# 第七章  统计分布规律

# §7.1　经典描述

经典粒子

1. 颗粒性：质量、电荷等
2. 轨道运动
3. 可以分辨
4. 能量连续

**相空间：** 单粒子广义坐标和广义动量 $q_1, q_2, \ldots q_r, p_1, p_2, \ldots p_r$ 构成的 $2r$ 维空间

特点：

（1）粒子状态用相空间中的一个点表示

（2）相轨道（相迹）描述粒子运动状态随时间的改变

（3）$N$ 粒子系统的微观状态 需 $N$ 个代表点来描述

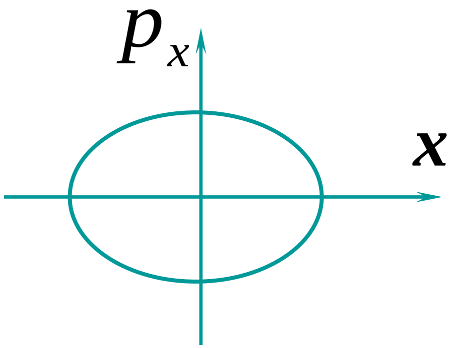
（4）相空间中的体积元：

$$d\omega = dq_1\, dq_2 \ldots dq_r \cdot dp_1\, dp_2 \ldots dp_r$$

# 相空间示例 线性谐振子

$$E=\frac{p_x^2}{2m}+\frac{1}{2}kx^2, k=m\omega^2 \Rightarrow \quad \frac{p_x^2}{2mE}+\frac{k}{2E}x^2=\frac{p_x^2}{a^2}+\frac{x^2}{b^2}=1$$

椭圆




$$a=\sqrt{2mE} \quad \mathrm{b}=\sqrt{\frac{2E}{k}}$$

$$S=\pi ab=\frac{2\pi E}{\omega}$$

# §7.2 量子描述

1 波粒二象性

2 不确定关系

3 波函数描写体系状态

4 状态的分立性

5 全同性原理

## 示例  线性谐振子

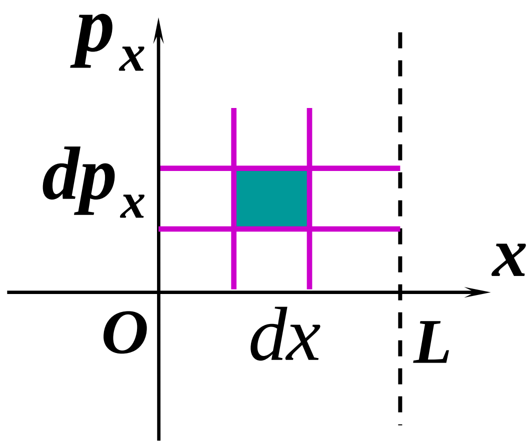
$$E=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad n=0,1,2,\cdots$$

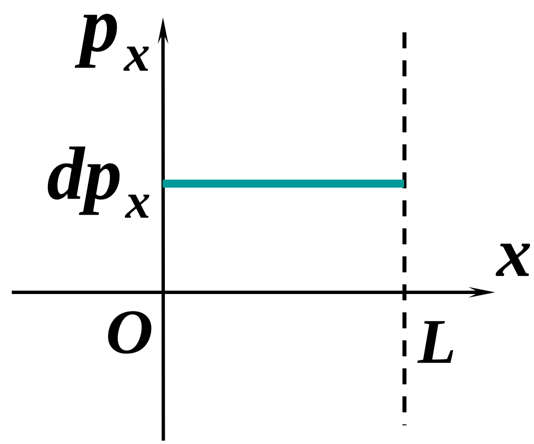
- 用一个量子数 $n$ 描述状态
- 各能级都是非简并的
- 能级间隔相同
- 存在零点能

相空间体积元: $d\omega = dq_1\, dq_2 \ldots dq_r \cdot dp_1\, dp_2 \ldots dp_r$

若对坐标不加限制，则成为 $Ldp_x$

三维情形下： $Vdp_x dp_y dp_z$



由不确定关系有

$$\Delta q_i \cdot \Delta p_i \approx h$$

$$\Delta q_1 \Delta q_2 \cdots \Delta q_r \cdot \Delta p_1 \Delta p_2 \cdots \Delta p_r \approx h^r$$

叫做相格：表示粒子的一个状态在相空间中占有的体积。

在相空间体积元 $d\omega$ 内粒子可能的状态数为

$$\frac{d\omega}{h^r} = \frac{dq_1 dq_2 \cdots dq_r \cdot dp_1 dp_2 \cdots dp_r}{h^r}$$

自由粒子的动量为

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x \qquad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y \qquad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z$$

故 $$dn_x = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_x \qquad dn_y = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_y \qquad dn_z = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_z$$

在体积$V$ 中，粒子的动量在间隔 $p_x \to p_x + dp_x$, $p_y \to p_y + dp_y$

$p_z \to p_z + dp_z$ 范围内的量子态数为

$$dn_x dn_y dn_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

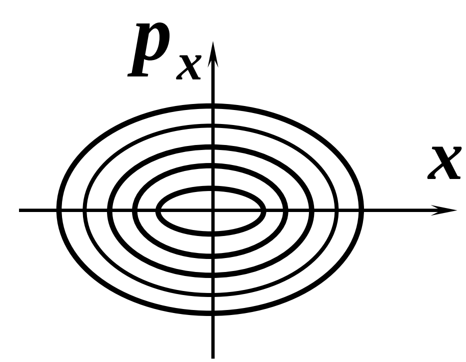
## 示例　线性谐振子

相空间的等能面是椭圆，面积为 $S=\pi ab=\dfrac{2\pi E}{\omega}$

能级为 $\boldsymbol{E}=\left(\boldsymbol{n}+\dfrac{1}{2}\right)\hbar\boldsymbol{\omega}$　　$\boldsymbol{n}=0,1,2,\cdots$

相邻两个状态之间所夹的面积为

$$\frac{2\pi}{\omega}\left(E_{n+1}-E_n\right)=\frac{2\pi}{\omega}\left((\mathrm{n}+1+\frac{1}{2})-(\mathrm{n}+\frac{1}{2})\right)\hbar\omega=h$$




粒子的一个状态在相空间中占有的体积为相格 $h^r$

# §7.3 微观状态的描述

## 全同粒子系统

具有完全相同属性（相同的质量、自旋、电荷等）的同类粒子所组成的系统。

## 近独立粒子系统

粒子之间的相互作用很弱，相互作用的平均能量远小于单个粒子的平均能量，因而可以忽略粒子之间的相互作用。将整个系统的能量表达为单个粒子的能量之和。

$$E=\sum_i \varepsilon_i$$

## 经典描述

全同粒子是可以分辨的。

将两个粒子的状态加以交换，则系统的状态不同的


任一粒子的状态发生变化， 则整个系统的状态发生变化

N个粒子系统的微观运动状态在相空间中要用$N$个点来表示，

$$q_{i1}、q_{i2}、\cdots q_{ir};\quad p_{i1}、p_{i2}、\cdots p_{ir}$$

共有 2$N$ 个变量

## 量子描述

A）全同粒子是不可分辨的，但定域系粒子可辨（定域系——粒子位置被限定）

B）粒子状态是分立的

粒子所处的状态叫量子态（单粒子态）

量子态用一组量子数表征

不同量子态的量子数取值不同

对于N个粒子的系统，就是确定各个量子态上的粒子数

# 补充

- 定域粒子：全同而又可辨的粒子。例如晶体中的原子或离子定域在其平衡位置附近作微振动、这些粒子就量子本性而然是不可分辨的（全同性），但可以根据粒子的位置对其加以区分（可分辨）。所以晶体中的原子或离子可看成是定域粒子。
- 在统计物理学中处于玻耳兹曼分布中的全同粒子是可分辨的。故定域系统也叫玻耳兹曼系统，并遵从玻耳兹曼分布。

(1) 玻耳兹曼系统：粒子可以分辨， 每个个体量子态上的粒子数不受限制，如定域系

(2) 玻色系统：自旋量子数为整数的粒子组成的系统

如光子自旋为1、$\pi$ 介子自旋为0

由玻色子构成的复合粒子

由偶数个费米子构成的复合粒子

粒子不可分辨，每个量子态上的粒子数不限（即不受泡利原理限制）

（3）费米系统：即自旋量子数为半整数的粒子组成的系统

如电子、质子、中子等都是自旋为1/2的费米子。由奇数个费米子构成的复合粒子也是费米子

粒子不可分辨，每个个体量子态上最多能容纳一个粒子（费米子遵从泡利原理）

| 状态 | | | | | 微观态数目 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | M-B | F-D | B-E |
| 1 | ab | / | / | / | 1 | / | 1 |
| 2 | / | ab | / | / | 1 | / | 1 |
| 3 | / | / | ab | / | 1 | / | 1 |
| 4 | / | / | / | ab | 1 | / | 1 |
| 5 | a | b | / | / | 1 | 1 | 1 |
| 6 | b | a | / | / | 1 | | |
| 7 | a | / | b | / | 1 | 1 | 1 |
| 8 | b | / | a | / | 1 | | |
| 9 | a | / | / | b | 1 | 1 | 1 |
| 10 | b | / | / | a | 1 | | |
| 11 | / | a | b | / | 1 | 1 | 1 |
| 12 | / | b | a | / | 1 | | |
| 13 | / | a | / | b | 1 | 1 | 1 |
| 14 | / | b | / | a | 1 | | |
| 15 | / | / | a | b | 1 | 1 | 1 |
| 16 | / | / | b | a | 1 | | |
| 微观态总数目 | | | | | 16 | 6 | 10 |

# §7.4　玻耳兹曼分布

根据等概率原理，对于处在平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的，那么微观状态数最多的分布，出现的概率最大，称为最可几分布（最概然分布）。

玻耳兹曼系统粒子的最概然分布——玻耳兹曼分布。

## 推导过程（*M.B.*系统）

（1）写出分布及对应的微观状态数

$$\varepsilon_1, \quad \varepsilon_2, \quad \cdots, \quad \varepsilon_l, \quad \cdots$$

$$\omega_1, \quad \omega_2, \quad \cdots, \quad \omega_l, \quad \cdots$$

$$a_1, \quad a_2, \quad \cdots, \quad a_l, \quad \cdots$$

$$\Omega_{MB} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

（2）取对数，用斯特令公式化简

斯特林近似公式 要求$m>>1$

$$\boxed{\ln m! = m\ln m - m}$$

$$\Omega_{MB} = \frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l \omega_l^{a_l}$$

$$\Rightarrow \ln\Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln\omega_l$$

$$\ln\Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln\omega_l$$

$$= N\ln N - N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l + \sum_l a_l \ln\omega_l$$

$$= N\ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln\omega_l$$

（3）拉格朗日未定乘子法（拉氏乘子法）求极值

$$\ln\Omega = N\ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln\omega_l$$

$$\delta(\ln\Omega) = -\sum_l (\ln a_l \cdot \delta\, a_l + \delta\, a_l) + \sum_l \ln\omega_l \cdot \delta\, a_l$$

$$= \sum_l \delta\, a_l \cdot \ln\frac{\omega_l}{a_l} = \mathbf{0}$$

约束条件：$\boldsymbol{N = \sum_l a_l}$　　$\boldsymbol{E = \sum_l \varepsilon_l a_l}$

$$\boldsymbol{\delta N = \sum_l \delta a_l = 0} \qquad \boldsymbol{\delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0}$$

乘以未定乘子：

$$\alpha\delta N = \sum_l \alpha\delta a_l = 0$$

$$\beta\delta E = \sum_l \beta\varepsilon_1\delta a_l = 0$$

则 $$\delta(\ln\Omega-\alpha N-\beta E)=\delta\ln\Omega-\alpha\delta N-\beta\delta E=0$$

$$-\sum_l\left[\ln\frac{a_l}{\omega_l}+\alpha+\beta\varepsilon_l\right]\delta a_l=0$$

$$\ln\frac{a_l}{\omega_l}+\alpha+\beta\varepsilon_l=0$$

所以有 $$\boxed{a_l=\omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}$$

上式称为麦克斯韦—玻耳兹曼分布，即玻耳兹曼系统粒子的最概然分布）。

拉氏乘子 $\alpha$、$\beta$ 由约束条件决定

$$N=\sum_l a_l \quad E=\sum_l a_l\varepsilon_l$$

补充说明

（1）二阶导数小于零，为最概然分布

$$\delta \ln \Omega = \sum_l \delta a_l \cdot \ln \frac{\omega_l}{a_l}$$

取二次微分

$$\delta^2 \ln \Omega = -\delta \sum_l \ln \frac{a_l}{\omega_l} \cdot \delta a_l = -\sum_l \frac{\delta a_l}{a_l} \cdot \delta a_l$$

$$= -\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} < 0$$

对应Ω最大的分布——最概然分布

## （2）最概然分布接近于全部可能的微观状态数

设分布 $\{a_l+\delta a_l\}$ 与 *M-B* 分布$\{a_l\}$相对偏差$\delta a_l/a_l \approx 10^{-5}$，且新的分布对应的微观状态数为$\Omega+\Delta\Omega$

$$\ln(\Omega+\Delta\Omega)=\ln\Omega+\delta\ln\Omega+\frac{1}{2}\delta^2\ln\Omega+\cdots$$

$$\ln\frac{\Omega+\Delta\Omega}{\Omega}=\delta\ln\Omega+\frac{1}{2}\delta^2\ln\Omega=-\frac{1}{2}\sum_l a_l\left(\frac{\delta a_l}{a_l}\right)^2\approx-\frac{1}{2}10^{-10}N$$

对于$N=10^{23}$ 的宏观系统

$$\frac{\Omega+\Delta\Omega}{\Omega}\approx e^{-10^{13}}\approx 0$$

# § 7.5 玻色分布和费米分布

## 玻色分布

$$\Omega_{B.E}=\prod_l \frac{(\omega_l+a_l-1)!}{a_l!(\omega_l-1)!}$$

$$\omega_l+a_l-1>>1;\omega_l-1>>1$$

$$\omega_l+a_l-1\approx\omega_l+a_l;\omega_l-1\approx\omega_l$$

$$\ln\Omega_{B.E}=\sum_l(\omega_l+a_l-1)\ln(\omega_l+a_l-1)-\sum_l(\omega_l-1)\ln(\omega_l-1)-\sum_l a_l\ln a_l$$

$$\delta\ln\Omega_{B.E}=\sum_l\delta a_l[\ln(\omega_l+a_l)-\ln a_l]$$

$$\delta N=\sum_l\delta a_l=0\qquad \delta E=\sum_l\varepsilon_l\delta a_l=0$$

$$\delta[\ln\Omega_{B.E}-\alpha N-\beta E]=\sum_l\delta a_l\left[\ln\frac{\omega_l+a_l}{a_l}-\alpha-\beta\varepsilon_l\right]=0$$

$$\ln\frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta\varepsilon_l = 0 \qquad \frac{\omega_l + a_l}{a_l} = e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}$$

$$\omega_l + a_l = a_l e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \qquad \omega_l = a_l(e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1)$$

$$\boxed{a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}}$$

费米分布

$$\boxed{a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} + 1}}$$

# §7.6　三种分布的关系

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \mp 1} \xrightarrow{e^{\alpha} >> 1} a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

$\boxed{e^{\alpha} >> 1}$ 和 $\boxed{\frac{a_l}{\omega_l} << 1}$ 是一致的，称为经典极限条件

这表明：

满足经典极限条件时，玻色系统和费米系统都过渡到玻耳兹曼分布

定域系统和满足经典极限条件的玻色(费米)系统虽然遵从同样的分布，但它们的微观状态数是不同的

$$\Omega_{BE} = \Omega_{FD} \approx \frac{\Omega_{MB}}{N!}$$

# §7.7　玻耳兹曼分布热力学量的统计表达式

（1）玻耳兹曼分布

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \qquad N = \sum_{l=0}^{\infty} a_l = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

$$U = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \varepsilon_l = \sum_{l=0}^{\infty} \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

令 $\boxed{Z_1 = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}}$ 即配分函数

则 $N = Z_1 e^{-\alpha}$　　$\boxed{e^{-\alpha} = \dfrac{N}{Z_1}}$

（2）热力学量

内能 $$U=\sum_{l=0}^{\infty}\varepsilon_l\omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}=e^{-\alpha}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_{l=0}^{\infty}\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}\right)$$

$$=\frac{N}{Z_1}\left(-\frac{\partial Z_1}{\partial\beta}\right)\boxed{=-N\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}}$$

$$dU=dW+dQ=\sum_{l=0}^{\infty}a_l d\varepsilon_l+\sum_{l=0}^{\infty}\varepsilon_l da_l$$

设广义位移为$y$，则每个粒子受力：$f_l=\dfrac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}$，广义力为

$$Y=\sum_l\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}a_l=\sum_l\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}\omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}=e^{-\alpha}\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\sum_l\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}\right)$$

$$=-\frac{N}{Z_1}\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}Z_1\boxed{=-N\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z_1}{\partial y}}$$

广义功为 $\boxed{Ydy=dy\sum_l\dfrac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}a_l}$

熵

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU - Ydy}{T}$$

$$dQ = dU - Ydy \quad = -Nd\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + N\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}dy$$

$$\beta(dU - Ydy) = -N\beta d\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}dy$$

$\boxed{Z_1 = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}}$ 又 $\boxed{f_l = \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}}$ $\quad Z_1 = Z_1(\beta, y)$ 所以有

$$d\ln Z_1 = \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}d\beta + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}dy \qquad \beta(dU - Ydy) = -N\beta d\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}dy$$

$$= d\left(N\ln Z_1 - N\beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$

令 $\beta = \frac{1}{kT}$ 则有

$$\boxed{dS = \frac{\beta(dU - Ydy)}{\beta T} = \frac{N}{\beta T}d\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) = Nkd\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)}$$

所以 $S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta})$

自由能 $F = U - TS$

$$= -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - NkT[\ln Z_1 - (\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta})]$$

$$= -NkT \ln Z_1$$

# 小结

（1）配分函数 $$Z_1=\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}, \quad \beta=\frac{1}{kT}$$

（2）内能 $$U=-N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta}$$

（3）总粒子数 $$N=e^{-\alpha}Z_1$$

（4）熵 $$S=Nk(\ln Z_1-\beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta})$$

（5）自由能 $$F=-NkT\ln Z_1$$

# 作业

1. 以2个粒子分配给3个状态为例说明三种统计的区别
2. 试根据玻尔兹曼系统热力学公式推导过程推导玻色子系统或费米子系统的热力学公式（选作）

# §7.8 能量均分定理

对于处在温度为 T 的平衡状态的经典系统，粒子能量中每一个平方项的平均值为 $\frac{1}{2}kT$。

分子动能 $$E=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}mv_x^2+\frac{1}{2}mv_y^2+\frac{1}{2}mv_z^2=\frac{3}{2}kT$$

证明：

$$\frac{dN}{N} = Ae^{-\frac{m(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$E = \frac{1}{2}m(v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2)$$

$$\overline{E} = \frac{\int E dN}{\int dN} = \frac{NA\iiint \frac{1}{2}m(v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2)e^{-\frac{m(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z}{NA\iiint e^{-\frac{m(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z}$$

$$= \frac{\iiint \frac{1}{2}m(v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2)e^{-\frac{m(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z}{\iiint e^{-\frac{m(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z}$$

$$\frac{1}{2}m\bar{v}_x{}^2 = \frac{\iiint \frac{1}{2}mv_x{}^2 e^{-\frac{m(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z}{\iiint e^{-\frac{m(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z}$$

$$= \frac{\frac{1}{2}m\int_{-\infty}^{+\infty} v_x{}^2 e^{-\frac{mv_x{}^2}{2kT}} dv_x \iint e^{-\frac{m(v_y{}^2+v_z{}^2)}{2kT}} dv_y dv_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x{}^2}{2kT}} dv_x \iint e^{-\frac{m(v_y{}^2+v_z{}^2)}{2kT}} dv_y dv_z}$$

$$= \frac{\frac{1}{2}m\int_{-\infty}^{+\infty} v_x{}^2 e^{-\frac{mv_x{}^2}{2kT}} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x{}^2}{2kT}} dv_x}$$

$$= \frac{1}{2}kT$$

因为 $\int_0^{+\infty} x^2 e^{-bx^2} dx = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{b^3}}, \qquad \int_0^{+\infty} e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{b}}$

所以 $\boldsymbol{\frac{1}{2}m\bar{v}_y{}^2 = \frac{1}{2}m\bar{v}_z{}^2 = \frac{1}{2}kT}$

$$E = \frac{3}{2}kT$$

# §7.9　非平衡态统计理论初步

# 玻耳兹曼方程的弛豫时间近似

平衡态的统计理论平衡态是热运动的一种特殊状态，由于在许多重要的实际问题中物质系统处在非平衡态，因而需要研究非平衡态的统计理论。但建立非平衡态统计理论则要困难得多。

作为基础课程，我们仅限于讲述气体动理学理论。

它的传统研究对象是稀薄气体，目前也被广泛应用于固体物理、等离子体物理和天体物理等领域.

在统计物理课程中，我们要求出非平衡态的分布函数，出非平衡态分布函数求微观量的统计平均值，为此，首先要导出非平衡态分布函数所遵从的方程。

当气体分子的平均热波长远小于分子间的平均距离时，可以将分子看作经典粒子，用坐标和动量描述它的微观运动状态。

$f(\vec{r},\vec{v},t)d\tau d\omega$ 经过时间dt之后

$$f(\vec{r},\vec{v},t+dt)d\tau d\omega$$

$$[f(\vec{r},\vec{v},t)+\frac{\partial f}{\partial t}dt]d\tau d\omega$$

两式相减得在dt时间内 $d\tau d\omega$ 内分子数的增加为

$\frac{\partial f}{\partial t}dtd\tau d\omega$ $\frac{\partial f}{\partial t}$ 表示分布函数随时间的变化率。

分布函数随时间变化有两个原因，一个原因是分子的运动，分子具有的速度使其位置随时间而改变，当存在外场时分子具有的加速度使分子的速度随时间而改变，这两者都引起 $d\tau d\omega$ 内分子数的改变；另一个原因是分子相互碰撞引起分子速度的改变，使 $d\tau d\omega$ 内的分子数发生改变。

先考虑在**dt**时间内通过**x**平面中的“面积” $dA = dydzdv_x dv_y dv_z$ 进入 $d\tau d\omega$ 内的分子数。这些分子必位于以**dA**为底，以列 $\dot{x}dt$ 为高的柱体内，这柱体内的分子数是

$$(f\,\dot{x})_x\,dtdA$$

在**dt**时间内通过**x+dx**平面而走出 $d\tau d\omega$ 的分子数是：

$$(f\,\dot{x})_{x+dx}\,dtdA = [(f\,\dot{x})_x + \frac{\partial}{\partial x}(f\,\dot{x})dx]dtdA$$

净分子数是：

$$-\frac{\partial}{\partial x}(f\,\dot{x})dxdtdA = -\frac{\partial}{\partial x}(f\,\dot{x})dtd\tau d\omega$$

同理有：
在dt时间内通过一对平面$v_x$ 和 $v_x + dv_x$ 进入 $d\tau d\omega$ 的分子数为：

$$-\frac{\partial}{\partial v_x}(f\dot{v}_x)dtd\tau d\omega$$

在dt时间内通过六对平面进入 $d\tau d\omega$ 的分子数为：

$$-[\frac{\partial}{\partial x}(f v_x)+\frac{\partial}{\partial y}(f v_y)+\frac{\partial}{\partial z}(f v_z)+\frac{\partial}{\partial v_x}(f\dot{v}_x)+\frac{\partial}{\partial v_y}(f\dot{v}_y)+\frac{\partial}{\partial v_z}(f\dot{v}_z)]dtd\tau d\omega$$

此即在dt时间内，由于运动引起的 $d\tau d\omega$ 内分子数的变化。

因分子的坐标**r**与其速度**v**是相互独立的变量，因而：

$$\frac{\partial v_x}{\partial x}=\frac{\partial v_y}{\partial y}=\frac{\partial v_z}{\partial z}=0$$

设：作用于一个分子的外力为 $mF(mX,mY,mZ)$ ，则有：

$$\dot{v}_x = X,\quad \dot{v}_y = Y,\quad \dot{v}_z = Z$$

对重力与电磁力满足：

$$\frac{\partial X}{\partial v_x}+\frac{\partial Y}{\partial v_y}+\frac{\partial Z}{\partial v_z}=0$$

则由于运动收起的分布函数的变化率可简化为：

$$-[v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}+Z\frac{\partial f}{\partial v_z}]$$

假设平衡状态下分子遵从麦玻分布，则局域平衡的分布函数仍可表为：

$$f^{(0)}=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{m}{2kT}(v-v_0)^2}$$

当分函数 $f$ 与局域平衡的分布函数 $f^{(0)}$ 存在偏离 $f-f^{(0)}$ 时，他子碰撞将使偏离迅速减小。

假设：分子碰撞引起偏离的碰撞变化率与偏离成正比，则：

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}(f-f^{(0)})\right]_c=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0}$$

积分可得：

$$f(t)-f^{(0)}=[f(0)-f^{(0)}]e^{-\frac{t}{\tau_0}}$$

$\tau_0$：称为弛豫时间。

因此有：

$$\frac{\partial f}{\partial t}+v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}+Z\frac{\partial f}{\partial v_z}=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0}$$

此即玻耳兹曼方程的弛豫时间近似。

对于定常的状态有

$\frac{\partial f}{\partial t}=0$ ，则

$$v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}+X\frac{\partial f}{\partial v_x}+Y\frac{\partial f}{\partial v_y}+Z\frac{\partial f}{\partial v_z}=-\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0}$$