

第三篇

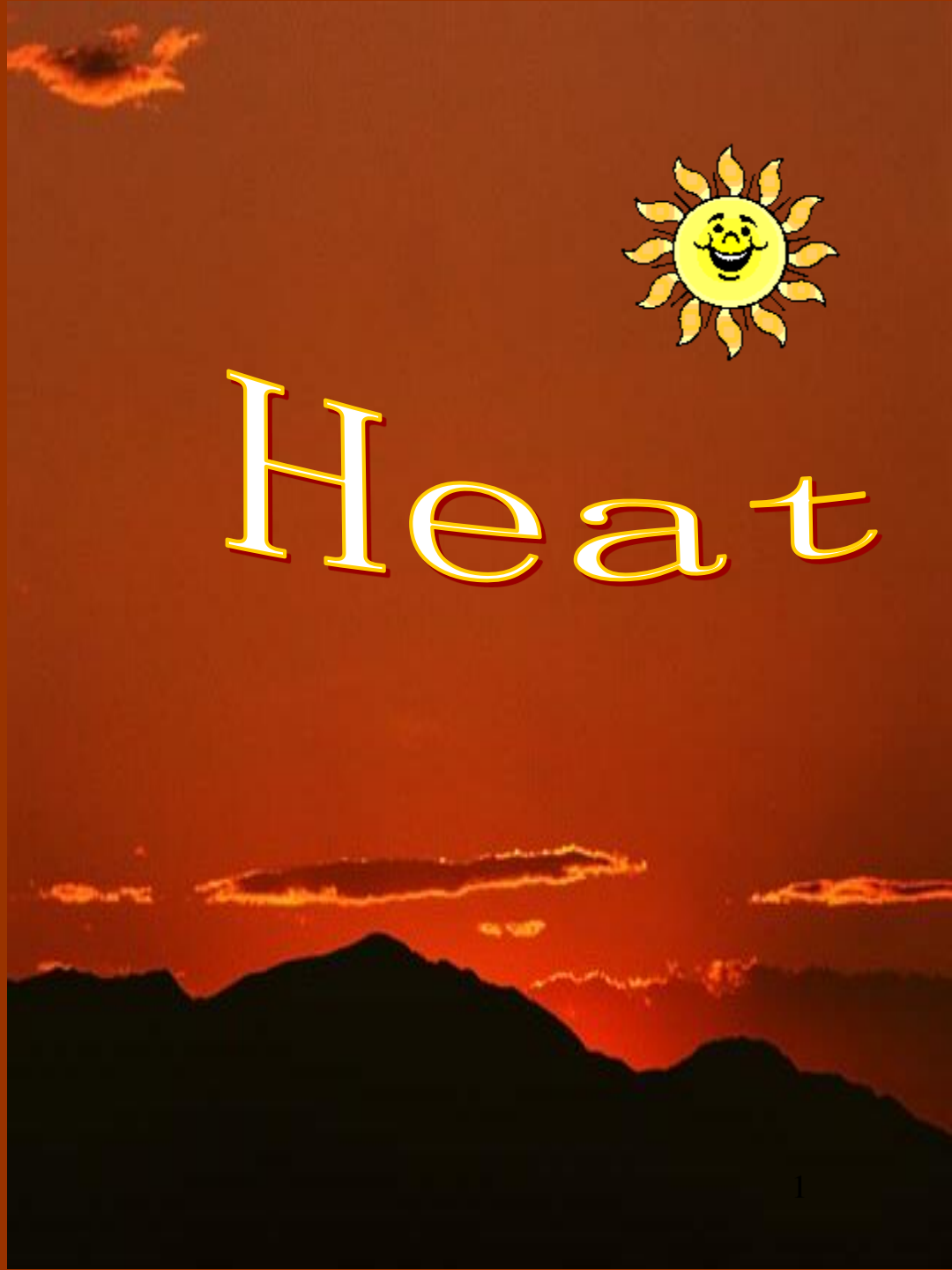
热 学

第9章

气体动理论



Heat



三、能量均分定理 理想气体的内能

1. 自由度

决定一物体在空间的位置所需要的独立坐标数
——物体的**自由度**（通常由 i 表示）

在直角坐标系中

(1) 确定一质点位置

(x, y, z) 需要3个独立坐标数

即：自由度为3——称**平动自由度** $t = 3$

例单原子分子：氦（He）、氖（Ne）

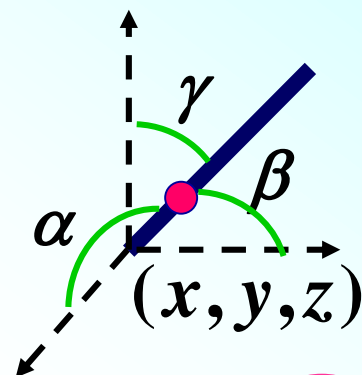
$$i = t = 3$$

(2) 确定一直线的位置

确定线上一个点, 需 $t=3$ 个平动自由度

确定线的方位 (α 、 β 、 γ)

$$\therefore \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

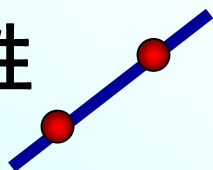


转动自由度 $r=2$

一直线的自由度: $6 \text{ ?} = t + r = 3 + 2 = 5$

双原子分子: H_2 、 O_2 、 $\text{CO} \dots$

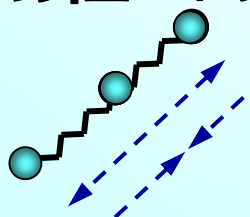
刚性



$$i = 3 + 2 = 5$$

振动自由度

非刚性 (高温时)



$$i = t + r + s = 3 + 2 + 1 = 6$$

由于此时振动自由度“开放”

(3) 确定一刚体的位置

{ 确定刚体一轴线要5个自由度 $t = 3$ $r = 2$
确定刚体绕轴转动加一个自由度 $r = 1$

所以刚体的自由度

$$i = t + r = 3 + 3 = 6$$

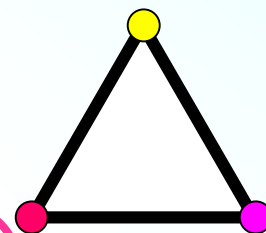
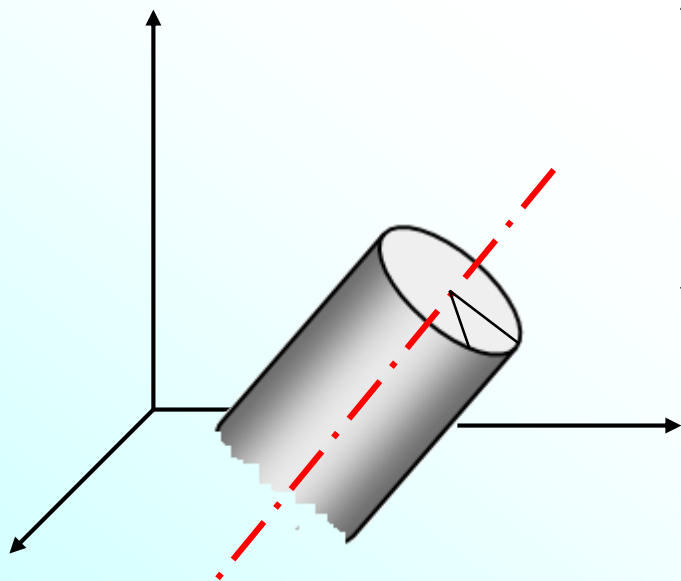
三原子分子: $\text{H}_2\text{O} \dots$

刚性

$$i = t + r = 3 + 3 = 6$$

非刚性

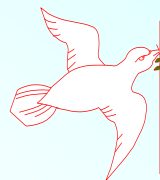
$$i = t + r + s = 3 + 3 + 3 = 9$$



分子的自由度

分子种类 \ 自由度		t 平动	r 转动	s 振动	$i = t + r + s$
单 原 子 分 子		3	0	0	3
双原子分子	刚 性	3	2	0	5
	非刚性	3	2	1	6
多原子分子	刚 性	3	3	0	6
	非刚性	3	3	$3n-6$	$3n$

2. 能量按自由度均分原理



$$\overline{\varepsilon}_{kt} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

(1) 分子平均平动动能 $\overline{\varepsilon}_{kt}$

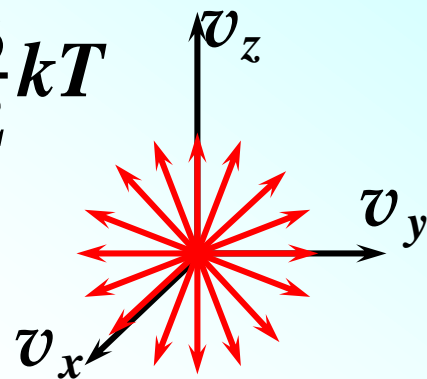
按自由度均分

$$\overline{\varepsilon}_{kt} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{3}{2} kT$$

假定：分子的速度按方向均匀分布

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{1}{3} \overline{\varepsilon}_{kt} = \frac{1}{2} kT$$



结论：每个平动自由度上都得到相同的平动动能

$$\overline{\varepsilon}_{kti} = \frac{1}{2} kT$$

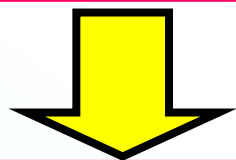
当分子还有转动、
振动自由度呢？

(这是由于大量分子无规则运动中不断碰撞的结果)

(2) 分子平均动能 $\overline{\varepsilon_k}$ 按自由度均分

推广：

在一定温度 T 的平衡态下，所有物质的分子在每个自由度上（平动、转动、振动）都有一份相同的平均动能，其值为 $\frac{1}{2}kT$



能量均分定理

具有 i 个自由度的分子，其总平均动能：

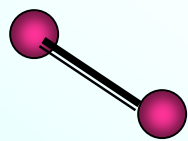
$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{i}{2}kT$$

具有*i* 个自由度的分子, 其总平均动能

例如: 单原子分子气体 He、Ne、Ar ...

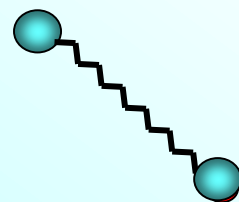
● $i = t = 3$ $\overline{\varepsilon_k} = \overline{\varepsilon_{kt}} = \frac{3}{2}kT$

双原子分子气体 H₂、O₂、N₂...



常温及以下 $i = t + r = 3 + 2 = 5$

$$\overline{\varepsilon_k} = \overline{\varepsilon_{kt}} + \overline{\varepsilon_{kr}} = \frac{3}{2}kT + \frac{2}{2}kT = \frac{5}{2}kT$$



高温时 (振动自由度开放)

$$i = t + r + s = 3 + 2 + 1 = 6$$

$$\overline{\varepsilon_k} = \overline{\varepsilon_{kt}} + \overline{\varepsilon_{kr}} + \overline{\varepsilon_{ks}} = \frac{3}{2}kT + \frac{2}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{6}{2}kT$$

(3) 分子平均总能量 $\bar{\epsilon}$ 按自由度均分

分子平均总动能 $\bar{\epsilon}_k = \frac{i}{2} kT = \frac{t+r+s}{2} kT$

另：每个分子除了动能外可能还有**势能**！

一个分子的**总能量**为： $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_k + \bar{\epsilon}_p = \bar{\epsilon}_p$ 分子内原子间？

振动学：谐振动在一个周期内的

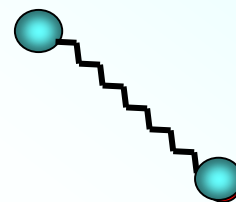
平均振动势能=平均振动动能

对具有1个振动自由度的分子 $\bar{\epsilon}_p = \bar{\epsilon}_{ks} = \frac{1}{2} kT$

对具有s个振动自由度的分子 $\bar{\epsilon}_p = \bar{\epsilon}_{ks} = \frac{s}{2} kT$

一个分子的平均总能量应为：能量按“**自由度**”均分

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_k + \bar{\epsilon}_p = \frac{i}{2} kT + \frac{s}{2} kT = \frac{1}{2} (t+r+2s) kT$$



3. 理想气体的内能

一般气体的内能

- 分子平均动能的总和（平动、振动、转动）
- 原子间平均振动势能的总和
- 分子间相互作用的势能总和

理想气体的内能

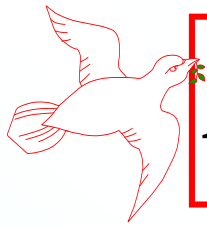
- 分子平均动能的总和 $\bar{\epsilon}_k = \frac{t+r+s}{2}kT$
- 原子间平均振动势能的总和 $\bar{\epsilon}_p = \frac{s}{2}kT$

分子的总“自由度”：

$$i = t + r + 2s \quad (\text{非刚性分子才有}s)$$

一个分子的平均总内能为：

$$E = \frac{i}{2}kT = \frac{t+r+2s}{2}kT$$



$$E = \frac{i}{2} kT$$

——一个理想气体分子的内能

$$k = \frac{R}{N_A}$$

* 1摩尔理想气体的内能为 $E_{N_A} = N_A \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$

* 质量为 m 的理想气体的内能为

$$E = \frac{m}{M} \cdot \frac{i}{2} RT$$

若是 { 单原子分子气体 $E = \frac{m}{M} \cdot \frac{3}{2} RT$

双原子分子 { 刚性 $E = \frac{m}{M} \cdot \frac{t+r}{2} RT = \frac{m}{M} \frac{5}{2} RT$

非刚性 $E = \frac{m}{M} \frac{t+r+2s}{2} RT = \frac{m}{M} \frac{7}{2} RT$

结论

一定质量理想气体的内能，只取决于分子的自由度 i 和气体的温度 T ，与气体的体积、压强无关。

即：内能是温度的单值函数！

例4. 某氧器瓶内, 氧气的压强 $P = 1.00\text{atm}$, 温度 $t = 27^\circ\text{C}$, 视为理想气体、平衡态。

求 氧分子的平均平动动能 $\overline{\varepsilon}_{kt}$? 分子数密度 n ?

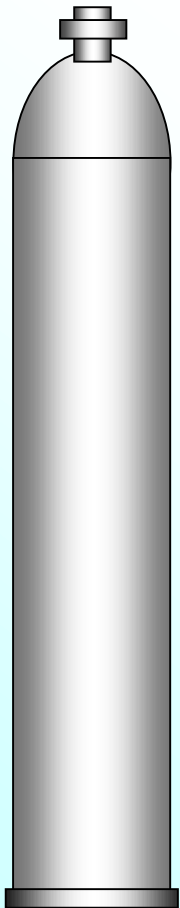
($1\text{atm} = 1.013 \times 10^5\text{Pa}$)

解: 由 $\overline{\varepsilon}_{kt} = \frac{i}{2}kT = \frac{5}{2}kT$

$$= \frac{5}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times (27 + 273)$$
$$= 6.21 \times 10^{-21} (\text{J})$$

$$\text{又 } P = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon}_{kt}$$

$$n = \frac{3}{2} \frac{P}{\overline{\varepsilon}_{kt}} = \frac{3}{2} \times \frac{1.013 \times 10^5}{6.21 \times 10^{-21}}$$
$$= 2.42 \times 10^{25} \text{ (个/m}^3\text{)}$$



1标准大气压

例5. 一个电子经过1伏特电势差加速后所获的动能为1电子伏特 ($1\text{eV}=1.602\times 10^{-19}\text{J}$). 如果某理想气体系统的分子平均平动动能要达到1eV,
求其温度会有多高?

解: 由 $\bar{\varepsilon}_{kt} = \frac{3}{2}kT$

$$T = \frac{2}{3} \frac{\bar{\varepsilon}_{kt}}{k} = \frac{2}{3} \times \frac{1.602 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23}}$$

$$= 7.739 \times 10^3 (\text{K}) = 7466 (^\circ\text{C})$$

太阳表面温度 **5490 °C**

难以实现

标准状态下 (0°C , 1atm) 理想气体

分子平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_{kt} = 3.53 \times 10^{-2} \text{eV}$

分子数密度 $n = 2.92 \times 10^{25} (\text{个}/\text{m}^3)$

已学内容回顾

★ 理想气体的状态方程

$$\boxed{\text{宏观}} \quad PV = \nu RT \quad \leftarrow \quad \boxed{k = \frac{R}{N_A}} \quad \rightarrow \quad P = nkT \quad \boxed{\text{微观}}$$

★ 理想气体的温度与压强

- 压强 $P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_{kt}}$
- 温度 $\overline{\varepsilon_{kt}} = \frac{3}{2} kT$

★ 分子的自由度与能量均分

$$i = t + r + s \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{单原子} \\ \text{双原子} \\ \text{多原子} \end{array} \right.$$

刚性?
非刚性?

$$\frac{1}{2} kT \quad \text{每自由度}$$

已学内容回顾

分子种类 \ 自由度		t 平动	r 转动	s 振动	$i = t + r + s$
单原子分子		3	0	0	3
双原子分子	刚性	3	2	0	5
	非刚性	3	2	1	6
多原子分子	刚性	3	3	0	6
	非刚性	3	3	$3n-6$	$3n$

已学内容回顾

★ 能量按自由度均分原理

(1) 分子平均平动动能 $\overline{\varepsilon}_{kt} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

(2) 分子平均动能 $\overline{\varepsilon}_k$ 按自由度均分 $\overline{\varepsilon}_k = \frac{i}{2} kT$

(3) 分子平均总能量按“自由度”均分

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}_k + \overline{\varepsilon}_p = \frac{i}{2} kT + \frac{s}{2} kT = \frac{1}{2} (t+r+2s) kT$$

一个分子的平均总内能为

* 1摩尔理想气体的内能为 $E_{N_A} = N_A \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$

四、麦克斯韦分子按速率分布定律

1. 统计规律及其特点

(1) 大量偶然事件整体起作用的规律

(2) 永远伴随着涨落现象

例：“伽尔顿板”实验.....

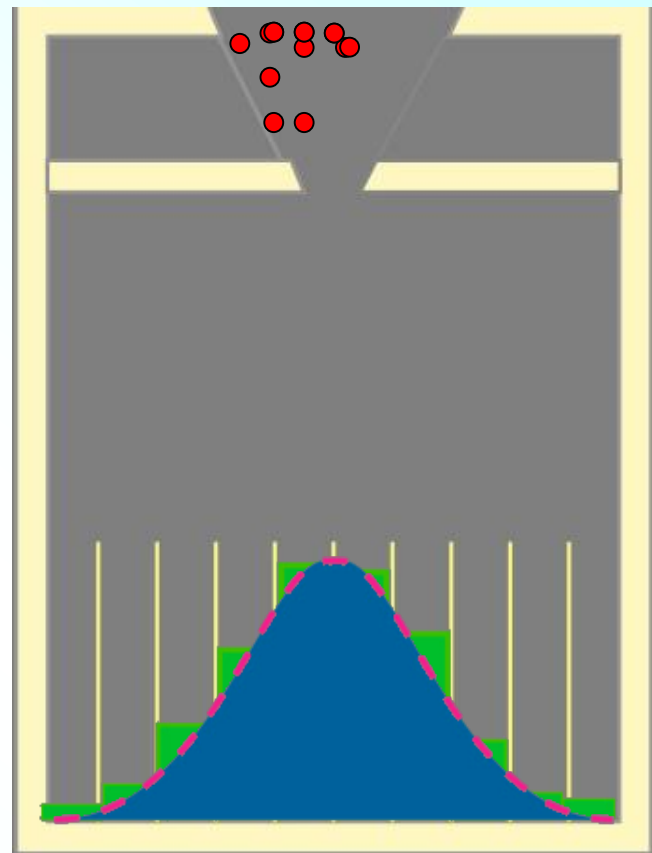
单个小球 { 偶然性
 无规性

大量小球 { 必然性
 有规性 } **统计规律**

说明：大量粒子的行为呈现出
一种规律性——统计规律

热力学系统：个别分子原子的行为偶然性无规性

大量原子分子呈现出的行为：**必然性和有规则性**



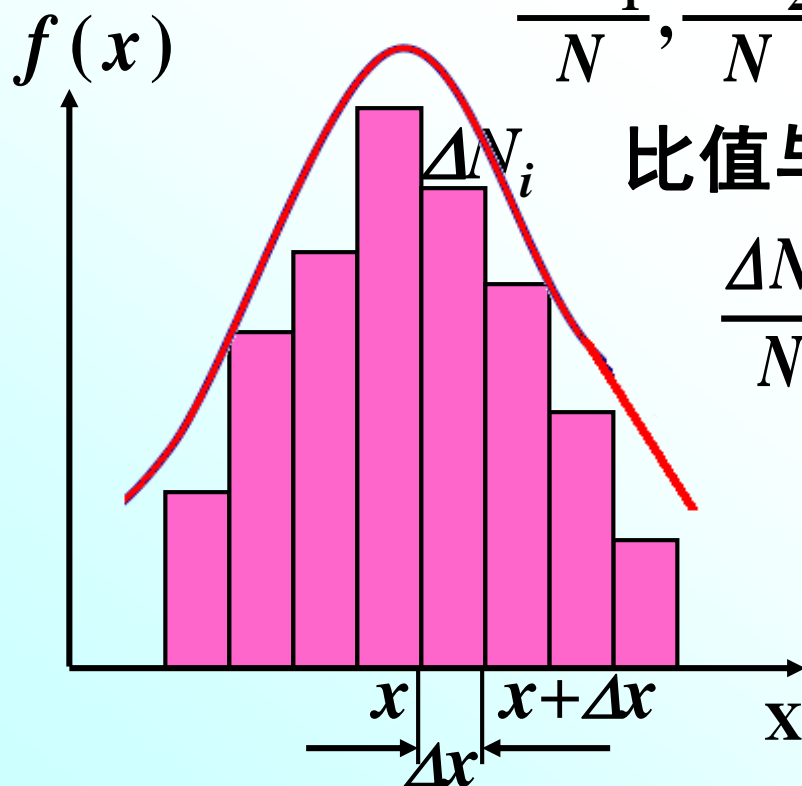
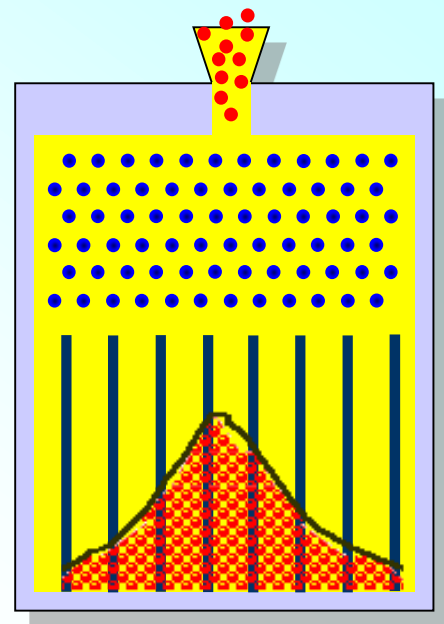
2. 分布函数

落到每个格内的小球数:

$$\Delta N_1, \Delta N_2, \dots, \Delta N_i \dots$$

每个格内的小球数与总数之比

$$\frac{\Delta N_1}{N}, \frac{\Delta N_2}{N} \dots \frac{\Delta N_i}{N}$$



比值与格的位置和格的宽度有关

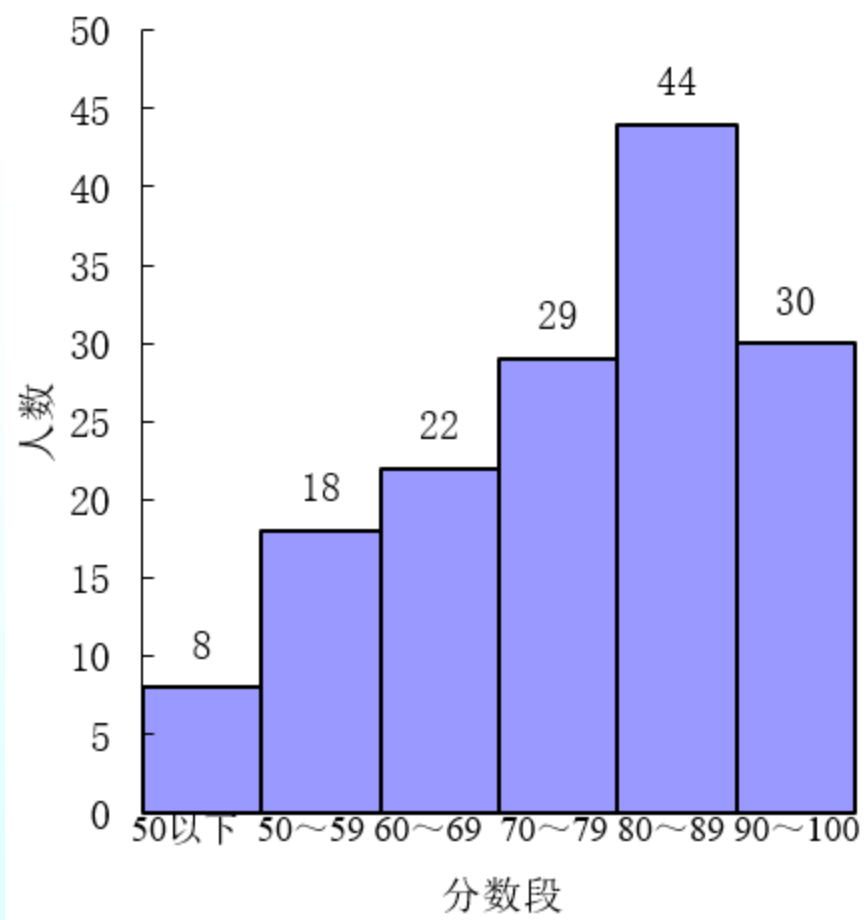
$$\frac{\Delta N_i}{N} = f(x) \Delta x \longrightarrow f(x) = \frac{\Delta N_i}{N \Delta x}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{若 } \Delta x \rightarrow dx \\ \text{则 } \Delta N \rightarrow dN \end{array} \right\} f(x) = \frac{dN}{N dx}$$

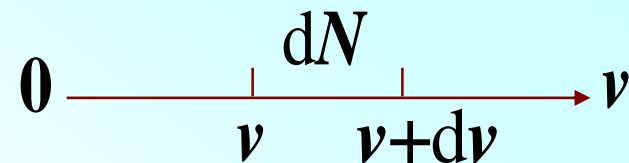
$f(x)$ 是位置的函数

即: 分布函数

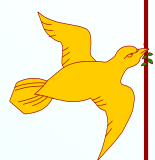
卷面成绩分布



3. 麦克斯韦速率分布律



对处在温度为 T 的平衡态下的理想气体,如果在 $v \sim v+dv$ 的速率区间 dv 内有 dN 个分子,



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

其中: $f(v) = \frac{dN}{Ndv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2$

为麦克斯韦速率分布函数。

它表示: 处在温度为 T 的平衡态下的理想气体, 在 v 附近的单位速率区间内的分子数占总分子数的比例。
或几率密度。

推导见: 大学物理学 第二册 《热学》第二版, P53, 张三慧 主编, 清华大学出版社;
《热力学与统计物理》, 薛增泉 编著, 北京大学出版社



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

$$f(v)dv = \frac{dN_v}{N}$$

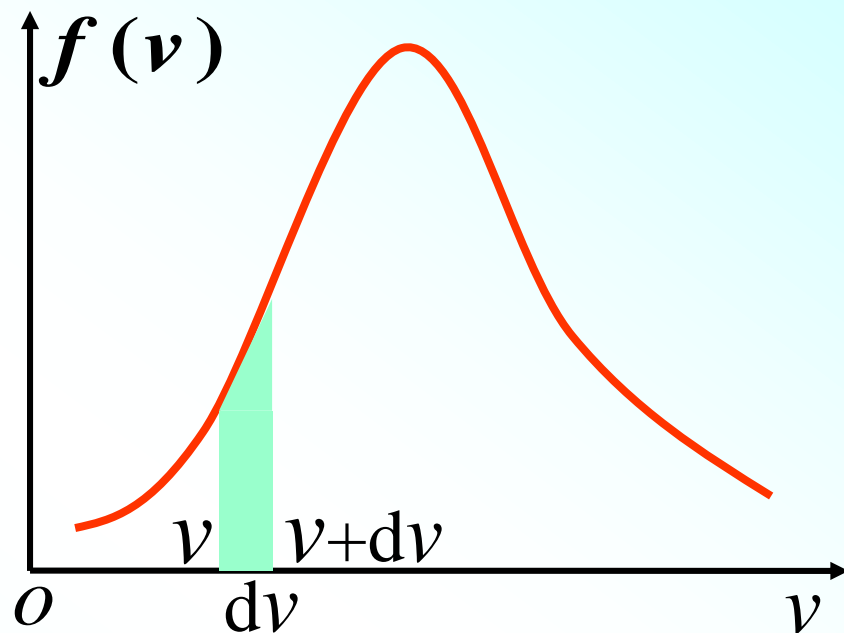
讨论:

(1) 速率分布曲线

曲线下的一小块面积为:

$$f(v)dv = \frac{dN_v}{N}$$

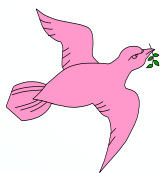
表示速率在 $v \sim v+dv$ 区间内的分子数占总数的比例



(2) 整个曲线下的总面积为1

由 $f(v)dv = \frac{dN_v}{N}$ 得 $\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$

速率分布函数的归一化条件



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

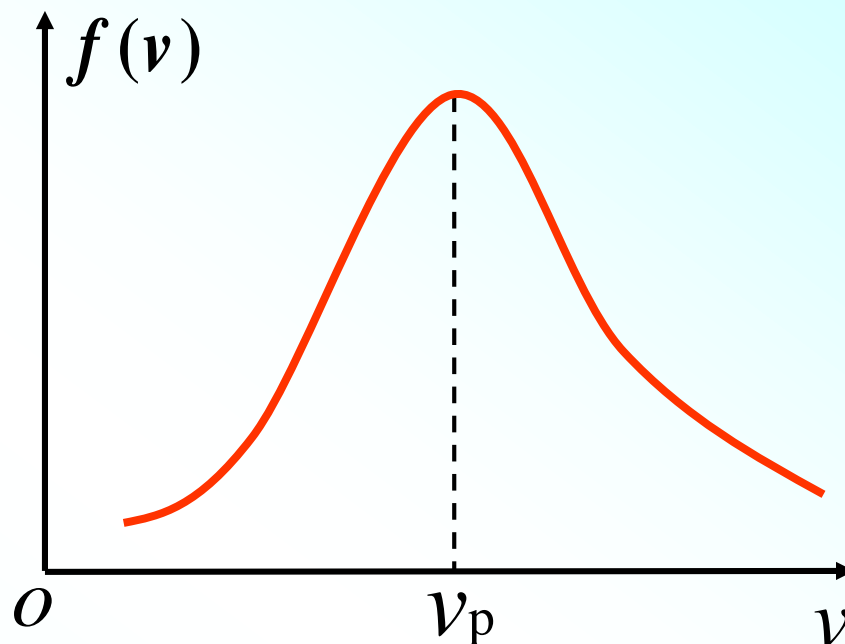
$$\frac{dN_v}{N} = f(v)dv$$

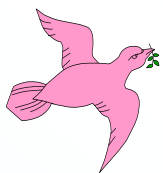
(3) 最概然速率

与分布函数 $f(v)$ 的极大值相对应的速率 v_p 叫最概然(可几)速率。

v_p 的意义:

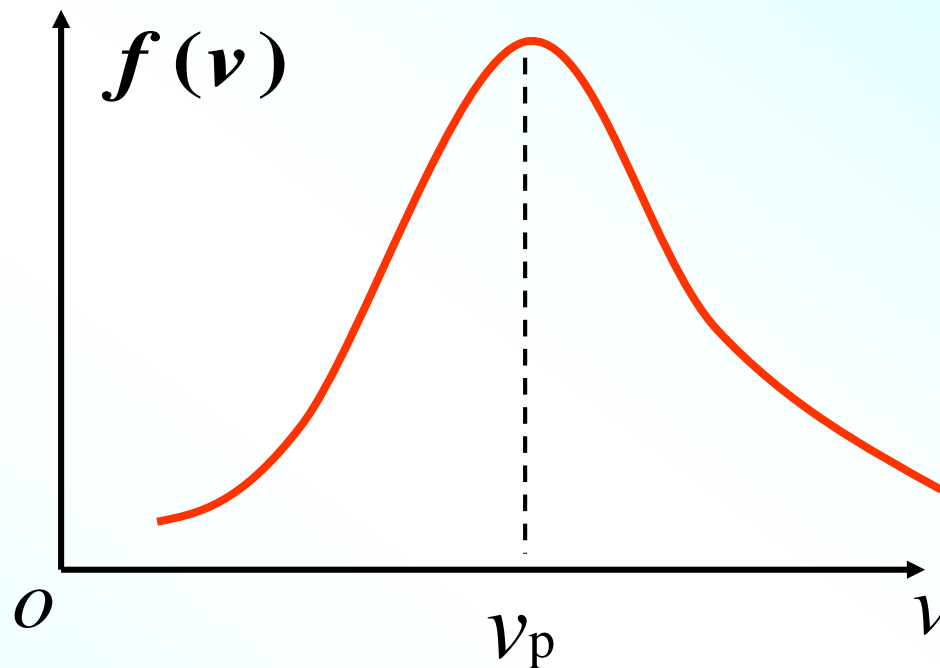
- 对大量分子而言，在等宽的速率间隔中，气体分子的速率在 v_p 附近的分子数最多。
- 对单个分子而言，速率在 v_p 附近的几率最大。





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

$$\frac{dN_v}{N} = f(v)dv$$



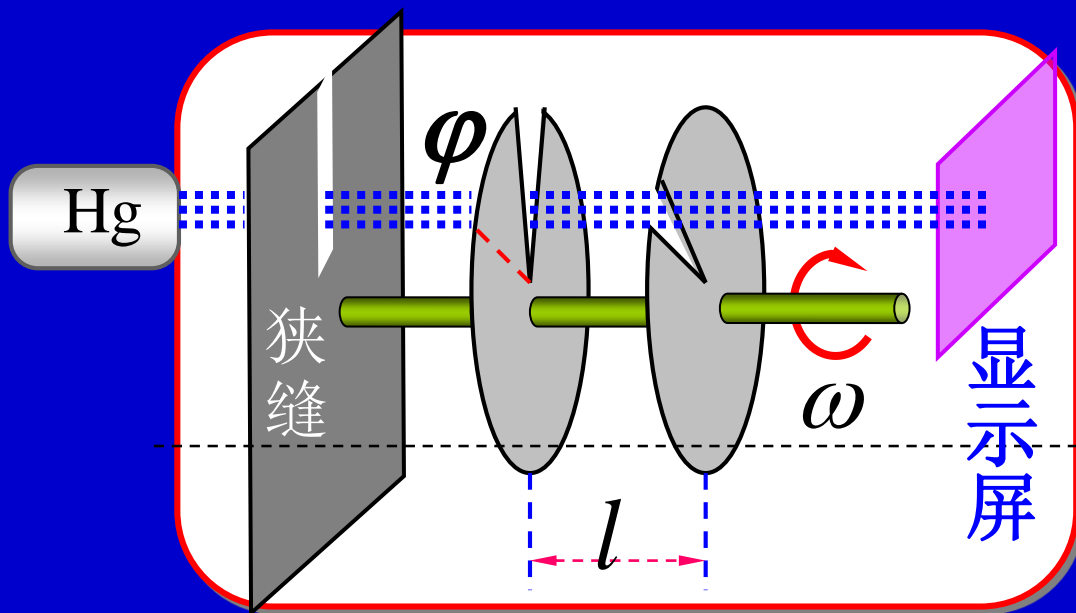
(4) 速率大和速率小的分子数都比较少，具有中等速率的分子数居多。

✓ 气体速率分布的实验测定

a. 实验装置

b. 测量原理

(1) 能通过细槽到达检测器 D 的分子所满足的条件



$$\frac{L}{v} = \frac{\phi}{\omega} \longrightarrow v = \frac{\omega}{\phi} L$$

通过改变角速度 ω 的大小，
选择速率 v

(2) 通过细槽的宽度，选择不同的速率区间

$$|\Delta v| = \frac{\omega L}{\phi^2} \Delta \phi = \frac{v}{\phi} \Delta \phi$$

(3) 沉积在检测器上相应速率下的分子数

4. 分子的三个特征速率

从麦克斯韦速率分布函数 $f(v)$ 可以求出分子速率的三个统计平均值，即：

$$v_p, \bar{v}, \sqrt{v^2}$$

(1) 求 v_p

根据 v_p 的定义：

v_p 是与 $f(v)$ 的极大值相对应的速率

$$\text{令：} \frac{df(v)}{dv} = 0$$

$$\longrightarrow v = v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$$



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

注意：

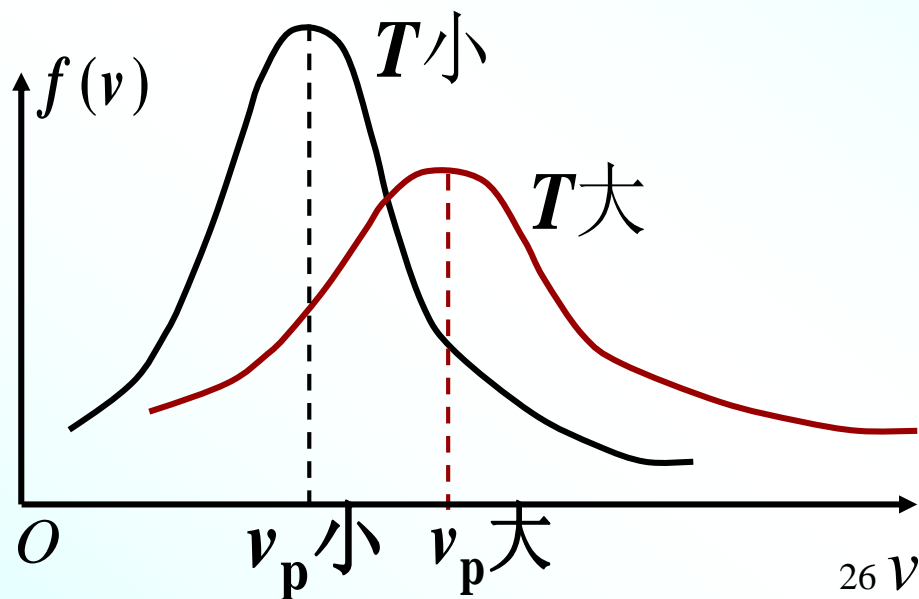
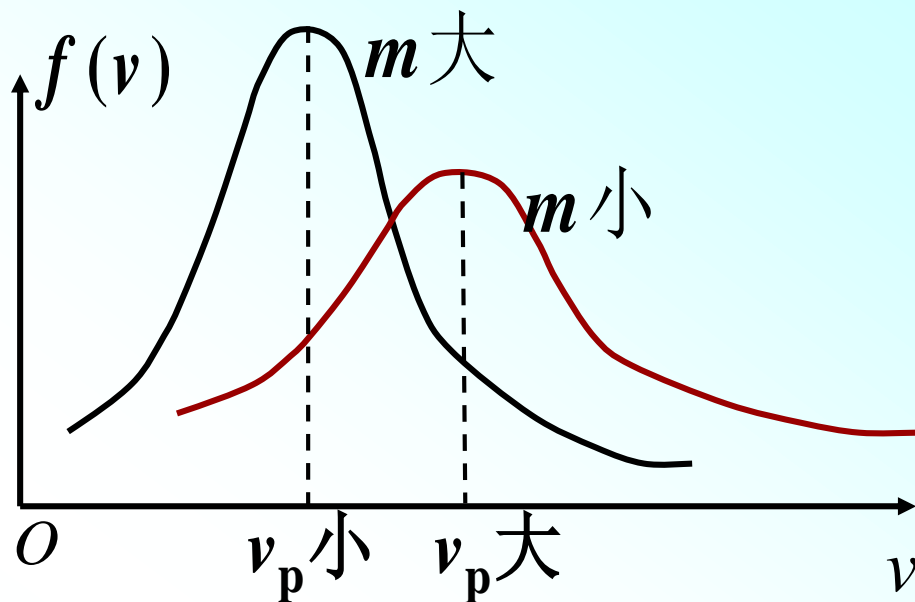
影响分布曲线的
因素： T 、 m

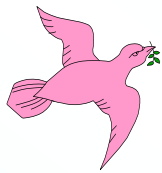
(*) T 一定时：

$$v_p \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$

(**) m 一定时：

$$v_p \propto \sqrt{T}$$





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

$$\frac{dN_v}{N} = f(v)dv$$

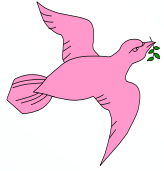
(2) 求 \bar{v}

$$\bar{v} = \frac{\Delta N_1 v_1 + \Delta N_2 v_2 + \cdots}{\sum \Delta N} = \frac{\sum \Delta N_i v_i}{N}$$

$$= \int \frac{v dN_v}{N} = \int v f(v) dv$$

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

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}} > v_p$$



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

$$\frac{dN_v}{N} = f(v)dv$$

(3) 求: $\sqrt{v^2}$

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv$$

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

$$\therefore \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

结论：

$$(1) \quad v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} < \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} < \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

(2) 求速率分布——**最概然速率**,
求平均自由程、平均碰撞频率——**平均速率**,
计算平均平动动能——**方均根速率**

(3) 求分子的平均速率及分子的方均根速率的方法可以推广。任意一个与分子速率 v 有关的微观物理量 $g(v)$ 的统计平均值由下式计算：

$$\overline{g(v)} = \frac{\int g(v) dN}{\int dN} = \frac{\int g(v) f(v) dv}{\int f(v) dv}$$

若是对所有速率(v 从0到 ∞)的分子求平均, 则分母的值1. 29

例6. 已知理想气体在平衡状态下,分子的麦克斯韦速率分布函数为 $f(v)$, N 为总分子数,单个分子质量为 m , 请分别说明下列各种形式的物理意义:

$$(1) f(v)dv \quad (2) Nf(v)dv \quad (3) \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$$

$$(4) \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv \quad (5) \int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv \quad (6) \int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2 f(v)dv$$

解: (1) $f(v)dv = \frac{dN}{N}$

——在 $v \rightarrow v+dv$ 速率区间出现的
分子数占总分子数的百分比

或: 分子在 $v \rightarrow v+dv$ 区间出现的几率

$$(2) Nf(v)dv = dN$$

——在 $v \rightarrow v+dv$ 速率区间出现的分子数

$$(3) \quad \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dN}{N} = \frac{1}{N} \int_{v_1}^{v_2} dN = \frac{N_{12}}{N}$$

—— 在 $v_1 \rightarrow v_2$ 速率区间出现分子数占总分子数的比例

$$(4) \quad \int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv = \int_{v_1}^{v_2} N \frac{dN}{N} = N_{12}$$

—— 在 $v_1 \rightarrow v_2$ 速率区间出现的分子数

$$(5) \quad \int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv = \int_{v_1}^{v_2} v \frac{dN}{N} = \frac{1}{N} \int_{v_1}^{v_2} v dN \longrightarrow \text{无意义}$$

$$\frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v dN}{\int_{v_1}^{v_2} dN} = \overline{v}_{12}$$

$$(6) \quad \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 f(v) dv = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 \frac{dN}{N} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \overline{\varepsilon_t}$$

—— 在整个速率区间分子的平均平动动能

例7. 试计算, 气体分子热运动其速率介于 $v_p - \frac{v_p}{100}$ 和 $v_p + \frac{v_p}{100}$ 之间的分子数占总分子数的百分比。

解: 根据麦氏速率分布, 在区间 $v \sim v + \Delta v$ 范围内的分子数占总分子数的比率为:

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

$$v = v_p - \frac{v_p}{100} = \frac{99}{100} v_p$$

$$\Delta v = \left(v_p + \frac{v_p}{100} \right) - \left(v_p - \frac{v_p}{100} \right) = \frac{v_p}{50}$$

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

代入上式, 得:

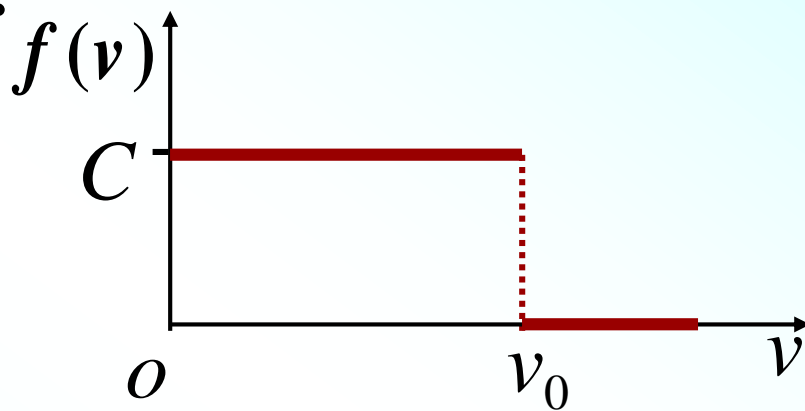
$$\frac{\Delta N}{N} = 1.66\%$$

例8. 某系统有 N 个粒子，其速率分布函数为：

$$\begin{cases} f(v) = \frac{dN}{Ndv} = C & (v_0 \geq v \geq 0) \\ f(v) = 0 & (v > v_0) \end{cases}$$

求：(1) 速率分布曲线； (2) 由 v_0 求常数 C ；
(3) 求粒子的平均速率.

解：(1) 分布曲线见右图



(2) 由归一化条件

$$\int_0^{v_0} f(v) dv = 1$$

$$\text{求得: } \int_0^{v_0} C dv = 1 \longrightarrow Cv_0 = 1 \longrightarrow C = \frac{1}{v_0}$$

(3) 平均速率

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{v_0} v \frac{1}{v_0} dv = \frac{1}{v_0} \frac{v_0^2}{2} = \frac{1}{2} v_0$$

5. 玻耳兹曼能量分布定律

玻耳兹曼 (Ludwig Boltzmann, 1844—1906), **奥地利**著名物理学家。1876年任维也纳物理研究所所长, 他用毕生精力研究分子运动论, 是**统计物理学的创始人**之一。

1866年, 年轻的玻耳兹曼刚从维也纳大学毕业, 正好这时麦克斯韦发表分子速度分布律不久, 引起了玻耳兹曼的极大兴趣, 但他感到麦克斯韦的推导不能令人满意, 于是就开始**研究分子运动论**。

1868年玻耳兹曼发表了题为《运动质点活力平衡的研究》的论文。他明确指出, 研究分子运动论必须引进统计学, 并证明, 不仅单原子气体分子遵守麦克斯韦速度分布律, 而且多原子分子以及凡是可以看成质点系的分子在平衡态中都遵从麦克斯韦速度分布律。

1871年, 玻耳兹曼又连续发表了两篇论文, **研究了气体在重力场中的平衡分布**, 玻耳兹曼在他的研究中作出下列结论: “在力场中分子分布不均匀、位能不是最小的那部分分子按指数定律分布”; “在重力作用下, 分子随高度的分布满足气压公式, 所以气压公式来源于分子分布的普遍规律。” 所谓**气压公式**是从17世纪末以后许多人研究大气压强经验所得。**玻耳兹曼从分子运动论推导出这一结果**, 对分子运动论是一个极有力的证据。

玻耳兹曼又进一步推广到任意的位场中, 得到了**玻耳兹曼分布律**。这是**统计物理学的重要定律之一**。

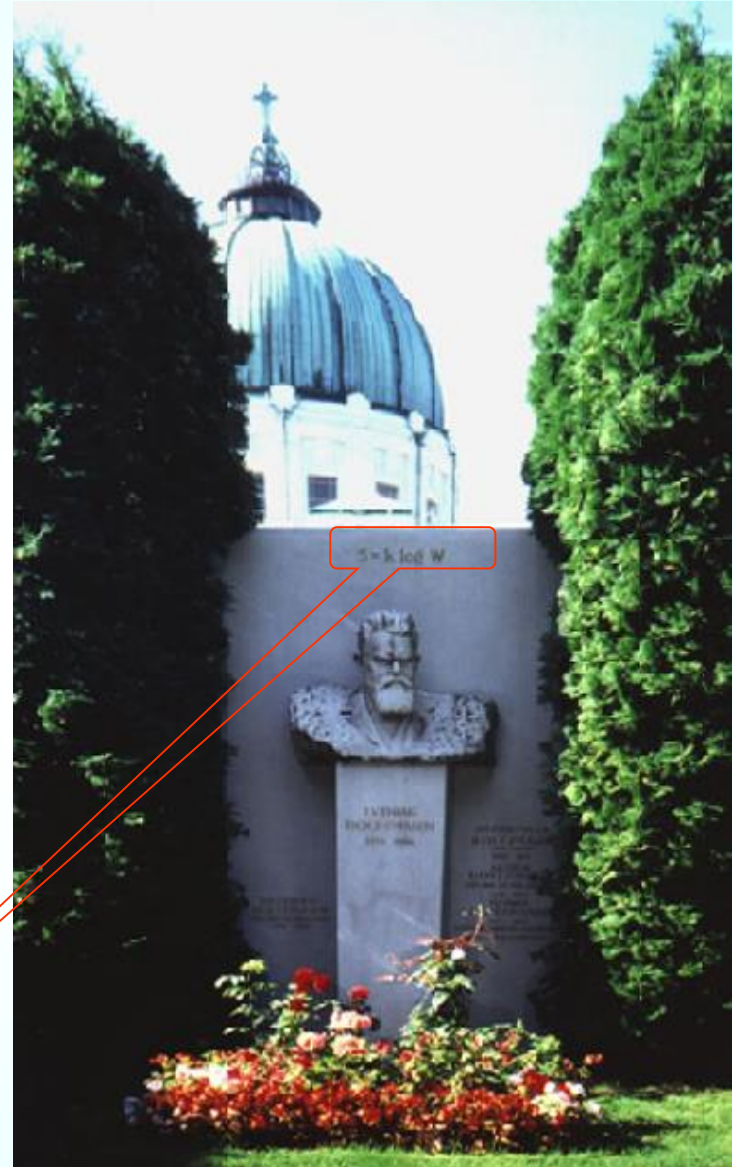


Ludwig Boltzmann
1844 — 1906



Ludwig Boltzmann
1844 — 1906

$$S = K \log W$$



玻耳兹曼能量分布定律



$$w = N_i / N$$

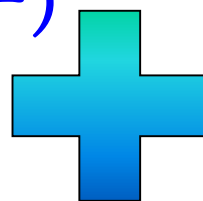
k ——玻耳兹曼常数

$$w = \frac{N_i}{N} \propto e^{-\varepsilon_i / (kT)}$$

玻耳兹曼能量分布定律
(玻耳兹曼分布律)

统计条件:

- ① 波尔兹曼系统 (粒子)
- ② 等概率原理
- ③ 概率归一
- ④ 各占据态能量和等于总能量



实际问题中
确定普适常量 = 统计分布

《热力学●统计物理》 (第二版)
汪至诚, 高等教育出版社 P198-P244

统计物理学指出：



$$w = N_i / N$$

k

——玻耳兹曼常数

$$w = \frac{N_i}{N} \propto e^{-\varepsilon_i / (kT)}$$

玻耳兹曼能量分布定律
(玻耳兹曼分布律)

(1) 玻耳兹曼分布律的应用

理想气体分子在重力场中按位置的分布。


考虑平衡态下，状态区间

$$v_x \rightarrow v_x + dv_x \quad v_y \rightarrow v_y + dv_y \quad v_z \rightarrow v_z + dv_z$$

$$x \rightarrow x + dx \quad y \rightarrow y + dy \quad z \rightarrow z + dz$$

状态区间内气体分子的数量：

此区间内分子的总能量为：


$$E_k = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$\begin{aligned} E &= E_k + E_P = \frac{1}{2}mv^2 + E_P \\ &= \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + E_P \end{aligned}$$

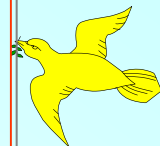
根据玻耳兹曼分布律, 上述区间内的分子数为:

$$dN = C e^{-(E_k + E_P)/(kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

由此计算体积元 $dx dy dz$ 内的分子数 dN' :

$$dN' = \left[\iiint_{-\infty}^{+\infty} C e^{-E_k/(kT)} dv_x dv_y dv_z \right] e^{-E_P/(kT)} dx dy dz$$

$$dN' = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C e^{-E_k/(kT)} dv_x dv_y dv_z \right] e^{-E_P/(kT)} dx dy dz$$



$$\therefore dN' = C' e^{-E_P/(kT)} dx dy dz$$

由此可得体积元 $dx dy dz$ 内的分子数密度为：

$$n = \frac{dN'}{dx dy dz} = C' e^{-E_P/(kT)}$$

设 $E_P=0$ 处的分子数密度为 n_0 ，则 $C'=n_0$ ，

$$\therefore n = n_0 e^{-E_P/(kT)}$$

用 h 代替 z , 则 $E_P = mgh$

所以右式可写为:



$$n = n_0 e^{-E_P/(kT)}$$

E_P 处的分子数密度

$$n = n_0 e^{-mgh/(kT)}$$

这里 m 是单个气体分子的质量.

而 $P = nkT$

故 $P = n_0 kT e^{-mgh/(kT)}$

设 $h=0$ 处的压强为 P_0 , 则 $P_0 = n_0 kT$

故 $P = P_0 e^{-mgh/(kT)}$

这就是重力场中的恒温气压公式, 只有当温度不随高度变化时才严格成立。

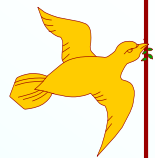
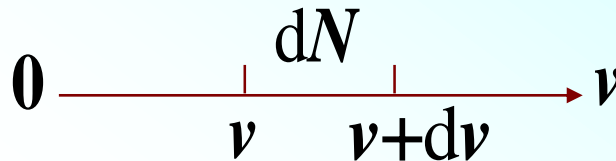
据此可制造一种高度计.

已学内容回顾

$$\frac{\Delta N_i}{N} = f(x) \Delta x$$

$f(x)$ 是位置的函数

麦克斯韦速率分布律



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

其中: $f(v) = \frac{dN}{Ndv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2$

为麦克斯韦速率分布函数。

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} < \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} < \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\overline{g(v)} = \frac{\int g(v) dN / N}{\int dN / N} = \frac{\int g(v) f(v) dv}{\int f(v) dv}$$

若是对所有速率(v 从0到 ∞)的分子求平均, 则分母的值₄₁为1.

已学内容回顾



波尔兹曼-麦克斯韦统计规律

◆ 能量分布 $w = \frac{N_i}{N} \propto e^{-\varepsilon_i/(kT)}$

◆ 按高度（位置）分布

$$dN = C e^{-(E_k + E_p)/(kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

由此计算体积元 $dx dy dz$ 内的分子数 dN' :

$$dN' = \left[\iiint_{-\infty}^{+\infty} C e^{-E_k/(kT)} dv_x dv_y dv_z \right] e^{-E_p/(kT)} dx dy dz$$

$$n = n_0 e^{-mgh/(kT)}$$

$$P = P_0 e^{-mgh/(kT)}$$

$$\frac{\Delta N_i}{N} = f(x) \Delta x$$


$f(x)$ 是位置的函数

即：分布函数

$$1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{N/m}^2$$


——压在 1m^2 地面上气柱的重量

$$\text{大气总质量 } m_{\text{总}} = 1\text{atm} \times S_{\text{地}} / g \approx 5 \times 10^{18} \text{ kg}$$



$$P = n_0 k T e^{-mgh/(kT)}$$

$$dP = -mgn_0 e^{-mgh/(kT)} dh$$

$$= -mgndh$$


$$\int_{P_0}^0 dP = \int_0^{\infty} -mgndh$$

$$P_0 S = mgS \int_0^{\infty} ndh = Nmg$$

(2) 理想气体在平衡态下分子按状态的概率分布

若只考虑分子沿x方向的运动，
则理想气体分子的能量为

$$\varepsilon_{ix} = \frac{1}{2} m v_{ix}^2$$



$$w = \frac{N_i}{N} \propto e^{-\varepsilon_i/(kT)}$$

玻耳兹曼分布律

注意：对理想气体，不计分子所受的重力。

根据玻耳兹曼分布律：

分子速度介于 $v_{ix} \sim v_{ix} + dv_x$ 间的概率为

$$\begin{aligned} w_x &= \frac{N_{ix}}{N} \propto e^{-\varepsilon_{ix}/(kT)} \\ &= e^{-m v_{ix}^2 / (2kT)} \end{aligned}$$



$$w_x \propto e^{-mv_{ix}^2 / (2kT)}$$

分子速度介于 $v_{ix} \sim v_{ix} + dv_x$ 之间，同时坐标介于 $xi \sim xi + dx$ 之间的概率为 w_x 。

w_x 还应与所取的速度范围 dv_x 和坐标范围 dx 的大小成正比，即：

$$w_x = \frac{N_{ix}}{N} \propto e^{-mv_{ix}^2 / (2kT)} dv_x dx$$

类似地：若只考虑分子沿y方向的运动

分子速度介于 $v_{iy} \sim v_{iy} + dv_y$ 之间，

同时坐标介于 $y_i \sim y_i + dy$ 间的概率为：

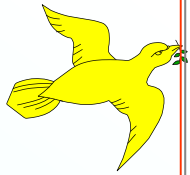
$$w_y = \frac{N_{iy}}{N} \propto e^{-mv_{iy}^2/(2kT)} dv_y dy$$

若只考虑分子沿z方向的运动

分子速度介于 $v_{iz} \sim v_{iz} + dv_z$ 之间，

同时坐标介于 $z_i \sim z_i + dz$ 间的概率为：

$$w_z = \frac{N_{iz}}{N} \propto e^{-mv_{iz}^2/(2kT)} dv_z dz$$



$$w_x = \frac{N_{ix}}{N} \propto e^{-mv_{ix}^2/(2kT)} dv_x dx$$

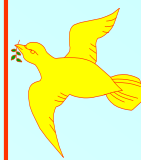
$$w_y = \frac{N_{iy}}{N} \propto e^{-mv_{iy}^2/(2kT)} dv_y dy$$

$$w_z = \frac{N_{iz}}{N} \propto e^{-mv_{iz}^2/(2kT)} dv_z dz$$

由此，我们得到 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$, $\vec{r} \sim \vec{r} + d\vec{r}$
状态区间内的分子数的比率：

$$\begin{aligned} w &= \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N} = w_x w_y w_z \\ &= A e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz \end{aligned}$$

$$w = \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N} = A e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$



w 表示 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$
 $\vec{r} \sim \vec{r} + d\vec{r}$ 内的分子数占总分子数的比例。

对单个分子, w 表示它处于这个状态区间的概率。

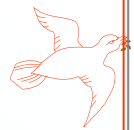
上式即是理想气体在平衡态下, 分子按状态的概率分布。

式中的比例系数 A 由下式决定:

$$\int_N \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N} = 1 \quad (\text{归一化条件})$$

$$\text{即 } A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz = 1$$

式中对所有速度和所有坐标积分。



$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz = 1$$

可得 $A = \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$

其中， V 是系统体积。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

$$\underbrace{A \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz}_{V} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-mv_z^2}{2kT}} dv_z}_{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}} = 1$$



$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz = 1$$

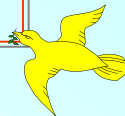
可得 $A = \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$

其中， V 是系统体积。

于是，理想气体在平衡态下分子按状态的概率分布可写为：

$$\begin{aligned} w &= \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N} \\ &= \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz \end{aligned}$$

$$w = \frac{dN_{\vec{r},\vec{v}}}{N} = \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$



麦克斯韦速度分布函数


如果我们不管分子在容器中的空间位置如何，而只考虑 N 个分子按速度的分布，这样得到的规律称为麦克斯韦速度分布律。

将上式对系统占有的总体积积分，得到

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

式中， $f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)}$

称为麦克斯韦速度分布函数。



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



讨论：分子按速度分量的分布？

X方向分布

$$\frac{dN_{\vec{v}_x}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/(2kT)} dv_x$$

X、Y方向分布

$$\frac{dN_{\vec{v}_{xy}}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^1 e^{-m(v_x^2 + v_y^2)/(2kT)} dv_x dv_y$$

麦克斯韦速率分布函数

若不管分子在容器中的空间位置如何,也不论分子速度的方向如何,只考虑 N 个分子按速率的分布,这样得到的规律称为麦克斯韦速率分布律。可从麦克斯韦速度分布律得到。

考虑到对理想气体的统计假设:分子速度沿各个方向的可能性都一样,或分子速度按方向均匀分布。所以,分子速率介于 v 到 $v+dv$ 范围内的分子数,即为分子速度矢量端点位于速度空间内半径为 v 厚度为 dv 的球壳内的分子数。

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

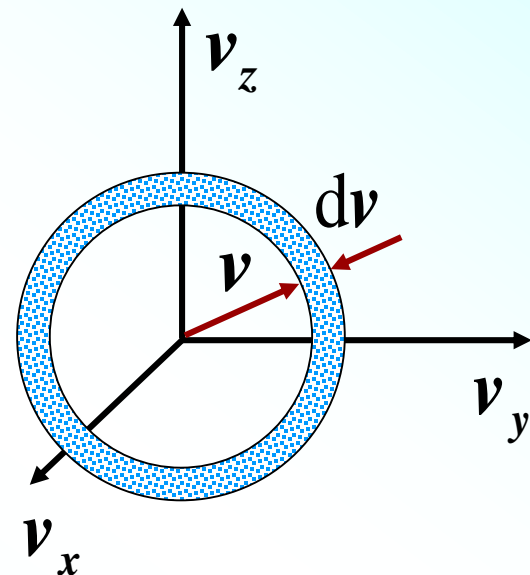
分子速率介于 v 到 $v+dv$ 范围内的分子数即为分子速度矢量端点位于速度空间半径为 v 厚度为 dv 的球壳内的分子数。

将上式中的 $dv_x dv_y dv_z$ 代之以 $4\pi v^2 dv$

则有：

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

此即**麦克斯韦速率分布律**。



此分布律仅当气体处于温度为 T 的平衡态成立



波尔兹曼-麦克斯韦统计规律

◆ 麦克斯韦速度、速率分布

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

$$4\pi v^2 dv$$

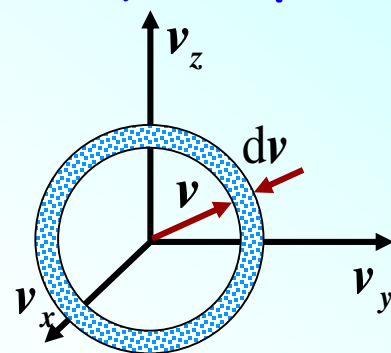
$$\frac{dN_{\vec{v}}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z$$

$f(v)$ 分布函数

◆ 按状态分布

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-(E_k + E_p)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

速率分布



速度分布

不计重力
坐标积分