

第3章 热平衡态的统计分布律

3.1. 统计规律和分布函数

统计规律:大量偶然事件所遵从 的一种规律。

分布函数: 单位时间内事件数占总事件数的比率。

随机变量的平均值 $\bar{x} = \int_0^{\infty} x f(x) dx$

归一化条件 $\int_0^{\infty} f(x) dx = 1$

方差 $\sigma = \int (x - \bar{x})^2 f(x) dx$

3.2. 麦克斯韦分布率和麦克斯韦-玻尔兹曼分布

位形空间 xyz

速度空间 $v_x v_y v_z$

麦克斯韦速度分布

在不受外界影响的情况下, 热力学系统的微观粒子的运动是完全无规则的热运动, v_x, v_y, v_z 相互独立。所以速度分布函数 $f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$ 。

又由于微观粒子速度各项同性, 所以分布函数只于速率有关, 与方向无关。所以

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$$

猜测 $f(v_i^2) = C_i e^{-B v_i^2}$, 于是 $f(v^2) = C e^{-B v^2}$ 。(此即猜测分子热运动的速度分布沿任意轴线为正态分布)

由于归一化条件和能量守恒 ($\int f(\vec{v}) (\frac{1}{2} m v^2) d^3 v = \frac{3}{2} k_B T$) 算得

$$B = \frac{m}{2 k_B T}, C = \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}}, \text{ 即得麦克斯韦速度分布}$$

$$f_M(\vec{V}) = f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}}$$

麦克斯韦速率分布

由速率分布 $F_M(v) = \int_{\Omega} f_M(\vec{v}) v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi$, 得麦克斯韦速率分布

$$F_M(v) = 4 \pi v^2 f_M(\vec{v})$$

最概然速率: 麦克斯韦速率分布极大值对应的速率, 记为 v_p 。

$$v_p = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}} = 1.414 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

T 增加, v_p 增加; m 增加, v_p 减小。

平均速率:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v F_M(v) dv = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

方均根速率 root-mean-square speed :

$$v_{rms} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

$$v_p < \bar{v} < v_{rms}$$

泻流：对面积为 dS 的小孔,当 dS 的线度小于粒子的平均自由程时,粒子束流从小孔 dS 射出现象。

气体分子的碰壁数率 Γ ：单位时间内碰到单位面积容器上的分子数。

在 dt 时间内碰撞 dS 的分子数：

$$dN_c = d\Gamma dt dS$$

$$dN_c = v_x dt dS n(v_x) = v_x dt dS n f_M(v_x) dv_x$$

故碰壁数率

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int_0^{\infty} n f_M(v_x) v_x dv_x = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

泻流前后两种气体的数密度之比：

$$\frac{n'_1}{n'_2} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \frac{n_1}{n_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

重力场中微粒密度随高度的等温分布： $n = n_0 e^{\frac{-mgz}{k_B T}}$ (温度恒定时, 粒子数密度随高度指数衰减)

玻尔兹曼密度按位置分布率： $n(r) = n_0 e^{\frac{-U(r)}{k_B T}}$ (温度恒定时, 粒子数密度随势能增加指数衰减) (这条分布律是玻尔兹曼由重力场的分布律对任意势能场直接推广的结论)

玻尔兹曼分布率： $f_B(r) = f_0 e^{\frac{-\epsilon_p}{k_B T}}$

麦克斯韦-玻尔兹曼分布率：

粒子的位置和速度是相互独立的, 所以粒子按位置的分布和按速度的分布是相互独立的。由此得到 M-B 分布律

$$f(\vec{v}, r) = f_M(\vec{v}) f_B(r) = f_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-\epsilon_k + \epsilon_p}{k_B T}}$$

3.3. 能量均分定理和热容

分子的自由度： n 原子分子可能有 $3n$ 个自由度, 其中 3 个平动自由度, 3 个转动自由度, $(3n-6)$ 个振动自由度。

能均分定律：在热平衡时, 物质分子的每个自由度具有的平均能量为 $\frac{k_B T}{2}$

每个分子的平均总能量为 $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} (t+r+2s) k_B T$, 其中 t, r, s 分别为平动、转动、振动自由度。振动自由度对应的系数为 2, 因为其中包含了振动动能和振动势能。

热力学系统的内能：组成热力学系统的所有的微观粒子的无规则热运动的能量与它们之间的相互作用势能之和。

理想气体的能量：系统只有无规则热运动的能量

1 mol 理想气体的内能 $U = \bar{\epsilon} N_A = \frac{1}{2}(t+r+2s)RT$

热容 C: 在一定的条件下, 一个系统的温度升高或者降低 1 K 时吸收或者放出的热量, 称为该系统在该条件下的热容。 $C = \frac{dQ}{dT}$

定体热容 (等容热容): 在体积不变条件下, 系统温度变化 1 度所引起的热量的变化, 或者系统的内能随温度的变化率。 $C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \frac{\partial U}{\partial T}$ (因为定体条件下外力不做功。)

1 mol 理想气体的定体热容 (摩尔定体热容) $C_{V,m} = \frac{1}{2}(t+r+2s)R$ (不同温度下, 自由度 t,r,s 取不同的值: 很低温度下, 只有 t 不为零; 常温下, r 自由度被激发; 高温下, s 自由度被激发。)

固体的摩尔热容 $C_{mol} = 3R$

比定体热容: 单位质量的热力学系统的定体热容。 $c_V = \frac{1}{\mu} C_{V,m}$

等压热容: 在压强不变条件下, 系统温度变化 1 度所引起的热量的变化。

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$$