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

上一讲课内容回顾

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：$1\,\mathrm{cal} \approx 4.2\,\mathrm{J}$。
- 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$1\,\mathrm{cal}/\,\mathrm{g}/K$.
- 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:

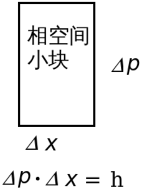
$$(x, y, z, \mathfrak{p}_x, \mathfrak{p}_y, \mathfrak{p}_z)$$

由$x, y, z, \mathfrak{p}_x, \mathfrak{p}_y, \mathfrak{p}_z$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$(x, \mathfrak{p})$构成的二维空间，相空间里的“小块”如下图所示:



- 普朗克常数$h = 6.63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J} \cdot \mathrm{s}$
- 只要面积为h，即是合法的“小块”。如何取Δx或$\Delta \mathfrak{p}$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$\Delta \mathfrak{p}_x \Delta x = \Delta \mathfrak{p}_y \Delta y = \Delta \mathfrak{p}_z \Delta z = h$)

态是离散的相空间小块

- n维位置空间$(x_1, x_2, \ldots, x_n)$对应$2n$维相空间$(x_1, x_2, \ldots, x_n, \mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2, \ldots, \mathfrak{p}_n)$。
- 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$(\Delta x_1, \Delta x_2, \ldots, \Delta x_n, \Delta \mathfrak{p}_1, \Delta \mathfrak{p}_2, \ldots, \Delta \mathfrak{p}_n)$。边长两两成对满足$\Delta x_i \cdot \Delta \mathfrak{p}_i = h$ $\mathbf{(}i = 1, 2, \ldots, n\mathbf{)}$。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$10^{-26}\,\mathrm{kg}$，速度不超过$10^{3}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$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$L = 1\,\mathrm{m}$的正方体容器里的空气。取空气分子的平均质量，$\bar{m} = \frac{29\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}}{6.02\times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}} \approx 5 \times 10^{-26}\,\mathrm{kg}$
取室温$T = 300K$，则空气分子动量大小的数量级为

$$\mathfrak{p} \sim \sqrt{m^2\overline{\upsilon^2}} \sim \sqrt{3mkT} \approx 2 \times 10^{-23}\,\mathrm{kg\,m\,s^{-1}}$$

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

$$\Delta \mathfrak{p}_x = \Delta \mathfrak{p}_y = \Delta \mathfrak{p}_z = \frac{h}{L} = 6.63 \times 10^{-34}\,\mathrm{kg\,m\,s^{-1}} \sim 10^{-11}\mathfrak{p}$$

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（$d \sim 3 \times 10^{-9}\,\mathrm{m}$），这时动量分辨率约为

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

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$(\mathfrak{p}_x, \mathfrak{p}_y, \mathfrak{p}_z)$唯一决定。当然，$\mathfrak{p}_x$，$\mathfrak{p}_y$，$\mathfrak{p}_z$的取值并不是连续的，它们分别是$\Delta\mathfrak{p}_x = \frac{h}{\Delta x}$, $\Delta\mathfrak{p}_y = \frac{h}{\Delta y}$, $\Delta\mathfrak{p}_z = \frac{h}{\Delta z}$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$(\mathfrak{p}_x, \mathfrak{p}_y, \mathfrak{p}_z)$的概率正比于

$$e^{-\frac{m\upsilon^2}{2kT}}$$

其中 $\upsilon = \frac{\sqrt{\mathfrak{p}_x^2+\mathfrak{p}_y^2+\mathfrak{p}_z^2}}{m}$ 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。

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

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×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

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

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

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

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

$$\int_{0}^{\infty} \upsilon^2 e^{-\frac{m\upsilon^2}{2kT}}\,d\upsilon = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \upsilon^2 e^{-\frac{m\upsilon^2}{2kT}}\,d\upsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2}$$

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υ_x的概率密度函数为

$$f_{1D}(\upsilon_x) = Ce^{-\frac{m\upsilon_x^2}{2kT}}$$

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

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

显然对υ_y, υ_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$\mathbf{v} = (\upsilon_x, \upsilon_y, \upsilon_z)$有

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

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:

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

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

- $\overline{v}$
- $\overline{v^2}$
- $\overline{v_x \theta(v_x)}$, 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$v_{\rm rms}$定义为

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

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$v_{\rm rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$，证明如下：

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

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(root mean square 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:

$$\begin{aligned}
\bar{v} &= \int_0^\infty F_M(v) v dv \\
&= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\
&= 4\pi\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}\frac{d}{d\alpha}\left(\int_0^\infty(-ve^{-\alpha v^2})dv\right)\Big|_{\alpha=m/(2kT)} \\
&= 4\pi\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}\frac{d}{d\alpha}\left(\frac{1}{2\alpha}e^{-\alpha v^2}\Big|_0^\infty\right)\Big|_{\alpha=m/(2kT)} \\
&= 4\pi\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}\frac{d}{d\alpha}\left(-\frac{1}{2\alpha}\right)\Big|_{\alpha=m/(2kT)} \\
&= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}
\end{aligned}$$

把$(-v^2)$看成是一次求导的产物，交换了积分和求导次序

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 $\Delta \mathfrak{p}_x$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

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

按照“万能法则”，分子在相空间某小块(设坐标为$(x, y, z, \mathfrak{p}_x, \mathfrak{p}_y, \mathfrak{p}_z)$）出现的概率正比于：

$$f_{MB}(x, y, z, \upsilon_x, \upsilon_y, \upsilon_z) \propto e^{-\frac{\frac{1}{2}m\upsilon^2 + mgz}{kT}}$$

上式可以拆成两个独立分布的乘积：

$$f_{MB}(x, y, z, \upsilon_x, \upsilon_y, \upsilon_z) \propto e^{-\frac{m\upsilon^2}{2kT}} e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

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