

热学

第3讲 热平衡态的统计分布律

黄志琦

教材：《热学》第二版，赵凯华，罗蔚茵，高等教育出版社
课件下载 https://github.com/zqhuang/SYSU_TD

上一讲内容回顾

上一讲的内容基本上都不考

好吧，还是有些内容需要掌握的

- ▶ 热量是能量的一种形式: $1 \text{ cal} \approx 4.2 \text{ J}$ 。
- ▶ 物质升温（降温）吸收（放出）的热量为热容量。单位质量物质的热容量称为比热。水的比热较大，约为 1 cal/g/K 。
- ▶ 熔化（凝固），汽化（液化）都是吸热（放热）且温度不变的过程。单位质量吸的热分别称为熔化热和汽化热。
- ▶ 晶体长程有序。非晶体和液体都是短程有序，长程无序（区别是非晶体的分子位置是固定的）。

本讲内容预告

- ▶ 微观粒子的态
- ▶ 麦克斯韦分布
- ▶ 麦克斯韦-玻尔兹曼分布

态的例子

- 硬币有两种态：正面朝上，反面朝上



- 骰子有六种态：1, 2, 3, 4, 5, 6



- 同学们有很多种态：上课，吃饭，睡觉，和床引力战斗.....



有的人反对了: 骰子的六种态不一定是123456



🤔 好吧, 这不是我们今天要讲的重点...

相空间

气体分子的“态”由位置 (x, y, z) 和速度 (v_x, v_y, v_z) 描述:

$$(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$$

或者更专业的说法是由位置和动量描述:

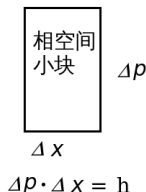
$$(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$$

由 x, y, z, p_x, p_y, p_z 这六个变量（坐标轴）张成的空间称为**相空间**。

- ▶ 经典图像（错误）：分子的态由相空间中的一个点来描述。
- ▶ 量子图像（正确）：**分子的态由相空间中的一个“小块”来描述。**

相空间里的“小块”是什么鬼？

假设位置空间 x 是一维的，则相空间是 (x, p) 构成的二维空间，相空间里的“小块”如下图所示：



- ▶ 普朗克常数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- ▶ 只要面积为 h ，即是合法的“小块”。如何取 Δx 或 Δp 视测量需要而定。
- ▶ 量子力学的测不准原理保证了“小块”内的点是无法通过测量区分的。

在三维空间的情况，相空间为六维空间，“小块”体积为 h^3 (六条边长满足 $\Delta p_x \Delta x = \Delta p_y \Delta y = \Delta p_z \Delta z = h$)

态是离散的相空间小块

- ▶ n 维位置空间 (x_1, x_2, \dots, x_n) 对应 $2n$ 维相空间 $(x_1, x_2, \dots, x_n, p_1, p_2, \dots, p_n)$ 。
- ▶ 相空间内“小块”是一个假想的 $2n$ 维体。在每个轴方向上的边长依次为 $(\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n, \Delta p_1, \Delta p_2, \dots, \Delta p_n)$ 。边长两两成对满足 $\Delta x_i \cdot \Delta p_i = h$ ($i = 1, 2, \dots, n$)。显然，“小块”的体积为 h^n 。
- ▶ 在每个维度上如何取 Δx_i 则视测量需求而定，有时甚至可以取 Δx_i 为宏观尺度。
- ▶ 相空间的每个“小块”对应一个微观粒子的态。虽然数学上“小块”仍然是无限可分的，在物理上却由于测不准原理而无法再划分更细的状态。

思考题

一个边长为 0.663 m 的正方体容器里，质量为 10^{-26} kg ，速度不超过 10^3 m s^{-1} 的粒子共有多少种可能的态？

思考题

一个边长为0.663 m的正方体容器里，质量为 10^{-26} kg，速度不超过0.8倍光速的粒子共有多少种可能的态？

测量空气分子的动量

考虑装在一个边长 $L = 1 \text{ m}$ 的正方体容器里的空气。取空气分子的平均质量, $\bar{m} = \frac{29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \approx 5 \times 10^{-26} \text{ kg}$
取室温 $T = 300 \text{ K}$, 则空气分子动量大小的数量级为

$$p \sim \sqrt{m^2 v^2} \sim \sqrt{3mkT} \approx 2 \times 10^{-23} \text{ kg m s}^{-1}$$

我们准备测量空气分子的速度的分布规律, 希望动量空间的分辨率尽可能地高, 所以在位置空间尽可能地降低分辨率:

取 $\Delta x = \Delta y = \Delta z = L$ (也就是说我们只要求分子在容器内, 而不去测量它的具体位置)。那么动量空间的分辨率(即小块沿动量轴方向的边长)为

$$\Delta p_x = \Delta p_y = \Delta p_z = \frac{h}{L} = 6.63 \times 10^{-34} \text{ kg m s}^{-1} \sim 10^{-11} p$$

测量空气分子的动量(续)

现在我们更贪心，希望把分子的位置确定到分子平均距离的数量级 ($d \sim 3 \times 10^{-9} \text{ m}$)，这时动量分辨率约为

$$\Delta p \sim \frac{h}{d} \sim 10^{-25} \text{ kg m s}^{-1} \sim 10^{-2} p$$

也就是说，课本上第二章讨论玻尔兹曼分布时的经典图像（同时知道分子的位置和动量），大致上可以实现。

麦克斯韦分布(Maxwell distribution)

现在我们考虑非相对论气体分子的速度分布规律。

分子的“态” = 分子在相空间的哪个小块里

我们仍取 Δx , Δy , Δz 为整个容器的长, 宽, 高。那么在位置空间就不需要进行划分了。分子的态由动量空间的坐标 (p_x, p_y, p_z) 唯一决定。当然, p_x, p_y, p_z 的取值并不是连续的, 它们分别是 $\Delta p_x = \frac{h}{\Delta x}$, $\Delta p_y = \frac{h}{\Delta y}$, $\Delta p_z = \frac{h}{\Delta z}$ 的整数倍。

根据我们第一讲给的“万能法则”, 达到热平衡时, 分子处在一个能量为 ε 的态的概率正比于 $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ 。所以, 质量为 m 的分子处在任何一个态 (p_x, p_y, p_z) 的概率正比于

$$e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

其中 $v = \frac{\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}}{m}$ 是分子速率。

麦克斯韦分布(续)

分子速率在 v 和 $v + dv$ 之间的态（相空间“小块”）有多少个呢？
很简单，用相空间的体积除以小块的体积 h^3 即可。

$$\text{态的数目} = \frac{(\Delta x \Delta y \Delta z) 4\pi (mv)^2 d(mv)}{h^3} \propto v^2 dv$$

麦克斯韦分布(续)

分子速率在 v 和 $v + dv$ 之间的概率=每个态上出现的概率 \times 态的数目,

$$F_M(v)dv \propto v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

上式中的 $F_M(v)$ 是分子速率为 v 的概率密度, 满足归一化条件 $\int_0^\infty F_M(v)dv = 1$ 。在三维速度空间, 分子速度为 \mathbf{v} (注意这是个三维矢量)的概率密度

$$f_M(\mathbf{v}) = \frac{1}{4\pi|\mathbf{v}|^2} F_M(|\mathbf{v}|),$$

满足归一化条件 $\int f_M(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = 1$ (积分元 $d^3\mathbf{v} \equiv dv_x dv_y dv_z$)。
教材上有时把 $f_M(\mathbf{v})$ 写成 $f_M(v)$, $f_M(v^2)$, $f(v)$ 等等, 你们当作没看见就行🤔

麦克斯韦分布的归一化系数

设

$$F_M(v) = C v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

由归一化条件 $\int_0^\infty F_M(v) dv = 1$ 得到

$$C = \frac{1}{\int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}.$$

下面我们来计算这个积分。

数学技能：高斯积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0).$$

证明：设 $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx$, 则

$$\begin{aligned} I^2 &= \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-a(x^2+y^2)} \\ &= \int_0^{\infty} dr \int_0^{2\pi} r d\theta e^{-ar^2} \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} r e^{-ar^2} dr \\ &= -\frac{\pi}{a} e^{-ar^2} \Big|_0^{\infty} \\ &= \frac{\pi}{a} \end{aligned}$$

转换到极坐标 (r, θ) , 面积元变为 $r dr d\theta$

又显然 $I > 0$, 故 $I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$.

数学技能：加权的高斯积分

对高斯积分中的 a 求导数

$$\frac{d}{da} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = -\frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}.$$

(心安理得地，无视数学老师地😄) 交换积分和求导的次序

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{da} e^{-ax^2} dx = -\frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}.$$

即得到

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}.$$

令 $a = \frac{m}{2kT}$ ，即有

$$\int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2}$$

思考题



你能用不激怒数学老师的方法证明

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}.$$

吗?

归一化的麦克斯韦速度分布函数

于是我们得到

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

写成麦克斯韦速度分布函数（即三维速度空间的概率密度）：

$$f_M(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m|\mathbf{v}|^2}{2kT}}.$$

另一种推导方法(更方便快捷)

由于动能在三个自由度上的贡献是独立的，我们由“万能法则”可以得到 v_x 的概率密度函数为

$$f_{1D}(v_x) = C e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$

由归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1$ 以及高斯积分公式($a = \frac{m}{2kT}$)，得到

$$f_{1D}(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$

显然对 v_y, v_z 可以得到一样的结果，因为综合事件的概率等于每一个独立子事件的概率的乘积，所以对 $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ 有

$$f_M(\mathbf{v}) = f_{1D}(v_x)f_{1D}(v_y)f_{1D}(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}}.$$

统计平均量

速度的任何函数 $g(\mathbf{v})$ 的统计平均显然为

$$\overline{g(\mathbf{v})} = \int f_M(\mathbf{v}) g(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$$

如果 g 只是速率的函数，则其统计平均可以写成

$$\overline{g(v)} = \int_0^\infty F_M(v) g(v) dv.$$

如果 g 只是单独一个自由度 v_x 的函数，则其统计平均

$$\overline{g(v_x)} = \int_{-\infty}^{\infty} f_{1D}(v_x) g(v_x) dv_x.$$

练习题

按麦克斯韦分布的三维概率密度形式:

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

或者其径向一维概率密度形式:

$$F_M(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (v > 0)$$

或其单独一个自由度的一维概率密度形式:

$$f_{1D}(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$

计算下列函数的统计平均量

- ▶ \bar{v}
- ▶ $\overline{v^2}$
- ▶ $\overline{v_x \theta(v_x)}$, 其中台阶函数 $\theta(x)$ 当 $x \geq 0$ 时取值为1, 否则为零。

方均根速率(root mean square velocity)

方均根速率 v_{rms} 定义为

$$v_{\text{rms}} \equiv \sqrt{\overline{v^2}}$$

它表征的是分子平均动能的大小。麦克斯韦分布的方均根速率为 $v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$, 证明如下:

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \int F_M(v) v^2 dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\ &= 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \frac{d^2}{d\alpha^2} \left(\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} dv \right) \Big|_{\alpha=m/(2kT)} \\ &= 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \frac{d^2}{d\alpha^2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right) \Big|_{\alpha=m/(2kT)} \\ &= 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \Big|_{\alpha=m/(2kT)} \\ &= \frac{3kT}{m} \end{aligned}$$

把 v^4 看成是两次求导的产物, 并心安理得地交换了积分和求导次序

积分范围是0到 ∞ , 所以是高斯积分的一半。

平均速率(mean velocity)

平均速率 v_{rms} 定义为

$$\bar{v}$$

它可以用来计算分子的平均自由程。麦克斯韦分布的平均速率为 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$, 证明如下:

$$\begin{aligned}
 \bar{v} &= \int_0^{\infty} F_M(v) v dv \\
 &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\
 &= 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \frac{d}{d\alpha} \left(\int_0^{\infty} (-v e^{-\alpha v^2}) dv \right) \Big|_{\alpha=m/(2kT)} \quad \text{把}(-v^2)\text{看成是一次求导的产物，交换了积分和求导次序} \\
 &= 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{1}{2\alpha} e^{-\alpha v^2} \Big|_0^{\infty} \right) \Big|_{\alpha=m/(2kT)} \\
 &= 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \frac{d}{d\alpha} \left(-\frac{1}{2\alpha} \right) \Big|_{\alpha=m/(2kT)} \\
 &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}
 \end{aligned}$$

泄流速率(root mean square velocity)

泄流速率定义为

$$\overline{v_x^+} \equiv \overline{v_x \theta(v_x)}$$

设分子数密度为 n ，在容器壁上挖个小孔，则单位时间从单位面积上泄出的分子数为 $n\overline{v_x^+}$ 。麦克斯韦分布下的泄流速率为 $\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$ ，证明如下：

$$\begin{aligned} \overline{v_x^+} &= \int_{-\infty}^{\infty} f_{1D}(v_x) v_x \theta(v_x) dv_x \\ &= \int_0^{\infty} f_{1D}(v_x) v_x dv_x \\ &= \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \left(-\frac{kT}{m} \right) e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \Big|_0^{\infty} \\ &= \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \end{aligned}$$

思考题



“泄流”和“泻流”哪个词里的汉字用法更为正确？

麦克斯韦-玻尔兹曼分布(Maxwell-Boltzmann Distribution)

- ▶ 如果分子在不同位置有不同的势能，则分子在位置空间的分布就不是均匀的了。也就是说，气体各处会产生密度梯度。
- ▶ 如果我们希望同时描述分子在位置空间和速度空间的分布规律，划分相空间“小块”时就要两者兼顾了：即 Δx 和 Δp_x 都必须远小于我们测量的精度，才能用连续的概率密度函数来描述分子的分布。

重力势能的情况

假设沿 z 方向有强度为 g 的重力场，则分子的能量

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + mgz$$

按照“万能法则”，分子在相空间某小块(设坐标为 (x, y, z, p_x, p_y, p_z))出现的概率正比于：

$$f_{MB}(x, y, z, v_x, v_y, v_z) \propto e^{-\frac{\frac{1}{2}mv^2 + mgz}{kT}}$$

上式可以拆成两个独立分布的乘积：

$$f_{MB}(x, y, z, v_x, v_y, v_z) \propto e^{-\frac{mv^2}{2kT}} e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

可以看到，在速度空间的分布和在位置空间的分布互不干扰，所以我们可以得到分子数密度

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

其中 n_0 为 $z = 0$ 处的分子数密度。

离心力势能

在旋转参照系中，离心力势能可以写成

$$U(r) = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$$

其中 r 为离旋转中心的径向距离， ω 为旋转系相对于惯性系的旋转角速度。

根据一样的推导过程，可以得到

$$n = n_0 e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}}$$

思考题



你能否解释台风的“外围狂风暴雨，中心风和日丽”的奇特现象？

麦克斯韦-玻尔兹曼能量分布律

一般地，如果位置空间和速度空间的能量形式没有交叉项，我们可以分离位置空间和速度空间的分布（概率密度），得到分子在相空间的概率密度为：

$$f_{MB}(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

其中能量 ε 是动能与势能之和：

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + U(x, y, z)$$

这是著名的麦克斯韦-玻尔兹曼能量分布律（🤔好像跟我们反复念叨的万能法则是一回事）。

下周内容预告

下周我们将解释万能法则的由来

第三周作业(序号接第二周)

- 7 教材习题2-2
- 8 教材习题2-3
- 9 教材习题2-19