玻耳兹曼经典统计的应用

§7.2 理想气体的状态方程

考虑单原子理想气体：

容器体积为V，N个气体分子

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

1、理想气体的配分函数（用“经典配分函数的积分形式”）

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots\cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon} \frac{dq_1 dq_2 \cdots\cdots dq_r dp_1 dp_2 \cdots\cdots dp_r}{h^r}$$

考虑三维单原子理想气体，那么，粒子之间无相互作用，粒子的动能(能量)为：

$$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}=\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}$$

对单原子粒子，其自由度 $r=3$

∴ 理想气体系统的配分函数为：

$$Z=\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\beta\varepsilon}\frac{dq_1dq_2\cdots\cdots dq_r dp_1dp_2\cdots\cdots dp_r}{h^r}$$

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\beta}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)}\frac{dxdydzdp_xdp_ydp_z}{h^3}$$

$$Z=\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\cdots\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)}\frac{dxdydzdp_xdp_ydp_z}{h^3}$$

$$=\frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dxdydz$$

V

积分公式见教材附录

$$\times\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2}dp_x\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_y^2}dp_y\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_z^2}dp_z$$

$$=\frac{V}{h^3}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2}dp_x\right]^3$$

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

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

由 $p=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z$ 及 $\beta=\frac{1}{kT}$

得到理想气体的物态方程：$p=\frac{NkT}{V}$

与理想气体的实验结果：$pV=nRT$ 比较，

有：$Nk=nR$

$$\Longrightarrow \quad k=\frac{n}{N}R=\frac{1}{N_A}R$$

k 正是“玻耳兹曼常量”！！

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

理想气体的熵

由：$$S = Nk\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)$$

得：$$S = \frac{3}{2}Nk\ln T + Nk\ln V + \frac{3}{2}Nk\left[1+\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)\right]$$

热力学对熵的计算

$$S = C_V \ln T + nR\ln V + S_0$$

其中，$S_0 = S_0' - (C_V\ln T_0 + nR\ln V_0)$

但经典统计存在以下问题：由于h的存在，熵不是“绝对熵”，并且不满足熵的广延量要求。

由量子统计计算熵（量子统计修正）

由于量子系统中全同粒子不可分辩，

所以系统的微观状态数为：$\Omega = \Omega_{M.B}/N!$

对量子系统，μ空间的相格大小可取为h，

∴ 理想气体的熵为：

$$S = Nk(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) - k \ln N!$$

代入 $Z_{1t} = V\left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2}$

$$\ln N! \approx N(\ln N - 1)$$

得到：

$$S=\frac{3}{2}Nk\ln T+Nk\ln V+\frac{3}{2}Nk[1+\ln(\frac{2\pi mk}{h_0^2})]$$

$$=\frac{3}{2}Nk\ln T+Nk\ln V+\frac{3}{2}Nk[1+\ln(\frac{2\pi mk}{h^2})]\ -k\ln N!$$

$$=\frac{3}{2}Nk\ln T+Nk\ln V+\frac{3}{2}Nk[1+\ln(\frac{2\pi mk}{h^2})]-Nk\ln N+kN$$

$$S=\frac{3}{2}Nk\ln T+Nk\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}Nk\left[\frac{5}{3}+\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)\right]$$

该式中不含“任意常数”，故为“绝对熵”，且满足熵的广延量要求。

2、一般实际气体对“经典极限条件”的偏离

由： $N = e^{-\alpha} Z$

及理想气体的配分函数：

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

可得理想气体的“经典极限条件”为：

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

在一个大气压下，在沸点对几种气体的有关量进行测量， 然后对 e^{α} 的计算结果如下：

气体	1pn下沸点/K	e^{α}计算值
He	4.2	7.5 ~ 1
H_2	20.3	140 $>>1$
Ne	27.2	9300 $>>1$
Ar	87.4	470000 $>>1$

由上表可知，在常温常态下，绝大多数气体满足“经典极限条件”（偏离不大），可用玻耳兹曼经典统计描述。

3、“经典极限条件”的另一种估算方法

由：$$e^{\alpha}=\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}>>1$$

得：$$\frac{V}{N}>>\left(\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}\right)^3$$

$1/n$

$$\frac{h}{p}=\lambda$$

由：$$\begin{cases}\varepsilon=\pi kT\\ p=\sqrt{2m\varepsilon}\end{cases}$$ 得：$$\sqrt{2\pi mkT}=\sqrt{2m\varepsilon}=p$$

这样，经典极限条件变为：$n\lambda^3<<1$

§7.3　麦克斯韦速率分布规律

麦克斯韦是19世纪英国伟大的物理学家、数学家。1831年11月13日生于苏格兰的爱丁堡，自幼聪颖，父亲是个知识渊博的律师，使麦克斯韦从小受到良好的教育。10岁时进入爱丁堡中学学习，14岁就在爱丁堡皇家学会会刊上发表了一篇关于二次曲线作图问题的论文，已显露出出众的才华。1847年进入爱丁堡大学学习数学和物理。1850年转入剑桥大学三一学院数学系学习。1856年在苏格兰阿伯丁的马里沙耳任自然哲学教授。1860年到伦敦国王学院任自然哲学和天文学教授。1861年选为伦敦皇家学会会员。

1865年春辞去教职回到家乡系统地总结他的关于电磁学的研究成果，完成了电磁场理论的经典巨著《论电和磁》，并于1873年出版。1871年受聘为剑桥大学新设立的卡文迪什实验物理学教授，负责筹建著名的卡文迪什实验室，1874年建成后担任这个实验室的第一任主任，直到1879年11月5日在剑桥逝世。

麦克斯韦主要从事电磁理论、分子物理学、统计物理学、光学、力学、弹性理论方面的研究。尤其是他建立的电磁场理论，将电学、磁学、光学统一起来，是19世纪物理学发展的最光辉的成果，是科学史上最伟大的综合之一。

一、气体分子的麦克斯韦速率分布律(函数)

由于在常温常态下，一般气体系统满足经典极限条件，所以可用玻耳兹曼经典统计描述。

设：气体分子总数为N，体积为V，分子数密度为$n=N/V$

分子质心平动的动能为：

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

系统的配分函数为：

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

在体积 V 内，分子质心动量

$$p_x - p_x + \mathrm{d}p_x,\ \ p_y - p_y + \mathrm{d}p_y,\ p_z - p_z + \mathrm{d}p_z$$

动量空间内的分子数为：

$$dN' = \frac{\left[\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dxdydz}_{V}\right] \times dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

$$\boxed{e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}}$$

$$\times e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)}$$

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

此结果与 h 无关

$$p_x = mv_x,\quad p_y = mv_y,\quad p_z = mv_z$$

可得在体积 V 内，

$$v_x - v_x + \mathrm{d}v_x,\quad v_y - v_y + \mathrm{d}v_y,\quad v_z - v_z + \mathrm{d}v_z$$

速度空间内的分子数为：

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

将上式除以"体积 V"，可得在，

可得单位体积内，

$$v_x - v_x + \mathrm{d}v_x,\quad v_y - v_y + \mathrm{d}v_y,\quad v_z - v_z + \mathrm{d}v_z$$

速度空间内的分子数为：

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

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

$$=\underline{f\left(v_x,v_y,v_z\right)}dv_x dv_y dv_z$$

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

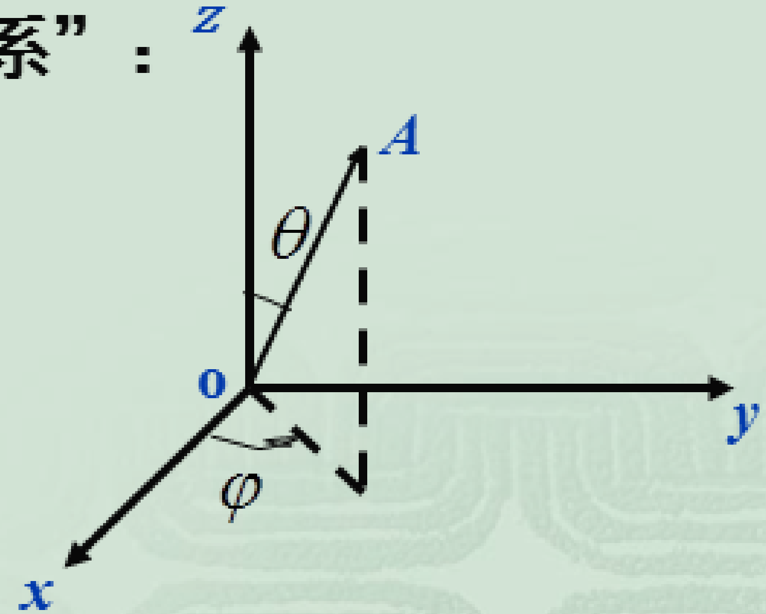
——"麦克斯韦速度分布律(函数)"

满足关系:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}f\left(v_x,v_y,v_z\right)dv_x dv_y dv_z=n$$

二、气体分子的麦克斯韦 速率分布律(函数)

引入 速度空间 的"球极坐标系":



$$\begin{cases} v_x = v\sin\theta\cos\varphi \\ v_y = v\sin\theta\sin\varphi \\ v_z = v\cos\theta \end{cases}$$

可得单位体积内,

$$v - v + \mathrm{d}v,\quad \theta - \theta + \mathrm{d}\theta,\ \varphi - \varphi + \mathrm{d}\varphi$$

区间内的分子数为:

$$dn = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 \sin\theta d v d\theta d\varphi$$

$$dn = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi$$

可得**单位体积内**，$v - v + dv$ 区间内的分子数为：

$$dn' = 4\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv$$

$$= f(v)dv$$

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

——**麦克斯韦速率分布律（函数）**

1860年麦克斯韦推导出理想气体的速率分布律：

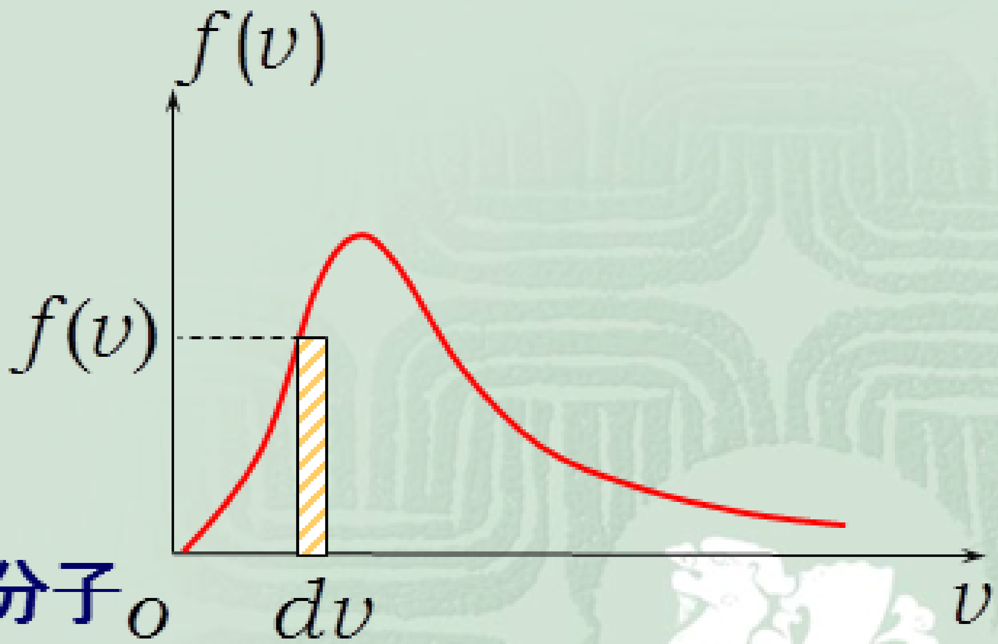
$$f(v)=4\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2$$

讨论

- 速率分布函数曲线

$v=0$时　$f(v)=0$

$v\to\infty$时　$f(v)\to 0$



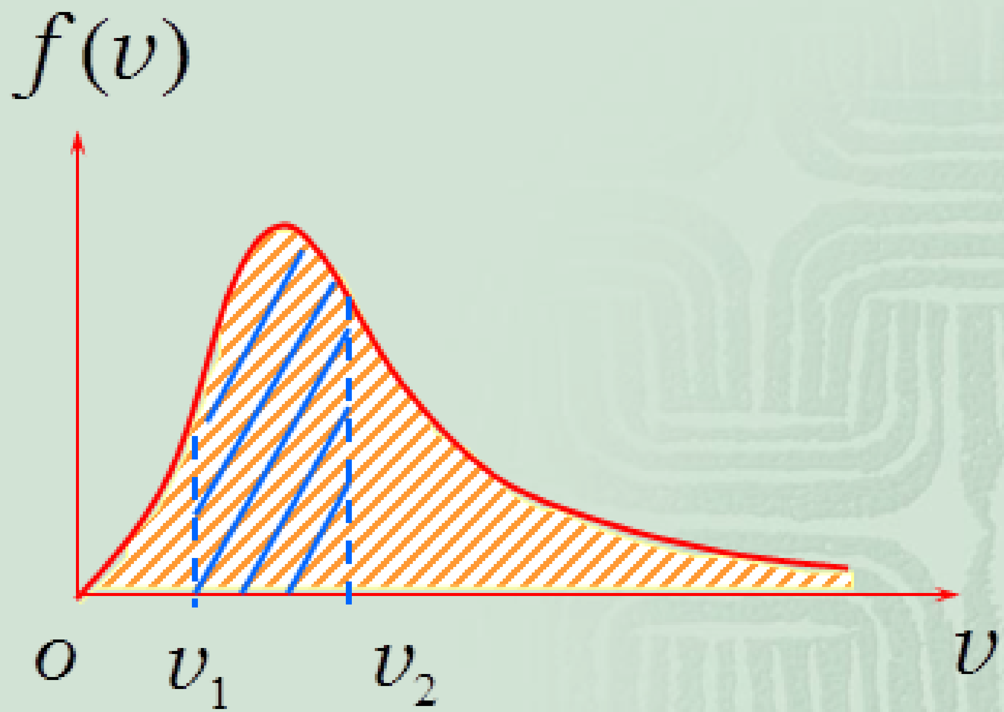
- 在v-v+dv速率区间内分子o

$$\mathrm{d}n=f(v)dv$$

- 曲线下的面积为单位体积内该速率区间内分子数

$$\Delta n = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

- 在整个曲线下的面积为n



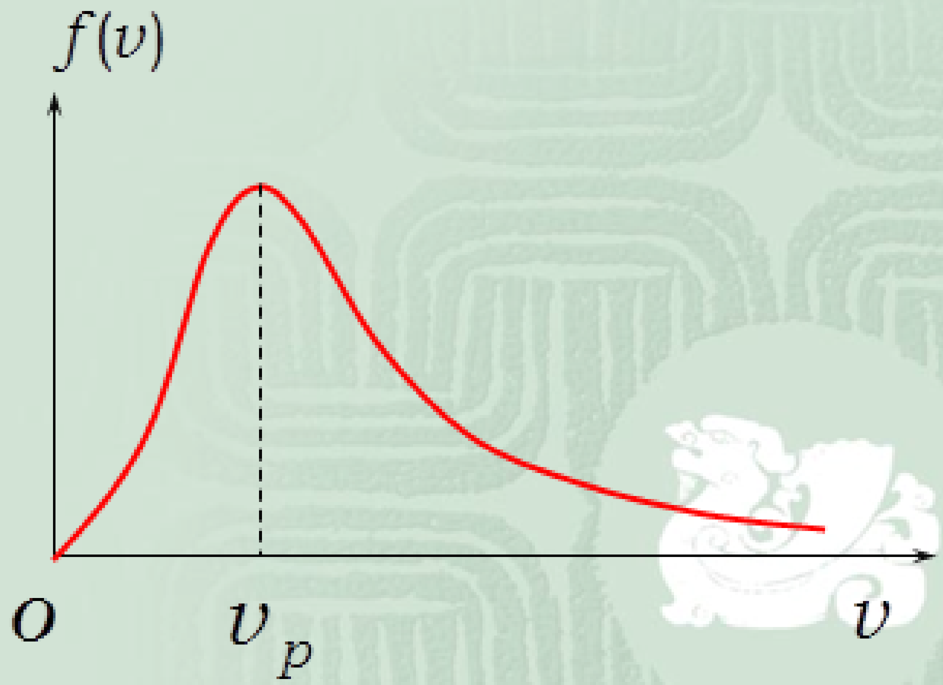
1. 最概然速率

把气体分子的速率分成等间隔的多个区间，其中分子数最多的区间，为“最概然速率区间”。

求速率分布函数 $f(v)$ 取极值的速率

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}f(v)=0$$

得： $v_p=\sqrt{\dfrac{2kT}{m}}$



2. 平均速率

假设：速度为v₁ 的分子有ΔN_1个，

速度为v₂ 的分子有ΔN_2 个，

则平均速率为：

$$\bar{v}=\frac{\Delta N_1 v_1+\Delta N_2 v_2+\cdots+\Delta N_n v_n}{N}=\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta N_i v_i}{N}=\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta n_i v_i}{n}$$

$$\bar{v}=\frac{1}{n}\int_{-\infty}^{+\infty} v f(v)\,dv$$

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

3. 方均根速率

气体分子速率平方的平均值为：

$$\overline{v^2} = \frac{1}{n}\int_{-\infty}^{+\infty} v^2 f(v)\, dv$$

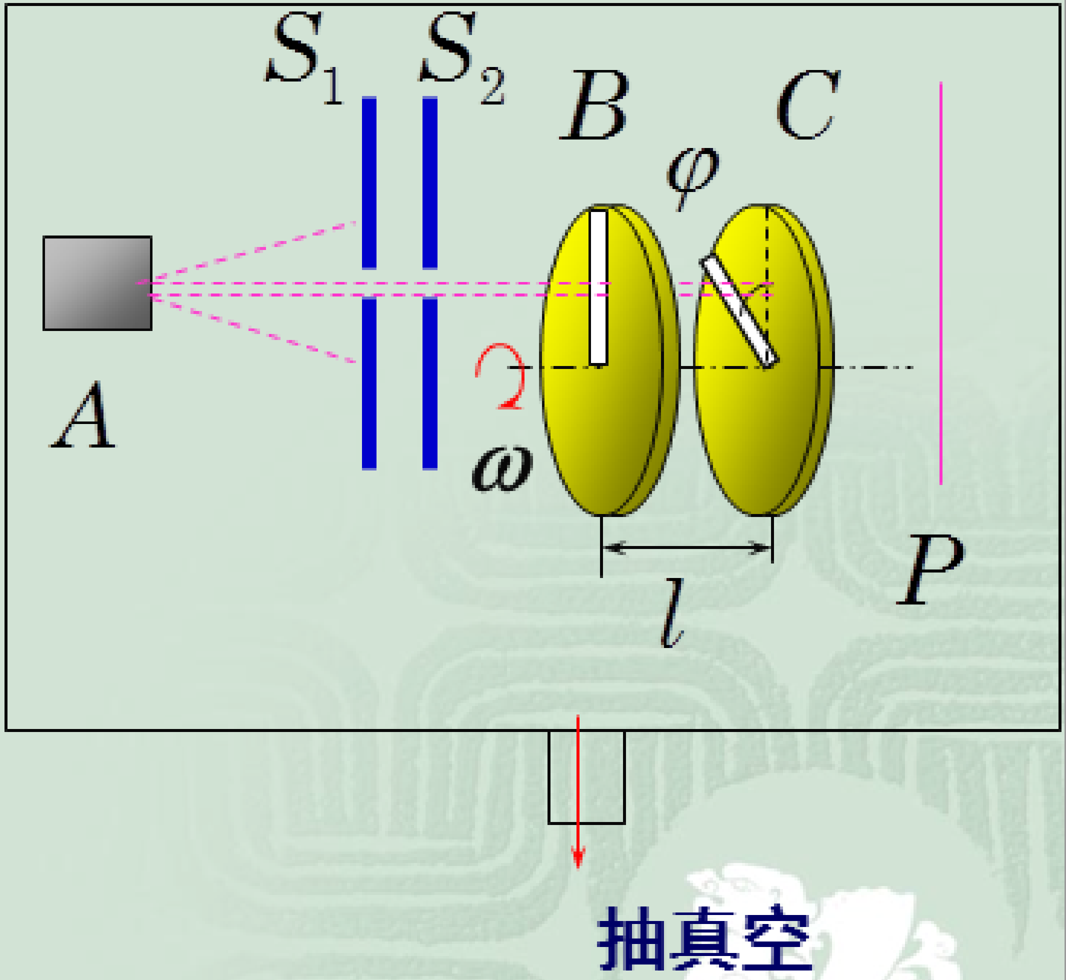
$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^{+\infty} v^2\, e^{-\frac{m}{2kT}v^2}\, v^2 dv$$

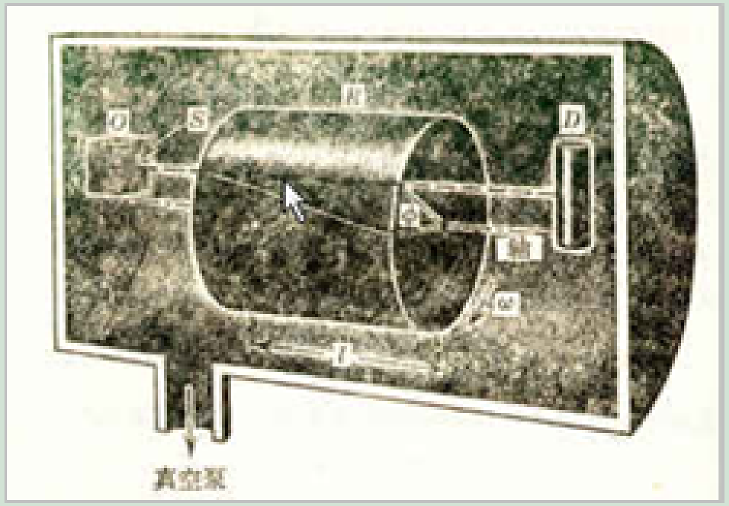
$$= \frac{3kT}{m}$$

气体分子的方均根速率为： $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

4. 麦克斯韦速率分布律的验证

麦克斯韦在 1860 年从理论上预言了理想气体的速率分布律。60年后，也就是 1920 年斯特恩通过实验验证了这一规律，后来拉美尔将实验进一步完善。

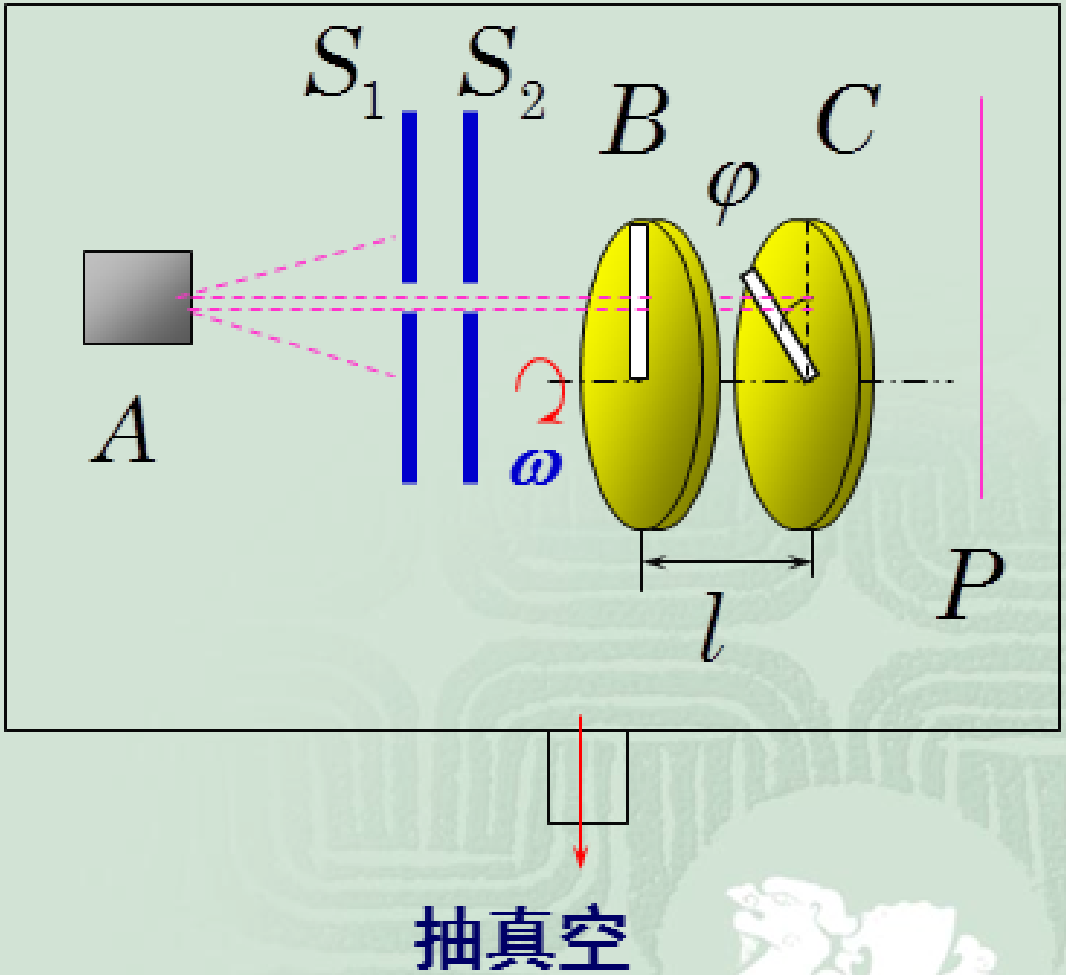




只有当粒子穿过B盘后达到C盘时，C盘恰转过φ角，该速度的粒子可穿过两盘，到达屏P，则粒子的速度满足：

$$t = \frac{l}{v} = \frac{\varphi}{\omega}$$

$$v = \frac{\omega l}{\varphi}$$



改变ω即可选择不同速度的粒子。

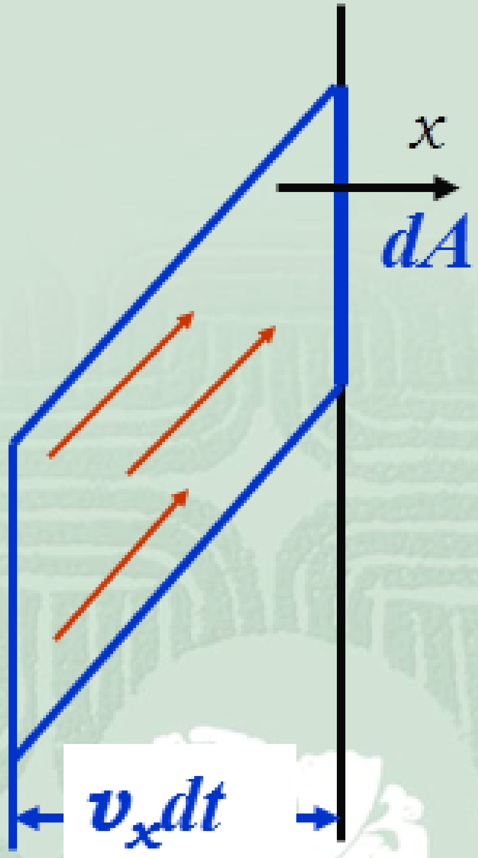
三、气体分子碰壁数

碰壁数： 单位时间内，碰到单位面积上的分子数

如图所示： 取面积微元 dA，

只考虑沿同方向(某一方向)运动

且具有相同速度的分子: $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$



在时间 dt 内，如图所示斜柱体内所有沿该方向运动的分子，都将碰到面元 dA

斜柱体的体积为：

$$dV = v_x dt dA$$

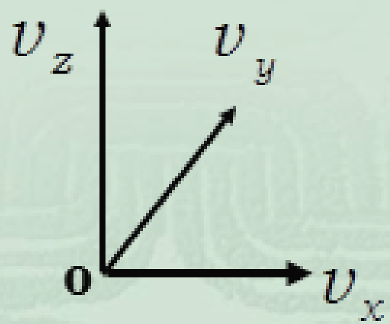
斜柱体内，沿上述方向的所有分子的数目为：

$$d\Gamma dAdt = f\left(v_x, v_y, v_z\right) dv_x dv_y dv_z \times \mathrm{d}V$$

$d\Gamma$：单位时间内落到单位面积上的的气体分子

$$\left(v_x, v_y, v_z\right)$$

$$d\Gamma = f\left(v_x, v_y, v_z\right) dv_x dv_y dv_z \times v_x$$



对气体分子的所有满足以下条件的运动方向求积分：

$$\Gamma = \int d\Gamma$$

$$\boxed{\begin{array}{l} v_x : 0 : \quad \infty, \\ v_y : -\infty : \quad +\infty \\ v_z : -\infty : \quad +\infty \end{array}}$$

所求“碰壁数”为：

$$\Gamma = \int_{0}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} v_x f\left(v_x, v_y, v_z\right) dv_x dv_y dv_z$$

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

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_z^2} dv_z$$

$$= n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$$