

分子动理论

Kinetic theory of Molecules

基本的概念

- 理想气体压强公式与温度的统计解释
- 麦克斯韦分布律及其应用 Maxwell Distribution
- 波尔兹曼分布律 Boltzmann Distribution
- 能量均分定理与理想气体的热容量 equipartition theorem
- 熵的统计解释

(气体) 分子动理论

从微观分子热运动角度研究气体的宏观热学性质并建立的一套理论。

分子动理论的基本假设

- 1、分子数大量，作不停的杂乱运动。
- 2、分子间存在相互作用，不断地作相互碰撞，碰撞频率较高。 → 分子直线运动路程不大
- 3、从整体看，大量分子运动满足统计规律。

没有碰撞就没有杂乱运动

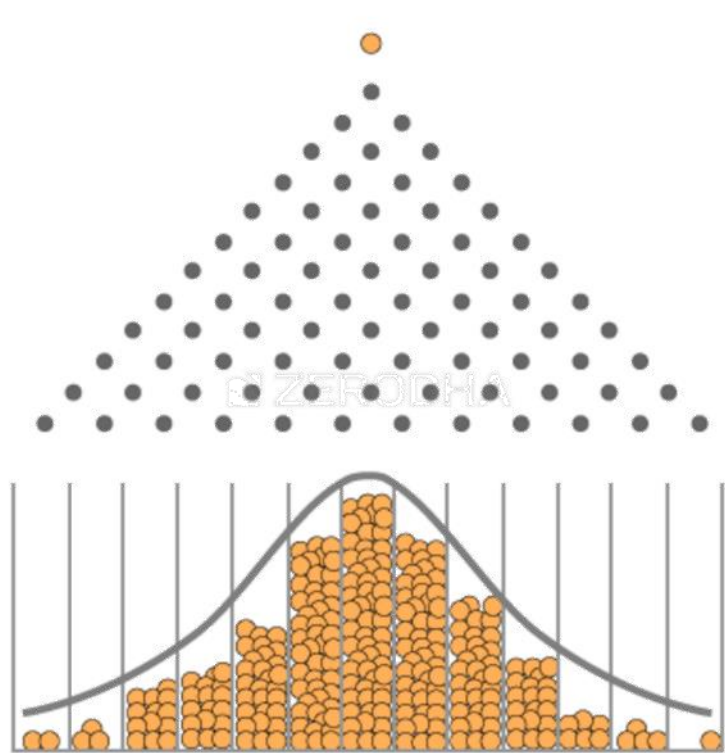
例：空气分子平均自由程 $\sim 10^{-6}$ cm

统计与分布函数

统计规律是对大量偶然事件整体起作用的规律，它表现了这些事物之间整体的必然联系。



统计与分布函数



伽尔顿板

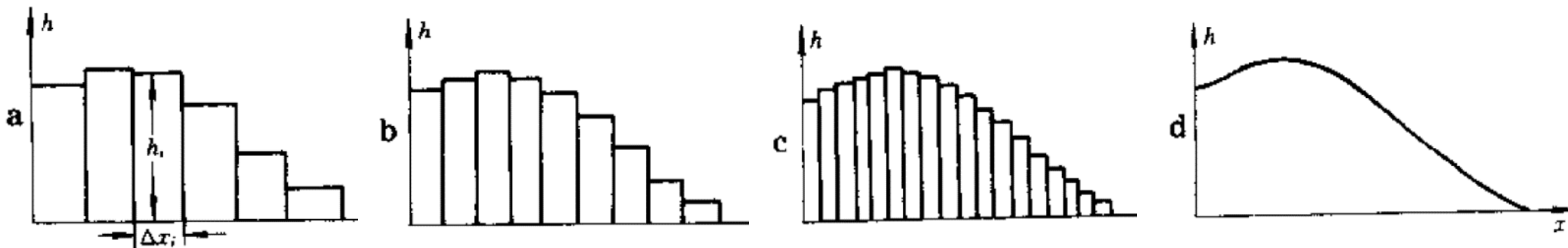
虽然对于每个球，落到哪个槽里是偶然行为
(每次都不同)

但是球足够多以后，形成的分布形状是确定
下来了，体现了系统的规律性。

这种规律称为统计规律。

伽尔顿板的统计规律：
球落在每一个槽的概率，是一个二项式分布。

统计与分布函数



概率 $P(i)$: 小球落到第 i 个槽的几率。显然 $\sum_i P(i) = 1$

当槽越来越密集时, 需要用连续变量来代替离散的概率 $P(i)$ 。

概率密度 $f(x)$: 落到一小段长度 dx 的单位几率。 $f(x) dx$ 是对应 dx 这段长度的几率。
总概率为1对应积分 $\int f(x) dx = 1$

概率密度又称作分布函数。

经典物理中统计分布的随机变量(如速率、速度分量或能量)多是连续的,故需要引入分布函数的概念。因随机变量往往不止一个,故分布函数常是高维空间里的多元函数。量子物理中随机变量离散化,概率密度的概念可以不要,但有时因随机变量(常常是能量)取值很密,我们也把它看成连续的而使用概率密度的概念。

物理量的统计平均（随机变量的期望）

假设小球落到一个槽内给一定的奖励，奖励为 E ，称为一个**随机变量**。

由于统计规律确定，则进行多次抽奖后每个小球获得奖励的平均值趋向于固定，这个固定值称为随机变量的**期望**。

离散随机变量的期望：

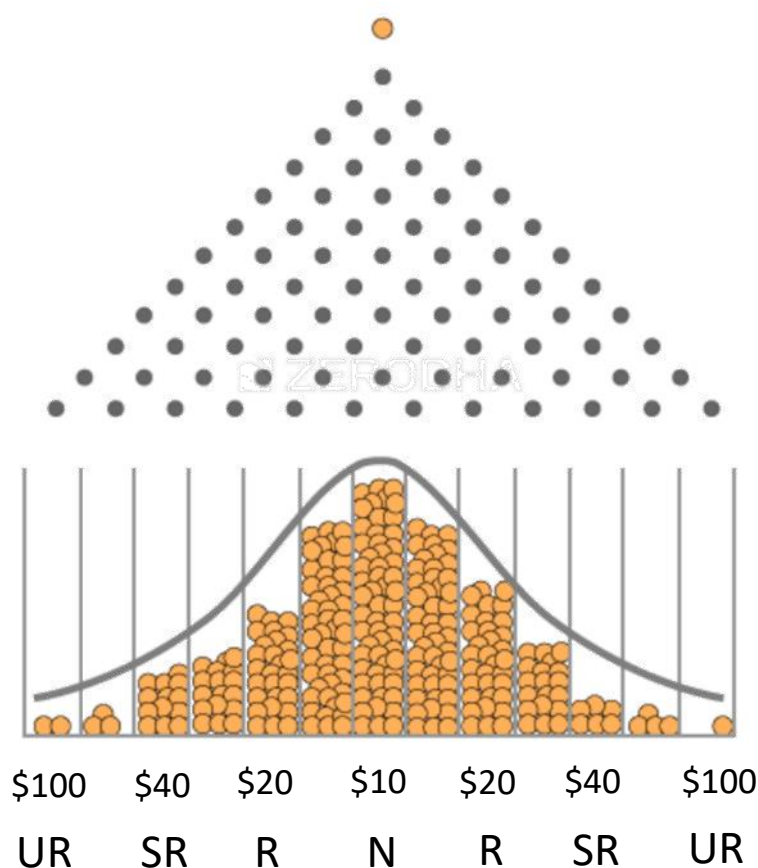
小球落到第 i 个槽的概率乘以落到第 i 个槽的收益，然后求和。

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P(i)$$

连续随机变量的期望：

小球落到 $x, x+dx$ 的概率乘以落到 $x, x+dx$ 区间的收益，然后积分。

$$\langle E \rangle = \int E(x) f(x) dx$$



大量分子的统计规律性

对于由大量分子组成的气体，虽然每个分子的运动遵守动力学规律，但因分子间频繁的碰撞，使得单个分子的运动具有偶然性。但与此同时，大量分子的整体出现了规律性，这种规律性具有统计平均的意义，称统计规律性。

如何讨论具有统计规律性的物理量，如平均速度，平均能量等概念：

(1) 对每个分子的物理性质求平均。

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P(i)$$

(2) 讨论某个物理量(如速度，能量)的分布，对此分布求平均。

$$\langle E \rangle = \int E(x) f(x) dx$$

$f(x)$ 是物理量的分布函数（概率密度），比如速度的分布律，能量的分布率等

理想气体的微观模型和统计假设

微观模型：

- (1) 分子本身的大小比起它们之间距离可以忽略不计；
- (2) 除碰撞瞬间外分子间相互作用力可以忽略；
- (3) 分子间的碰撞为弹性碰撞。

统计假设：

- (1) 平衡态时，分子在容器中的空间分布平均来说是均匀的
- (2) 平衡态时，具有相同速率的分子向各个方向运动的平均分子数是相同的

理想气体的平均速度和均方速率

$$\text{平均速度 } \bar{v}_x = \frac{\sum_i v_{xi}}{N} \quad \text{均方速率 } \overline{v_x^2} = \frac{\sum_i v_{xi}^2}{N} \quad \text{均方根速率 } \sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{\sum_i v_{xi}^2}{N}}$$

根据理想气体假设，显然有

$$\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0 \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

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

理想气体压强公式的微观推导

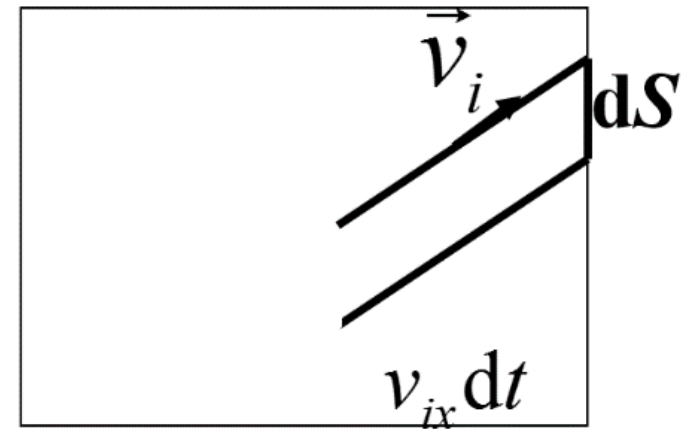
设 n : 分子数密度 m : 分子质量

n_i 单位体积内速度为 \vec{v}_i 的分子数 $n = \sum_i n_i$

dt 时间内速度为 \vec{v}_i 的分子撞到 dS 面上的个数为:

$$n_i v_{ix} dt dS$$

它们给器壁的总冲量: $2mn_i v_{ix}^2 dt dS$



理想气体压强公式的微观推导

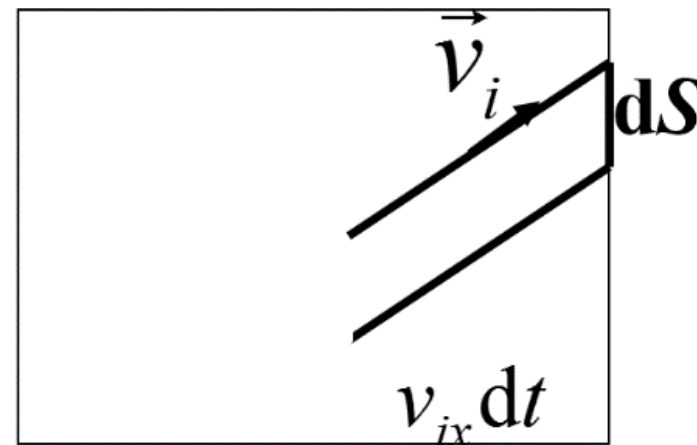
考虑不同速度分子:

$$dI = \sum_i (v_{ix} > 0) 2mn_i v_{ix}^2 dt dS = \sum_i mn_i v_{ix}^2 dt dS$$

$$P = \frac{F}{dS} = \frac{dI/dt}{dS} = \sum_i mn_i v_{ix}^2 = nm \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n}$$

$$= nm \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_t$$

上式表明三个统计平均量气体压强 p 、分子密度 n 和分子平均动能 $\bar{\epsilon}_k^t$ 之间的相互联系, 这是一个统计规律。



$$\bar{\epsilon}_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

分子的平均动能

理想气体温度的统计解释

$$P = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_t$$

$$P = \frac{\nu RT}{V} = \frac{N}{V} kT = nkT$$



$$\bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2} kT$$

温度标志着物体内部分子热运动的剧烈程度，它是大量分子热运动的平均平动动能的统计平均值的量度。

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{1}{2} \mu \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad \longrightarrow \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

气体温度越高，分子质量越轻，均方根速率越高。

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6.022 \times 10^{23} \text{ molecules/mol}} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/molecule} \cdot \text{K}$$

麦克斯韦分子速率分布

单个分子速率不可预知，大量分子的速率分布是遵循统计规律，是确定的，这个规律称为麦克斯韦速率分布律。（1859年）

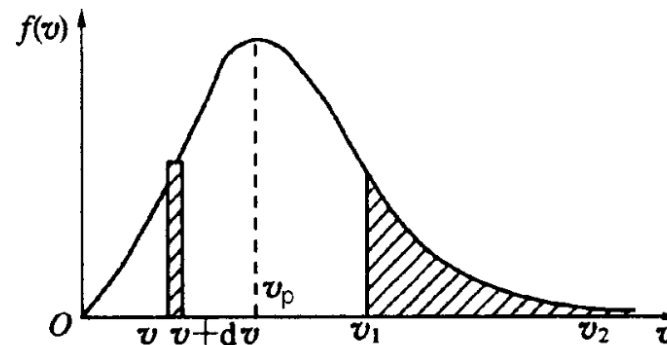
N : 一定量气体处于平衡态时的气体分子数，

$dN(v)$: 表示速率分布在某一区间 $v \sim v+dv$ 内的分子数

可得

$$P(v \sim v + dv) = \frac{dN(v)}{N} = f(v)dv$$

或 $f(v) = \frac{dN(v)}{Ndv}$



$f(v)$ 表示速率分布在 v 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的比率，称为气体分子的速率分布函数，或气体分子速率的概率密度函数。

速率分布函数的物理意义

- 若 $f(v)$ 已知，可求得分布任一区间内 $v_1 \sim v_2$ 的分子数 ΔN 占总分子数的比率，即

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \quad \text{若 } v_1 \rightarrow 0, v_2 \rightarrow \infty \text{ 则 } \int_0^{\infty} f(v) dv = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} dN(v) = 1$$

这是速率分布函数 $f(v)$ 所必须满足的条件，叫做 速率分布函数的归一化条件。

- 若 $f(v)$ 已知，可求出任何与分子热运动速率有关的物理量 $F(v)$ 的统计平均值（期望），即

$$\begin{aligned} \overline{F(v)} &= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} F(v) dN(v) \\ &= \int_0^{\infty} F(v) f(v) dv \end{aligned}$$

例如求 v ， v^2 的平均值

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad \text{平均速率}$$

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \quad \text{均方速率}$$

速率分布函数的实验测量

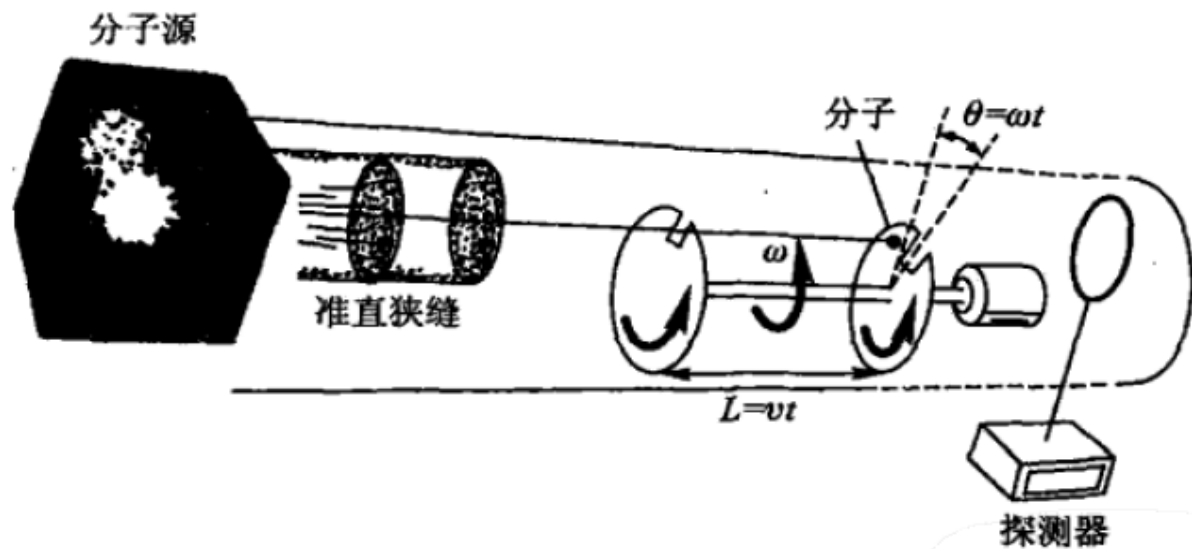
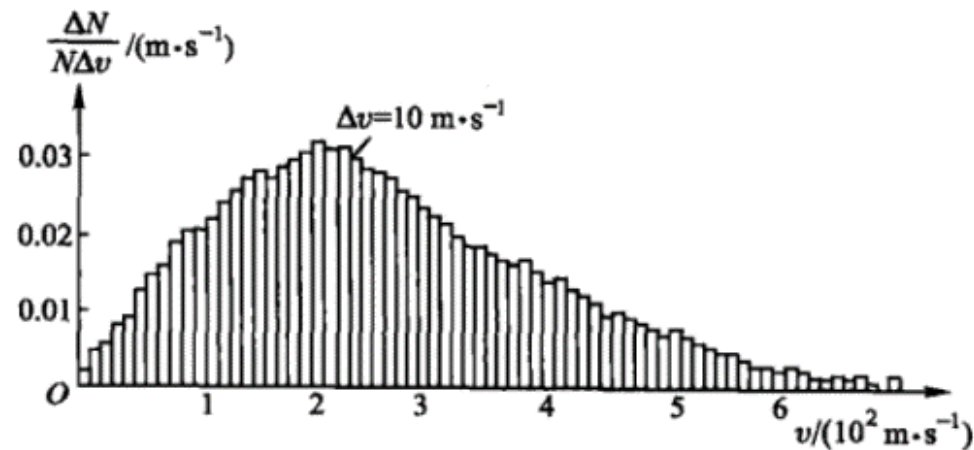
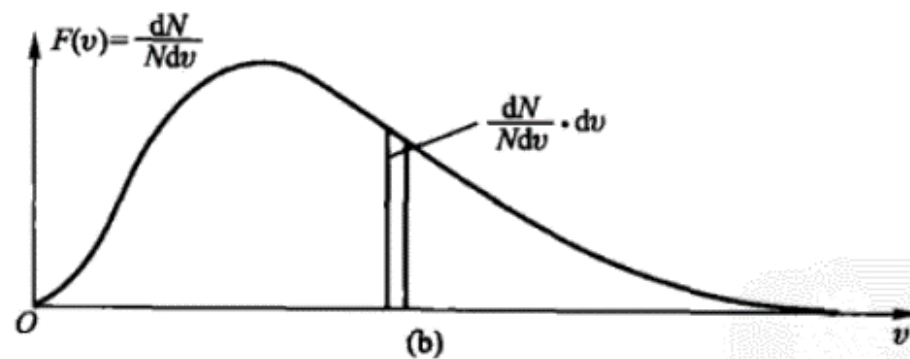


图 2.4 分子射线束实验

Stern, 1920



(a)



(b)

图 2.5 分子束分布曲线

速度分布函数（三维）

$$f(\vec{v})=f(v_x, v_y, v_z)$$

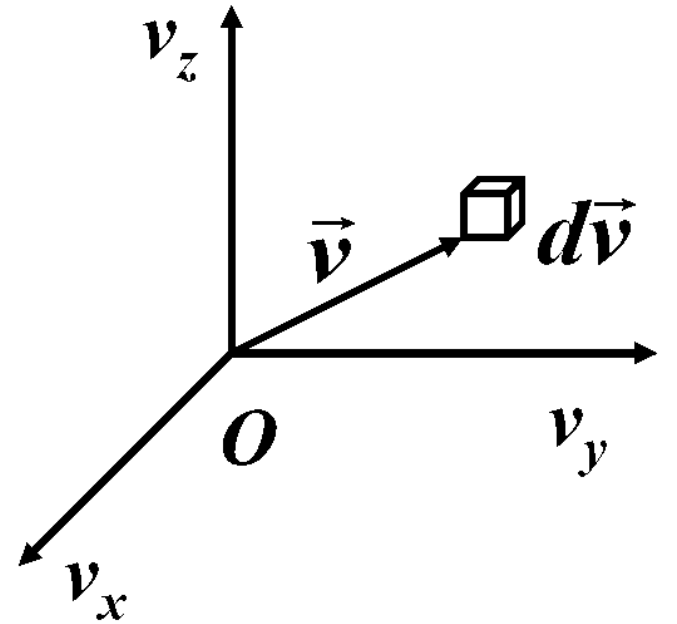
在速度区间 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$, 其中 $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$

$$\begin{aligned}\therefore P(\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}) &= \frac{dN(\vec{v})}{N} \\ &= f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z\end{aligned}$$

$$\text{即 } f(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(\vec{v})}{N dv_x dv_y dv_z}$$

那么 $\vec{v}_1(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}) \rightarrow \vec{v}_2(v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})$

$$\therefore \frac{\Delta N(\vec{v})}{N} = \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$



速度分布函数

速度分布函数的归一化条件:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

与分子热运动速度有关的物理量的平均值, 即

$$\begin{aligned} \overline{F(\vec{v})} &= \frac{1}{N} \iiint_{-\infty \rightarrow \infty} F(\vec{v}) dN(\vec{v}) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{v}) f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

麦克斯韦速度分布律

由概率论与对称性得到的平衡态理想气体的分子速度分布函数（1859）

空间旋转对称性：分子速度分布应该各向同性，只与速度的大小相关

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

速度分量的独立性：三个分量的分布律也应该独立

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

得到 $f(v^2) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$ 满足这一条件的 $g(v_\alpha)$ 最简单的形式是 $Ce^{-\beta v_\alpha^2}$

$$f(v^2) = C^3 e^{-\beta v^2}$$

常数 C 可以由归一性得到

β 可以由速度与温度的关系得到

麦克斯韦速度分布律

分布函数必满足归一化条件，即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} C^3 e^{-\beta v^2} dv_x dv_y dv_z = C^3 \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} = 1$$

进一步求 β ，由

$$\left. \begin{aligned} \overline{\varepsilon_k^t} &= \frac{3}{2} kT \\ \overline{\varepsilon_k^t} &= \frac{1}{2} m \overline{v^2} \end{aligned} \right\} \overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

$$\text{而 } \overline{v^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

可求得

$$\beta = \frac{m}{2kT}$$

积分可利用高斯积分算出

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.$$

$$\text{得到 } C = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad f(v^2) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta v^2}$$

麦克斯韦速度分布函数

$$f(v^2) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$$

麦克斯韦速率分布律

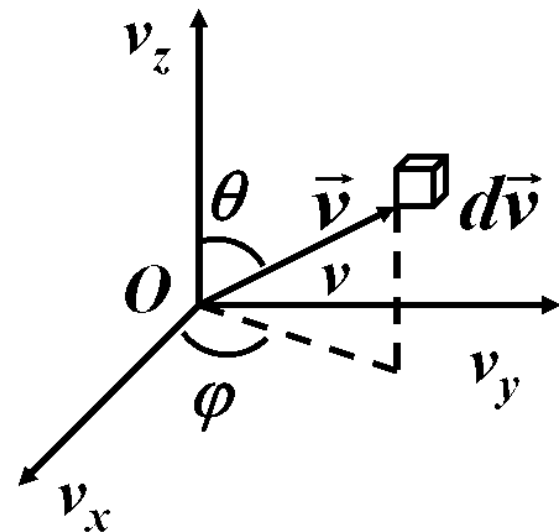
由麦克斯韦速度分布率出发，直接将角度变量积分掉后可以得到麦克斯韦速率分布率。

由速度直角坐标系中，如图，分子热运动速度出现在速度 \vec{v} 空间体积元 $d\vec{v}$ 内的概率为

$$\begin{aligned} f(\vec{v})d\vec{v} &= f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT} dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

采用球坐标系坐标表示微元，即

$$\begin{aligned} d\vec{v} &= dv_x dv_y dv_z \\ &= v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi \end{aligned}$$



其中 $v = |\vec{v}|$ 表示速率，

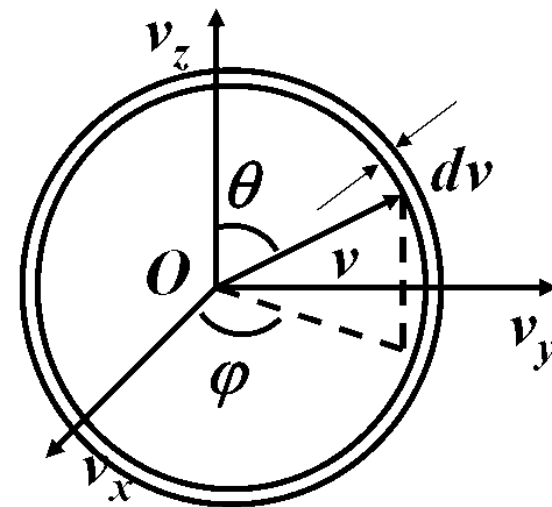
(θ, φ) 表示 \vec{v} 的方向，那么

$$f(\vec{v})d\vec{v} = f(v, \theta, \varphi)v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi$$

麦克斯韦速率分布律

这表示气体分子运动速度在空间 $v \sim v+dv$, $\theta \sim \theta+d\theta$, $\varphi \sim \varphi+d\varphi$ 体积元内的概率, 下面仅对 θ 和 φ 积分, 得

$$\begin{aligned} f(v)dv &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv \end{aligned}$$



上式表明理想气体分子的热运动速度大小 (速率) 在 $v \sim v+dv$ 范围内的概率为

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2$$

这是分子热运动速率在 v 附近单位速率间隔内的概率, 称为**麦克斯韦速率分布律**。

麦克斯韦速率分布律物理意义

可求速率分布任一区间内 $v_1 \sim v_2$ 的分子数 ΔN 占总分子数的比率，即

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

可求出任何与分子热运动速率有关的物理量 $F(v)$ 的统计平均值，即

$$\overline{F(v)} = \int_0^{\infty} F(v) f(v) dv$$

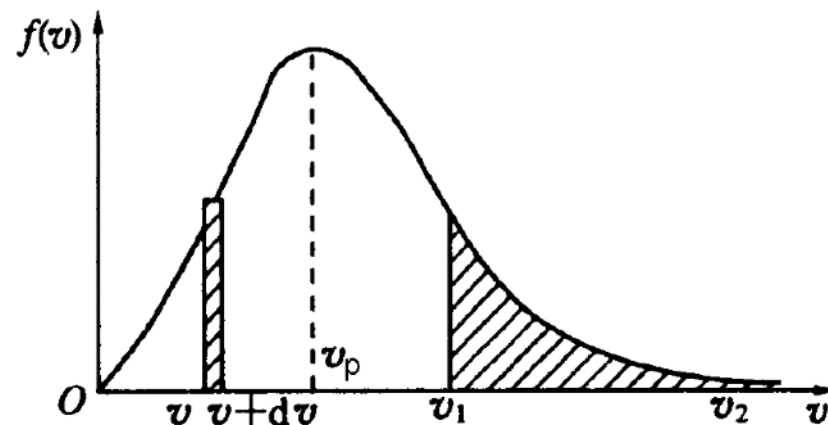
- 由麦克斯韦速率分布律可看出，速率 v 太大和太小， $f(v)$ 都很小，故有一速率 v_p ，此时分子出现的概率最大，称为分子运动的最概然速率（或最可几速率）

最概然速率 v_p ，可由下面求出

$$\text{令 } \frac{df(v)}{dv} = 0$$

可求得

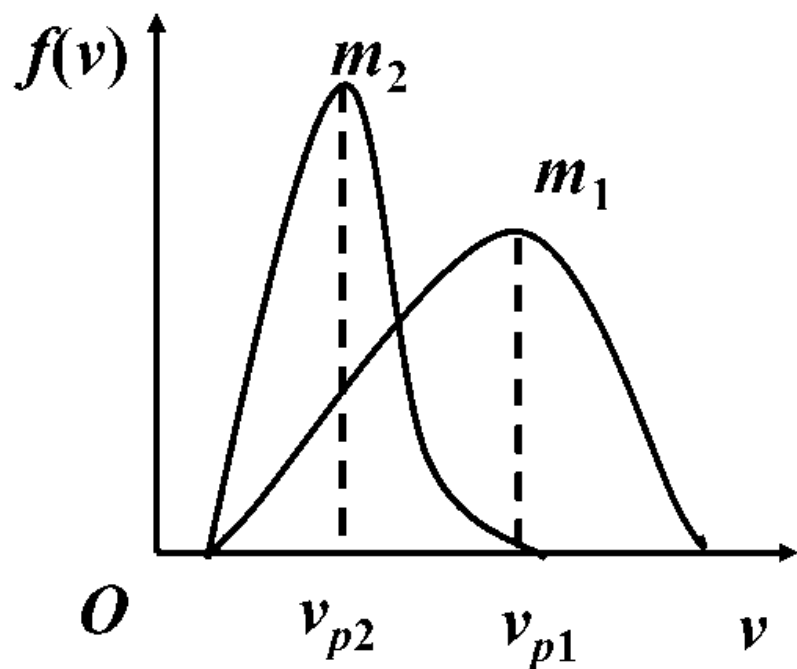
$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$



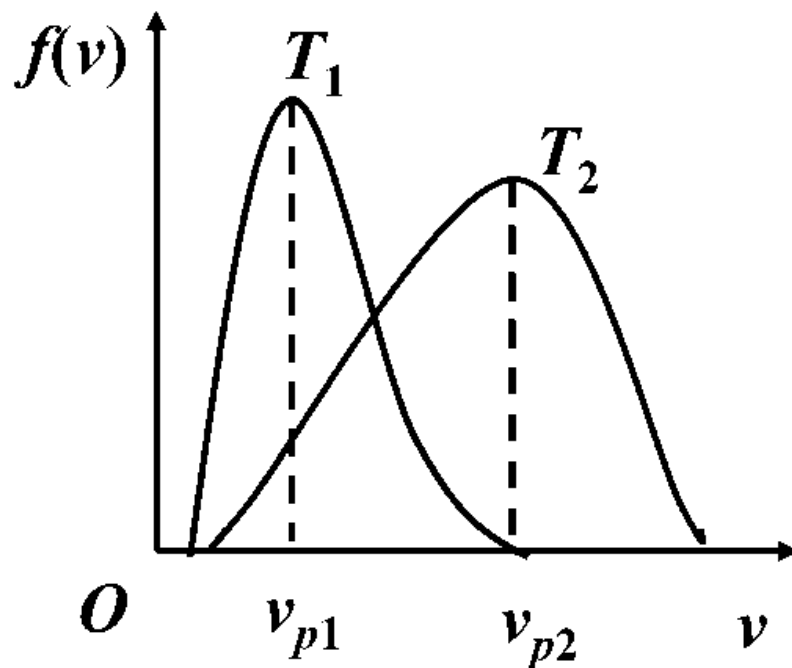
麦克斯韦速率分布律物理意义

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2$$

T 一定, $m_1 < m_2$ 时



m 一定, $T_1 < T_2$ 时



$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

注意: v_p 增大的同时, 曲线也变的平滑

麦克斯韦速率分布律物理意义

- 可求 $\bar{v}, \sqrt{\overline{v^2}}$, 即

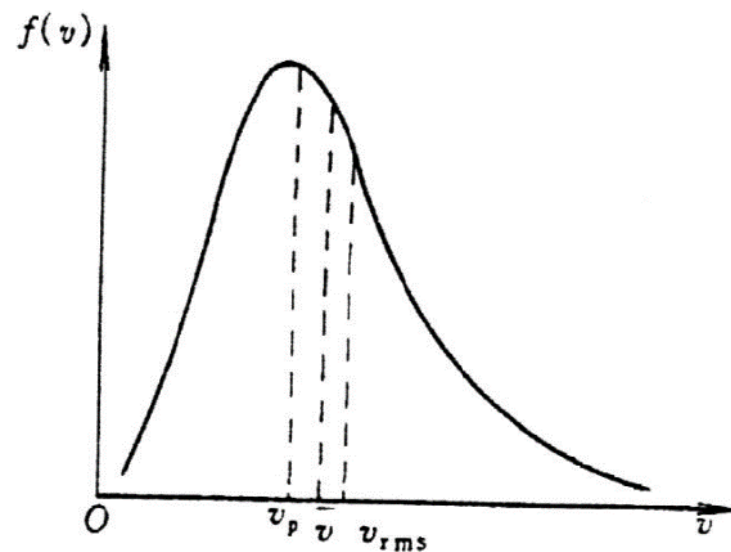
$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad \text{----- 平均速率}$$

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{\mu}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \text{----- 方均根速率}$$

对理想气体, 我们有:

$$v_p : \bar{v} : \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$$

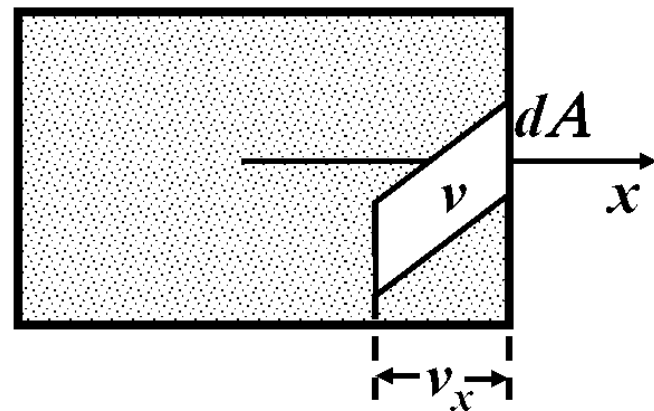


麦克斯韦分布律的应用

例：利用麦克斯韦速度分布律求碰壁数与泻流

碰壁数：平衡理想气体中由于分子的热运动导致的单位时间内碰撞单位容器内壁的气体分子数，用 Γ 表示。

解：在容器内壁取一面元 dA ，取向右为 x 轴正方向，如图



则单位时间内同面元碰撞且速度分量在 $v_x \sim v_x + dv_x$ 的分子数为

$$f(\vec{v})d\vec{v} \cdot n \cdot v_x dA = n v_x f(\vec{v})d\vec{v}dA$$

v_x 附近的分子占总分子数的比例

高为 v_x 的斜柱桶内的总分子数

考虑到分子的速度分布，则总分子数为

$$\Delta N = \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} n v_x f(\vec{v}) dA dv_x dv_y dv_z = \frac{1}{4} n \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} dA$$

麦克斯韦分布律的应用

则单位时间内碰撞单位容器内壁的气体分子数，即碰壁数为

$$\Gamma = \frac{\Delta N}{dA} = \frac{1}{4} n \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

平均速率

可直接用来处理气体从容器孔逸出

泻流现象：若在容器壁上开一小孔 dA ，且 dA 非常小，以至于从小孔跑出来的分子数非常少，对气体平衡态影响很小，可忽略。这样的容器壁小孔漏气现象称为**泻流**。

要发生泻流现象的条件：小孔的截面线度 \leq 气体分子的平均自由程（约为 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{cm}$ ）

波尔兹曼分子数密度分布律

在无外力作用下，麦克斯韦分布律中只包含了分子的平均动能部分。

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT}$$

$$\varepsilon_k = \frac{1}{2}mv^2$$

波尔兹曼将其推广到分子在保守力场中的情况

此时分子总能量为 $\varepsilon_k + \varepsilon_p$ ，其中势能 ε_p 是位置的函数，这意味着空间分布也要被考虑进来

$$dN = f(v_x, v_y, v_z, x, y, z)dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

波尔兹曼分子数密度分布律

位置介于

$$x \sim x + dx; y \sim y + dy; z \sim z + dz$$

同时速度介于

$$v_x \sim v_x + dv_x; v_y \sim v_y + dv_y; v_z \sim v_z + dv_z$$

的分子数为

这里 n_0 表示在势能 $\varepsilon_p=0$ 的分子数密度

$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-(\varepsilon_k + \varepsilon_p)/kT} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

可得 $f_{MB}(\vec{r}, \vec{v}) = f(x, y, z; v_x, v_y, v_z) = \frac{n_0}{N} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-(\varepsilon_k + \varepsilon_p)/kT}$

这个结论称为波尔兹曼分子能量分布定律，或麦克斯韦—波尔兹曼分布律（MB分布律）

波尔兹曼分子数密度分布律

对上式中所有可能的速度分布进行积分，并考虑到麦克斯韦分布函数应满足的归一化条件，可得

$$dN = n_0 e^{-\varepsilon_p / kT} dx dy dz$$

$$\therefore n(\vec{r}) = \frac{dN}{dx dy dz} = n_0 e^{-\varepsilon_p / kT}$$

即在坐标介于区间

$$x \sim x + dx; y \sim y + dy; z \sim z + dz$$

单位体积内的分子数，这是波尔兹曼分子数密度分布律。

它是一个普遍规律，它是按分子势能的分布律，对任何物质的微粒（气、液和固体的原子或分子）在任何保守力场中运动的情况都成立。

重力场中微粒按高度的分布

在重力场中，气体分子受两种互相对立的作用：无规则热运动（使气体分子均匀分布）和重力作用（使气体分子聚集容器下端）。**求平衡时，气体分子按高度的分布。**

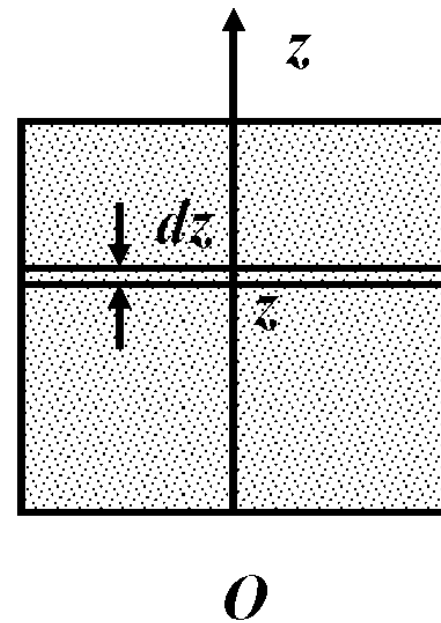
如图，取 $z=0$ 处单位体积内的分子数为 n_0 ，由玻尔兹曼分子数密度分布律，可得分布在高度为 z 处单位体积内的分子数为

$$n = n_0 e^{-mgz/kT}$$

讨论：

- 在重力场中，气体分子数密度 n 随高度的增大按**指数减小**；
- 分子质量越大，重力作用越显著， n 就减小的越迅速
- 气体温度越高， n 随高度增加而减小的越缓慢。
- 在重力场中，气体压强 p 随高度变化 将气体看作理想气体，则有

$$\begin{aligned} p &= nkT = n_0 kT e^{-mgz/kT} \\ &= p_0 e^{-mgz/kT} \\ &= p_0 e^{-\mu gz/RT} \end{aligned}$$



其中 p_0 表示在 $z=0$ 处的气体压强； μ 为气体摩尔质量。

离心机分离大分子的原理

设大分子（或微粒）的质量为 m ，离心机旋转角速度为 ω ，则大分子（或微粒）受惯性离心力

$$f = -m\omega^2 \vec{r}$$

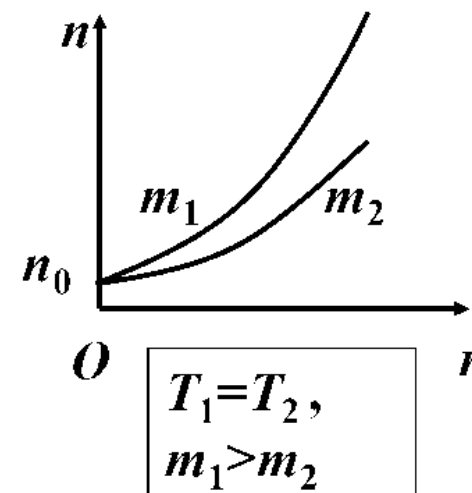
为一保守力，其离心势能为

$$\varepsilon_p(\vec{r}) = -\int_0^r m\omega^2 r dr = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$$

则在這一保守力场中，大分子（或微粒）的分子数密度沿径向分布，即

$$n(\vec{r}) = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT} = n_0 e^{m\omega^2 r^2 / 2kT}$$

n_0 为 $r=0$ 处的分子数密度，因此质量不同的大分子（或微粒）可按 r 的不同分离出来。例如病毒、DNA或同位素的分离。

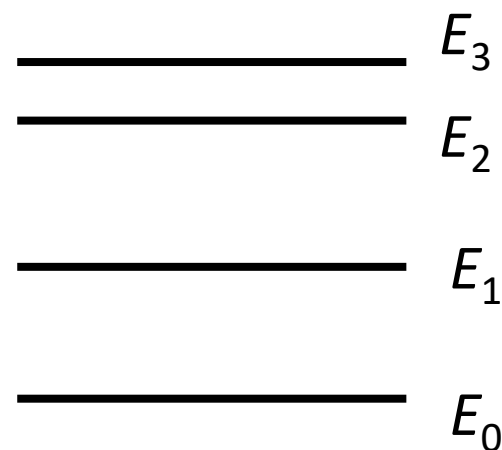


波尔兹曼定理的说明

以上仅考虑了分子在外力场中的势能和平动动能，进一步可考虑多原子分子的情况，动能：平动、转动和振动；势能：外力势能和原子间的势能。

- 量子理论表明：原子、分子的转动、振动能量只能取一系列不连续的值，称为**能级**
- 事实证明分子、原子在这些能级上的分布一般也**遵守玻耳兹曼定律**

$$N_i \propto e^{-\frac{E_i}{kT}}$$



多能级系统例题

系统粒子数 N ，平衡态温度 T ，有三个能级 $0, \varepsilon, 2\varepsilon$ ，求粒子数分布,平均能量

解：三个能级的粒子数分别为：

$$N_0 = C \quad N_1 = C e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad N_2 = C e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}$$

$$C(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}) = N \quad \longrightarrow \quad C = \frac{N}{(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}})}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{N_0 \cdot 0 + N_1 \cdot \varepsilon + N_2 \cdot 2\varepsilon}{N} = \frac{\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} (1 + 2e^{-\frac{\varepsilon}{kT}})}{(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}})}$$

能量均分定理:自由度

决定一个物体的空间位置所需要的独立坐标数,称为该物体的**自由度**。描述系统的坐标可以自由的选取,但独立坐标的个数总是一定的。

i. 一个自由质点,需三个独立变量确定位置,如 (x, y, z) 或 (r, θ, φ) ,故自由度为3; N 个自由质点组,自由度为 $3N$;

ii. 一个刚体运动,则运动分解为质心的平动和过质心轴的转动,需六个独立变量确定位置,自由度为6;

iii. 利用上述概念确定分子的自由度

- 单原子分子(自由质点):有3个自由度,如 He、Ar等;
- 双原子分子:平动(3个)+转动+振动,自由度为6(3个平动+2个转动+1个振动),如 H_2 、 O_2 等;
- 多原子分子:由 n 个原子组成,最多有 $3n$ 个自由度,其中3个是平动的,3个是转动的, $3n-6$ 个是振动的。

iv. 受到约束时,自由度会减少;守恒律也是一种约束条件。

能量按自由度均分定理

由理想气体分子的平均动能为：

$$\overline{\varepsilon_k^t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{3}{2} kT$$

可得

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

即分子的平均平动动能 $3kT/2$ 均匀的分配给了每一个平动自由度上，将这个结论推广到分子的转动与振动中，可得出一个普遍定理：

能量按自由度均分定理：在温度为T的平衡状态下，系统中分子的每个自由度都有相等的平均动能，其大小为 $kT/2$ ，简称**能量均分定理**。

能量按自由度均分定理

因此，若一个分子有 t 个平动自由度， r 个转动自由度， s 个振动自由度，则分子

$$\left. \begin{array}{l} \text{平均平动动能:} \quad \frac{t}{2} kT \\ \text{平均转动动能:} \quad \frac{r}{2} kT \\ \text{平均振动动能:} \quad \frac{s}{2} kT \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{平均总动能:} \\ \frac{1}{2} (t + r + s) kT \end{array}$$

❖ 能量均分定理是关于分子热运动的统计规律

- i. 单个分子在任一瞬间各种形式的动能和总能量，以及某种形式动能在自由度上的分配并不一定服从能量均分定理；
- ii. 对大量分子整体而言，满足以上统计规律，动能按自由度均分是依靠分子间的碰撞实现的：

能量均分定理的讨论

- 只有在平衡态下才成立；
- 这是分子热运动动能的统计规律，是对大量分子统计的结果；
- 考虑分子做简谐振动时的势能，分子的平均总能量为

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

对单原子分子： $t=3$ ， $r=s=0$ ，所以

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(t + r + 2s)kT = \frac{3}{2}kT$$

对双原子分子： $t=3$ ， $r=2$ ， $s=1$ ，所以

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(t + r + 2s)kT = \frac{7}{2}kT$$

- 它不仅适用于理想气体，而且也适用于液体和固体。
气体：靠分子间大量无规则的碰撞来实现；
液体、固体：分子间强相互作用来实现。

理想气体的内能与热容量

对理想气体，分子间无相互作用，内能可写为

$$\begin{aligned}U &= N\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(t+r+2s)NkT \\ &= \frac{1}{2}(t+r+2s)\nu RT\end{aligned}$$

即内能只是分子的动能和分子内部原子间振动势能的总和。

由此可以看出，理想气体内能与气体的摩尔数、分子内的原子数（自由度）和温度有关，与气体 p 和 V 无关。

对单原子分子： $t=3$ ， $r=s=0$ ， 所以 $U = \frac{3}{2}\nu RT$

对双原子分子： $t=3$ ， $r=2$ ， $s=1$ ， 所以 $U = \frac{7}{2}\nu RT$

理想气体的内能与热容量

根据理想气体的内能公式，可得理想气体的定容热容为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{1}{2}(t+r+2s)vR$$

定容摩尔热容为

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

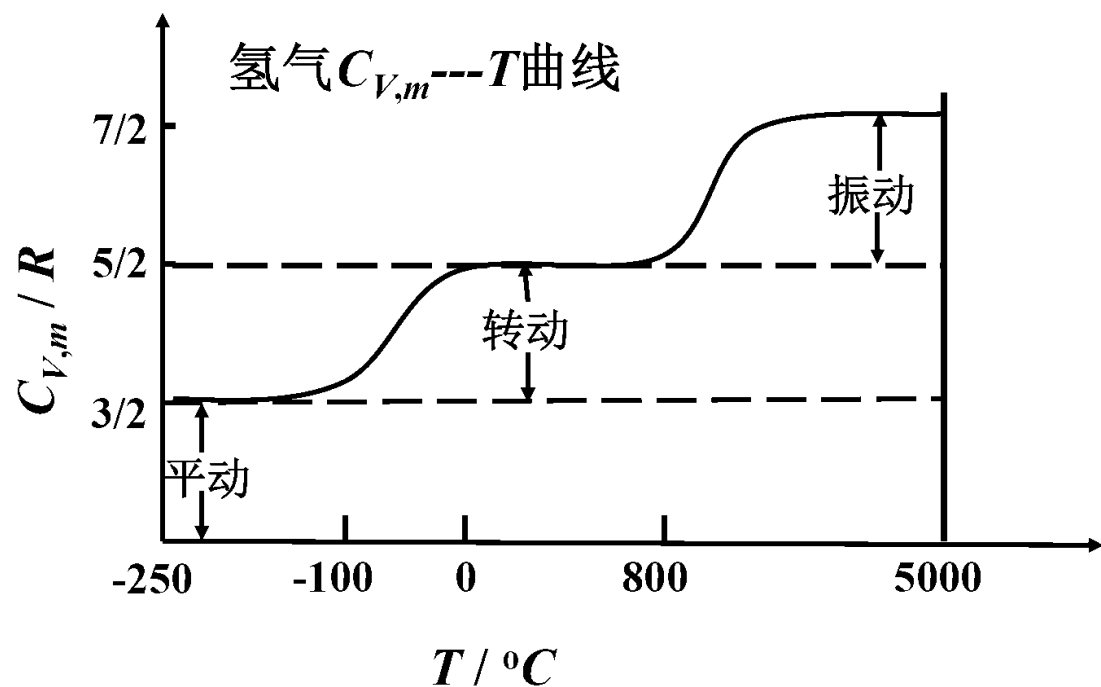
对单原子分子: $\frac{3}{2}R \approx 3\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 与实验结果相符

对双原子分子: $\frac{7}{2}R \approx 7\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 与实验结果不符

表 2-3 0°C 下几种气体的摩尔定体热容量的实验值

单原子分子气体	He	Ne	Ar	Kr	Xe	单原子 N
C_V^{mol}/R	1.49	1.55	1.50	1.47	1.51	1.49
双原子分子气体	H ₂	O ₂	N ₂	CO	NO	Cl ₂
C_V^{mol}/R	2.53	2.55	2.49	2.49	2.57	3.02
多原子分子气体	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	NH ₃
C_V^{mol}/R	3.24	3.01	3.16	4.01	6.17	3.42

氢气实验热容量（自由度的冻结）



- i. $T < -183^\circ\text{C}, C_{V,m} \approx \frac{3}{2}R$
- ii. $0 < T < 800^\circ\text{C}, C_{V,m} \approx \frac{5}{2}R$
- iii. $T > 2500^\circ\text{C}, C_{V,m} \approx \frac{7}{2}R$ 与理论值接近

在低温时只有平动，常温开始时有转动，高温时才有振动，经典理论无法解释。
必须考虑原子分子等微观运动遵从的量子力学规律，反映了经典概念只有在一定限度内才能适用。

量子理论的解释

分子的平均动能及其对气体热容量的影响仍用能量均分定理，但振动能和转动能则不然。

❖ **振动能**：使用量子力学基本方程解谐振子模型，可知双原子分子的振动只能取一系列不连续的值，变化时不能做连续变化，只能做跳跃式变化。若原子的振动近似为简谐振动，则**振动能只能取下列数值**：

$$\varepsilon_s = (n + \frac{1}{2})h\nu, n = 0, 1, 2, \dots$$

其中， n 叫做振动量子数， h 为普朗克常数， ν 是振动频率，与气体种类有关。

通常： $h\nu \gg kT$ ($h\nu \sim$ 几千个 k)，故温度较低时，气体分子的振动能不发生变化，对热容量没有贡献；只有在高温下，振动能才对热容量有贡献。

量子理论的解释

- ❖ **转动能**：与分子振动能的影响相类似。根据量子理论（库伦场中解出角动量和转动动能），转动能只能取下列不连续数值。

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1), l = 0, 1, 2, \dots$$

其中， l 叫做转动量子数， I 为两原子绕质心的转动惯量。

一般情况 $\frac{h^2}{8\pi^2 I} \sim$ 几十个 k ，在温度为几十 K 时，
转动能对热容量开始有贡献，量子理论过渡为经典理论

对多原子气体，情形类似，有时分子的振动频率低，在室温下振动能就难以对热容量有贡献。

熵的统计解释

熵的微观意义

熵是系统**无序程度大小**的度量。

我们在这里将引入**无序与有序**的概念。

- **粒子的空间分布的无序性**

粒子的空间分布越是处处均匀，分散得越开（即粒子数密度越小）的系统越是无序，粒子空间分布越是不均匀、越是集中在某一很小区域内，则越是有序。

- **运动粒子的无序性（速度空间）**

对于热运动来说，热运动越剧烈，即温度越高，就越是无序。而熵的变化与温度有关。相同情况下温度升高，熵增加。

熵的微观意义

熵是系统**微观粒子无序度**大小的度量。而宏观系统的无序度的大小是以与之对应的可能的微观状态数目来表示的，即**微观状态数**(number of microscopic states)。

- 热力学系统的宏观状态：

由少数几个热力学状态参量所确定的状态，如 (p, V) 。

- 热力学系统的微观状态：

由组成系统的微观粒子的位置和速度所确定的状态若组成系统的微观粒子为 N ，则 N 个粒子的位置和速度所确定的状态为

$$(x_1, y_1, z_1, v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}; x_2, y_2, z_2, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z}; \dots; x_N, y_N, z_N, v_{Nx}, v_{Ny}, v_{Nz})$$

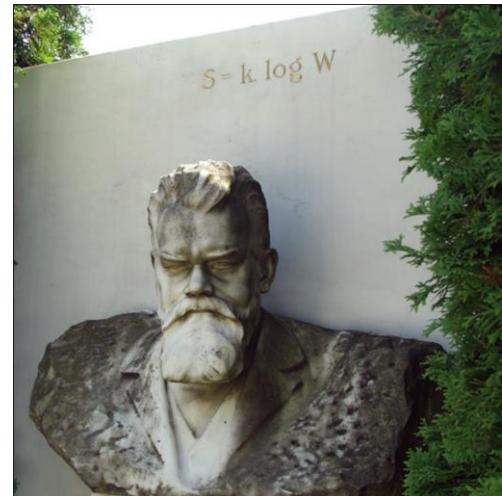
即一个微观状态需 $6N$ 参量来确定（维度为 $6N$ 相空间中的一个点）

波尔兹曼熵

一个宏观状态可以对应许多微观状态, 这个微观状态的数目为宏观态的微观态数, 常用 W 来表示, W 越大, 表明微观运动越混乱, 越无序。

由于每种微观状态出现的概率一样（**等几率假设**），意味着对应着越大的 W 的宏观状态出现的可能性也越大。孤立系统中所发生的变化总是从概率小的宏观状态到概率大的宏观状态演变，最后到达对应微观数 W 最大的宏观状态。这与熵增加原理相符。

系统的熵与微观状态数的关系满足 $S = k \ln W$
这就是玻耳兹曼关系，其导出要借助统计物理学。

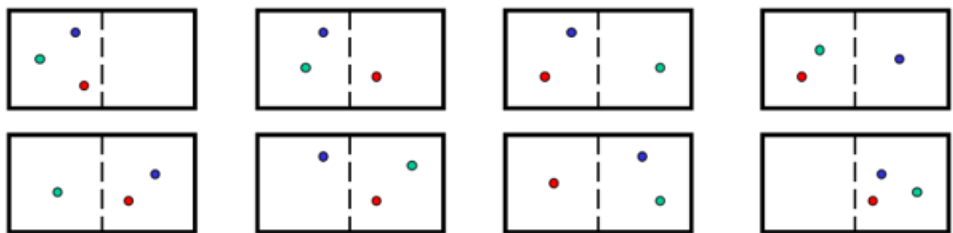


熵 - 微观状态

统计力学中定义熵: $S = k \ln w$

k : 波尔兹曼常数。

w : 系统处于稳定状态下, 对应的微观状态数目。

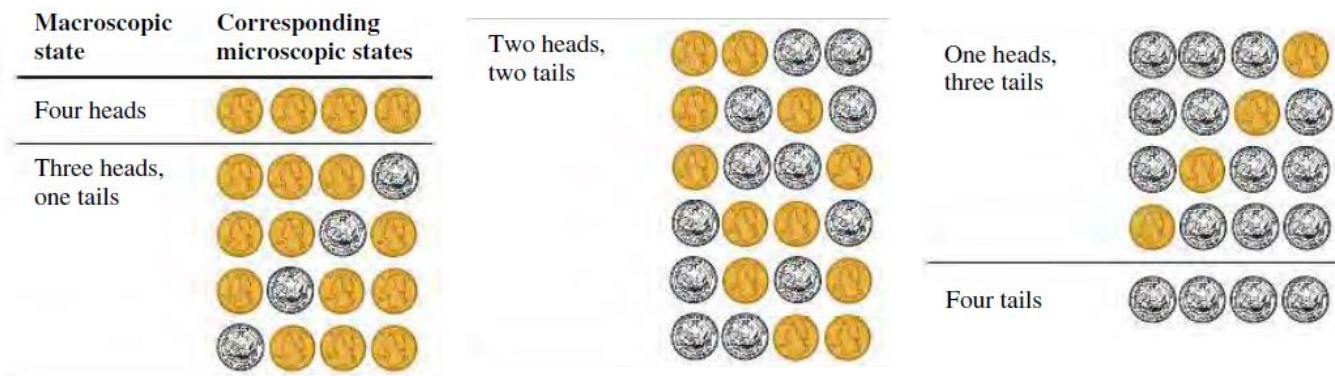


三个颜色小球分左右:

宏观状态: $\{3, 0\}, \{2, 1\}, \{1, 2\}, \{0, 3\}$

微观状态: $2 \times 2 \times 2 = 8$

宏观-微观状态: $\{3, 0\}-1, \{2, 1\}-3, \{1, 2\}-3, \{0, 3\}-1$



四个硬币分上下:

宏观状态: $\{4, 0\}, \{3, 1\}, \{2, 2\}, \{1, 3\}, \{0, 4\}$

微观状态: $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16$

宏观-微观状态: $\{4, 0\}-1, \{3, 1\}-4, \{2, 2\}-6, \{1, 3\}-4, \{0, 4\}-1$

每个微观态出现的机率一样, 具有微观态数目多的宏观态分布机率大。

波尔兹曼熵与热力学熵的等价性

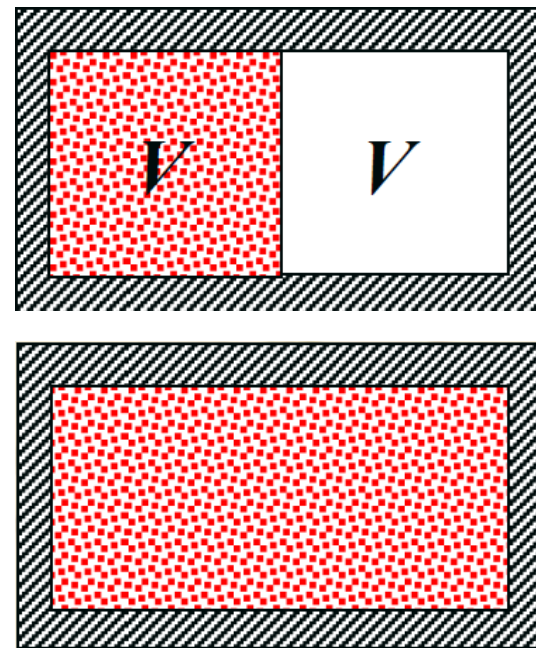
例：理想气体自由膨胀

ν mol的理想气体被封闭在一绝热容器的左端，右端为真空，两部分体积相等都为 V ；气体温度为 T 。去掉隔板，气体自由膨胀，占据 $2V$ 空间，求此过程中系统熵的变化。

解：由于温度不变，分子的速度分布几率不变，只是每个分子在空间分布的可能状态由于体积的增大 ($V \rightarrow 2V$) 而增大了一倍，则 $N(=\nu N_A)$ 个分子的的微观状态数为初态的 2^N 倍，
即有

$$W=2^N W_0$$

其中 W_0 为系统初状态时对应的微观状态数， W 为系统末状态时对应的微观状态数。



波尔兹曼熵与热力学熵的等价性

由波尔兹曼关系式

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_f - S_i = k \ln 2^N W_0 - k \ln W_0 \\ &= k \ln 2^N \\ &= \nu N_A k \ln 2 \\ &= \nu R \ln 2 > 0\end{aligned}$$

与前面热力学熵的计算结果一致。

$$S = \nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln V + S_1$$

由于 $(T, 2V)$ 状态的微观状态数是 (T, V) 的 2^N 倍，所以后者出现的几率仅为前者的

$$\frac{1}{2^N} \approx \frac{1}{2^\nu \cdot 2^{10^{23}}} \approx 0$$

所以相对 $(T, 2V)$ 状态出现的概率， (T, V) 出现的可能性几乎为 0，即前者一旦出现，再回到初态的可能性几乎不存在，即自由膨胀过程是不可逆过程。

信息熵*

信息的获得伴随着不确定度的减少，确定发生的事件信息熵最低，不确定的事件熵最高。

事件的信息熵：如果一个事件发生的概率是 $p(x)$ ，则其信息熵为 $H = \log \frac{1}{p(x)}$

描述了一个事件发生带来的“信息量”

随机变量的信息熵：如果变量A有k种可能取值，第i种发生的概率为 $p(i)$ ，则A的熵为每种可能的信息熵的加权平均（信息熵的期望），即

$$H(A) = \sum_i p(i) \log \frac{1}{p(i)}$$

对于等概率事件, $p(i)=1/N$ ，所以 $H(A)=\log N$ ，与热力学熵形式类似

热力学告诉我们，孤立体系的熵不会减少，同样，信息量也不会自发增加，通信过程中的外来因素（噪音）的干扰，使得信息量减少，信息熵增加，信息完全丢失的时候（各状态等概率分布），信息熵最大。

信息熵与热力学熵之间的关系*

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = k \log N \quad \text{对于1bit的信息, } N=2, \text{ 因此有}$$

$$1 \text{ bit} = k \ln 2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0.957 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

表示信息熵和热力学熵之间的换算关系。

比如若要使计算机信息量增加一个bit, 则其热力学熵应该减少 $k \ln 2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这种减少是以计算机向环境放热, 而环境至少应该增加这么多的熵为代价。在温度 T 下计算机处理每个bit, 需要消耗能量 $kT \ln 2$, 这部分能量转换成热向环境释放。