## 1、理想气体压强的统计解释

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

## 2、温度的统计解释 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT$

## 3、能均分定律 $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}kT$ $\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT$

单原子分子：i =3
双原子分子：i =5
多原子分子：i =6

**理想气体的内能** $E = N\frac{i}{2}kT = \frac{m}{M}\frac{i}{2}RT$

讨论：书P237 思考题 6-4

$\frac{1}{2}kT$ ——分子一个自由度的平均动能

$\frac{3}{2}kT$ ——分子的平均平动动能

$\frac{i}{2}RT$ ——自由度为***i***的一摩尔气体的内能

$\frac{m}{M}\frac{3}{2}RT$

——质量为***m***、摩尔质量为***M***的单原子气体的内能

若盛有某种理想气体的容器发生漏气，使气体的压强、分子数密度各减为原来的一半。问气体的内能及气体分子的平均动能是否改变？

$$\because P = nkT \qquad \frac{P}{2} = \frac{n}{2}kT' \Rightarrow T = T'$$

$$E = \frac{m}{M}\frac{i}{2}RT = \frac{nV\mu}{M}\frac{i}{2}RT$$

$$\Rightarrow E' = \frac{\frac{n}{2}V\mu}{M}\frac{i}{2}RT = \frac{1}{2}E$$

$$\varepsilon = \varepsilon' = \frac{i}{2}kT$$

# 四、麦克斯韦速率分布函数

## （Maxwell speed distribution）

大量分子看作小球　　总分子数　$N$

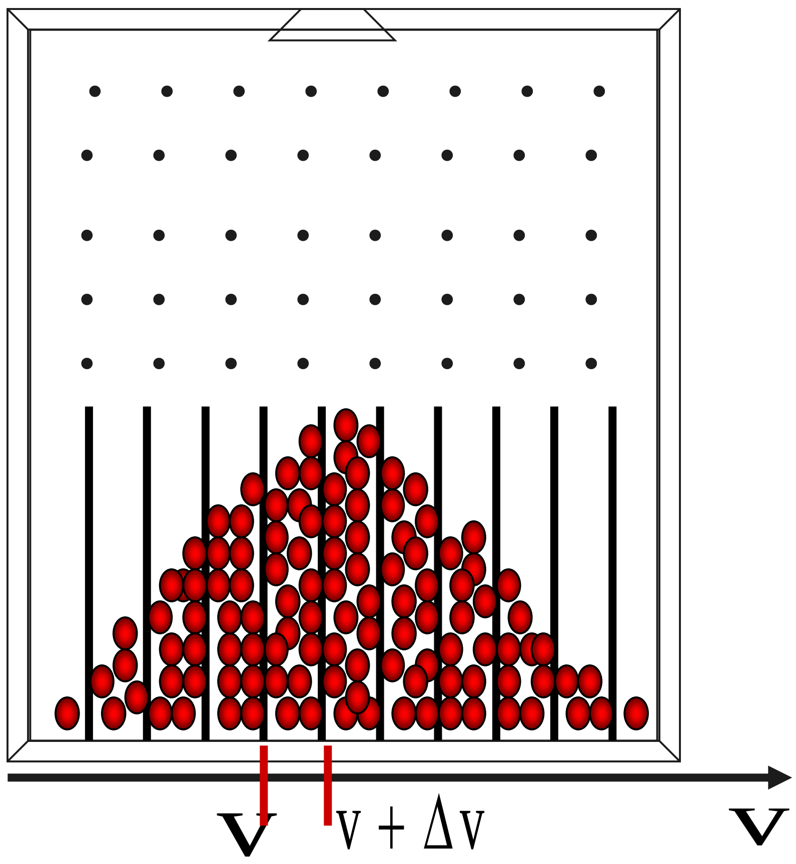
设 $\Delta N$ 为具有速度 $v \rightarrow v+\Delta v$ 分子数.

$\Delta N$　分布规律与速度有关

$\dfrac{\Delta N}{N}$ 分子数占总分子数的比例

考虑　$\Delta v$ 的区间大小的因素

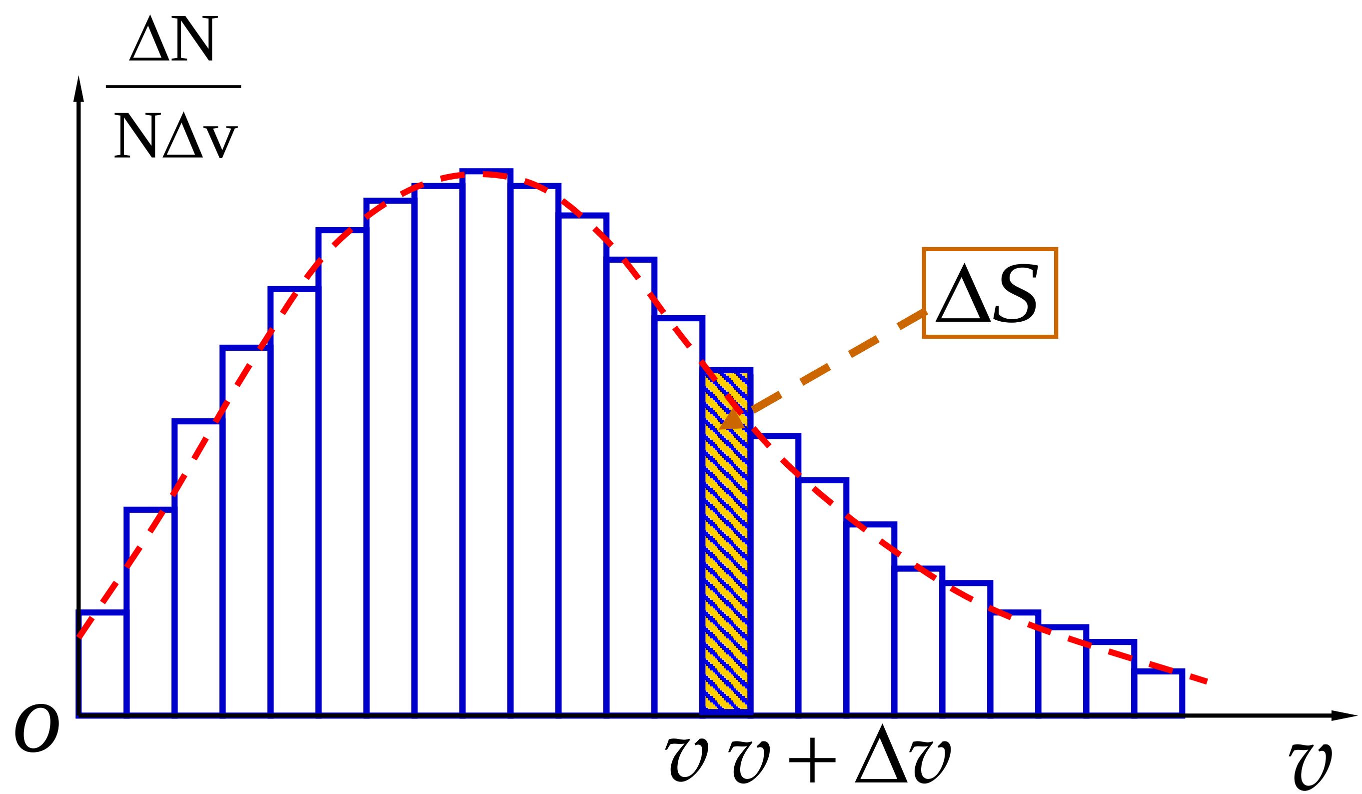
$$\Delta v \uparrow \rightarrow \frac{\Delta N}{N} \uparrow \quad \Rightarrow \frac{\Delta N}{N \Delta v}$$



# 分子速率分布图

N分子总数



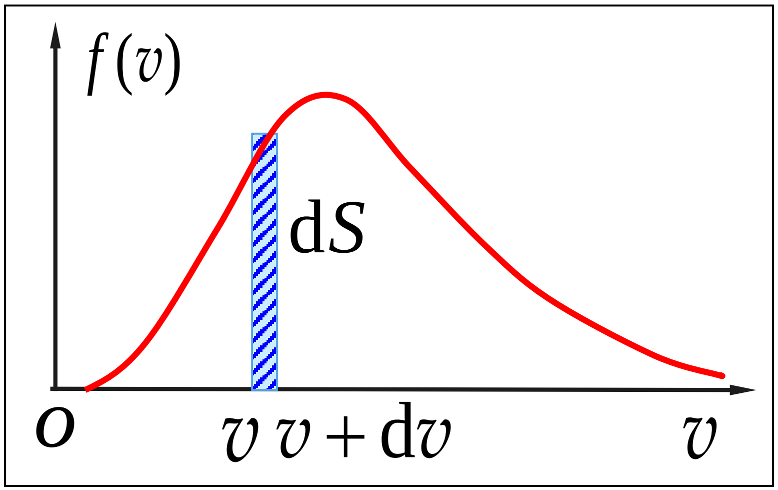



$\Delta S=\frac{\Delta N}{N}$ 表示速率在 $v \to v+\Delta v$ 区间的分子数占总数的百分比．

当 $\Delta v \to 0$ $\frac{\Delta N}{N\Delta v}$ 的极限值变成与v有关的连续函数

# 1、 速率分布函数

$$f(v)=\lim_{\Delta v\to 0}\frac{\Delta N}{N\Delta v}=\frac{1}{N}\lim_{\Delta v\to 0}\frac{\Delta N}{\Delta v}=\frac{1}{N}\frac{dN}{dv}$$




**物理意义：**

1）表示在温度为T 的平衡状态下，速率在v 附近单位速率区间 的分子数占总数的比例 .

2）表示气体分子的速率处于v 附近单位速率区间的概率。

$$\frac{dN}{N}=f(\mathrm{v})\mathrm{d}\mathrm{v}(=\mathrm{d}S)$$

——速率位于$v\to v+\mathrm{d}v$ 内分子数占总分子数的比例

归一化条件 $\displaystyle\int_0^N\frac{\mathrm{d}N}{N}=\int_0^\infty f(v)\mathrm{d}v=1\ (=S)$

## 计算与速度有关的量平均值

**平均速度：** $$\mathrm{v\,dN = vN}f\mathrm{(v)\,dv}$$

$$\int_0^\infty v\,dN = \int_0^\infty vN\mathrm{f}(v)\,dv$$

$$\overline{\mathrm{v}} = \frac{\int_0^\infty vN\mathrm{f}(v)\,dv}{N} = \int_0^\infty vf(v)\,dv$$

**分子的平均平动动能** $$\bar{\varepsilon}_k = \int_0^\infty \frac{1}{2}\mu v^2 f(v)\mathrm{d}v$$

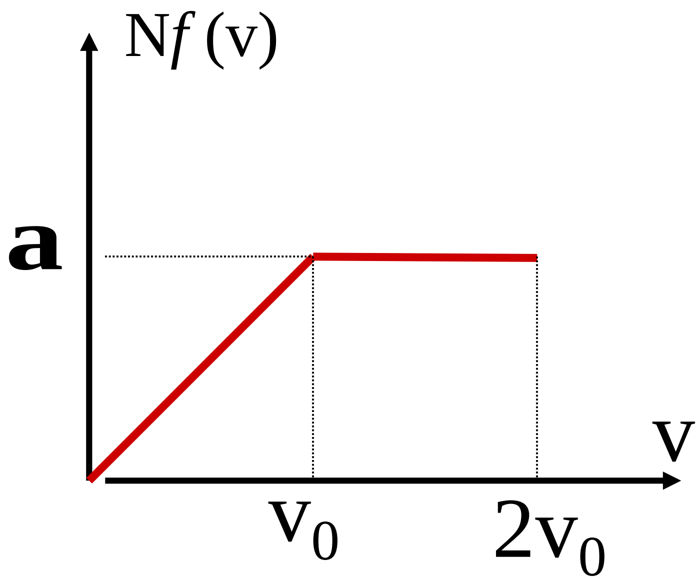
## 在$v_1$—$v_2$之间分子的速度平均值

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

$$\Rightarrow \int_{v_1}^{v_2} v\,dN = \int_{v_1}^{v_2} vN\mathrm{f}(v)\,dv$$

$$\bar{v} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} vN\mathrm{f}(v)\,dv}{\int_{v_1}^{v_2} N\mathrm{f}(v)\,dv} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} vf(v)\,dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v)\,dv}$$

p226例6-8　设有N个粒子其速率分布函数如图所示。$v_0$为已知值。求：1）a；　2）$1.5v_0$—$2.0v_0$之间的分子数；3）分子的平均速率。




解 1）

$$Nf(v)=\begin{cases}\dfrac{a}{v_0}v & v<v_0\\ a & v_0<v<2v_0\\ 0 & v>2v_0\end{cases}$$

$$\Rightarrow f(v)=\begin{cases}\dfrac{a}{Nv_0}v & v<v_0\\ \dfrac{a}{N} & v_0<v<2v_0\\ 0 & v>2v_0\end{cases}$$

上页 下页

**根据归一化条件:**

$$\int_0^{\infty} f(\mathrm{v})\mathrm{dv} = \int_0^{\mathrm{v}_0} \frac{a}{N\mathrm{v}_0}\mathrm{vdv} + \int_{\mathrm{v}_0}^{2\mathrm{v}_0} \frac{a}{N}\mathrm{dv} = 1 \Rightarrow a = \frac{2N}{3\mathrm{v}_0}$$

法二 $\int_0^{\infty} f(\mathrm{v})\mathrm{dv} = 1$

$$\Rightarrow N\int_0^{\infty} f(\mathrm{v})\mathrm{dv} = N = S \quad = \frac{1}{2}a\mathrm{v}_0 + (2\mathrm{v}_0 - \mathrm{v}_0)a$$

**2)** $\dfrac{dN}{N} = f(\mathrm{v})\mathrm{dv} \Rightarrow dN = Nf(\mathrm{v})\mathrm{dv}$

$$\Delta N = \int_{1.5\mathrm{v}_0}^{2\mathrm{v}_0} Nf(\mathrm{v})\mathrm{dv} = \int_{1.5\mathrm{v}_0}^{2\mathrm{v}_0} a\mathrm{dv} = \frac{1}{3}N$$

3）$\overline{v}=\int_0^{\infty} v f(v) dv$

$$=\int_0^{v_0}\frac{a}{Nv_0}v^2 dv+\int_{v_0}^{2v_0}\frac{a}{N}v dv$$

$$=\frac{11}{9}v_0$$

## 2、麦克斯韦速率分布函数　　1859年

——平衡态分子速率分布规律

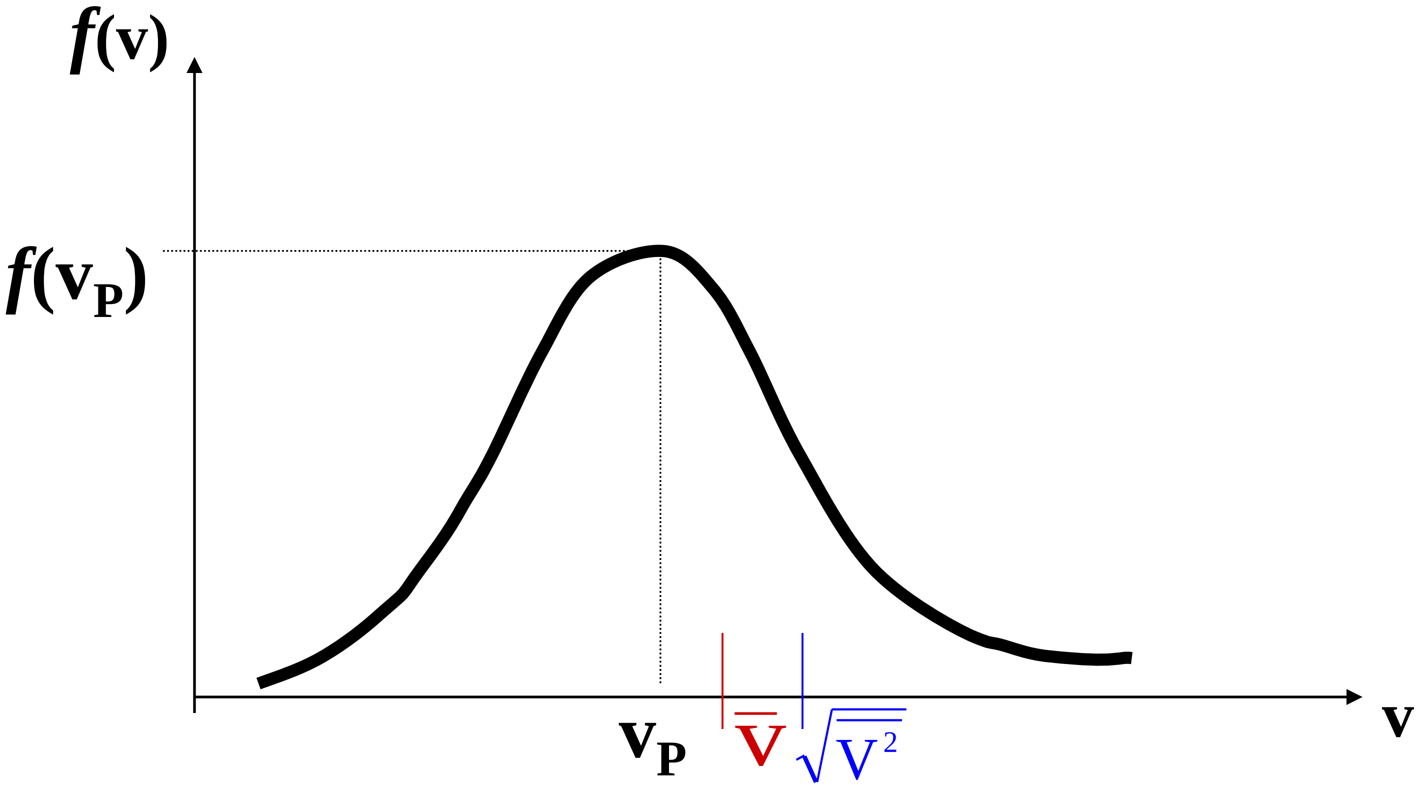
在平衡态下，当气体分子间的相互作用可以忽略时，分布在任一速率区间 ***v~v+dv*** 的分子数占总分子数的比率为

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

麦克斯韦速率分布函数

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

# 麦克斯韦速率分布函数曲线




最概然速率$v_P$————与$f(v)$极大值对应的速率。

——具有$v_P$的分子数占总分子数的比例最高

——具有$v_P$的分子数最多

——分子具有速率$v_P$的概率最大

上页 下页

最概然速率（most probable speed）：

$$\frac{df}{dv}=0 \Rightarrow v_p=\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}=1.41\sqrt{\frac{kT}{\mu}}=1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

平均速率（mean speed）：

$$\bar{v}=\int_0^\infty vf(v)dv \Rightarrow \bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}=1.60\sqrt{\frac{kT}{\mu}}$$

方均根速率（root-mean-square-speed）：

$$\overline{v^2}=\int_0^\infty v^2 f(v)dv\left(\bar{\varepsilon}_k=\frac{1}{2}\mu\overline{v^2}\right)$$

$$v_p<\bar{v}<\sqrt{\overline{v^2}}$$

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

为何提出这三种速度？

同种气体 $v_p = \sqrt{\dfrac{2kT}{\mu}}$ $T \uparrow \Rightarrow v_p \uparrow$

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

若令 $x = \dfrac{v}{v_p}$ $dx = \dfrac{dv}{v_p}$

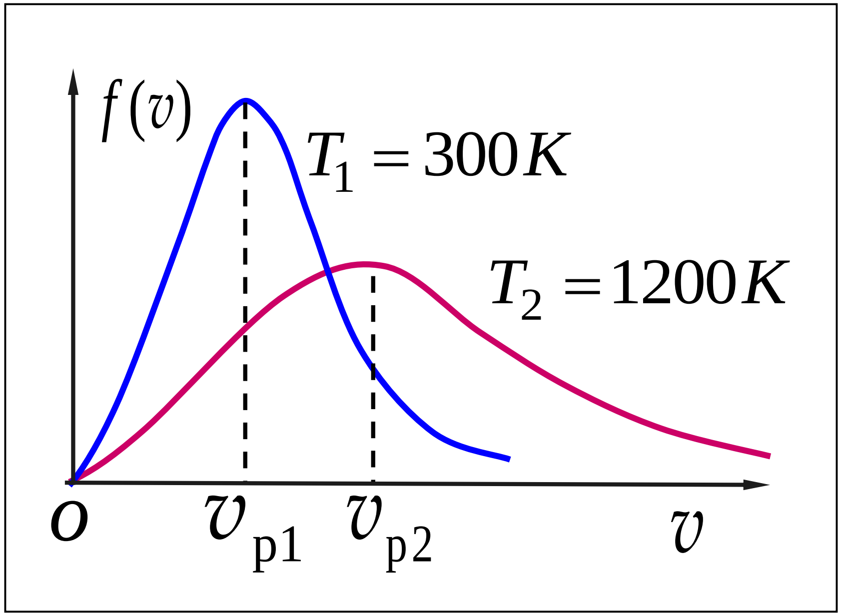
$$\Rightarrow f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} x^2 dx$$

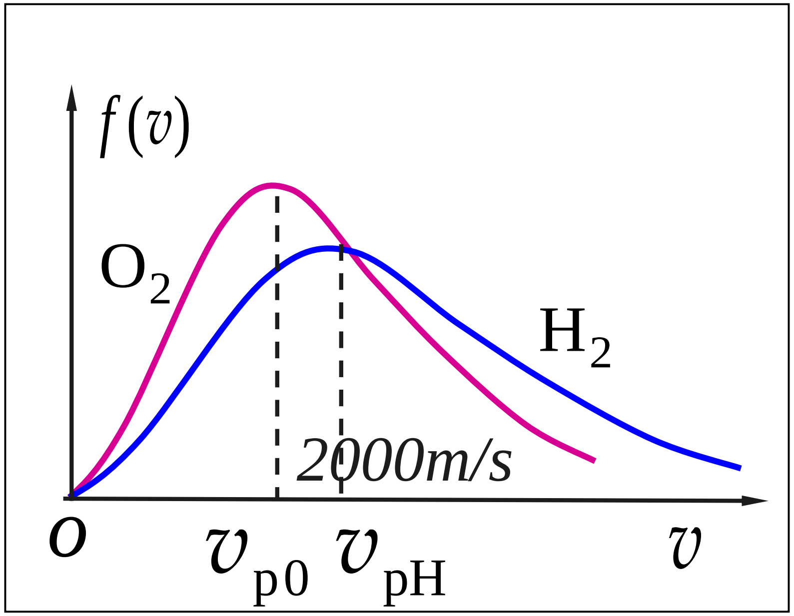
$$\Rightarrow f(v_p) \propto \frac{1}{v_p}$$

$T \uparrow \Rightarrow f(v_p) \downarrow$

上页 下页

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} \qquad \int_0^\infty f(v)\,dv = 1$$




**$N_2$分子在不同温度下的速率分布**

**同一温度下不同气体的速率分布**

$$\frac{v_p(H_2)}{v_p(O_2)} = \sqrt{\frac{M(O_2)}{M(H_2)}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4 \qquad \therefore v_p(O_2) = 500\text{m/s}$$

# 测定气体分子速率分布的实验——斯特恩实验（1920）

书P226

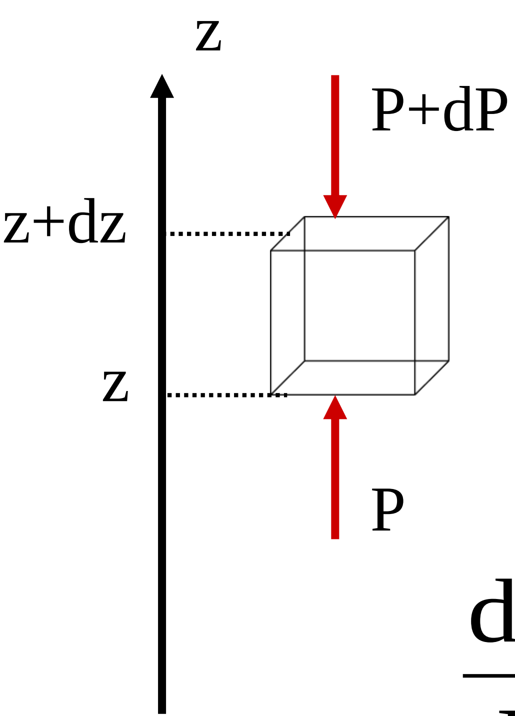
分子速率分布的实验数据

| 速率区间 (m/s) | 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 % |

上页 下页

## 3、玻耳兹曼分布率（Boltzmann distribution）

——有外力场的作用情况下，分子在空间的分布规律




$$P\Delta S=(P+dP)\Delta S+G$$

$$=(P+dP)\Delta S+\mu g n\Delta S dz$$

$$\Rightarrow dP=-n\mu g dz$$

$$=-\frac{P}{kT}\mu g dz$$

$$\frac{dP}{P}=-\frac{\mu g}{kT}dz$$

$$\int_{P_0}^{P}\frac{dP}{P}=\int_{Z_0}^{Z}-\frac{\mu g}{kT}dz\Rightarrow P=P_0e^{-\frac{\mu g}{kT}z}$$

上页 下页

$$\Rightarrow P = P_0 e^{-\frac{\mu g}{kT} z}$$

**拉萨 0.663atm**

$$P = nkT \quad \Rightarrow n = n_0 e^{-\frac{\mu g}{kT} z}$$

$$\mu g z = E_p \Rightarrow n = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}}$$

**1)** 分子优先占据低能态

**2）**任意保守的稳恒外力场都成立

上页 下页

# 五、分子的平均碰撞频率和平均自由程

碰撞频率—单位时间内分子与其他分子碰撞的次数

自由程 —任意两次连续碰撞间分子自由通过的距离

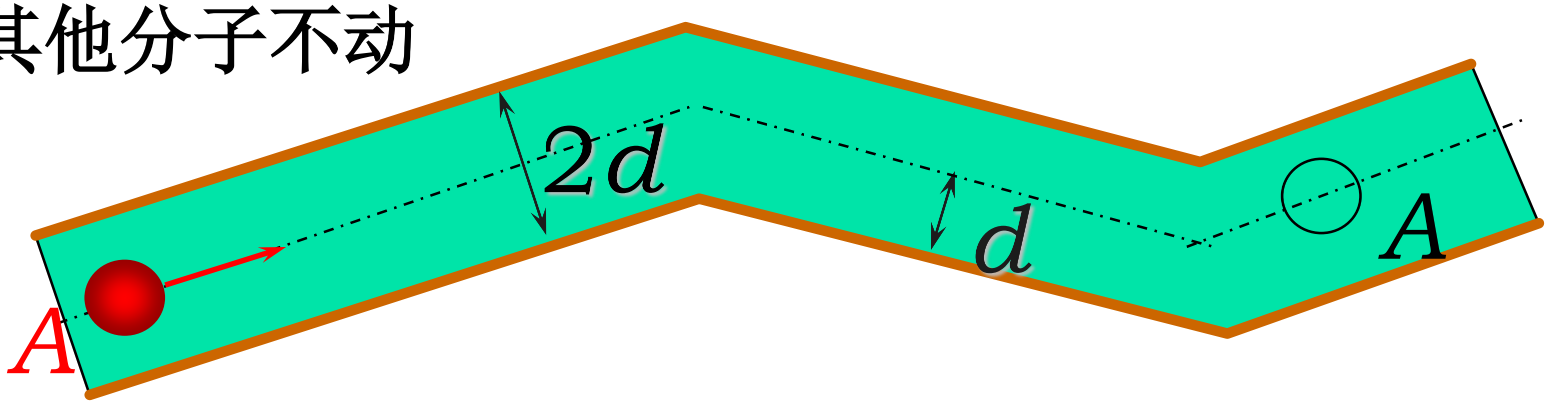
统计的规律
- 平均碰撞频率(**mean collision frequency**)
- 平均自由程 (**mean free path**)

假设:

（1）分子的运动是布朗式

（2）分子形状为球体

（3）其他分子不动



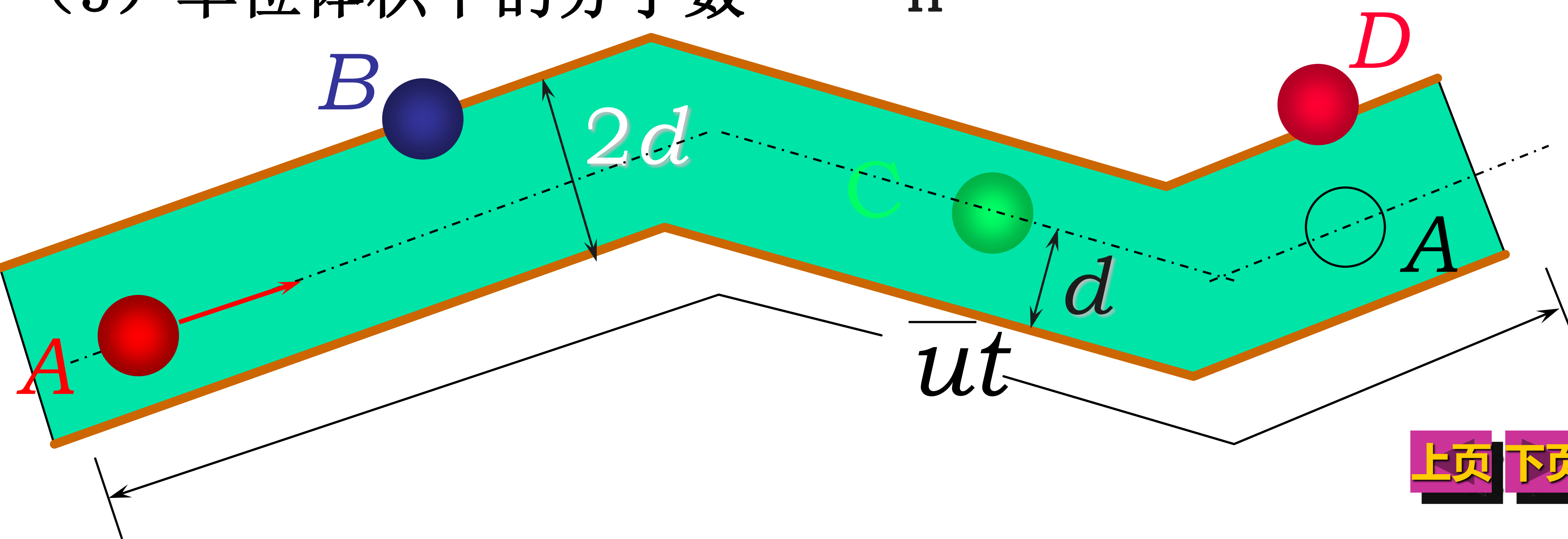
以$A$分子运动路径(折线)为轴线，作一半径为$d$ 的圆管。凡是分子中心位于管内的分子（例如 **B、C** 分子）都将与 **A** 分子进行碰撞。

求园柱内有多少分子?

（1）t秒分子平均走过的路程 $\bar{u}\,t$ 分子的平均相对速度

（2）园柱体的体积为 $\bar{u}\,t\,\pi d^2$

（3）单位体积中的分子数 n




上页 下页

（4）碰撞的分子数为 $n\pi d^2\bar{u}t$

单位时间内的碰撞次数 $n\pi d^2\bar{u}$

考虑其他分子的运动 $\bar{u} \sim \sqrt{2}\,\bar{v}$

$$\bar{Z} = \sqrt{2}n\pi d^2\bar{v}$$

平均自由程 $$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

$$= \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}(P = nkT)$$

计算空气在标准状态下的$\overline{\lambda}$和$\overline{Z}$。

（$\overline{d}=3.5\times10^{-10}$m）

解：$T=273K$

$$P=1.0atm=1.01\times10^{5}pa$$

$$\overline{\lambda}=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^{2}P}=6.9\times10^{-8}m$$

$$\overline{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}=448\,{}^{m}\!/_{s}$$

$$\overline{Z}=\frac{\overline{v}}{\overline{\lambda}}=6.5\times10^{9}\,{}^{次}\!/_{s}$$

上页 下页