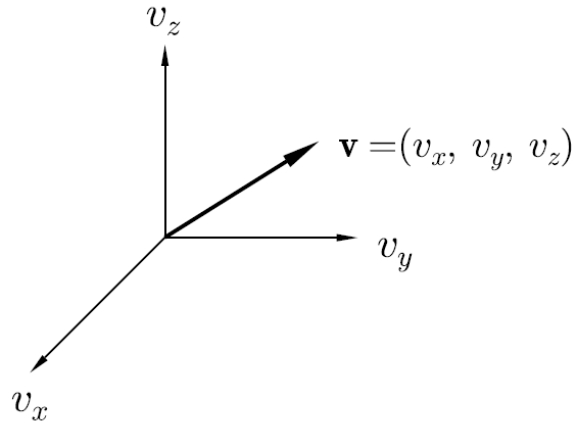
Maxwell-Boltzmann distribution of velocities



彩色照片



麦克斯韦-玻尔兹曼分布



分子的速度

分子的动能

$$\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2}mv^2,$$

x 方向：速度的分布介于 v_x 和 $v_x + dv_x$ 之间为
 $f(v_x)dv_x$

速度分布函数正比于玻尔兹曼因子

$$f(v_x) \propto e^{-mv_x^2/2k_B T}.$$

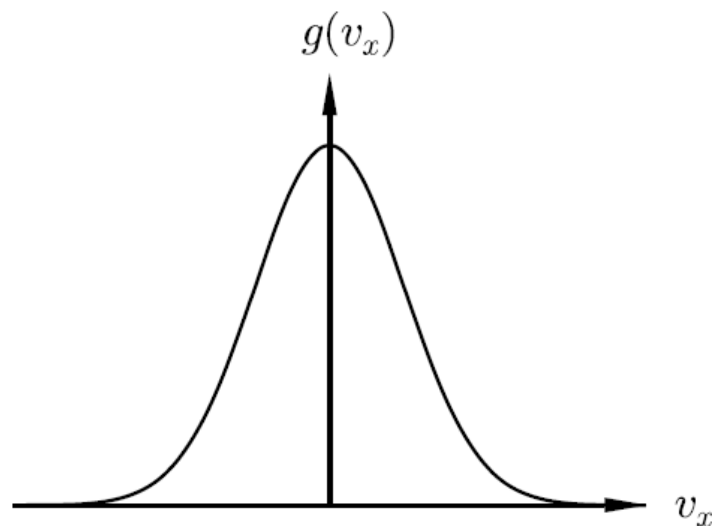
麦克斯韦速度分布函数

归一化: $\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1$

计算积分: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x = \sqrt{\frac{\pi}{m/2k_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}},$

因此:

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/2k_B T}$$



麦克斯韦速度分布函数

计算期望值：

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = 0,$$

$$\langle |v_x| \rangle = 2 \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}},$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \frac{k_B T}{m}.$$

麦克斯韦速度分布函数

速度的三个分量独立

分子的速度在 (v_x, v_y, v_z) 和 $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ 之间的比例为：

$$\begin{aligned} f(v_x)dv_x f(v_y)dv_y f(v_z)dv_z \\ \propto e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x e^{-mv_y^2/2k_B T} dv_y e^{-mv_z^2/2k_B T} dv_z \\ = e^{-mv^2/2k_B T} dv_x dv_y dv_z. \end{aligned}$$

归一化后

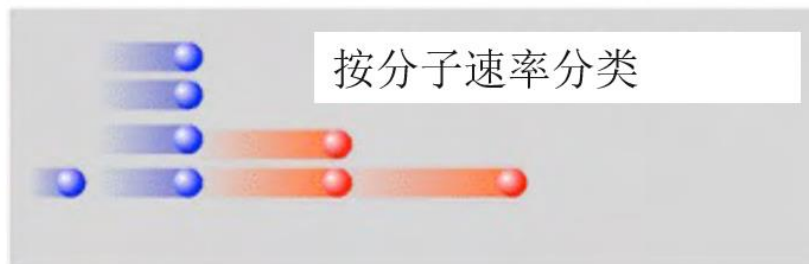
麦克斯韦速度分布函数

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2k_B T}$$

分子的速率分布



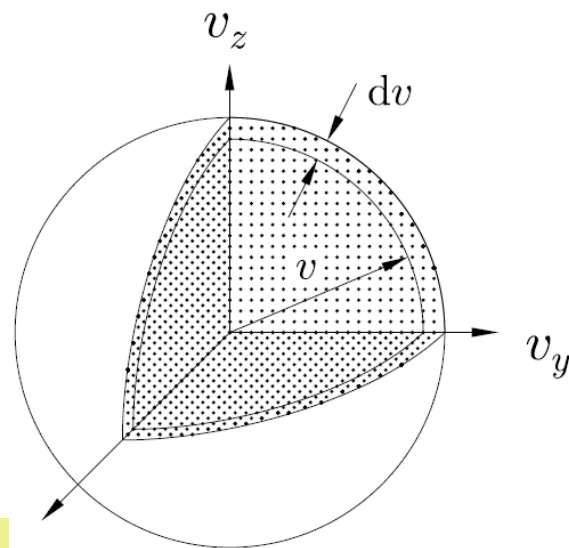
不同的分子速率



速率在 $v = |\vec{v}|$ 及 $v + dv$ 之间的比例

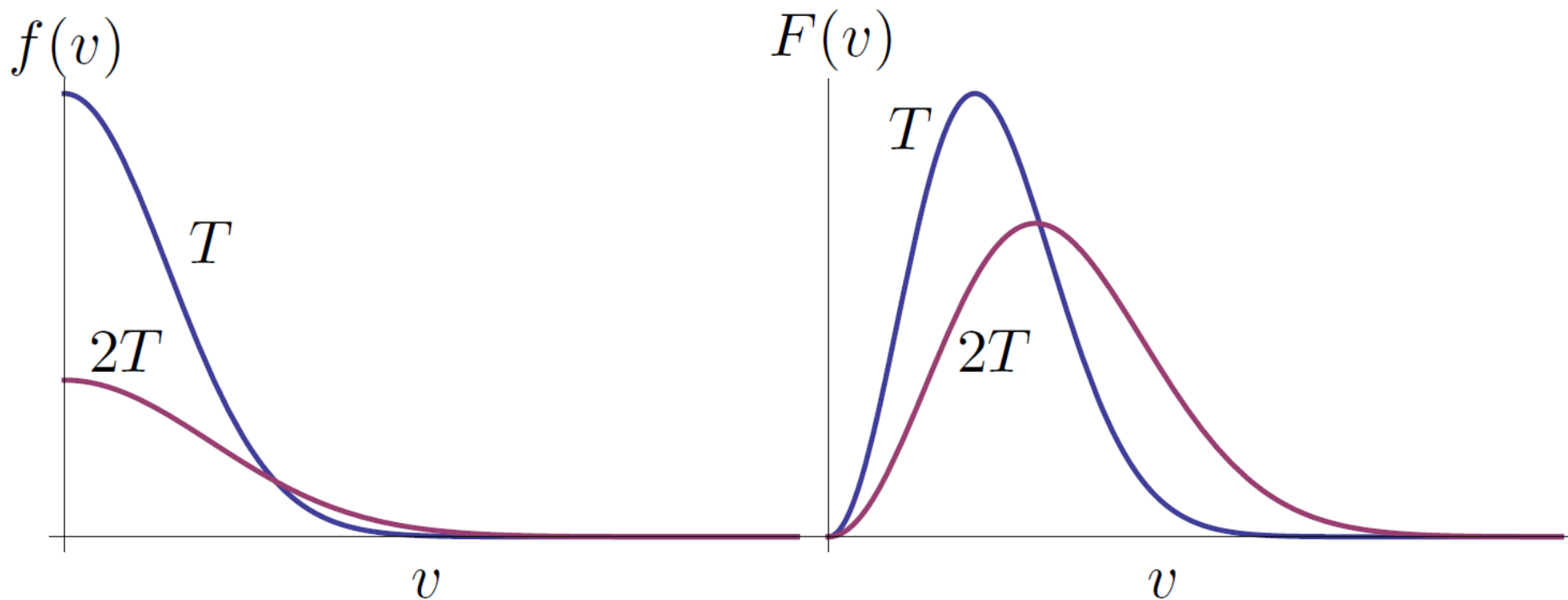
对应速度空间 半径为 v ,厚度 dv 的体积
 $4\pi v^2 dv$

定义分子速率在 v 及 $v + dv$ 之间的比例为 $F(v)dv$,



麦克斯韦速率分布:
$$F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT}$$

麦克斯韦速度分布和速率分布



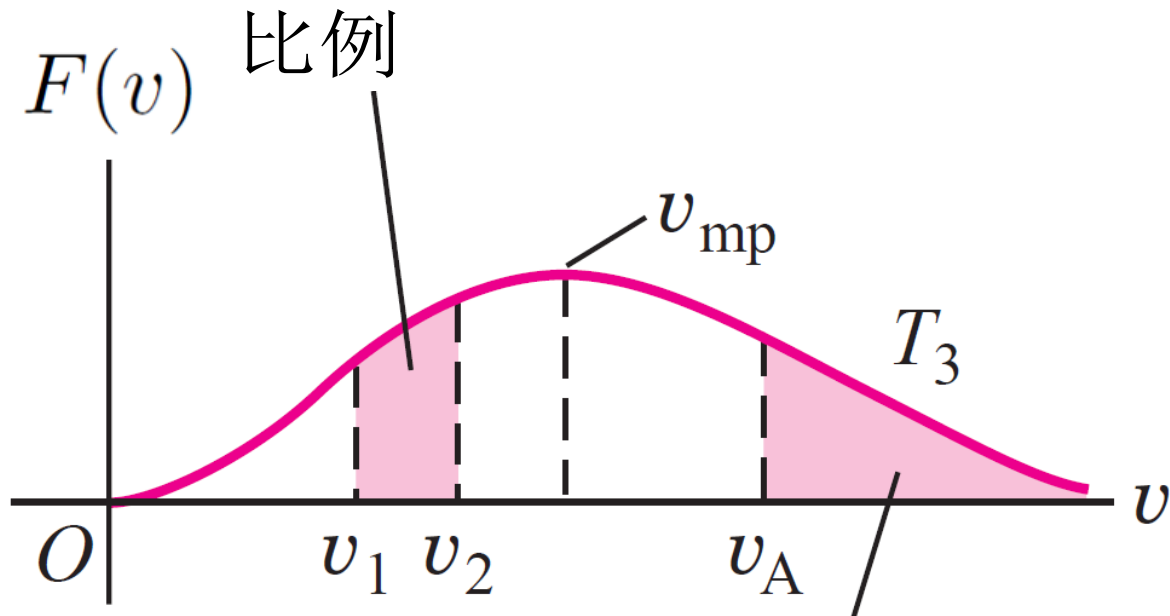
麦克斯韦速度分布: $f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT}$

麦克斯韦速率分布: $F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT}$

麦克斯韦速率分布

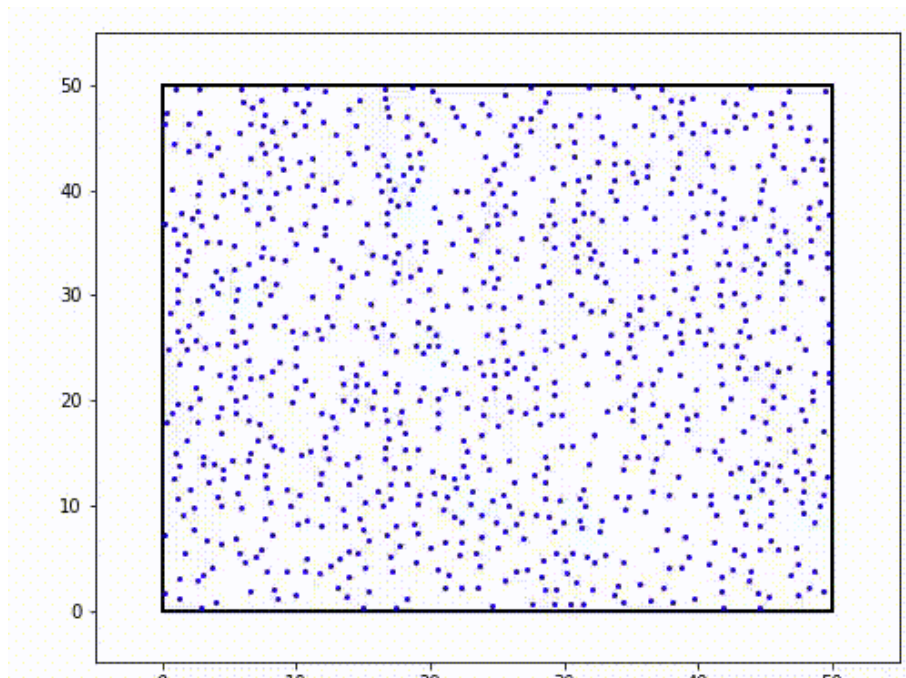
麦克斯韦速率分布：
$$F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT}$$

分子速率在 v_1 和 v_2 之间的

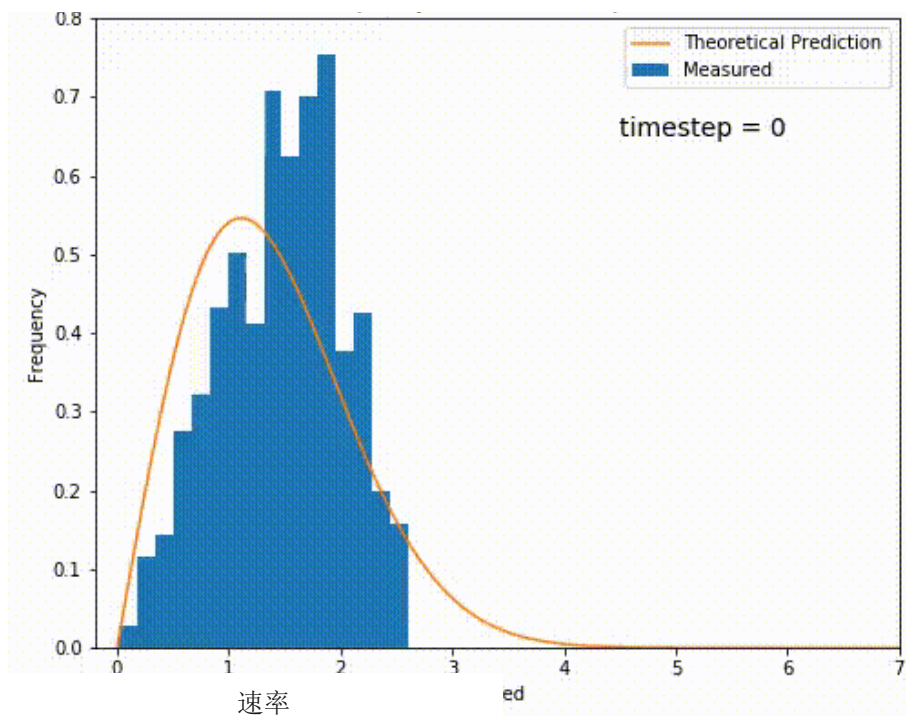


分子速率大于 v_A 的
比例

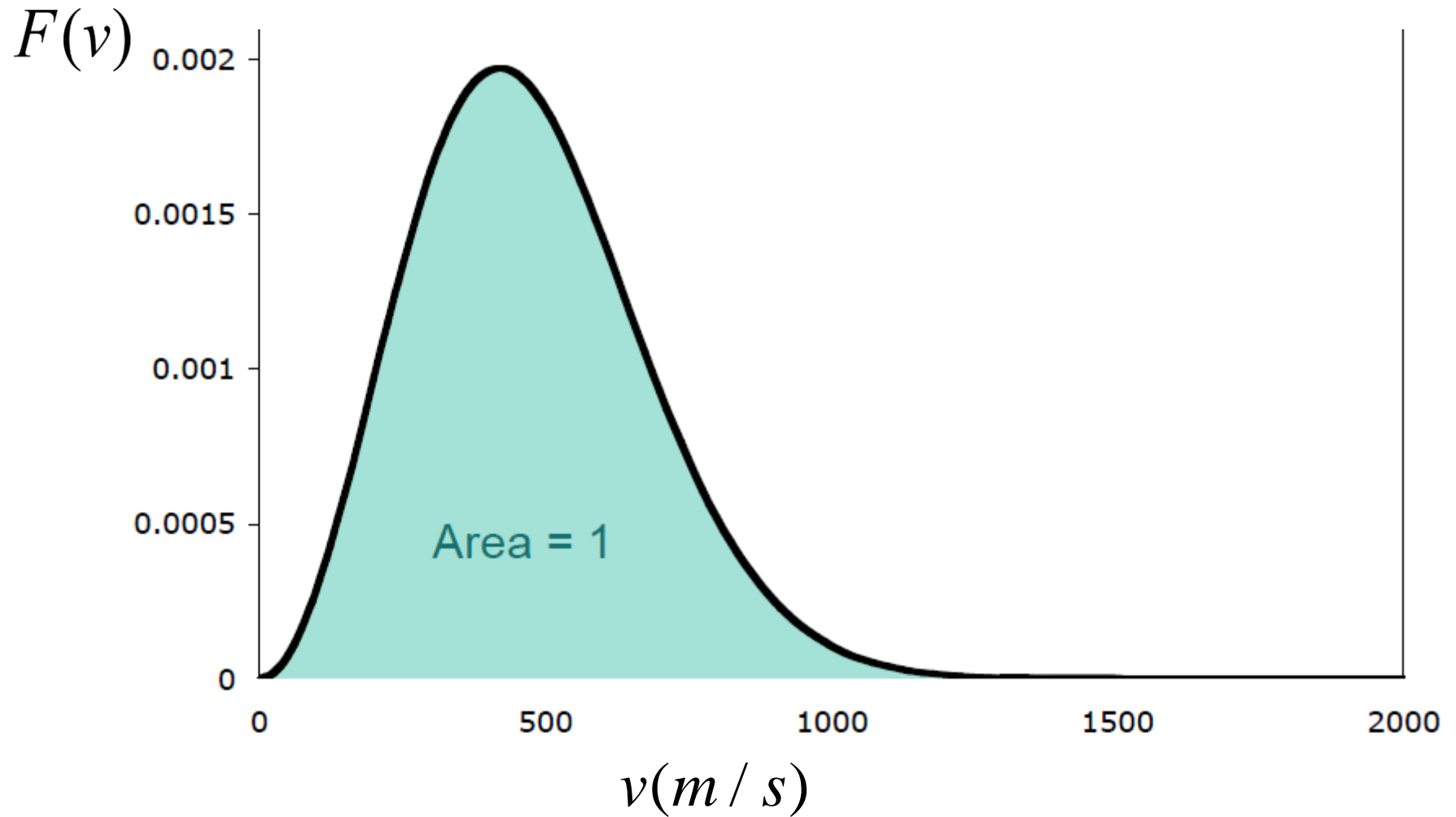
模拟的粒子麦克斯韦速率分布



速率的频率分布



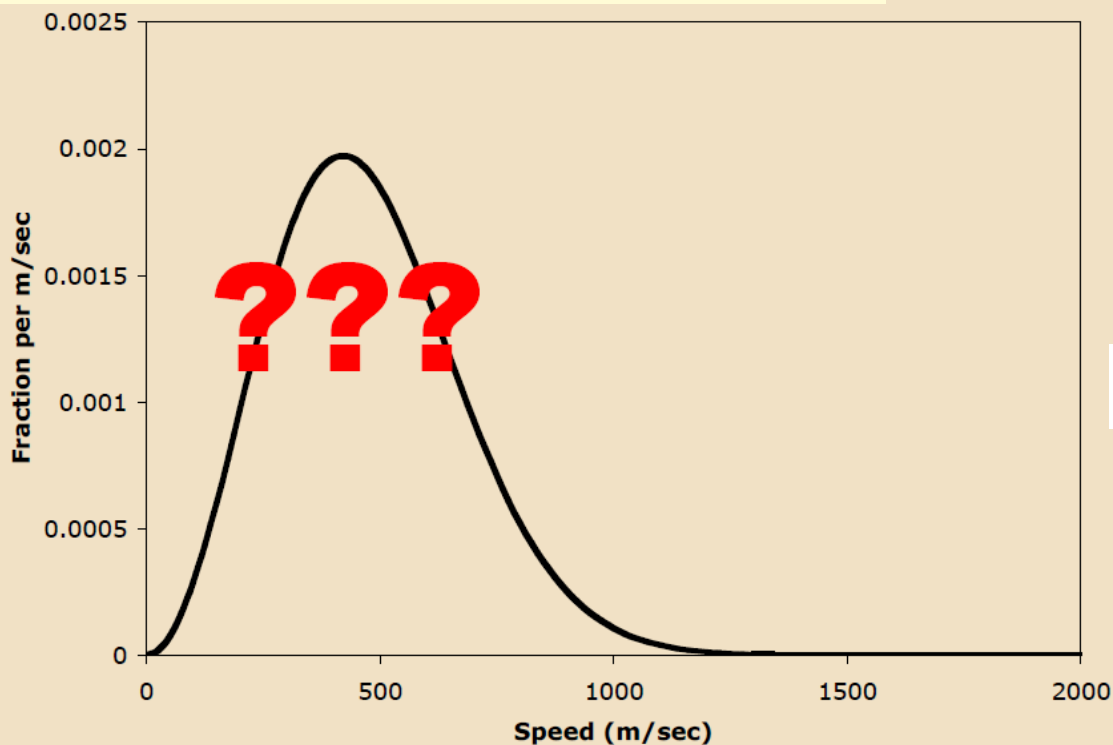
麦克斯韦速率分布



所有速率的分布总和为1

取决于温度和气体分子的摩尔质量

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



如果加热曲线会如何变化?

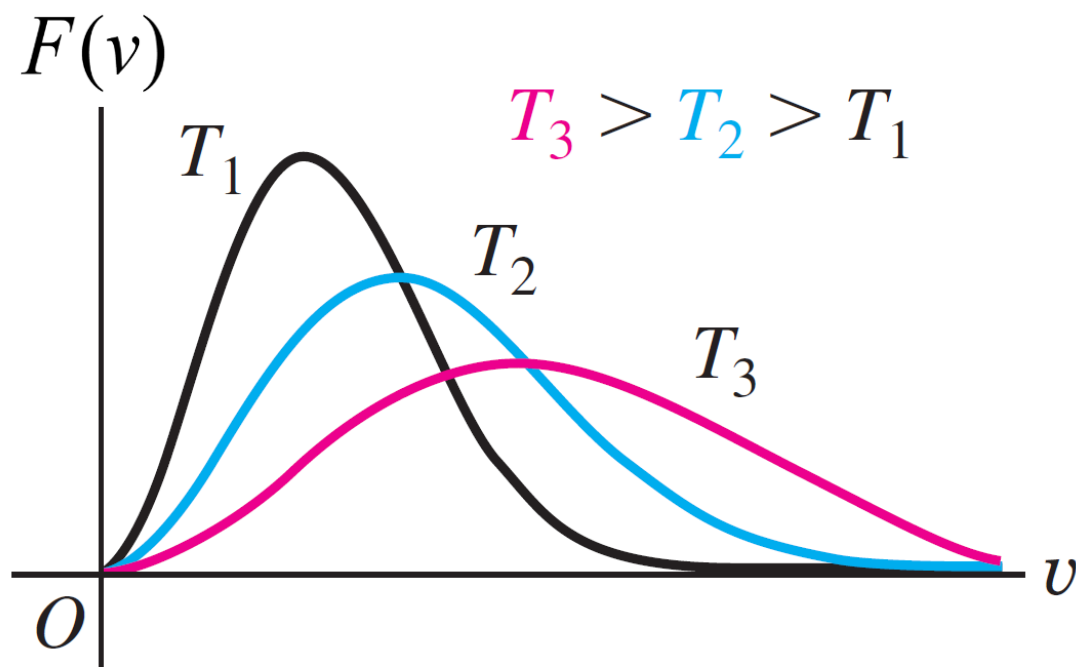


更重的分子会如何变化?

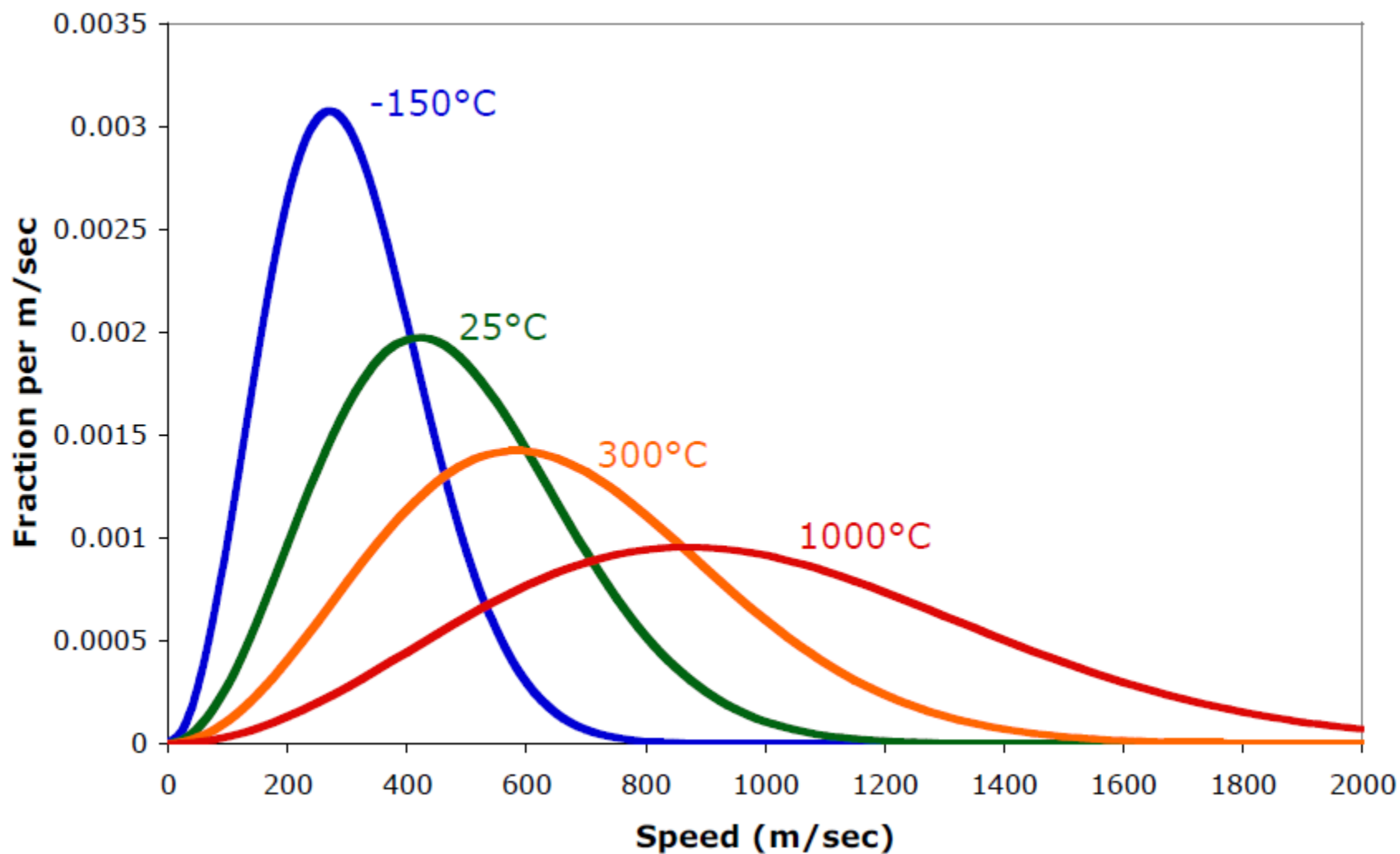


麦克斯韦速率分布

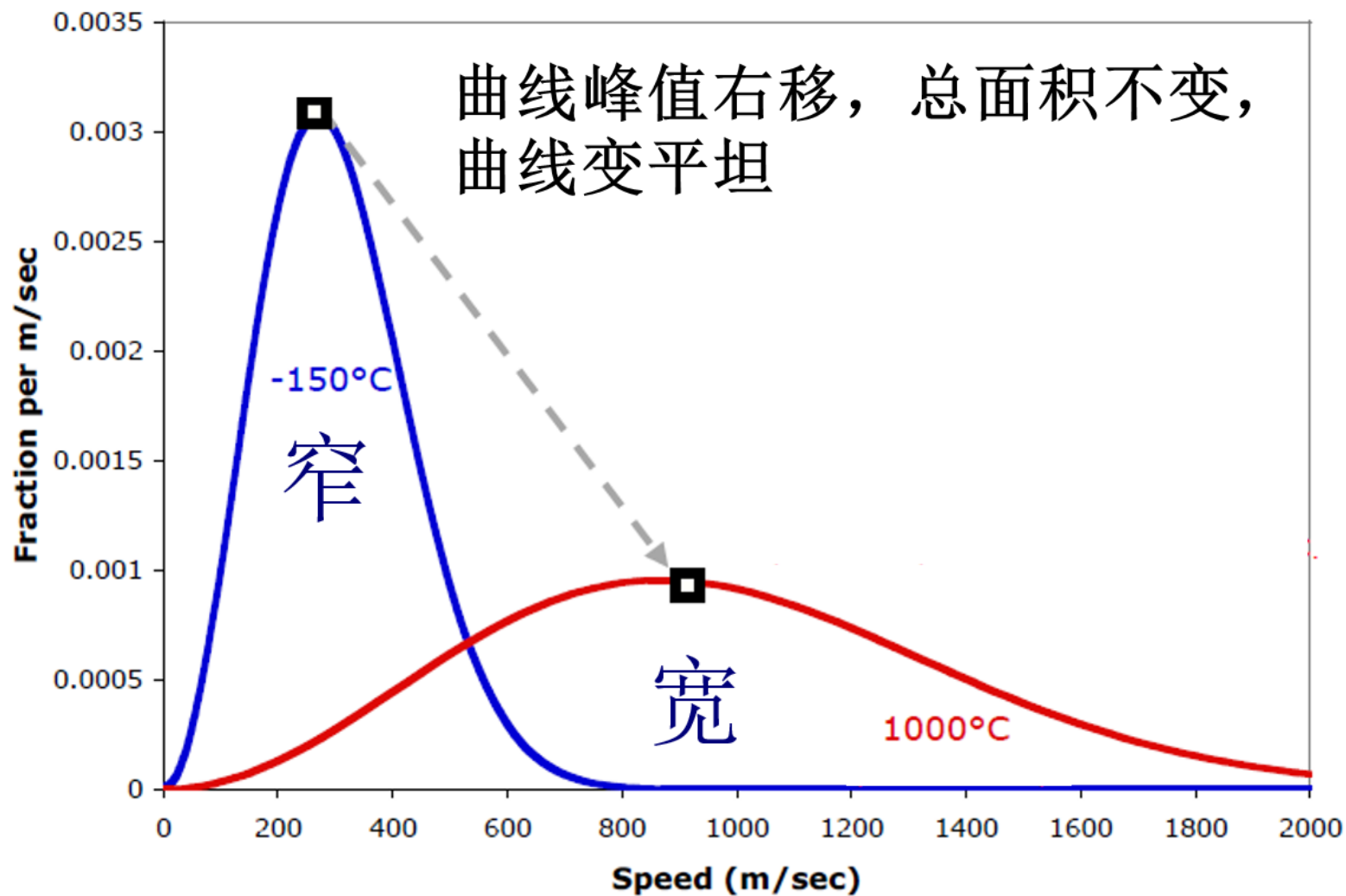
$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$



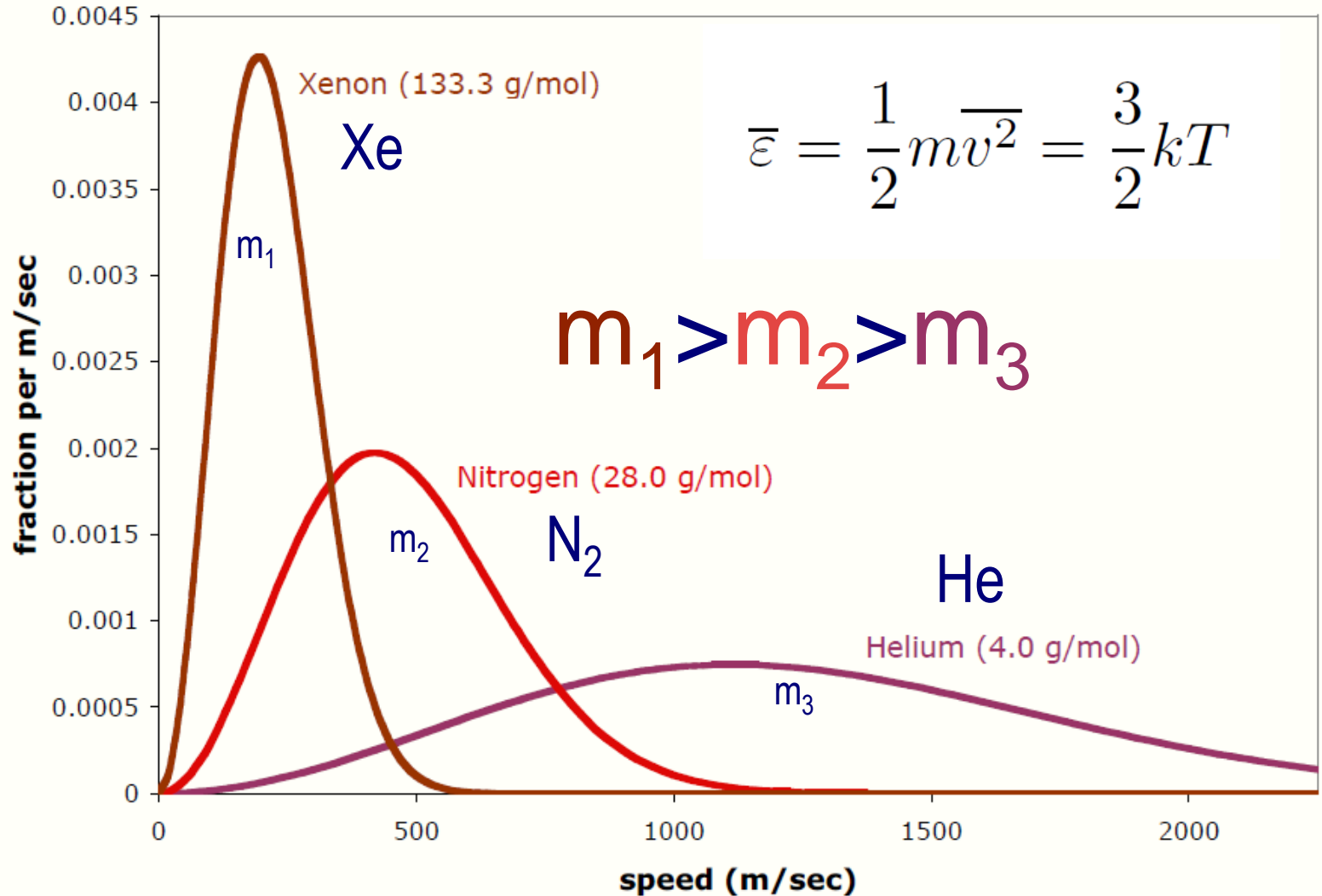
麦克斯韦尔速率分布随温度的变化



麦克斯韦尔速率分布随温度的变化

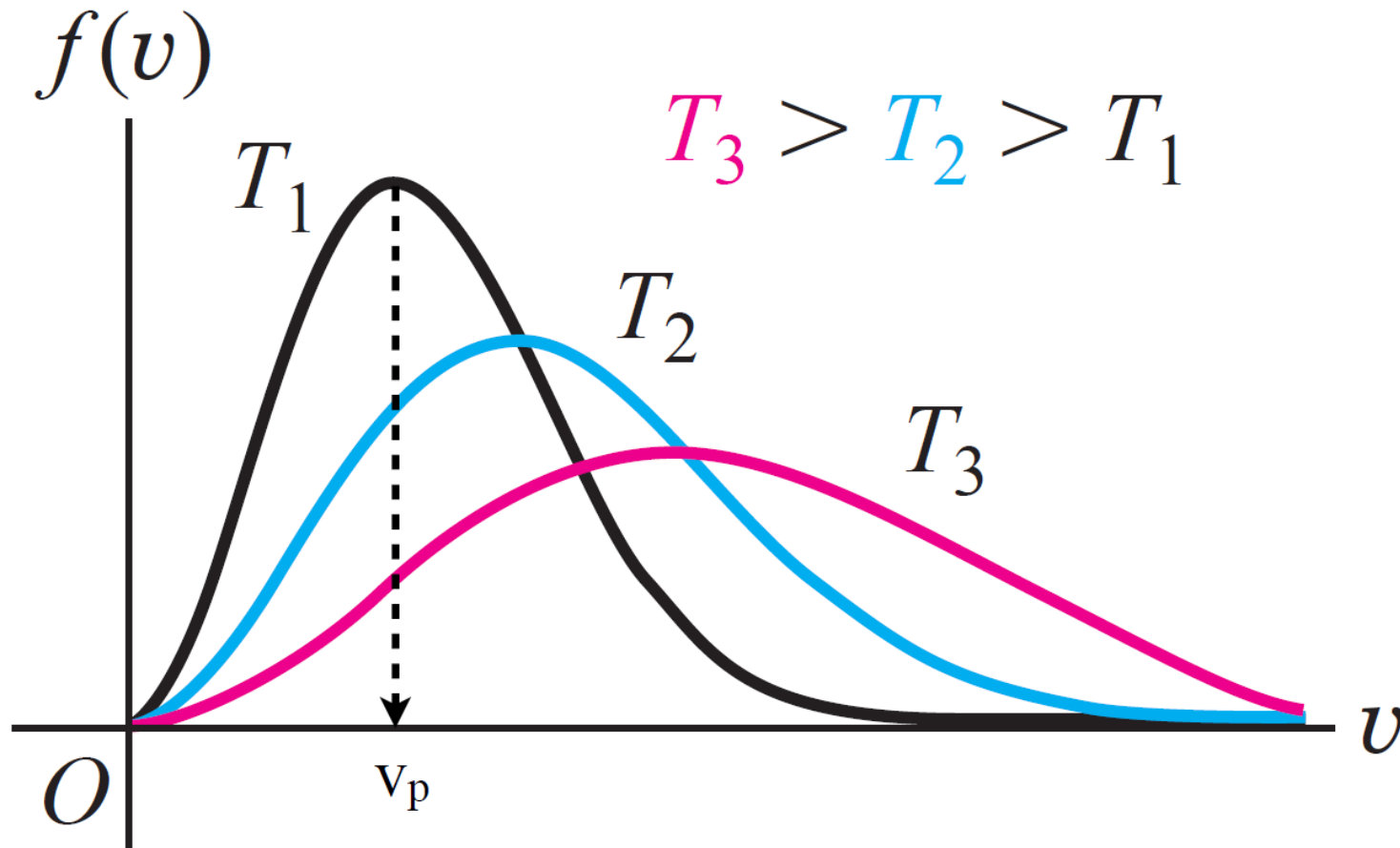


不同气体分子的麦克斯韦速率分布



最概然速率

麦克斯韦速率分布: $f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT}$



$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_p} = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

平均速率和方均根速率

麦克斯韦速率分布: $F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT}$

平均速率: $\bar{v} = \int_0^\infty v F(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{m}}$

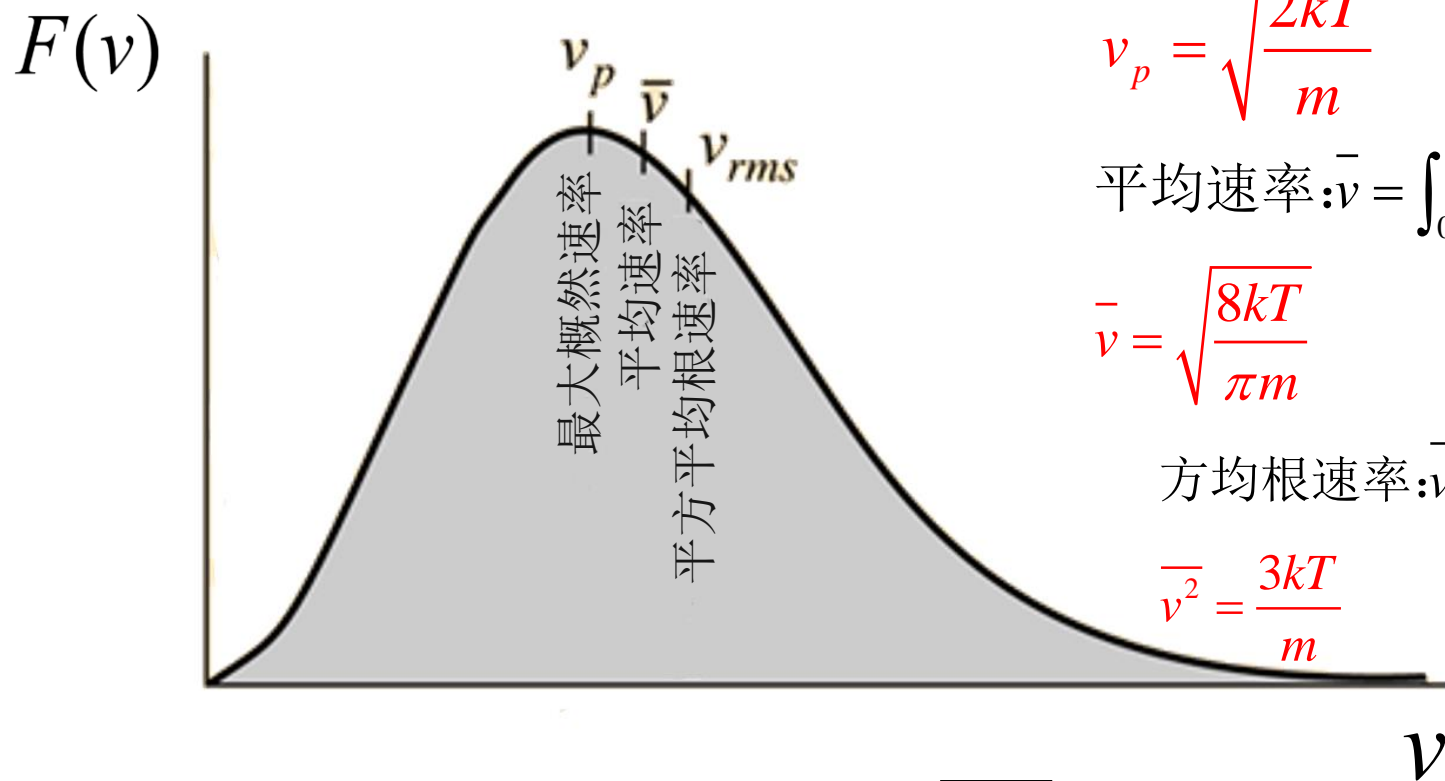
$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 F(v) dv = \frac{3kT}{m} \Rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

方均根速率: $v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

根 方 均

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

平均速率和方均根速率



最大概然速率: $\left. \frac{d}{dv} F(v) \right|_{v=v_p} = 0$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

平均速率: $\bar{v} = \int_0^{\infty} v F(v) dv$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

方均根速率: $\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv$

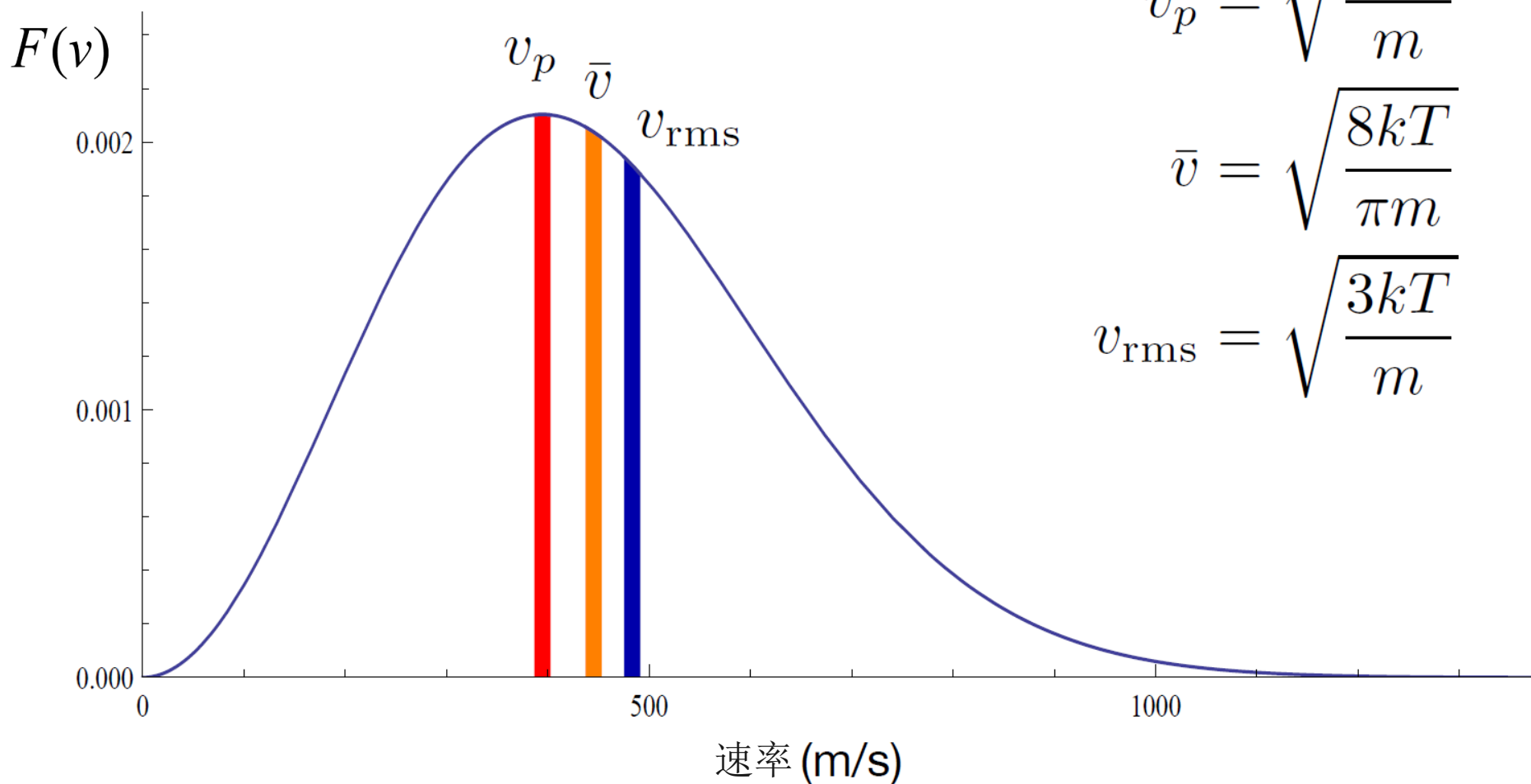
$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

平均速率和方均根速率

O₂ at 300K

$$v_p < \bar{v} < v_{\text{rms}}$$



方均根速率

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{M_{\text{mol}}/N_A}}$$

$$T = 273\text{K} \quad k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

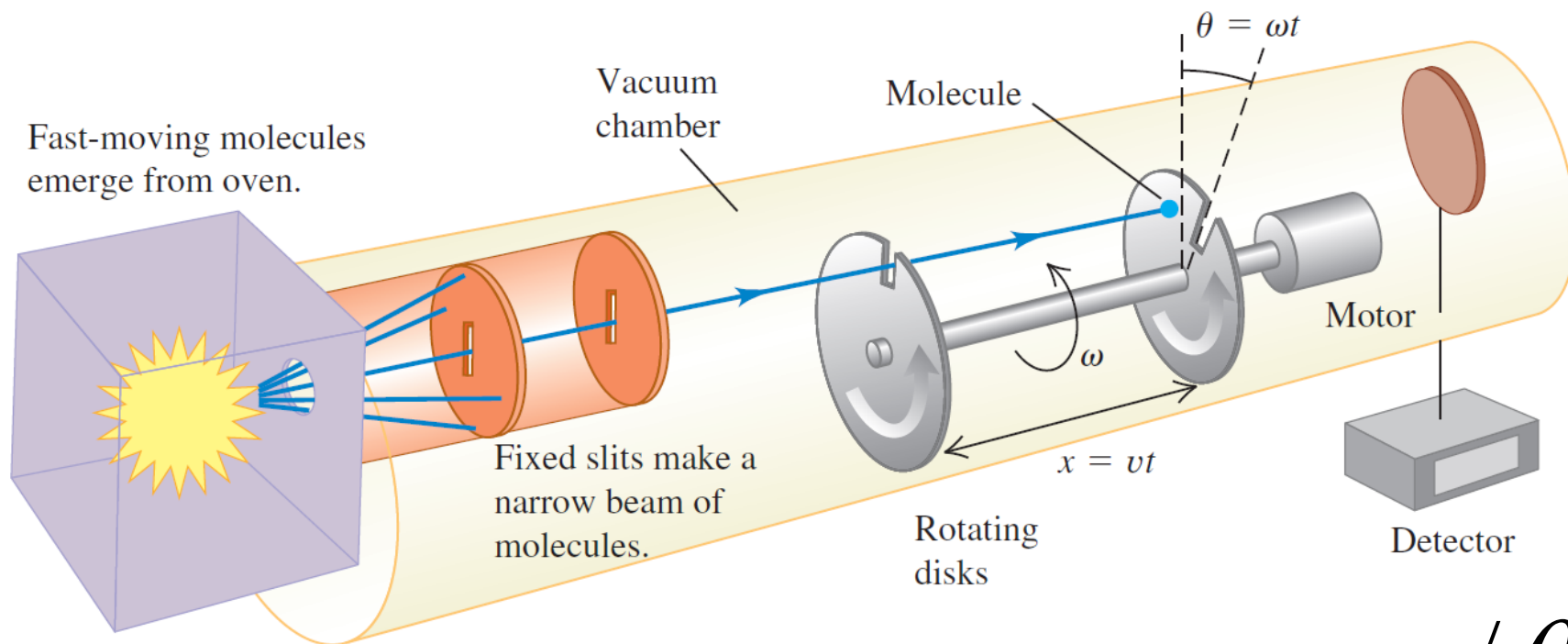
$$\text{N}_2: 28 \text{ g/mol} \quad v_{\text{rms}}(\text{N}_2) = 493 \text{ m/s}$$

$$\text{O}_2: 32 \text{ g/mol} \quad v_{\text{rms}}(\text{O}_2) = 461 \text{ m/s}$$

$$\text{H}_2: 2 \text{ g/mol} \quad v_{\text{rms}}(\text{H}_2) = 1845 \text{ m/s}$$

空气中声速: 332 m/s

分子速率的测定



$$v = \omega x / \theta$$

$f(v)$: 速率分布函数

分子总数 N , 在 v 和 $v + dv$ 之间的分子数

$$dN = N f(v) dv$$

分子的泄流数率

实际从狭缝出来的分子的速率分布和气体源中随机的速率分布并不相同，应考虑从狭缝溢出的分子数率（泄流数率）

Effusion phenomenon (泄流现象)

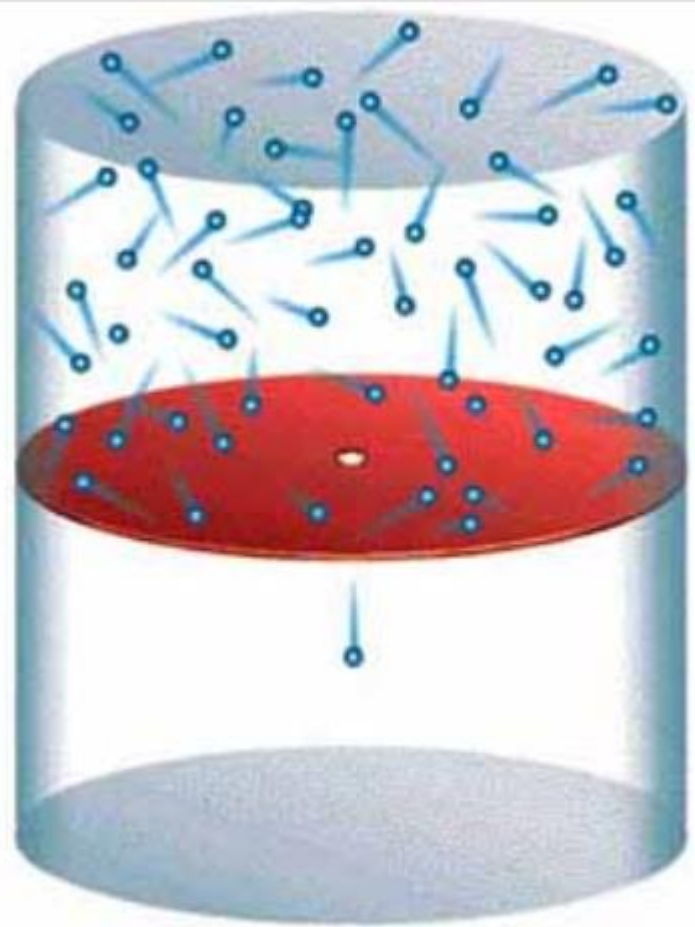
分子的泻流速率

$$\tau_{effu} = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

利用此原理可以分离两种不同分子量的物质

泄流出的分子束密度之比

$$\frac{n'_1}{n'_2} = \frac{\tau_1 / V}{\tau_2 / V} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{n_1}{n_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$



行星大气与麦克斯韦速率分布

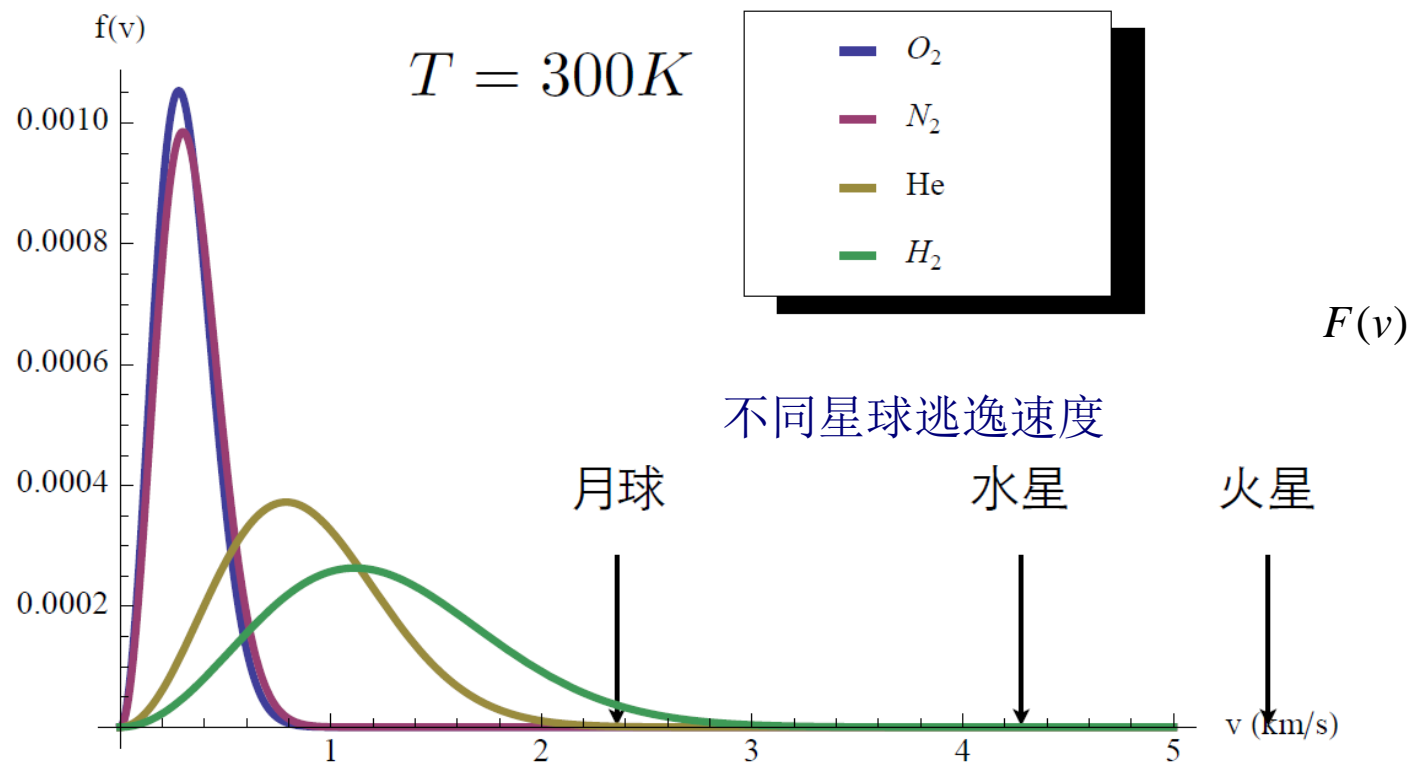


地球有大气层



月球无大气层

行星大气与麦克斯韦速率分布



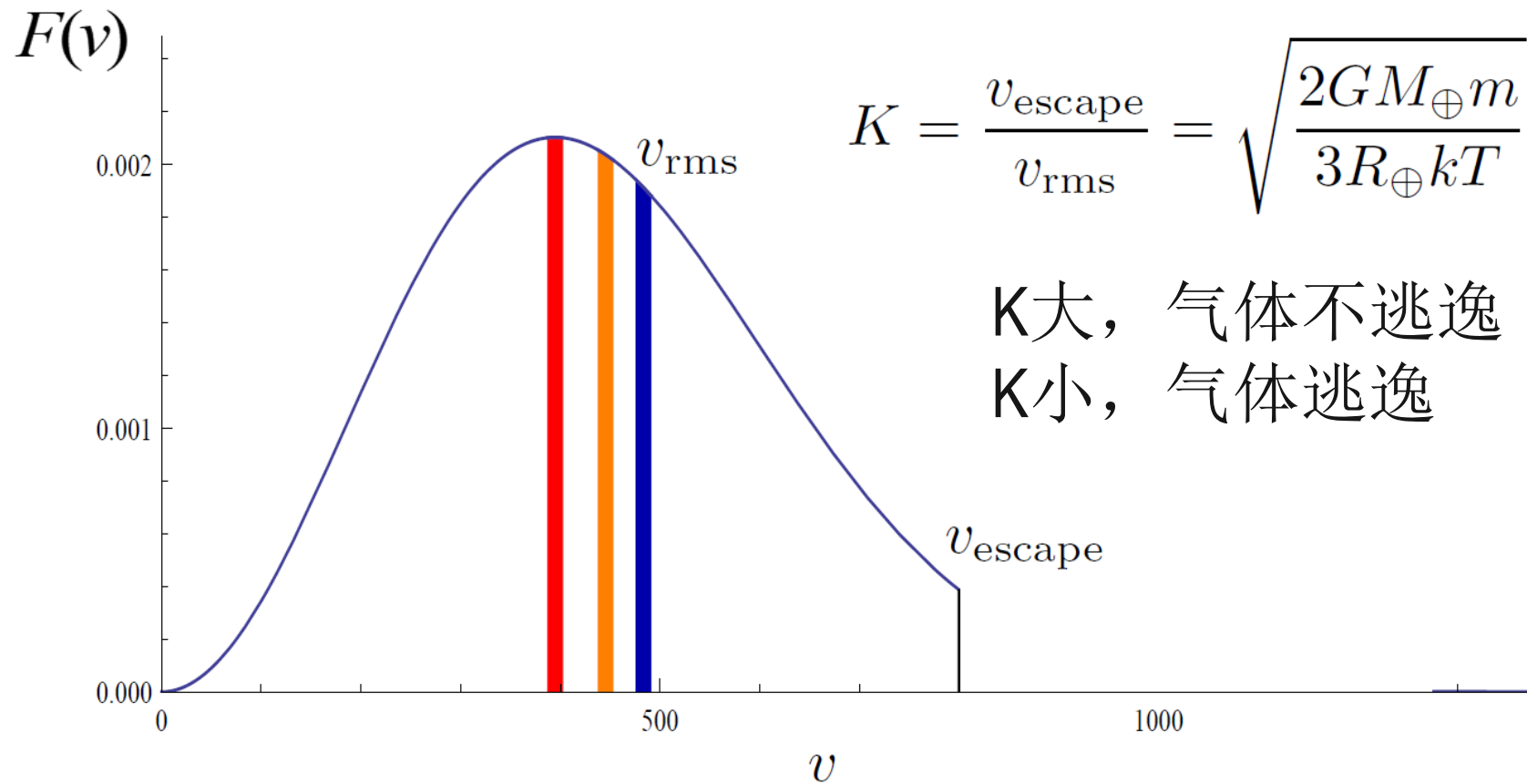
地球逃逸速度: 11.2km/s

行星大气与麦克斯韦速率分布

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{M_{\text{mol}}/N_A}}$$

$$v_{\text{escape}} = \sqrt{\frac{2GM_{\oplus}}{R_{\oplus}}}$$

← 星球质量
↘ 星球半径



玻尔兹曼-麦克斯韦分布

动能

- 麦克斯韦分布: $f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} \times (4\pi v^2)$

$dv_x dv_y dv_z$

球壳面积

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

外场的势能

位置空间中 -

$dx dy dz$

$$n = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}$$

动能加外场势能

$$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p = \frac{1}{2}mv^2 + \varepsilon_p$$

麦克斯韦-玻尔兹曼分布: $f_{\text{MB}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon/kT}$

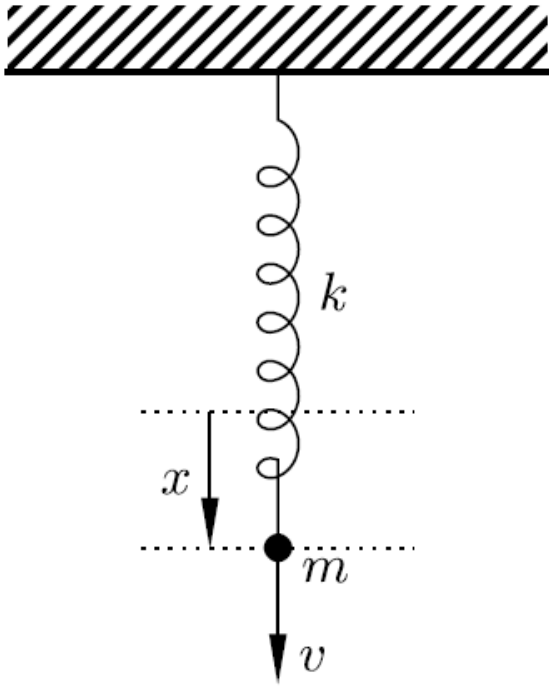
$$dN = f(\mathbf{r}, \mathbf{v})(dx dy dz)(dv_x dv_y dv_z)$$

玻尔兹曼分布

$$p_i \propto e^{-\varepsilon_i/(kT)}$$

系统处于第*i*态的几率和该*i*态的能量及系统温度*T*有关

能量均分定理

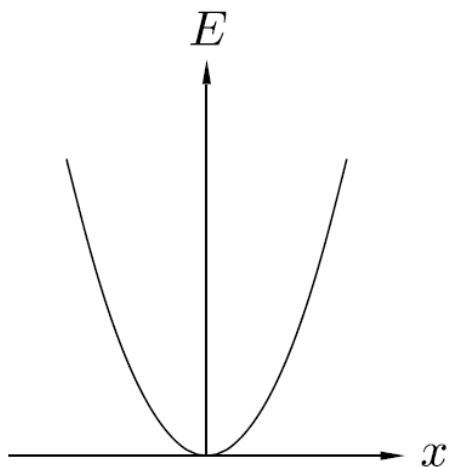


弹簧动能: $E_K = \frac{1}{2}mv^2$

弹簧势能: $E_P = \frac{1}{2}kx^2$

总能量: $E = E_K + E_P = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2$

能量均分定理



如果一个系统能量为：

$$E = \alpha x^2$$

α : 正的常数

x : 变量

系统在特定能量 αx^2 的几率 $P(x)$

$$P(x) = \frac{e^{-\beta \alpha x^2}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \alpha x^2} dx},$$

则平均能量

和 α 无关，等于 $\frac{1}{2} k_B T$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} E P(x) dx \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \alpha x^2 e^{-\beta \alpha x^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \alpha x^2} dx} \\ &= \frac{1}{2\beta} \\ &= \frac{1}{2} k_B T. \end{aligned}$$

能量均分定理

$$\frac{1}{2}mv_x^2 \quad \frac{1}{2}mv_y^2 \quad \frac{1}{2}mv_z^2 \quad \frac{1}{2}I\omega_x^2 \quad \frac{1}{2}I\omega_y^2 \quad \frac{1}{2}k_x x^2 \dots$$

平动

转动

振动...

在温度T下，分子每一个自由度得平均能量为 $\frac{1}{2}kT$

如果有f个自由度， 则能量为： $f \cdot \frac{1}{2}kT$

通过随机碰撞过程可以使得各个自由度之间的能量达到平衡，包括平动、转动、振动等自由度。

能量均分定理

如果系统能量由若干个独立的平方项组成

$$E = \sum_{i=1}^n \alpha_i x_i^2,$$

α_i 为常数, x_i 为变量, 则可推导出

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} E P(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \cdots dx_n.$$

系统的平均能量:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{i=1}^n \alpha_i \langle x_i^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} k_B T \\ &= \frac{n}{2} k_B T. \end{aligned}$$

n 为系统的平方模式的个数
(有的时候称作系统的自由度)
如弹簧有两个这种模式

能量均分定理

如果一个系统包含有若干个自由度，系统与热库相连接，温度为 T 。

则系统的平均能量为：

$$n \times \frac{1}{2} kT$$

每一个自由度的能量均为 $\frac{1}{2} kT$

能量均分定理

$$\frac{1}{2}mv_x^2 \quad \frac{1}{2}mv_y^2 \quad \frac{1}{2}mv_z^2 \quad \frac{1}{2}I\omega_x^2 \quad \frac{1}{2}I\omega_y^2 \quad \frac{1}{2}k_x x^2 \dots$$

平动

转动

振动...

在温度T下，分子每一个自由度得平均能量为 $\frac{1}{2}kT$
如果有f个自由度， 则能量为： $f \cdot \frac{1}{2}kT$

通过随机碰撞过程可以使得各个自由度之间的能量达到平衡，包括平动、转动、振动等自由度。

能量均分定理-单原子分子

单原子分子
He、Ar、Ne、Xe

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}kT$$



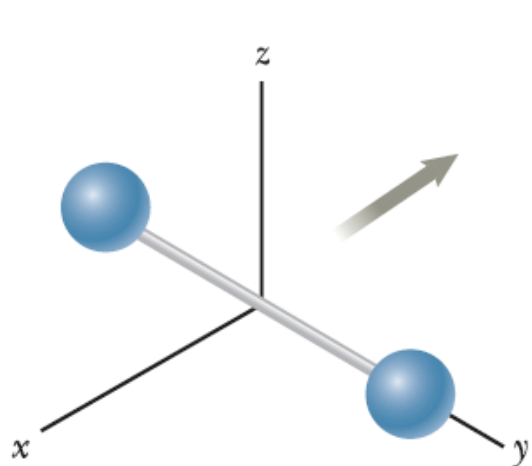
$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_z^2}$$

平动: 3
转动: 0
振动: 0
总自由度: **3**

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT$$

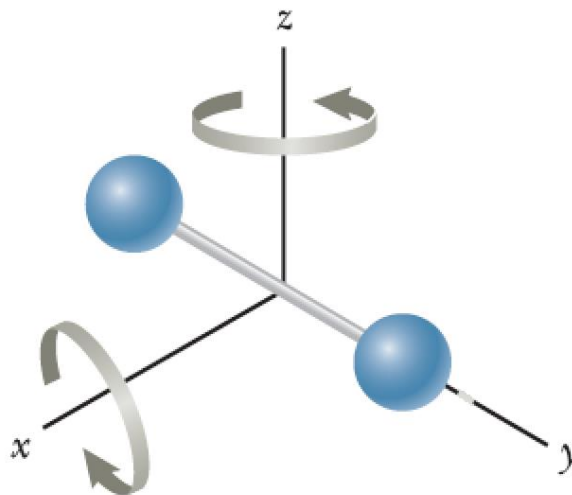
能均分定理：在热平衡状态下，物质（气体、液体和固体）分子的每一个自由度都具有相同的平均动能： $kT/2$ 。

双原子分子



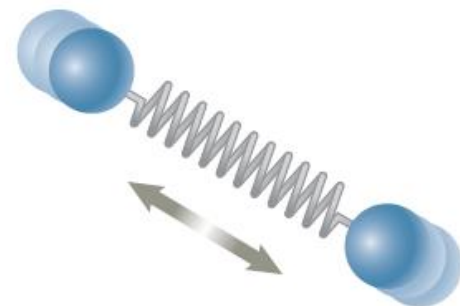
三个平动自由度

$t=3$



两个转动自由度

$r=2$

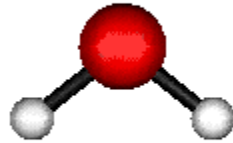
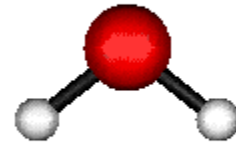
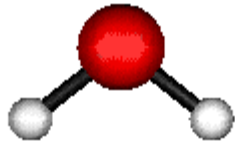


一个振动自由度（如
弹簧一样，包含两个平方模式）

$s=1$

$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_1\omega^2 + \frac{1}{2}I_2\omega^2 + \frac{1}{2}\mu(\dot{\vec{r}}_1 - \dot{\vec{r}}_2)^2 + \frac{1}{2}k(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2$$

水分子的振动



能量均分定理

单原子分子
He、Ar、Ne、Xe



平动: t
转动: r
振动: s

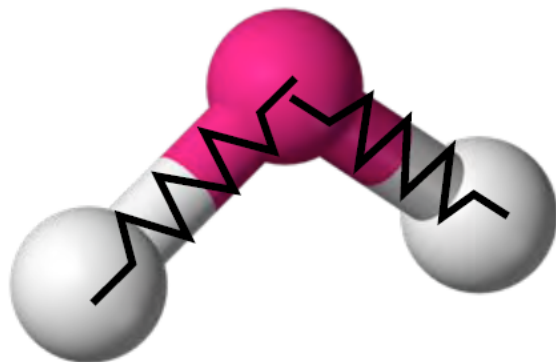
总自由度: $t + r + s$

双原子分子
H₂、O₂、N₂



$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{t + r + s}{2} kT$$

三原子分子
H₂O、CO₂、SO₂



$$\overline{\varepsilon_p} = \frac{s}{2} kT$$

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon_k} + \overline{\varepsilon_p} = \frac{t + r + 2s}{2} kT$$

振动除动能外，还有势能

能均分定理：在热平衡状态下，物质（气体、液体和固体）分子的每一个自由度都具有相同的平均动能： $kT/2$ 。