

# 热学 第四章

## 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

盛东

dsheng@ustc.edu.cn

中国科学技术大学

# 本章内容

- 分子动理论与概率论简介
- 麦克斯韦分布
- 麦克斯韦分布的应用
- 玻尔兹曼分布
- 能量均分定理
- 课后作业

# 分子动理论与概率论简介

# 分子动理论

- 分子动理论主要是在理想气体微观模型的基础上用概率统计的方法，考虑到分子间、分子与器壁间频繁的碰撞，以及分子间的相互作用力，来描述气体分子的速度、空间分布，并由此得到能量分布。

# 分子动理论的发展

- 18世纪，罗蒙诺索夫提出热是分子运动的表现。
- 1859年，麦克斯韦首次用统计的方法导出气体的速度分布。
- 之后，玻尔兹曼提出了熵的统计解释。
- 吉布斯和玻尔兹曼提出和发展了系综的概念，建立了统计力学。
- 系综就是在一定宏观条件下，大量性质与结构完全相同，处于各种运动状态的，各自独立的系统的集合。



Mikhail Lomonosov

1711-1765

米哈伊尔·罗蒙诺索夫

俄国科学家。俄国科学院第一个俄籍院士。1748年建立了俄国第一个化学实验室，1755年创立了莫斯科大学。他在物理、化学、俄语上都有很大的贡献。

# 概率论简介

- 在相同条件下，重复进行同一个实验，在总数N足够多的情况下，计算某一事件出现的次数 $N_i$ ，则这一事件发生的概率为：

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

- 测量平均值
- 等概率假定：如果对于系统各种可能的状态没有更多的知识，就可以暂作假定认为一切状态出现的概率是相同的。

$$\bar{x} = \sum_i P_i x_i$$

- 独立变量

$$\overline{f(x_1)g(x_2)} = \overline{f(x_1)} \cdot \overline{g(x_2)}$$

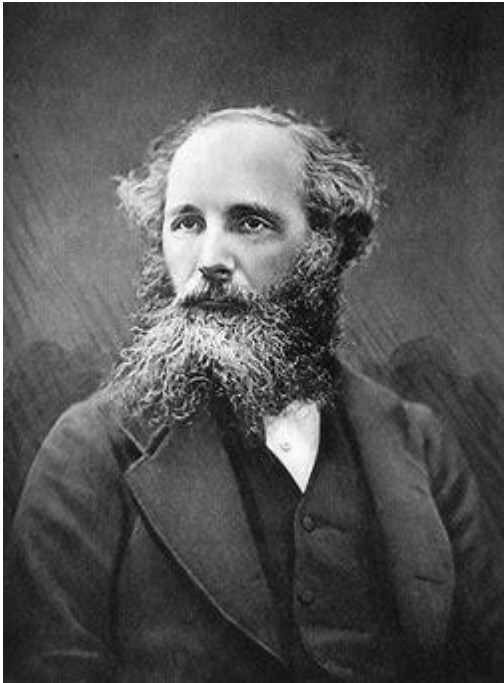
- 均方差

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta u)^2} &= \sum_i (\Delta u_i)^2 P_i = \sum_i (u_i - \bar{u})^2 P_i = \overline{u^2 + \bar{u}^2 - 2u\bar{u}} \\ &= \bar{u}^2 + \bar{u}^2 - 2\bar{u}^2 = \bar{u}^2 - \bar{u}^2 \end{aligned}$$

- 概率分布函数  $\bar{x} = \sum_i x_i dP_i = \int x f(x) dx, \quad f(x) dx = dP(x)$  6

# 麦克斯韦分布

# 麦克斯韦



James Clerk Maxwell  
(1831-1879)

詹姆斯·麦克斯韦，英国  
物理学家、数学家

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

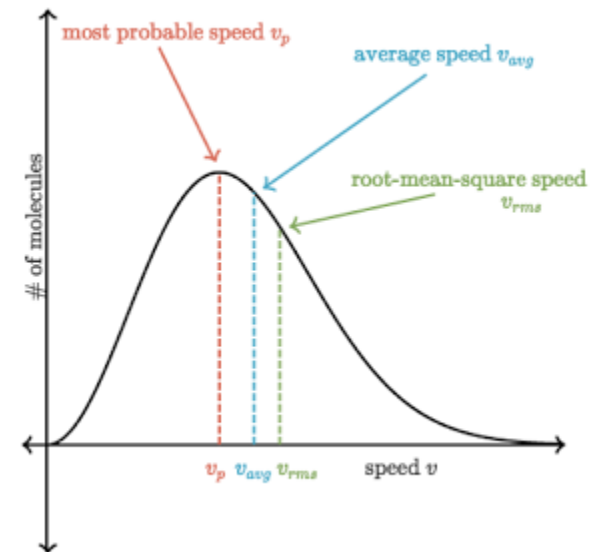
$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

麦克斯韦方程组

麦克斯韦方程组最早提出来时有20个参数和20个方程，目前的形式是1885年Oliver Heaviside改写的



麦克斯韦速率分布



# 麦克斯韦分布I

- 平衡状态下N个分子热运动的情况完全混乱无序，故理想气体沿各个方向分子热运动的情况相同。
- 麦克斯韦在1859年利用统计分析的方法得到了气体分子速度分布的函数。
- 麦克斯韦假设分子运动在三个方向上是独立的，即速度分布各向同性，与速度方向无关。

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

- 这样，得到 
$$\frac{\partial f(v)}{\partial v_x} = \frac{\partial f(v_x)}{\partial v_x} f(v_y)f(v_z)$$
- 另一方面， 
$$\frac{\partial f(v)}{\partial v_x} = \frac{\partial f(v)}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v} \frac{\partial f(v)}{\partial v}$$
- 联合两式可得 
$$\frac{1}{v} \frac{\partial f(v)}{\partial v} = \frac{1}{v_x} \frac{\partial f(v_x)}{\partial v_x} f(v_y)f(v_z)$$

# 麦克斯韦分布II

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f(v)}{\partial v} = \frac{1}{v_x} \frac{\partial f(v_x)}{\partial v_x} f(v_y) f(v_z)$$

两边同除以 $f(v)$ :

$$\frac{\partial \ln f(v)}{\partial v^2} = \frac{\partial \ln f(v_x)}{\partial v_x^2} = -\beta$$

$$f(v_x) = c_1 e^{-\beta v_x^2}$$

$$f(v) = c e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

归一化条件

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = \\ & C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_z^2} dv_z = 1 \end{aligned}$$

# 高斯积分

$$L_n = \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-ax^2} dx$$

$$\frac{\partial}{\partial a} \int x^n e^{-ax^2} dx = - \int x^{n+2} e^{-ax^2} dx$$

$$-\frac{\partial}{\partial a} L_{n-2} = L_n$$

$$L_2 = \int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

$$L_1^2 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy = \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr = \frac{\pi}{2} L_2$$

$$L_1 = \sqrt{\frac{\pi}{2} L_2}$$

# 归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x = 2L_1 = 2\sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{1}{2\beta}} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = \\ & C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_z^2} dv_z = 1 \end{aligned}$$

$$C \left( \frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2} = 1$$

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

# $\beta$

- 在第一章理想气体方程的微观解释中，我们得到：

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2}k_B T$$

$$\begin{aligned}\overline{E_k} &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\ &= \frac{m}{2} \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\beta v^2} 4\pi v^2 dv\end{aligned}$$

$$\int_0^{\infty} v^4 e^{-\beta v^2} dv = L_5 = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^{5/2}}$$

$$\overline{E_k} = \frac{m}{2} \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^{5/2}} 4\pi = \frac{m}{2} \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2}k_B T$$

$$\beta = \frac{m}{2k_B T}$$

# 麦克斯韦速度分布

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

$$\beta = \frac{m}{2k_B T}$$

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

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

# 麦克斯韦速率分布 I

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

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

$$\begin{aligned} dN &= N \left( \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z \\ &= N \left( \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi \end{aligned}$$

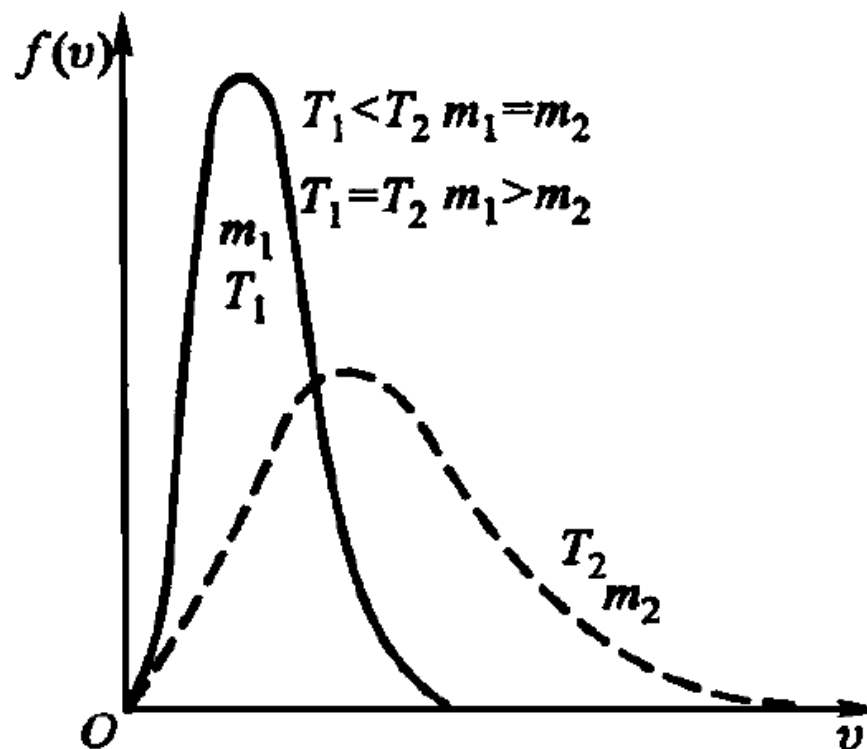
- 对上式角向积分，得到麦克斯韦速率分布：

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

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

# 麦克斯韦速率分布II

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





# 麦克斯韦分布的应用

# 最概然速率

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

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left[ 2ve^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} - v^3 \frac{m}{k_B T} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \right] = 0$$

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

# 平均速率

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

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^\infty v f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv^2 \end{aligned}$$

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2 = \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}$$

# 均方根速率

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

- 比较三种速率，有：

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

- 以 $^{87}\text{Rb}$ 原子为例， $m=87 \times 1.6 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ， $k_B=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ，室温时 $T=300 \text{ K}$

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2 = \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = 275 \text{ m/s}$$

- 如果是一对 $^{87}\text{Rb}$ 原子，它们的平均相对速度为390 m/s。

# 碰壁速率

- 重新考虑碰壁速率的问题

$$dN(v_x) = n f(v_x) v_x dv_x dA dt$$

- 积分有：

$$\begin{aligned} N &= n dA dt \int_0^\infty f(v_x) v_x dv_x = n dA dt \int_0^\infty \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} v_x dx \\ &= n \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{n}{4} \bar{v} dA dt \end{aligned}$$

$$\Gamma = \frac{n\bar{v}}{4}$$

- 之前在第一章利用简单模型得到的结果是  $\frac{n\bar{v}}{6}$

# 压强

- 重新考虑压强，由动量定理得：

$$\Delta I = dN(v_x) \cdot 2mv_x$$

$$I = \int_0^{\infty} 2mv_x dN(v_x)$$

$$\begin{aligned} P = \frac{I}{dA dt} &= 2nm \int_0^{\infty} f(v_x) v_x^2 dv_x = nm \bar{v_x^2} \\ &= \frac{1}{3} nm \bar{v^2} = nk_B T \end{aligned}$$

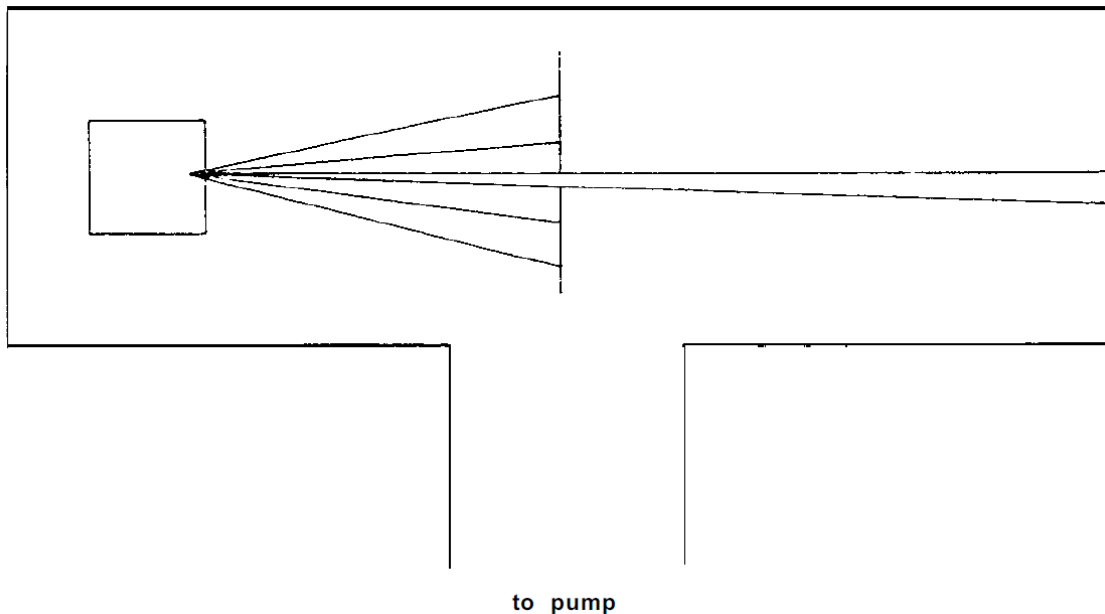
- 这样，就复现了理想气体方程

# 泻流

- 泻流- effusion, 扩散- diffusion
- 在器壁上挖一个小孔, 分子从器壁漏出, 但不会影响容器内气体的平衡状态。这种漏气现象称为泻流。
- 泻流的小孔尺寸不能太大, 否则会形成气体的流动, 这样容器内的气体就不再是平衡态, 这个过程也不再是泻流了。
- 对泻流过程, 小孔尺寸小于分子的平均自由程 (下一章讨论)。
- 泻流速率 
$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{1}{4} n \bar{v} dA = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} d\sigma$$
- 泻流的应用:
  - 同位素分离 (泻流速率与质量成根号反比关系)
  - 分子束

# 分子束技术

- 分子束技术是基于泻流发展出来的一项分子束流技术。
- 斯特恩将其应用到原子与原子核的光谱测量上，并因此获得诺贝尔物理学奖。



Otto Stern  
1888-1969  
奥托·斯特恩  
德国物理学家，1943  
年诺贝尔物理学奖。



# 例1-1

一容器盛有稀薄气体，气体体积为 $V$ ，压强为 $P$ ，分子数密度为 $n$ ，质量为 $m$ ，分子热运动的平均速率是 $\bar{v}$ 。容器壁上有一小孔，面积为 $A$ ，孔径远小于气体的平均自由程，气体通过这一小孔泄入真空。

- a. 如果气体温度 $T$ 保持不变，求容器内气压降低为 $P/2$ 所需要的时间。
- b. 设具有孔的器壁为 $yz$ 平面，求气体分子通过小孔出射后在 $x$ 方向的速度分布

# 例1-2

- 泻流速率为  $R = \frac{1}{4}n\bar{v}A$
- 分子气体密度变化率  $\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4}n\bar{v}A$
- 气体密度的含时演化为  $n(t) = n_0 e^{-\bar{v}A/4V}$
- 由此可以推得P(t)变为P<sub>0</sub>/2时，即为n(t)=n<sub>0</sub>/2的时刻。

# 例1-3

- 在泻流前，气体速度分布满足麦克斯韦分布
- 在泻流后，气体在x方向速度分布应额外乘以一个系数 $v_x$
- 这样，在x方向的速度分布为

$$g(v_x)dv_x = \frac{m}{kT} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x,$$

这里k是玻尔兹曼常数。

## 例2-1

一容器体积为 $2V$ ，隔板把它分成相等的两半。开始时，左边有压强为 $P_0$ 的理想气体，右边为真空。在隔板上有一面积为 $S$ 的小孔。求打开小孔后左边气体的压强 $P$ 随时间 $t$ 的变化关系。假定过程中左右两边温度相等且保持不变，设分子的平均速率为 $\bar{v}$ 。

## 例2-2

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1 - N_2}{4V}\bar{v}A$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{N_1 - N_2}{4V}\bar{v}A$$

$$\frac{d(N_1 - N_2)}{dt} = -\frac{N_1 - N_2}{2V}\bar{v}A$$

$$N_1 - N_2 = N_0 e^{-\frac{\bar{v}A}{2V}t}$$

$$N_1 + N_2 = N_0$$

# 玻尔兹曼分布

# 重力场下粒子分布

$$PA = (P + dP)A + \rho(z)gAdz$$

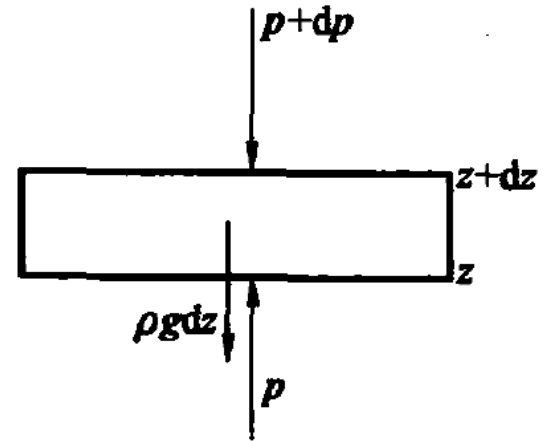
$$dP = -\rho(z)gdz = -n(z)mgdz$$

$$P(z) = n(z)k_B T$$

$$\frac{dn(z)}{n(z)} = -\frac{mg}{k_B T} dz$$

$$n(z) = n(0)e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

$$P(z) = n(z)k_B T = n_0 k_B T e^{-\frac{mgz}{k_B T}} = P_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$



# 旋转体中粒子的径向分布

- 以旋转体为参考系，其内的物体受惯性离心力。

$$[P(r) + dP]A = P(r)A + \rho(r)A dr \omega^2 r$$

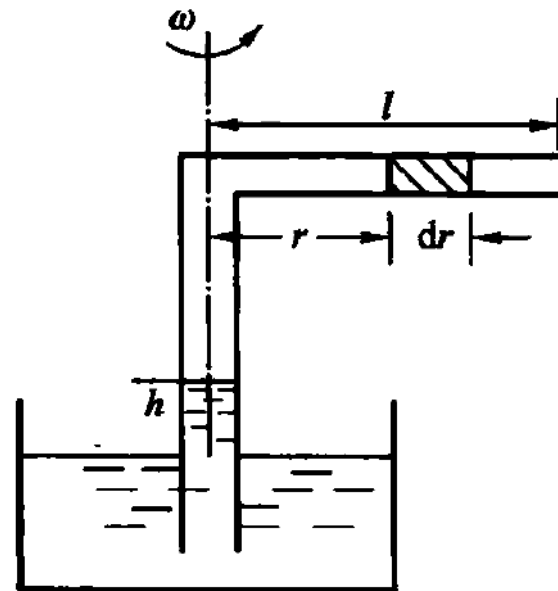
$$dP = \rho(r) \omega^2 r dr$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\rho(r)}{P} \omega^2 r dr = \frac{m \omega^2}{k_B T} r dr$$

$$P(r) = P(0) e^{\frac{m \omega^2 r^2}{2 k_B T}}$$

$$n(r) = n(0) e^{\frac{m \omega^2 r^2}{2 k_B T}}$$

- 转速越大，h越高。





# 玻尔兹曼分布

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right)$$

$$f(x, y, z) dx dy dz = \frac{dN}{N} = \frac{n_0}{N} \exp\left[-\frac{E_p(x, y, z)}{k_B T}\right] dx dy dz = \frac{\exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) dx dy dz}{\int \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) dV}$$

$$f(x, y, z) = \frac{\exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)}{\int \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) dV}$$



Ludwig Boltzmann

(1844-1906)

路德维希·玻尔兹曼，  
奥地利物理学家

# 麦克斯韦-玻尔兹曼分布

- 麦克斯韦分布是针对速度空间。
- 玻尔兹曼分布是针对三维空间。
- 有速度空间( $v_x, v_y, v_z$ )和三维空间( $x, y, z$ )组成一个新的空间, 称为相空间 (phase space) 。
- 分子在相空间的分布:

$$\begin{aligned} f_{MB}(\vec{v}, \vec{x}) &= \frac{1}{\int \exp(-\frac{E_p}{k_B T}) dV} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{E_P(r) + \frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right] \\ &= \frac{n_0}{N} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{-E}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

# 能量均分定理

# 自由度

- 1个质点有3个自由度。
- 2个质点有6个自由度：
  - 质心平动：3个自由度
  - 绕质心转动：2个自由度
  - 相对振动：1个自由度
- N个质点有 $3N$ 个自由度：
  - 质心平动：3个自由度
  - 绕质心转动：3个自由度
  - 振动： $3N-6$ 个自由度

# 能量均分定理

- 平动自由度
  - 由麦克斯韦分布得：

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}m \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/k_B T} dv_x = \frac{1}{2}k_B T$$

- 转动与振动
  - 平衡态下气体分子热运动最混乱无序，熵最大；
  - 分子热运动的能量在分子各平动自由度上是平均分配的，在振动、转动自由度上也是平均分配的。
  - 每个自由度分得的能量都是 $kT/2$ ，这与大量的实验事实相符。
- **能量均分定理**：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热运动动能，为 $kT/2$ 。

# 单分子内能

- 考虑系统内能的时候，除了动能，还要考虑势能。
- 以简谐振动为例，平均动能=平均势能。

$$E = \underbrace{(t)}_{\text{平动}} + \underbrace{r}_{\text{转动}} + \underbrace{2s}_{\text{振动}} \frac{k_B T}{2}$$

- 对一个单原子分子， $t=3, r=0, s=0, E=3/2 kT$ 。
- 对一个双原子分子， $t=3, r=2, s=1, E=7/2 kT$ 。
- 对一个N原子分子， $t=3, r=3, s=3n-6$ ，  
 $E=[3+3+6n-6] kT/2=3NkT$

# 热容

- 单分子的内能是

$$E = \underbrace{(t)}_{\text{平动}} + \underbrace{r}_{\text{转动}} + \underbrace{2s}_{\text{振动}} \frac{k_B T}{2}$$

- 则系统的内能是

$$U = NE = \frac{Nk_B T}{2} (t + r + 2s) = \frac{t + r + 2s}{2} \nu R T$$

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

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

# 分子热容

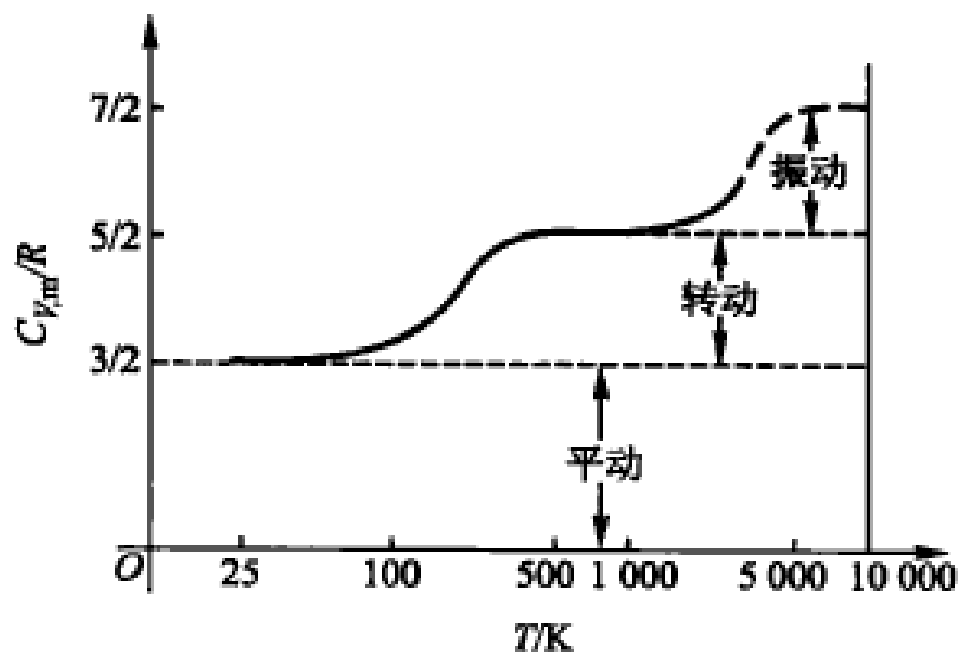
$$C_{V,m} = \frac{t + r + 2s}{2} R$$

- 单原子分子的摩尔热容  $C_{V,m} = \frac{3}{2} R$
- 双原子分子的摩尔热容  $C_{V,m} = \frac{7}{2} R$



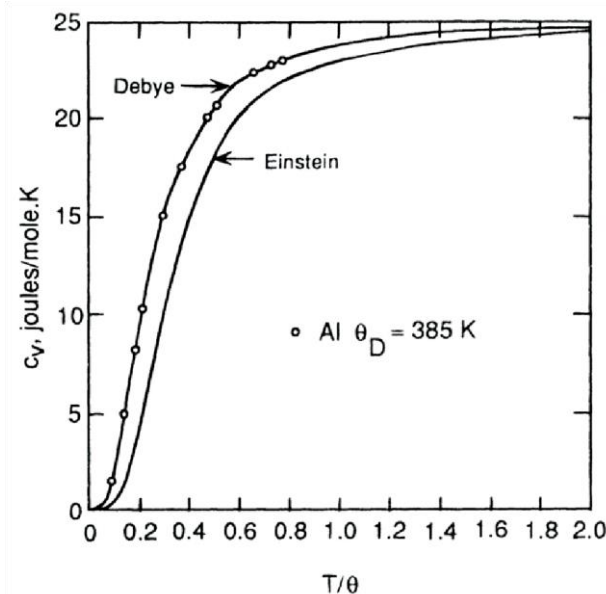
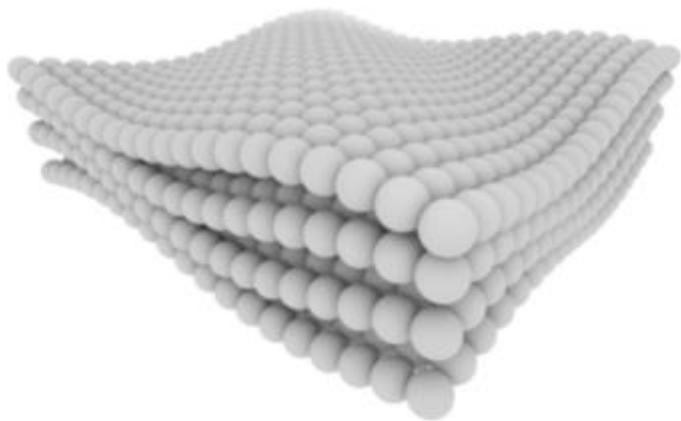
# 分子热容的实验数据

- 实验上，单原子分子的热容与理论吻合的很好。双原子分子的热容出现偏差。
- 这是因为在低温下，根据量子理论，分子的振转能级都不能连续变化而是离散分布，因此会出现自由度冻结的现象。



# 固体热容

- 爱因斯坦利用谐振子模型，利用量子统计计算了电子的热容
- 德拜利用声子模型，计算了固体里电子集体振动（声子）的热容
- 而金属的热容是二者之和



Peter Debye  
(1884-1966)

彼得·德拜，荷兰物理学家，1936年诺贝尔化学奖

# 课后作业

- 4.8/4.9/4.10/4.12/4.13/4.14/4.17/4.19