

# §10 气体热现象的微观意义

## 一、气体分子运动的规律

### 1. 气体分子热运动可以看作是在惯性支配下的自由运动

(1) 由于气体分子间距离很大，而分子力的作用范围又很小，除分子与分子、分子与器壁相互碰撞的瞬间外，气体分子间相互作用的分子力是极其微小的。

(2) 由于气体分子质量一般很小，因此重力对其作用一般可以忽略。

### 2. 气体分子间的相互碰撞是非常频繁 (分子数多、速率大)

一秒内一个分子和其它分子大约要碰撞几十亿次 ( $10^9$ 次/秒)

### 3. 气体分子热运动服从统计规律

#### ● 统计平均的方法

系统宏观状态物理量  $M$   $\longrightarrow$   $M$  测值不同

测量值  $M_A$  的次数  $N_A$ ; B:  $M_B$  的次数  $N_B$  ...

**定义：** 物理量  $M$  的统计平均值：

$$\bar{M} = \frac{N_A M_A + N_B M_B + \cdots}{N} \quad N = N_A + N_B + \cdots = \sum_i N_i$$

$N_i$  是  $M$  的测量值为  $M_i$  的次数，实验总次数为  $N$

$$\bar{M} = \lim_{N \rightarrow \infty} (N_A M_A + N_B M_B + \cdots) / N$$

测量值  $M_A$  的概率  $W_A = \lim_{N \rightarrow \infty} (N_A / N)$

归一化条件  $\sum_i W_i = 1$

## 例如：平衡态（无外场）气体分子速度分量的统计平均值

分子总数  $N$ ，按速度分组： $\vec{v}_1: \Delta N_1; \vec{v}_2: \Delta N_2; \dots; \vec{v}_i: \Delta N_i; \dots$

速度分量表示： $\vec{v}_1 \rightarrow (v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}); \vec{v}_2 \rightarrow (v_{2x}, v_{2y}, v_{2z}); \dots$

统计平均的概念：

$$\bar{v}_x = \frac{\Delta N_1 v_{1x} + \Delta N_2 v_{2x} + \dots + \Delta N_i v_{ix} + \dots}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots + \Delta N_i + \dots} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_{ix}}{N}$$

$$\bar{v}_y = \frac{\Delta N_1 v_{1y} + \Delta N_2 v_{2y} + \dots + \Delta N_i v_{iy} + \dots}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots + \Delta N_i + \dots} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_{iy}}{N}$$

$$\bar{v}_z = \frac{\Delta N_1 v_{1z} + \Delta N_2 v_{2z} + \dots + \Delta N_i v_{iz} + \dots}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots + \Delta N_i + \dots} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_{iz}}{N}$$

平衡态下，气体分子沿各个方向运动的概率相等

$$\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$$

## 例如：平衡态下气体分子速度分量平方的统计平均值

分子总数  $N$ ，按速度分组： $\vec{v}_1: \Delta N_1; \vec{v}_2: \Delta N_2; \dots; \vec{v}_i: \Delta N_i; \dots$

速度分量表示： $\vec{v}_1 \rightarrow (v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}); \vec{v}_2 \rightarrow (v_{2x}, v_{2y}, v_{2z}); \dots$

由统计平均的概念

$$\begin{aligned}\overline{v^2} &= \frac{\sum_i \Delta N_i v_i^2}{N} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_{ix}^2}{N} + \frac{\sum_i \Delta N_i v_{iy}^2}{N} + \frac{\sum_i \Delta N_i v_{iz}^2}{N} \\ &= \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}\end{aligned}$$

平衡态时，气体分子沿各个方向运动的概率相等

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

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

速率： $\bar{v} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_i}{N}$

速率平方： $\overline{v^2} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_i^2}{N}$

$\sqrt{\overline{v^2}}$   
方均根速率

## 二. 理想气体的微观模型

- (1) 不考虑分子的内部结构并忽略其大小；
- (2) 分子力的作用距离很短，可以认为气体分子之间除了碰撞的一瞬间外，其相互作用力可忽略不计；
- (3) 碰撞为完全弹性碰撞；

理想气体分子好像是一个个没有大小并且除碰撞瞬间外没有相互作用的弹性球。

## 三. 平衡态气体分子的统计性结论

- 1. 每个分子的运动速度各不相同，且通过碰撞不断发生变化

## 2. 分子按位置均匀分布 (重力不计)

在忽略重力情况下, 分子在各处出现的概率相同, 容器内各处的**分子数密度相同**

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

## 3. 分子速度按方向的分布均匀

由于碰撞, **分子向各方向运动的概率相同**, 所以

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

# 四. 理想气体的压强公式

## 1. 从气体分子运动看气体压强的形成

气体的压强是由大量分子在和器壁碰撞中不断给器壁以力的作用所引起的。 **例: 雨点对伞的持续作用**

## 2. 理想气体的压强公式

单个分子碰撞  $\longrightarrow$  冲量  $\longrightarrow$  大量分子的总冲量  $\longrightarrow$  压强

设体积为 $V$ 的容器, 内贮分子总数为 $N$ , 分子质量为 $\mu$ , 分子数密度为 $n$  的平衡态理想气体

单个分子的碰撞:

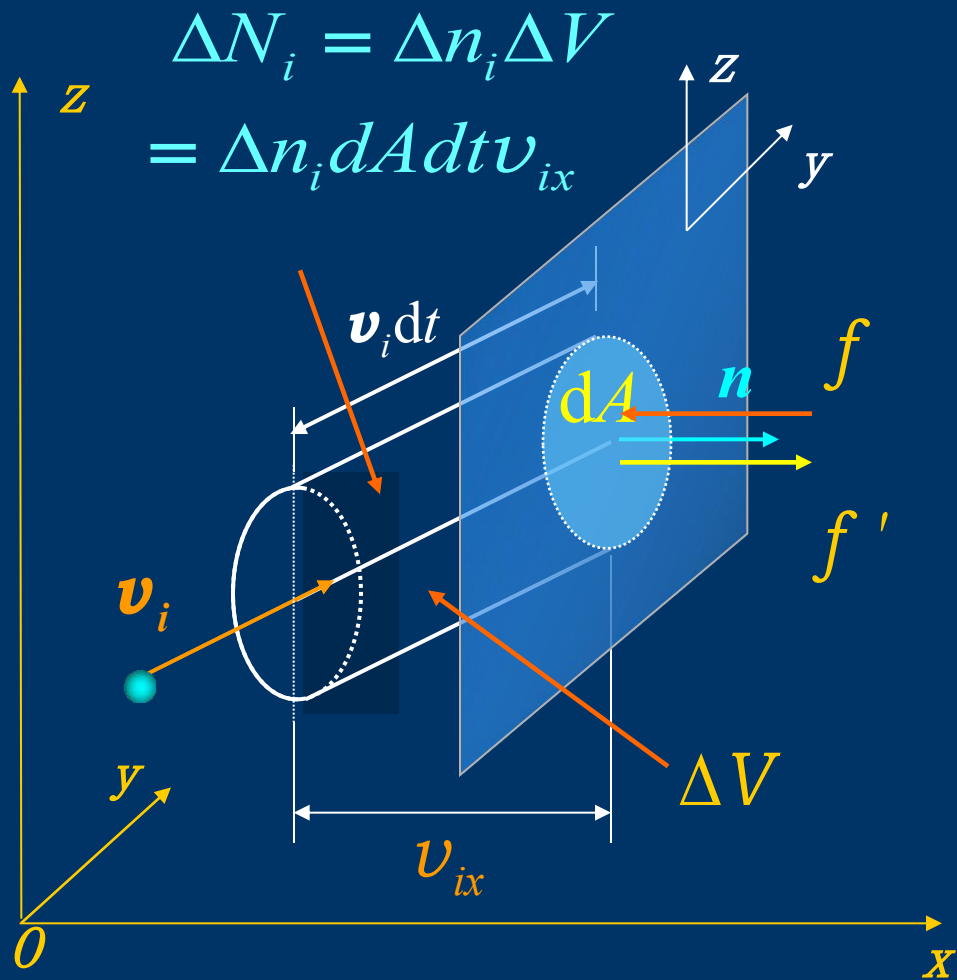
碰前:  $\mathbf{v}_i (v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$

碰后:  $\mathbf{v}_i' (-v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$

$$f dt = -\mu v_{ix} - \mu v_{ix} = -2\mu v_{ix}$$

$$f' dt = 2\mu v_{ix}$$

分子群的碰撞: 速度为 $\mathbf{v}_i$  的分子数为 $\Delta N_i$ , 分子数密度为 $\Delta n_i$



- $dt$  时间内，这些分子对  $dA$  的冲量为：

$$dI_i = \Delta N_i f' dt = 2\mu n_i v_{ix} dA dt v_{ix} = 2\mu n_i dA dt v_{ix}^2$$

- $dt$  时间内，对于各组分子对  $dA$  的冲量为：

$$dI = \sum_{v_{ix} > 0} 2\mu n_i dA dt v_{ix}^2$$

- $dt$  时间内，所有分子对  $dA$  的冲量为：

$$dI = \frac{1}{2} \sum_i 2\mu n_i dA dt v_{ix}^2 = \mu dt dA \sum_i n_i v_{ix}^2$$

统计  
平均  
值

- 由压强定义，得

$$P = \frac{dF}{dS} = \frac{dI}{dA dt} = \mu n \left[ \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n} \right] = \mu n \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \mu n \overline{v^2}$$

☆ 注意：（1）压强（宏观量）  $\longleftrightarrow$  微观量  $\mu, n, \bar{v}$

对大量分子来说，气体压强才有意义

（2）分子平均平动动能与压强：

$$P = n\mu \left( \frac{1}{3} \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \left( \frac{1}{2} \mu \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}$$

分子平均  
平动动能

（3）未考虑分子间的相互碰撞，该结果适用于平衡态

（4）分子热运动的方均根速率

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2\bar{\epsilon}}{\mu}} = \sqrt{\frac{3P}{\mu n}}$$

思考：膨胀过程中绝热的压强下降的比等温快的原因

### 3. 阿伏伽德罗定律

$$pV = \nu RT \quad \longrightarrow \quad p = \frac{1}{V} \nu RT = \frac{1}{V} \cdot \frac{N}{N_0} \cdot RT$$

$$\boxed{p = nkT} \quad = \frac{N}{V} \cdot \frac{R}{N_0} \cdot T = nkT$$

$$\frac{R}{N_0} = k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{玻尔兹曼常数}$$

**相同的温度和压强下，任何气体的分子数密度必然相等**

室内生起炉子后，温度从  $15^{\circ}\text{C}$  上升到  $27^{\circ}\text{C}$ ，设升温过程中，室内的气压保持不变，问升温后室内分子数减少了百分之几

A 0

B 40

C 4

D 0.4

讨论：(1)理想气体状态方程； (2)为何分子数减少？

## 五. 理想气体温度与分子平均平动动能的关系

平衡态下，压强为

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon} = nkT \qquad \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

分子平均平动动能只与温度有关，与气体的种类无关

### ★ 说明

- (1) 温度是大量分子热运动平均平动动能的度量，反映了宏观量  $T$  与微观量  $\varepsilon$  的统计平均值之间的关系。
- (2) 温度是统计的概念，是大量分子热运动的集体表现。对于单个或少数分子，温度就失去了意义

## 道尔顿分压定律

设几种气体贮于一密闭容器中，处于平衡态，分子数密度分别为  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3 \dots$ ，

混合气体的压强

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon} = \frac{2}{3} n_1 \bar{\varepsilon}_1 + \frac{2}{3} n_2 \bar{\varepsilon}_2 + \dots = p_1 + p_2 + \dots$$

混合气体的压强等于各种气体的分压强之和

混合气体的分子数密度  $n = n_1 + n_2 + \dots$

平衡态下，温度相同  $\bar{\varepsilon}_1 = \bar{\varepsilon}_2 = \dots = \bar{\varepsilon}$

**例** 一容积为  $V=1.0\text{m}^3$  的容器内装有  $N_1=1.0\times 10^{24}$  个氧分子  $N_2=3.0\times 10^{24}$  个氮分子的混合气体，混合气体的压强  $p=2.58\times 10^4\text{Pa}$ 。

**求** (1) 混合气体分子的平均平动动能；  
(2) 混合气体的温度

**解** (1) 压强公式  $p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3p}{2n} = \frac{3}{2} \frac{p}{(N_1 + N_2)/V} = 9.68 \times 10^{-21}\text{J}$$

(2) 理想气体的状态方程  $p = nkT$

$$T = \frac{p}{nk} = \frac{p}{\left(\frac{N_1 + N_2}{V}\right)k} = 467\text{K}$$

一瓶氦气和一瓶氮气密度相同, 分子平均平动动能相同, 而且它们都处于平衡状态, 则它们

- A 温度相同、压强相同.
- B 温度、压强都不同
- C 温度相同, 但氮气的压强大于氦气的压强
- D 温度相同, 但氮气的压强小于氦气的压强

讨论: (1)理想气体的压强与气体分子的哪些微观量有关?

(2)速率与温度的关系? (3)平均平动动能与温度的关系?

一瓶氦气和一瓶氮气密度相同,分子平均平动动能相同,而且它们都处于平衡状态,则它们

- A 温度相同、压强相同.
- B 温度、压强都不同
- C 温度相同,但氮气的压强大于氦气的压强
- D 温度相同,但氮气的压强小于氦气的压强

讨论: (1)理想气体的压强与气体分子的哪些微观量有关?

(2)速率与温度的关系? (3)平均平动动能与温度的关系?

(4)固体对气体分子的表面吸附的微观原因吗? 为何所有的吸附剂都是多孔的?

在一密闭容器内，储有A、B、C三种处于平衡态的理想气体，A 气体的分子数密度为 $n_1$ ，它产生的压强为 $p_1$ ，B 气体的分子数密度为 $2n_1$ ，C 气体的分子数密度为 $3n_1$ ，则混合气体的压强为

A  $3p_1$

B  $4p_1$

C  $5p_1$

D  $6p_1$

讨论：(1)道尔顿分压公式

## 5.用压强公式解释实验三定律

**玻意耳定律**  $T = \text{常量}$   $pV = C$

- ①当温度 (T) 保持不变时, 则分子的平均平动动能保持不变;
- ②一定质量 (m) 的理想气体, 其分子总数 (N) 是一个定值;
- ③当其体积 (V) 增大几倍时, 则单位体积内的分子数 (n) 变为原来的几分之一, 因此气体的压强也减为原来的几分之一;
- ④反之若体积减小为原来的几分之一, 则压强增大几倍;
- ⑤即压强与体积成反比。这就是玻意耳定律。

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}$$

## 查理定律

$V = \text{常量}$

$$\frac{p}{T} = C$$

- ① 一定质量 (m) 的气体的总分子数 (N) 是一定的;
- ② 体积 (V) 保持不变时, 其单位体积内的分子数 (n) 也保持不变;
- ③ 当温度 (T) 升高时, 其分子平均平动动能增大, 则气体压强 (p) 也增大;
- ④ 反之当温度 (T) 降低时, 气体压强 (p) 也减小。

## 盖·吕萨克定律

$$p = \text{常量}$$

$$\frac{V}{T} = C$$

- ①一定质量（m）的理想气体的总分子数（N）是一定的；
- ②要保持压强（p）不变，当温度（T）升高时，全体分子平均平动动能会增加，那么单位体积内的分子数（n）一定要减小（否则压强不可能不变），因此气体体积（V）一定增大；
- ③反之当温度降低时，同理可推出气体体积一定减小。

有两个相同的容器，容积不变. 一个盛有氮气，另一个盛有氢气（看成刚性分子），它们的压强和温度都相等，现将  $5\text{ J}$  的热量传给氢气，使氢气的温度升高，如果使氮气也升高同样的温度，则应向氮气传递的热量是

A  $6\text{ J}$

B  $3\text{ J}$

C  $2\text{ J}$

D  $1\text{ J}$

讨论：(1)传递热量的计算方法？

# §11 能量按自由度均分原理

## 一. 自由度的概念

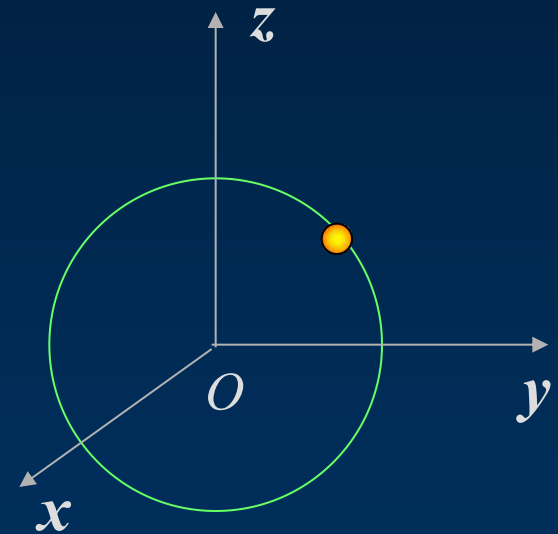
确定物体位置所需的独立坐标的数目

例 小球坐标  $x$   $y$   $z$

坐标关系  $y^2 + z^2 = 1$

独立坐标数目  $3 - 1 = 2$

∴ 小球自由度数  $i=2$



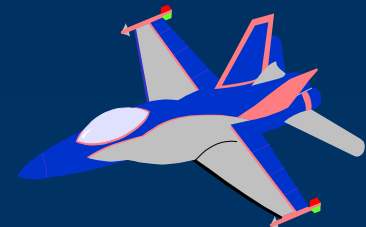
独立坐标数目 = 坐标数 - 关系式数



$i=1$



$i=2$

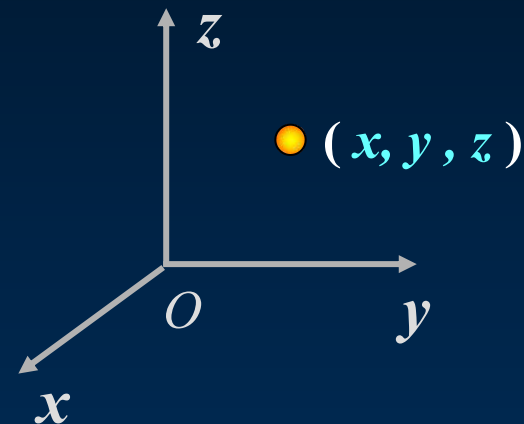


$i=3$

- 单原子分子

质点坐标  $x$   $y$   $z$

3 个平动自由度



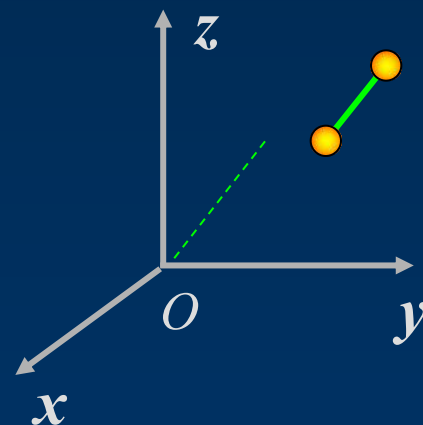
- 刚性双原子分子

质心坐标  $x$   $y$   $z$       3 个平动自由度

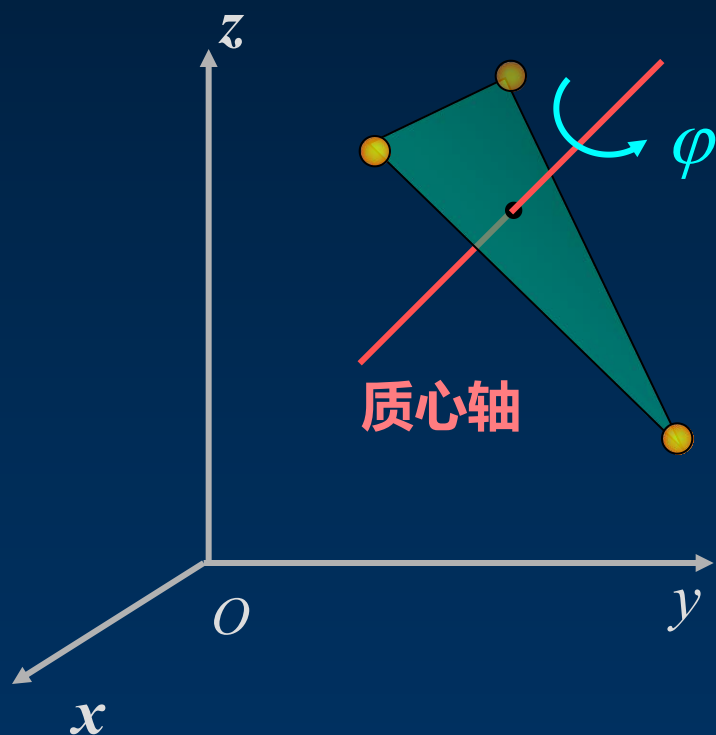
连线方向  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$       2 个转动自由度

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

自由度数  $3+2=5$



## • 刚性多原子分子



质心坐标  $x$   $y$   $z$  **3**

质心轴方向  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$  **2**

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

绕质心轴转动  $\varphi$  **1**

**自由度数**  $3+2+1=6$

| 分子结构  | 单原子      | 刚性双原子    | 刚性多原子    |
|-------|----------|----------|----------|
| 自由度数目 | <b>3</b> | <b>5</b> | <b>6</b> |

# 一. 气体分子自由度

| 分子结构  | 单原子 | 双原子         | 多原子 |
|-------|-----|-------------|-----|
| 分子模型  | 质点  | 由刚性杆连接的两个质点 | 刚体  |
| 自由度数目 | 3   | 5           | 6   |

## ★ 说明

(1) 分子的自由度不仅取决于其内部结构，还取决于温度。

(2) 实际上，**双原子、多原子分子并不完全是刚性的，还有振动自由度**。但在常温下将其分子做为刚性处理也能给出与实验大致相符的结果，因此可以不考虑分子内部的振动且认为分子都是刚性的。

## 二. 能量按自由度均分定理

理想气体分子的平均平动动能  $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \mu \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

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

平衡态, 沿  $x, y, z$  三个方向运动的概率均等

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

气体分子的平均平动动能是**平均分配**在每一个平动自由度上的。由于气体分子运动的无规则性, 各自由度没有哪个是特殊的, 因此, 在温度为  $T$  的平衡状态下, 分子的每个自由度的平均**动能**均为  $(1/2) kT$ 。这样的能量分配原则称为能量按自由度均分定理。

## ★ 说明

(1) 能量按自由度均分是大量分子统计平均的结果，是分子间的频繁碰撞而致。

(2) 某种气体分子具有  $t$  个平动自由度和  $r$  个转动自由度， $s$  个振动自由度，则每个气体分子的平均总动能

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

分子内原子间的平均势能  $\frac{s}{2}kT$

每个气体分子的平均总能量  $\frac{1}{2}(t + r + 2s)kT$

(3) 对于刚性分子  $s = 0$

气体分子的平均总动能  
等于平均总能量

$$\frac{1}{2}(t + r)kT = \frac{i}{2}kT$$

### 三. 理想气体的内能

- **内能** 系统中与热现象有关的那部分能量
- **理想气体的内能** 气体中所有分子各种形式动能和分子内原子间振动势能的总和

每个气体分子的平均总能量  $\frac{i}{2}kT$

1 mol 理想气体的内能  $E = N_0 \frac{i}{2}kT = \frac{i}{2}RT$

$\nu$  mol 理想气体的内能  $E = \frac{m}{M} \frac{i}{2}RT = \nu \frac{i}{2}RT = E(T)$

**结论：**一定质量的理想气体内能完全取决于分子运动的自由度数 and 气体的温度，与气体的体积和压强无关。

刚性分子气体：

单原子：  $E = \frac{3}{2}\nu RT$       双原子：  $E = \frac{5}{2}\nu RT$       多原子：  $E = \frac{6}{2}\nu RT$

7 两种气体自由度数目不同,温度相同,物质的量相同,下面哪种叙述正确

- ☐ A 它们的平均平动动能、平均动能、内能都相同
- ☐ B 它们的平均平动动能、平均动能、内能都不同
- ☐ C 它们的平均平动动能相同,平均动能、内能都不同
- ☐ D 它们的内能都相同,平均平动动能、平均动能都不同

讨论: (1)平均平动动能、平均动能、内能与哪些因素有关?

提交

**例** 若盛有某种理想气体的容器漏气，当气体的压强和分子数密度各减为原来的一半时

问气体的内能及气体分子的平均总动能是否改变？

(漏气前后气体均处于平衡态)

解:  $p = nkT \longrightarrow T = \frac{p}{nk} \longrightarrow T \text{ 不变}$

$$E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT \qquad m \downarrow \longrightarrow E \downarrow$$

$$\frac{i}{2} kT \longrightarrow \bar{\varepsilon} \text{ 不变}$$

13

水蒸气分解成同温度的氢气和氧气 ( $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ), 如果不计振动自由度, 内能

- ☐ A 增加了25%;
- ☐ B 减少了25%;
- ☐ C 不变
- ☐ D 不确定

提交

**例** 在一个以匀速率  $v$  运动的容器中, 盛有分子质量为  $m$  的某种单原子理想气体, 若使容器突然停止运动, 则气体状态达到平衡后, 其温度的增量  $\Delta T = ?$

**解:** 气体宏观定向运动的动能为  $\frac{1}{2}mv^2 \cdot N_A \cdot v$

分子无规则热运动能量的增量为

$$\frac{1}{2}mv^2 \cdot N_A \cdot v \longrightarrow \frac{3}{2}R\Delta T \cdot v$$

$$\frac{1}{2}mv^2 \cdot N_A \cdot v = \frac{3}{2}R\Delta T \cdot v \quad \Delta T = \frac{mv^2 \cdot N_A}{3R}$$

讨论: (1) 温度变化吗? (2) 如果温度变化, 什么原因吗?



## §12 统计规律的特征

### 一. 伽耳顿板实验

若无小钉：必然事件

若有小钉：偶然事件

#### 实验现象

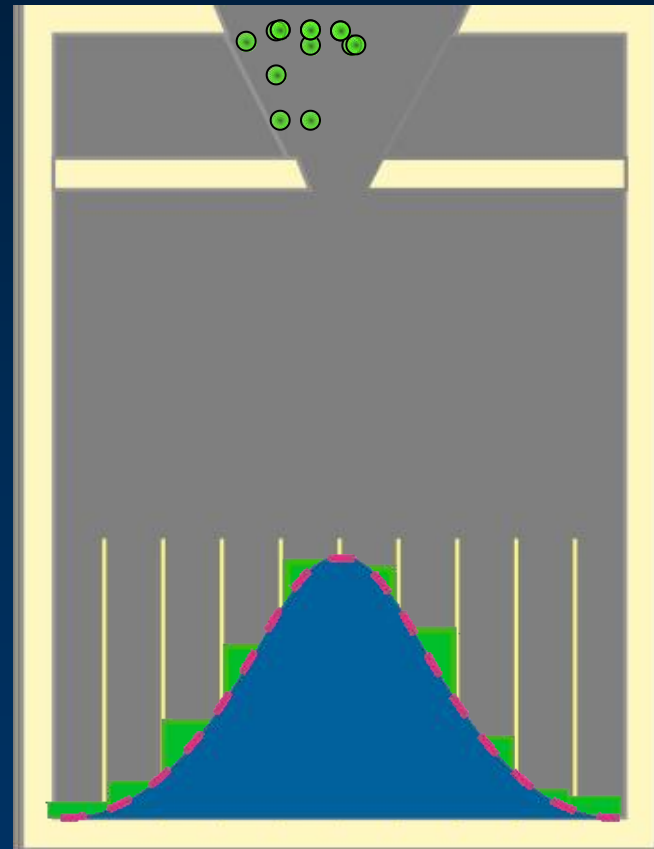
一个小球落在哪里具有偶然性

少量小球的分布每次不同

大量小球的分布近似相同

#### ★ 结论

- (1) 统计规律是大量偶然事件的总体所遵从的规律
- (2) 统计规律和涨落现象是分不开的。



## 二. 分布的概念

- 问题的提出

气体系统是由大量分子组成，而各分子的速率通过碰撞不断地改变，不可能逐个加以描述；**集体行为**：给出分子在各种状态下的分布。

- 分布的概念

例如：交大学生人数按年龄的分布

| 年龄区间       | 15 ~15+1 | 17 ~17+1 | 19 ~19+1 | 21~21+1 |
|------------|----------|----------|----------|---------|
| 人数按年龄的分布   | 2000     | 3000     | 4000     | 1000    |
| 人数比率按年龄的分布 | 20%      | 30%      | 40%      | 10%     |

例如：平衡态下气体分子按速率的分布

| 速率区间        | $v_1 \sim v_2$ | $v_2 \sim v_3$ | ... | $v_i \sim v_i + \Delta v$ | ... |
|-------------|----------------|----------------|-----|---------------------------|-----|
| 分子数按速率的分布   | $\Delta N_1$   | $\Delta N_2$   | ... | $\Delta N_i$              | ... |
| 分子数比率按速率的分布 | $\Delta N_1/N$ | $\Delta N_2/N$ | ... | $\Delta N_i/N$            | ... |

$\{\Delta N_i\}$  就是分子数按速率的分布

## §13 麦克斯韦速率分布定律

### 一. 速率分布函数

设某气体处于平衡态下，总分子数为  $N$ ，则在  $v \sim v+dv$  区间内分子数  $dN$  与总分子数  $N$  的比值

$$\frac{dN}{N} = f(v) dv \quad f(v) = \frac{dN}{Ndv} \quad f(v) \text{ 为速率分布函数 (概率密度函数)}$$

**意义：** 分布在速率  $v$  附近单位速率间隔内的分子数与总分子数的比率

## 二. 气体速率分布的实验测定

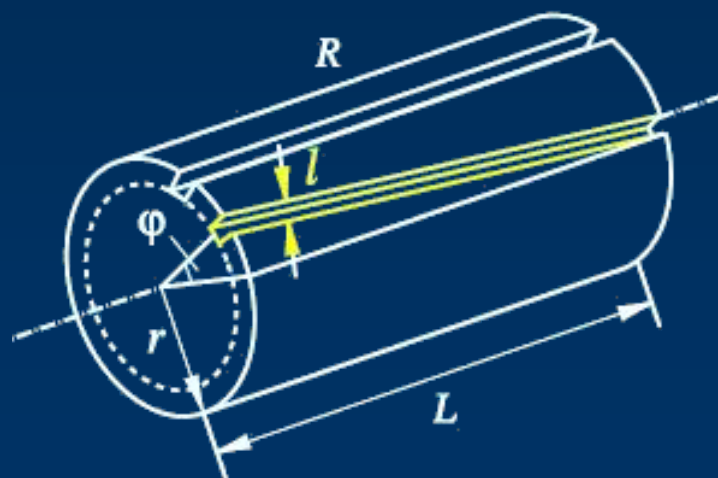
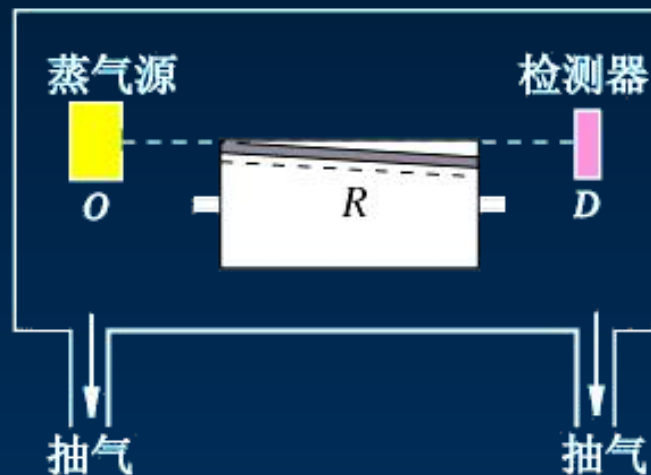
### 1. 实验装置 密勒-库什实验装置

### 2. 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

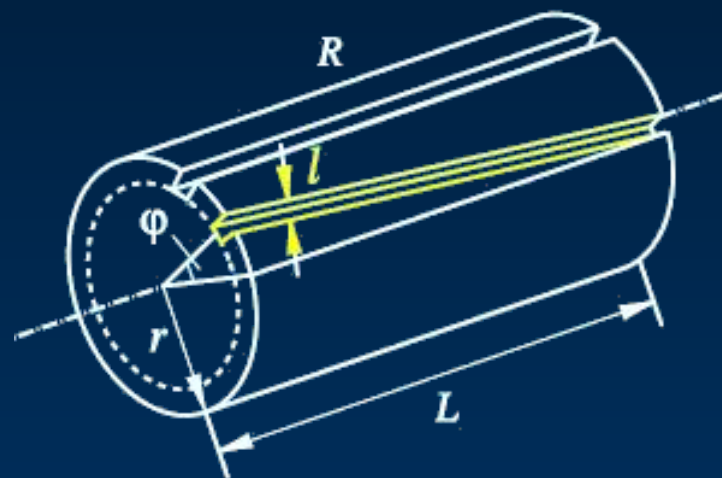
$$\frac{L}{v} = \frac{\phi}{\omega} \longrightarrow v = \frac{\omega}{\phi} L$$

通过改变角速度  $\omega$  的大小,  
选择速率  $v$



(2) 通过细槽的宽度，选择不同的速率区间的分子

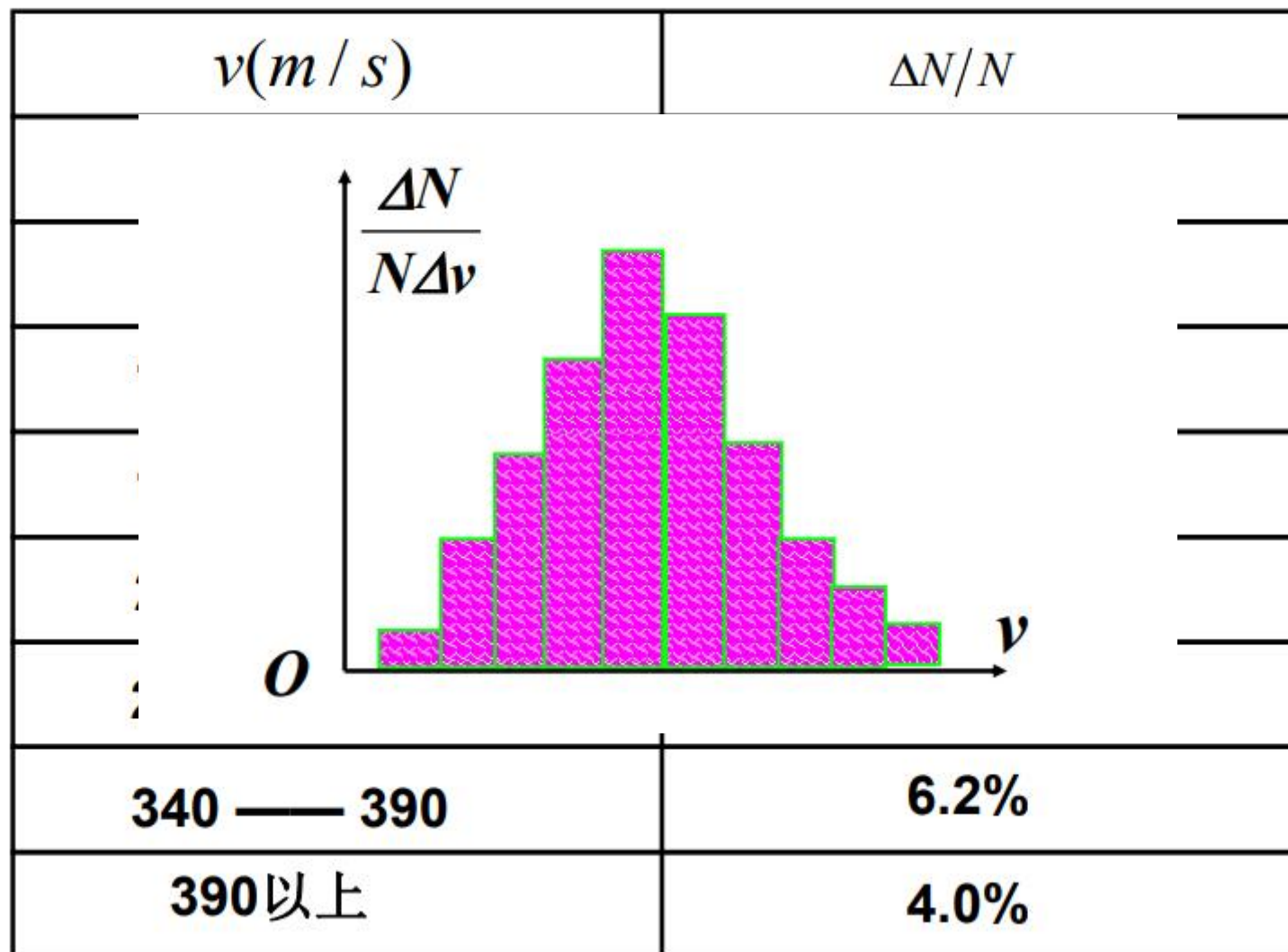
$$|\Delta v| = \frac{\omega L}{\varphi^2} \Delta\varphi = \frac{v}{\varphi} \Delta\varphi \propto l$$



(3) 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

- 实际气体分子的速率分布和麦克斯韦速率分布规律符合的很好！

# 分子速率分布的实验数据



7

在麦克斯韦速率分布律中，速率分布函数 $f(v)$ 的意义可理解为

A

速率为 $v$ 的分子数.

B

速率在 $v$ 附近的单位速率区间内的分子数

C

速率在 $v$ 附近的分子数占总分子数的比率

D

速率在 $v$ 附近的单位速率区间内的分子数占总分子数的比率

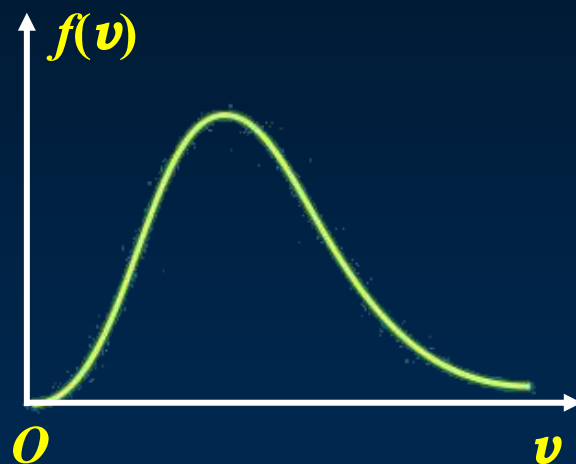
提交

讨论：(1)麦克斯韦速率分布函数的物理意义，你能写出他的数学表示形式吗？

### 三. 麦克斯韦速率分布定律

#### 1. 麦克斯韦速率分布定律 (1859年)

理想气体在平衡态下、温度  $T$  下分子的速率分布函数

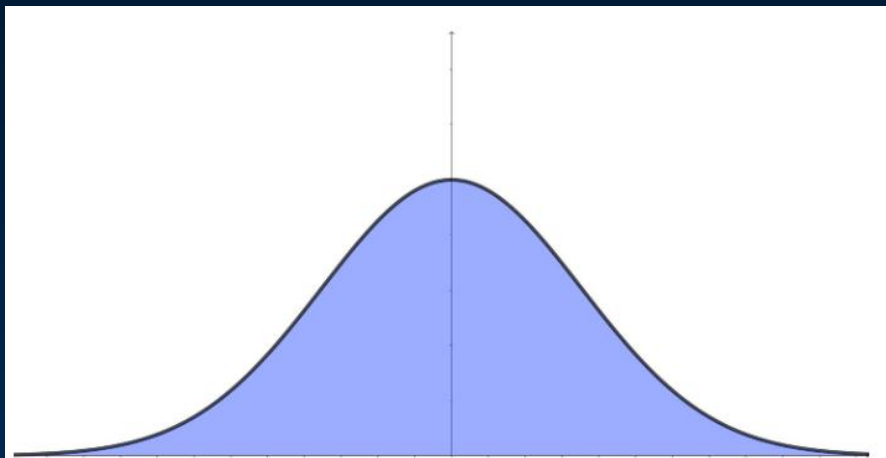


麦克斯韦速率分布函数

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

式中  $\mu$  为分子质量,  $T$  为气体热力学温度,  
 $k$  为玻耳兹曼常量  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$

# 正态分布呈现出的钟形曲线



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

## 极坐标法

设  $I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx$  , 那么

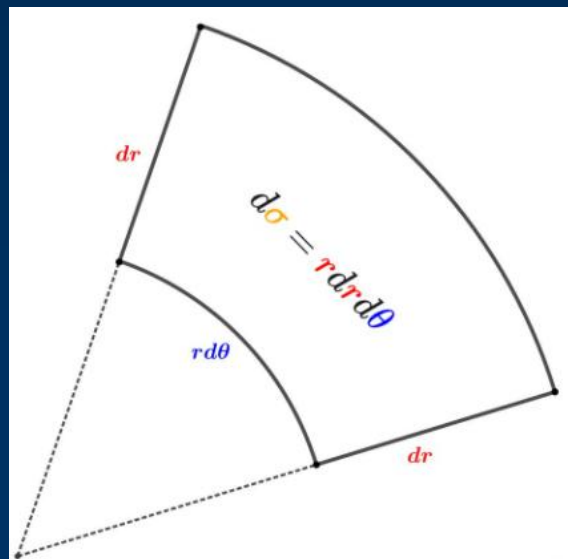
$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy$$

作极坐标变换  $r^2 = x^2 + y^2$  ,  $dx dy = r dr d\theta$  , 那么

$$I^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr d\theta = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} e^{-r^2} dr^2 = \pi$$

就此得到高斯积分的结果

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



Maxwell在1859年发表论文《气体动力理论的说明》，其速度分布率及速率分布率的推导思路如下：

(1)以  $dN(v_x)$  表示速度分量 $v_x$ 在 $v_x+dv_x$ 之间的粒子数，用分布函数 $f(v_x)$ 表示在单位 $v_x$ 区间 $dv_x$ 宽度内出现的概率，则

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

同理有

$$\frac{dN(v_y)}{N} = f(v_y)dv_y$$

$$\frac{dN(v_z)}{N} = f(v_z)dv_z$$

(2) 麦克斯韦认为, 在平衡状态下分子速度任一分量的分布与其他分量的分布无关, 即速度三个分量的分布是彼此独立的, 则粒子同时出现在  $v_x$  到  $v_x+dv_x$ ,  $v_y$  到  $v_y+dv_y$ ,  $v_z$  到  $v_z+dv_z$  间的概率为

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

式中  $F(\vec{v}) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$  为速度分布函数。

(3) 由于粒子在各方向运动的概率相等, 所以速度分布与粒子的速度的方向无关。速度分布函数只是速度大小  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  的函数, 于是速度分布率可以写成

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

将上等式两边对  $v_x$  求导数, 得

$$\frac{dF(v^2)}{dv^2} \frac{\partial v^2}{\partial v_x} = 2v_x \frac{dF(v^2)}{dv^2} = \frac{df(v_x)}{dv_x} f(v_y)f(v_z)$$

将上式两边同时除以 $2v_x F(v^2) = 2v_x f(v_x) f(v_y) f(v_z)$ , 利用 $2v_x dv_x = dv_x^2$ 得

$$\frac{1}{F(v^2)} \frac{dF(v^2)}{dv^2} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x^2}$$

同理可得

$$\frac{1}{F(v^2)} \frac{dF(v^2)}{dv^2} = \frac{1}{f(v_y)} \frac{df(v_y)}{dv_y^2}$$

$$\frac{1}{F(v^2)} \frac{dF(v^2)}{dv^2} = \frac{1}{f(v_z)} \frac{df(v_z)}{dv_z^2}$$

要使上面的等式成立, 它们只能等于与 $v_x$ ,  $v_y$  和  $v_z$  无关的常数, 设此常数为  $-\beta$ ,

$$\frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x^2} = -\beta$$

对上式两边积分可得

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

$C$ 是积分常数

故麦克斯韦分子速度分布率满足

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = C^3 e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

分布函数应满足归一化条件，所以

$$\int \frac{dN}{N} = C^3 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta v_z^2} dv_z = 1$$

利用积分公式  $\int_0^{\infty} e^{-\lambda x^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$  可得

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

故麦克斯韦分子速度分布函数可写成

$$F(\vec{v}) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N dv_x dv_y dv_z} = \left( \frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \left( \frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta v^2}$$

## ➤ 确定常数 $\beta$

$$\begin{aligned}\overline{v^2} &= \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\&= \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \right. \\&\quad \left. + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_y^2 e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \right] \\&= \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \times 3 \times \frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{\pi}}{\beta^{3/2}} \times \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \times \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \\&= \frac{3}{2\beta}\end{aligned}$$

由温度的统计意义可知：

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

$$\Rightarrow \overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

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

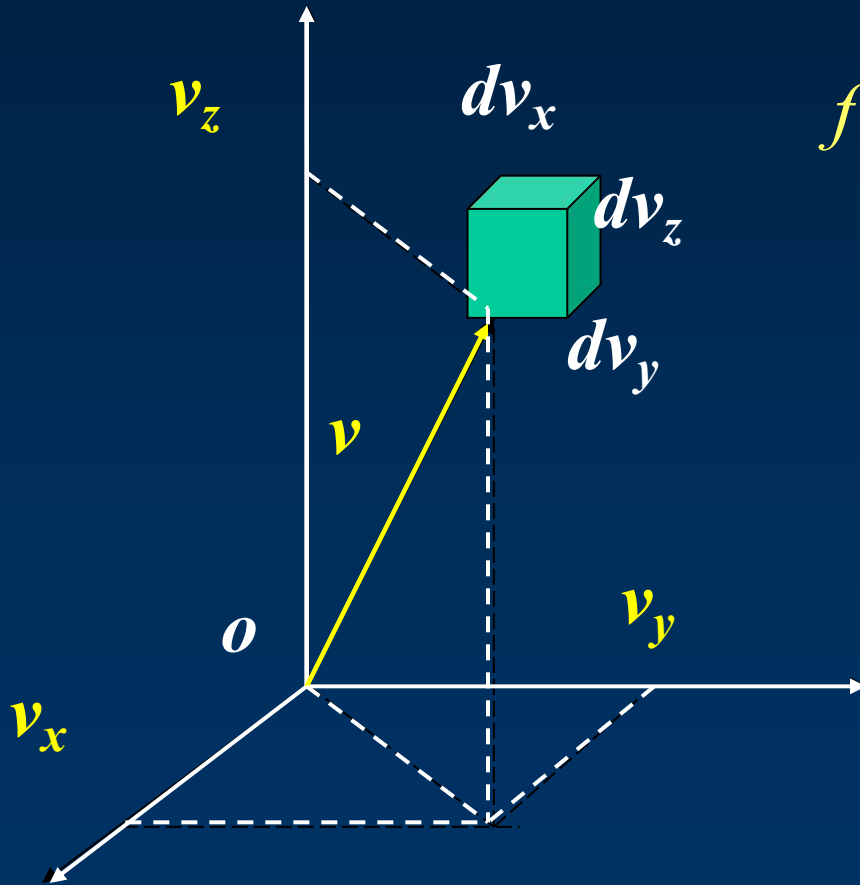
因此麦克斯韦速度分布率的表达式为：

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

# 麦克斯韦速度分布律

速度空间

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



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

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

在平衡态下, 气体分子的速度分量限制在速度区间内的分子数占总分子数的百分比 —— 速度分布律

## 麦克斯韦速度分布函数

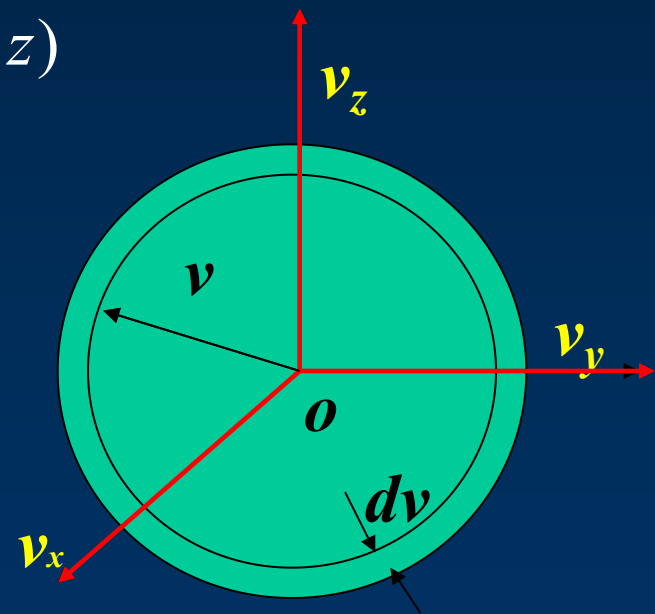
$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] \cdot dv_x dv_y dv_z$$

$$f(v_i) = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right) \cdot dv_i; (i = x, y, z)$$

## 从速度分布律导出速率分布

$$dN_v = D(v) \cdot 4\pi v^2 dv$$

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



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

理想气体在**平衡态**下、温度  $T$  下气体中分子速率在  $v \sim v + dv$  区间内的分子数与总分子数的比率为

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\mu v^2 / 2kT} dv$$

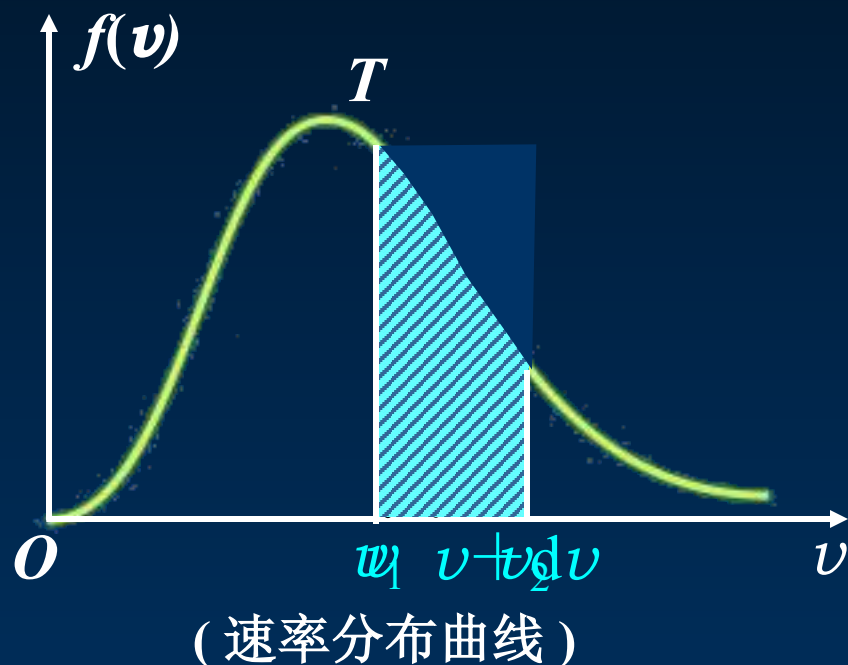
这一规律称为**麦克斯韦速率分布定律**

### ★说明

- (1) 麦克斯韦速率分布定律对处于平衡态下的混合气体中各组分分别适用。
- (2) 在通常情况下实际气体分子的速率分布和麦克斯韦速率分布能很好的符合；在密度大的情况下就不符合了

## 2. 麦克斯韦速率分布曲线

- 由图可见, 气体中速率很小、速率很大的分子数都很少
- 在  $dv$  间隔内, 曲线下的面积表示速率分布在  $v \sim v + dv$  中的分子数与总分子数的比率
- 在  $v_1 \sim v_2$  区间内, 曲线下的面积表示速率分布在  $v_1 \sim v_2$  之间的分子数与总分子数的比率



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

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

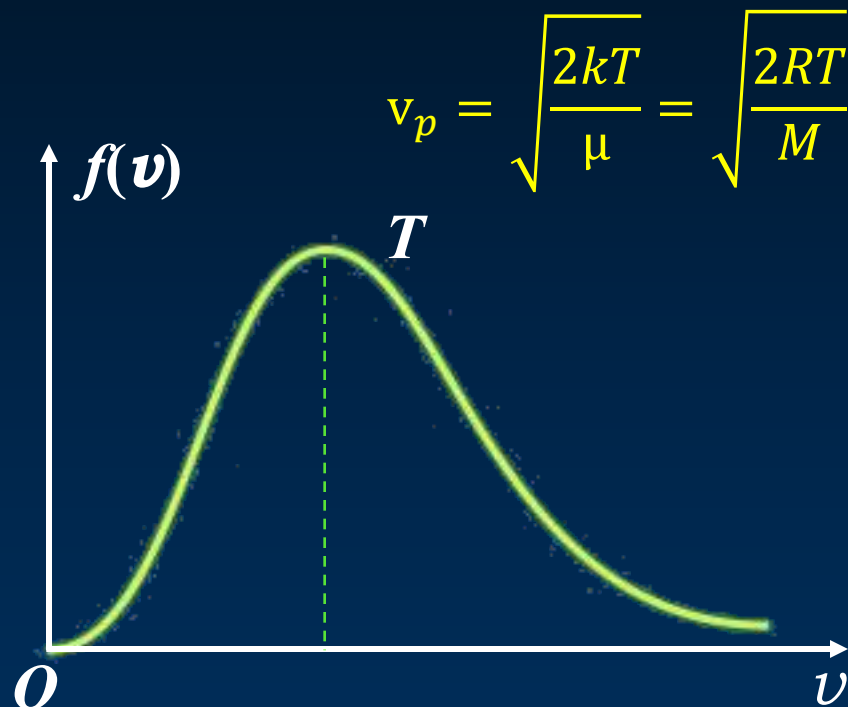
- 曲线下面的总面积，等于分布在整个速率范围内所有各个速率间隔中的分子数与总分子数的比率的总和

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = \int_0^{\infty} \frac{dN}{N} = 1$$

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad \text{归一化条件} \quad \star$$

- 最概然速率  $v_p$

$f(v)$  出现极大值时, 所对应的速率称为最概然速率



**例** 某系统由两种理想气体  $A$ 、 $B$  组成，分子数分别为  $N_A$ 、 $N_B$   
在某一温度下， $A$ 、 $B$  气体各自的速率分布为  $f_A(v)$ 、 $f_B(v)$   
**求** 在同一温度下，由  $A$ 、 $B$  气体组成的系统速率分布函数？

解：  $f(v) = \frac{dN}{Ndv}$  其中  $N = N_A + N_B$   
 $dN = dN_A + dN_B$

$$dN_A = f_A(v)N_A \cdot dv \quad dN_B = f_B(v)N_B \cdot dv$$

$$f(v) = \frac{f_A(v)N_A \cdot dv + f_B(v)N_B \cdot dv}{(N_A + N_B)dv} = \frac{f_A(v)N_A + f_B(v)N_B}{(N_A + N_B)}$$

**例** 有 $N$ 个粒子，其速率分布函数为

$$f(v) = \begin{cases} av/v_0 & 0 \leq v \leq v_0 \\ a & v_0 \leq v \leq 2v_0 \\ 0 & v > 2v_0 \end{cases}$$

**求** (1) 作速率分布曲线，并求常数  $a$

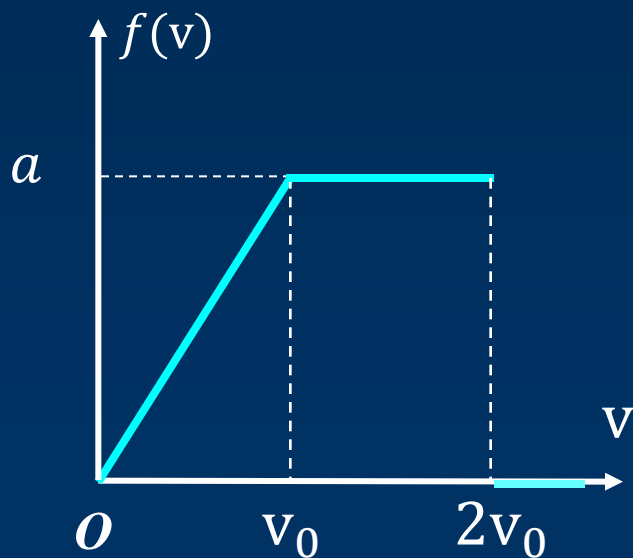
(2) 速率大于 $v_0$ 和速率小于 $v_0$ 的粒子数分别为多少？

**解** (1) 由归一化条件

$$\int_0^{2v_0} f(v) dv = 1$$

$$\int_0^{v_0} \frac{av}{v_0} dv + \int_{v_0}^{2v_0} a dv = 1$$

$$\frac{1}{2}v_0 a + v_0 a = 1 \quad \longrightarrow \quad a = \frac{2}{3v_0}$$



(2) 因为速率分布曲线下的面积代表一定速率区间内的分子数与总分子数的比率，所以

$v > v_0$  的分子数与总分子数的比率

$$\frac{\Delta N}{N} = v_0 a = v_0 \cdot \frac{2}{3v_0} = \frac{2}{3} \quad \longrightarrow \quad \Delta N = \frac{2}{3} N$$

因此， $v > v_0$  的分子数为  $\frac{2N}{3}$

同理  $v < v_0$  的分子数为  $\frac{N}{3}$

## 四. 分子速率的三种统计平均值

### 1. 平均速率

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \frac{\Delta N_1 v_1 + \Delta N_2 v_2 + \cdots + \Delta N_i v_i + \cdots}{N} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_i}{N} \\ &= \frac{\int v dN}{N} = \int v \frac{dN}{N} = \int_0^\infty v \cdot f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = 1.59 \sqrt{\frac{RT}{M}}\end{aligned}$$

式中  $M$  为气体的摩尔质量,  $R$  为摩尔气体常量

$$k = \frac{R}{N_0} = \frac{8.31}{6.022 \times 10^{23}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

★ 思考:  $\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$  是否表示在  $v_1 \sim v_2$  区间内的平均速率?

## 2. 方均根速率

$$\begin{aligned}\overline{v^2} &= \frac{\Delta N_1 v_1^2 + \Delta N_2 v_2^2 + \cdots + \Delta N_i v_i^2 + \cdots}{N} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_i^2}{N} \\ &= \frac{\int v^2 dN}{N} = \int v^2 \frac{dN}{N} = \int_0^\infty v^2 \cdot f(v) dv = \frac{3kT}{\mu}\end{aligned}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

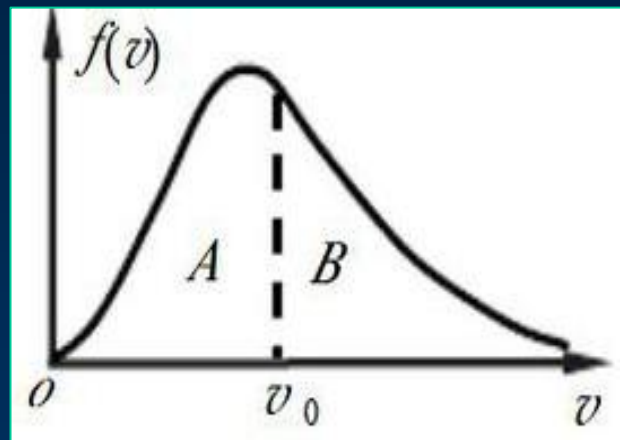
## 3. 最概然速率

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

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

**物理意义：**在最概然速率附近单位区间内分子数占总分子数的百分比最大

7 麦克斯韦速率分布曲线如图所示，图中A、B两部分的面积相等，则 $v_0$ 表示



A

最概然速率

B

平均速率

C

方均根速率

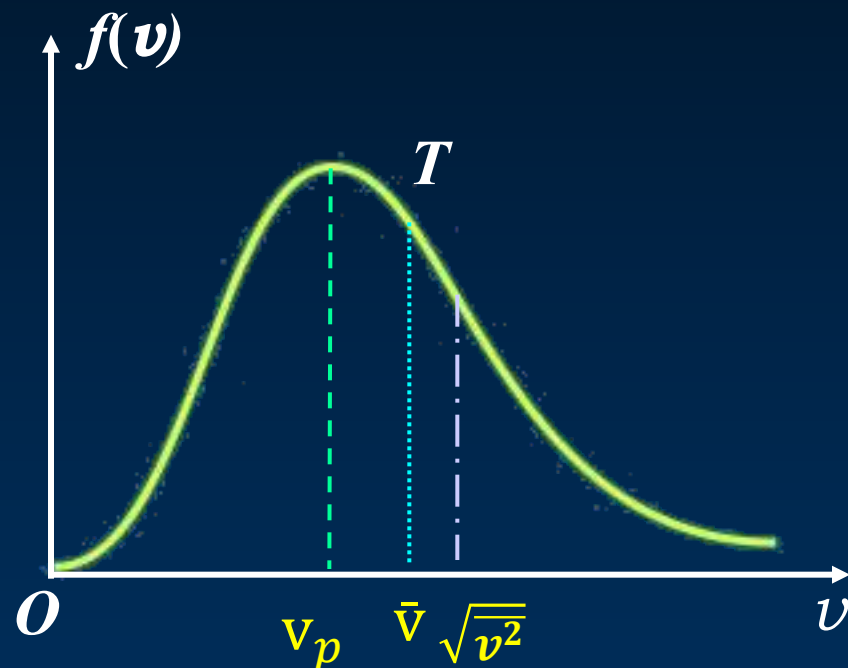
D

速率大于 $v_0$ 和速率小于 $v_0$ 的分子各占一半

提交

## ★ 说明

- 三种速率用途一般各不相同
- 讨论速率分布一般用  $v_p$
- 讨论分子的碰撞次数用  $\bar{v}$
- 讨论分子的平均平动动能用  $\sqrt{v^2}$



□ 在相同条件(  $T$ 、 $M_{\text{mol}}$  相同)下, 同一种

气体分子的三种速率的大小关系:  $\sqrt{v^2} > \bar{v} > v_p$

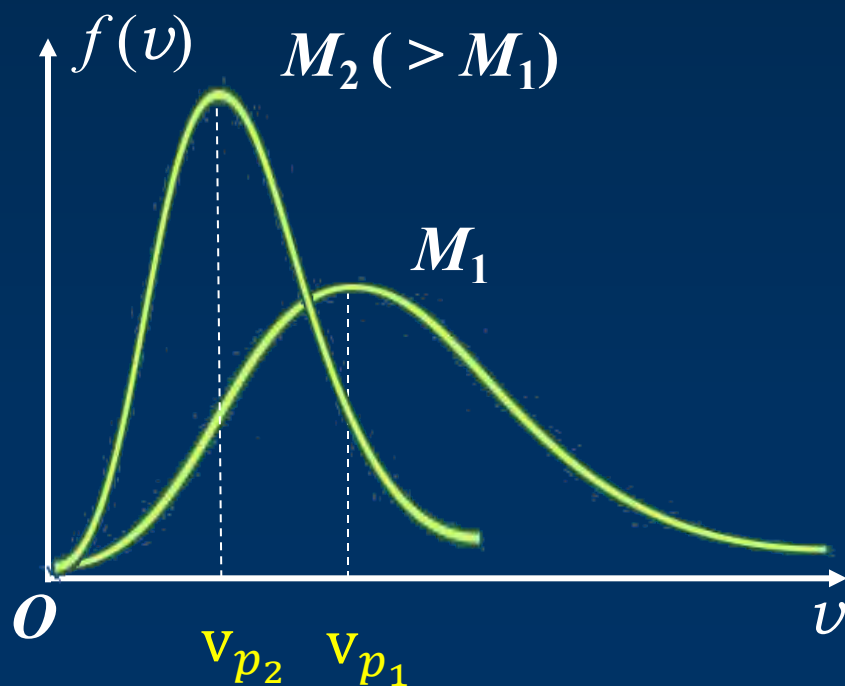
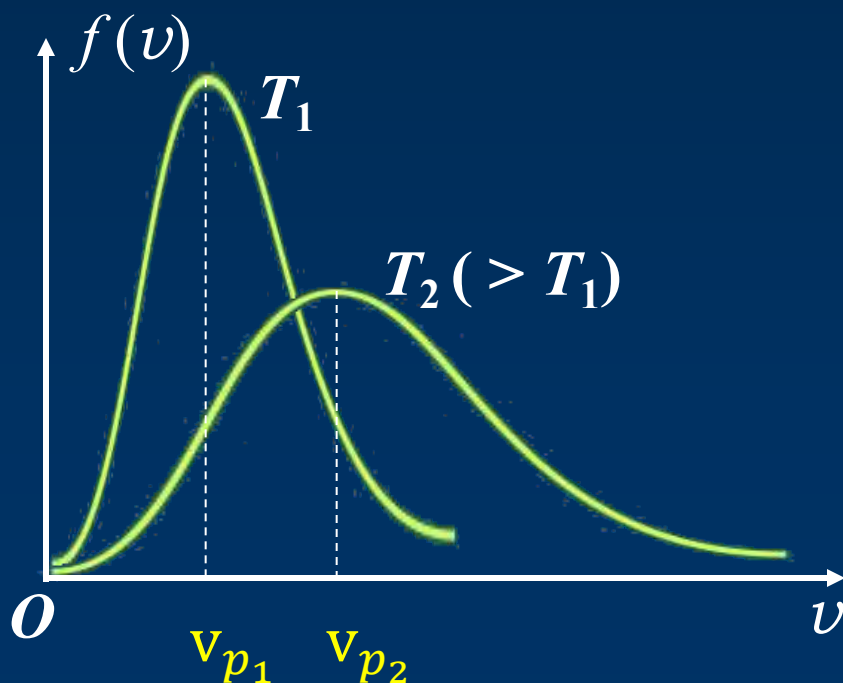
$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

□ 不同气体, 不同温度下的速率分布曲线的关系

曲线下的面积不变 (归一化条件)

①  $M$  一定,  $T$  越大,  $v_p$  越大, 曲线峰值向右移动

②  $T$  一定,  $M$  越大,  $v_p$  越小, 曲线峰值向左移动



练习： $f(v)$ 是速率分布函数，试说明下列各表达式的物理意义：

(1)  $Nf(v)$  速率在 $v$ 附近单位速率间隔内的分子数

(2)  $f(v)dv$  速率在 $v$ 附近 $dv$ 速率间隔内的分子数占总分子数的比例

(3)  $\int_0^{\infty} vf(v)dv$  平均速率

(4)  $\int_0^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 f(v)dv$  平均平动动能

(5)  $\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$  归一化条件，所有速率区间内的分子数占总分子数的比例的总和为1

(6)  $f(v_p)dv$  最概然速率 $v_p$ 附近 $dv$ 速率间隔内的分子数占总分子数的比例

(7)  $N\int_0^{v_p} f(v)dv$  速率小于最概然速率 $v_p$ 的分子数

(8)  $\int_{v_p}^{\infty} f(v)dv$   $v \geq v_p$ 的分子数占总分子数的比例

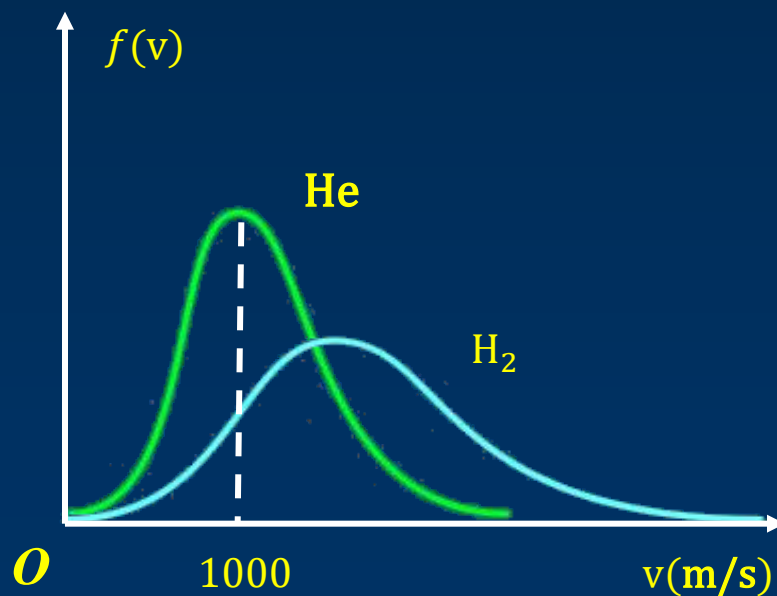
**例** 氦气的速率分布曲线如图所示.

- 求** (1) 试在图上画出同温度下氢气的速率分布曲线的大致情况  
(2) 氢气在该温度时的最概然速率和方均根速率

**解** (2)  $v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2RT}{4 \times 10^{-3}}} = 1000 \text{ m/s} \quad \longrightarrow \quad T = ?$

$$(v_p)_{H_2} = \sqrt{\frac{2RT}{2 \times 10^{-3}}} = 1.41 \times 10^3 \text{ m/s}$$

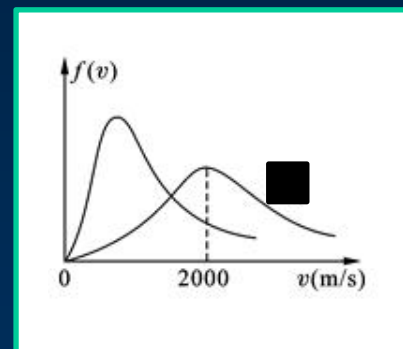
$$(\sqrt{v^2})_{H_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1.73 \times 10^3 \text{ m/s}$$



4

图中的两条 $f(v) \sim v$ 曲线分别表示氢气和氧气在同一温度下的麦克斯韦速率分布曲线。由此可得

- ☐ A 氢气分子的最概然速率为2000; 氧气分子的最概然速率 $<2000$
- ☐ B 氢气分子的最概然速率为2000; 氧气分子的最概然速率 $>2000$
- ☐ C 氧气分子的最概然速率为2000; 氢气分子的最概然速率为500
- ☐ D 氢气分子的最概然速率为2000; 氧气分子的最概然速率为500



提交

讨论: (1)麦克斯韦速率分布曲线随温度、分子质量的变化

(2)麦克斯韦速率分布曲线下总面积的含义、使用点

(3)为什么大气层中氧气比氢气多? (4)为什么月球表面大气层稀薄?

6  $f(v_p)$ 为麦克斯韦速率函数分布曲线。N为总分子数， $v_p$ 为分子的最概然速率，则

- A  $0 \sim v_p$ 速率区间内的分子数的表达式为  $N \int_0^{v_p} f(v) dv$
- B  $v > v_p$ 速率区间内的分子数的表达式为  $N \int_{v_p}^{\infty} f(v) dv$
- C 速率  $v > v_p$ 的分子平均速率的表达式为  $\int_{v_p}^{\infty} v f(v) dv / \int_{v_p}^{\infty} f(v) dv$
- D  $0 \sim \infty$ 速率区间内的分子数为  $\int_0^{\infty} N f(v) dv = N$

提交

**例** 在温度为**300K**时，空气中速率在 (1)  $v_p$ 附近；(2)  $10v_p$ 附近，速率区间 $\Delta v=1\text{m/s}$  内的分子数占分子总数的比率是多少？

**解** 速率区间较小，可近似表示为  $\frac{\Delta N}{N} = f(v)\Delta v$

麦克斯韦速率分布为

$$\frac{\Delta N}{N} = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\mu v^2 / 2kT} \Delta v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_p^3} e^{-v^2 / v_p^2} \Delta v$$

式中 $v_p$ 为最概然速率  $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}}$

当 **$T=300\text{K}$** 时，空气分子的最概然速率为

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{mol}}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.31 \times 300}{29 \times 10^{-3}}} = 415\text{m/s}$$

(1) 在  $v=v_p$  附近,  $\Delta v=1\text{m/s}$  内单位速率区间的分子数占分子总数的比率为

$$\begin{aligned}\frac{\Delta N}{N} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_p^3} e^{\frac{-v^2}{v_p^2}} \Delta v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \times \frac{1}{415} e^{-1} \times 1 \\ &= 0.002 = 0.2\%\end{aligned}$$

(2) 在  $v=10v_p$  附近,  $\Delta v=1\text{m/s}$  的速率区间内的分子数占分子总数的比率为

$$\begin{aligned}\frac{\Delta N}{N} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{(10v_p)^2}{v_p^3} e^{\frac{(-10v_p)^2}{v_p^2}} \Delta v \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \times \frac{100}{415} e^{-100} \times 1 = 2.0 \times 10^{-44} \\ &= 2.0 \times 10^{-42}\%\end{aligned}$$

**结论:** 分子出现在  $v_p$  附近单位速率区间内的概率最大

## 五、玻耳兹曼分布律

**问题：**麦克斯韦速率分布律是关于无外力场时，气体分子的速率分布规律。则分子在空间的分布是均匀的。

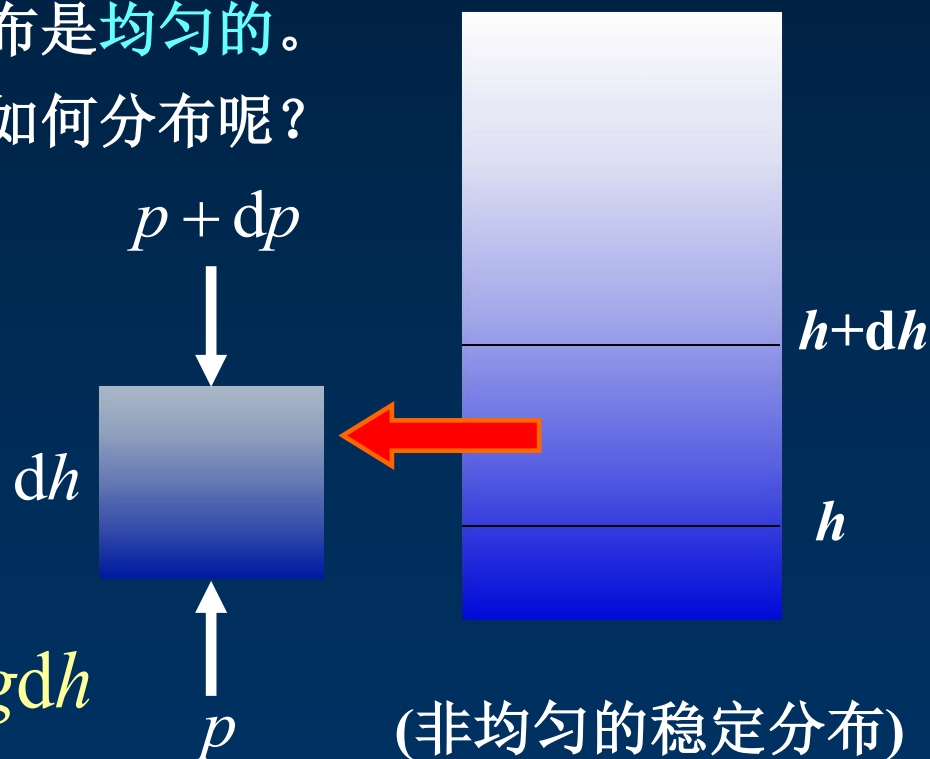
若外力场存在，分子按密度如何分布呢？

### 1. 重力场中粒子按高度的分布

平衡态下，气体的温度处处相同，气体的压强为

$$p = nkT \quad dp = kTdn$$

$$dp = -\rho gdh \quad dp = -n\mu gdh$$

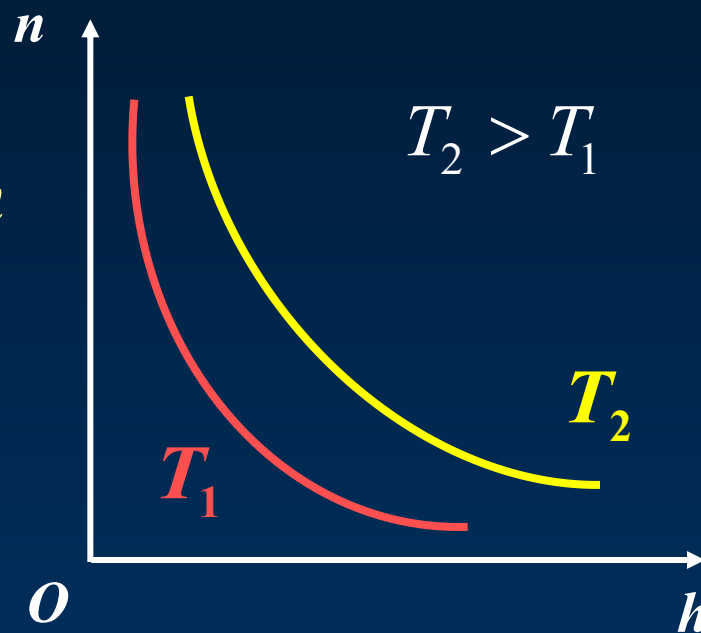


$$kTdn = -n\mu gdh$$

$$\frac{dn}{n} = -\frac{\mu g}{kT} dh \quad \int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \int_0^h -\frac{\mu g}{kT} dh$$

重力场中处于平衡态的气体分子数密度随高度变化的分布规律

$$n = n_0 e^{-\mu gh/kT}$$



在重力场中，粒子数密度随高度增大而减小， $\mu$  越大， $n$  减小越迅速； $T$  越高， $n$  减小越缓慢。

$$p = nkT = n_0 kT e^{-\mu gh/kT} = p_0 e^{-\mu gh/kT} \quad (\text{等温气压公式})$$

( $p_0$  是高度为零处的压强)

高度计的原理

## 2. 玻耳兹曼分布律

$$\boxed{n = n_0 e^{-\mu gh / kT}} \quad \xrightarrow{\varepsilon_p = \mu gh} \quad \boxed{n = n_0 e^{-\varepsilon_p / kT}}$$

它适用于任何形式的保守力场

平衡态下，温度为 $T$ 的气体中，位于空间某一小区间  $x \sim x+dx$  ,  
 $y \sim y+dy$  ,  $z \sim z+dz$  中的分子数为

$$dN = n dV = n_0 e^{-\varepsilon_p / kT} dx dy dz \quad \text{——} \varepsilon_p \text{ 是空间 } (x, y, z) \text{ 处分子的势能}$$

$$\boxed{\frac{dN}{N} = A e^{-\varepsilon_p / kT} dx dy dz}$$

即粒子在势场中分布的规律 —— 玻耳兹曼分布律

它表明在势场中的分子总是优先占据势能较低的状态。

**例** 在大气中取一无限高的直立圆柱体，截面积为 $A$ 。设柱体中的分子数为 $N$ 。设大气的温度为 $T$ ，空气分子的质量 $\mu$ ，就此空气柱，试求玻耳兹曼分布律中的 $n_0$

**解** 根据玻耳兹曼分布律，在重力场中，存在于 $x \sim x+dx$ ， $y \sim y+dy$ ， $z \sim z+dz$  区间内，具有各种速度的分子数为

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

取 $z$  轴垂直向上，地面处  $z=0$ ，可得

$$N = \int_0^{+\infty} n_0 e^{-\mu g z / kT} A dz \quad \text{解得} \quad n_0 = \frac{N \mu g}{A k T}$$

### 3. 麦克斯韦——玻耳兹曼分布律

麦氏分子速度分布： $F(v_x, v_y, v_z) = A e^{-\frac{\mu}{2} B (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = A e^{-B \varepsilon_k}$

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

$$\frac{dN}{N} = F(v) dv_x dv_y dv_z \quad \text{——麦氏速率分布律}$$

在  $(x \sim x+dx, y \sim y+dy, z \sim z+dz)$

$$\frac{dN}{N} = A_2 e^{-\varepsilon_p / kT} dx dy dz \quad \text{——玻耳兹曼分布律}$$

平衡态下，温度为  $T$  的气体中，在  $x \sim x+dx, y \sim y+dy, z \sim z+dz$  中，速度在  $v_x \sim v_x+dv_x, v_y \sim v_y+dv_y, v_z \sim v_z+dv_z$  区间的分子数：

$$dN(\vec{r}, \vec{v}) = C e^{-\varepsilon / kT} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$  分子总能量，  
 $C$  与位置坐标和速度无关的比例系数

意义：麦克斯韦——玻耳兹曼分布定律  
给出了分子数按能量的分布规律！

**例** 拉萨地区海拔约为**3600m**，气温为**273K**，忽略气温随高度变化。  
当海平面上的气压为 **$1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$** 时，

**求** (1) 拉萨的大气压强？

(2) 若某人在海平面上每分钟呼吸**17**次，他在拉萨呼吸多少次才能吸入同样的质量的空气？  **$M=29 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$**

**解** 由等温气压公式，得

$$\begin{aligned} p &= p_0 e^{-Mgh/RT} = 1.013 \times 10^5 e^{-29 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 3600 / (8.31 \times 273)} \\ &= 0.645 \times 10^5 \text{ pa} \end{aligned}$$

设人每次吸入空气的容积为 $V_0$ ，在拉萨呼吸 $x$ 次

则有  $p(xV_0) = p_0(17V_0) \Rightarrow x = 26.7 \text{ 次}$

## 思考题

1.理想气体状态变化遵从 $PV^2 = B$ 的规律 ( $B$ 为正的常数)。当其体积从 $V_1$ 膨胀至 $V_2$ 时, 求气体对外做功。
$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^2} dV = \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}$$

2.摩尔数相同、温度相同的氢气( $H_2$ )与氦气( $He$ )中, 分子的平均动能较小的为\_\_\_\_\_; 而内能较大的为\_\_\_\_\_。

使用热分子差技术测量低温容器的压强。测量置于液氮容器中的压强时，常利用较细的管道将低压气体联通到室温下进行测量。这是研究同一真空系统中，不同温度下真空度（压强）之间的关系。若真空容器置于77K的液氮中，则室温下（25°）的真空仪器测出的压强与与之联通的处于液氮温度下容器的压强之比近似为

A 1.76

B 0.57

C 1.97

D 1.76

提交

讨论：(1)如何推导？

(2)如果低温液氮的温度为4.2K，压强之比为？

# 麦克斯韦 (James Clerk Maxwell, 1831~1879)

---



英国物理学家、数学家

经典电动力学的创始人

统计物理学的奠基人之一

筹建了剑桥大学的第一个物理实验室——著名的卡文迪许实验室，并担任第一任实验室主任。

甚至被誉为“诺贝尔物理学奖获得者的摇篮”

# 玻尔兹曼 (Ludwig Edward Boltzmann, 1844-1906)



奥地利物理学家、哲学家  
热力学和统计物理学的奠基人之一

玻尔兹曼分布律

玻尔兹曼输运方程

玻尔兹曼熵

发展了通过原子的性质来解释和预测物质的物理性质的统计力学，并且从统计意义对热力学第二定律进行了阐释。

“原子论”的坚定支持者

最终死于自杀，最大的不幸是他刚死，其对手就都承认了原子论。

年轻的普朗克是其少数支持者的一员，但玻尔兹曼压根看不起他，认为普朗克和自己不是一路。