



热学 — 第 2 章: 分子动理学理论的平衡态理论

刘世东

曲阜师范大学 物理工程学院

2023 年 3 月 29 日



目录

- 1 分子动理学理论与统计物理学
- 2 概率的基本知识
- 3 麦克斯韦速率分布
- 4 麦克斯韦速度分布
- 5 气体分子碰壁数及其应用
- 6 外场中自由粒子的分布及玻尔兹曼分布
- 7 能量均分定理
- 8 作业

分子动理学理论与统计物理学

分子动理学理论 (Kinetic Theory of Molecules)



分子动理学理论简称分子动理论, 是研究物质热运动性质和规律的**经典微观统计理论**. 主要应用于气体, 也称为**气体动理论**.

认为物质是**由大量分子组成的**, 这些分子处于**永不停息的无规则热运动之中**, **分子之间存在着相互作用力**, **分子的运动遵从牛顿运动定律**.

它通过对大量分子求统计平均的方法, 建立宏观量与相应的微观量平均值的关系, 用以定量说明物体的状态方程、热力学性质以及扩散、热传导、黏滞性等的微观本质.¹

¹自开始至此来自百度百科 [↗](#)



- ⊙ ...
- ⊙ ‘热动说’ 在打败 ‘热质说’ 的过程中, 统计思想萌芽
- ⊙ 1857 年克劳修斯导出气体压强公式 $p = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}$
- ⊙ 1859 年麦克斯韦发表 < 气体分子运动论的例证 >, 利用统计方法获得速度分布律, 史称麦克斯韦速度分布律, 据此得能量均分定理.
- ⊙ 1877 年 (?), 玻尔兹曼提出熵的统计解释以及 H 定理.
- ⊙ 1902 年吉布斯著 < 统计力学的基本原理 > 一书, 建立平衡态统计物体系, 称吉布斯统计. 后发现吉布斯统计可以推广至量子力学范畴, 由此建立量子统计.
- ⊙ 以上均为平衡态统计理论, 也有非平衡态统计

分子动理论和统计物理学都是以物质微观结构为基本出发点, 采用概率统计的方法说明或者预言宏观系统的物理性质.

分子动理论可以看作统计物理学的初级理论, 也可以看作统计物理学的基础.²

²每个人理解不同, 不必执拗看透二者

概率的基本知识

* 生活中常见的概率事件 *





* 生活中常见的概率事件 *

- ⊙ 天气预报
- ⊙ 油价等物品的价格变动
- ⊙ 考试成绩的波动
- ⊙ 基金红绿
- ⊙ 赌博
- ⊙

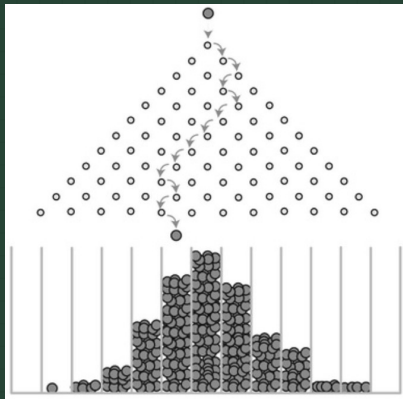


图 1: 伽尔顿板实验示意图 [↗](#)

每个槽内球的数目与槽的编号构成的关系式称之为**分布函数**, 简称**分布**³.

³ 此种情况下, 符合高斯分布 (正态分布)



等概率性与概率的基本性质

随机事件: 在一定条件下, 某一现象或者某一事件可能发生或者可能不发生, 则这样事件就称之为随机事件.

概率的定义

随机事件发生的百分比, 数学定义为

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

N 表示所有事件可能的数量, N_i 表示 i 事件发生的数量.

上式定义满足归一化; 有些定义不满足归一化, 但并不影响其概率性.

等概率原理: 统计物理的基本假设!!!

在没有理由说明哪一个事件出现的概率大一些或者小一些的情况下, 每个事件发生的概率是相当的.



概率的基本性质

- ⊙ 概率相加法则: n 个互斥事件发生的总概率是每个事件发生概率之和.
- ⊙ 概率相乘法则: 同时或者依次发生的, 互不相关的事件发生的概率等于各个事件的概率的乘积.

例子说明以上两个法则:

骰子 1 ~ 6 点朝上的概率分别为 $\frac{1}{6}$; 那么

- ⊙ 1 或者 2 点朝上的概率为

$$\frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}$$

- ⊙ 依次掷两个骰子: 第一个骰子 1 点朝上, 第二个骰子 5 点朝上的概率为

$$\frac{1}{6} \times \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$$



平均值及运算法则

平均值

$$\begin{aligned}\bar{u} &= \frac{N_1 u_1 + N_2 u_2 + \cdots}{N_1 + N_2 + \cdots} = \frac{\sum_i N_i u_i}{N} \\ &= P_1 u_1 + P_2 u_2 + \cdots = \sum_i P_i u_i\end{aligned}\quad (1)$$

u 为随机变量, P 为概率. P_i 表示随机变量为 u_i 时的概率.

平均值的运算法则

$$\overline{f(u)} = \sum_i f(u_i) P_i \quad (2)$$

$$\overline{f(u) + g(u)} = \overline{f(u)} + \overline{g(u)} \quad (3)$$

$$\overline{c \cdot f(u)} = c \cdot \overline{f(u)} \quad (4)$$



方均根及均方偏差

方均根/均方根 (Root-Mean-Square)

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\sum_i P_i u_i^2} \quad (5)$$

均方偏差 (方差)

$$\overline{(\Delta u)^2} = \overline{u^2} - (\overline{u})^2 \geq 0 \quad (6)$$

标准差: $\sqrt{\overline{(\Delta u)^2}}$



概率密度分布函数

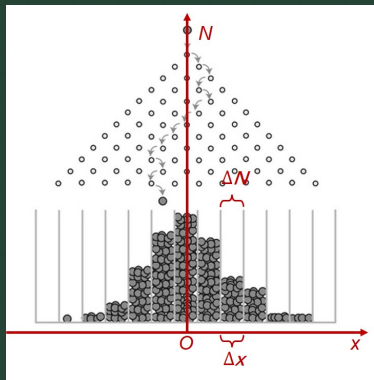


图 2: 利用伽尔顿板说明概率分布函数

(dN/N) 表示在 $x \sim x + dx$ 区间内的概率, 再除以 dx 则是一个密度的概念, 称(7)式中的 $f(x)$ 为**概率密度分布函数**.

将隔板分得足够小, 则小球数 N 是坐标 x 的函数, 即

$$N = N(x)$$

讨论单位间隔内分子数则 $\frac{\Delta N}{N \cdot \Delta x}$,
无限小时, 则

$$f(x) = \frac{dN}{N \cdot dx} \quad (7)$$

N 表示小球总数.

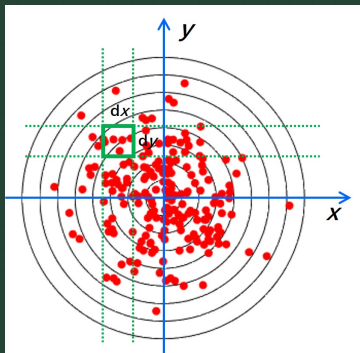


图 3: 弹靶实验说明二维概率密度分布函数, By MATLAB

$$f(x, y) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dx dy} \quad (8)$$



概率密度分布函数与概率

概率密度分布函数 $f(x)$ 乘以 dx 才是概率. 一般概率密度分布函数满足归一化条件, 即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1 \quad (9)$$

处在 $x_1 \sim x_2$ 之间的概率为

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

平均值表示为

$$\overline{g(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x) f(x) dx \quad (10)$$

二维和更高维度下类似

$$\begin{aligned} \int \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} f(x_1, x_2, \cdots, x_n) dx_1 dx_2 \cdots dx_n &= 1 \\ \overline{g(x, y, \cdots)} &= \int \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} g(x_1, x_2, \cdots, x_n) f(x_1, x_2, \cdots, x_n) dx_1 dx_2 \cdots dx_n \end{aligned} \quad (11)$$

麦克斯韦速率分布



速率分布密度函数

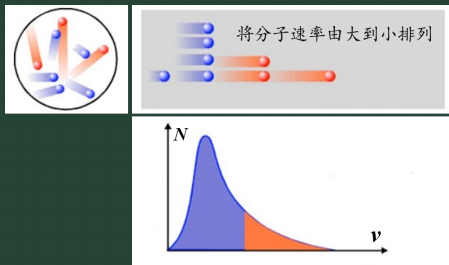


图 4: 速率分布函数示意图

平衡状态下: 设分子总数为 N , 处于速率区间 $v \sim v + dv$ 之间的分子数为 dN , 则此区间内的分子数占总分子数的比值 (dN/N) 必然正比于速率区间宽度, 即 $(dN/N) \propto dv$. 设比例系数为 $f(v)$, 故而**速率分布密度函数**的数学定义

$$f(v) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dv} \quad (12)$$

物理意义: $f(v)$ 表示 v 附近单位速率空间内的分子数占总分子数的比值.



* 速率分布密度函数的物理意义 *

$$f(v) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dv}$$

试说明下列表达式的物理含义 (其中 N 为总气体分子数):

1. $f(v)$

参考答案



* 速率分布密度函数的物理意义 *

$$f(v) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dv}$$

试说明下列表达式的物理含义 (其中 N 为总气体分子数):

1. $f(v)$
2. $f(v) dv$;

参考答案

1. 在 v 附近, 单位速率空间内的分子数占总分数的比值;



* 速率分布密度函数的物理意义 *

$$f(v) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dv}$$

试说明下列表达式的物理含义 (其中 N 为总气体分子数):

1. $f(v)$
2. $f(v) dv$;
3. $Nf(v) dv$;

参考答案

1. 在 v 附近, 单位速率空间内的分子数占总分数的比值;
2. 速率在 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数占总分子数的比值;



* 速率分布密度函数的物理意义 *

$$f(v) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dv}$$

试说明下列表达式的物理含义 (其中 N 为总气体分子数):

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

参考答案

1. 在 v 附近, 单位速率空间内的分子数占总分数的比值;
2. 速率在 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数占总分子数的比值;
3. 速率在 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数;



* 速率分布密度函数的物理意义 *

$$f(v) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dv}$$

试说明下列表达式的物理含义 (其中 N 为总气体分子数):

1. $f(v)$
2. $f(v) dv$;
3. $Nf(v) dv$;
4. $\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$
5. $N \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$

参考答案

1. 在 v 附近, 单位速率空间内的分子数占总分数的比值;
2. 速率在 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数占总分子数的比值;
3. 速率在 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数;
4. 速率在 $v_1 \sim v_2$ 区间内的分子数占总分子数的比值;



* 速率分布密度函数的物理意义 *

$$f(v) = \frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{dv}$$

试说明下列表达式的物理含义 (其中 N 为总气体分子数):

1. $f(v)$
2. $f(v) dv$;
3. $Nf(v) dv$;
4. $\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$
5. $N \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$

参考答案

1. 在 v 附近, 单位速率空间内的分子数占总分数的比值;
2. 速率在 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数占总分子数的比值;
3. 速率在 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数;
4. 速率在 $v_1 \sim v_2$ 区间内的分子数占总分子数的比值;
5. 速率在 $v_1 \sim v_2$ 区间内的分子数.



麦克斯韦速率分布

气体分子热运动: **无规则, 频繁碰撞**. 故分子速度的大小和方向 ‘各式各样’. 平衡态时, 所有分子的速度必然处于一种 ‘**稳定统计**’, 否则作为热运动剧烈程度表征量的温度必然发生变化从而处于非平衡态.

1859 年, 麦克斯韦得到理想气体分子的**速率分布概率密度**⁴

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \cdot v^2 \quad (13)$$

m 表示气体**分子**的质量, $v \in [0, +\infty)$ 表示气体分子的速率; T 则为气体温度.

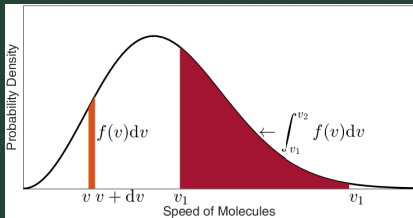


图 5: 麦克斯韦速率分布曲线图. 试说明阴影部分的物理含义. By MATLAB

⁴麦先得到速度分布, 然后据此得到速率分布



说明：麦克斯韦速率分布函数

- 只适用于平衡态气体;
- 满足归一化, 即 $\int_0^{+\infty} f(v) dv = 1$;
- 是一个统计规律, 适用于大量分子组成的系统 — 每次测量的结果都不一样, 但是在一个平均值附近变化—涨落 (如下图).

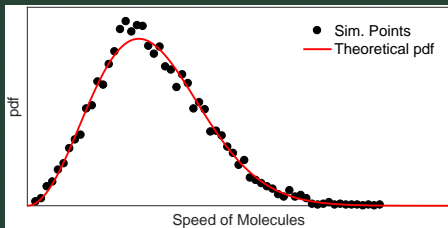


图 6: 麦氏速率分布的模拟结果与理论值的比较. 模拟分布点对应实际测量, 分散在理论值附近. By MATLAB for O_2 gases at 300 K.

关于麦氏速率分布的记忆, 就本门课而言必须记过, 联系能量分布??? 指数形式上是动能与热运动能的比值, 再乘以速度的平方, 系数可以根据归一化求解⁵.

⁵在实际计算过程中, 系数不是特别重要!!!



麦氏分布下的三种速率

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

平均速率 \bar{v} , 方均根速率 v_{rms} , 最概然 (可几) 速率 v_p

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \\ v_{\text{rms}} &= \sqrt{\overline{v^2}} = \left[\int_0^\infty v^2 f(v) dv \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ v_p &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \leftarrow \left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_p} = 0\end{aligned}\quad (14)$$

三种速率的比值 $v_p : \bar{v} : v_{\text{rms}} = 1 : 1.128 : 1.224$ (要求不高可通用). **注意:** 上述三种比值只适用于麦氏分布. 但无论何种分布, 恒有 $v_{\text{rms}} > \bar{v}$.



三种速率的使用情况

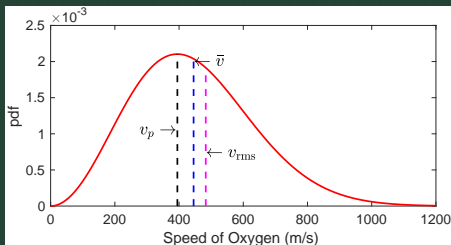
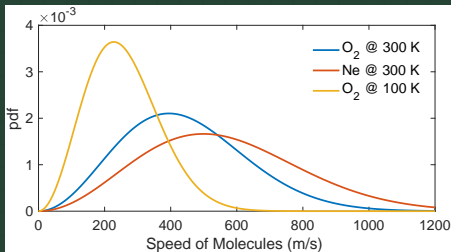


图 7: 氧气分子的三种速率. By MATLAB

适用情形: \bar{v} 碰壁数, 分子间碰撞频率; v_{rms} 能量相关; v_p 分布形状.





* 速率分布 — 思考 *

1. $\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$ 的物理含义?

参考答案



* 速率分布 — 思考 *

1. $\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$ 的物理含义?
2. $v_1 \sim v_2$ 速率区间内分子的平均速率如何表示?

参考答案

1. $v_1 \sim v_2$ 速率区间内的总分子速率被总分子数平均;



* 速率分布 — 思考 *

1. $\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$ 的物理含义?
2. $v_1 \sim v_2$ 速率区间内分子的平均速率如何表示?
3. 已知某系统内的分子速率分布函数满足

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

求: 1) 常量 C ; 2) 求平均速率.

参考答案

1. $v_1 \sim v_2$ 速率区间内的总分子速率被总分子数平均;
2. $\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv / \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$;



* 速率分布 — 思考 *

1. $\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$ 的物理含义?
2. $v_1 \sim v_2$ 速率区间内分子的平均速率如何表示?
3. 已知某系统内的分子速率分布函数满足

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

求: 1) 常量 C ; 2) 求平均速率.

参考答案

1. $v_1 \sim v_2$ 速率区间内的总分子速率被总分子数平均;
2. $\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv / \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$;
3. 1) $1/v_0$; 2) $v_0/2$.



分子 (原子) 束技术和速率分布 (More See🔗)

分子束: 基本沿一个方向运动的分子射线或流. 一般要求束密度低, 从而分子之间相互独立.

分子束可用于研究分子的结构及与其他物质的相互作用⁶.

- ⊙ 第一次实验, 1911 年, 确定了分子动理论的一个假设: 低压气体分子在碰撞器壁之前几乎沿直线运动.
- ⊙ 大规模实验, 1920 — 1933 年, 期间施特恩与革拉赫于 1922 年发现质子磁矩并发展了分子束技术⁷
- ⊙ 1955 年后主要研究分子碰撞中的能量转移

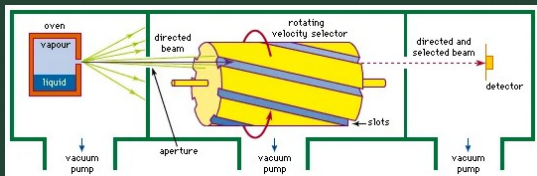


图 8: 分子束的产生, 准直, 速度选择, 探测示意图

⁶如束流在电磁场中偏转, 两分子束交叉碰撞 (散射实验)

⁷原子物理中会详细介绍, 二人于 1943 年因此获得诺贝尔物理学奖

分子射线束实验 — 麦克斯韦速率分布的实验验证

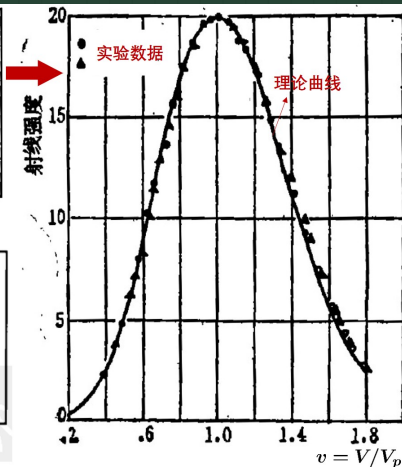
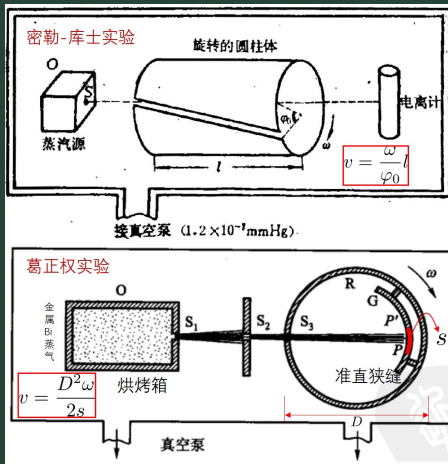


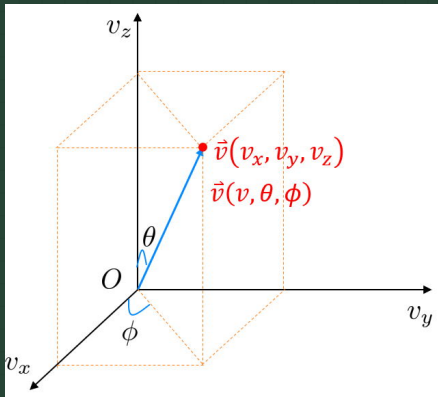
图 9: 分子射线束实验装置图 (左) 及实验数据与理论曲线的对比 (右)

麦克斯韦速度分布



速度空间

以速度分量 v_x, v_y, v_z 为坐标轴, 以从原点向代表点所引矢量表示分子速度方向和大小的坐标是称为**速度空间**. 有直角和球坐标等不同的形式.



直角坐标 (v_x, v_y, v_z)

球坐标 (v, θ, ϕ)

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

与位置空间 x, y, z 类似, 速度空间中的一个点表示一个速度矢量.

空间内的点分布就代表速度分布.



速度分布的定义

类比速率分布的定义

$$f(v) = \frac{dN(v)}{N} \frac{1}{dv}$$

速度分布的定义为

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} \frac{1}{dv_x dv_y dv_z} \quad (15)$$

物理意义: 在速度 (v_x, v_y, v_z) 附近, 单位速度体积空间内的分子数占总分子数的比值.

速度分布的分量分布: $f(v_i)$, 其中 $i = x, y, z$

$$f(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_y dv_z \quad (16)$$

NOTE: 各分量大小区间为 $(-\infty, +\infty)$.



麦克斯韦速度分布 — 假设 (Assumption)

麦克斯韦速度分布 3 个假设:

假设 1 各速度分量分布相同, 即具有相同的数学表达:

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

假设 2 各速度分量分布相互独立, 则 $f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z$ 表示速度空间 $[v_x, v_x + dv_x] \times [v_y, v_y + dv_y] \times [v_z, v_z + dv_z]$ 的分子占比, 即:

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

假设 3 总的速度分布只取决于速度的大小, 即

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z = \varphi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dv_x dv_y dv_z$$

以上假设可与分子混沌性假设对应:

假设 1 \rightsquigarrow 分子运动没有择优性, 其各向同性

假设 2 \rightsquigarrow 分子之间相互独立



麦克斯韦速度分布

麦克斯韦使用概率统计得到的速度分布⁸

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] \quad (17)$$

根据假设 1 和 2 可知速度分量分布

$$f(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left[-\frac{mv_i^2}{2kT}\right], \quad i = x, y, z \quad (18)$$

数学本质是高斯分布或正态分布, 一般只适用于平衡态的理想气体.

注意: 总分布与分量分布之间的关系如下

$$f(v_x) = \iint_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_y dv_z \quad (19)$$

⁸推导请看附录



速率分布图 vs 速度分布图

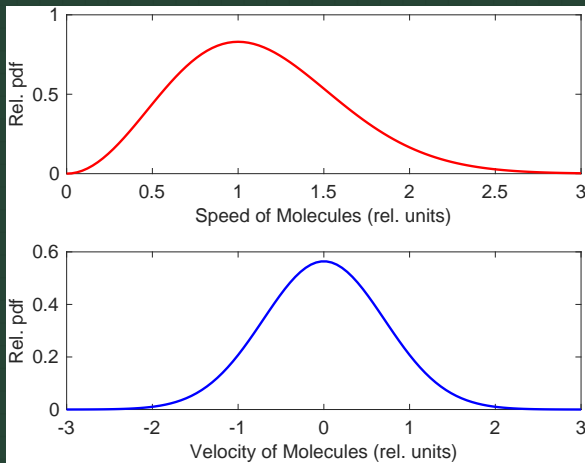


图 10: (上) 麦氏速率分布; (下) 麦氏速度分布

注意: 平衡态下, 速度分布必然是对称分布, 即恒有**平均 (热运动) 速度**为 0.



速率分布和速度分布

麦氏速率分布和速度分布对应于两种不同坐标下的分布:

速度分布对应**直角坐标**下的气体分子分布, 体积元 $d\tau = dv_x dv_y dv_z$

速率分布对应**球坐标**下的气体分子分布, 体积元 $d\tau = v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi$

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = D(v, \theta, \phi) v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi \quad (20)$$

若气体分子分布各向同性, 即分布与 θ, ϕ 无关, 则上式变为

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = D(v) \cdot 4\pi v^2 dv \quad (21)$$

(21)式正是假设 3 的结果!

$$f(v) = D(v) \cdot 4\pi v^2 \quad (22)$$

根据 (21) 即可求得速率分布.

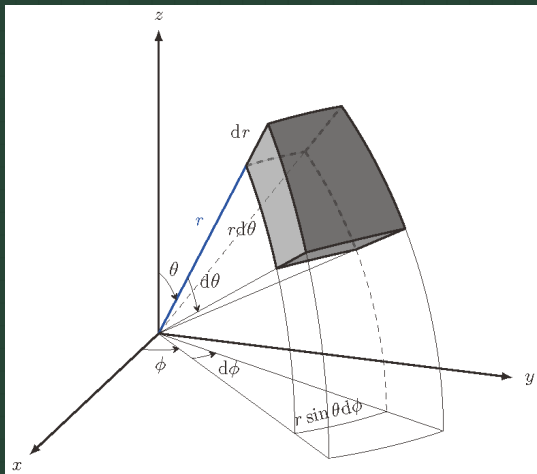


图 11: 球坐标体积元

从速度分布到速率分布的数学推导



$$\begin{aligned}\frac{dN}{N} &= f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \cdot 4\pi dv\end{aligned}\tag{23}$$

数学本质上就是不同坐标系下的速度分布形式.



关于麦氏分布数值计算的处理

— 气体系统, 满足麦氏分布. 问:

- (1) **速率**区间 $300 \sim 800 \text{ m/s}$ 内的分子数占总分子数的比值是多少?
 - (2) 速度分量 v_x 在区间 $300 \sim 800 \text{ m/s}$ 内的分子数占总分子数的比值是多少?
 - (3) **速率**区间 $799 \sim 801 \text{ m/s}$ 内的分子数占总分子数的比值是多少?
 - (4) 速度分量 v_x 在区间 $799 \sim 801 \text{ m/s}$ 内的分子数占总分子数的比值是多少?
-



关于麦氏分布数值计算的处理

一气体系统, 满足麦氏分布. 问:

- (1) **速率**区间 $300 \sim 800 \text{ m/s}$ 内的分子数占总分子数的比值是多少?
- (2) 速度分量 v_x 在区间 $300 \sim 800 \text{ m/s}$ 内的分子数占总分子数的比值是多少?
- (3) **速率**区间 $799 \sim 801 \text{ m/s}$ 内的分子数占总分子数的比值是多少?
- (4) 速度分量 v_x 在区间 $799 \sim 801 \text{ m/s}$ 内的分子数占总分子数的比值是多少?

v_2 稍大于 v_1 时有

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \simeq f\left(\frac{v_1 + v_2}{2}\right) \cdot (v_2 - v_1) \quad (24)$$

否则, 进行积分处理. 一般气体分子的平均速率在 300 m/s 量级, 因此涉及到的数值非常大, 不便于计算. 为了可以修改单位 m/s 从而缩小分子速率数值, 即相对分布.



相对分布

在热学课程中, 主要针对一维情形.

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

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)$$

有时为了简化公式, 采用相对形式: 本质是将 v 的单位改为 $v_p = \sqrt{2kT/m}$, 即 $v = u \cdot v_p$ (推导看附录).

$$\begin{aligned} f(u) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u^2) u^2 \\ f(u_x) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u_x^2) \end{aligned} \quad (25)$$

多数?情况下, 含有 e^{-x^2} 的积分数学比较复杂或者发散, 为方便进行理论处理?定义误差函数 $\text{erf}(z)$ 如下 (more see [↗](#) [↗](#)):

$$\text{erf}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-z}^{+z} e^{-x^2} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+z} e^{-x^2} dx \quad (26)$$



误差函数表

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+x} e^{-x^2} dx$$

| z | $\operatorname{erf}(z)$ | z | $\operatorname{erf}(z)$ | z | $\operatorname{erf}(z)$ |
|-------|-------------------------|------|-------------------------|-----|-------------------------|
| 0 | 0 | 0.55 | 0.5633 | 1.3 | 0.9340 |
| 0.025 | 0.0282 | 0.60 | 0.6039 | 1.4 | 0.9523 |
| 0.05 | 0.0564 | 0.65 | 0.6420 | 1.5 | 0.9661 |
| 0.10 | 0.1125 | 0.70 | 0.6778 | 1.6 | 0.9763 |
| 0.15 | 0.1680 | 0.75 | 0.7112 | 1.7 | 0.9838 |
| 0.20 | 0.2227 | 0.80 | 0.7421 | 1.8 | 0.9891 |
| 0.25 | 0.2763 | 0.85 | 0.7707 | 1.9 | 0.9928 |
| 0.30 | 0.3286 | 0.90 | 0.7970 | 2.0 | 0.9953 |
| 0.35 | 0.3794 | 0.95 | 0.8209 | 2.2 | 0.9981 |
| 0.40 | 0.4284 | 1.0 | 0.8427 | 2.4 | 0.9993 |
| 0.45 | 0.4755 | 1.1 | 0.8802 | 2.6 | 0.9998 |
| 0.50 | 0.5205 | 1.2 | 0.9103 | 2.8 | 0.9999 |

图 12: 误差函数表

Note: 某些教材中会给出另一个误差函数, 称之为互补误差函数 (Complementary Error Function), 定义为

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-x^2} dx$$



相对分布和误差函数的应用

$$\begin{aligned} f(u) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u^2) u^2 \\ f(u_x) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u_x^2) \end{aligned}$$

速度分量 $v_x = u_x v_p$ 的数值在 $0 \sim v_x$ 之间的分子数占比即为 $0 \sim u_x$ 之间的分子数占比

$$\frac{\Delta N(0 \sim u_x)}{N} = \int_0^{u_x} f(u_x) du_x = \frac{1}{2} \text{erf}(u_x) \quad (27)$$

问: 速度分量 $v_x > 2v_p$ 的分子数占总分数的比值:



相对分布和误差函数的应用

$$\begin{aligned} f(u) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u^2) u^2 \\ f(u_x) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u_x^2) \end{aligned}$$

速度分量 $v_x = u_x v_p$ 的数值在 $0 \sim v_x$ 之间的分子数占比即为 $0 \sim u_x$ 之间的分子数占比

$$\frac{\Delta N(0 \sim u_x)}{N} = \int_0^{u_x} f(u_x) du_x = \frac{1}{2} \text{erf}(u_x) \quad (27)$$

问: 速度分量 $v_x > 2v_p$ 的分子数占总分数的比值:

$$\frac{1 - \text{erf}(2)}{2} = \frac{1 - 0.9953}{2} = 2.35 \times 10^{-3}$$



$$\begin{aligned} f(u) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u^2) u^2 \\ f(u_x) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u_x^2) \end{aligned}$$

速率 $v = uv_p$ 在 $0 \sim v$ 之间的分子数占比即为在 $0 \sim u$ 之间的占比

$$\frac{\Delta N(0 \sim u)}{N} = \int_0^u f(u) du = \text{erf}(u) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot u \cdot \exp(-u^2) \quad (28)$$

问: 速率 $v > 2v_p$ 的分子数占总分数的比值:



$$\begin{aligned} f(u) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u^2) u^2 \\ f(u_x) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u_x^2) \end{aligned}$$

速率 $v = u v_p$ 在 $0 \sim v$ 之间的分子数占比即为在 $0 \sim u$ 之间的占比

$$\frac{\Delta N(0 \sim u)}{N} = \int_0^u f(u) du = \text{erf}(u) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot u \cdot \exp(-u^2) \quad (28)$$

问: 速率 $v > 2v_p$ 的分子数占总分数的比值:

$$1 - \left[\text{erf}(2) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot 2 \cdot \exp(-2^2) \right] = 1 - (0.9953 - 0.05180) = 0.05650$$

若是取极小速度区间, 如 $v_p \sim (1 + \varepsilon) v_p$, 其中 ε 很小, 则占比 $\varepsilon f(1)$



1. 速度分布中速度分量 v_x 在 $[0, v_p]$ 区间内的分子数占总分子数的比值.
(42.14%)
2. 速度分布中速度分量 $v_x > 2v_p$ 的分子数占总分子数的比值. (2.34‰)
3. 速率超过 $v_p, \bar{v}, v_{\text{rms}}$ 的分子数占总分子数的比值.
(0.5724, 0.4688, 0.3925)



* 稍微综合一点的计算题 *

标况下, 氮气的体积为 1 cm^3 , 分布遵循麦氏分布, 试计算

- ⊙ 速率在 $500 \sim 501 \text{ m/s}$ 之间的分子数;
- ⊙ x 方向上, 速度在 $+500 \sim +501 \text{ rms}$ 之间的分子数.

跟书中知识点联系的话, 考察了物态方程和麦氏分布及近似计算. 首先求出总分子数, 然后根据麦氏分布求比值.

注意本题中速率区间很小, 故直接使用 $f(v)\delta v$ 近似计算比值即可; 倘若区间较大, 一般会使用误差函数.



* 分子能量分布

在已知速率分布 $f(v)$ 的情况下, 分子的平均能量须先求 $\overline{v^2}$, 再利用 $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ 求得平均能量.

那最可几能量 ε_p 是否就是 $\frac{1}{2} m v_p^2$?!

可以通过先求得能量分布 $f(\varepsilon)$, 再进行能量相关的操作, 如
平均能量

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon$$

最可几能量

$$\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} = 0 \quad \rightarrow \quad \varepsilon_p$$

对于麦氏速率分布有

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sqrt{\varepsilon} \quad (29)$$

试分析相对于 kT 的能量分布?!

气体分子碰壁数及其应用

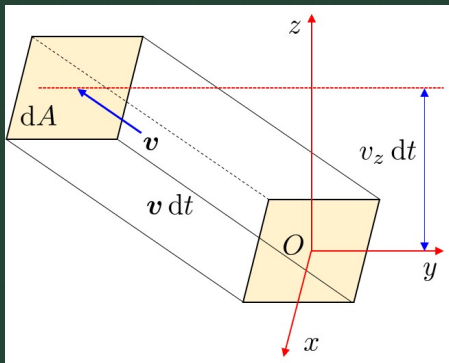


图 13: 麦氏分布计算碰壁数示意图

在底 (顶) 面为 dA , 斜高为 $\vec{v} dt$, 速度为 \vec{v} 的分子可以与底 (顶) 面碰撞. 这样的分子有多少: 柱体体积 $d\tau = dA \cdot v_z dt$ 乘以数密度 n 再乘以具有速度 \vec{v} 的分子占比, 即

$$dN' = f(\vec{v}) d\vec{v} \cdot n d\tau = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \cdot n dA \cdot v_z dt \quad (30)$$



只有沿 z 方向的分子才能碰撞器壁, 因此总的分子数为

$$N' = \int_0^{+\infty} dv_z \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x f(v_x, v_y, v_z) \cdot n dA \cdot v_z dt \quad (31)$$

根据归一性 [即式 (19)] 有

$$N' = \int_0^{+\infty} dv_z f(v_z) \cdot n dA \cdot v_z dt \quad (32)$$

所以碰壁数 Γ : 单位时间单位面积上碰撞的分子数

$$\Gamma = \int_0^{+\infty} dv_z f(v_z) \cdot n v_z \quad (33)$$

积分后得

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (34)$$

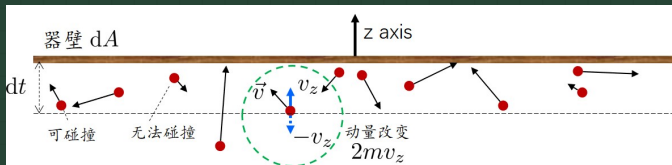
利用理想气体 $p = nkT$, $\bar{v} = \sqrt{8kT/(\pi m)}$ 得

$$\Gamma = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (35)$$



气体压强公式的严密导出

再次强调：压强是大量分子碰撞器壁的结果，是一个统计量。



如上图，一个气体分子碰撞器壁后，施与器壁的动量为 $2mv_z$ 。考虑 dt 时间内，施与动量 $2mv_z$ 的分子数共有 $n \cdot (v_z dt \cdot dA) \times [f(v_z) dv_z] \cdot \frac{1}{2}$ ， $[\frac{1}{2}]$ 是因为反方向无法碰撞且速度分布对称]。故这些分子施与的总动量为

$$\begin{aligned} dK &= n \cdot (v_z dt \cdot dA) \times [f(v_z) dv_z] \cdot \frac{1}{2} \times (2mv_z) \\ &= nmv_z^2 f(v_z) dv_z dt dA \end{aligned} \quad (36)$$

所有可能的碰撞分子施与的总动量

$$K = m dt dA \int_{-\infty}^{+\infty} n v_z^2 f(v_z) dv_z \quad (37)$$



气体压强公式的严密导出 (续)

$$K = nm \, dt \, dA \int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 f(v_z) \, dv_z$$

据此, 压强 (单位面积上的力)

$$p = \frac{K}{dt} \frac{1}{dA} = nm \int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 f(v_z) \, dv_z = nm \overline{v_z^2} \quad (38)$$

因 $\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$, 又分子混沌性假设, 分子运动没有方向择优性, 则

$$\overline{v_z^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (39)$$

故而气体压强公式

$$\boxed{p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2}} \quad (40)$$

Note: 上述推导过程中没有指定具体分布, 只是使用了统计概念. 故上述公式(40)适用于一切气体, 并不限于理想气体. 例如, 电子产生的简并压强.

外场中自由粒子的分布及玻尔兹曼分布

等温大气压强公式 — 大气基本情况

熟知因重力原因, 大气⁹压强随高度增加而减小且大气随高度增加变得稀薄.

故, < 分子混沌性假设: 无外场时, 分子均匀分布在容器中, 数密度为常数 > 对于大气这种 ‘理想气体’ 不适用.

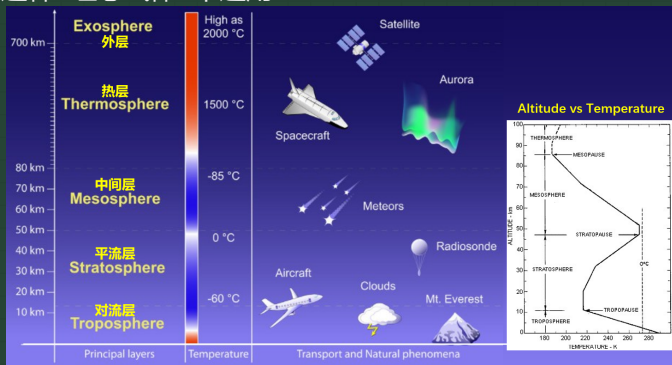


图 14: 大气层结构

⁹指包围地球的那层很薄 (相对地球尺度而言) 空气, 大气的容器可视为地球表面和地球与空气分子之间的引力, 没有明显的外壁分界, 但一般可认为大气层厚度约 10 万米, 再高之后的气体可认为不是大气层



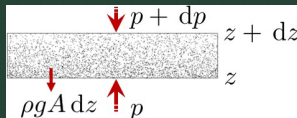
等温大气压强公式

大气随温度和压强随高度变化复杂, 量化大气有很多模型 (more see [↗](#)).

我们考虑**等温大气模型**: 认为大气是等温的且处于平衡态.

根据右图大气元受力平衡分析和牛二律可得

$$\begin{aligned}
 pA &= (p + dp)A + \rho(z)gAdz \\
 dp &= -\rho(z)gdz
 \end{aligned}
 \tag{41}$$



利用理想气体物态方程 $p = nkT$ 并假设 g 是常数, 有

图 15: 受力平衡分析

$$\begin{aligned}
 p(z) &= p(0) \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) \\
 n(z) &= n(0) \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)
 \end{aligned}
 \tag{42}$$

重力势能 mgz 和热运动 kT 是竞争关系, 重力使分子倾向于地面, 而热运动使分子趋于均匀.



重力 (场) 中的大气类比到任意力 (场) 下的气体分布

(1) 液体中的悬浮颗粒按高度的分布

液体中的悬浮颗粒除受到垂直向下的重力 $mg = \rho V g$ 外, 还受到垂直向上的浮力 $\rho_{\text{液}} g V$. 故而受到垂直向下的合力为

$$F_{\text{合}} = \rho V g - \rho_{\text{液}} g V = \rho V \left(1 - \frac{\rho_{\text{液}}}{\rho} \right) g = m \left(1 - \frac{\rho_{\text{液}}}{\rho} \right) g = m^* g \quad (43)$$

将悬浮颗粒等效为一个质量为 m^* 的 ‘气体’ 粒子, 于是等效粒子只受到重力作用, 类比气体在重力场中的分布而直接得到悬浮颗粒在液体中的高度分布

$$n(z) = n(0) \cdot \exp \left(-\frac{m^* g z}{kT} \right) \quad (44)$$

$n(0)$ 表示容器底部的悬浮颗粒数密度.

也可以把(43)式写为 $F_{\text{合}} = m \left(1 - \frac{\rho_{\text{液}}}{\rho} \right) g = m g^*$, 于是悬浮颗粒只受到一个等效重力场 g^* , 类比可得

$$n(z) = n(0) \cdot \exp \left(-\frac{m g^* z}{kT} \right) \quad (45)$$

重力 (场) 中的大气类比到任意力 (场) 下的气体分布 (续)



(2) 旋转管中粒子按径向位置的分布

在以角速度 ω 旋转的细管中的气体分布可以直接用上式类比得到.

热学研究的是系统内部. 因此将坐标系建在旋转管上, 以旋转轴位置为坐标原点, 沿管为 r 轴, 向外为正方向.

旋转系是非惯性系, 因此引入惯性力 $F = m\omega^2 r$, 为弹簧力 (胡克定律) 形式, 是一保守力, 方向与 r 正方向相同.

因惯性力而导致的势能为 $-\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$ (保守力做功等于势能的减少), 故而直接类比气体在重力场中的分布, 旋转细管中的气体按径向位置的分布为

$$n(r) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) \quad (46)$$

NOTE: 相关力学推导, 看附录!



玻尔兹曼分布

麦氏速度分布

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2/2}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{kT}\right)$$

大气数密度 (或液体中悬浮颗粒按高度) 分布

$$n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) = n(0) \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right)$$

旋转细管中密度分布

$$n(r) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) \quad (47)$$

都按能量分布 (能大数少), 共点: 指数因子 $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$, 称为玻尔兹曼因子。

含有玻尔兹曼因子 $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$ 的分布称为玻尔兹曼分布: 处于高能状态的粒子数占比小。

$\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$ 中的 ε 可以是任意形式的能量或多种形式能量之和。

玻尔兹曼分布适用于平衡态且要求分子 (粒子) 之间没有相互作用。



玻尔兹曼分布是一种普遍规律.

不同的能量状态, 分子布居的概率不同.

分子更喜欢能量低的状态.



* 思考与提高

考虑一超大气体系统 (故重力效应不可忽略, 可通过**比较分子重力势能与分子热运动能的量级大小**理解对小尺寸系统重力效应可忽略不计), 气体可视作理想气体, 且处于平衡态, 试写出分子处于位置 $x \sim x + dx, y \sim y + dy, z \sim z + dz$ 空间, 速度处于 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 区间内的分布函数形式为: (提示: **玻尔兹曼分布**)



* 思考与提高

考虑一超大气体系统 (故重力效应不可忽略, 可通过**比较分子重力势能与分子热运动能的量级大小**理解对小尺寸系统重力效应可忽略不计), 气体可视作理想气体, 且处于平衡态, 试写出分子处于位置 $x \sim x + dx, y \sim y + dy, z \sim z + dz$ 空间, 速度处于 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 区间内的分布函数形式为: (提示: **玻尔兹曼分布**)

气体分子的能量 ε 包含重力势能 mgz 和动能 $\frac{1}{2}mv^2$

$$B \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\bar{v} d\tau = B \exp\left(-\frac{mgz + \frac{1}{2}mv^2}{kT}\right) d\bar{v} d\tau \quad (48)$$

其中 $d\bar{v} = dv_x dv_y dv_z$, $d\tau = dx dy dz$, B 是归一化参数

能量均分定理



热容

热容的定义

使物体升高或者降低单位温度所需要的**热量**^a.

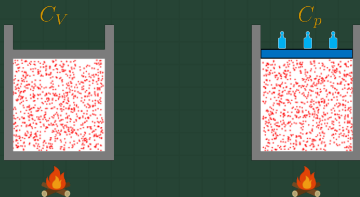
$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{\text{过程}} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{\text{过程}} \quad (49)$$

^a热量和功是过程量, 与具体过程有关. 微分符号 d 加上横杠以示区分

摩尔热容 C_m , 比热 (容) c , 则

$$C = \nu C_m, \quad C = mc \quad (50)$$

NOTE: **热容的大小与具体过程有关**. 一般只涉及**定压热容** C_p 和**定容热容** C_V , 且恒有 $C_p \geq C_V$





理想气体的内能与热容

内能: 系统内部的能量¹⁰.

现阶段, 所学热学不足以改变原子内部能量或结构. 因此热力学系统中的内能只需要考虑分子(原子)动能 (平动 + 转动 + 振动), 分子间势能和分子内部的势能.

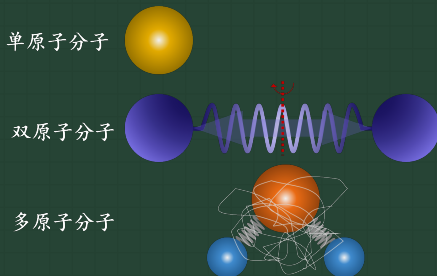


图 16: 气体模型示意图

对于理想气体, 分子间没有相互作用力, 因此没有作用势能.

单原子气体只有平动动能.

多原子则包含动能 (平动 + 转动 + 振动) + 势能.

¹⁰包含一切能量, 如分子的动能和势能以及原子中电子和原子核的所有形式的能量.



根据第一章温度的微观意义或本章中麦氏速率分布求得的方均根速率可知分子的热运动的平均平动动能

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT \quad (51)$$

因此, 1 mol 单原子理想气体的总内能

$$U_m = N_a \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT \quad (52)$$

U_m 称为**摩尔内能**, 可定义**比内能** $u = U_m/M$, 即**单位质量气体具有的内能**.

等容情况下, 单原子理想气体吸收的热量全部转化为热运动的动能, 即有

$$(\Delta Q)_V = (\Delta U)_V \quad (53)$$

根据热容的定义 (49) 式, **单原子理想气体的摩尔热容**

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{dU_m}{dT} = \frac{3}{2} R \quad (54)$$

是一个常数, 与温度无关. $C_{V,m} = 3R/2$ 只适用于单原子理想气体, **多原子气体不成立, WHY?**



自由度与自由度数

自由度 (数)^a的定义

^a多数时候, 并不如此细分, 有时候自由度也指自由度数

描述物体空间位置所需要的独立坐标称之为自由度; 独立坐标的数目称之为自由度数.

学过的模型的自由度:

1. 质点:

¹¹一维和固定相当于两个约束条件



自由度与自由度数

自由度 (数)^a的定义

^a多数时候, 并不如此细分, 有时候自由度也指自由度数

描述物体空间位置所需要的独立坐标称之为自由度; 独立坐标的数目称之为自由度数.

学过的模型的自由度:

1. 质点: 3 个 (x, y, z) — 平动自由度
2. 一维弹簧振子 (一端固定¹¹):

¹¹—维和固定相当于两个约束条件



自由度与自由度数

自由度 (数)^a的定义

^a多数时候, 并不如此细分, 有时候自由度也指自由度数

描述物体空间位置所需要的独立坐标称之为自由度; 独立坐标的数目称之为自由度数.

学过的模型的自由度:

1. 质点: 3 个 (x, y, z) — 平动自由度
2. 一维弹簧振子 (一端固定¹¹): 1 个 x — 振动自由度
一维弹簧振子 (不固定):

¹¹—维和固定相当于两个约束条件



自由度与自由度数

自由度 (数)^a的定义

^a多数时候, 并不如此细分, 有时候自由度也指自由度数

描述物体空间位置所需要的独立坐标称之为自由度; 独立坐标的数目称之为自由度数.

学过的模型的自由度:

1. 质点: 3 个 (x, y, z) — 平动自由度
2. 一维弹簧振子 (一端固定¹¹): 1 个 x — 振动自由度
一维弹簧振子 (不固定): 2 个 x, r (r 用来描述相对位置)
3. 定轴转动的刚体:

¹¹—维和固定相当于两个约束条件



自由度与自由度数

自由度 (数)^a的定义

^a多数时候, 并不如此细分, 有时候自由度也指自由度数

描述物体空间位置所需要的独立坐标称之为自由度; 独立坐标的数目称之为自由度数.

学过的模型的自由度:

1. 质点: 3 个 (x, y, z) — 平动自由度
2. 一维弹簧振子 (一端固定¹¹): 1 个 x — 振动自由度
一维弹簧振子 (不固定): 2 个 x, r (r 用来描述相对位置)
3. 定轴转动的刚体: 1 个 θ — 转动自由度
4. 刚体:

¹¹—维和固定相当于两个约束条件



自由度与自由度数

自由度 (数)^a的定义

^a多数时候, 并不如此细分, 有时候自由度也指自由度数

描述物体空间位置所需要的独立坐标称之为自由度; 独立坐标的数目称之为自由度数.

学过的模型的自由度:

1. 质点: 3 个 (x, y, z) — 平动自由度
2. 一维弹簧振子 (一端固定¹¹): 1 个 x — 振动自由度
一维弹簧振子 (不固定): 2 个 x, r (r 用来描述相对位置)
3. 定轴转动的刚体: 1 个 θ — 转动自由度
4. 刚体: 6 个 ((x, y, z) 描述质心运动, (α, β) 描述过质心的转轴方位; θ 描述绕轴的运动) 3 平动 + 3 转动
5. 非刚体: 刚体的基础上 + 无数多的振动

¹¹—维和固定相当于两个约束条件

气体分子的自由度



单原子气体分子的自由度:

^{12}C 原子太小, 转动无意义



气体分子的自由度

单原子气体分子的自由度: 3 — 看作质点 — 平动自由度¹².

双原子气体分子的自由度:

¹²原子太小, 转动无意义



气体分子的自由度

单原子气体分子的自由度: 3 — 看作质点 — 平动自由度¹².

双原子气体分子的自由度: 质心 3 (平动) + 3 (转动) + 1 (振动) = 7.

¹²原子太小, 转动无意义



气体分子的自由度

单原子气体分子的自由度: 3 — 看作质点 — 平动自由度¹².

双原子气体分子的自由度: 质心 3 (平动) + 3 (转动) + 1 (振动) = 7. (×)

¹²原子太小, 转动无意义



气体分子的自由度

单原子气体分子的自由度: 3 — 看作质点 — 平动自由度¹².

双原子气体分子的自由度: 质心 3 (平动) + 3 (转动) + 1 (振动) = 7. (×)

双原子分子绕自身轴的转动没有意义, 故转动中减去 1 个自由度.

双原子气体分子的自由度: 质心 3 (平动) + 2 (转动) + 1 (振动) = 6.

¹²原子太小, 转动无意义



气体分子的自由度

单原子气体分子的自由度: 3 — 看作质点 — 平动自由度¹².

双原子气体分子的自由度: 质心 3 (平动) + 3 (转动) + 1 (振动) = 7. (×)

双原子分子绕自身轴的转动没有意义, 故转动中减去 1 个自由度.

双原子气体分子的自由度: 质心 3 (平动) + 2 (转动) + 1 (振动) = 6.

任意 $N \geq 3$ 原子分子

N 个原子组成的多原子分子的自由度最多为 $3N$ 个; 其中 3 个平动自由度, 3 个转动自由度, 其余均为振动自由度^a.

^a注意前半句话没问题, 后半句话对一些特殊构型的分子不大适用, 如线型结构的 CO_2

¹²原子太小, 转动无意义



能均分定理

单原子分子的平均平动动能

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

考虑分子在 x, y, z 三个方向上没有择优性, 则可知

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

于是无所畏惧地不问为什么地发自内心相信地直接获得以下定理¹³:

能量按自由度均分定理 (能量均分定理)^a

^a能均分定理只均分动能! 是关于热运动的统计规律.

处于温度 T 的平衡态的气体中, 分子热运动动能平均分配到每一个分子的每一个自由度上, 每一个分子的每一个自由度的平均动能都是 $(kT/2)$.

¹³通过经典统计物理或大量的实验归纳得到比较科学



设气体分子的平动自由度为 t , 转动自由度为 r , 振动自由度为 ν , 根据能量均分定理可知气体分子的热运动动能为

¹⁴指的原子间势能, 即分子内部的势能. 对于理想气体, 分子-分子间没有相互作用, 即没有势能



设气体分子的平动自由度为 t , 转动自由度为 r , 振动自由度为 ν , 根据能量均分定理可知气体分子的热运动动能为

$$\overline{\varepsilon_k} = (t + r + \nu) \cdot \frac{1}{2} kT \quad (55)$$

¹⁴指的原子间势能, 即分子内部的势能. 对于理想气体, 分子-分子间没有相互作用, 即没有势能



设气体分子的平动自由度为 t , 转动自由度为 r , 振动自由度为 ν , 根据能量均分定理可知气体分子的热运动动能为

$$\overline{\varepsilon_k} = (t + r + \nu) \cdot \frac{1}{2} kT \quad (55)$$

对于振动情况, 原子之间除了振动动能还有振动势能¹⁴, 按照简谐运动, 在一个周期内, 平均振动动能等于平均振动势能.

故而, 一个气体分子的总能量为动能 + 势能, 故气体分子的总能量

¹⁴指的原子间势能, 即分子内部的势能. 对于理想气体, 分子-分子间没有相互作用, 即没有势能



设气体分子的平动自由度为 t , 转动自由度为 r , 振动自由度为 ν , 根据能量均分定理可知气体分子的热运动动能为

$$\overline{\varepsilon_k} = (t + r + \nu) \cdot \frac{1}{2} kT \quad (55)$$

对于振动情况, 原子之间除了振动动能还有振动势能¹⁴, 按照简谐运动, 在一个周期内, 平均振动动能等于平均振动势能.

故而, 一个气体分子的总能量为动能 + 势能, 故气体分子的总能量

$$\bar{\varepsilon} = (t + r + 2\nu) \cdot \frac{1}{2} kT \quad (56)$$

对于 1 mol 理想气体, 则其内能

$$U_m = (t + r + 2\nu) \cdot \frac{1}{2} RT \quad (57)$$

则其定容摩尔热容

$$C_{V,m} = (t + r + 2\nu) \cdot \frac{1}{2} R \quad (58)$$

¹⁴指的原子间势能, 即分子内部的势能. 对于理想气体, 分子-分子间没有相互作用, 即没有势能



能量均分定理的说明

$$\bar{\varepsilon} = (t + r + 2v) \cdot \frac{1}{2} kT$$

- ⊙ 能量均分定理仅均分动能, 势能的加入是因为以简谐运动规律考虑进去的
- ⊙ 能量均分定理只适用于平衡态系统
- ⊙ 能量均分定理是一个统计规律 (热统课程会推导)
- ⊙ 能量均分定理不仅适用于理想气体, 液体和固体同样适用
- ⊙ 能量均分定理有其局限性
- ⊙ 能量均分定理的物理原因归结到分子混沌性 (大量分子之间的无规则的碰撞, 在平衡态时谁都没有优先权, 完全绝对平等.)



利用能量均分定理求气体热容

$$C_{V,m} = (t + r + 2v) \cdot \frac{1}{2} R$$

- ⊙ 单原子分子, 如 He: $t = 3, r = 0, v = 0$, 故 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, 与实验数据吻合
- ⊙ 双原子分子, 如 H_2 : $t = 3, r = 2, v = 1$, 故 $C_{V,m} = \frac{7}{2}R$, en ... ???

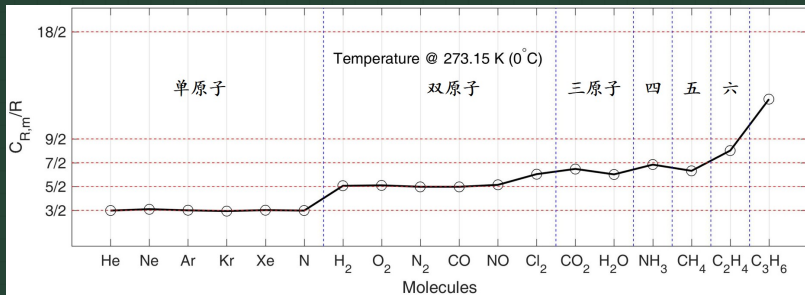


图 17: 0°C 下不同分子的定容热容实验结果, plotted by MATLAB



能量均分定理的局限性 — 双原子分子热容与温度有关

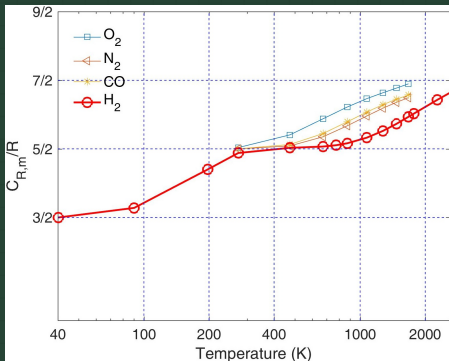


图 18: 不同温度下不同气体的定容热容实验数据 (来自赵凯华 < 热学 > p84), plotted by MATLAB, x 轴为对数坐标.

双原子分子定容摩尔热容实验现象:

- ⊙ 热容与温度有关, 低温 ($3R/2$), 常温 ($5R/2$), 高温逼近 ($7R/2$)
- ⊙ 不同气体, 热容有差异

违反能量均分定理预言: 双原子分子热容为 ($7R/2$), 与温度和分子种类无关.



能量均分定理的局限性 — 固体热容

固体原子不能像气体分子一样‘转移阵地’，只能‘固定’在某个位置上。但原子也不绝对固定，而是在某个位置附近做小振动（原因：热运动 + 原子间势能）。

将固体类比为 **一个 N 原子组成的超大分子**，则自由度为 $3N$ ，如上述， $3N$ 均是 **振动自由度**。据能量均分定理，摩尔能量及对应的热容为

$$U_m = 3RT \rightarrow C_m = 3R \quad \text{杜隆 — 珀蒂定律} \quad (59)$$

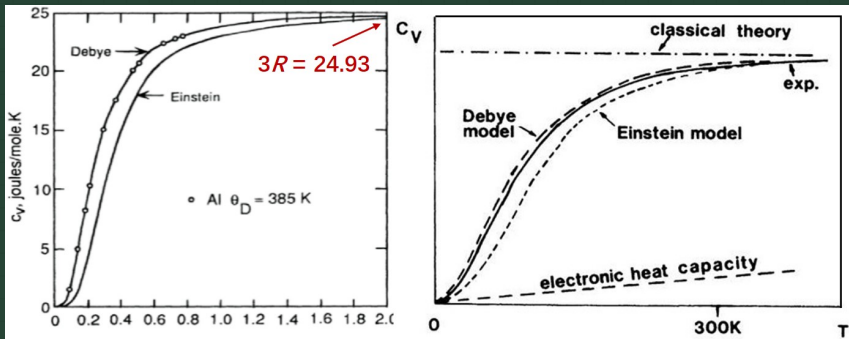


图 19: 固体热容随温度的变化



自由度冻结

要解释能均分定理与实验结果的差异需要量子理论以及统计物理的知识——**能级分立**。经典上用‘**自由度冻结**’来**形象地**解释经典物理缺陷。

在低温情形下，转动和振动自由度被‘冻结’，随着温度的升高，自由度‘逐渐解冻’：转动自由度比振动自由度先‘解冻’。

- ⊙ 低温：平动；
- ⊙ 室温：平动 + 转动；
- ⊙ 高温：平动 + 转动 + 振动。

为什么能级分立会造成自由度冻结，可以这样理解：能量只能以某个整数倍被吸收，于是 0.1 个能量单位和 0.99 个能量单位没有任何区别，于是当温度小于某一临界值时，某些自由度并不被触发，故这个温度以下，不被触发的自由度并不存储能量，从而临界温度以下升高温度并不‘增加’热容。

作业



题号 — 作业考察点

- T2.3.1 — 理想气体物态方程 + 麦氏速率分布的应用
- T2.3.4 — 麦氏速率分布求平均值
- T2.3.5 — 麦氏分布下的三种速率
- T2.4.3 — 麦氏分布的变形
- T2.5.2 — 碰壁数 (T2.5.x 都是关于碰壁数的实际应用)
- T2.5.3 — 碰壁数结合实际模型
- T2.6.6 — 大气分布/玻尔兹曼分布
- T2.7.2 — 自由度/能量均分定理

本章结束

物理楼 421

利用 p23 页三个假设推导麦氏分布



麦氏速度分布的推导

根据之前的假设: 各速度分量相互独立, 数学形式一样, 且总的速度分布只取决于速度的大小, 从而 (见 p23)

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) d\vec{v} = \varphi(v^2) d\vec{v} \quad (60)$$

其中 $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. 有

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) = \varphi(v^2) \quad (61)$$

(61) 式两边同时对 v_x 求导后得

$$\frac{df(v_x)}{dv_x} f(v_y) f(v_z) = \frac{d\varphi(v^2)}{dv^2} \frac{dv^2}{dv_x} = \frac{d\varphi(v^2)}{dv^2} 2v_x \quad (62)$$

(62) 式两边同时除(61) 式并整理可得

$$\frac{df(v_x)}{f(v_x)} \frac{1}{dv_x} \frac{1}{2v_x} = \frac{d\varphi(v^2)}{\varphi} \frac{1}{dv^2} \quad (63)$$



因为 (63) 式两边没有关联项, 因此 (63) 式必定等于一个与函数 $f(v_x)$ 和 φ 及变量 v_x 和 v^2 无关的常数, 设为 α , 则有

$$\frac{df(v_x)}{f(v_x)} \frac{1}{dv_x} \frac{1}{2v_x} = \alpha \quad (64)$$

解上述微分方程可得

$$f(v_x) = Ce^{\alpha v_x^2} \quad (65)$$

要求概率密度必须是有限 (这里强制要求归一), 则有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Ce^{\alpha v_x^2} dv_x = 1 \text{ (有限)} \quad (66)$$

欲使上式成立, 必须要求 $\alpha < 0$, 为此, 假设 $\alpha = -1/\mu^2$. 故

$$\int_{-\infty}^{+\infty} C \exp\left(-\frac{v_x^2}{\mu^2}\right) dv_x = 1 \quad \rightarrow \quad C = \frac{1}{\mu\sqrt{\pi}} \quad (67)$$

因此速度分布的分量分布的数学表达式为

$$f(v_i) = \frac{1}{\mu\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{v_i^2}{\mu^2}\right) \quad i = x, y, z \quad (68)$$



$$f(v_i) = \frac{1}{\mu\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{v_i^2}{\mu^2}\right) \quad i = x, y, z$$

与正态分布表达式 $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right]$ 比较, 可知速度分量分布服从 $N(0, \mu/\sqrt{2})$.

根据(62)式可知

$$\varphi(v^2) = \frac{1}{\mu^3\pi^{3/2}} \exp\left(-\frac{v^2}{\mu^2}\right) \quad (69)$$

根据温度的微观意义或者理想气体压强的微观表达式知

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad (70)$$

于是根据(69)式有

$$\frac{1}{2} m \int_{\vec{v}} \varphi(v^2) v^2 d\vec{v} = \frac{1}{2} m \int_0^\infty \varphi(v^2) v^2 4\pi v^2 dv = \frac{3}{2} kT \quad (71)$$



$$\frac{1}{2} m \int_{\vec{v}} \varphi(v^2) v^2 d\vec{v} = \frac{1}{2} m \int_0^\infty \varphi(v^2) v^2 4\pi v^2 dv = \frac{3}{2} kT$$

将(69)式代入上式, 并令 $x = v/\mu$ 后得

$$\int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx = \frac{3}{4} \frac{kT}{m} \frac{\sqrt{\pi}}{\mu^2} \quad (72)$$

积分后可得

$$\mu^2 = \frac{2kT}{m} \quad (73)$$

将 $\mu^2 = \frac{2kT}{m}$ 代入(68)式得麦氏速度分布, 即

$$f(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv_i^2}{2kT} \right) \quad (74)$$

进一步可得麦氏速率分布.

相对分布的推导



相对于 v_p 的麦氏速度分布

$$\frac{dN}{N} = f(v_x) dv_x = g(u_x) du_x \quad (75)$$

其中 $v_x = u_x v_p$. $g(u)$ 表示相对分布的函数表达式.

$$\begin{aligned} f(v_x) dv_x &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mu_x^2 v_p^2}{2kT}\right) d(u_x v_p) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} v_p \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mu_x^2 v_p^2}{2kT}\right) du_x \end{aligned} \quad (76)$$

将 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ 代入后得

$$f(v_x) dv_x = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u_x^2) du_x = g(u_x) du_x \quad (77)$$

推导结束! 同理可推导相对速率分布

旋转细管中气体的分布的推导



旋转细管中气体的分布

坐标系建在旋转细管上, 故有惯性力

$$(\rho A dr) \omega^2 r$$

视作理想气体, 则 $p = nkT = \frac{\rho}{m} kT$

ρ 表示气体质量密度.

m 表示气体分子质量.

根据受力平衡有

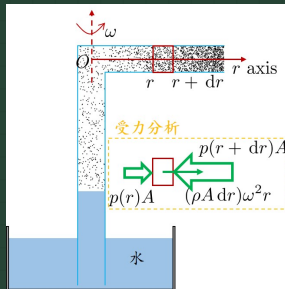


图 20: 受力平衡分析

$$p(r + dr) A = p(r) A + (\rho A dr) \omega^2 r \quad (78)$$

从而可以解得

$$\begin{aligned} p(r) &= p(0) \cdot \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) \\ n(r) &= n(0) \cdot \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) \end{aligned} \quad (79)$$

几个常用公式



$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (80)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1 \quad (81)$$

$$I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = n I_{n-1} = n! I_0 = n! \quad (82)$$

$$I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} (n-1) I_{n-2} = \frac{1}{2} (n-1) \frac{1}{2} (n-3) \cdots I_0 \quad (83)$$

式(83)适用于 n 是偶数的情况, 对于奇数 n 可以直接换元为式(82). 如

$$I_4 = \left(\frac{1}{2} \times 3 \right) \times \left(\frac{1}{2} \times 1 \right) \times \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \quad (84)$$