

第 41-42 讲 分子运动论与统计物理

重力场中的压强分布

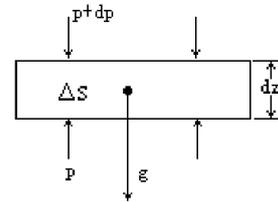
在麦克斯韦分布中，没有考虑有外场存在的情况，如重力场下的气体。当外场存在时，气体的分子数密度会随着空间位置的变化而变化，也就是做分子数密度 n 将成为坐标的函数

$$n = n(\vec{r})$$

在地球表面的重力场中，考虑到重力的方向是垂直于地面的，因此气体分子数密度应该是离地面高度的函数。设高度方向的坐标为 z ，则

$$n = n(z)$$

对于处于平衡态的重力场下气体，若在气体中取一高度为 dz ，底面积为 ΔS 的柱体（如图所示）。其下表面的压强为 p ，上表面的压强为 $p + dp$ ，则该气体柱受力平衡条件为



$$(p + dp)\Delta S + ndz\Delta S mg = p\Delta S$$

化简可得

$$dp + nmgdz = 0$$

或

$$\frac{dp}{dz} = -nmg$$

对于理想气体

$$pV = Nk_B T$$

而粒子数密度

$$n = \frac{N}{V}$$

则

$$p = nk_B T$$

带入之前压强对高度的微分

$$\frac{d}{dz}(nk_B T) = -nmg$$

对于热平衡态，温度是各处相同的，则上式变为

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

令 $z = 0$ 处粒子数密度为 n_0 ，对上式积分得

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

这就是重力场中粒子数密度随高度的变化，可以看到它是指数衰减的，越高的地方粒子数密度越小，衰减的速率为 $\frac{k_B T}{mg}$ 。由于粒子的摩尔质量为

$$m^{mol} = N_A m$$

则

$$\frac{k_B T}{mg} = \frac{RT}{m^{mol} g}$$

因此粒子数密度又可以写成

$$n = n_0 e^{-\frac{m^{mol} g z}{RT}}$$

在上式两边乘上 $k_B T$ 就可以把粒子数密度的变化改变成压强的变化，即

$$p = p_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}} = p_0 e^{-\frac{m^{mol} g z}{RT}}$$

其中 p_0 为 $z = 0$ 处压强。该式称为等温气压公式。由此可以反解高度随气压的变化为

$$z = \frac{RT}{m^{mol} g} \ln \frac{p_0}{p}$$

因此通过测定大气压强的变化可以判断所在的高度。应注意对于真实大气而言并不是热平衡气体，其温度在不同高度是不同的，因此用此式测量会有偏差。在高度差不大的区域里温度变化不大，计算结果近似符合实际。

一般外场下的粒子数分布

在重力场中的粒子数分布 $n = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$ 中， mgz 为粒子的重力势能

$$U_g = mgz$$

因此又可以把随高度变化的粒子数分布写成

$$n = n_0 e^{-\frac{U_g}{k_B T}}$$

在一般情况下，气体受到一个外场作用，若其作用到单个粒子上的势能为 U ，则在此场作用下，粒子的数密度分布为

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{k_B T}}$$

对此式做微分得

$$dn = -\frac{dU}{k_B T} n_0 e^{-\frac{U}{k_B T}} = -\frac{dU}{k_B T} n$$

两边乘上 $k_B T$ ，并考虑 $n = N/V$ 得

$$dP = -ndU$$

由于在外场作用下粒子受外力为势能的负梯度，因此上式正是气体受力平衡条件。也就是说一小团气体在不同方向上的压力差大小等于在该方向上受到的外力。

玻尔兹曼分布律

上面讨论的是由于存在外场，粒子数在空间不同位置密度不同。之前还讨论过麦克斯韦速率分布，是说在任意时刻具有不同的运动速率的粒子数占总粒子数的比例为

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

在指数上可以看到存在粒子动能

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

因此麦克斯韦速率分布又可以写成

$$P(v) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}$$

将之和得到了粒子数密度的空间分布结合到一起，就得到了粒子数密度随空间和速率的分布函数

$$f_{MB} = P(v)n(\vec{r}) = n_0 \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} e^{-\frac{\epsilon+U}{k_B T}}$$

指数上的动能加势能正是粒子的机械能

$$E = \epsilon + U$$

则该分布又可以写成

$$n_{MB} = P(v)n(\vec{r}) = n_0 \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

这个分布称为麦克斯韦-玻尔兹曼能量分布率，常简称为玻尔兹曼分布率。在坐标介于 $x \sim x + dx$ ； $y \sim y + dy$ ； $z \sim z + dz$ 内，同时速度介于 $v_x \sim v_x + dv_x$ ； $v_y \sim v_y + dv_y$ ； $v_z \sim v_z + dv_z$ 内的粒子数为

$$dN = n_0 \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} e^{-\frac{E}{k_B T}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

其对空间和速度的总积分为总粒子数。

对于多原子分子，玻尔兹曼分布率中的动能可以从分子的整体平动扩展为包括了转动和振动所带来的能量。这也是能量均分原理的基础。

对玻尔兹曼常数的再思考

对于麦克斯韦速率分布

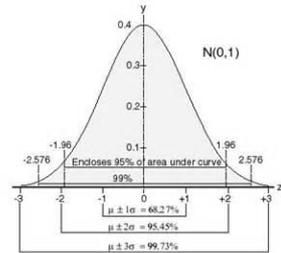
$$P(v) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

从数学上看，这是对于速率 v 的高斯分布。高斯分布是最一般的随机分布形式。

对于高斯分布函数

$$f(v) = A e^{-\frac{v^2}{2\sigma^2}}$$

σ 对应于分布的宽度， A 为归一化因子。在物理上，高温的气体分子的运动速度比低温的气体分子的运动速度要快，因此麦克斯韦速率分布中高斯函数的宽度就可以定义为温度。



气体的另外一个物理特征是气体分子有质量，不同的粒子质量不同。从实验中容易看到，对于在水中做布朗运动的花粉颗粒或空气中的灰尘，相同的温度下其速度比气体或水分子的运动速度要小很多。因此可以在高斯分布中提出质量项，并和速度平方项合在一起凑成动能项，将分布重写成

$$f(v) = A e^{-\frac{\epsilon}{T}}$$

此时的分布从随速度变化的高斯分布变为随动能的指数衰减分布，而温度则定义为衰减速度。这样的定义是否对于不同的分子定义出相同的温度可以从实验中来验证。至于玻尔兹曼常数，则为具体为温度定标后（如将水的三相点定义为273.16K）出现的定标比例系数。也就是说定标使得上式中的

$$T \rightarrow k_B T$$

在不同的单位制中比例系数不同。

由麦克斯韦速率分布可以计算分子运动速度的平方的平均值

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = \frac{3k_B T}{m}$$

之前从分子运动论得到的气体压强为

$$p = \frac{1}{3}nm\overline{v^2} = \frac{2}{3}n\bar{\epsilon}$$

则

$$p = \frac{1}{3}nm\frac{3k_B T}{m} = nk_B T = \frac{N}{V}k_B T$$

于是就得到了理想气体方程

$$pV = Nk_B T$$

能量均分定律

见之前讲义

统计物理基本假设

根据对物质微观结构及微观粒子相互作用的认识，用概率统计的方法，对由大量粒子组成的宏观物体的物理性质及宏观规律作出微观解释的理论物理学分支称为统计物理学，又称统计力学。分子运动论也是统计物理的一部分。在统计物理中，用系统中所有粒子的位置、速度等描述的每一个可能状态称为一个微观态。统计物理所做的统计就是针对这些微观状态的。系统的宏观状态是这些微观状态的统计结果。在统计前需做一些基本假设，这些假设不能由牛顿力学、电动力学、量子力学等推导出来。

- **等概率假设：**所有可能微观状态都是等价的，也就是说每个微观状态出现的概率是相同的。一个简单的例子就是扔硬币，如果同时扔两个硬币，并且对硬币做编号。每次扔出的硬币状态就是一个微观态，总共有四个微观态：（1 正 2 正）、（1 反 2 反）（1 正 2 反）和（1 反 2 正）。等概率假设就是说随机扔出的这四种状态出现的概率是相同的，都是 $1/4$ 。描述硬币的状态只需要用正反即可。但要描述气体就需要记录每个粒子的位置，速度。所有粒子的每一种位置、速度的组合就是一个微观态。等概率假设是说这些态出现的概率相同。当然对于不符合能量守恒，动量守恒等体系基本守恒律的状态是不计算在内的，比如室温下就不会有所有粒子静止的微观态，这破坏了能量守恒。
- **各态历经假设：**经过足够长的时间，系统会经历所有的微观状态。这是统计学的基本要求，从数学角度说要做一个精确的统计需要将所有可能态计算进去，那么就需要所有的状态都出现。但在物理上这其实是做不到的。如果用

连续函数描述每个粒子的位置和速度，那么显然这样描述出的微观态有无穷多。在有限的时间内是不可能走遍无穷多的状态的。即使将系统离散化，对于多数系统仍然无法完成各态历经。

可以用围棋做为例子。围棋盘有 361 个格点。每个格点可以有黑子、白子、无子三种状态。因此总共有

$$3^{361} \approx 1.74 \times 10^{172}$$

常温下气体每秒钟约有 10^{10} 次碰撞，若以此频率改变围棋状态，每个状态只走一次，则历经所有状态需要花费的时间为

$$1.74 \times 10^{172} / 10^{10} = 1.74 \times 10^{162} \text{s} \approx 5.5 \times 10^{154} \text{y}$$

从宇宙大爆炸开始就进行围棋状态的话，显然到现在也仅经历了极小的一部分状态（宇宙年龄 137 亿年）。

由于各态历经的实际不可完成性，人们提出一些替换的概念，如准各态历经。更好的理论则为系综理论。

全同粒子和态密度

若两个粒子我们无法区分它们，则将它们称为全同粒子。利用对于两个氢分子，我们就无法区分它们。当体系中有全同粒子的时候，体系某些微观状态就变的不可区分了，称这样的状态为简并态，其包含的状态数称简并度。我们会将这些不可区分的简并微观状态视为同一种状态。不同简并态的简并度不同。例如之前的仍硬币的例子。我们将两个硬币做了编号，其目的是要数清楚状态数。但两个硬币是一模一样的，不可区分，如果看到了一个硬币正面另一个硬币是反面的状态，我们没办法辨认这是（1 正 2 反）还是（1 反 2 正）。于是这两个态就变成一个态了，它出现的概率比其他两个态大了一倍。

细致平衡条件

对于平衡态，要满足等概率和各态历经假设，从一个微观态变到另一个微观态的概率应该和反过来的变化概率相同。这称为细致平衡条件。在玻尔兹曼分布率中是用粒子的能量来归类粒子的，

$$F(\text{State}) \propto e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

它描述的具有能量 E 的状态密度，这样的状态其实是简并态。而其中的指数项对应于简并的状态数。对于 E_1 态和 E_2 态两个状态，比例

$$\frac{F(\text{State2})}{F(\text{State1})} \propto e^{-\frac{E_2-E_1}{k_B T}}$$

称为玻尔兹曼因子。由细致平衡条件可知玻尔兹曼因子就是体系从 E_1 态转换为 E_2 态的概率。

量子统计

之前看到多原子分子的热容并不像用经典力学推导的结果那样表现。这是跟量子力学有关。由于分子很小，其中的原子间间距也很小，在这种情况下量子效应非常明显。在对微观粒子的相互作用研究中发现原子分子的能级是量子化的，意思是其能量的变化不是连续的，而是呈阶梯状跳跃的变化。如对氢原子来说，其中电子的基态能量为 -13.6eV ，但如果要提升其能量的话不能随意提升，比如将它提升为 -12eV 是不容许的。容许的更高的能量为 -3.4eV ，在高则为 -1.51eV 。我们将这种不连续的容许能量称为能级。

对于多原子分子，其整体的平动总是存在的，但要产生相对转动和振动则需要足够多的能量将其激发到这样的能级上去。将玻尔兹曼常数用电子伏来表示

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K} = 0.86 \times 10^{-4} \text{eV/K}$$

则在室温（300K）下，热运动所对应的能量为

$$\frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \times 0.86 \times 10^{-4} \times 300 = 0.0388 \text{eV}$$

而由量子力学得到的分子转动能级比这个值大约小一个数量级，因此在几 K 的温度下转动自由度不会对热容做贡献，而在几十 K 的温度下，转动能就会激发出来的。但对于振动能则比这个值大一个数量级，因此只有当温度到达几千 K 时，振动自由度才会对热容做贡献。同时温度对应的是粒子的平均能量，实际的分子能量有一部分会高于平均能量，其中还有少数能量更高以至于可以在低温的时候就激发出振动能和转动能，因此热容随温度的变化并不是简单的阶梯形。对于温度很高的情况，由于其能量远大于分子振动和转动能级，因此表现的就如经典粒子一样。