

温度的本质

理想气体的微观模型

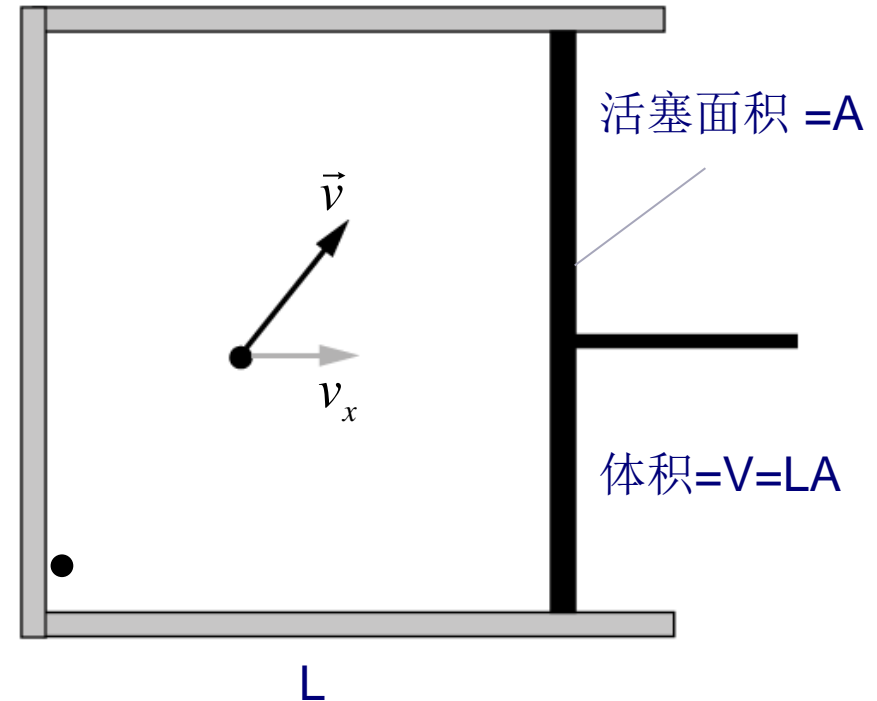
N 个分子:

$$PV = Nm\overline{v_x^2}$$

理想气体状态方程(经验公式总结)

$$PV = NkT$$

一个分子

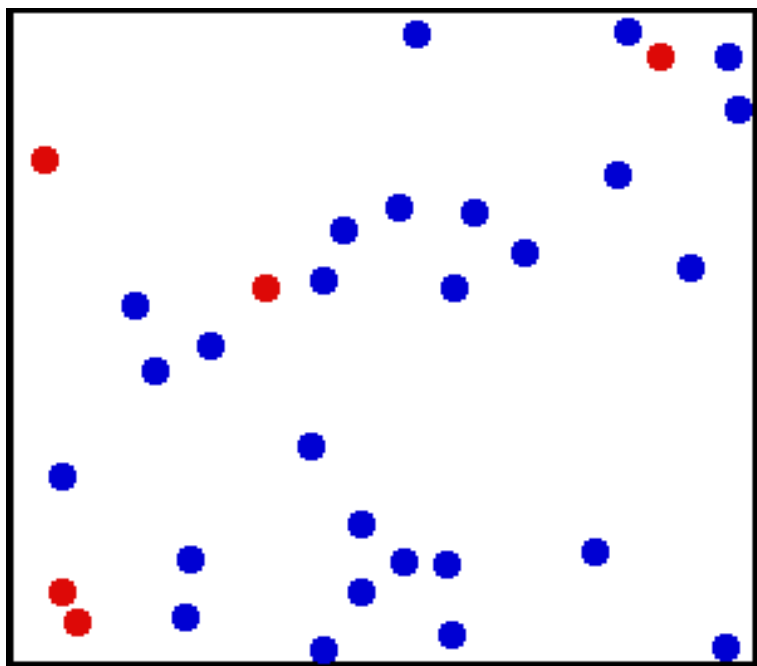


$$\overline{\mathcal{E}_k} = \overline{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{1}{2}m(\overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}) = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$$

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



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

定量的能量：

分子在室温下（300K），kT能量为：

$$(1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K})(300 \text{ K}) = 4.14 \times 10^{-21} \text{ J}$$

平均平动动能为3/2倍。

用电子-伏特(eV)表示：1eV=1.6×10⁻¹⁹J.室温下：

$$kT = (8.62 \times 10^{-5} \text{ eV / K})(300 \text{ K}) = 0.026 \text{ eV} \approx \frac{1}{40} \text{ eV}.$$

理想气体分子的方均根速率

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad \overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

(大量分子速率的平方平均值的平方根)

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

注意, v_{rms} 不等于 \bar{v} , 略微大于 \bar{v}

例题6

例题 6 电子真空管抽气抽到最后阶段时,还应将真空管内的金属丝加热再进行抽空,原因是金属表面上吸附有单原子层厚度的气体分子,当金属受热时,这些气体便释放出来.设真空管的灯丝由半径为 0.02 mm、长度为 600 mm 的铂丝绕制而成,而每个气体分子所占的面积大约为 $9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$,真空管的容积为 25 cm^3 ,当灯丝加热至 1000°C 时,所吸附的气体分子就从铂丝上跑出来散布于整个管内.如果这些气体不抽出,试问由之产生的压强是多大?

灯丝表面积: $S = 2\pi rL$, 每个分子面积 S_0 , 因此一共吸附分子数:

$$N = \frac{S}{S_0}$$

这些分子产生的压强为:

$$PV = NkT$$

例题7

例题 7 一容器内贮有氧气,其压强为 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$,温度为 27°C ,求:(1) 单位体积内的分子数;(2)氧气的密度;(3)氧分子的质量;(4) 分子间的平均距离;(5)分子的平均动能;(6) 若容器是边长为 0.30 m 的正方体,当一个分子下降的高度等于容器的边长时,其重力势能改变多少? 并将重力势能的改变与其平均动能相比

$$PV = NkT$$

单位体积内分子数:

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{kT} = \frac{1.01 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} \text{ m}^{-3} = 2.447 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

氧气密度:

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{按} 1 \text{ mol 分子算}$$

$$\text{按} 1 \text{ mol 气体算: } m = 6.02 \times 10^{23} \times 32 \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$V = \frac{RT}{P}$$

氧分子质量:

$$32 \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

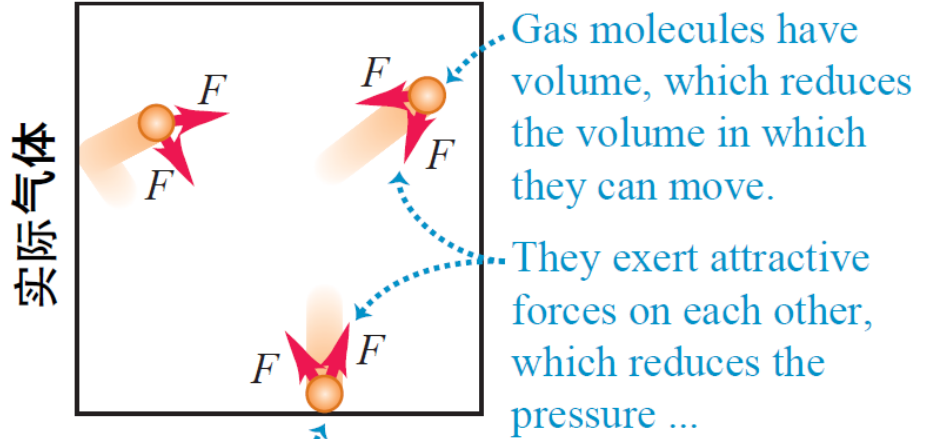
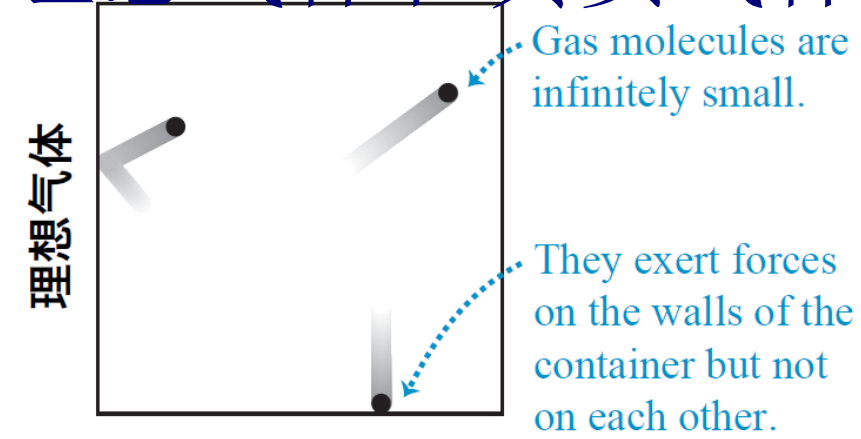
分子平均间距:按立方体 L^3

分子平均动能:

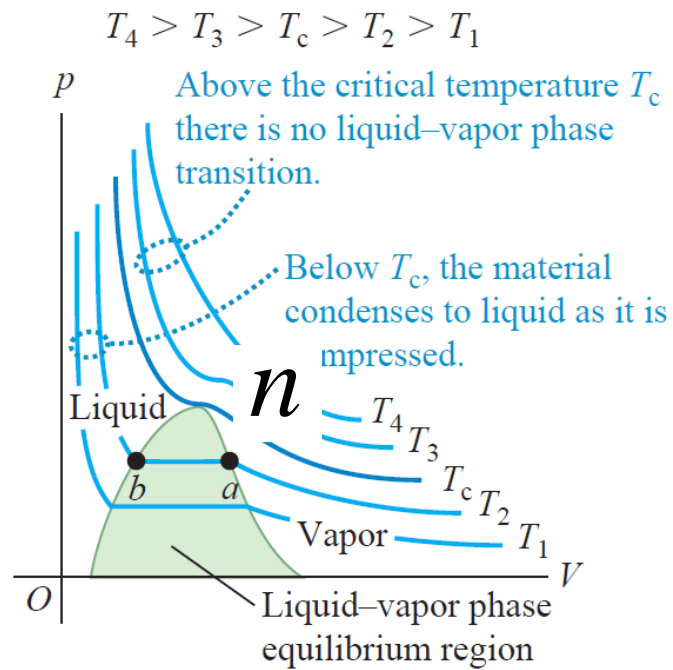
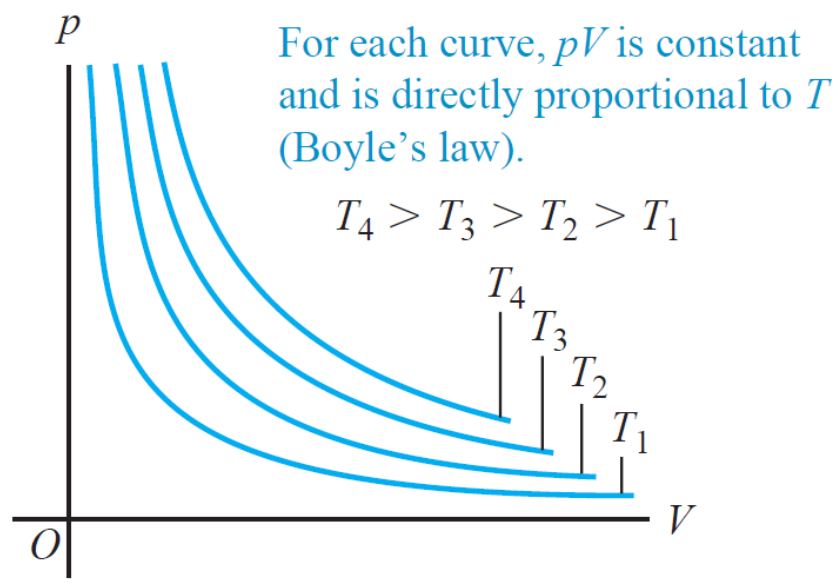
$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} k_B T = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\text{氧气分子重力势能: } mgh = 1.562 \times 10^{-25} \text{ J}$$

理想气体和真实气体

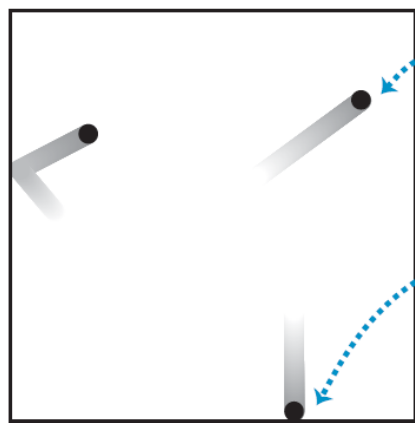


理想气体： $pV = nRT$



理想气体和真实气体

理想气体



Gas molecules are infinitely small.

They exert forces on the walls of the container but not on each other.

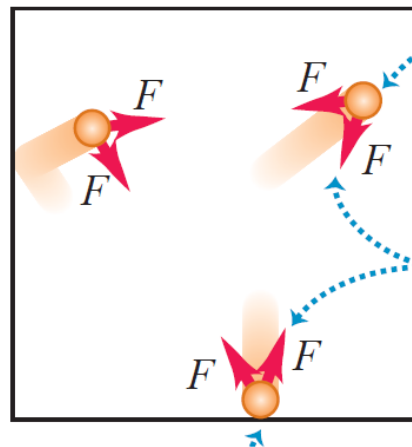
理想气体状态方程

$$PV_m = RT$$

考虑分子大小

$$P(V_m - b) = RT$$

实际气体



Gas molecules have volume, which reduces the volume in which they can move.

They exert attractive forces on each other, which reduces the pressure ...

范德瓦尔斯方程

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

b : 1摩尔非理想气体在不能继续压缩的极限情况下的体积

a : 分子间的内部吸引力的贡献, 减少压强

例题

质量为1.1kg的实际 CO_2 , 气体在 $V=20L$, 温度 $13^\circ C$ 时压强多大? 如果体积不变, 温度为 $1013^\circ C$ 呢
范德瓦尔斯修正:

$$a=3.643 \text{ atmL}^2 / \text{mol}^2, b=0.0427 L / \text{mol}$$

范德瓦尔斯方程

$$(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$$

$13^\circ C$

$$p = 25.276 \text{ atm}$$

$$p_{ideal} = 29.315 \text{ atm}$$

$1013^\circ C$

$$p = 133.555 \text{ atm}$$

$$p_{ideal} = 131.815 \text{ atm}$$

第二章 热平衡态的统计分布率

理想气体分子的方均根速率

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad \overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

(大量分子速率的平方平均值的平方根)

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

注意, v_{rms} 不等于 \bar{v} , 略微大于 \bar{v}

质子质量: $938 \text{ MeV} / c^2$

热平衡状态下 理想气体的分子速率是如何分布的？

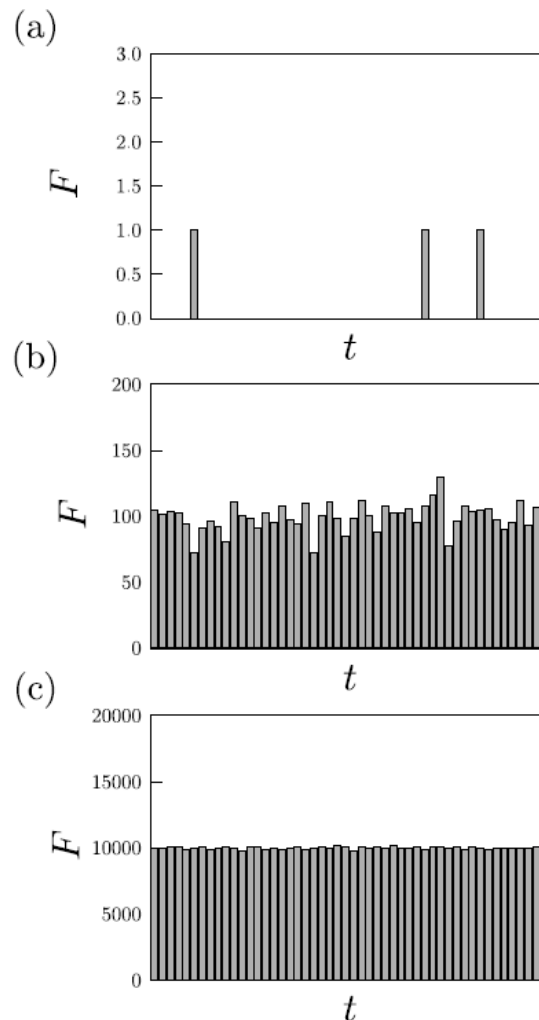
大量的气体分子-统计

1公斤 氮气:

分子数: 2×10^{25}

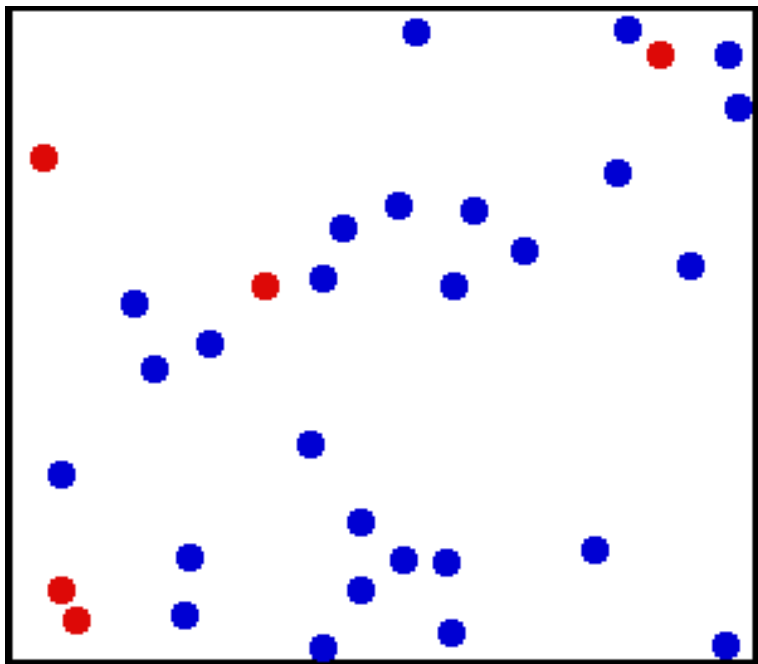
1台主频为3 GHz的电脑, 每个时钟循环
数一个分子, 一秒钟数 30 亿个分子

则需要2亿年数完



雨滴落在房顶上产生的压力随时间变化

麦克斯韦速率分布



(大量分子速率的平方平均值的平方根)

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

问题： 所有分子运动的速率都是一样的吗？

1升氮气，在25°C时含有24600000000000000000000000000个氮气分子，平均速度是475米/秒， 约1700公里/小时。

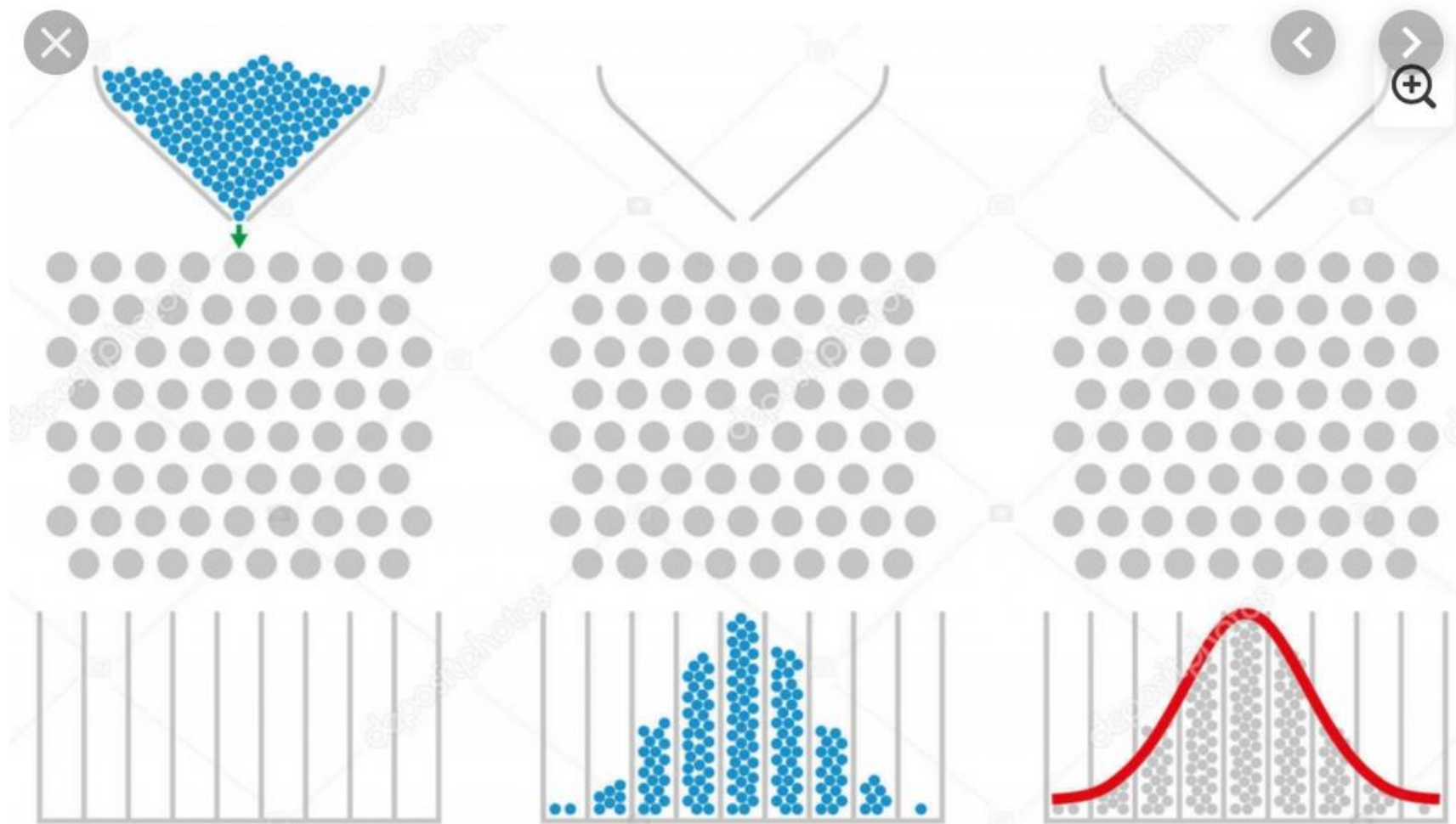
有的分子速度1米/秒， 有的分子速度超过3000米/秒

统计规律与分布函数

伽尔顿板



伽尔顿板



离散随机变量 X 可能的值 x_i

1 2 3 4 5 6 7 8 9

对应概率 p_i

离散随机变量

正面=0 和 反面=1, 这就是随机变量 "X":

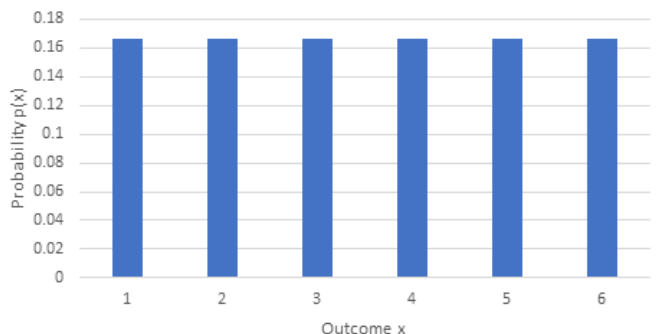
随机变量 可能值 随机事件

$$X = \begin{cases} 0 & \text{← 正面} \\ 1 & \text{← 反面} \end{cases}$$

$$X = \{0, 1\}$$

$$p(x=0) = 1/2$$

$$p(x=1) = 1/2$$



例子：掷一次骰子

随机变量 X = "向上一面的点数".

X 可以是 1、2、3、4、5 或 6

所以样本空间是 $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$



$$P(X = \text{值}) = \text{值的概率}$$

例子（续）：掷一次骰子

$$X = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

在这例子里，所有值的可能性是一样的，所以每一个的概率都是 $1/6$

- $P(X = 1) = 1/6$
- $P(X = 2) = 1/6$
- $P(X = 3) = 1/6$
- $P(X = 4) = 1/6$
- $P(X = 5) = 1/6$
- $P(X = 6) = 1/6$

离散随机变量

x : 离散的随机变量, 值为 x_i , 几率为 p_i . 总几率为1.

$$\sum_i P_i = 1.$$

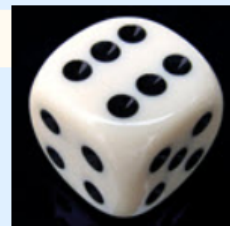
x 的平均值:

$$\langle x \rangle = \sum_i x_i P_i.$$

例子: 抛一个**不公平**的骰子

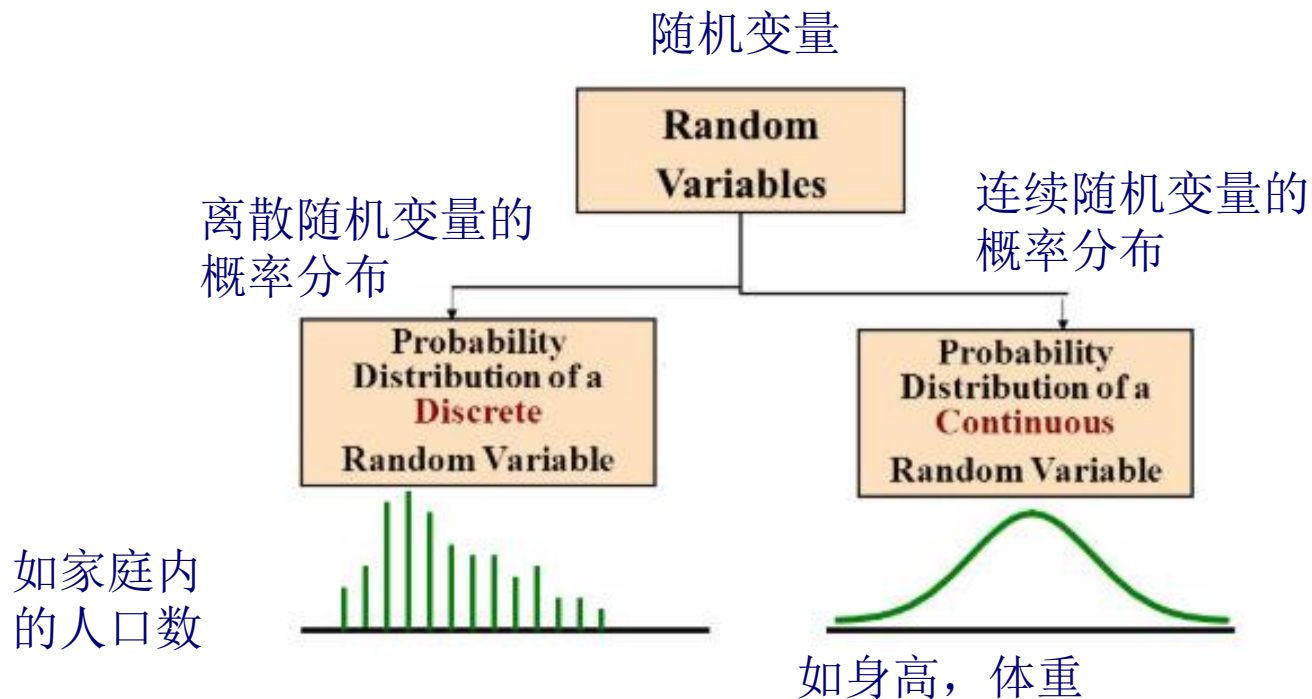
想象一个**加重**了的骰子 (蒙人!)。概率是:

1	2	3	4	5	6
0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5



$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \sum_i x_i P_i = 1 \times 0.1 + 2 \times 0.1 + 3 \times 0.1 + 4 \times 0.1 + 5 \times 0.1 + 6 \times 0.5 \\ &= 4.5\end{aligned}$$

连续随机变量



$$P(c \leq X \leq d) = \int_c^d f(x) dx.$$

在 cd 区间内的概率是对概率分布函数 $f(x)$ 在 Cd 区间积分。

或： $dp = f(x)dx$

连续随机变量的概率分布

概率分布函数归一化（总概率为1）

$$\int f(x)dx=1 \quad f(x): \text{概率分布函数}$$

$$x \text{ 的平均值: } \langle x \rangle = \int xf(x)dx$$

$$x^2 \text{ 的平均值: } \langle x^2 \rangle = \int x^2 f(x)dx$$

任意一个为x的函数物理量 $G=G(x)$,则其平均值为:

$$\bar{G} = \int G(x)f(x)dx$$

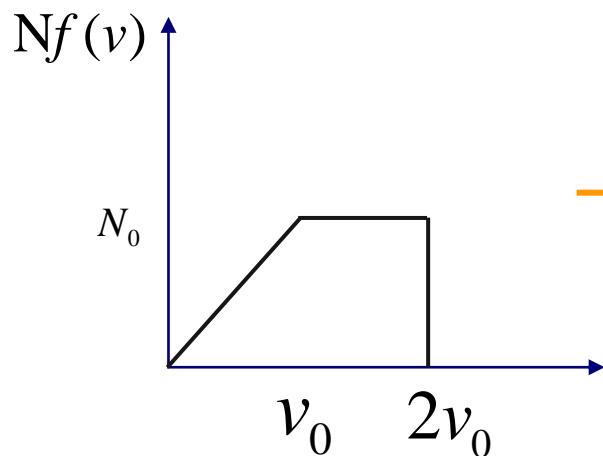
热力学系统大量微观粒子，速度分布函数

$$f(\vec{v})$$

能量分布函数

$$f(\varepsilon)$$

例题1

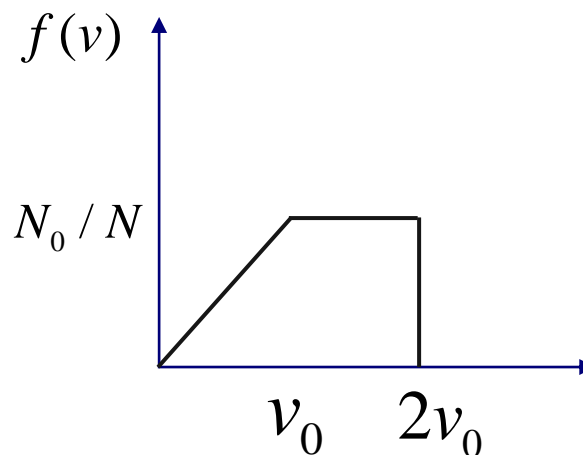


N 个假象气体分子速率分布如图:

1. 由 N 和 v_0 确定 N_0
2. 确定速率在 $1.5v_0$ 到 $2.0v_0$ 之间的分子数
3. 确定分子平均速率.

1. $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$ (归一化)

$$N_0 = \frac{2}{3} \frac{N}{v_0}$$



2. $1.5v_0$ 到 $2.0v_0$ 之间的面积(概率)为

$$p = \int_{1.5v_0}^{2.0v_0} f(v) dv = 0.5v_0 \frac{N_0}{N}$$

总粒子数为 $pN = 0.5v_0 N_0$

3. 平均值:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \frac{11}{9} v_0$$

分子的速率

分子的平均平方根速率

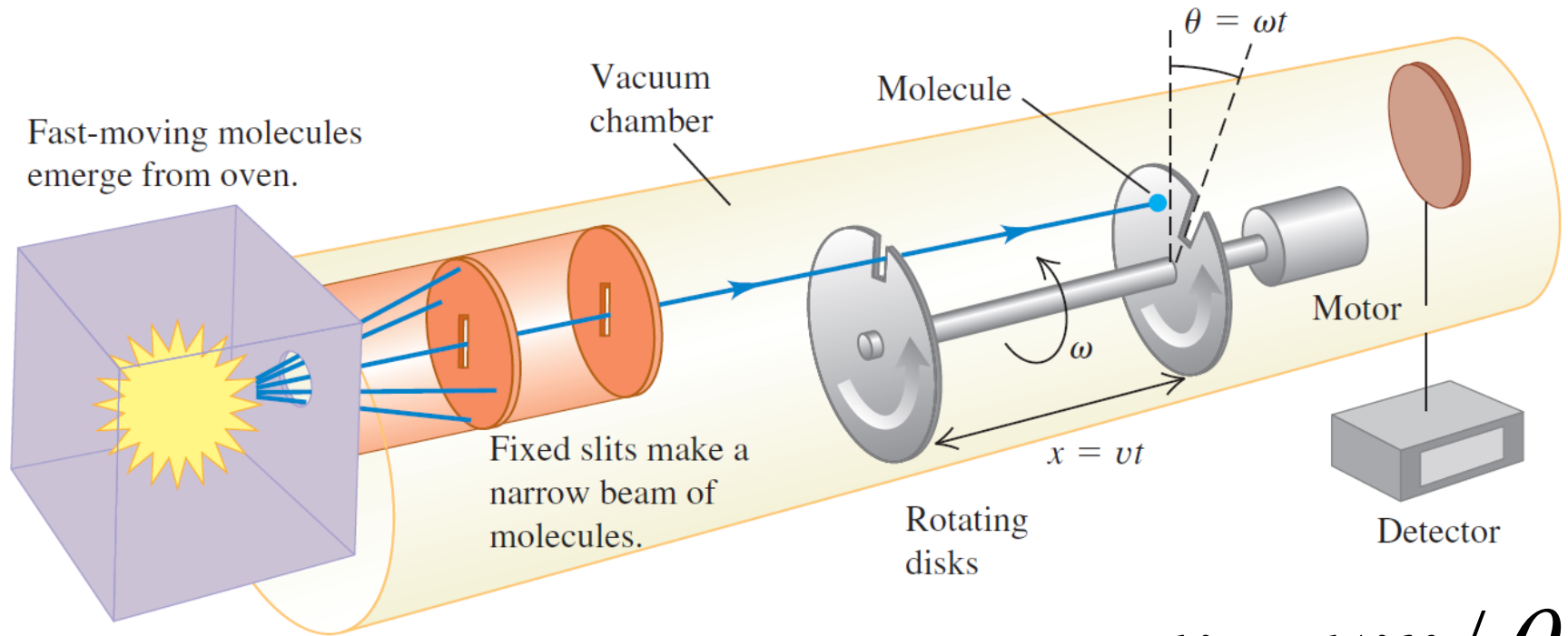
$$v_{\text{rms}} = \sqrt{(v^2)_{\text{av}}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

m: 分子的质量

M: 分子的摩尔质量

但分子的实际速率分布是什么？

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

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

微观和宏观态

四个正面

三个正面
一个反面

两个正面
两个反面

一个正面
三个反面

四个反面



对于处于平衡态的
孤立系统，其各个可能
出现的微观态概率相同。
(等概率原理)

对热力学过程来说，
几率最大的宏观态
对应于数目最多的微观
态

微观和宏观态

四个正面



三个正面
一个反面



两个正面
两个反面



一个正面
三个反面



四个反面



$$N = 100$$

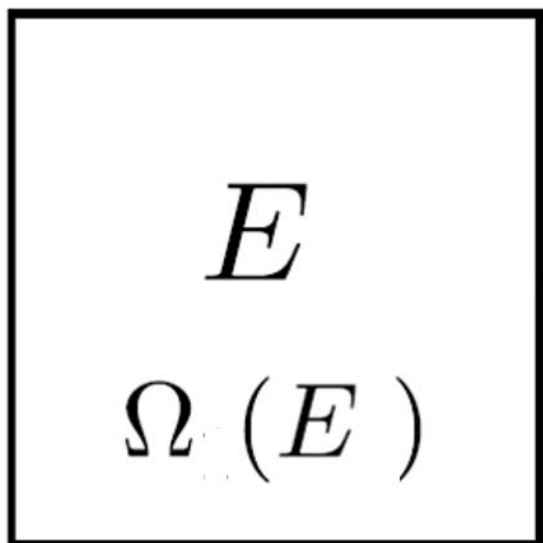
共有 $2^{100} = 1.27 \times 10^{30}$ 种微观态

一半正一半反：对应 1.01×10^{29} 种微观态

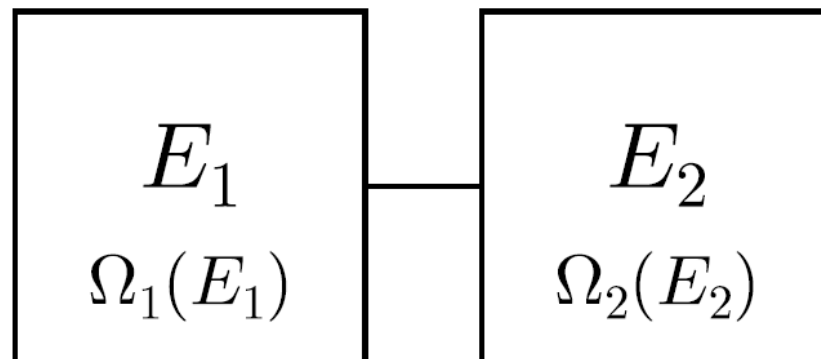
- 系统可由具有巨大数量的等价的微观态描述。
- 实际测量的是系统宏观态的性质。宏观态的几率并不相等，不同宏观态拥有不同数目微观态。

对热力学过程来说，
几率最大的宏观态
对应于数目最多的微观态

微观和宏观态



系统能量为 E , 则系统可能处于
 $\Omega(E)$ 个等价的微观态中的任意一个

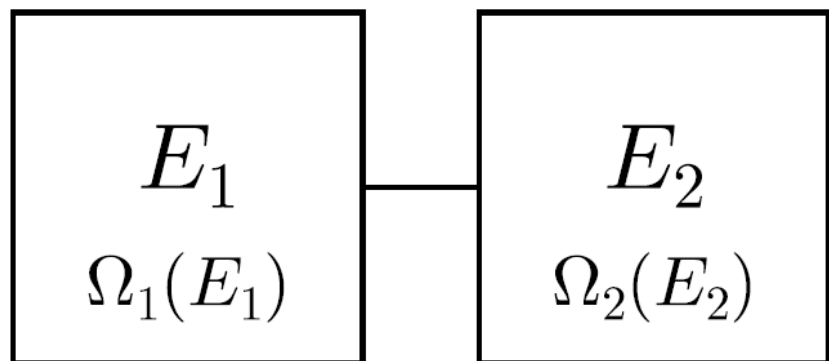


系统1处在任意一个 $\Omega(E_1)$ 数目中的微观态
系统2处在任意一个 $\Omega(E_2)$ 数目中的微观态
总系统处在任意一个 $\Omega(E_1)\Omega(E_2)$ 数目中的微观态

如果仅两个系统互相之间交换能量
达到热平衡后, 系统会选择最大化
微观态数目的宏观态

温度的统计定义

两个系统仅互相之间交换能量



经过足够时间，系统将会选择
对应微观态数目最多的宏观态。

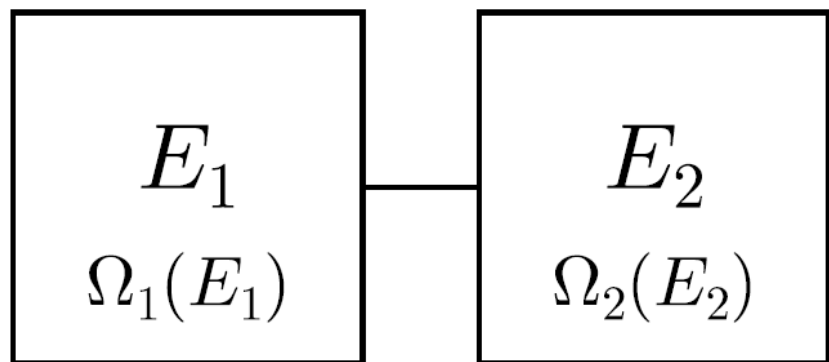
基于以下假设：

1. 每一个微观态等价的出现
2. 系统内部的动力学导致微观态连续变化
3. 只要给予足够长的时间，系统遍历每一个微观态，并且每个微观态停留时间相同

两个互相连接的系统经足够长时间热平衡后，则拥有固定的能量 E_1 和 E_2 ，两个系统的能量分配比应该能够

最大化 $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ （对应最多数量微观态）

温度的统计定义



$$\frac{d}{dE_1}(\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)) = 0$$

$$\Omega_2(E_2) \frac{d\Omega_1(E_1)}{dE_1} + \Omega_1(E_1) \frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0$$

总能量 $E = E_1 + E_2$ 不变

$$\frac{dE_2}{dE_1} = -1, \quad \text{方程变为:}$$

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{dE_1} - \frac{1}{\Omega_2} \frac{d\Omega_2}{dE_2} = 0,$$

$$\frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}.$$

因为这是相同温度 T 下的能量的分配的条件，因此定义温度为：

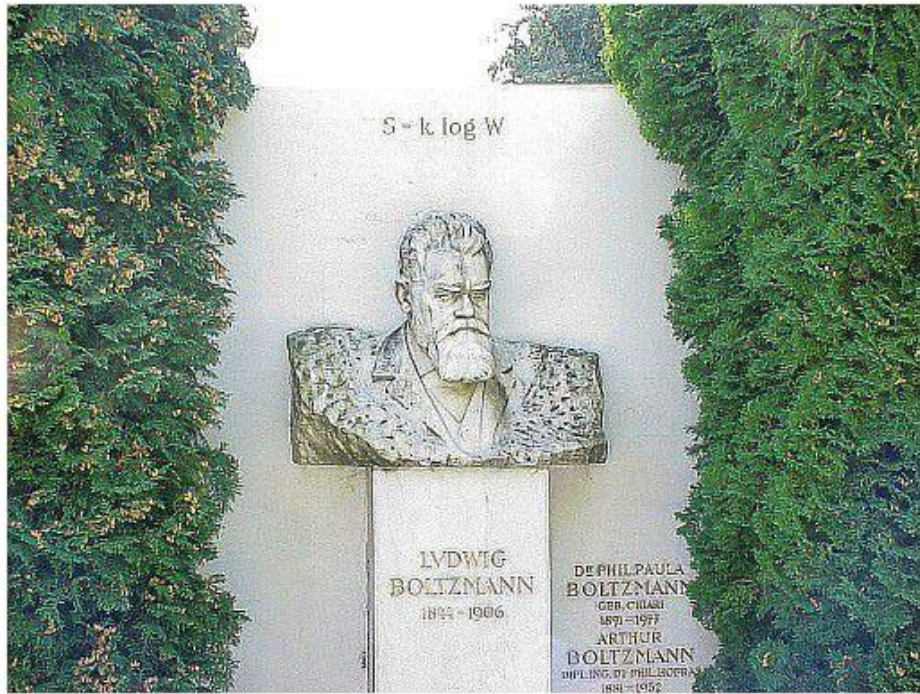
$$\frac{1}{k_B T} = \frac{d \ln \Omega}{dE},$$

$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$. 波尔兹曼常数

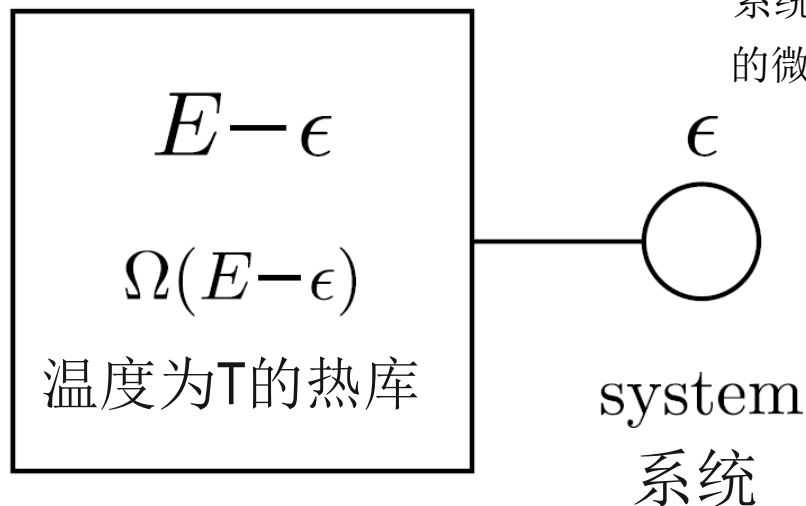
统计力学中： $k_B \ln \Omega$ 为熵 S 。因此

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

玻尔兹曼



玻尔兹曼分布



系统具有能量 ϵ 的几率 $P(\epsilon)$ 正比于热库对应的微观态数目与系统的微观态数目相乘。

$$P(\epsilon) \propto \Omega(E - \epsilon) \times 1.$$

因为:

$\epsilon \ll E$, 进行泰勒级数展开

$$\ln \Omega(E - \epsilon) = \ln \Omega(E) - \frac{d \ln \Omega(E)}{dE} \epsilon + \dots$$

$$\ln \Omega(E - \epsilon) = \ln \Omega(E) - \frac{\epsilon}{k_B T} + \dots,$$

忽略高阶项

$$\Omega(E - \epsilon) = \Omega(E) e^{-\epsilon/k_B T}.$$

$$P(\epsilon) \propto e^{-\epsilon/k_B T}. \quad \text{玻尔兹曼分布}$$

$$e^{-\epsilon/k_B T} \quad \text{玻尔兹曼因子}$$

热库: 巨大。取走一部分能量，仍保持温度T.

假设系统每一个允许的能量只有一个微观态

系统与热库热平衡，温度相同，但是其能量不是常数，由几率 $P(\epsilon)$ 决定。

玻尔兹曼分布

归一化：

系统与热库相连接，并具有一个能量为 E_r 的微观态 r , 则

$$P(\text{microstate } r) = \frac{e^{-E_r/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}},$$

分母：配分函数

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$$

玻尔兹曼分布

配分函数

$$Z = \sum_q e^{-\frac{E(q)}{kT}}$$

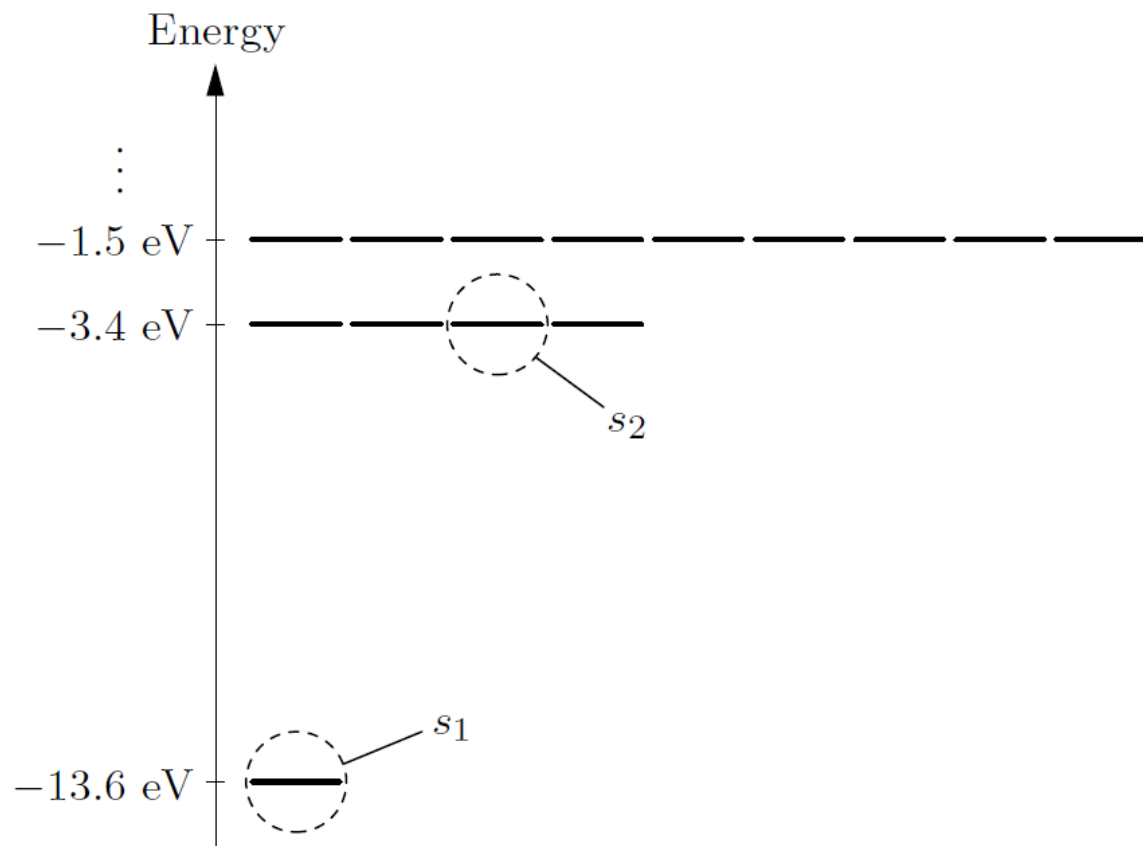
玻尔兹曼因子: $e^{-\frac{E(q)}{kT}}$

其中 k 是玻尔兹曼常数, T 是温度, $E(q)$ 是状态 q 的能量。此外, 给定状态 q 出现的概率是

$$P(q) = \frac{e^{-\frac{E(q)}{kT}}}{Z}$$

统计物理中最重要方程

氢原子微观状态



孤立氢原子各个微观
状态等概率

将氢原子与热库相连。
此时整个体系为孤立系统。

能级与状态

原子的激发

太阳大气中的氢原子处于5800K中。则处于第一激发态 (S_2) 和基态 (S_1) 的氢原子比例

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-(E_2-E_1)/kT}$$

能级差 $E_2 - E_1 = 10.2eV$.

$$kT = 0.50eV$$

因此 $P(s_2) / P(s_1) = 1.4 \times 10^{-9}$

理解玻尔兹曼分布

20 x 20 格点:

- 开始每个格点放1.
- 随机取一个格点拿走，放在另外一个格点（一个格点为0，一个格点为2，其余不变（第一个点选取400种可能，第二个点400-1=399.）
- 经过多次迭代，满足玻尔兹曼分布

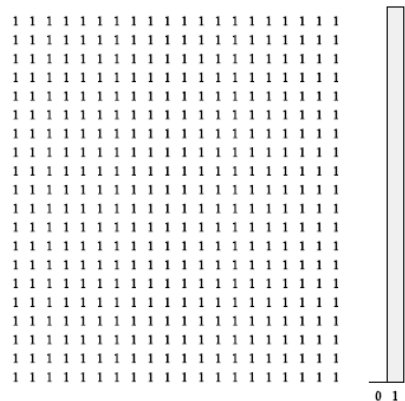
温度的角色由能量态的数目决定的。如果开始每个格点不止1，如开始就为2，最终玻尔兹曼分布为

d)

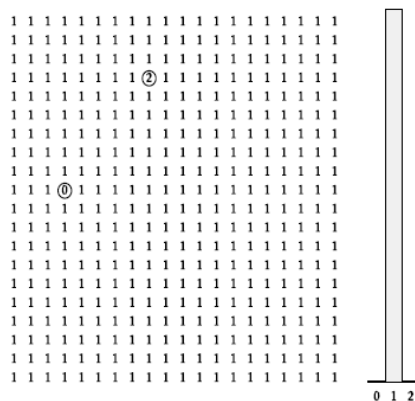
$$\Omega = 1$$

$$\Omega = 400 \times 399$$

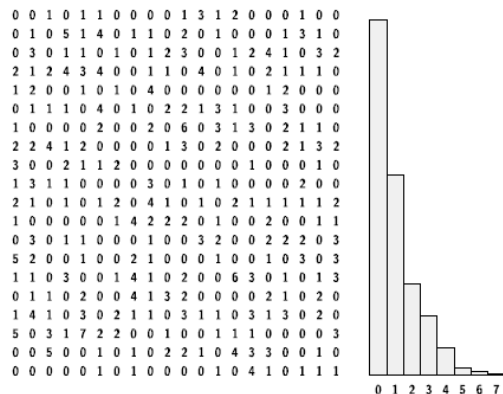
(a)



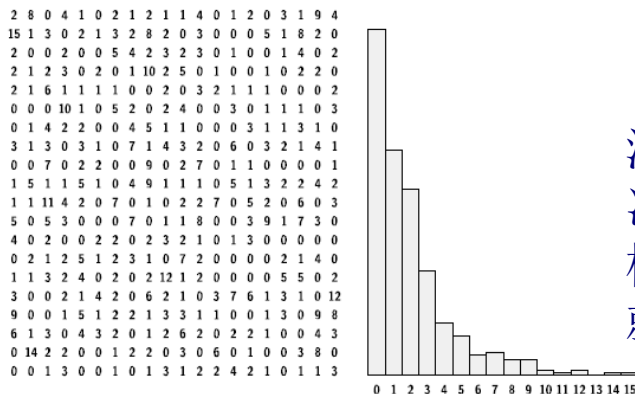
(b)



(c)



(d)



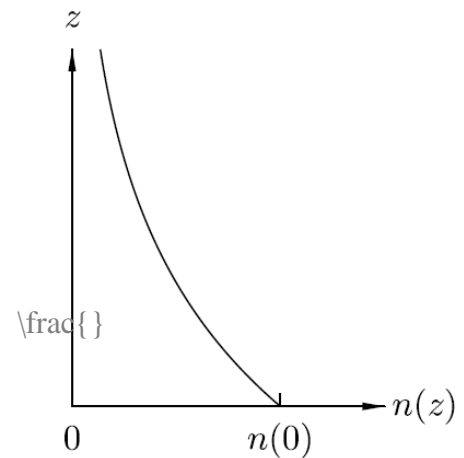
重力场中微粒密度随高度的等温变化

假设大气温度为常数，则重力存在的情况下，理想气体在温度 T 时，高度 z 处的几率为：

$$P(z) \propto e^{-mgz/k_B T},$$

因为其势能为 mgz

因此高度为 z 的粒子数： $n(z) = n(0)e^{-mgz/k_B T}$.



解法2： 考虑一薄层大气 $z + dz$ 单位面积上分子数 ndz

压强为： $dp = -ndz \cdot mg$

$$dp = -\rho g dz$$

理想气体： $p = nk_B T$ $\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_B T} dz,$

$$\ln n(z) - \ln n(0) = -\frac{mg}{k_B T} z, \quad n(z) = n(0)e^{-mgz/k_B T}.$$

化学反应

许多化学反应的活性能为： $E_{at} = \frac{1}{2} eV$

在300 K温度下，一个化学反应发生的几率正比于：

$$\exp(-E_{\text{act}}/(k_{\text{B}}T)).$$

如果温度上升

$$T + \Delta T = 310 \text{ K},$$

几率增加到：

$$\exp(-E_{\text{act}}/(k_{\text{B}}(T + \Delta T))),$$

增加倍数为：

$$\begin{aligned} \frac{\exp(-E_{\text{act}}/(k_{\text{B}}(T + \Delta T)))}{\exp(-E_{\text{act}}/(k_{\text{B}}T))} &= \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{k_{\text{B}}}[(T + \Delta T)^{-1} - T^{-1}]\right) \\ &\approx \exp\left(\frac{E_{\text{act}}}{k_{\text{B}}T} \frac{\Delta T}{T}\right) \\ &\approx 2. \end{aligned}$$

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

麦克斯韦(Maxwell)



麦克斯韦方程

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

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

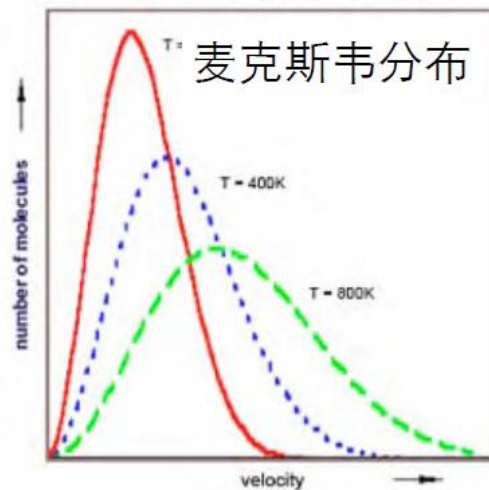
$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

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

土星环



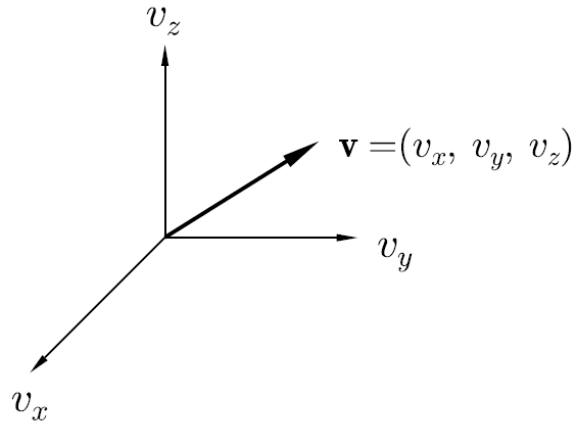
Maxwell-Boltzmann distribution of velocities



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

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