

## 第九章

# 气体动理论

## § 9-5 麦克斯韦速率分布定律

### 1. 分布函数

例：统计学校里所有人的身高（引入分布函数的概念）

$N$  为全校人数 —— 总人数

$\Delta N_i$ ：身高在  $h_i - h_i + \Delta h$  之间的人数 —— 分布数

总人数可以表示为  $N = \sum \Delta N_i$

定义：  $\Delta F_i = \frac{\Delta N_i}{N}$  身高在  $h_i - h_i + \Delta h$  间人数的百分比  
—— 归一化的分布数

$$\therefore \sum \Delta F_i = \sum \frac{\Delta N_i}{N} = \frac{\sum \Delta N_i}{N} = \frac{N}{N} = 1 \quad \text{归一化条件}$$

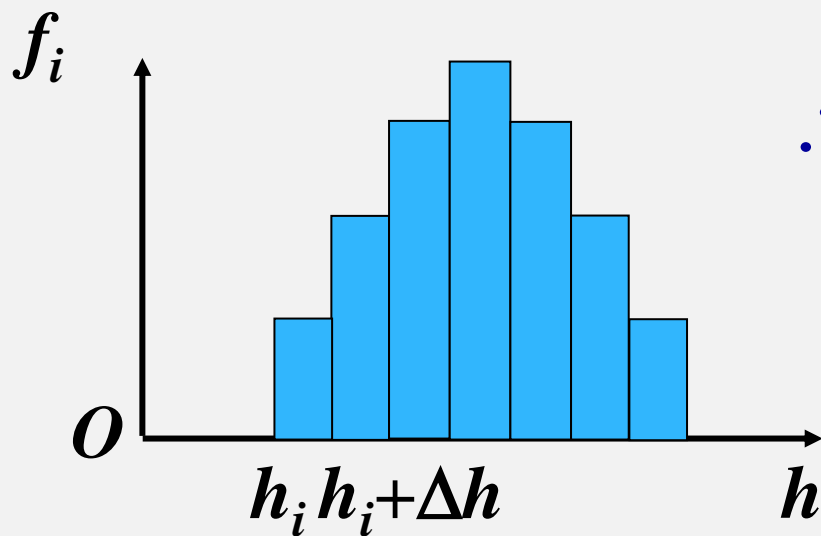
归一化条件:

$$\sum \Delta F_i = \frac{\sum \Delta N_i}{N} = \frac{N}{N} = 1$$

引入函数：

$$f_i = \frac{\Delta F_i}{\Delta h} = \frac{\Delta N_i}{N \cdot \Delta h}$$

单位高度间隔内，身高为  $h_i$  的人数占总人数的比率



$$\begin{aligned} \therefore \sum f_i \Delta h &= \sum \Delta F_i \\ &= \sum \frac{\Delta N_i}{N} = 1 \end{aligned}$$

当 $\Delta h \rightarrow dh$  ,  $dN(h)$ 为身高在  $h—h + dh$  间的人数。

$dF(h) = dN(h)/N$ , 为身高在 $h—h + dh$ 间的比率。

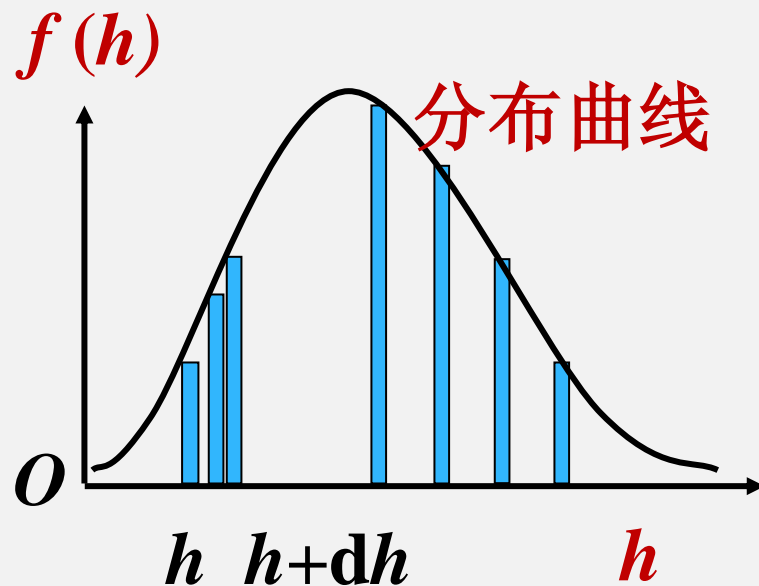
显然:  $\int dN(h) = N$ ,  $\int dF(h) = 1$

引入  $f(h) = \frac{dN(h)}{N \cdot dh} = \frac{dF(h)}{dh}$ ,

有  $\int f(h)dh = 1$ .

$f(h)$ 称为: 归一化分布函数。

$f(h)$ 表征: 在单位高度间隔内, 身高为  $h$  的人数占总人数的比率。(概率密度)



已知分布函数  $f(h)$ ，求平均身高？

高度在  $h$  和  $h + dh$  间的  $dN$

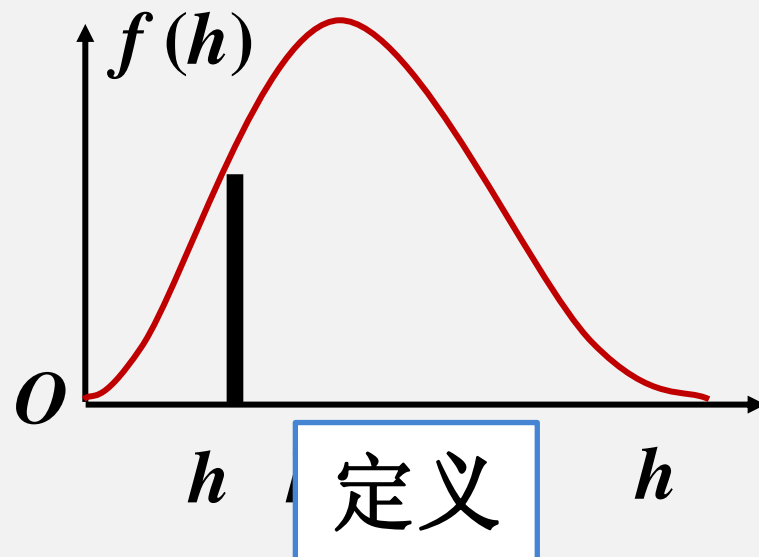
个人的总高度： $h \times dN$

$N$  个人的总身高为：

$$\int h dN(h)$$

$N$  个人的平均身高为：

$$\bar{h} = \frac{\int h dN(h)}{N} = \frac{\int h f(h) N dh}{N} = \int h \cdot f(h) dh$$



$$f(h) = \frac{dN(h)}{N \cdot dh}$$

推广：

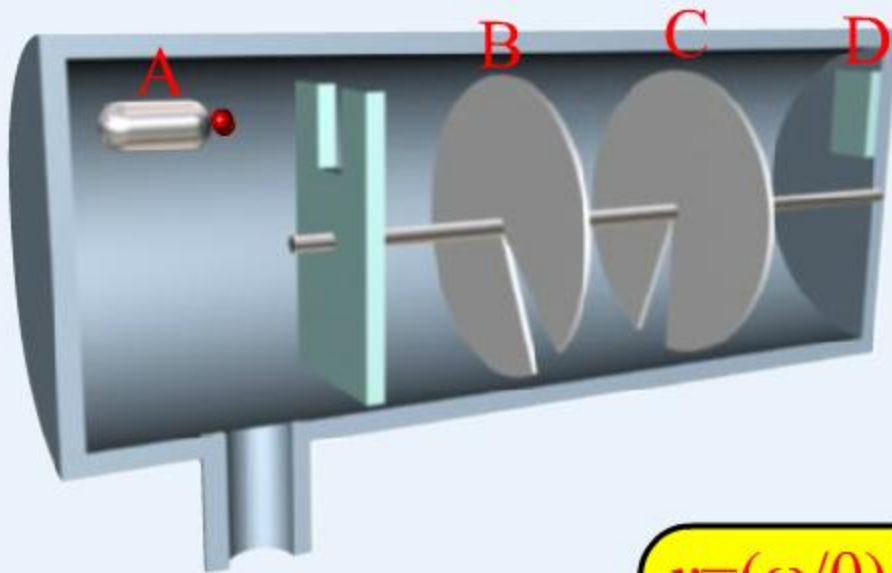
推广至任一变量（物理量） $x$  的平均值：

$$\bar{x} = \int x \cdot f(x) dx$$

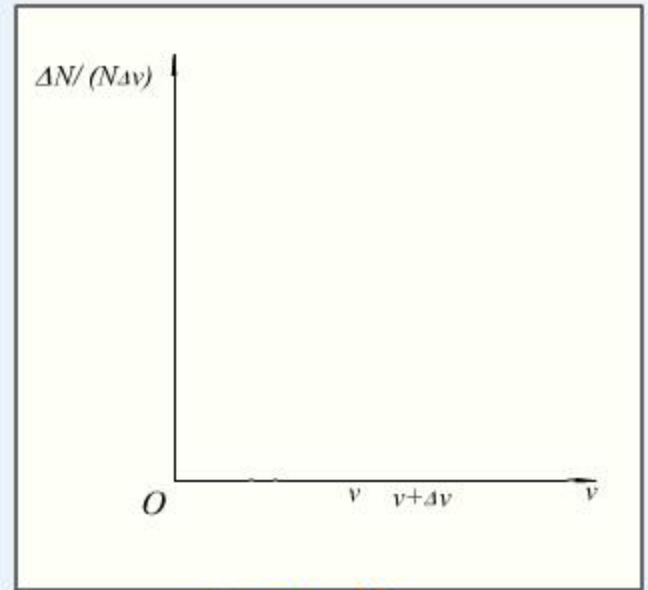
对具有统计性的系统来讲，总存在着确定的分布函数 $f(x)$ 。

因此，写出分布函数 $f(x)$ ，是研究一个系统的关键之处，具有普遍的意义。

## 2. 气体分子速率分布的实验测定

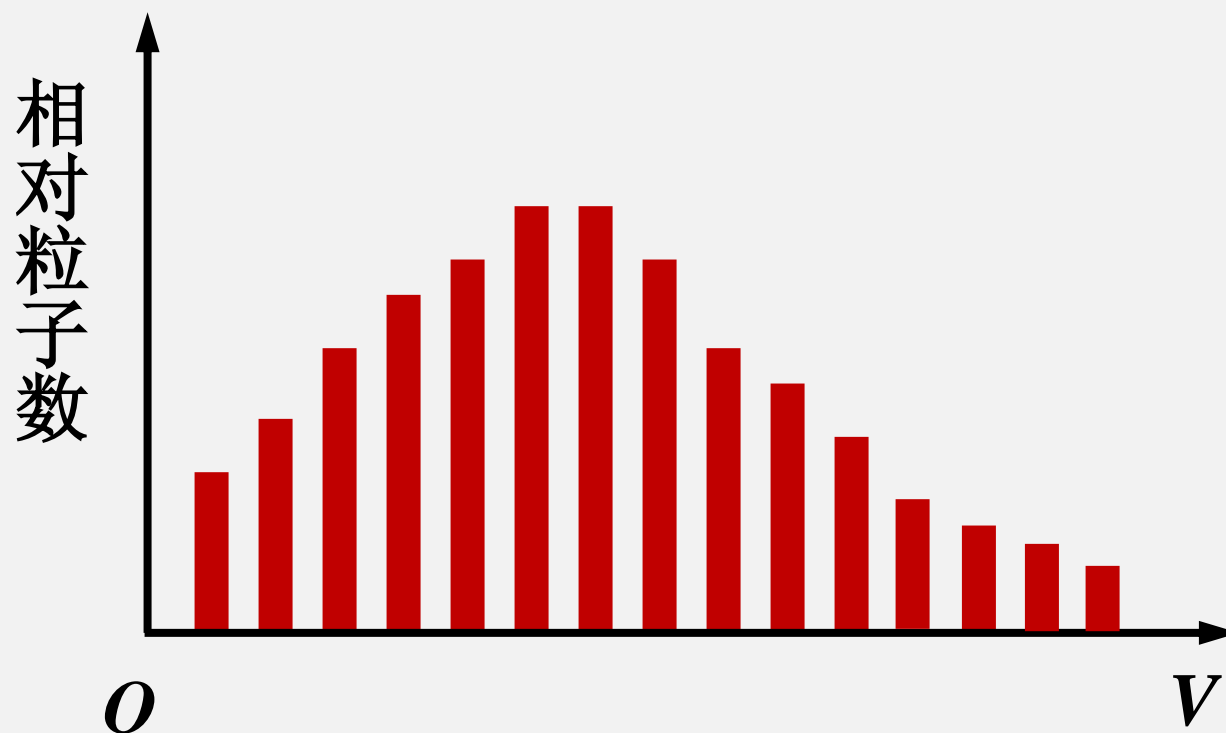


$$v = (\omega / \theta) l$$



开始  
低速  
中速  
高速

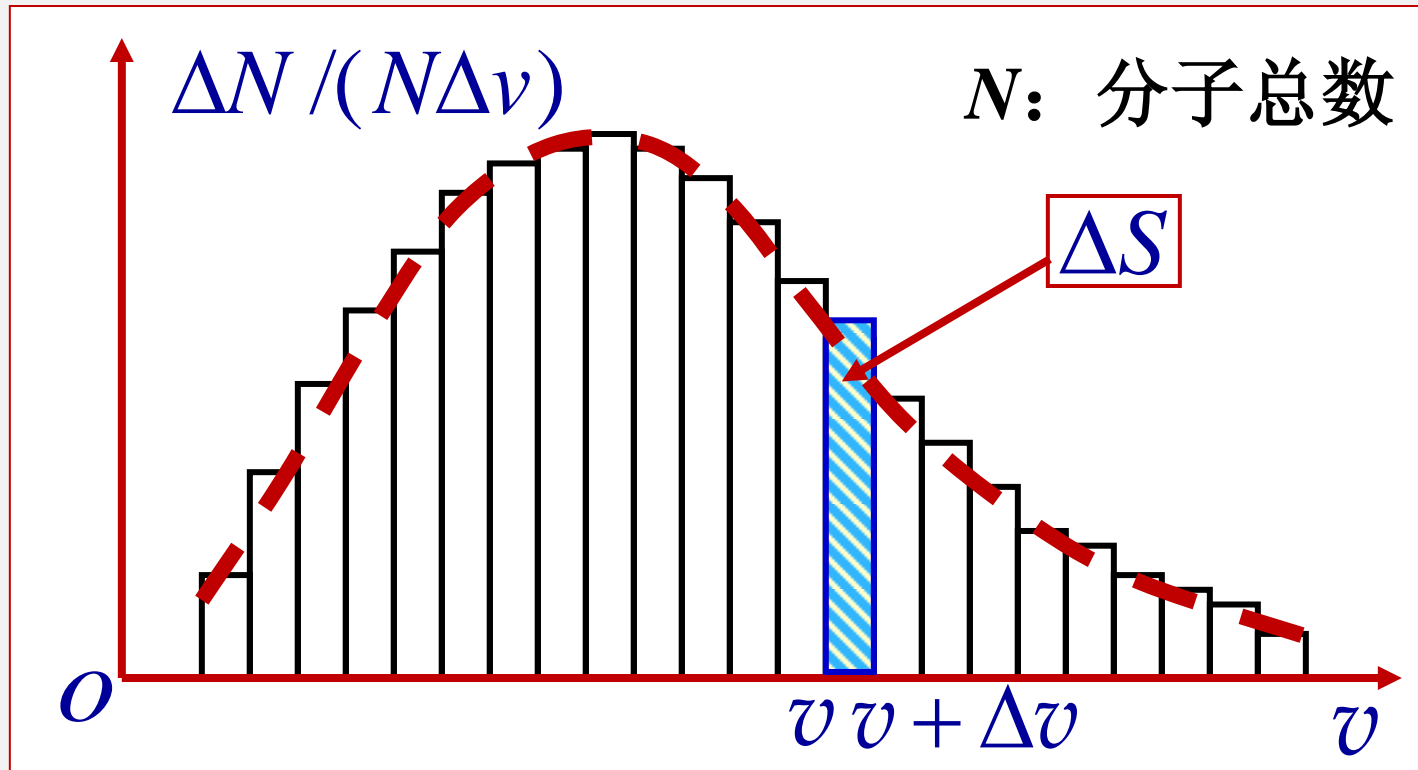
粒子速率分布实验曲线如下所示



粒子速率分布实验曲线



# 分子速率分布图

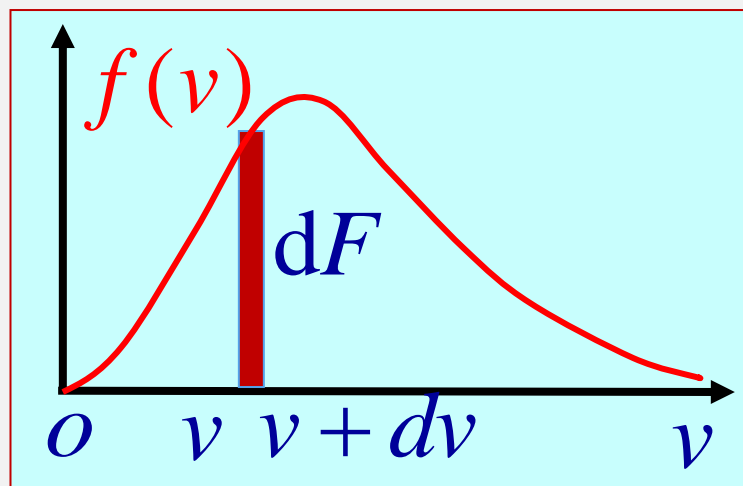


$\Delta N$  为速率在  $v \rightarrow v + \Delta v$  区间的分子数。

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

分布函数

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



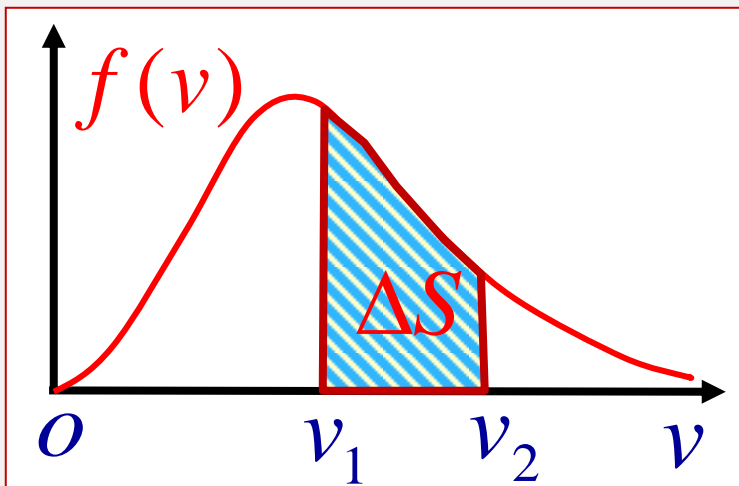
### 物理意义

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百分比。

表示速率在  $v \rightarrow v + \Delta v$  区间的分子数占总分子数的百分比。

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

✓ 归一化条件  $\int_0^{\infty} f(v)dv = \int_0^{\infty} \frac{dN}{N} = 1$



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

速率位于  $v \rightarrow v + dv$  内分子数

$$dN = Nf(v)dv$$

速率位于  $v_1 \rightarrow v_2$  区间的分子数  $\Delta N = \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv$

速率位于  $v_1 \rightarrow v_2$  区间的分子数占总数的百分比

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

分布数

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

$v_1 - v_2$  区间分子数

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

速度均值和速度平方均值

平均动能

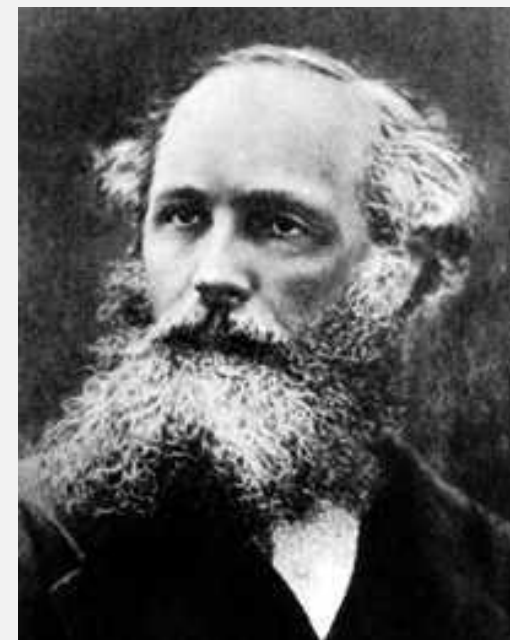
$$\bar{v} = \frac{\sum_i \Delta N_i \cdot v}{N} = \frac{N \int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{N} = \int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$$
$$\overline{v^2} = \frac{\sum_i \Delta N_i \cdot v^2}{N} = \frac{N \int_{v_1}^{v_2} v^2 f(v) dv}{N} = \int_{v_1}^{v_2} v^2 f(v) dv$$

### 3. 麦克斯韦速率分布律

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

麦克斯韦速率分布函数

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

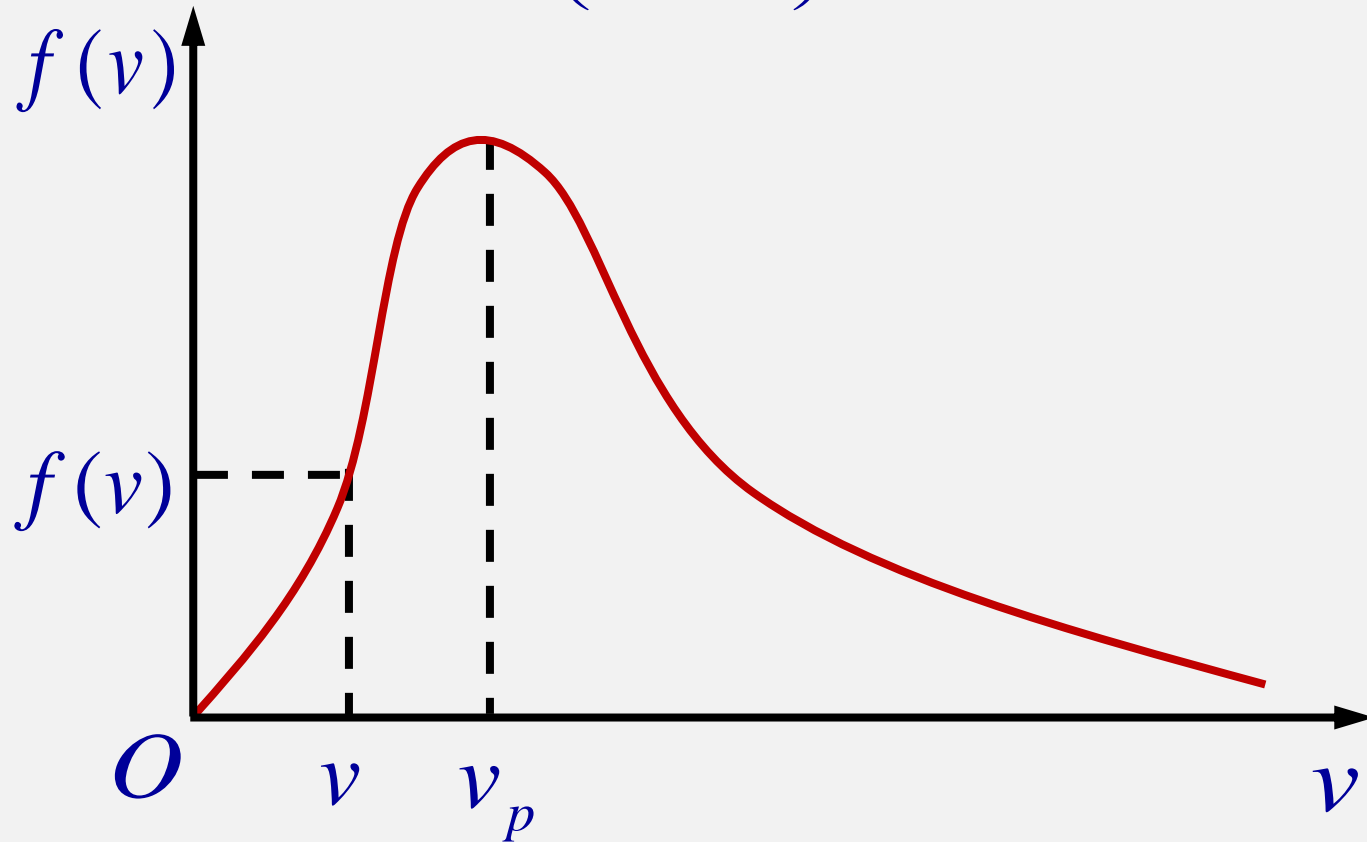


麦克斯韦

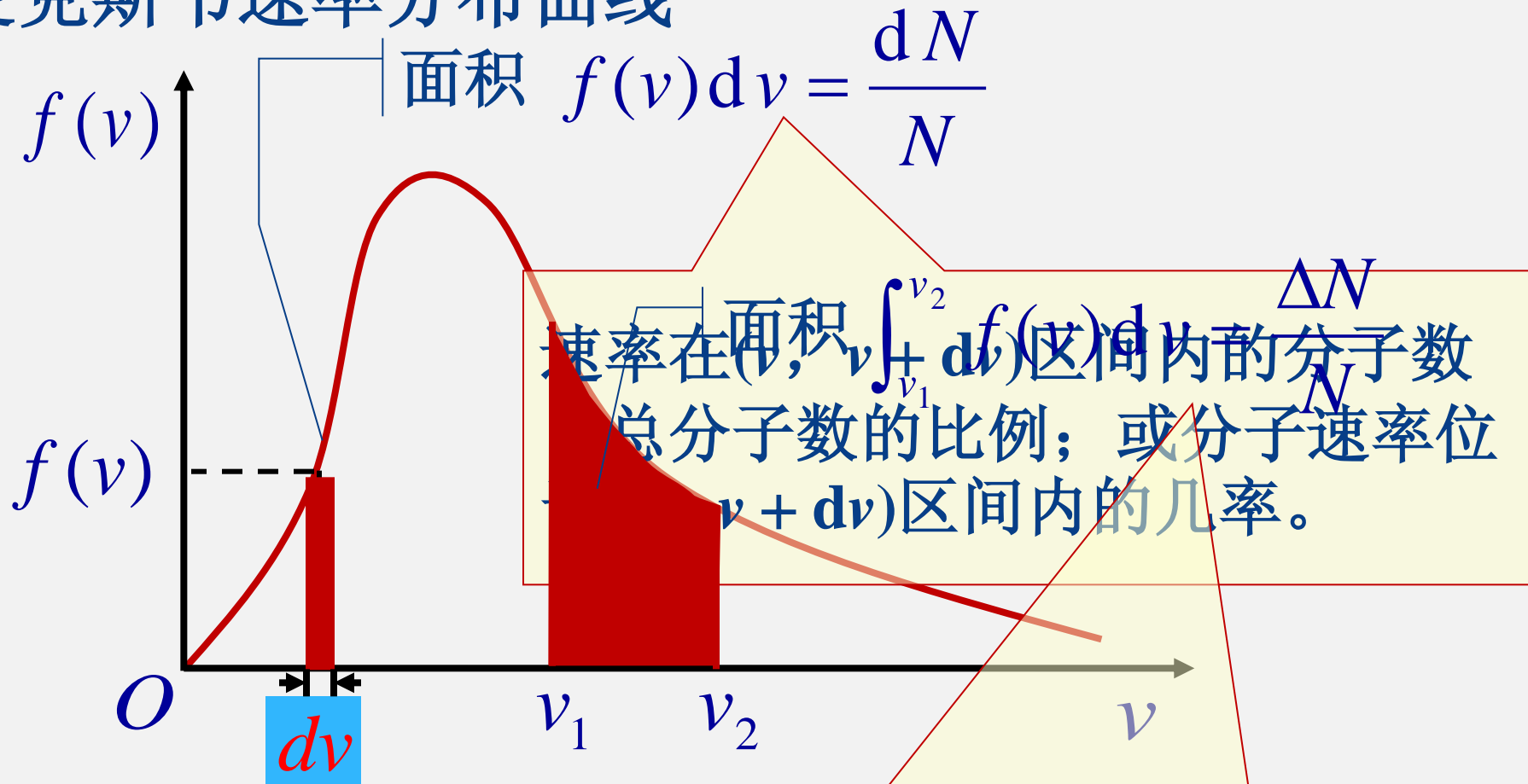
$T$  热力学温度； $m$  单个分子的质量；  
 $k$  玻尔兹曼常量

# 麦克斯韦速率分布曲线

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



# 麦克斯韦速率分布曲线



速率在  $(v_1, v_2)$  区间内的分子数占总分子数的比例；或分子速率位于  $(v_1, v_2)$  区间内的几率。

$f(v)$ 为速率分布函数,  $n$ 为分子数密度,  
说明下式的物理意义:

(1)  $nf(v)dv$

$$\because f(v) = \frac{dN}{Ndv}, n = \frac{N}{V}$$

$$\therefore nf(v)dv = \frac{dN}{V}$$

表示单位体积内分布在速率区间  $v \sim v + dv$  内的  
分子数。



$f(v)$ 为速率分布函数,  $n$ 为分子数密度,  
说明下式的物理意义:

$$(2) \quad Nf(v)dv$$

$$\because f(v) = \frac{dN}{Ndv}$$

$$\therefore Nf(v)dv = dN$$

表示分布在速率区间  $v \rightarrow v + dv$  内的分子数。

$f(v)$ 为速率分布函数,  $n$ 为分子数密度,  
说明下式的物理意义:

$$(3) \quad n \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

$$\because f(v) = \frac{dN}{Ndv}, n = \frac{N}{V}$$

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

表示分布在单位体积内, 速率区间( $v_1, v_2$ )内的分子数。

$f(v)$ 为速率分布函数,  $n$ 为分子数密度,  
说明下式的物理意义:

$$(4) \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv} = \frac{\int_{N_1}^{N_2} v dN}{N} \bigg/ \frac{\Delta N}{N}$$

$$= \frac{\int_{N_1}^{N_2} v dN}{\Delta N}$$

表示速率在区间( $v_1$ ,  $v_2$ )内的分子的平均速率。

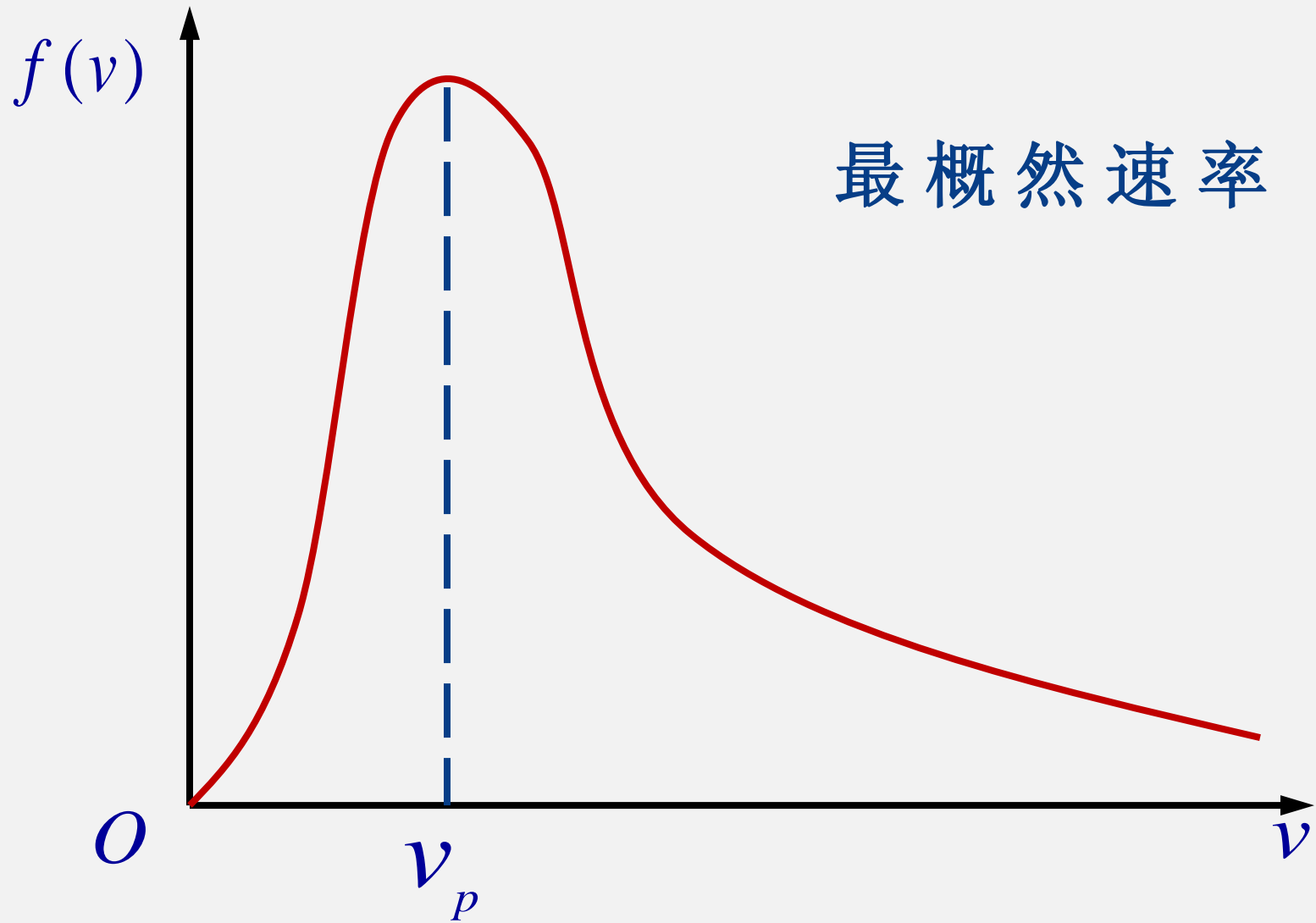
## 4. 气体速率的三种统计平均值

(1)最概然速率：速率分布函数 $f(v)$ 中的极大值对应的分子速率 $v_p$ 。

极值条件  $\frac{df(v)}{dv} = 0$

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

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{\text{mol}}}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$$

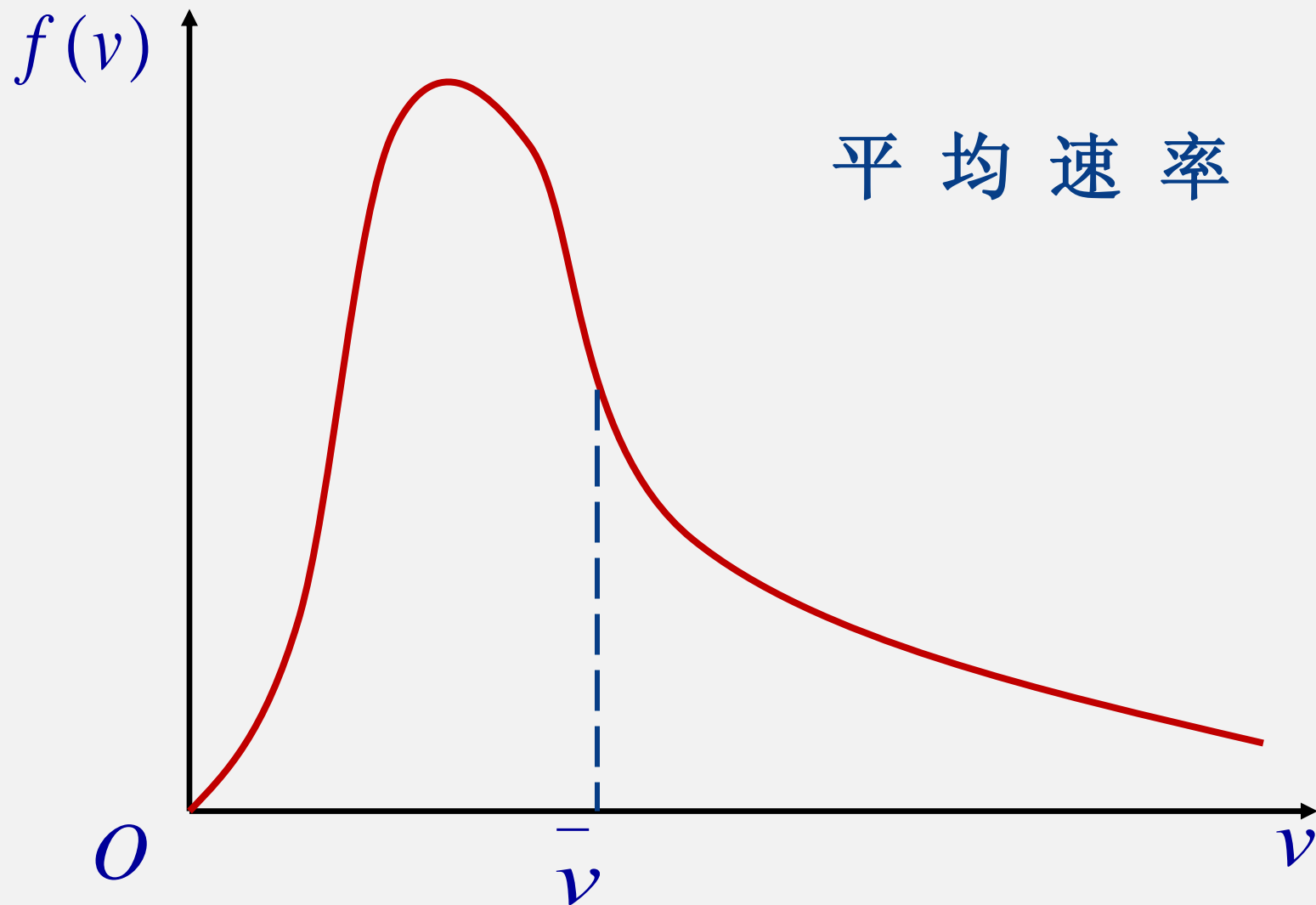


(2)平均速率： 气体分子速率的算术平均值。

$$\bar{v} = \frac{\int_0^N v \, dN}{N} = \int_0^\infty v f(v) \, dv \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$f(v) = \frac{dN}{N \, dv} \quad f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$$



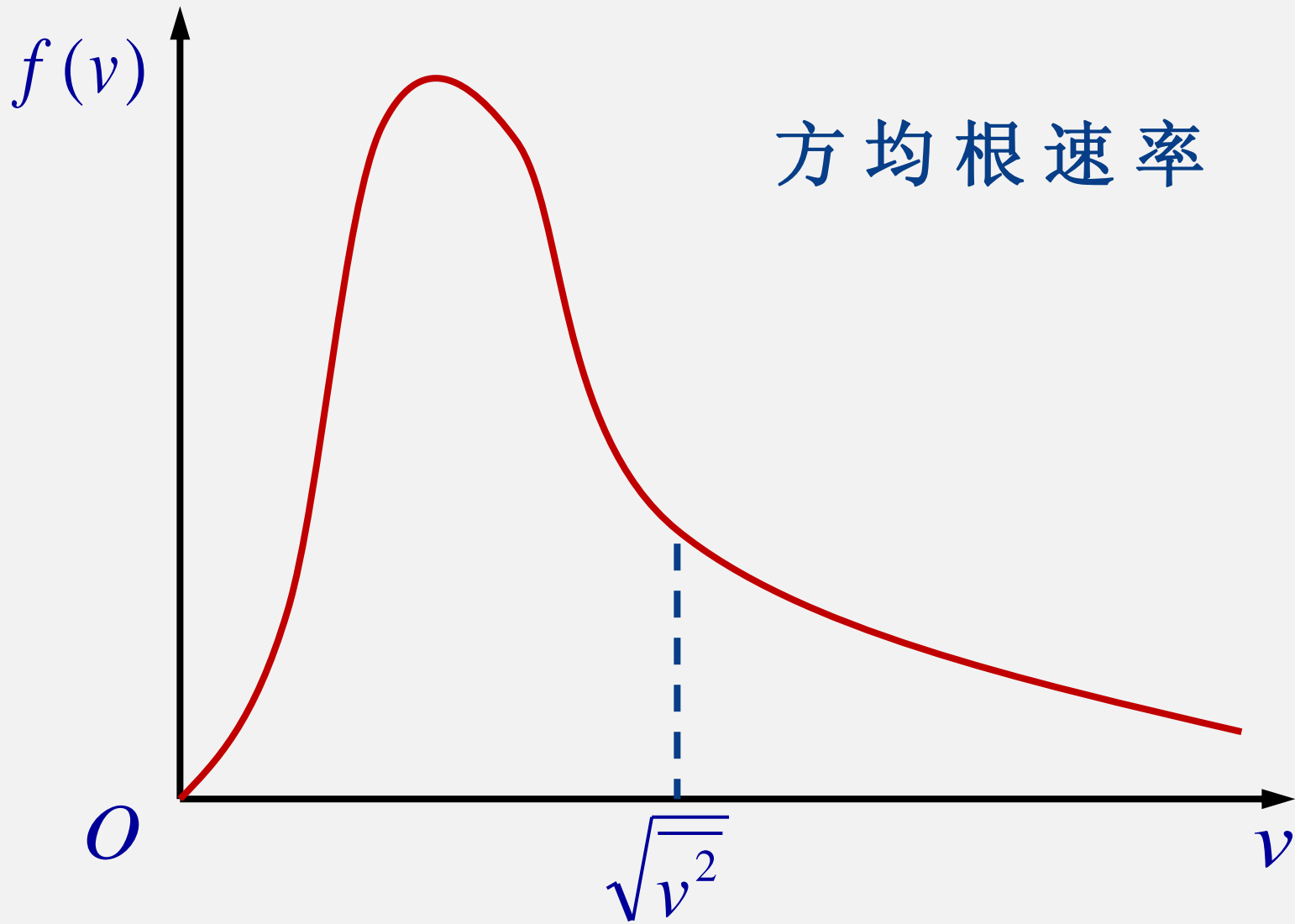
(3)方均根速率：分子速率平方的平均值的平方根。

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^N v^2 dN}{N} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m}$$

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

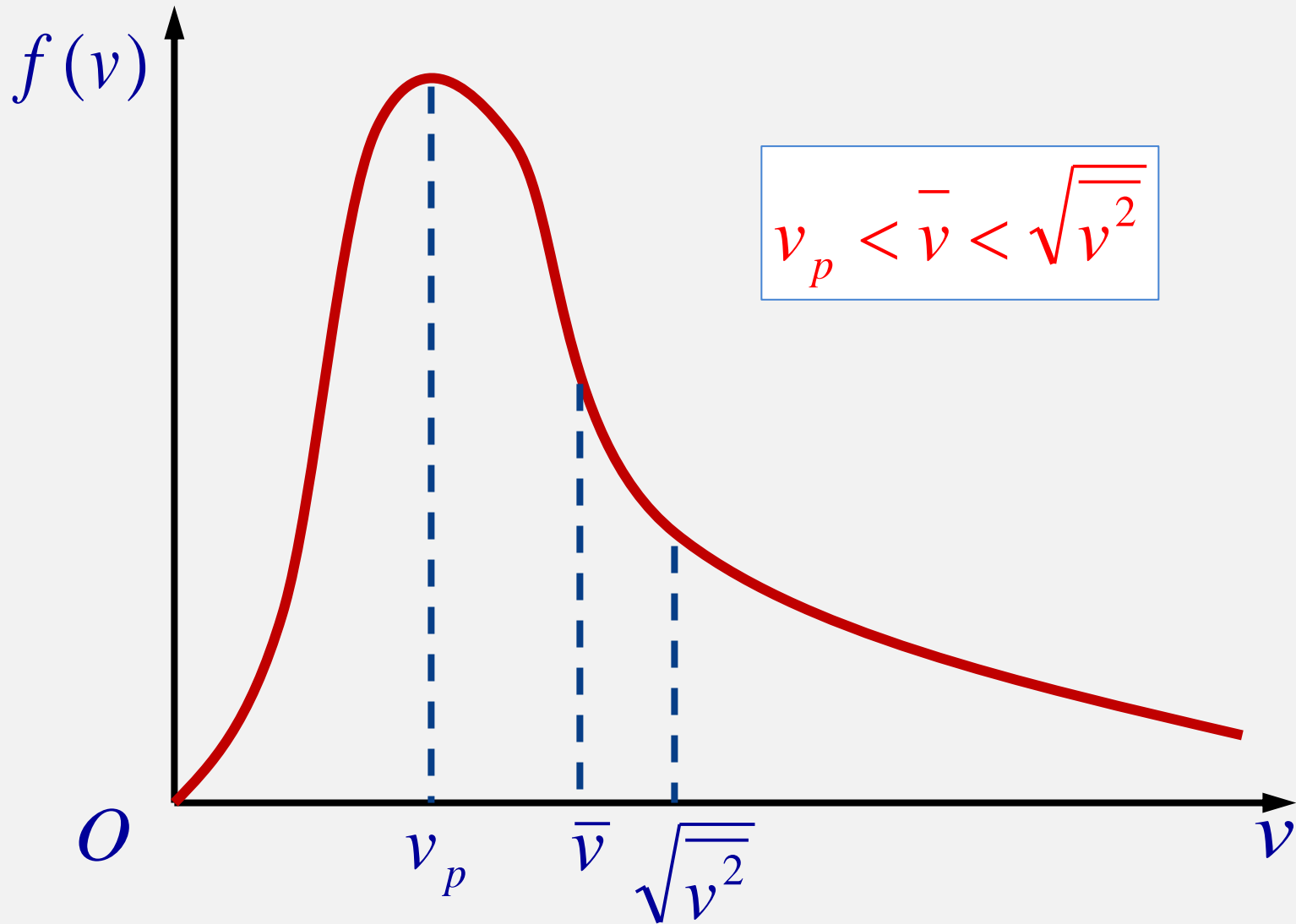
$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$$



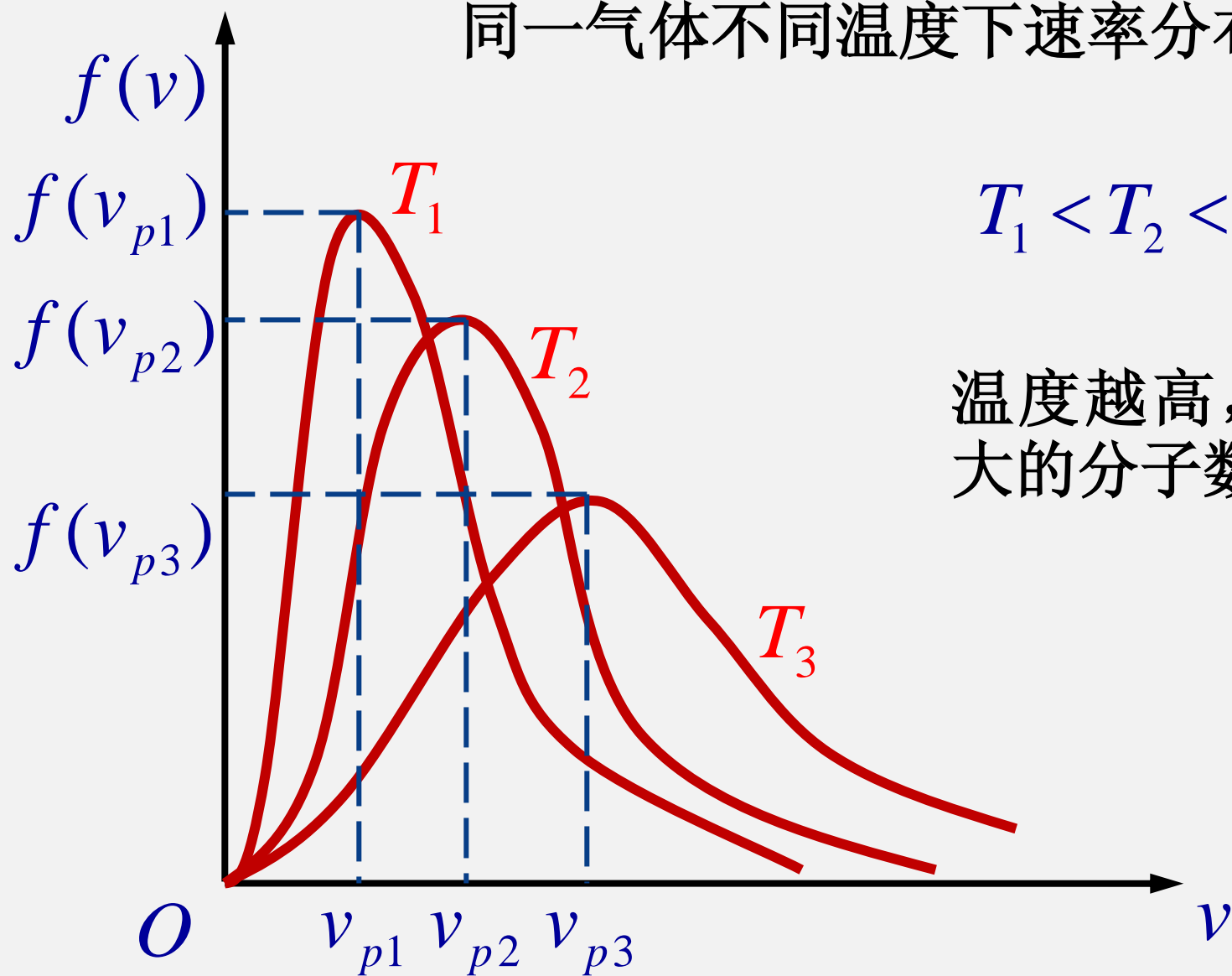


方均根速率

# 三种速率比较



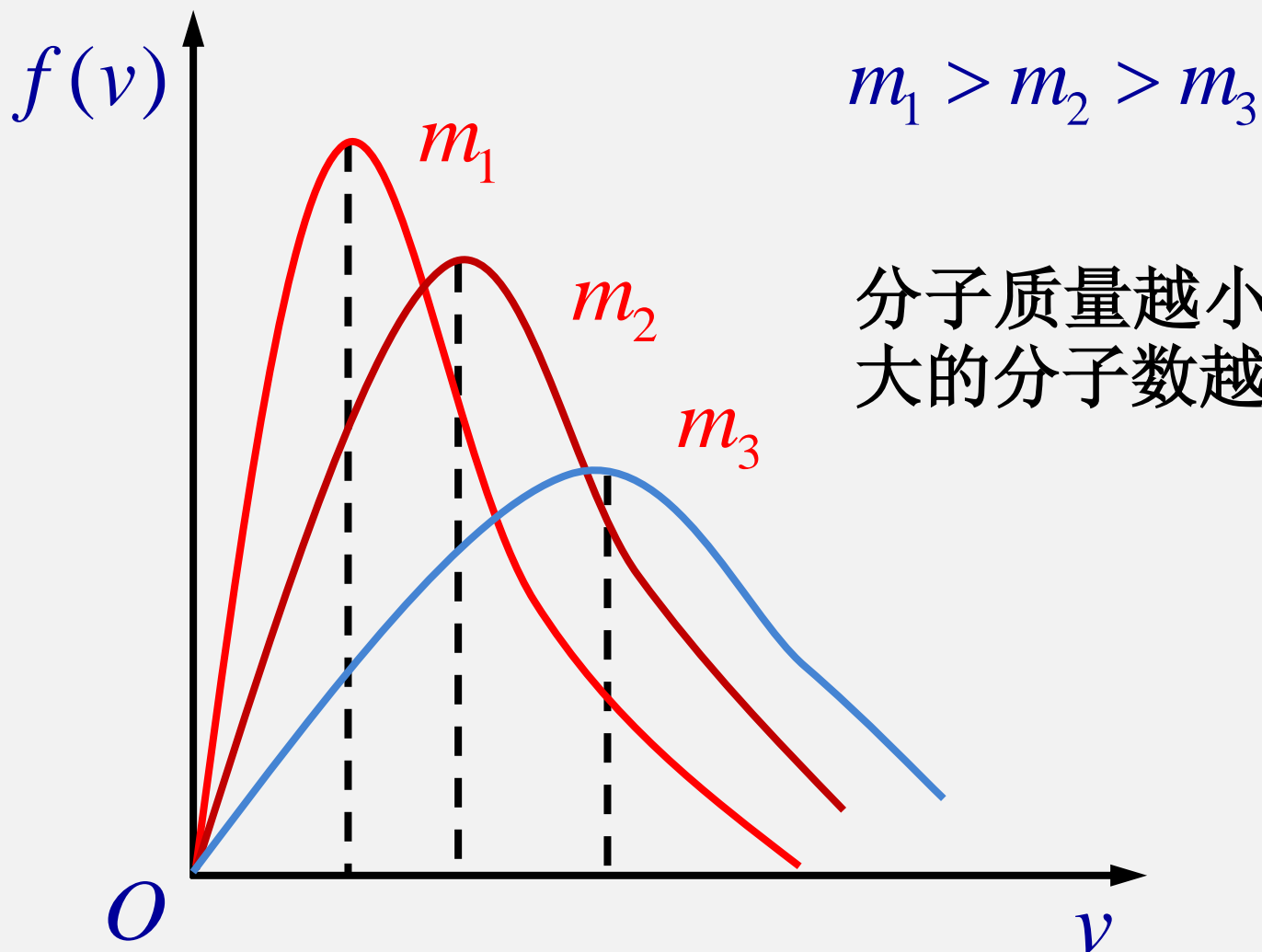
# 同一气体不同温度下速率分布比较



$$T_1 < T_2 < T_3$$

温度越高，速率  
大的分子数越多

## 同一温度下不同种气体速率分布比较



分子质量越小，速率大的分子数越多。

例题：计算气体分子热运动速率的大小介于  $v_p - v_p/100$  和  $v_p + v_p/100$  之间的分子数占总分子数的百分数。

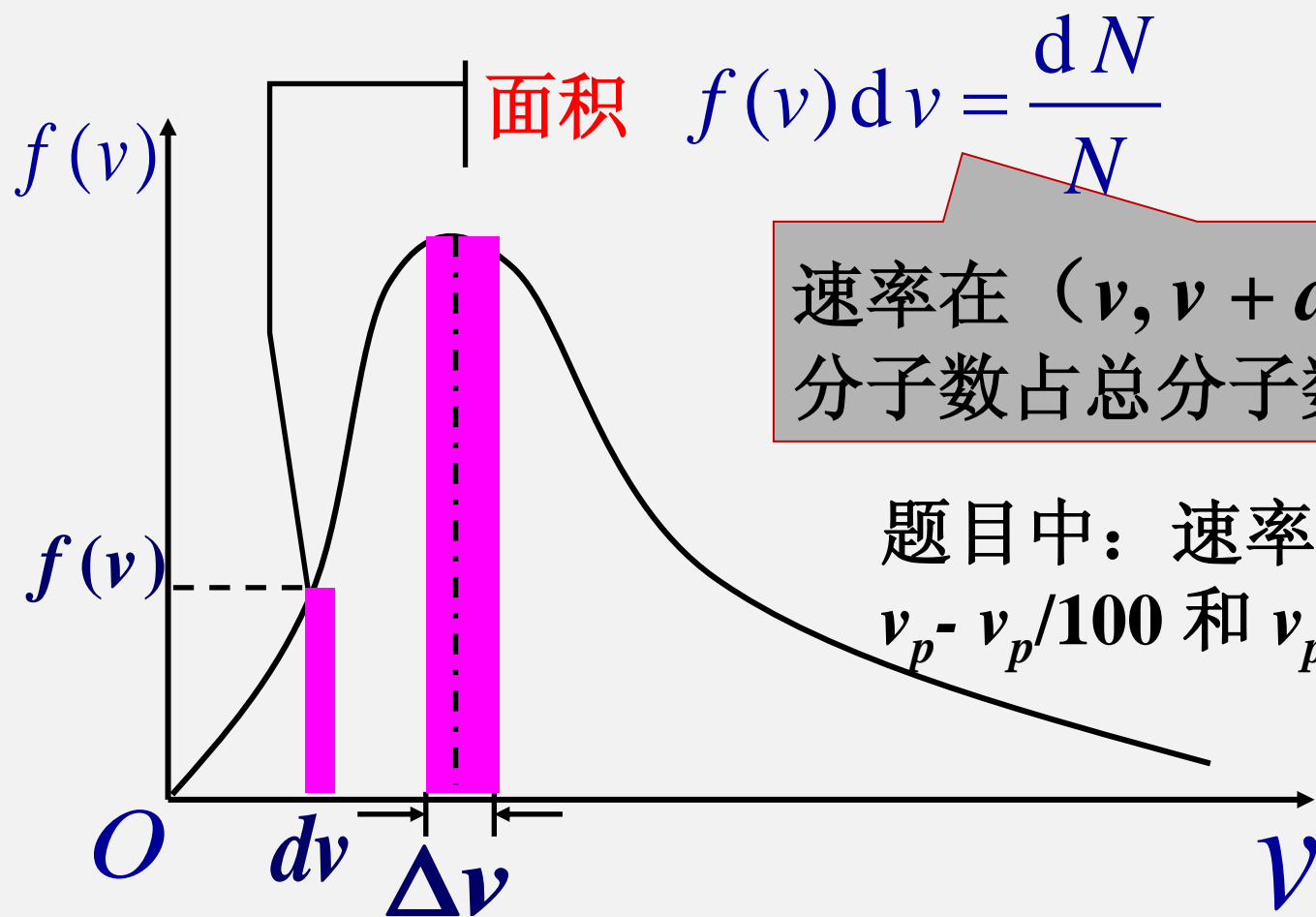
解：根据速率分布函数  $f(v)$  的定义：

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

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

百分数

反映到分布曲线的图形上...



当 $\Delta v$ 较小时，面积可近似看成矩形的面积，=底 $\times$ 高。

$$\frac{\Delta N}{N} = f(v_p) \Delta v$$

$$f(v_p) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v_p^2 e^{-\frac{mv_p^2}{2kT}},$$

$$\Delta v = \frac{v_p}{50} \quad v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{\Delta N}{N} &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2kT}{m} e^{-1} \cdot \frac{1}{50} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-1} \cdot \frac{1}{50} \approx 1.66\%. \end{aligned}$$

# 大学物理A1考试范围

P15	1.4.3 一般曲线运动	不要求
P55	3.4.3 势能曲线	不要求
P76	4.4 质心 质心运动定理	保留(不是重点)
P101	5.4.4 旋进 (进动)	不要求
P121	6.2.2 同方向不同频率谐振动的合成、拍	不要求
P122	6.2.3 两个相互垂直谐振动的合成 李萨如图	不要求
P124	6.3 阻尼振动和受迫振动简介	不要求
P133	7.1.4 波速公式(7.3)(7.4)(7.5)	不要求



## § 9-8 玻尔兹曼分布律

### 1. 玻尔兹曼分布律

一定量的气体处于平衡态时，若不计外力场的作用，其分子将均匀分布，分子数密度和温度都是处处相等的。

当考虑外力场对气体作用时，其分子数密度和压强将不再是均匀分布了。

1877年玻耳兹曼求出了在外力场中气体分子按能量分布的规律——玻耳兹曼分布律。



玻尔兹曼

由麦克斯韦速率分布律

$$dN = N4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

式中因子  $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$  指数是一个与分子平动动能有关的量：

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

故麦克斯韦速率分布律可以表示为

# 麦克斯韦速率分布律

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

玻耳兹曼将分布推广到分子在外力场（如重力场）中的情况，认为分子总能量为

$$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$$

$\varepsilon_k$  用  $\varepsilon$  代替

动能  $\varepsilon_k = \varepsilon_k(v^2)$

势能  $\varepsilon_p = \varepsilon_p(x, y, z)$

势能是空间的函数，跟坐标有关！

平衡态下温度为  $T$  的气体中，位置在  $x \sim x+dx$ ,  $y \sim y+dy$ ,  $z \sim z+dz$  中，且速度在  $v_x \sim v_x+dv_x$ ,  $v_y \sim v_y+dv_y$ ,  $v_z \sim v_z+dv_z$  区间分子数为

$$dN = n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

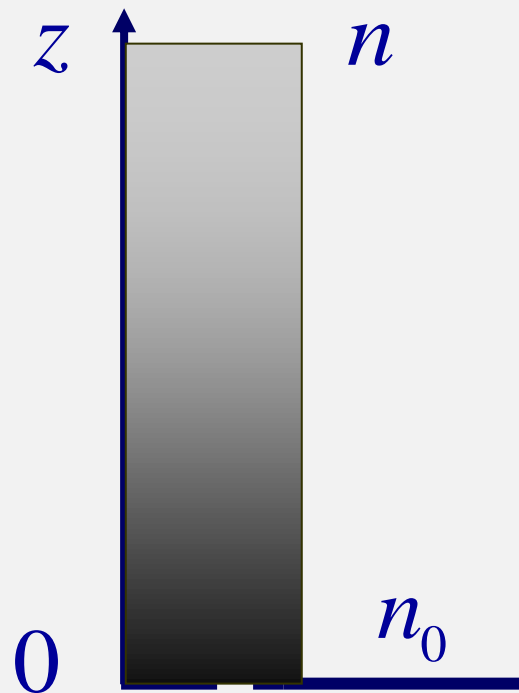
式中  $n_0$  表示势能  $\varepsilon_p$  为零处单位体积内含有各种速度的分子数。

上式反映了气体分子按能量的分布规律，称为玻耳兹曼能量分布律。

## 2. 重力场中粒子按高度的分布

在重力场中，分子受到两种作用：一是分子热运动，使得分子趋于均匀分布；二是重力作用，使得分子趋于向地面降落。

当这两种作用共同存在而达到平衡时，气体分子在空间形成一种非均匀稳定分布，气体分子数密度和压强都将随高度而减小。



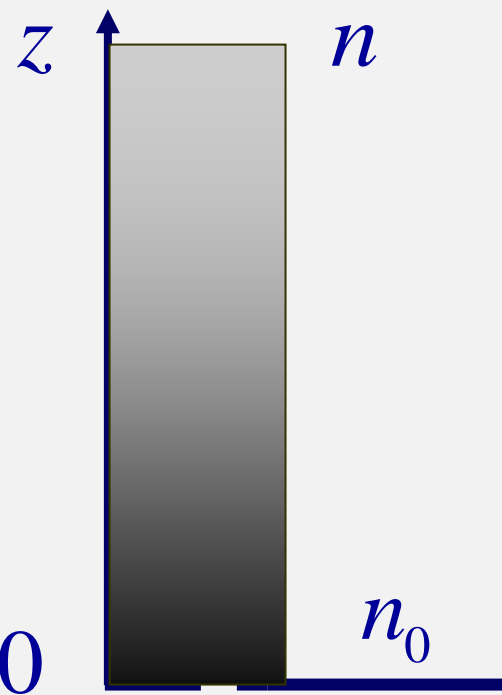
## 分子按势能 $\varepsilon_p$ 分布规律

在  $x \sim x+dx$ ,  $y \sim y+dy$ ,  $z \sim z+dz$  区间中的分子数为

$$dN' = n_0 \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} dv_x dv_y dv_z \right] e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dx dy dz$$

括号内积分为1，所以

$$dN' = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dx dy dz$$



$$dN' = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dx dy dz$$

两边除以  $dV=dx dy dz$ ，得

势能为  $\varepsilon_p$  处单位体积内含有各种速度的分子数

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}$$

—— 分子按势能的分布律。

在重力场中，地球表面附近分子的势能为

$$\varepsilon_p = mgh$$

## 分子在重力场中按势能分布为

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

式中 $n_0$ 、 $n$ 分别为 $h = 0$ 和 $h = h$ 处分子数密度。

说明

- (1) 分子数密度  $n$  随高度的增大按照指数减小。
- (2) 分子质量  $m$  越大（重力的作用显著）， $n$  就减小的越迅速。
- (3) 气体温度越高（分子热运动剧烈）， $n$  就减小的越缓慢。



## 气压公式

将地球表面的大气看作理想气体，有

$$p = nkT$$

代入式子  $n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$ ，得气压公式

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

结论：大气压强随高度增加按照指数减小。

**例** 拉萨海拔约为3600 m，气温为273 K，忽略气温随高度的变化。当海平面上的气压为  $1.013 \times 10^5$  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。 $M = 29 \times 10^{-3}$  kg/mol

解:

(1)由气压公式得

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

(2)设人每次吸入空气的容积为 $V_0$ ，在拉萨应呼吸 $x$ 次

$$\text{则有} \begin{cases} p_0(17V_0) = \nu_0 RT \\ p(xV_0) = \nu RT \\ \nu = \nu_0 \end{cases} \quad x = 26.7 \text{次}$$

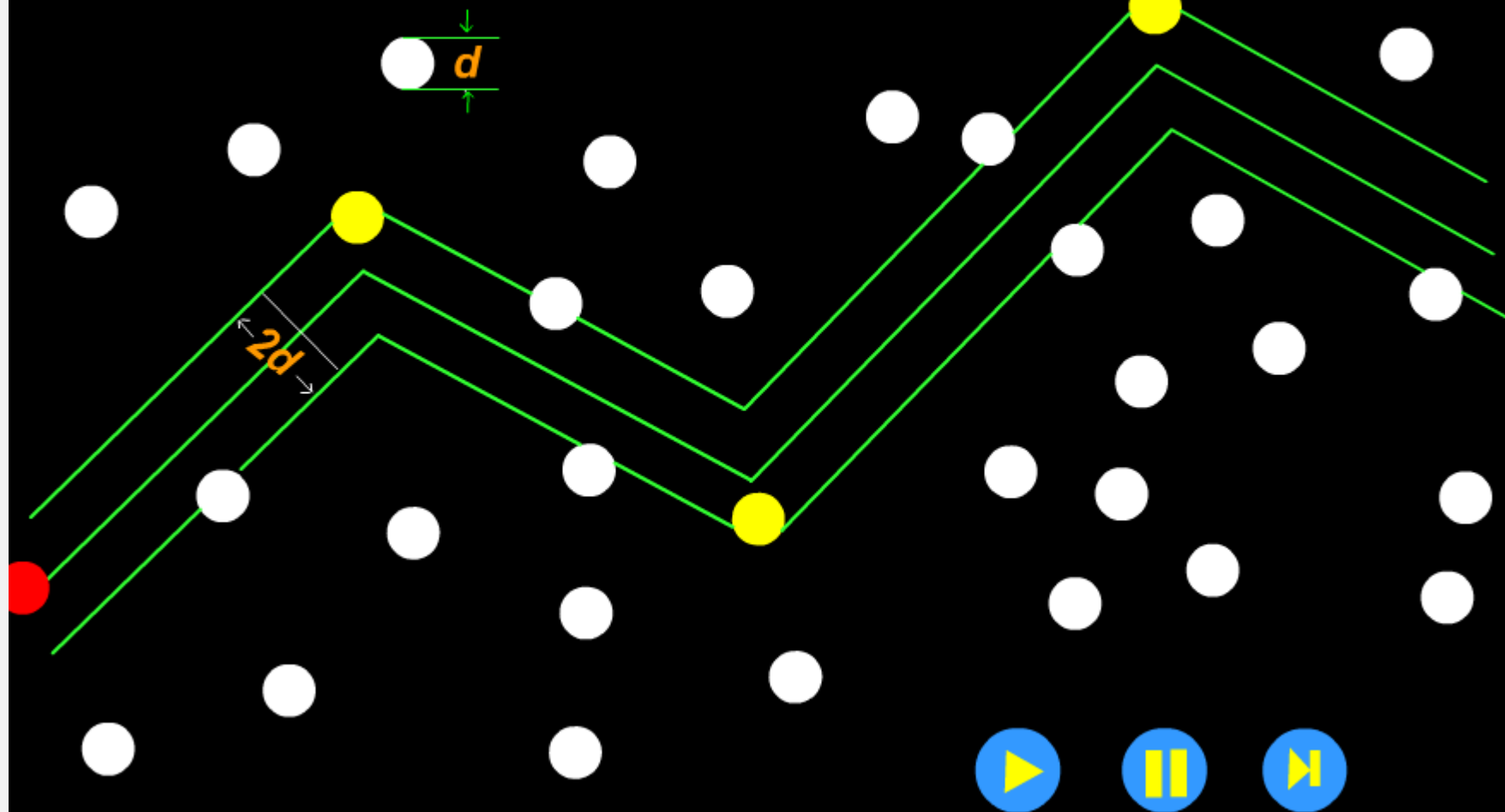
## § 9-9 气体分子的平均自由程

### 1. 分子碰撞

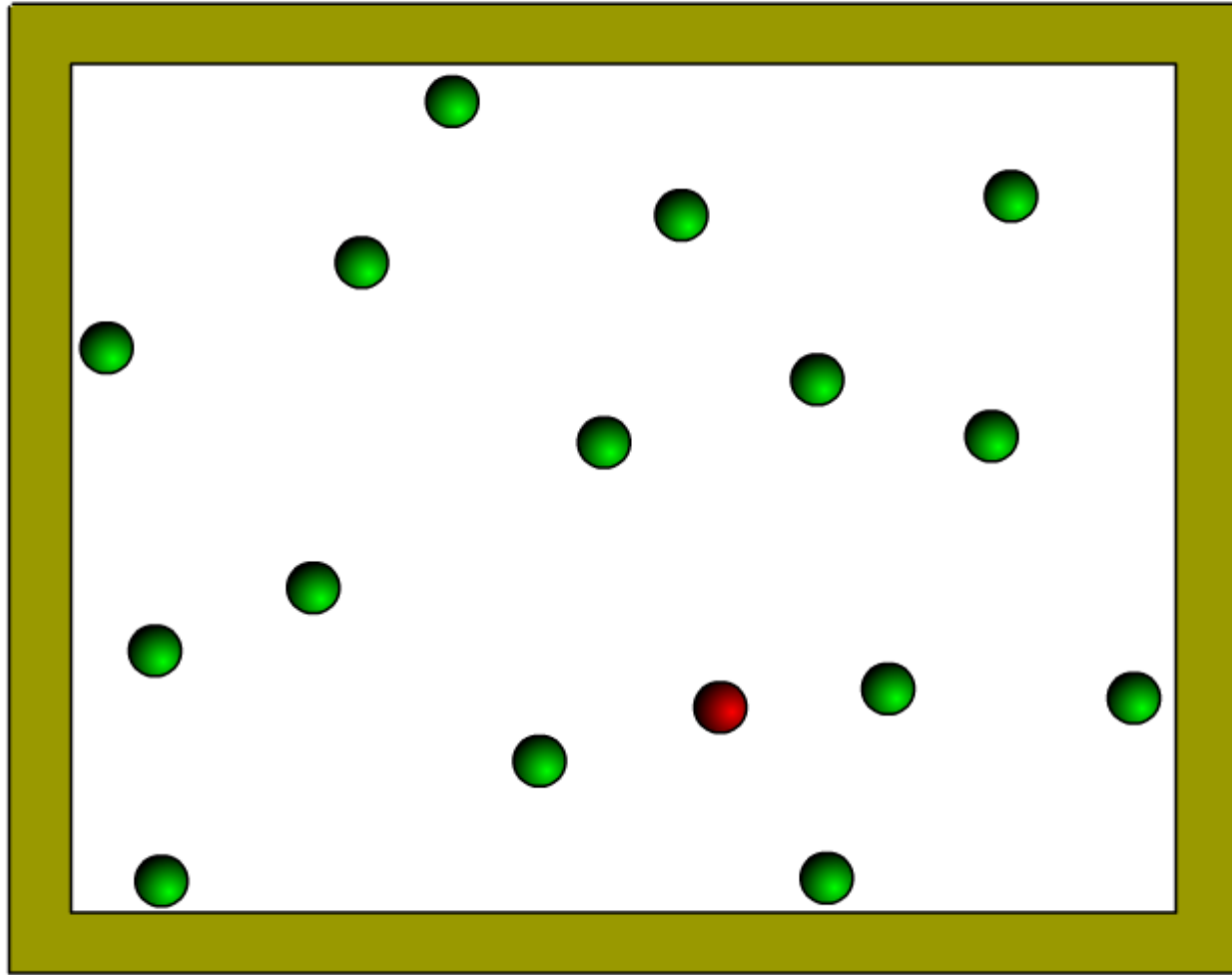
分子相互作用的过程：

- a. 频繁地与其他分子相碰撞，分子的实际运动路径是曲折无规的。
- b. 正是碰撞，使得气体分子能量按自由度均分。
- c. 在气体由非平衡态过渡到平衡态中起关键作用。
- d. 气体速度按一定规律达到稳定分布。
- e. 气体分子相互碰撞的频繁程度，决定了气体扩散、热传导等过程的快慢。
- f. 利用分子碰撞可探索分子内部结构和运动规律。

# 分子的碰撞



## 2. 平均自由程 平均碰撞频率

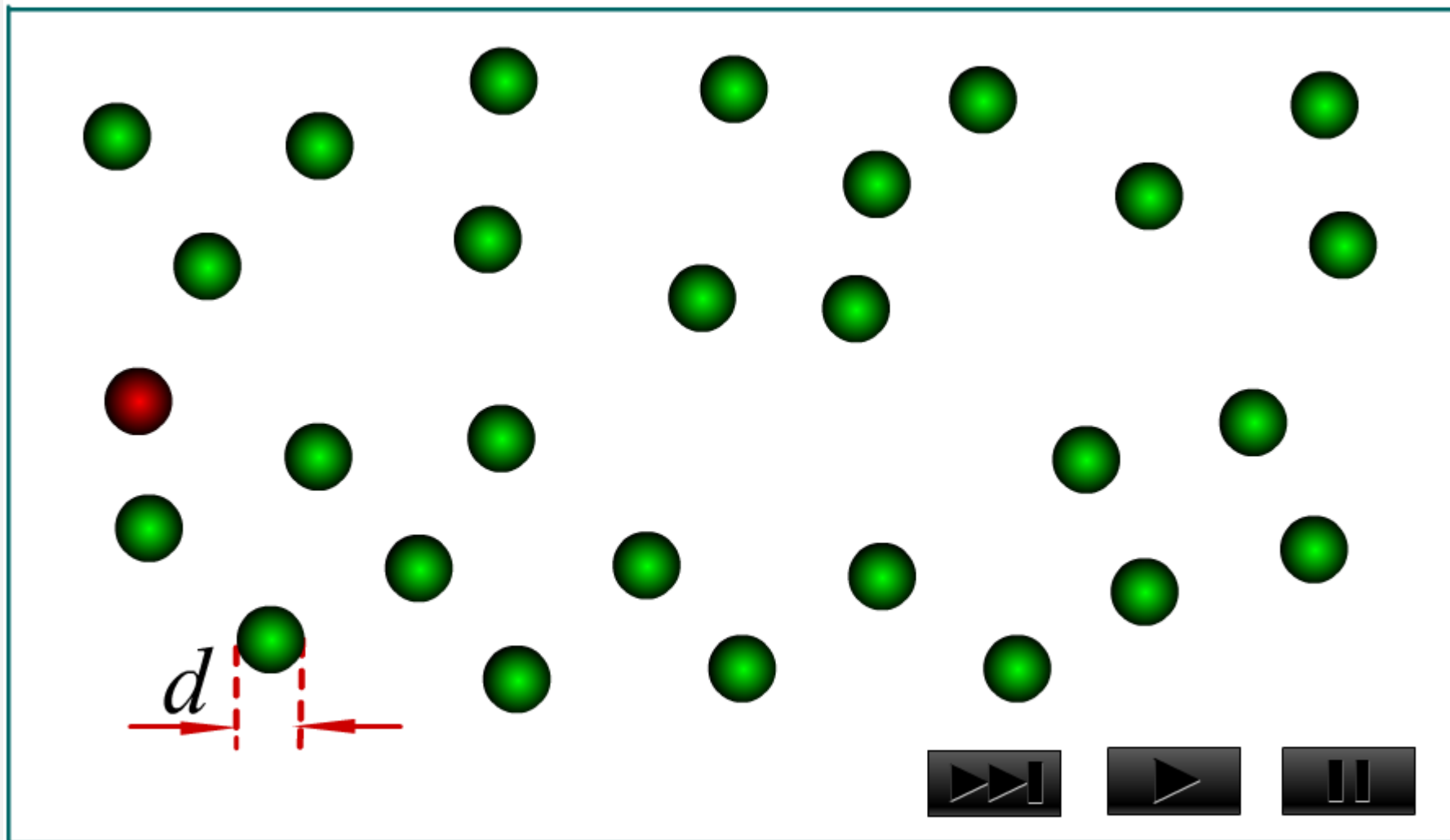


平均自由程：在一定的宏观条件下，一个气体分子在连续两次碰撞间可能经过的各段自由路程的平均值，用 $\bar{\lambda}$ 表示。

平均碰撞频率：在一定的宏观条件下，一个气体分子在单位时间内受到的平均碰撞次数，用 $\bar{Z}$ 表示。

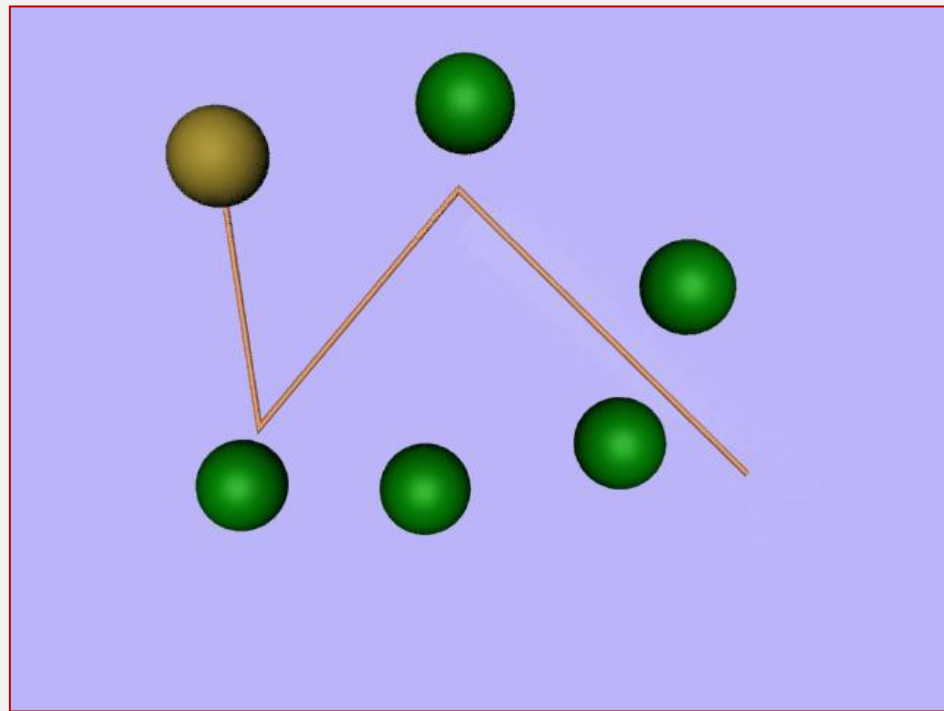
若在时间 $\Delta t$ 内，分子运动平均速度为 $\bar{v}$ 。则分子运动平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}\Delta t}{\bar{Z}\Delta t} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}}$$





设分子A以平均相对速率  $\bar{u}$  运动，其他分子不动，只有与分子A的中心距离小于或等于分子有效直径 $d$ 的分子才能与A相碰。



在 $\Delta t$ 时间内，凡分子中心在以分子A 运动轨迹为轴，半径等于分子有效直径 $d$ ，长为  $\bar{u}\Delta t$  的曲折圆柱体内的分子均能与 A 相碰，设分子数密度为 $n$ ，则碰撞频率：

$$\bar{Z} = \frac{n\sigma\bar{u}\Delta t}{\Delta t} = n\sigma\bar{u}$$

$$\therefore \bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}, \quad \sigma = \pi d^2$$

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

$$\therefore \bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

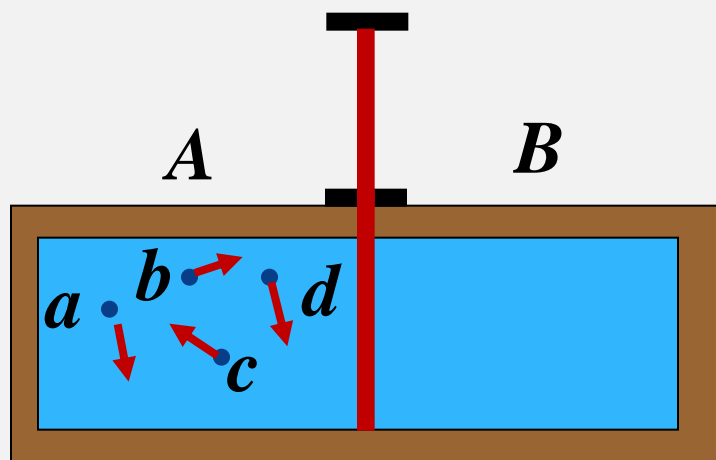
说明：平均自由程与分子有效直径的平方及单位体积内的分子数成反比，与平均速率无关。

$$\therefore P = nkT \quad \therefore \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

平均自由程与压强成反比，当压强很小， $\bar{\lambda}$ 有可能大于容器线度，即分子很少与其它分子碰撞，不断与器壁碰撞，其平均自由程即容器的线度。

# § 9-11 热力学第二定律的统计意义和熵的概念

## 1. 热力学第二定律的统计意义











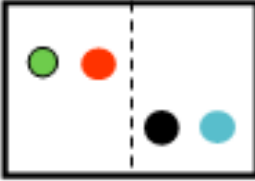
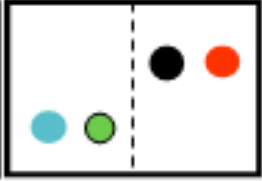






$A$  室充满气体,  $B$  室为真空;  
当抽去中间隔板后, 分子自由膨胀, 待稳定后, 分子据  $A$ 、 $B$  室分类, 分子处于两室的几率相等, 四个分子在容器中分布共有16种。

分子的分布																	
A	0	abcd	a	b	c	d	bcd	acd	abd	abc	ab	ac	ad	bc	bd	cd	总计
B	abcd	0	bcd	acd	abd	abc	a	b	c	d	cd	bd	bc	ad	ac	ab	
状态数	1	1	4				4				6						16

微观状态（位置）

宏观状态

微观态数  $W$

	左4, 右0		1		
				左3, 右1	4
			左2, 右2		6
					
				左1, 右3	4
	左0, 右4		1		

4个分子全退回 A 室的概率为:  $1/16$

上述各状态出现的几率相等，系统处于分布状态数最多的状态的几率最大。

对于  $N$  个分子的系统与此类似。如 1 mol 气体分子系统，所有分子全退回 A 室的概率为

$$\frac{1}{2^{6 \times 10^{23}}} \rightarrow 0$$

故气体自由膨胀是不可逆的。它实质上反映了系统内部发生的过程总是由概率小的宏观状态向概率大的宏观状态进行；即由包含微观状态数少的宏观状态（有秩序）向包含微观状态数多（混乱无序）的宏观状态进行。与之相反的过程没有外界影响，不可能自动进行。

# 热力学第二定律的统计意义

一个不受外界影响的孤立系统，其内部发生的过程，总是由概率小的状态向概率大的状态进行，由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行，这是热力学第二定律的统计意义。

如气体的绝热自由膨胀、热量从高温物体向低温物体的自发传递、热功转换等过程。

## 2. 熵 熵增原理

### 玻耳兹曼关系

用  $W$  表示系统所包含的微观状态数，或理解为宏观状态出现的概率，叫热力学概率或系统的状态概率。

考虑到在不可逆过程中，有两个量是在同时增加，一个是状态概率  $W$ ，一个是熵；

玻耳兹曼从理论上证明其关系如下：

$$S = k \ln W$$

上式称为玻耳兹曼关系， $k$  为玻耳兹曼常数。

熵的这个定义表示它是分子热运动无序性或混乱性的量度。系统某一状态的熵值越大，它所对应的宏观状态越无序。

## 热力学第二定律的统计意义的数学描述

$$\because S_b - S_a \geq k \ln \frac{W_b}{W_a} \quad \therefore W_b > W_a$$

孤立系统内部发生的过程，总是由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行。这是熵增加原理的微观实质。

系统某一状态的熵值越大，它所对应的宏观状态越无序。

孤立系统总是倾向于熵值最大。



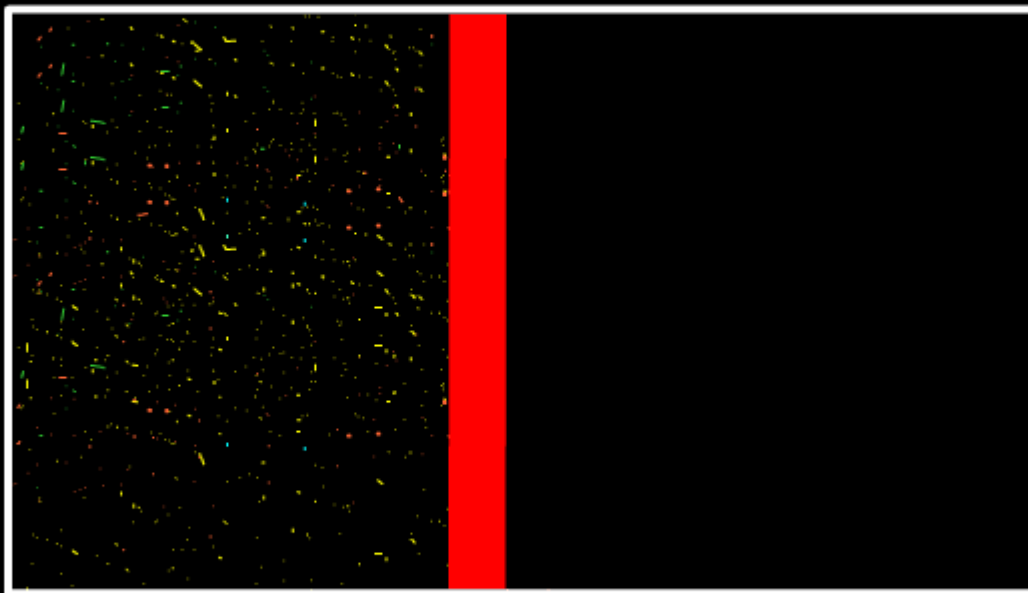
# 熵增加原理

封闭系统：与外界既不交换物质也不交换能量的系统叫孤立系统。

熵增加原理：在封闭系统中发生的任何不可逆过程，都导致整个系统熵的增加，系统的总熵只有在可逆过程中才是不变的。

如可逆绝热过程是一个等熵过程，绝热自由膨胀是一个熵增加的过程。

# 理想气体的自由膨胀是不可逆的



理想气体在真空中的自由膨胀



## 熵增加原理的数学描述

$$S_b - S_a \geq \int_a^b \frac{dQ}{T}$$
$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

以上两式的等号均用于可逆过程，而不等号则用于不可逆过程。

若系统经历绝热过程，则因  $dQ = 0$ ，而有

$$S_b - S_a \geq 0 \qquad dS \geq 0$$

**THANKS**

**FOR YOUR ATTENTION**