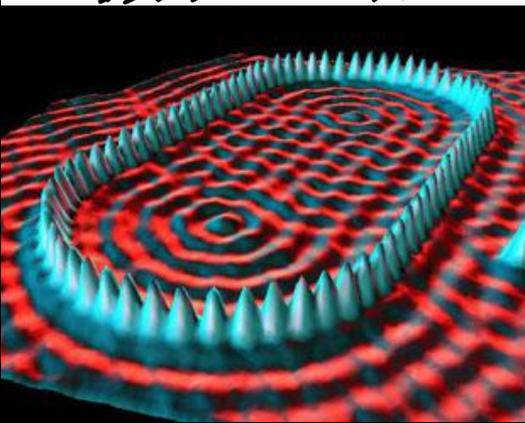


第四章 分子动力学理论

热现象是在自然界中是十分普遍的，它是大量分子不规则运动的宏观表现，要认识热现象的本质，必须研究分子的微观运动。



玻耳兹曼：一位深受哲学困扰的物理学家
扫描隧道显微镜 (STM)



第四章 分子动理论的平衡态理论

本章内容

§ 4.1 概率论的基本知识

§ 4.2 麦克斯韦速率分布率

§ 4.3 麦克斯韦速度分布率

§ 4.4 波尔兹曼能量分布率

§ 4.5 能量按自由度均分布定理

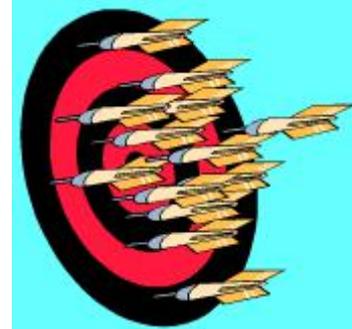
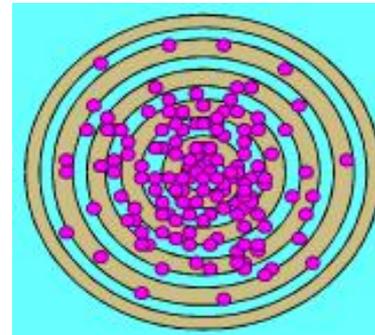
热现象的微观理论就是从宏观物体是由大量热运动分子组成这一微观结构出发，根据大量分子热运动遵循的统计规律和宏观量是相应微观量的统计平均值的概念；把宏观物体的热现象与组成宏观物体的大量分子热运动联系起来的理论。

§ 4-1 概率论的基本知识

一、等概率性

若在相同条件下重复进行同一试验，在总次数 N 足够多的情况下，计算所出现某一随机事件的次数 N_i ，则随机事件出现的百分比就是该事件出现的概率：

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{N_i}{N} \right)$$



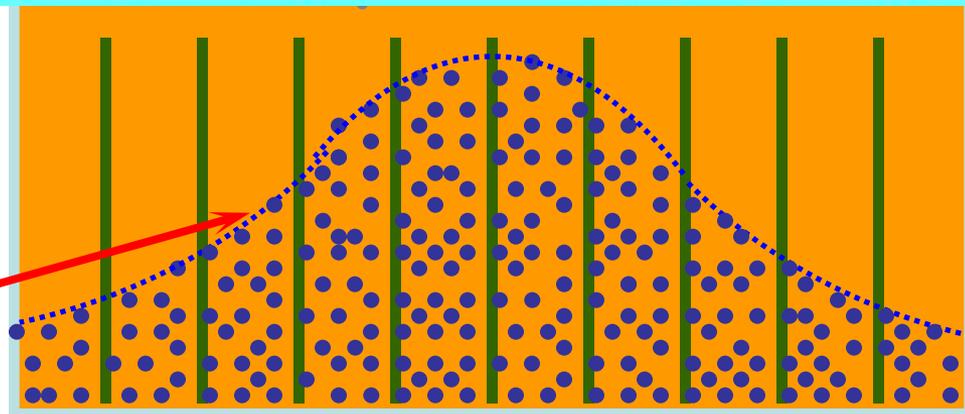
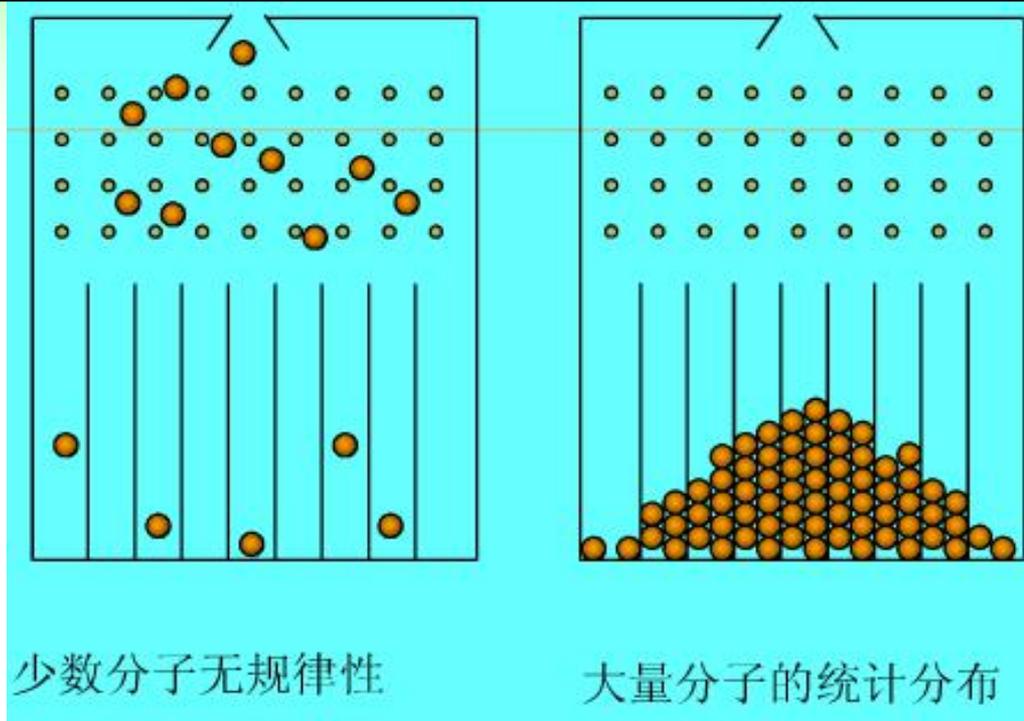
等概率原理：对于平衡态的**孤立体系**，**总能量相等**的各种微观粒子运动状态出现概率相等。³

二、统计规律

1、概率性

粒子落入其中一格是一个**随机事件**，大量粒子在空间的分布服从**统计规律**。

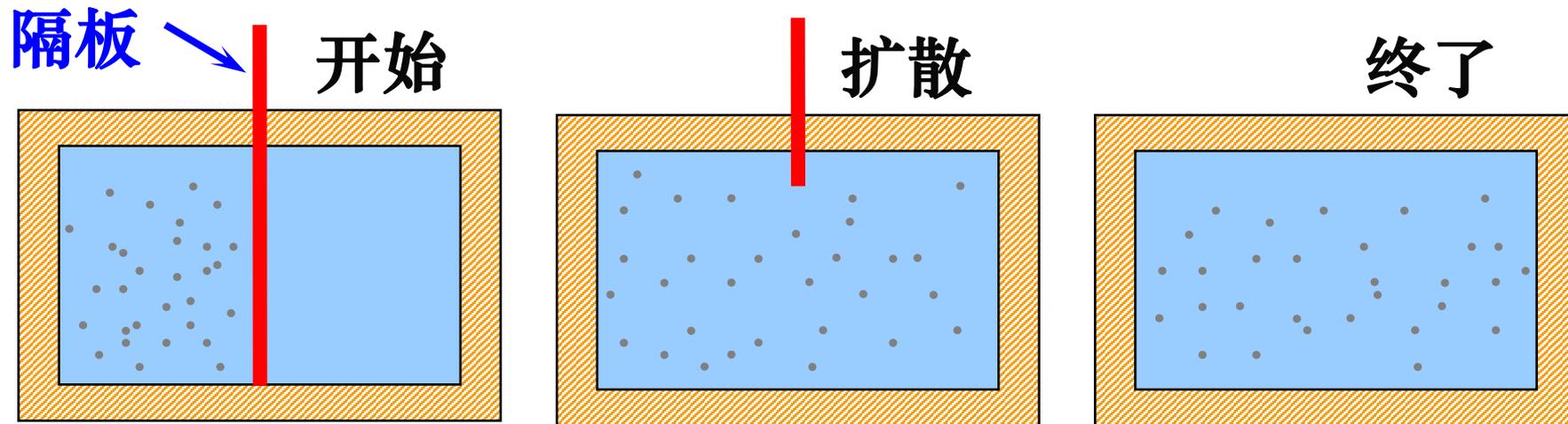
粒子数按空间位置分布曲线



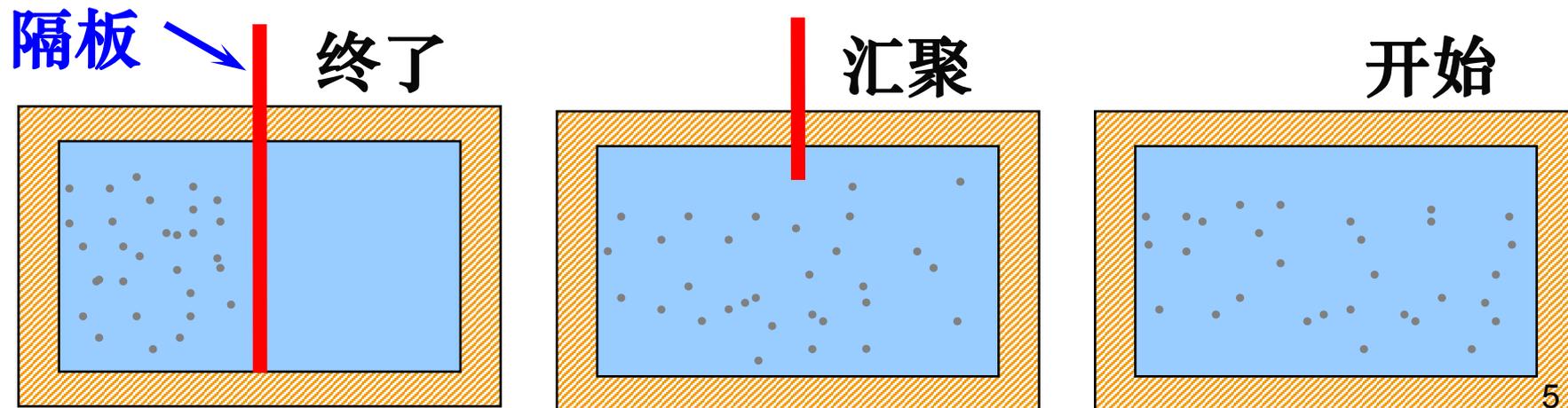
伽尔顿板实验

2、方向性

自由膨胀 → 可能



不可能 ← 自由收缩



统计与动力学规律不同特点：

- (1) 统计规律性的论断不是**决定性的**，实际上是一种**概率性**。
- (2) 宏观过程的**不可逆性**，与大量分子所服从的**统计规律性**直接有关。
- (3) 组成热力学体系的单个分子服从**力学规律**；
整个体系则遵从**统计规律**。

统计规律性是比机械运动更高级的热运动的基本法则。

- (4) 只对**大量个别偶然事件整体**才起作用；
- (5) 个别偶然事件数量越多，规律越准确。

三、概率的基本性质

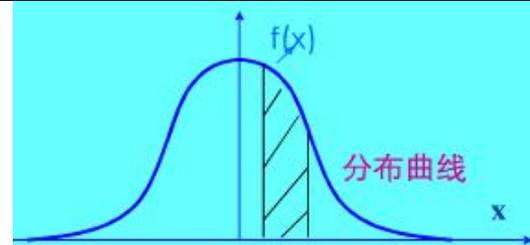
概率相加法则： n 个互相排斥事件发生的总概率是每个事件发生概率之和。

概率相乘法则： 互不相关的事件发生的总概率等于各个事件的概率之积。

相对均方根偏差： 表示了随机变量在平均值附近分散分布的程度，也称为**涨落、散度或散差**。

$$(\Delta u)_{rms} = \left[\overline{\left(\frac{\Delta u}{\bar{u}} \right)^2} \right]^{1/2} = \frac{\overline{(\Delta u)^2}^{1/2}}{\bar{u}}$$

四、概率分布函数



? **随机变量**: 随机现象在试验中发生的一系列事件

总可以用一系列数值表示, 一个随机事件对应于一个数值, 这种表示随机现象各种事件的数值称为**随机变量**。随机变量分为两类:

离散型随机变量: 随机变量所取的值是不连续的;

连续型随机变量: 随机变量的数值是某一连续数量区间内所有的值, 其可能是0到接近光速 c 之间的任何值。

? **几率分布(密度)函数**: 随机变量的取值和与其相应的几率之间关系。

离散型随机变量 x , 取值为 x_1, x_2, \dots, x_n 时的几率分布为 P_1, P_2, \dots, P_n , 函数形式:

$P_i = P(x_i), (i=1, 2, \dots, n)$. 如掷子出现点数几率分布函数: $P_i = 1/6, (i=1, 2, \dots, 6)$

连续型随机变量 x , 需要引入随机变量的取值出现在某数值 x 附近的小间隔内 dx 内的几率 $dP(x)$ 来表示, 其形式写作: $dP(x) = f(x) dx$, 其中 $f(x)$ 是随机变量取 x 附近单位随机变量间隔内值的几率, 称**随机变量的几率密度函数**。

寻找随机变量的几率分布(密度)函数是一项很重要的工作。

例4.1 一根杆长 $L=2\text{m}$ 的竹竿水平放在支架上，小鸟以同等机会停留在杆上任一点。求：

(A) 小鸟停留在长为 $L'=1\text{m}$ 的范围内的概率 $p=?$

(B) 小鸟停留在 $x \rightarrow x+\Delta x$ ($0 < x < l, \Delta x \ll L$) 的概率：

$p(x \rightarrow x+\Delta x)=?$

五、涨落现象： 实际出现的情况与统计规律发生偏离的现象，也就是某一次观测量与按统计规律求出的平均量之间出现**偏离**的现象。

即使对于大量个别随机事件的整体来说，存在涨落。

这种现象是统计规律所特有的，但只要构成整体的个别事件的数量越大，则涨落现象就越不显著。

? 统计平均值：
$$\bar{x} = \frac{NP_1x_1 + NP_2x_2 + \dots + NP_nx_n}{N} = \sum_{i=1}^n P_i x_i$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} xN\rho(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x\rho(x)dx$$

? 方差，相对涨落：

$$\delta = \frac{\overline{(\Delta x)^2}}{x^2}$$



§ 4-2 麦克斯韦速率分布

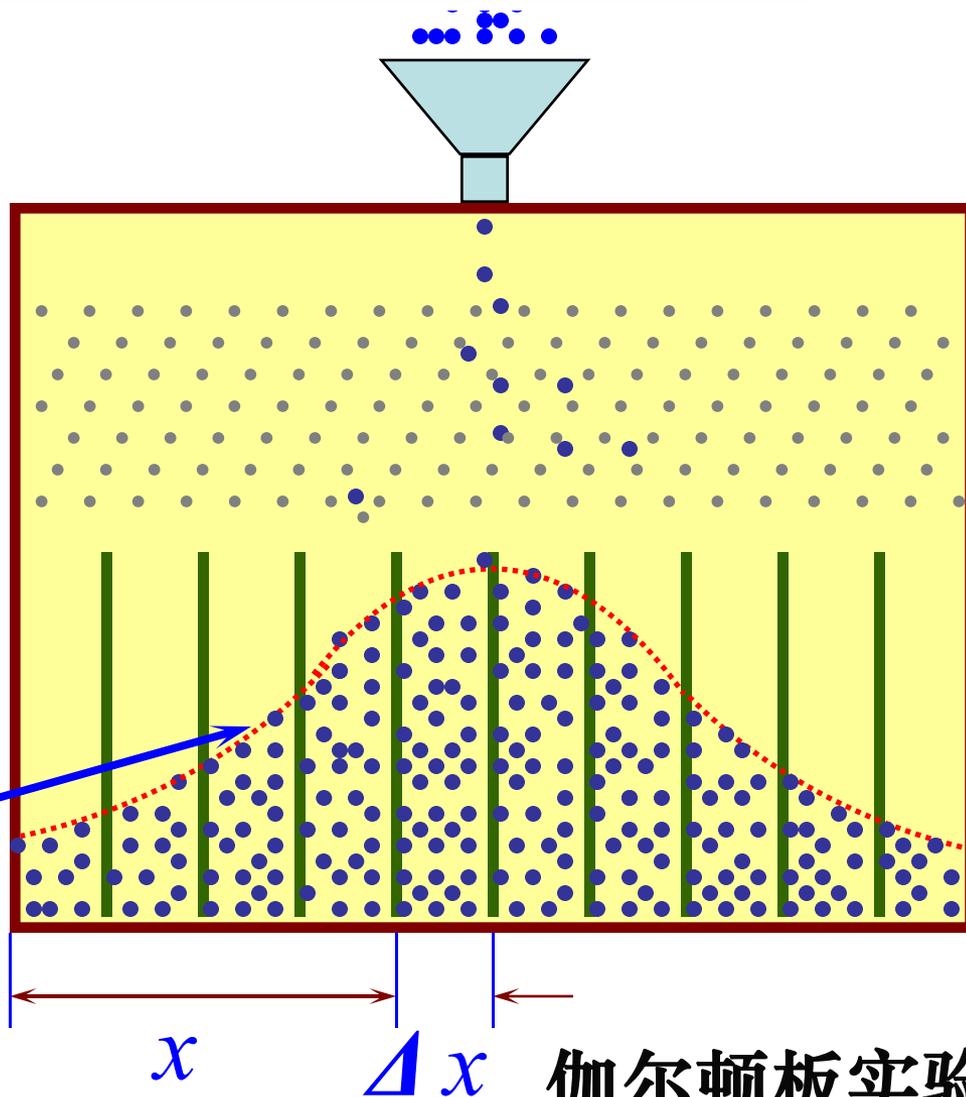
一、概率分布函数

基本性质:

(1) 对任一随机变量 x , $P(x)$, 就是说其不会是负值;

(2) 概率分布函数 $P(x)$ 对所有随机变量 x 值求和等于 1。

粒子数按空间
位置 x 分布曲线



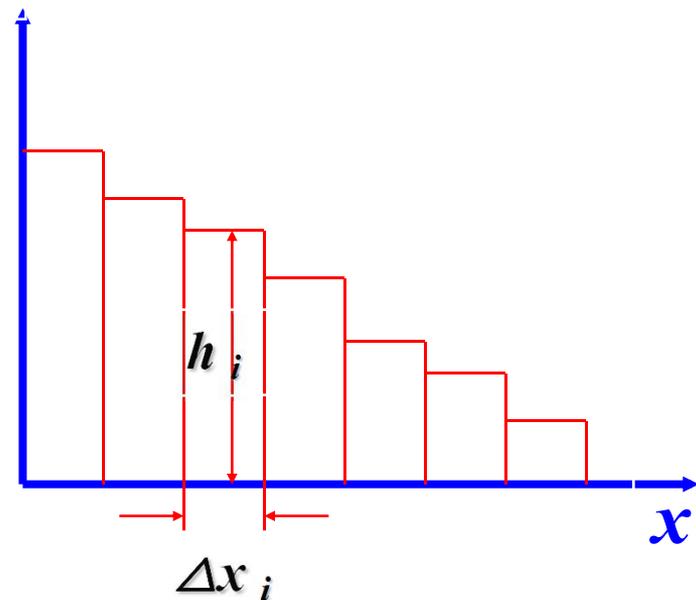
ΔN ----- x \longrightarrow $x + \Delta x$ 的粒子数

伽尔顿板实验

设第 i 个狭槽中累积的球的高度为 h_i ;

则狭槽内球占据的面积为 ΔA_i , ΔN_i 正比于面积:

$$\Delta N_i = C \Delta A_i = C h_i \Delta x_i$$



令 N 为球总数
$$N = C \sum_i h_i \Delta x_i$$

于是每个球落入第 i 个狭槽的概率为:

$$\Delta P_i = \frac{\Delta N_i}{N} = \frac{\Delta A_i}{A} = \frac{h_i \Delta x_i}{\sum_j h_j \Delta x_j}$$

$$\Delta P_i = \frac{\Delta N_i}{N} = \frac{\Delta A_i}{A} = \frac{h_i \Delta x_i}{\sum_j h_j \Delta x_j}$$

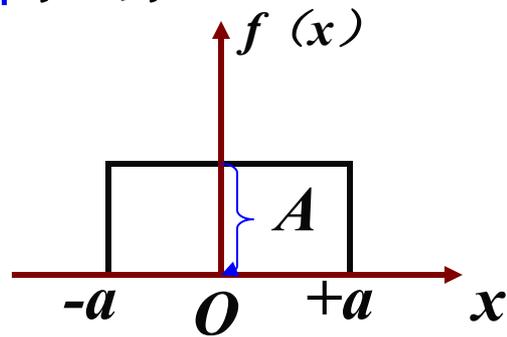
增量变为微分,求和变为积分: $dF(x) = \frac{dN}{N} = \frac{h(x)dx}{\int h(x)dx}$

令 $f(x) = \frac{h(x)}{\int h(x)dx}$ 则 $dF(x) = f(x)dx$

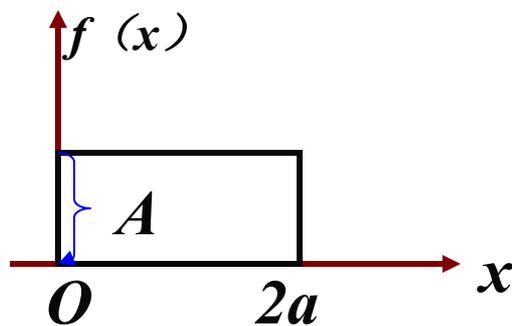
$$f(x) = \frac{1}{N} \frac{dN(x)}{dx} \quad \int f(x)dx = 1$$

$f(x)$ 称为球沿 x 的分布函数, 它代表了小球落入 x 附近单位区间的概率 $dF(x)/dx$, 或是球落在 x 处的概率密度。

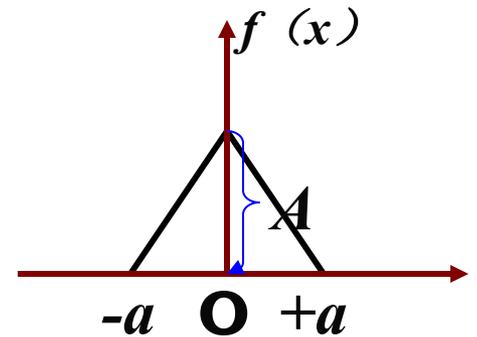
例4-2: 在下图中列出某量 x 的值的三种不同概率分布函数图线。试对于每一种图线求出常量 A 的值, 使在此值下该函数成为归一化函数。然后计算 x 和 x^2 的平均值, 在图 (a) 情形下还应该求出 $|x|$ 平均值。



(a)



(b)

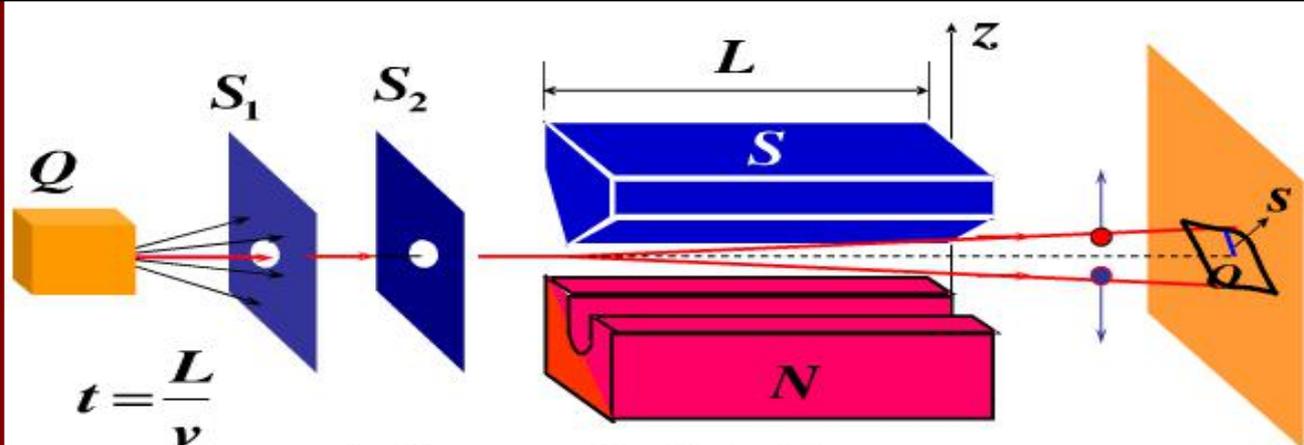
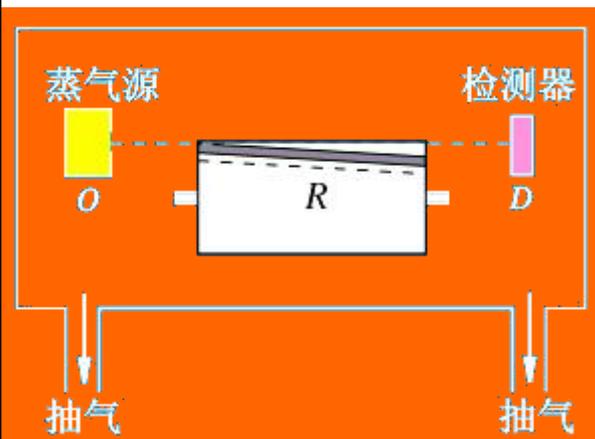


(c)

解: (a) 按照归一化条件, 概率分布曲线下面的面积为1, 则

$$[+a - (-a)] \times A = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{2a}$$

斯特恩实验

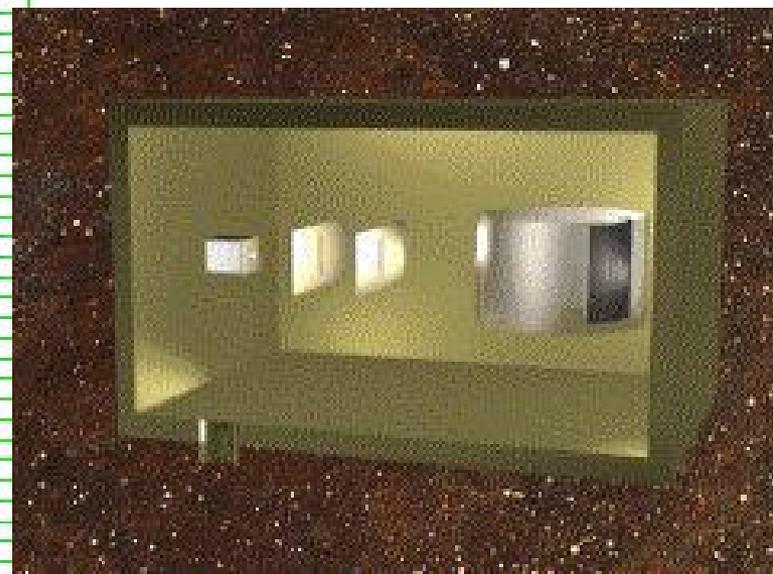
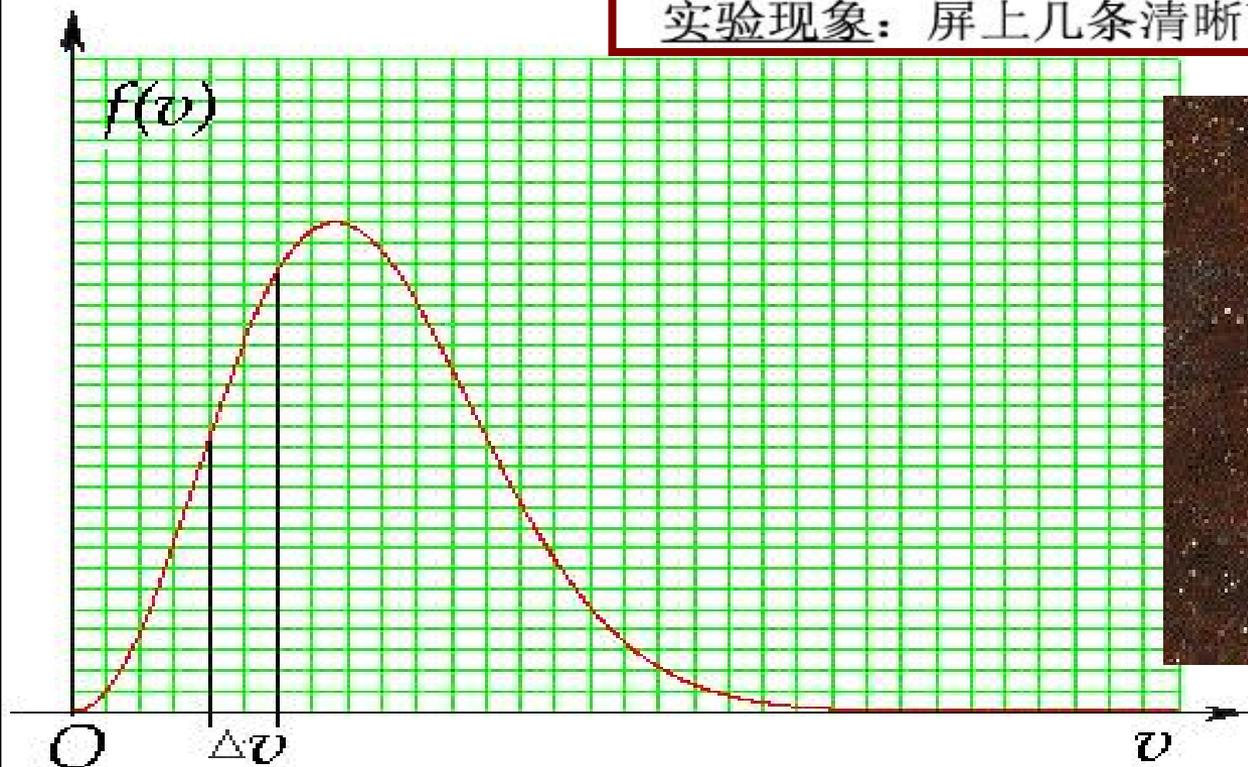


$$t = \frac{L}{v}$$

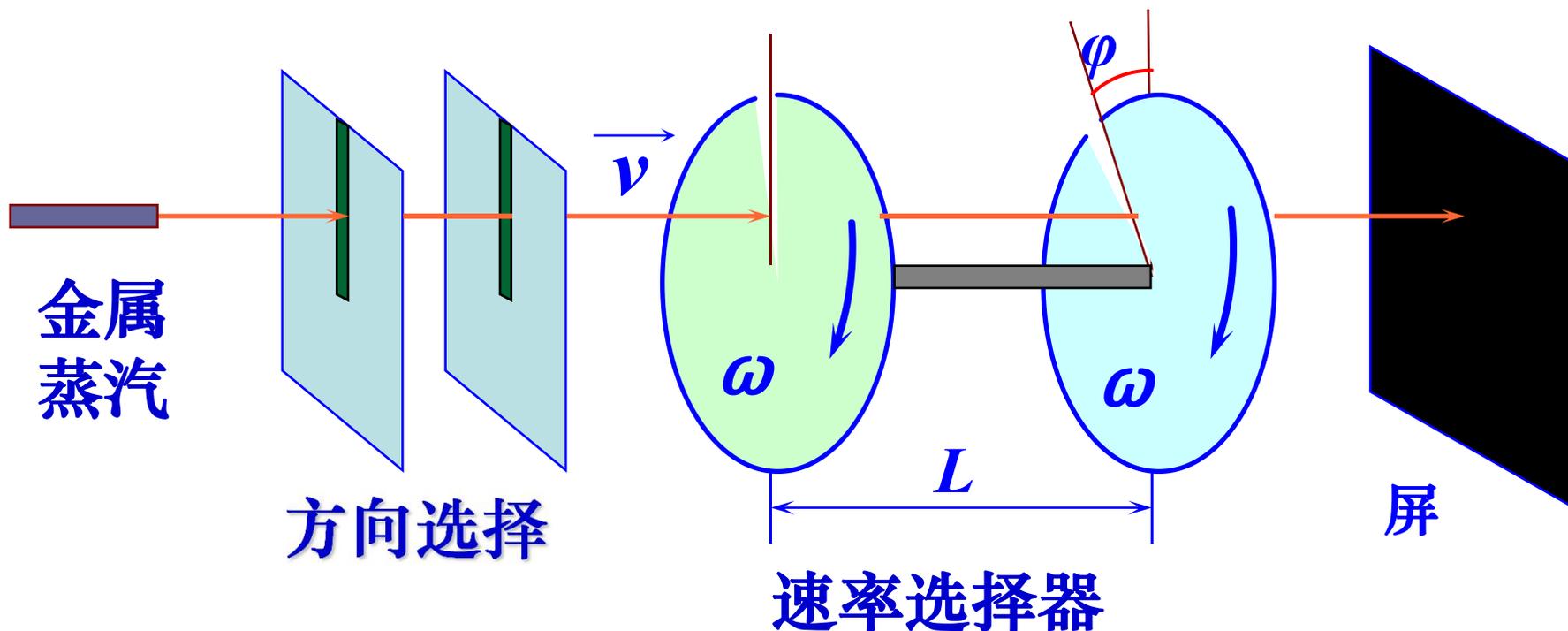
$$s = \frac{1}{2} a t^2 = \frac{1}{2} \frac{f_z}{M} t^2 = \frac{1}{2M} \frac{\partial B}{\partial z} \left(\frac{L}{v}\right)^2 \mu_z$$

$\mu_z > 0$ 向上偏转 $\mu_z < 0$ 向下偏转

实验现象：屏上几条清晰可辨的黑斑



二、分子速率分布的测定

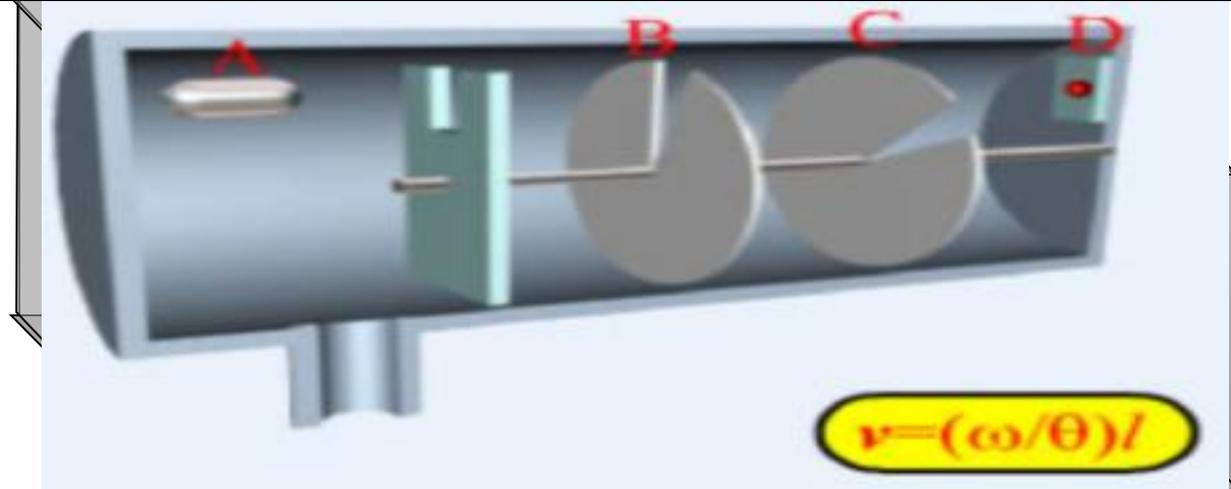


$$t_1 = \frac{L}{v}, \quad t_2 = \frac{\phi}{\omega} \quad \text{令 } t_1 = t_2 \text{ 得: } v = \frac{L}{\phi} \omega$$

只有满足此条件的分子才能同时通过两缝。

通过改变 ω 可获得不同速率区间的分子。

测量原理



(1) 能通过细槽到达检测器 D 的分子所满足的条件；

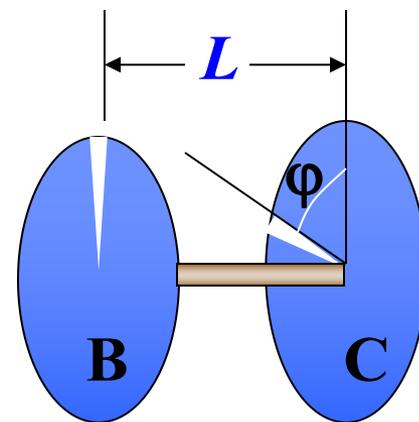
$$\frac{L}{v} = \frac{\varphi}{\omega} \rightarrow v = \frac{\omega}{\varphi} L$$

(2) 通过改变角速度 ω 的大小，选择速率 v ；

(3) 通过细槽的宽度，选择不同的速率区间

$$|\Delta v| = \frac{\omega L}{\varphi^2} \Delta \varphi = \frac{v}{\varphi} \Delta \varphi$$

(4) 沉积在检测器上相应的金属层厚度必定正比相应速率下的分子数。



1859年麦克斯韦从理论上得到速率分布定律。

1920年斯特恩从实验上证实了速率分布定律。

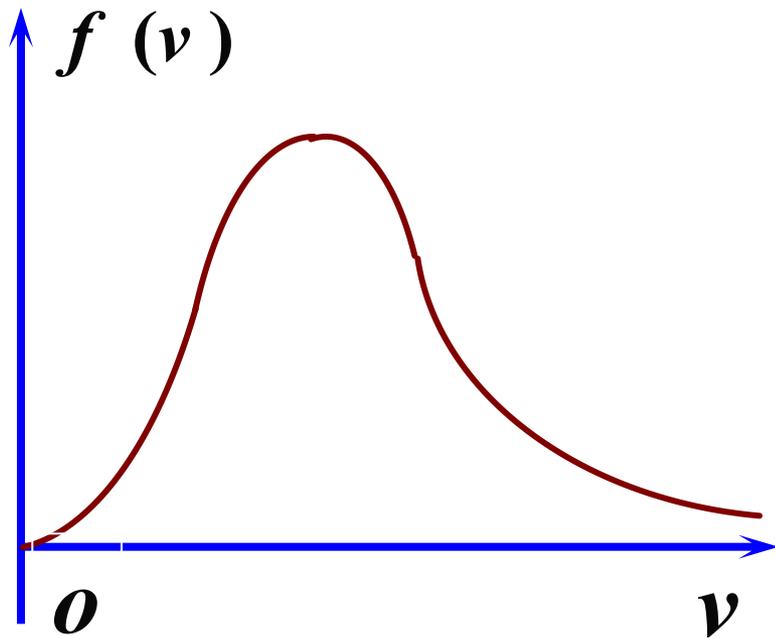
分子实验数据
速率分布的

速率区间 (m.s ⁻¹)	百分数
< 100	1.4 %
100~200	8.1 %
200~300	16.5 %
300~400	21.4 %
400~500	20.6 %
500~600	15.1 %
600~700	9.2 %
700~800	4.8 %
800~900	2.0 %
> 900	0.9 %

三、麦克斯韦分子速率分布定律

ΔN : $v \rightarrow v + \Delta v$ 的分子数;

$\frac{\Delta N}{N}$: $v \rightarrow v + \Delta v$ 分子数占总分子数的百分比。



速率分布函数:

$$f(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{N \Delta v} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$$
$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

$f(v)$ 物理意义：速率在 v 附近的单位速率间隔内的分子数占总分子数的百分比，或某分子速率出现在 v 附近的单位速率间隔内的概率。

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

满足归一化条件：
$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$$

如果确定了速率分布函数 $f(v)$ ，就可以用积分的方法求出分布在任一有限速率范围 $v_1 - v_2$ 内的分子数占总分子数的比率

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

对于与气体热运动速率有关的物理量 $F_{(v)}$ ，其平均值为

$$\bar{F}_{(v)} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} F_{(v)} dN_v = \int_0^{\infty} F_{(v)} f_{(v)} dv$$

问题：已知 $f(v)$ 是速率分布函数，说明以下各式的物理意义：

$$f_{(v)} dv$$

$$nf_{(v)} dv$$

$$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

$$\int_{v_1}^{v_2} Nf(v) dv$$

$$\int_{v_1}^{v_2} vf(v) dv$$

$$\int_{v_1}^{\infty} v^2 f(v) dv$$

麦克斯韦速率、速度分布率

麦克斯韦速率分布率表达式为

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

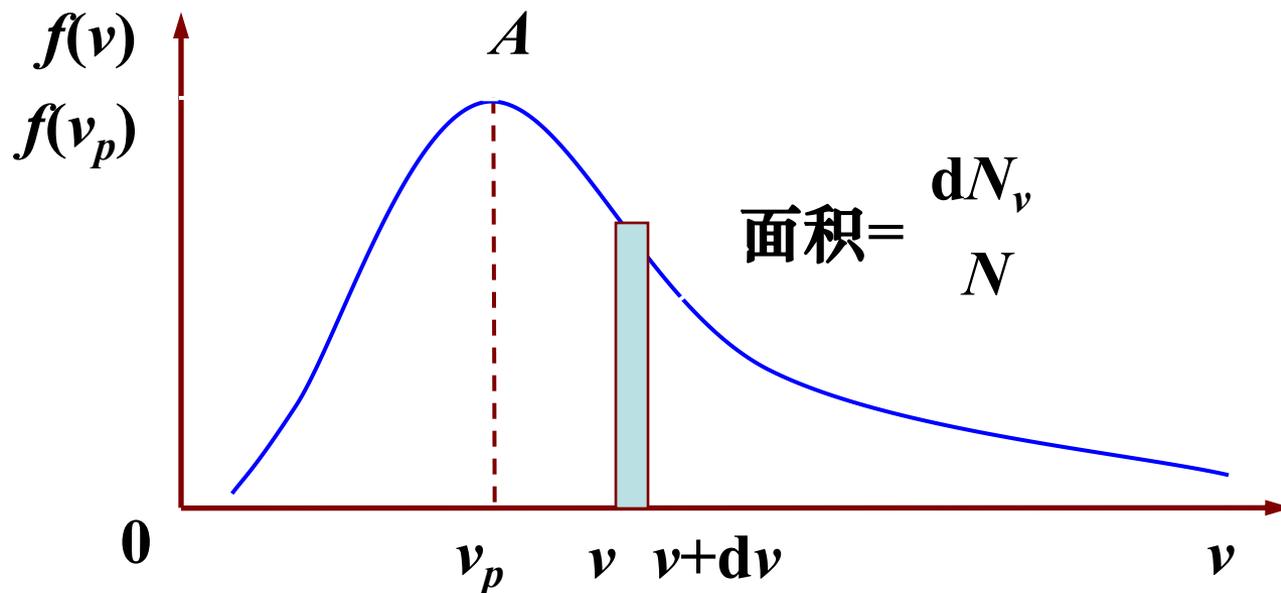
麦克斯韦速度分布率表达式为

$$F(\vec{v}) = \frac{dN_{(v_x, v_y, v_z)}}{Ndv_x dv_y dv_z} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

麦克斯韦分布律的性质与特征

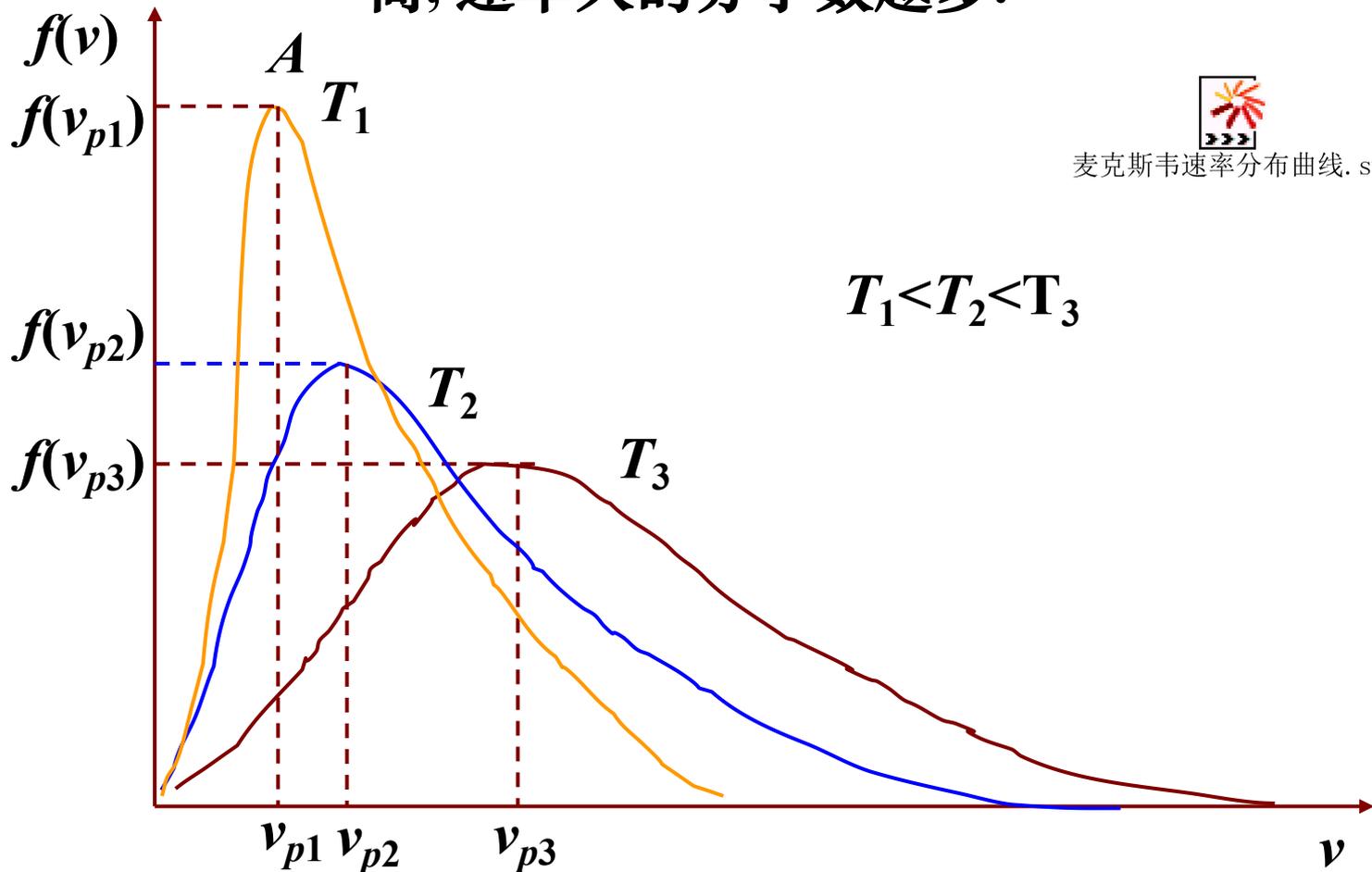
麦克斯韦速率分布率适用于平衡态的气体

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

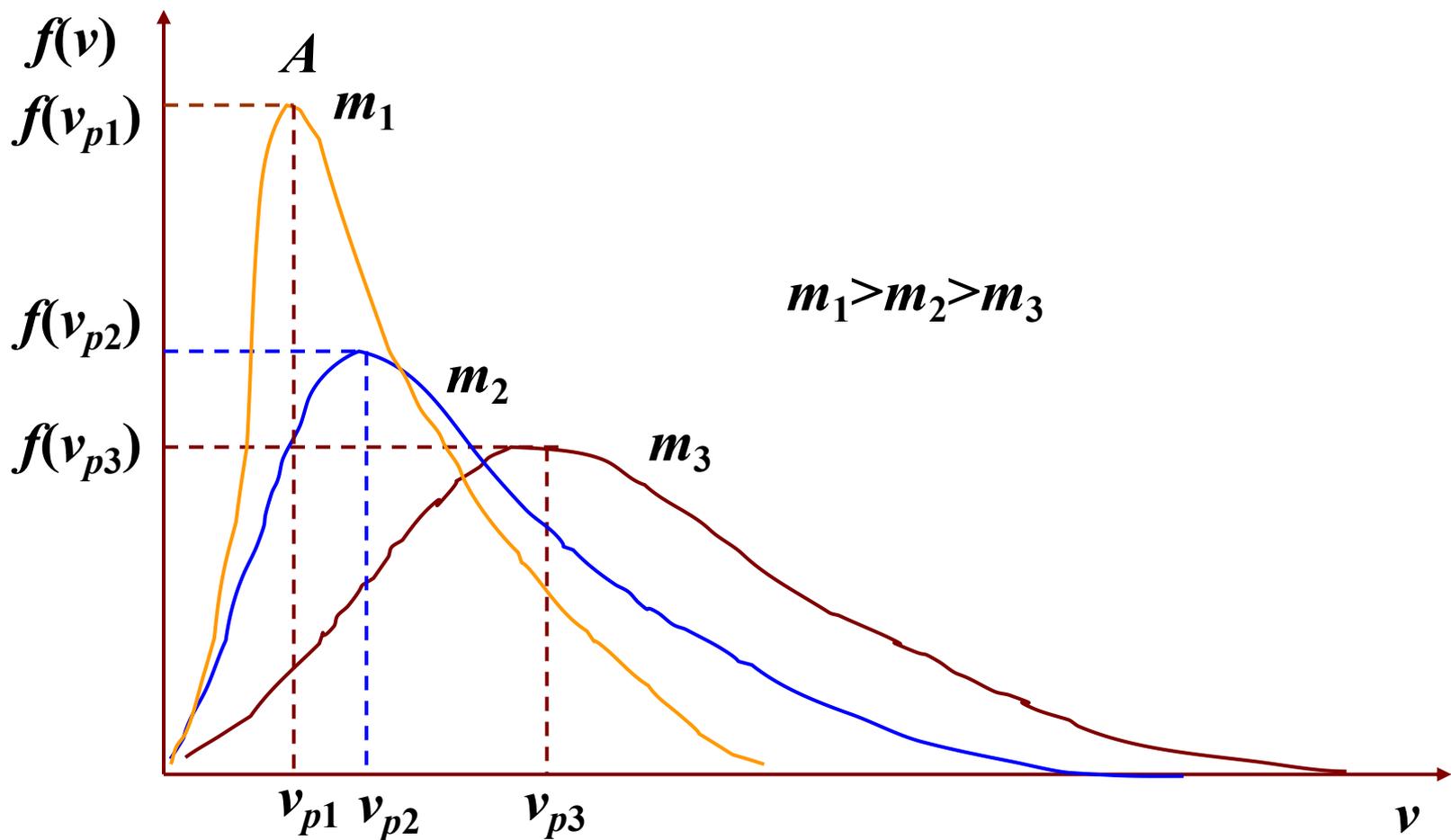


曲线的特点:

- ◆ 有最大值 v_p , 一边无限延伸, 最小值为0($v=0$ 时).
- ◆ 温度 T 变化: 当 T 升高时, A点右下移, 分布变平坦. 温度越高, 速率大的分子数越多.



- ◆ 粒子质量 m 变化:当 m 增大时, A点左上移, 分布变陡峭.
- ◆ 粒子质量越大, 速率大的分子数越少.



注意：应用麦克斯韦分布律计算有关问题时，常用到一些广义函数积分的递推公式，在此列出供查阅

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

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x dx = \frac{1}{2a}$$

亦可直接查阅定积分 $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx$ 积分表

麦克斯韦分布律的应用

(1) 平衡态下微观粒子的三种速率

1) 最概然速率(最可几速率) v_p ---出现概率最大的速率

$$\left. \frac{d}{dv} f(v) \right|_{v=v_p} = 0$$

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

$$2v_p - \frac{m}{\kappa T} v_p^3 = 0$$



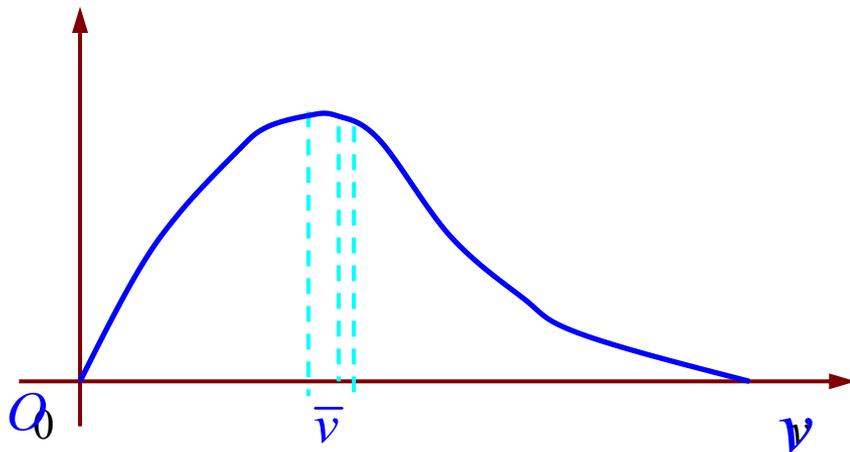
$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

2) 平均速率

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f_{(v)} dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

3) 方均根速率

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f_{(v)} dv = 3kT/m \quad \longrightarrow \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$



三种速率在不同的问题中各有自己的应用

例4-3: 气缸有单原子理想气体，若绝热压缩使容器减少一半，问气体分子的平均速率变为原来的几倍？

解： $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \quad \therefore \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$

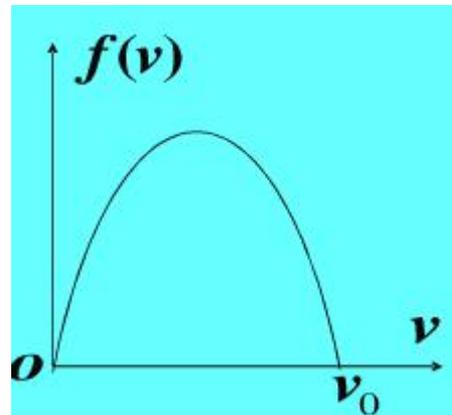
绝热过程 $TV^{\gamma-1} = C$

$$\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}}$$

单原子分子 $\gamma = 5/3 \quad \therefore \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} = (2)^{\frac{1}{3}} = 1.26$

4-9 设想有N个气体分子，其速率分布函数为 $f(v) = \begin{cases} Av(v_0 - v) & 0 \leq v \leq v_0 \\ 0 & v > v_0 \end{cases}$

试求：(1)A；(2)最可几速率，平均速率和方均根；(3)速率介于 $0-v_0/3$ 间分子数；(4)速率介于 $0-v_0/3$ 间的气体分子的平均速率。



解：(1)由归一化条件 $\int_0^{v_0} Av(v_0 - v)dv = \frac{A}{6}v_0^3 = 1 \Rightarrow A = 6/v_0^3$

(2)最可几速率： $\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_p} = A(v_0 - 2v)|_{v_p} = 0 \Rightarrow v_p = v_0/2$

平均速率： $\bar{v} = \int_0^{\infty} vf(v)dv = \int_0^{v_0} \frac{6}{v_0^3}v^2(v_0 - v)dv = v_0/2$

方均根速率： $\sqrt{v^2} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 f(v)dv} = \sqrt{\int_0^{v_0} \frac{6}{v_0^3}v^3(v_0 - v)dv} = \sqrt{0.3}v_0$

(3)速率 $0-v_0/3$ 间分子数 $\Delta N = \int dN = \int_0^{v_0/3} Nf(v)dv = \int_0^{v_0/3} N \frac{6}{v_0^3}v(v_0 - v)dv = 7N/27$

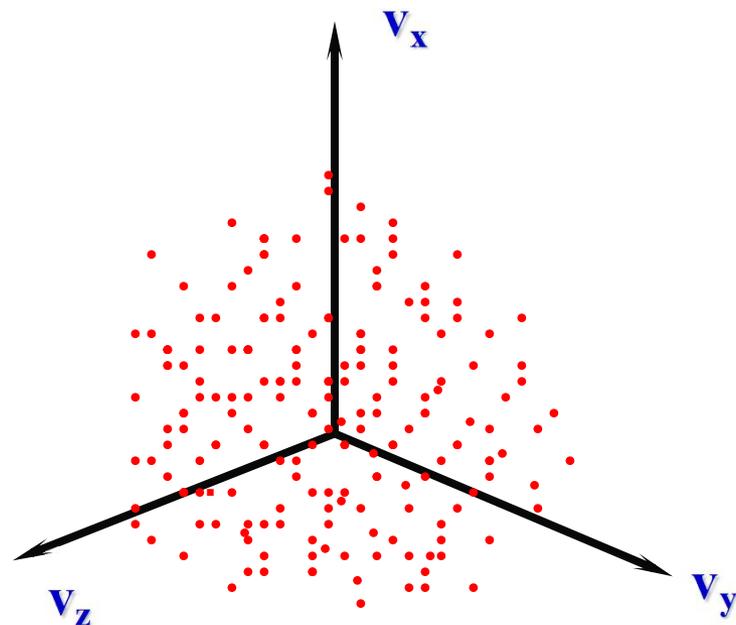
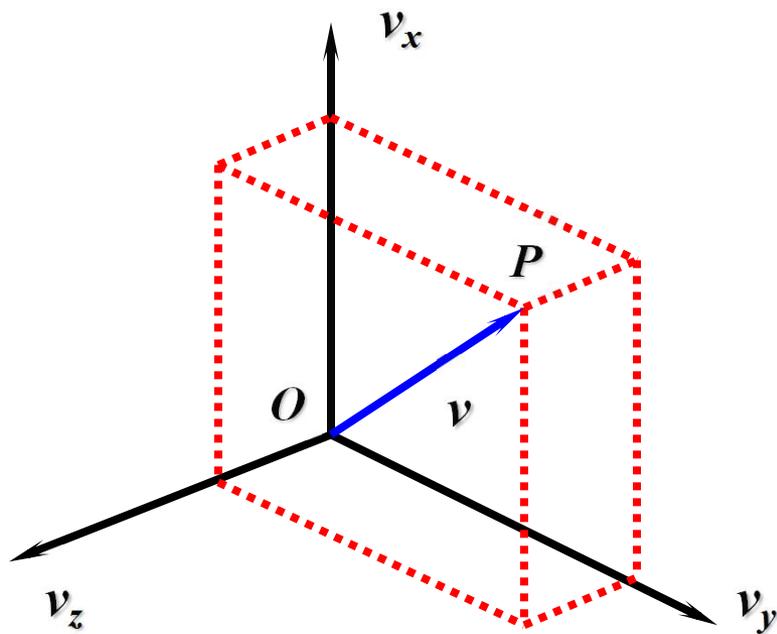
(4)速率介于 $0-v_0/3$ 间的气体分子的平均速率

$$\bar{v}_{0-v_0/3} = \frac{\int_0^{v_0/3} Nf(v)dv}{\int_0^{v_0/3} dN} = \frac{\int_0^{v_0/3} N \frac{6}{v_0^3}v(v_0 - v)dv}{7N/27} = \frac{3v_0}{14}$$

§ 4-3 麦克斯韦速度分布

一、速度空间

以速度矢量的三个分量为轴组成的直角坐标系所确定的空间为**速度空间**。



速度空间的代表点

代表点： 在速度空间，仅以速度矢量的端点来表示这一矢量的点。

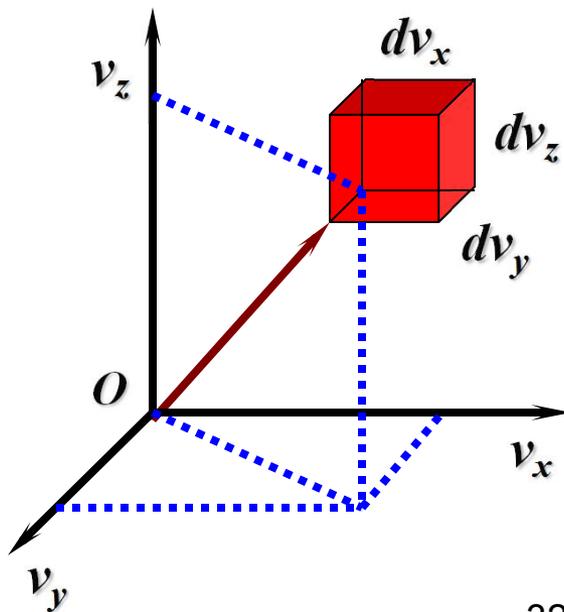
在 $v_x \sim v_x + dv_x$, $v_y \sim v_y + dv_y$, $v_z \sim v_z + dv_z$ 区间内划出一个体积为 $dv_x dv_y dv_z$ 微分元。

微分元中的代表点数目：

$$dN(v_x, v_y, v_z)$$

速度分布函数： $f(v_x, v_y, v_z)$

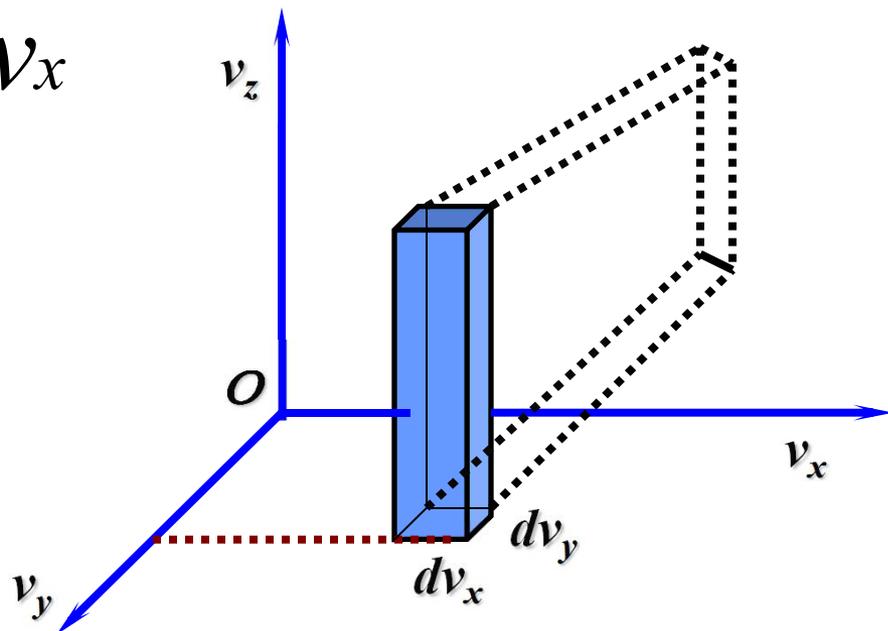
$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N dv_x dv_y dv_z}$$



在速度空间中划出一个垂直于 v_x 轴的厚度为 dv_x 的无穷大平板,不管速度 y 、 z 分量如何,只要速度的 x 分量在 $v_x \sim v_x + dv_x$ 范围内,则所有这些分子代表点都落在此平板中。

$$\frac{dN(v_x)}{N} = f(v_x)dv_x$$

$f(v_x)dv_x$ 为分子 x 方向速度的概率分布函数。



由相互独立的同时事件概率相乘法则可知：

$$\begin{aligned}\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} &= f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z \\ &= f(v_x)dv_x \cdot f(v_y)dv_y \cdot f(v_z)dv_z\end{aligned}$$

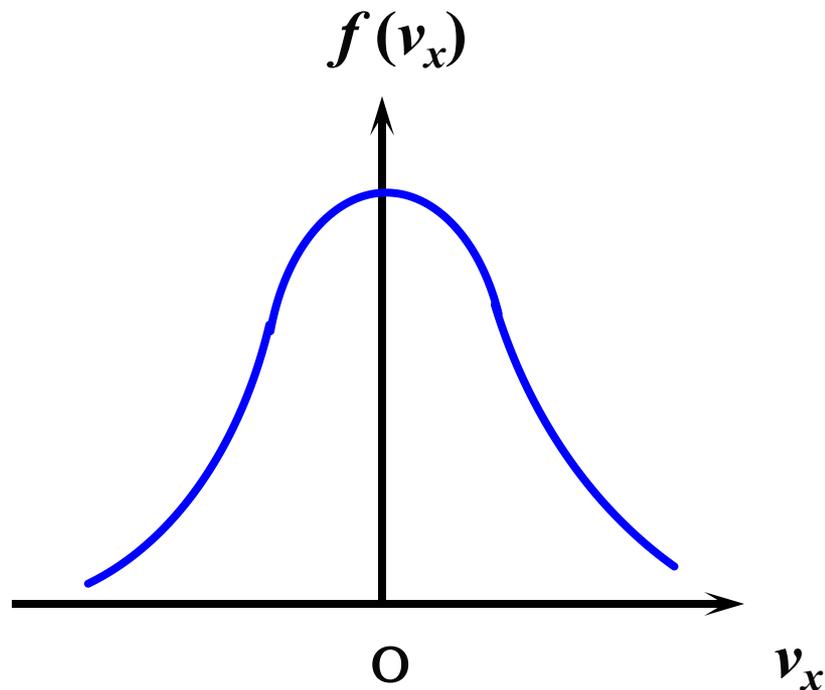
二、麦克斯韦速度分布

$$\begin{aligned}& f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z\end{aligned}$$

其中 $f(v_x)dv_x = \frac{dN(v_x)}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2kT}\right] dv_x$

麦克斯韦速度分布(*velocity distribution*)图线

(1) 分子按速度分量 v_x 的分布图线是一条关于 $v_x = 0$ 值对称的曲线;

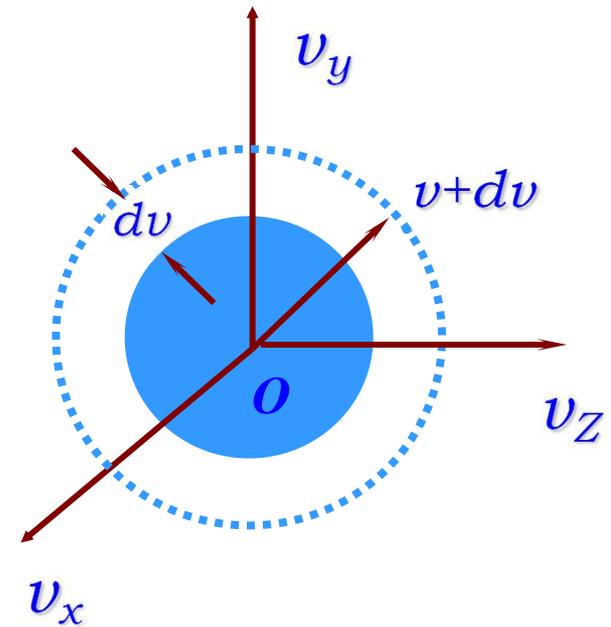


(2) 在相等的速率间隔 dv_x 中, $|v_x|$ 越小的分子所占比率越大。在 $v_x = 0$ 附近的比率最大。

三、麦氏速度分布导出速率分布

麦克斯韦速度分布不考虑气体分子间的相互作用，只适用处于平衡态的理想气体。

在速度空间中，所有分子速率介于 $v \sim v+dv$ 范围内的分子代表点应落在以原点 O 为球心， v 为半径，厚度为 dv 的一薄层球壳中。



球壳的体积为 $4\pi v^2 dv$

根据分子各向同性的假设，球壳内
代表点数为 $dN_v = D(v) \cdot 4\pi v^2 dv$

代表点的数密度 $D(v) = \frac{dN_v}{dv_x dv_y dv_z}$

$$D(v) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

$$\frac{dN_v}{N} = f(v) dv$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv$$

§ 4-4 玻尔兹曼分布

一、玻尔兹曼分布

麦克斯韦速度分布率

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = \frac{dN}{N}$$
$$= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right] dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

$$E_K = \frac{1}{2} m v^2$$

$$dN = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(-\frac{E_k}{kT} \right) dv_x dv_y dv_z$$

麦克斯韦速度分布推广到处于保守力场中的气体。

在平衡态，速度在 (v_x, v_y, v_z) 到 $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ ，而位置在 (x, y, z) 到 $(x + dx, y + dy, z + dz)$ 范围内的分子数为：

$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT} \right) dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

式中： n_0 是在气体分子的势能为零处，单位体积中所包含的各种速度的分子总数；

$E = E_k + E_p$ 为分子的总能量。

二、气体分子按势能分布

在坐标区间 $x \sim x+dx, y \sim y+dy, z \sim z+dz$ 内具有所有各种速度的分子数为：

$$\begin{aligned}dN' &= \iiint dN \\ &= n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) dx dy dz \\ &\quad \cdot \iiint \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{kT}\right) dv_x dv_y dv_z \\ &= n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) dx dy dz\end{aligned}$$

根据归一化条件，上式积分项的数值为 **1**。

在势能 ε_p 处，单位体积中具有各种速度的分子数 n 为：

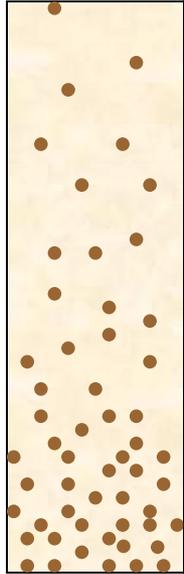
$$n = \frac{dN'}{dxdydz} = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right)$$

此式即**分子按势能的分布规律**，是玻尔兹曼分布律的一种常用形式。

①表示分子处于势能较高的位置的概率较小，即分子将优先占据势能较低的状态；

②若在重力场中 $\varepsilon_p = mgz$ ，则任意高度 z 处单位体积内的分子数为：

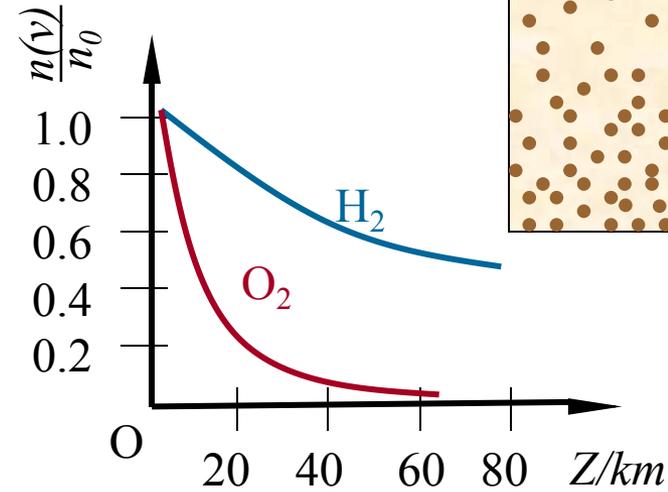
$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{\mu gz}{RT}\right)$$



此式即重力场中微粒按高度的分布规律。

在重力场中气体的分子数密度 n 随高度的增大按指数减小。

$$H = \frac{kT}{mg} = \frac{RT}{M_{mol}g}$$



大气标高 H 是粒子按高度分布的特征量，它反映了气体分子热运动与分子受重力场作用这一对矛盾。

③在温度一定时，大气压强随高度按指数规律减小。

$$P = nkT = n_0 kT \exp\left(-\frac{\mu gz}{RT}\right)$$
$$= P_0 \exp\left(-\frac{\mu gz}{RT}\right)$$

玻尔兹曼分布是普遍的规律。

对于处于平衡态气体中的**原子、分子、布朗粒子**及液体、固体中的**很多粒子**，一般都可用玻尔兹曼分布(粒子之间相互作用很小可予忽略)。

玻尔兹曼因子表示在一定温度时，分子或粒子处于能量差为 $E_1 - E_2$ 两种不同状态上的粒子数密度之比。

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

$$n_1 = n_2 \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) \longrightarrow T = \frac{E_1 - E_2}{k \ln(n_1 / n_2)}$$

它表示处于平衡态的系统，在两个不同能量状态上的**粒子数的比值**与系统的**温度及能量之差**之间有**确定的关系**。

例4.4：求上升到什么高度时大气压减为地面的75%？设空气温度为 0°C ，空气的摩尔质量为 $2.89 \times 10^{-2} \text{ Kg.mol}^{-1}$ 。

解： $\because P = P_0 e^{-\mu gh/RT} \quad \therefore \frac{P}{P_0} = e^{-\mu gh/RT}$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\mu gh}{RT} \quad h = -\frac{RT}{\mu g} \ln \frac{P}{P_0}$$

$$h = -\frac{8.31 \times 273}{0.0289 \times 9.8} \ln 0.75 = 2300 \quad (\text{m})$$

例4.5: 星体周围大气的稳定性。试计算气体在大气中的逃逸速率与方均根速率之比。其中：大气温度 $T=290\text{K}$ ，地球质量 $M_e=6.0 \times 10^{24}\text{Kg}$ ，地球半径 $R_e=6.4 \times 10^6\text{m}$ 。

解: 设离地球中心无穷远处引力势能为零，则

$$E_p = G \frac{M_e m}{R_e}$$

分子逃逸条件： $E_p = E_k = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v_{\text{逃}} = \sqrt{\frac{2GM_e}{R_e}}$

而对于气体分子，其方均根速率为： $\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$

故两速率之比： $K = \frac{v_{\text{逃}}}{\sqrt{\bar{v}^2}} = \sqrt{\frac{2GM_e \mu}{3R_e RT}} \propto \sqrt{\frac{\mu}{T}}$

气体种类	氢气	氦气	氮气	氧气	CO ₂
速率之比	5.9	8.3	22.1	23.6	27.7

①气体的两速率比愈小表明分子愈容易逃脱地球引力场作用空间；这是大气层中氢气和氦气成份远小于氮气和氧气的原因之一。

②由 K 的表达式知：

由臭氧层破坏形成温室效应及植被破坏因素引起的温度升高就会降低地球周围大气 K 值，从而改变大气结构并影响其稳定性，直接威胁人类生存环境。



§ 4.5 能量按自由度均分定理

研究气体的能量时, 气体分子不能再看成质点, 微观模型要修改, 因为分子有平动动能, 还有转动动能, 振动动能.

1、自由度

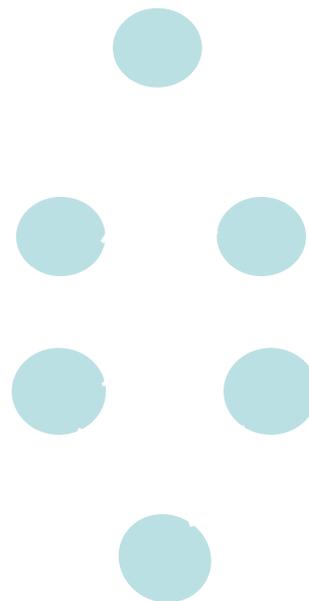
确定运动物体在空间位置所需要的独立坐标数目.

气体分子运动自由度:

单原子分子: 3个平动自由度, $i=3$

双原子分子: 刚性 $i=5$
非刚性 $i=6$

多原子分子: 刚性: $i=6$
非刚性: $i \leq 3n$



2、能量按自由度均分定理

理想气体的平均平动能为 $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}\kappa T$

$$\therefore \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_z^2}$$

在平衡状态下 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$

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

分子在每个平动自由度上的平均动能相等, 都等于 $\kappa T/2$.

推广:平衡态时,任何一种运动或能量都不比另一种运动或能量更占优势,在各个自由度上,运动的机会均等且能量均分。

能量按自由度均分定理:

在温度为T的平衡态下,物质分子的任何一个自由度上均分配有 $kT/2$ 的平均热运动动能.

分子的平均总能量
$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(t + r + 2s)kT$$

t: 平动自由度数; **r**: 转动自由度数; **s**: 振动自由度数

单原子

刚性双原子

非刚性双原子

刚性多原子

非刚性多原子

$$i=3$$

$$i=5$$

$$i=7$$

$$i=6$$

$$i=?$$

3、理想气体的内能与热容

理想气体(刚性分子)的内能, 是系统内全部分子的平动动能和转动动能之和。

1mol理想气体的内能:
$$U_{\text{mol}} = N_A \left(\frac{i}{2} kT \right) = \frac{i}{2} RT$$

γ mol理想气体的内能:
$$U = \frac{i}{2} \gamma RT$$

理想气体的内能是温度的单值函数 $U = U(T)$

根据定义

$$C_{V,m} = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} = \frac{1}{2} (t + r + 2s) R = \begin{cases} \frac{3}{2} R & \text{单原子分子气体} \\ \frac{5}{2} R & \text{双原子刚性分子气体} \end{cases}$$

例题4-6 求在温度为**30°C**时氧气分子的平均平动动能, 平均动能, 平均能量以及 **4.0×10^{-3} kg**的氧气的内能.

解: 氧分子是双原子分子, 平动自由度 **$t=3$** , 转动自由度 **$r=2$** , 常温下, 可以认为分子是刚性分子, 不计振动.

平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_t = \frac{t}{2} kT = \frac{3}{2} kT = 6.28 \times 10^{-21} \text{ (J)}$

平均动能 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{t+r}{2} kT = \frac{5}{2} kT = 1.05 \times 10^{-20} \text{ (J)}$

平均能量 $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_k = 1.05 \times 10^{-20} \text{ (J)}$

内 能 $U = \frac{5}{2} \cdot \frac{M}{\mu} RT = 7.87 \times 10^2 \text{ (J)}$

分子	i	C_V	C_P	γ
单原子	3	$3/2 R$	$5/2 R$	$5/3$
双原子	5	$5/2 R$	$7/2 R$	$7/5$
非线性多原子	6	$6/2 R$	$8/2 R$	$4/3$

如果考虑到振动自由度， C_V 是温度的函数

H_2 的 C_V
值随温度
的变化

50K	500K	2500K
$\sim \frac{3}{2} R$	$\sim \frac{5}{2} R$	$\sim \frac{7}{2} R$
12.477	20.934	29.38

4、经典理论的缺陷和量子理论的定性解释

单原子理论与实际值符合得很好,双原子理论与实际值有明显的差别。

低温平动、常温转动、高温振动,经典理论无法解释。

量子理论: 平动连续,但分子转动、振动量子化。

1、振动能量的量子化 $U_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, n = 0, 1, 2, \dots$

在一定温度下,系统的 N 个分子可处在各个不同的振动状态或分布在各个能级上。

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{e^{-\frac{U_1}{kT}}}{e^{-\frac{U_0}{kT}}} = e^{-\frac{U_1 - U_0}{kT}} = e^{-\frac{\Delta U}{kT}}, \Delta U = h\nu$$

在低温下,即 $kT \gg h\nu = \Delta U$ 时, $n_1/n_0 \ll 1$,即 $n_0 \gg n_1$,分布在基态。

在温度升高，当 $kT=hf$ ， $T=hf/k=\theta_v$ 时，分子振动自由度被解冻，称之为振动特征温度。

2、转动能量的量子化

$$U_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

$$= hBJ(J+1),$$

$$J = 0, 1, 2, \dots; B = \frac{h}{8\pi^2 I}$$

同样可定义转动特征温度： $\theta_r = \frac{hB}{k}$

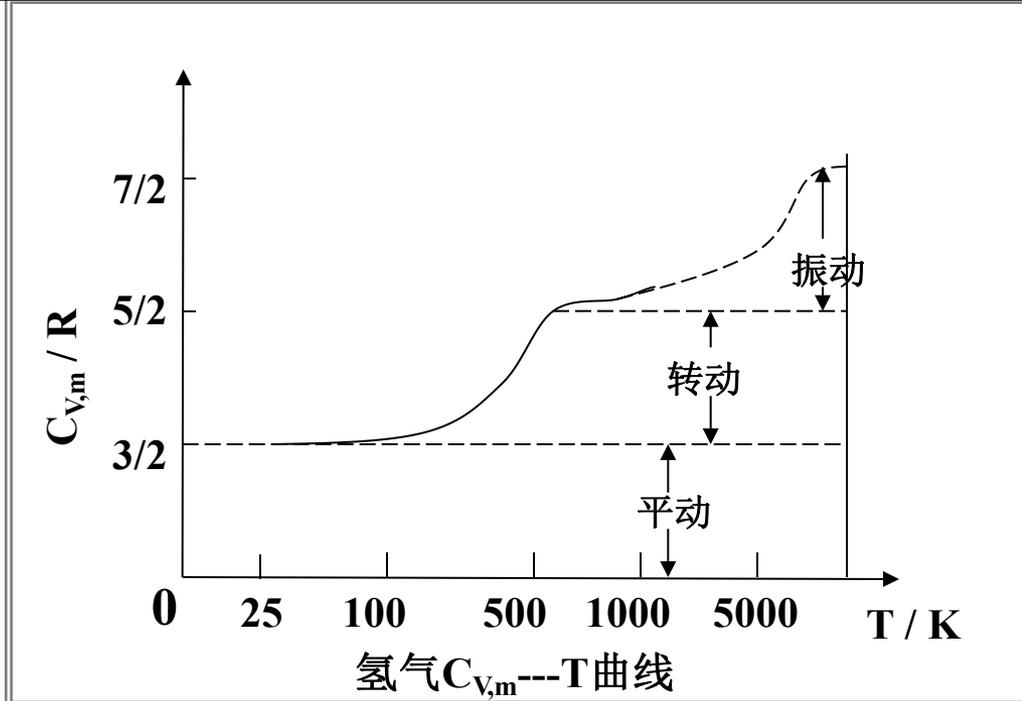
3、实验及量子理论可知双原子分子系统的 $C_{V,m}$

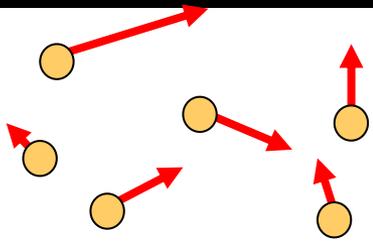
(1) $0-10^1\text{K}$, 分子只有平动, $C_{V,m} = 3R/2$;

(2) 300K , 分子只有平动+转动, $C_{V,m} = 5R/2$;

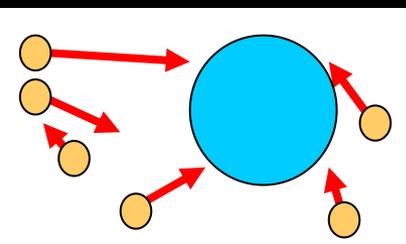
(3) 750K 以上, 分子只有平动+转动+振动, $C_{V,m} = 7R/2$;

对于多原子分子构成的气体，应根据实验事实和量子理论作相应地修正。





§ 4-6. 布朗运动



统计规律特点：稳定性；涨落现象。

涨落分为两类：围绕平均值的涨落、布朗运动。

布朗运动为分子动理论的基本假设提供了明显的实验证据。

爱因斯坦：分子热运动论所要求的静止液体中悬浮粒子的运动。

斯莫路乔夫斯大林基、朗之万等。

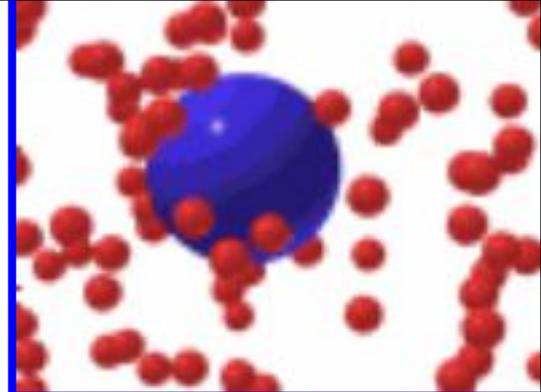
1、爱因斯坦对布朗运动的理论解释

(1) 布朗运动是持续不断的运动着的液体分子频繁地撞击布朗粒子（花粉）所引起的；

(2) 这些分子运动是如此复杂，以至只能对它们给布朗粒子（花粉）的影响作概率上描述，而把布朗粒子受它们的撞击看作是统计独立的。

著名的扩散方程：

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$



$t=0$ 时， N 个布朗粒子都集中在 $x=0$ 的位置，其解：

$$n(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n(x, t) dx = 2Dt$$

$$D = \frac{kT}{(6\pi\eta r)} = \frac{RT}{N_A (6\pi\eta r)}$$

$$dN = N\Phi(\Delta)d\Delta \Rightarrow \Phi(\Delta) = \frac{dN}{Nd\Delta}$$

表示一个粒子处于位移为 Δ 处单位位移间隔内的概率。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\Delta)d\Delta = 1 \quad \Phi(\Delta) = \Phi(-\Delta)$$

设 $n(x, t)$ 为时刻 t 、位于坐标 x 处单位体积内的粒子数，则在 $t+\tau$ 时刻，位于 x 处单位体积内的粒子数为

$$n(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} n(x + \Delta, t)\Phi(\Delta)d\Delta$$

$$\left. \begin{aligned} n(x, t + \tau) &= n(x, t) + \tau \frac{\partial n}{\partial t} \\ n(x + \Delta, t) &= n(x, t) + \Delta \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} + \dots \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$n + \tau \frac{\partial n}{\partial t} = n \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\Delta)d\Delta + \frac{\partial n}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\Phi(\Delta)d\Delta + \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \Phi(\Delta)d\Delta$$

2、朗之万方程

(1)描述布朗运动

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = f(t) + F'(t)$$

$f(t)$:粘滞阻力 $-\alpha v$;随机作用力 $F(t)$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\alpha \frac{dx}{dt} + F(t) + F'(t)$$



当不存在其它外力时 $F'(t)=0$ ，朗之万方程为

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\alpha \frac{dx}{dt} + F(t)$$

$$\overline{x\ddot{x}} = \frac{d}{dt}(\overline{x\dot{x}}) - \dot{\overline{x^2}} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \overline{x^2} - \dot{\overline{x^2}}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (\overline{mx^2}) - m\dot{\overline{x^2}} = -\frac{\alpha}{2} \frac{d}{dt} \overline{x^2} + \overline{x F(t)}$$

$$\frac{d}{dt} \overline{x^2} = \frac{d}{dt} \overline{x^2}, \frac{d}{dt} \overline{mx^2} = \frac{d}{dt} \overline{mx^2}$$

$$\frac{1}{2} \overline{m\dot{x}^2} = \frac{1}{2} kT$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \overline{x^2} + \frac{\alpha}{m} \frac{d}{dt} \overline{x^2} - \frac{2kT}{m} = 0$$

$$\overline{x F(t)} = \overline{x} \cdot \overline{F(t)} = 0$$

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha} t + C_1 e^{-\frac{\alpha}{m} t} + C_2$$

如果假设所有的粒子在 $t=0$ 时都处在 $x=0$ ，即 x 描述颗粒的位移，便得 $C_2=0$

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha} t \quad \overline{x^2} \text{与} t \text{成正比是随机过程的典型结果}$$

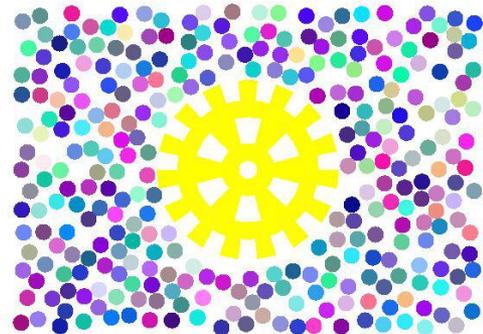
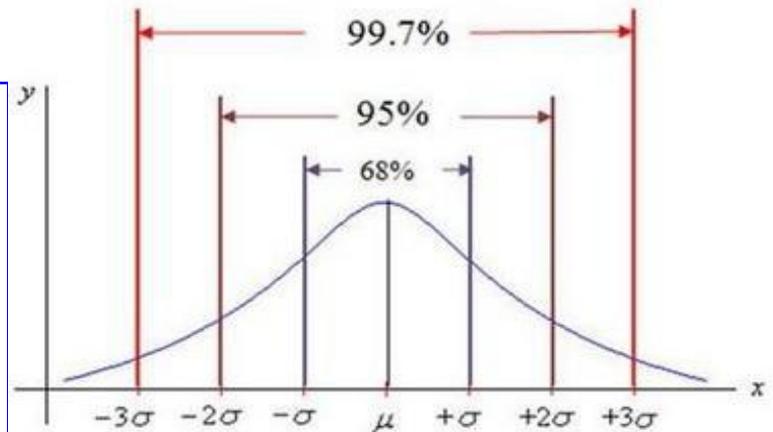
涨落耗散定理是接近平衡态的非平衡理论的重要内容：接近平衡但又处于不平衡的系统中有三种最基本的过程，这就是趋向平衡、线性输运和涨落。

三种过程本质上密切相关：

(1) 假定液体中某处的溶质浓度忽然比附近增高，因而局部偏离平衡，那下一时刻就会产生粒子流使得多余的溶质向浓度低的方向扩散。

(2) 扩散流比例于浓度梯度；扩散引起耗散，不过耗散是比例于扩散流平方的二阶效应。

(3) 无论局部的浓度增加是由于从外界注入溶质，还是来自内部涨落，随后发生的扩散过程是一样的。这是涨落耗散定理的物理基础。



3、佩兰实验

爱因斯坦并没有因为布朗运动理论而得到诺贝尔奖，但法国物理学家佩兰 (Jean Baptiste Perrin, 1870—1942) 却因为1908年以来证实爱因斯坦理论的实验研究获得1926年的诺贝尔物理学奖。获奖说明是“为了他关于物质离散结构特别是沉积平衡的发现”。

当时布朗运动实验的主要意义：证明了分子存在，且提供了测量阿佛伽德罗常数的一种新办法。

沉积平衡的直观实例发生在超速离心机：

高速旋转的处于水平位置的试管里，大小不同的颗粒在离心力作用下沿径向往外运动，越往外离心力也越大，但所受到的液体的黏滞阻力也越大，于是在一定半径处达到平衡。

现代分子生物学实验室里分离大小分子集团的重要手段之一。由沉积平衡定义的沉积系数 S ，在分子生物学中作为分子量的度量一直沿用至今，如： $23S_{rRNA}$ 确实比 $16S_{rRNA}$ 大，但并不成简单比例关系。

同年的诺贝尔化学奖颁给了瑞典人斯维德堡 (Theodor Svedberg, 1884—1971)，理由是“为了他关于弥散系统的工作”，而斯维德堡的诺贝尔演讲题目却是“超速离心机”。沉降系数 S 又称斯维德堡单位，并没有因为佩兰而改用 P 。

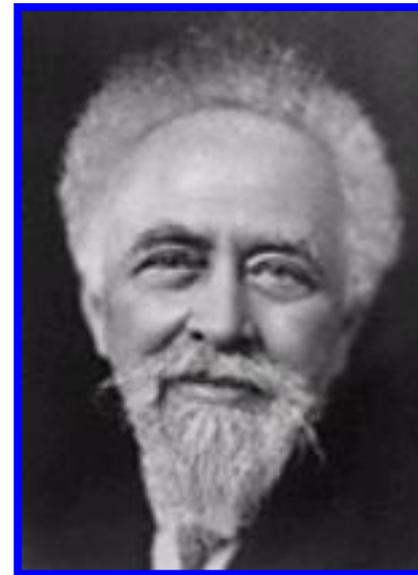
“It is necessary to be patient.”

- 1908年，佩兰和学生开始布朗运动的实验。
- (很多组员在第一次世界大战中阵亡。)
- 要证实爱因斯坦理论，需要制备大小归一的布朗粒子。
- 从藤黄中提取材料，重复使用离心机，经过数月天天不断工作，制备了合用样品。

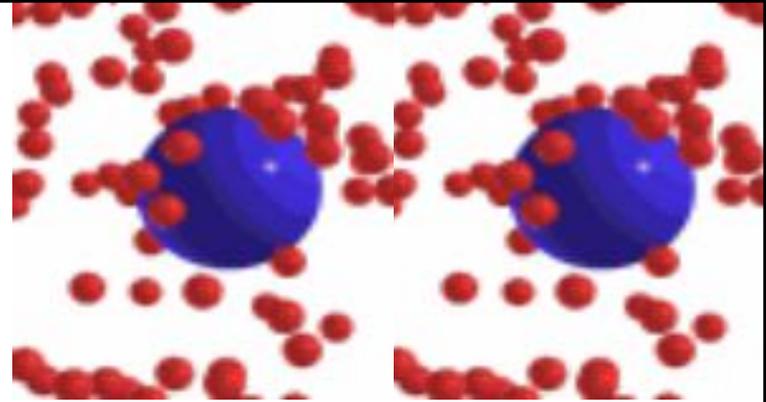
佩兰的实验组证实布朗粒子的扩散，按时间的平方根增加；
一系列的实验证实了爱因斯坦关于布朗运动的理论；
甚至奥斯华也认输，承认原子是真实的。



实验室用离心机



小结：



现代数理科学描述自然界，三种基本“逼近”模式：
周期、随机和混沌。

周期模式：以二体问题为典范，可从开普勒行星运动三定律、牛顿力学、狭义和广义相对论、从玻尔到狄拉克的氢原子模型，一直到杨氏对称关系（Yangian）。

混沌模式：一维非线性映射为可解实例，横跨尺度变换下的不变性、标度律、对称破缺、临界指数、符号动力学、分形与分维，乃至重正化群等重要概念。

随机模式：以布朗运动为试金石，涉及本部分提到和没有提到的方方面面。

总结

