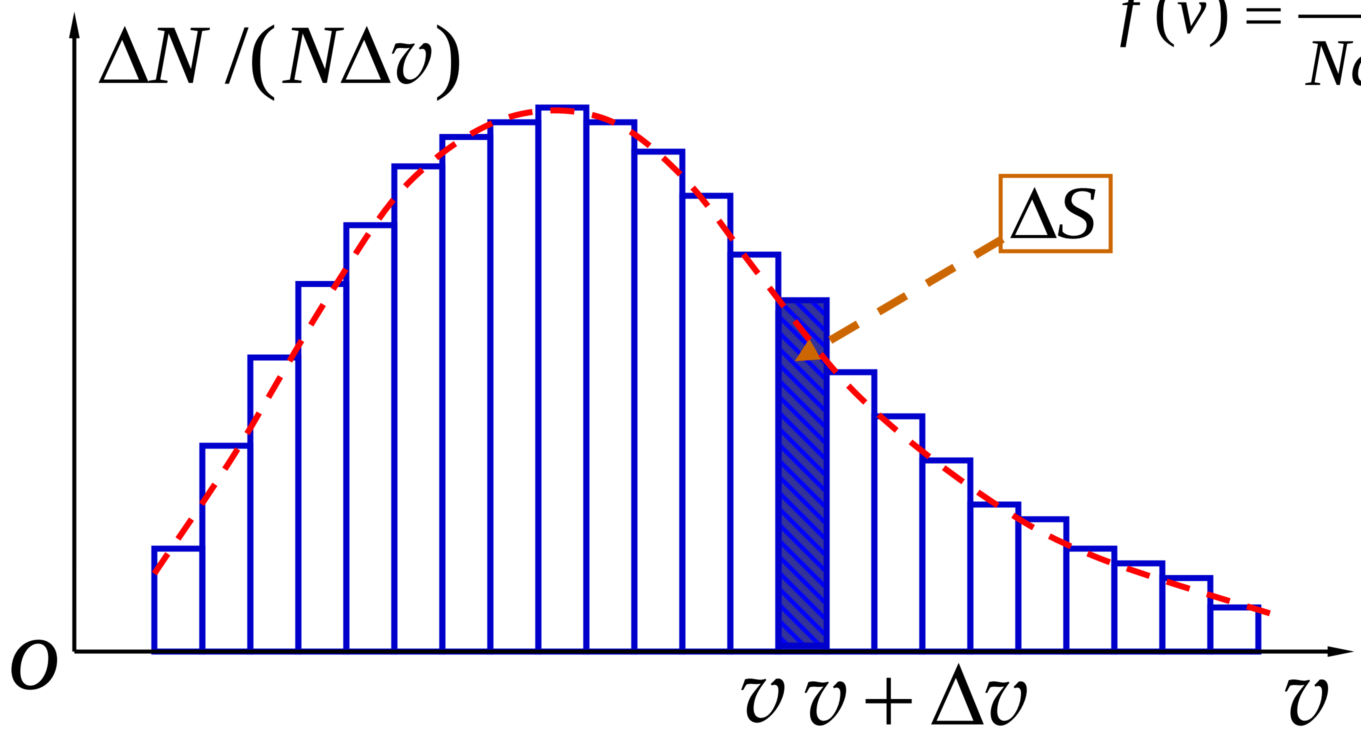
例：关于分子速率分布函数,说明各式的意义

$$(1)\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)\mathrm{d}v \qquad (2)\int_{v_1}^{v_2} f(v)\mathrm{d}v$$

$$(3)\int_{v_1}^{v_2} Nvf(v)dv \qquad (4)\int_{v_1}^{v_2}\frac{1}{2}m_0v^2Nf(v)dv$$

解：速率分布函数

$$f(v)=\frac{\Delta N}{Ndv}$$



$$(1)\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv = \int_{N(v_1)}^{N(v_2)} dN = \Delta N$$

表示在v_1--v_2速率区间内的分子数。

$$(2)\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dN}{N} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} dN}{N}$$

表示在v_1--v_2速率区间内的分子数占总分子数的百分比。

$$(3)\int_{v_1}^{v_2} Nvf(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} vdN$$

表示在v_1--v_2速率区间内所有分子速率的总和。

$$(4)\int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{2}m_0v^2 Nf(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{2}m_0v^2 dN = \int_{v_1}^{v_2} E_k dN$$

表示在v_1--v_2速率区间内所有分子平动动能的总和。

二　麦克斯韦气体分子速率分布定律

大量粒子热运动遵从统计规律:

- 经典粒子
- 微观粒子:

  费米子（电子）、玻色子（光子）……

问题：寻找并掌握平衡状态（概率最大的状态）下粒子的分布规律

理论依据:

- 等概率假设:处在平衡态的孤立体系，其可能的微观态出现的几率相等

$$P_1(t)=P_2(t)=\cdots=P_\omega(t)=\frac{1}{\omega}$$

- 平衡态是几率最大的状态（最概然分布）

1860 年，麦克斯韦发表了论文《气体动力理论的说明》，从概率的角度推导，并给出结论：“粒子的速度按照‘最小二乘法’理论中观测值误差的分布规律分布……”

《Illustrations of the dynamical theory of gases. Part 1. On the motions and collisions of perfectly elastic spheres》Phil. Mag. XIX. 1860, pp. 19-32. Scientific Papers Vol. I 377-409 33 pages.

Illustrations of the Dynamical Theory of Gases *

JAMES CLERK MAXWELL

SUMMARY

In view of the current interest in the theory of gases proposed by Bernoulli (Selection 3), Joule, Krönig, Clausius (Selections 8 and 9) and others, a mathematical investigation of the laws of motion of a large number of small, hard, and perfectly elastic spheres acting on one another only during impact seems desirable.

It is shown that the number of spheres whose velocity lies between v and $v + dv$ is

$$N \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv,$$

where N is the total number of spheres, and α is a constant related to the average velocity:

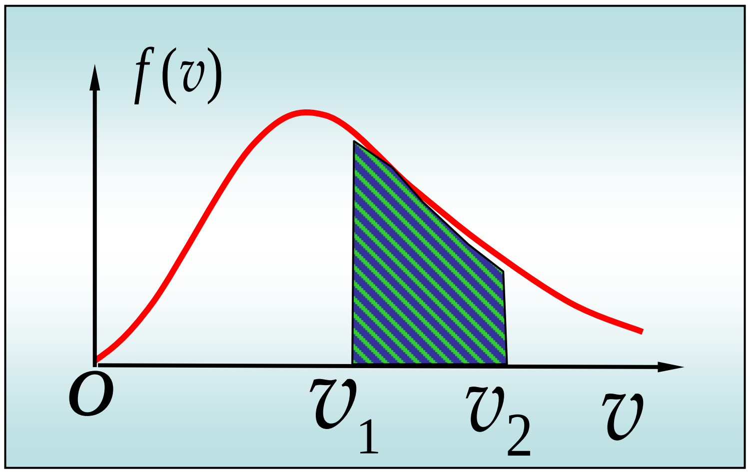
$$\text{mean value of } v^2 = \tfrac{3}{2}\alpha^2.$$

If two systems of particles move in the same vessel, it is proved that the mean kinetic energy of each particle will be the same in the two systems.

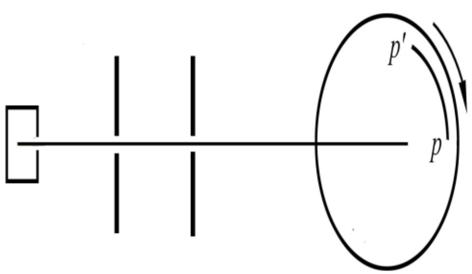
Known results pertaining to the mean free path and pressure on the surface of the container are rederived, taking account of the fact that the velocities are distributed according to the above law.

麦克斯韦速率分布函数

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



速率分布曲线图



速率位于 $v_1 \to v_2$ 区间的分子数占总数的百分比：

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)\mathrm{d}v$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \mathrm{d}v$$

****推导过程：**

Maxwell在1860年发表论文《气体动力理论的说明》，其速度分布率及速率分布率的推导思路如下：

1. $dN(v_x)$ 表示速度分量v_x在v_x+dv_x之间的粒子数，分布函数 $f(v_x)$表示粒子在v_x 区间dv_x宽度内出现的概率，则：

$$\frac{dN(v_x)}{N} = f(v_x)dv_x$$

同理有

$$\frac{dN(v_y)}{N} = f(v_y)dv_y$$

$$\frac{dN(v_z)}{N} = f(v_z)dv_z$$

2. 麦克斯韦认为，在平衡状态下分子速度任一分量的分布与其他分量的分布无关，即速度三个分量的分布是彼此独立的。因此速度为 $\vec{v}$ 的粒子，其速度各分量同时出现在 v_x 到 $v_x + dv_x$，v_y 到 $v_y + dv_y$，v_z 到 $v_z + dv_z$ 间的概率为:

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z$$

$$\equiv F(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$$

3. 由于粒子在各方向运动的概率相等，所以速度分布与粒子的速度的方向无关，速度分布概率只是与速度大小相关的函数，即:

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = F(v),\ v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

解上述方程#，可得：

$$f(v_x)=Ce^{-\beta v_x^2}$$ 其中β(β >0), C均为常数

即：$F(v)=f(v_x)f(v_y)f(v_z)=C^3e^{-\beta(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}$

因此：

$$\frac{dN(v_x,v_y,v_z)}{N}=F(v)dv_xdv_ydv_z=C^3e^{-\beta(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}dv_xdv_ydv_z$$

利用概率的归一化条件：

$$\int\frac{dN}{N}=C^3\int e^{-\beta v_x^2}dv_x\int e^{-\beta v_y^2}dv_y\int e^{-\beta v_z^2}dv_z=1$$

$$C^3\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}=1 \qquad C^3=\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-a(x+b)^2}\,dx=\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int_0^{\infty}x^{2n+1}e^{-ax^2}\,dx=\frac{n!}{2a^{n+1}} \qquad \int_0^{\infty}x^{2n}e^{-ax^2}\,dx=\frac{(2n-1)!!}{a^n2^{n+1}}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

#

Maxwell's Derivation of Velocity Distributions

Maxwell claims that the (vx,vy,vz) components are independent of each other so he can write the three dimensional probability function as the product of three one-dimensional probability functions:

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

Now, since the F or fs are not expected to be zero or negative, it is acceptable to take the natural log of both sides of this equation:

$$\ln(F) = \ln[f(v_x)] + \ln[f(v_y)] + \ln[f(v_z)]$$

We can take the derivative of this equation with respect to vx:

$$\frac{\partial \ln(F)}{\partial v_x} = \frac{d \ln[f(v_x)]}{dv_x}$$

Note that the total speed is:

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

and therefore we can use the chain rule to express the derivative:

$$\frac{\partial \ln(F)}{\partial v_x} = \frac{\partial \ln[F]}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_x}$$

Now

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v}$$

so that:

$$\frac{\partial \ln(F)}{\partial v_x} = \frac{\partial \ln[F]}{\partial v} \frac{v_x}{v}$$

Then using a previous equation we can write:

$$\frac{\partial \ln(F)}{\partial v_x} = \frac{\partial \ln[F]}{\partial v} \frac{v_x}{v} = \frac{d \ln[f(v_x)]}{dv_x}$$

which can be written:

$$\frac{\partial \ln[F]}{\partial v} \frac{1}{v} = \frac{1}{v_x} \frac{d \ln[f(v_x)]}{dv_x}$$

The next claim is that all of the vx,vy,vz versions of the right hand side of this equation must be equal to the same constant. We will call this constant -b. Then we can write:

$$\frac{1}{v_x} \frac{d \ln[f(v_x)]}{dv_x} = -b$$

$$\int d \ln[f(v_x)] = \ln[f(v_x)] - \ln(a) = -b \int v_x dv_x = -\frac{bv_x^2}{2}$$

or

$$f(v_x) = a \exp\left(\frac{-bv_x^2}{2}\right)$$

化简后得麦克斯韦速度分布函数：

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

➢ 确定常数 $\boldsymbol{\beta}$：

$$\begin{aligned}
\overline{v^2} &= \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \\
&= \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} (v_x^2+v_y^2+v_z^2)e^{-\beta(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\
&= \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \cdot \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\beta v_x^2} dv_x \cdot e^{-\beta(v_y^2+v_z^2)} + \ldots \right. \\
&\quad \left. + \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} v_y^2 e^{-\beta v_y^2} dv_y \cdot e^{-\beta(v_x^2+v_z^2)} + \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 e^{-\beta v_z^2} dv_z dv_y \cdot e^{-\beta(v_x^2+v_y^2)} \right]
\end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x+b)^2}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int_0^{\infty} x^{2n+1}e^{-ax^2}\,dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \qquad \int_0^{\infty} x^{2n}e^{-ax^2}\,dx = \frac{(2n-1)!!}{a^n 2^{n+1}}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\overline{v^2} = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-\beta(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$$= 3\cdot\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\beta v_x^2} dv_x \cdot e^{-\beta(v_y^2+v_z^2)}$$

$$= 3\cdot\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \cdot 2\cdot\left(\frac{1}{4\beta}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\right)\cdot\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

$$= \frac{3}{2\beta}$$

- 结合平均动能与温度的关系：

$$\frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{4\beta} m \quad \longrightarrow \quad \boxed{\beta = \frac{m}{2kT}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x+b)^2}\, dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2}\, dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \qquad \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2}\, dx = \frac{(2n-1)!!}{a^n 2^{n+1}}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

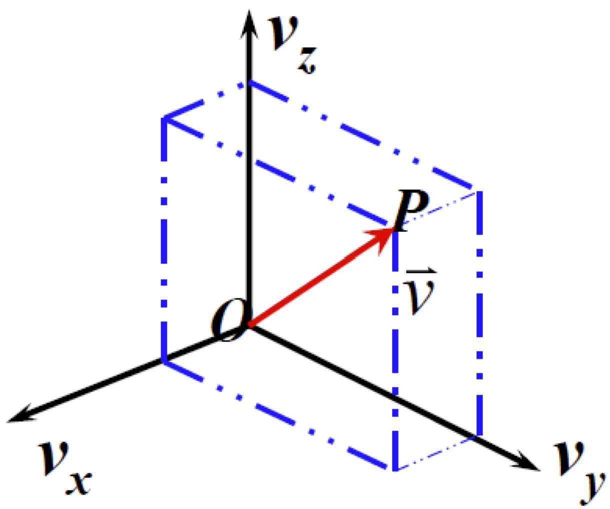
因此，麦克斯韦速度分布率的表达式为：

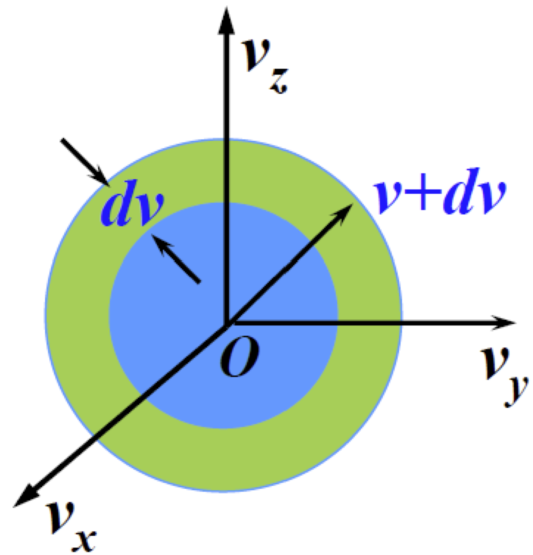
$$F(\vec{v})=\frac{dN(v_x,v_y,v_z)}{N\cdot dv_x dv_y dv_z}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

物理意义：速度在*v*附近单位速度间隔内的分子数占总分子数的百分比。

4. 从麦克斯韦速度分布率导出速率分布率（所有方向之和）：

- 速度空间：以速度矢量的三个分量为轴组成的直角坐标系所确定的空间为速度空间;
- 在速度空间，仅以速度矢量的端点来表示这一矢量的点

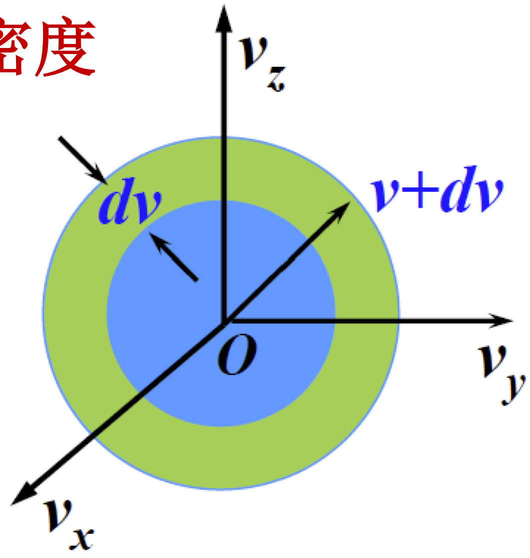




- 根据麦克斯韦速度分布律，气体分子速度没有择优取向，在各个方向上是等概率的，分布函数只依赖于速度的大小，在速度空间各向同性。因此，**所有分子速率在$v \sim v + dv$范围内的分子应落在以原点O为球心，v为半径，厚度为dv，体积为$4\pi v^2 dv$的一薄层球壳中。**

➢ 根据分布函数的各向同性，可知球壳内分子数为：

$$dN(v) = D(v)\cdot 4\pi v^2 \cdot dv$$ **D(v)：分子数密度**



$$D(v) = \frac{dN(v)}{dV} = \frac{dN(v)}{dxdydz} = N\cdot F(\vec{v})$$

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

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

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

麦克斯韦
速率分布函数

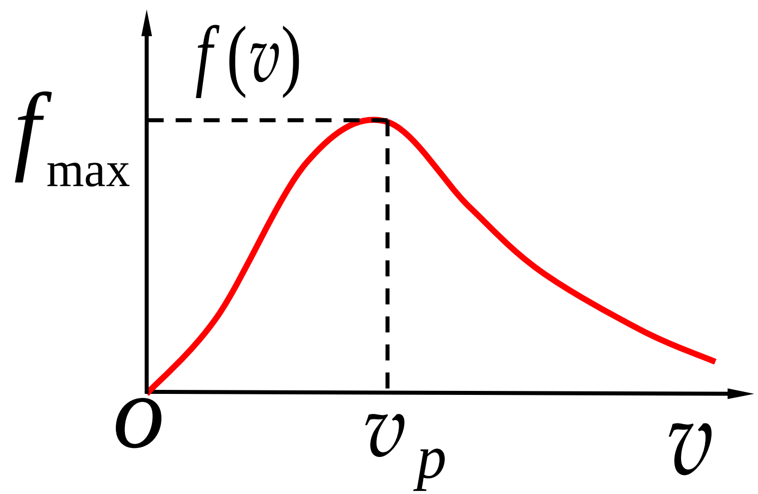
三　三种统计速率

（1）最概然速率 v_{p}：分布函数极大值对应的速率

$$\left.\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v}\right|_{v=v_{\mathrm{p}}}=0 \qquad \left.\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\left[\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot 4\pi v^2\cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\right]\right|_{v=v_{\mathrm{p}}}=0$$

$$2v_p-\frac{m}{kT}v_p^3=0$$

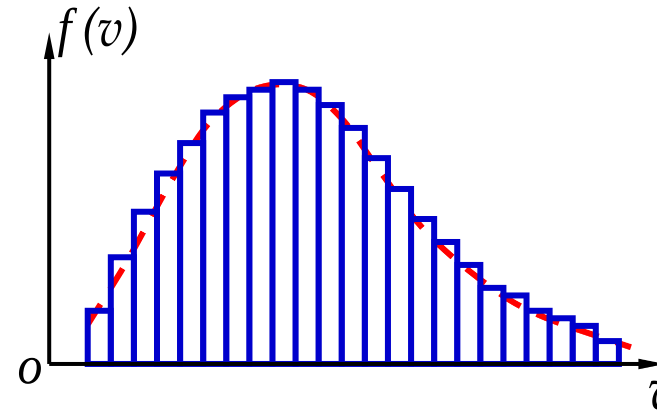
$$\boxed{v_{\mathrm{p}}=\sqrt{\frac{2kT}{m}}\approx 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}}$$



物理意义：气体在一定温度下分布在最概然速率 v_{p} 附近单位速率间隔内的相对分子数最多

（2）平均速率 $\overline{v}$

$$\overline{v}=\frac{v_1 \mathrm{d}N_1+v_2 \mathrm{d}N_2+\cdots+v_i \mathrm{d}N_i+\cdots+v_n \mathrm{d}N_n}{N}$$



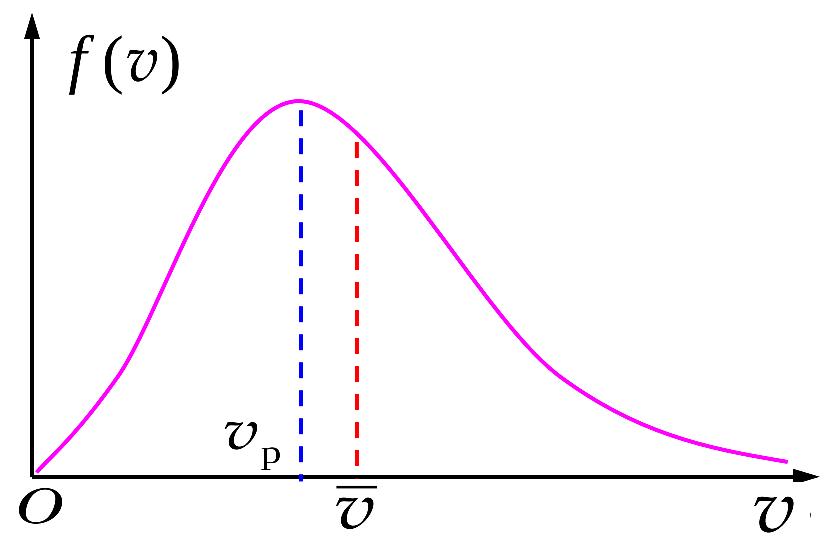
$$\overline{v}=\frac{\int_0^N v\mathrm{d}N}{N}=\frac{\int_0^\infty vNf(v)\mathrm{d}v}{N}=\int_0^\infty v f(v)\mathrm{d}v$$

$$=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\int_0^\infty \cdot 4\pi v^3\cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\mathrm{d}v=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

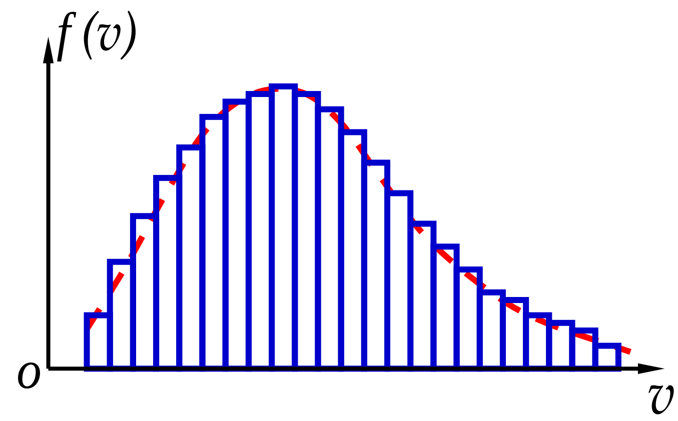
$$\int_0^\infty x^{2n+1}e^{-ax^2}\,dx=\frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$\boxed{\overline{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\approx 1.60\sqrt{\frac{RT}{M}}}$$

$$\overline{v}>v_p$$



（3）方均根(rms)速率

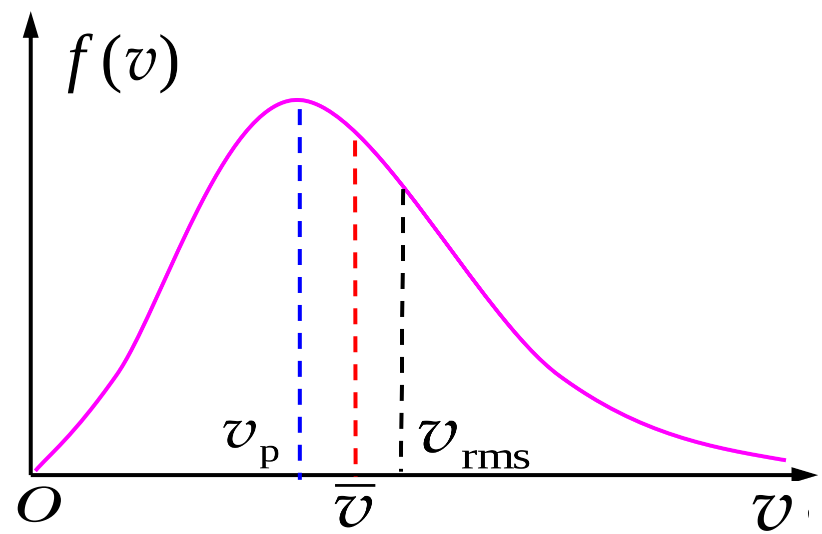


$$\overline{v^2}=\frac{\int_0^N v^2 \mathrm{d}N}{N}=\frac{\int_0^\infty v^2 Nf(v)\mathrm{d}v}{N}=\int_0^\infty v^2 f(v)\mathrm{d}v$$

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

$$\int_0^\infty x^{2n}e^{-ax^2}\,dx=\frac{(2n-1)!!}{a^n 2^{n+1}}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

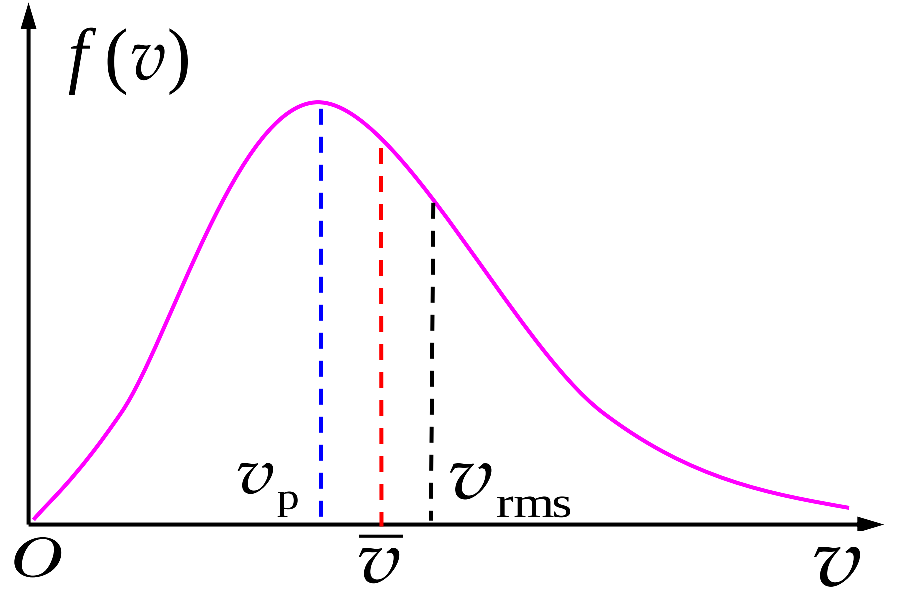
$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}\approx 1.73\sqrt{\frac{RT}{M}}$$



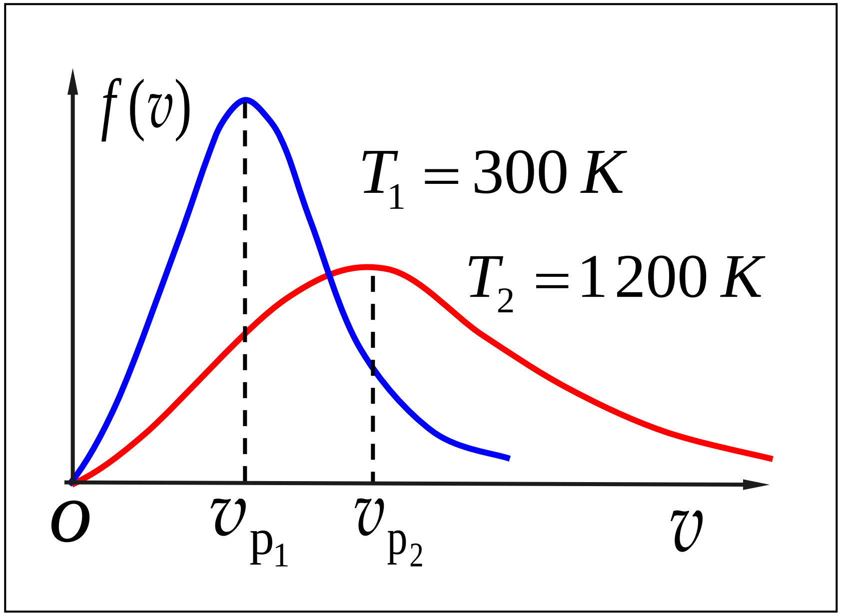
三种速率的比较

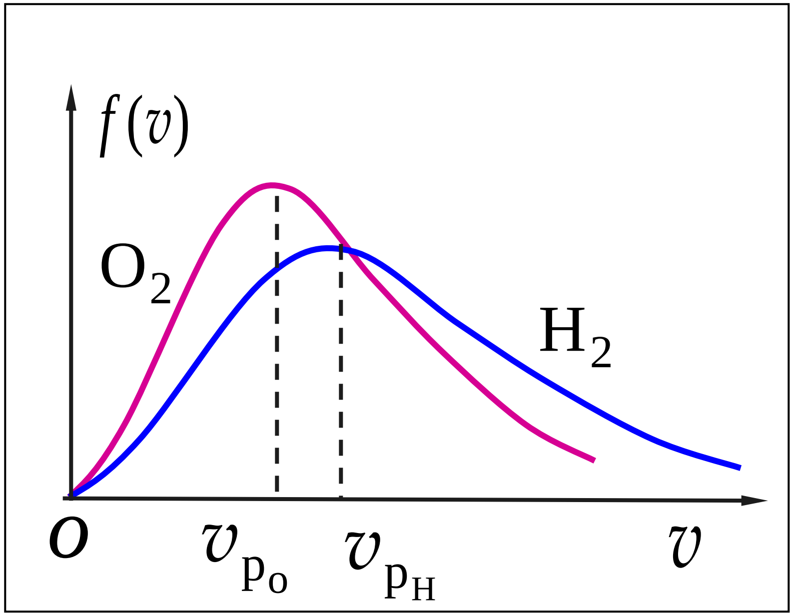
$$\left\{\begin{aligned} v_{\mathrm{rms}} &= \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ \overline{v} &\approx 1.60\sqrt{\frac{kT}{m}} = 1.60\sqrt{\frac{RT}{M}} \\ v_{\mathrm{p}} &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \end{aligned}\right.$$

$$\boxed{v_{\mathrm{p}} < \overline{v} < \sqrt{\overline{v^2}}}$$



变化规律





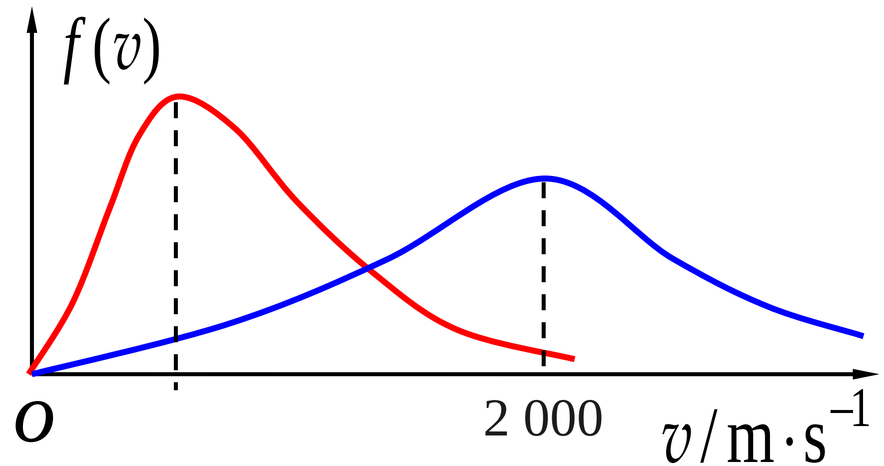
N_2分子在不同温度下的速率分布

同一温度下不同气体的速率分布

若$T_2 > T_1$ 则 $v_{p_2} > v_{p_1}$

若$M_2 > M_1$ 则 $v_{p_2} < v_{p_1}$

例3：如图示两条$f(v)\sim v$ 曲线分别表示氢气和氧气在同一温度下的麦克斯韦速率分布曲线，从图上数据求出两气体最概然速率.



解　$$v_{\mathrm{p}}=\sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\because m(\mathrm{H_2})<m(\mathrm{O_2})$$

$$\therefore v_{\mathrm{p}}(\mathrm{H_2})>v_{\mathrm{p}}(\mathrm{O_2})$$

$$\therefore v_{\mathrm{p}}(\mathrm{H_2})=2\,000\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

$$\frac{v_{\mathrm{p}}(\mathrm{H_2})}{v_{\mathrm{p}}(\mathrm{O_2})}=\sqrt{\frac{m(\mathrm{O_2})}{m(\mathrm{H_2})}}=\sqrt{\frac{32}{2}}=4$$

$$\therefore v_{\mathrm{p}}(\mathrm{O_2})=500\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

总结：给定任意粒子的速率分布函数$f(v)$，可以得到：

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

$$\overline{v^2}=\int_0^\infty v^2 f(v)dv \to \sqrt{\overline{v^2}}$$ 方均根速率

$$\frac{df(v)}{v}=0 \to v_p$$ 最概然速率

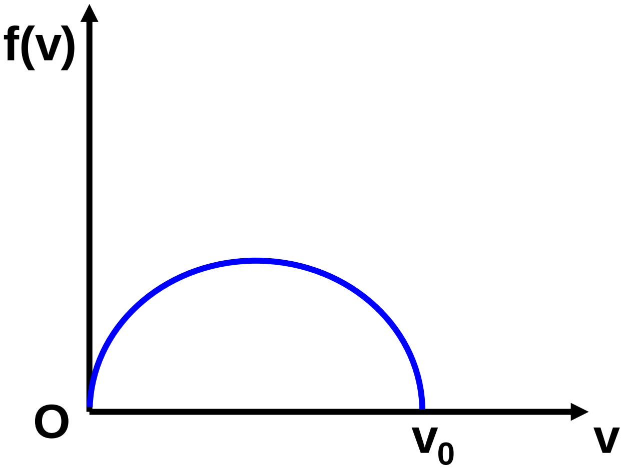
$$\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv$$ 分子速率在$v_1 \sim v_2$范围内的分子数

如果分布函数中有待定系数，则需要用到归一化条件求出系数。

$$\int_0^\infty f(v)dv=1$$

例4: 设由N个气体分子组成的热力学系统，其速率分布函数为：

$$f(v)=\begin{cases}-A(v-v_0)v & (0<v<v_0)\\ 0\end{cases}$$



其分布曲线图如图所示。求：

（1）分布函数中的常数A；

（2）分子的最概然速率；

（3）分子的平均速率和方均根速率；

（4）分子速率在 0 到 $0.3v_0$ 之间的分子数。

分析：分布函数中的常数可以由归一化条件求得。在此基础上，可以求得各种速率和某个区间内的分子数。

解：（1）由归一化条件可得：

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = \int_0^{v_0} f(v)dv + \int_{v_0}^{\infty} 0dv$$

$$= \int_0^{v_0} -A(v-v_0)vdv = -\frac{1}{3}Av_0^3 + \frac{1}{2}Av_0^3 = 1$$

解得：$A = \dfrac{6}{v_0^3}$　　　$f(v) = -\dfrac{6}{v_0^3}(v-v_0)v$

（2）由 $\left.\dfrac{df(v)}{dv}\right|_{v=v_p} = 0$ 可以得到：$-\dfrac{12}{v_0^3}v_p + \dfrac{6}{v_0^2} = 0$

$$v_p = \frac{1}{2}v_0$$

（3）平均速率： $\bar{v}=\int_0^\infty vf(v)dv=\int_0^{v_0}-\frac{6}{v_0^3}(v-v_0)v^2dv=\frac{1}{2}v_0$

$$\overline{v^2}=\int_0^\infty v^2 f(v)dv=\int_0^{v_0}-\frac{6}{v_0^3}(v-v_0)v^3dv=\frac{3}{10}v_0^2$$

方均根速率： $\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3}{10}v_0^2}=0.55v_0$

（4）由速率分布函数 $f(v)=\frac{dN}{Ndv}$ 可得：

$$\Delta N=\int dN=\int_0^{0.3v_0}Nf(v)dv=\int_0^{0.3v_0}-N\frac{6}{v_0^3}(v-v_0)vdv=0.216N$$

即分子速率在 **0** 到 **$0.3v_0$** 之间的分子数占总数的**21.6%**

12-7 玻尔兹曼能量分布律 等温气压公式

路德维希·玻尔兹曼（**Ludwig Edward Boltzmann, 1844-1906**），奥地利物理学家，**1866**年获得维也纳大学博士学位，热力学和统计物理学的奠基人之一。**1869**年，他将麦克斯韦速度分布律推广到保守力场作用下的情况，得到了玻尔兹曼分布律。**1877**年，他提出了著名的玻尔兹曼熵公式。

Sonder-Abdruck aus dem LIII. Bde. der Sitzungsb. der kais. Akad. der Wissenschaften.

BIBLIOTHE
REGIA
MONACENS

Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie.

Von **Ludwig Boltzmann.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Februar 1866.)

Bereits längst ist die Identität des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie mit dem Princip der lebendigen Kräfte bekannt; dagegen nimmt der zweite Hauptsatz eine eigenthümliche exceptionelle Stellung ein und wird sein Beweis auf hie und da nicht einmal sichern, keinesfalls aber klar vor Augen liegenden Umwegen geführt.

Es soll nun der Zweck dieser Abhandlung sein, einen rein analytischen, vollkommen allgemeinen Beweis des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zu liefern, so wie den ihm entsprechenden Satz der Mechanik aufzufinden.

I. Bestimmung des Begriffes der Temperatur.

Zunächst ist uns hiezu die Bestimmung eines Hauptbegriffes der gesammten Wärmelehre nöthig, der bis jetzt noch nicht mit Schärfe und Einstimmigkeit definirt wurde, nämlich des Begriffes der Temperatur. Wir werden hiebei offenbar am meisten im Geiste der mechanischen Theorie der Wärme verfahren, wenn wir zuerst die experimentelle Definition der Temperatur aufstellen und dann untersuchen, welche Function der die Molecülarbewegung bestimmenden Größen derartige Eigenschaften besitzt, um als Repräsentant dessen gelten zu können, was sich uns in der Natur als Temperatur kundgibt. Es ist aber das erste und nothwendigste Bestimmungsstück der Temperatur, daß beliebige Körper von gleicher Temperatur, mit einander in Berührung gebracht, sich keine Wärme, also keine lebendige Kraft der Atombewegungen mittheilen und wir haben die Bedingungen aufzusuchen, die zu diesem Gleichgewicht der Wärme erforderlich sind. Zu diesem Zwecke betrachten wir zwei beliebige sich berührende Körper, die aus Atomen bestehen sollen, zwischen denen

麦克斯韦气体分子速度分布

$$F(\vec{v}) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N \cdot dv_x dv_y dv_z} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

气体分子的动能：$\varepsilon_{\mathrm{k}} = \frac{1}{2} m v^2$

代入 dN 得：$\mathrm{d}N = N \cdot (\frac{m}{2\pi kT})^{3/2} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot dv_x dv_y dv_z$

$$= N \cdot (\frac{m}{2\pi kT})^{3/2} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} \cdot dv_x dv_y dv_z$$

麦克斯韦速度分布中没有考虑其他力场的作用。例如，气体在重力场中，还要考虑重力场对气体分子，即气体分子重力势能对分布规律的影响。

气体分子在重力场中按高度的分布

假设大气是等温的且处于平衡态，则大气压强随高度怎样变化？

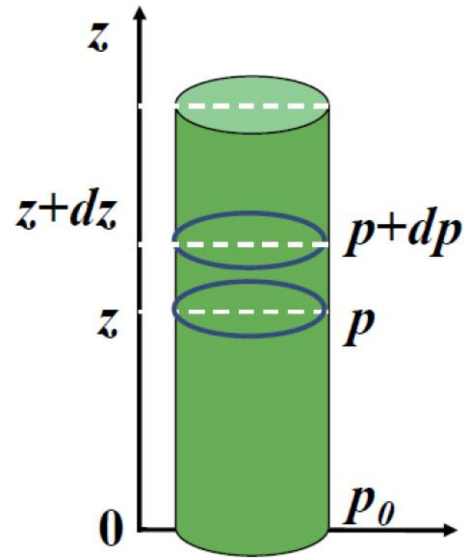
考虑在大气中垂直高度为 z 到 $z + dz$，面积为S的一薄层气体。
该系统达到力学平衡的条件为:

$$(p+dp)S+\rho(z)gdz\cdot S=p\cdot S$$

空气密度：

$$dp=-\rho(z)gdz$$

$$\rho(z)=n(z)\cdot m$$



理想气体状态方程:

$$p(z)=n(z)kT \qquad n(z)=\frac{p(z)}{kT}$$

$$dp=-\frac{p(z)mg}{kT}\cdot dz \rightarrow \frac{dp}{p}=-\frac{mg}{kT}dz$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{kT} dz$$

大气处于平衡态（温度处处相等），并将重力加速度 **g** 近似为常数，对上式两边同时积分可得：

$$\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{p} = -\int_0^z \frac{mg}{kT} dz \rightarrow p(z) = p_0 \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}}$$ 等温气压公式

式中的 ***mgz*** 恰好为气体分子的重力势能 ε_p。代入气体分子数密度***n***的表达式，可得重力场中气体分子数密度随高度变化公式：

$$n(z) = n_0 \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} = n_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}$$

分子数密度随高度的增加按指数衰减。

在登山运动和航空驾驶中常通过测压强 ***p*** 来估算高度。

玻尔兹曼能量分布律

玻尔兹曼由重力场的势能，直接推广到任意保守力场中，即得玻尔兹曼分布律：

- 在任何保守势场中，处于温度为T的平衡状态的理想气体里，在 (x, y, z) 处分子数密度 $n(x, y, z)$ 与分子在该处的势能 $\varepsilon_p(x, y, z)$ 呈现负指数关系，即：

$$n(x,y,z)=n_0\cdot e^{-\frac{\varepsilon_p(x,y,z)}{kT}}$$

- 处于外力场中的平衡态理想气体，位于$x\to x+dx$, $y\to y+dy$, $z\to z+dz$ 空间体积内的分子数为：

$$dN=n_0\cdot e^{-\frac{\varepsilon_p(x,y,z)}{kT}}\cdot dxdydz$$

- 在经典力学中，位置和动量（或速度）是互相独立的，因此，粒子按速度的分布和按位置的分布就是互相独立事件（概率相乘）。

- 外势场中，粒子位于 $\begin{cases} x \sim x+dx \\ y \sim y+dy \\ z \sim z+dz \end{cases}$ 且速度在 $\begin{cases} v_x \sim v_x+dv_x \\ v_y \sim v_y+dv_y \\ v_z \sim v_z+dv_z \end{cases}$

 区间的分子数为：

$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

玻尔兹曼能量分布律

零势能处单位体积内所含各种速度的气体分子数

玻尔兹曼能量分布律

$$dN = n_0\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_k+\varepsilon_p}{kT}} dv_x dv_y dv_z dxdydz$$

➢ 讨论：

1. 对所有速度积分，可得体积元*dxdydz*内的总分子数：

$$dN = \left[\iiint_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} dv_x dv_y dv_z\right] n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dxdydz$$

由速度分布的归一化条件，可得：

$$dN = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dxdydz$$

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

重力场中气体分子数密度随高度变化公式

n_0为 $\varepsilon_p = 0$ 处的粒子数密度

2. 按独立事件的概率乘法可知，粒子按速度及位置的分布律为:

$$f_{(\vec{v},\vec{r})} = f(\vec{v}) \cdot f(\vec{r})$$

其中平衡态下外场中粒子按位置分布律（玻尔兹曼能量分布）：

$$f(\vec{r}) = f_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}$$

平衡态下粒子按速度分布律（麦克斯韦速度分布）：

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

可得麦克斯韦—玻尔兹曼分布律：

$$f_{(\vec{v},\vec{r})} = f_0 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{kT}} = f_0 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$