

# 大学物理(下)

华中科技大学

张智

zzhang@hust.edu.cn

$$P = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}$$

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$$

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{3}{2}kT$$

能量按自由度均分定理

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{i}{2}kT$$

理想气体的内能:

{ 分子平均动能的总和  
原子间振动平均势能的总和

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{t+r+s}{2}kT$$

$$\overline{\varepsilon_p} = \frac{s}{2}kT$$

一个分子的平均总内能为:  $\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon_k} + \overline{\varepsilon_p} = \frac{t+r+2s}{2}kT$

\*  $\nu$  摩尔理想气体的内能为:  $E = \frac{i}{2}\nu RT$

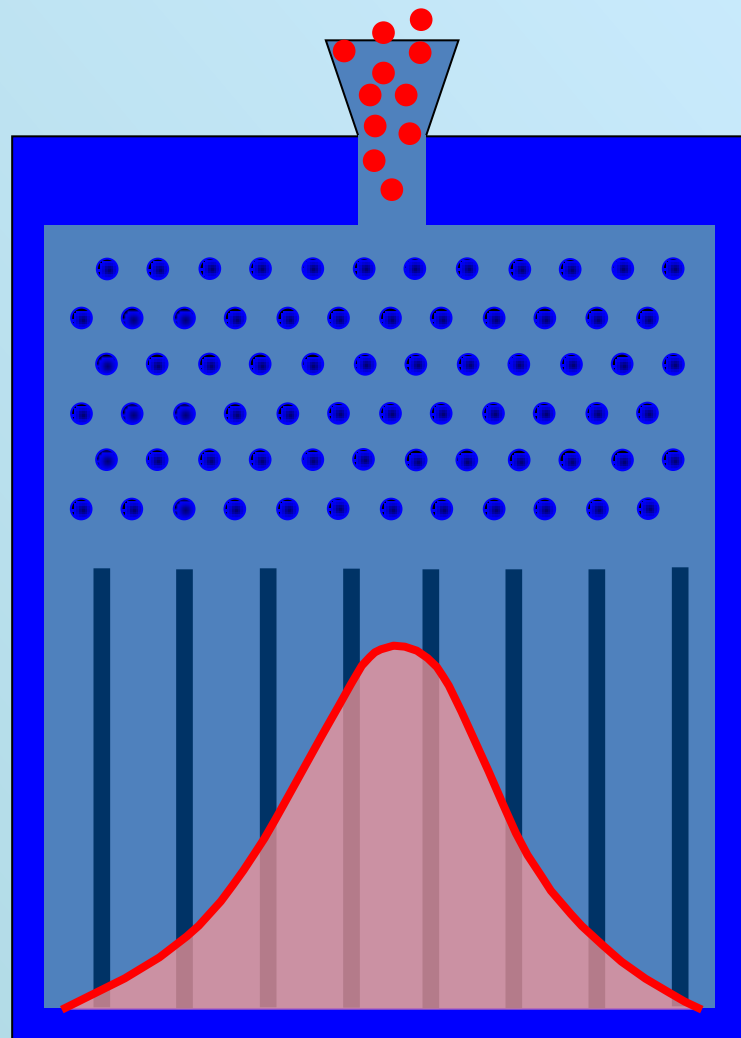
即: 理想气体的内能是温度的单值函数。

# 第5节 气体分子的速度与能量分布

气体中每个分子的运动无规可循,具有极大的偶然性,但整体上来看,却存在着一定的规律。

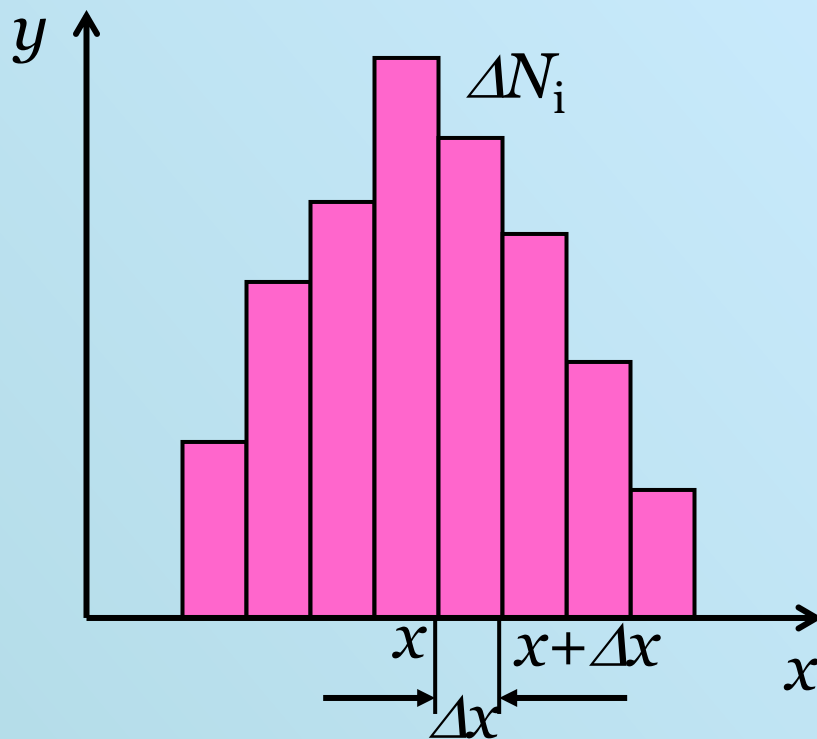
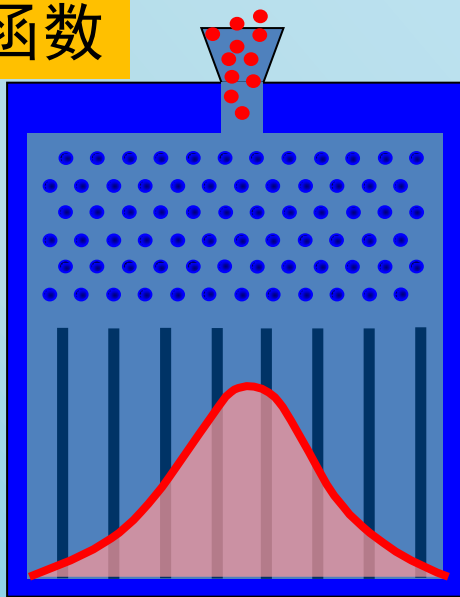
这种对大量偶然事件的整体起作用的规律称为**统计规律**。

伽尔顿板实验



# 1. 麦克斯韦速率分布律

## 2) 分布函数

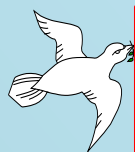


每个槽内的小球数与总数之比（概率）： $\frac{\Delta N_1}{N}, \frac{\Delta N_2}{N} \dots \frac{\Delta N_i}{N}$

比值与狭槽的位置和狭槽的宽度有关： $\frac{\Delta N_i}{N} = f(x)\Delta x \Rightarrow f(x) = \frac{\Delta N_i}{N\Delta x}$

$f(x)$ 是概率关于位置的函数

即：**分布函数**

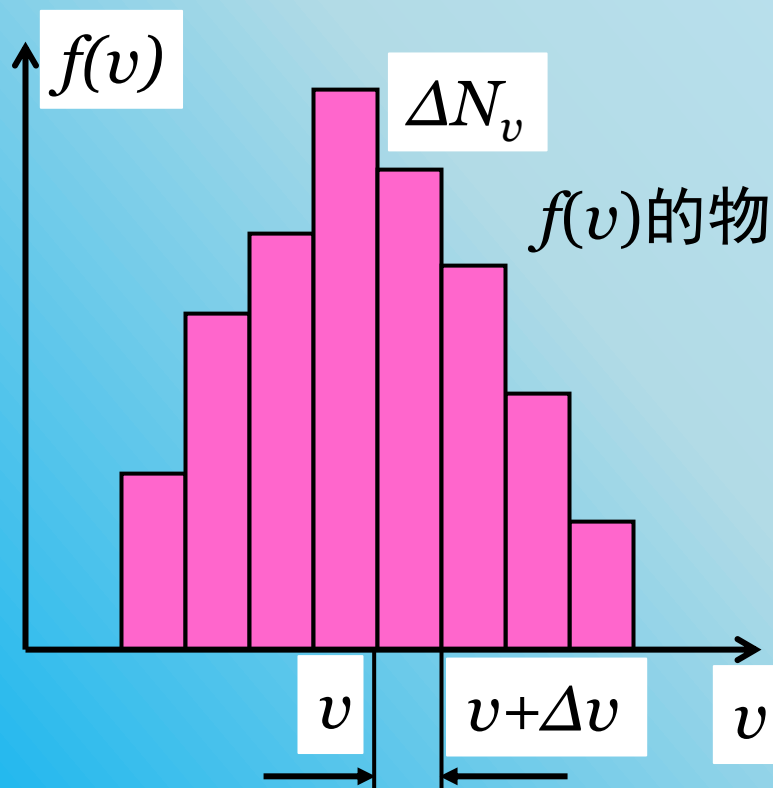


$$f(x) = \frac{\Delta N_i}{N \Delta x}$$



$$f(x) = \frac{dN_i}{N dx}$$

$f(x)$ 的物理意义：表示处在 $x$ 附近，单位间隔内的小球数占总数的百分比。



$f(v)$ 的物理意义：

$$f(x) = \frac{dN_i}{N dx}$$



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

占有体积为 $V$ 的 $N$ 个气体分子中速率介于 $v$ 附近单位速率范围内的分子数 $dN_v$ 占总分子数 $N$ 的比，或分子速率取值在 $v$ 附近单位速率间隔内的概率，可以称 $f(v)$ 为“概率密度”。一般也称为分子的速率分布函数。

### 3) 麦克斯韦速率分布律



$$f(v) = \frac{dN_v}{Ndv}$$

#### a) 表达式

处在温度为 $T$ 平衡态下，理想气体分子速率在 $v \sim v+dv$ 之间的分子数 $dN_v$ 占总分子数的百分比为：

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

这个规律称为麦克斯韦速率分布律

与前式联立有：

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

### 麦克斯韦速率分布函数

它表示：处在温度为 $T$ 的平衡态下的气体，处于 $v$ 附近的单位速率区间的分子数占总分子数的比率，或概率密度。

推导见：大学物理学 第二册 《热学》第二版，P53，张三慧 主编，清华大学出版社  
《热力学与统计物理》，薛增泉 编著，北京大学出版社



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

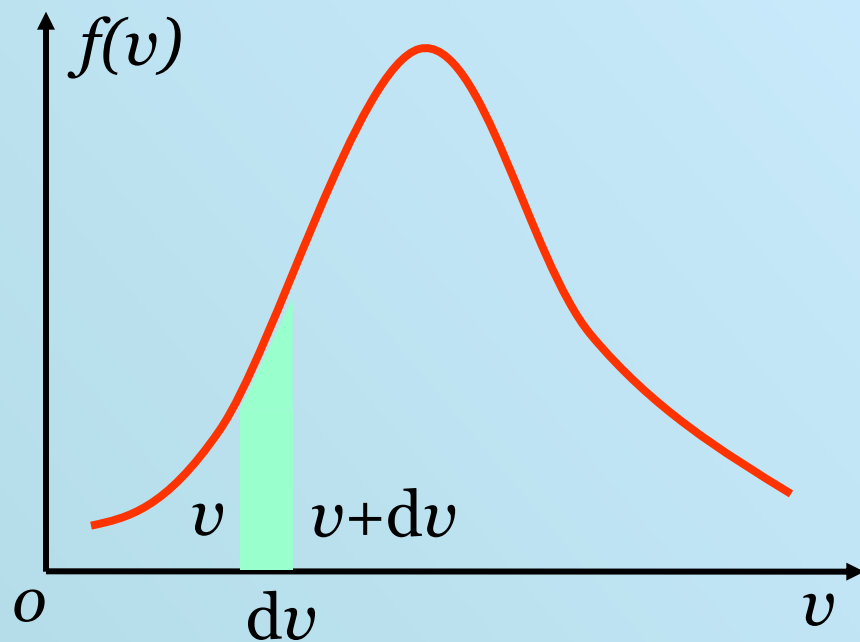
$$f(v) = \frac{dN_v}{Ndv}$$

## b) 分布曲线

① 曲线下的一小块面积表示：

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

速率在  $v \sim v+dv$  区间内的分子数占总数的比率



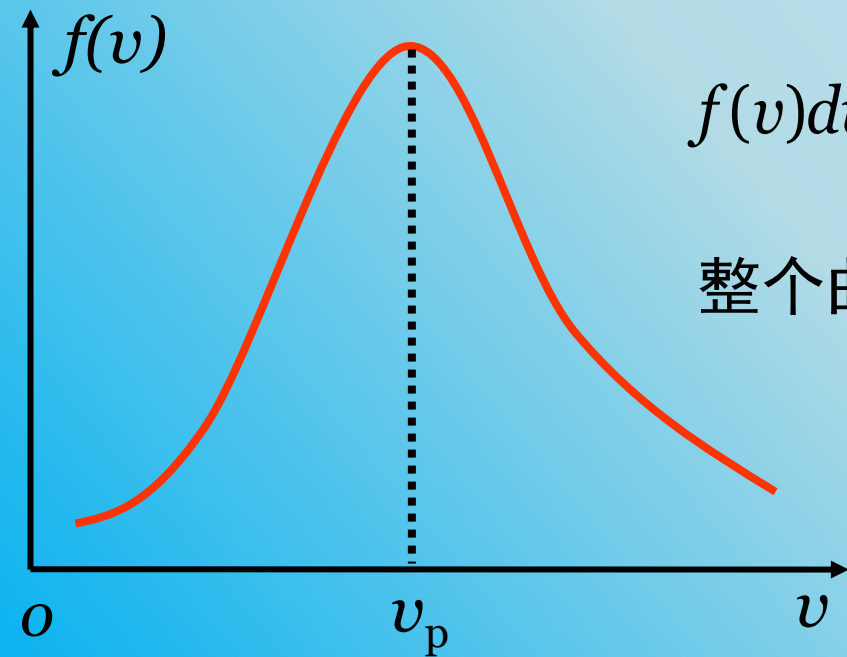
② 具有大速率和小速率的分子数都比较少，具有中等速率的分子数很多。

③ 与 $f(v)$ 的极大值相应的速率 $v_p$ 叫“**最概然速率**”，

$v_p$ 的意义：

- ◆ 对**大量分子**而言，在等宽的速率间隔中，气体分子的速率在 $v_p$ 附近的分子数最多。
- ◆ 对**单个分子**而言，速率在 $v_p$ 附近的几率最大。

④ 整个曲线下的总面积



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

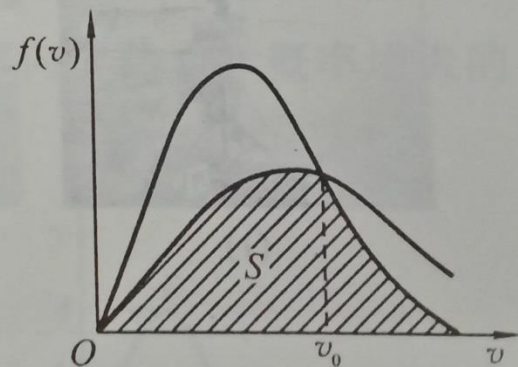
整个曲线下的总面积为1

速率分布函数的归一化条件



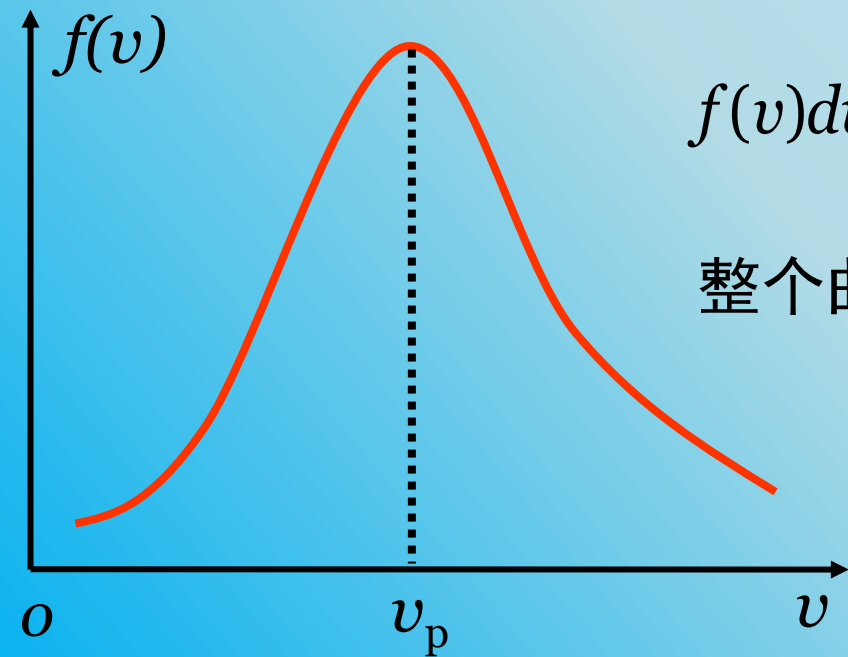
## 二、填空题

1. 分子数为  $N$  的理想气体, 在温度  $T_1$  和温度  $T_2$  ( $T_2 \neq T_1$ ) 时的速率分布曲线如试卷(8)-4 图所示, 设两曲线在  $v > 0$  区间交点的速率为  $v_0$ 。若阴影部分的面积为  $S$ , 则在两种温度下气体分子运动速率小于  $v_0$  的分子数之差为 \_\_\_\_\_。



试卷(8)-4 图

### ④ 整个曲线下的总面积



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

整个曲线下的总面积为1

速率分布函数的归一化条件

$v_p \sim$  最概然速率       $\bar{v} \sim$  平均速率       $\sqrt{v^2} \sim$  方均根速率

从麦克斯韦速率分布函数推出分子速率的三个统计平均值

#### 4) 分子的三个特征速率

求:  $v_p$   $\bar{v}$   $\sqrt{v^2}$

a) 求  $v_p$

根据的  $v_p$  定义:  $v_p$  是与  $f(v)$  的极大值所对应的速率

$$\text{令: } \frac{df(v)}{dv} = 0$$

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

$$\Rightarrow \left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_p} = 4\pi A \left[ (2v - 2v^3 \alpha^2) e^{-\alpha^2 v^2} \right] \Big|_{v_p} = 0$$

$$\text{其中, } \alpha^2 = \frac{m}{2kT}$$

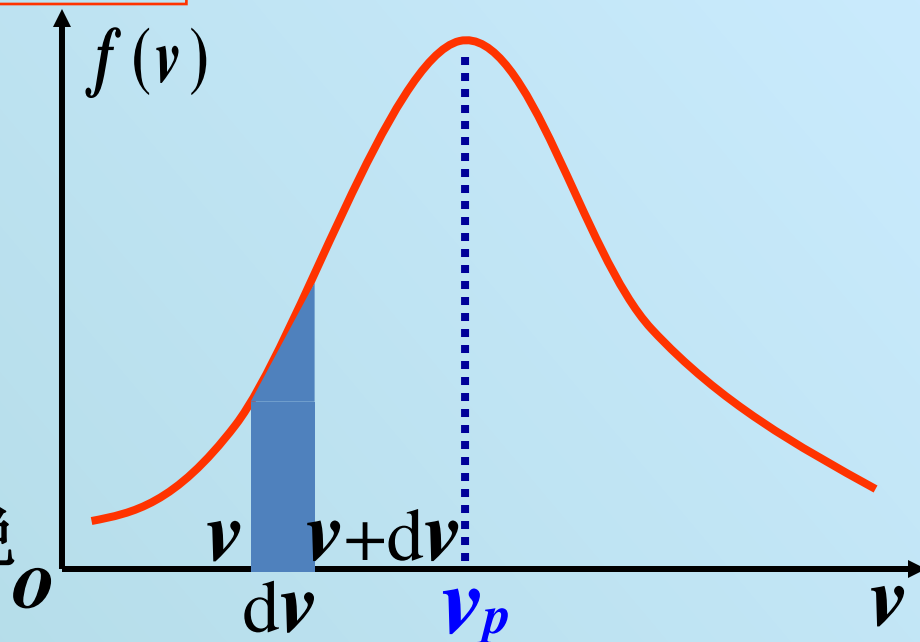
$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$R$ : 气体普适常数  
 $M$ : 气体摩尔质量



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

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



判断关于 $v_p$ 的意义的下列三种说法的对错。

- a. 就大量分子而言，在宽度相等的速率间隔中，位于 $v_p$ 附近的间隔内的分子数最多。
- b. 对单个分子而言，速率在 $v_p$ 附近的概率最大。
- c. 速率为 $v_p$ 的分子最多。

关于 $v_p$ 的三种说法，下面正确的结论是（ D ）

- A. 均对      B. 均错
- C. 仅a对    D. 仅c错
- E. 仅c对



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

注意:

影响分布曲线的因素:

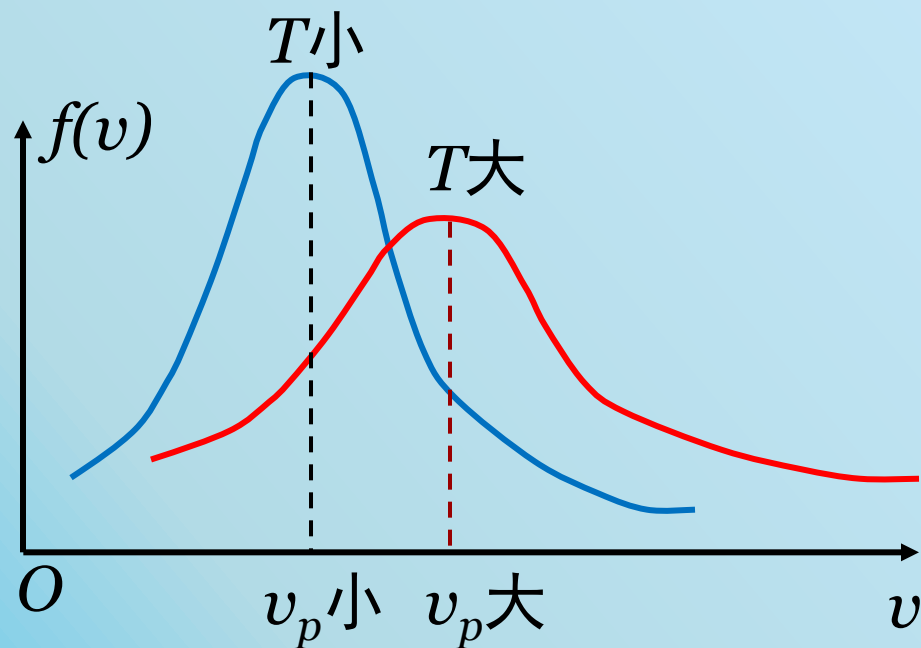
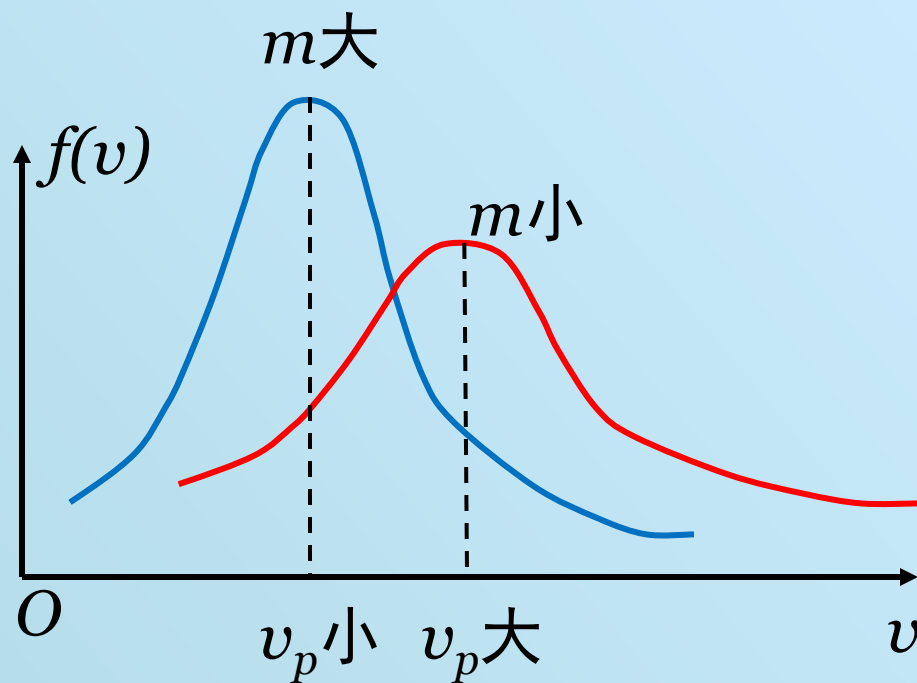
$T$ 、 $m$

(\*)  $T$  一定时:

$$v_p \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$

(\*\*)  $m$  一定时:

$$v_p \propto \sqrt{T}$$



b) 求  $\bar{v}$



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

$$f(v) = \frac{dN_v}{Ndv}$$

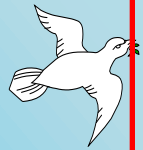
$$\bar{v} = \frac{\Delta N_1 v_1 + \Delta N_2 v_2 + \dots}{\sum \Delta N} = \frac{\sum \Delta N_i v_i}{N}$$

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

$$\therefore \bar{v} = \int v f(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}} > v_p = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

c) 求  $\sqrt{v^2}$



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

$$f(v) = \frac{dN_v}{Ndv}$$

$$\bar{v} = \int v f(v) dv \quad \Rightarrow$$

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

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



$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$\Rightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}} > \bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

## 结论：

$$(1) \quad v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} < \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} < \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

(2) 求速率分布 —— **最概然速率**；

求平均自由程、平均碰撞频率 —— **平均速率**；

计算平均平动动能 —— **方均根速率**。



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

若 $g(v)$ 是与分子速率 $v$ 有关的微观物理量, 如何计算 $\overline{g(v)}$ ?

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

$$\overline{g(v)} = \int_0^\infty g(v) f(v) dv \quad g(v) \text{ 的统计平均值的计算公式}$$

$$\bar{v} = \int v f(v) dv$$

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv$$



由麦克斯韦速率分布函数 $f(v)$ 可得:

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

理想气体的微观模型

统计的方法

$$\rightarrow P = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}$$

(理想气体压强公式)

$$\therefore P = \frac{1}{3}nm \cdot \frac{3kT}{m} = nkT$$

$$P = nkT$$

理论结果

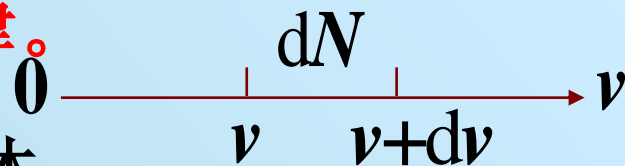
理想气体的状态方程:

$$\begin{cases} P = nkT \\ PV = \nu RT \end{cases}$$

实验结果

完全相符

注意：麦克斯韦速率分布律是统计规律。



对处在温度为 $T$ 的平衡态下的理想气体，  
如果在 $v \rightarrow v+dv$ 的速率区间 $dv$ 内有 $dN$ 个分子，则

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

只适用于大量分子组成的气体。

关于在 $v \rightarrow v+dv$ 的速率区间 $dv$ 内分子个数 $dN$ 有3个说法：

1)  $dN$ 是速率区间 $dv$ 内分子个数的统计平均值。

由于热运动的无规则性， $dv$ 内的分子个数是不断变化的。

2) 速率区间 $dv$ 是必须宏观小微观大 $dN$ 才有意义。

若 $dv$ 是微观小的， $dN$ 的数值将十分不确定失去实际意义。

3) 速率正好等于某一确定值 $v$ 的分子数的提法没有意义。

问题：对于以上3个说法，正确的判断是（ A ）

A. 都对    B. 都错    C. 部分对    D. 仅说法3)错

**例:**已知理想气体在平衡状态下,分子的麦克斯韦速率分布函数为  $f(v)$ ,  $N$  为总分子数,单个分子质量为  $m$ ,请分别说明下列各种形式的物理意义:

$$(1) f(v)dv \quad (2) Nf(v)dv \quad (3) \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$$

$$(4) \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv \quad (5) \int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv \quad (6) \int_0^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 f(v)dv$$

解: (1)  $f(v)dv = \frac{dN_v}{N}$

----分子速率在范围  $v \sim v+dv$  内的分子数占总分子数的比率。

或: 分子在  $v \rightarrow v+dv$  区间出现的几率

$$(2) Nf(v)dv = dN_v$$

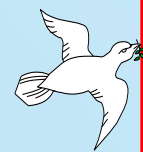
----分子速率在范围  $v \sim v+dv$  内的分子数。



$$f(v) = \frac{dN_v}{Ndv}$$

解: (3)  $\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dN_v}{N} = \frac{1}{N} \int_{v_1}^{v_2} dN_v = \frac{N|_{v_1 \sim v_2}}{N}$

----分子速率在范围 $v_1 \sim v_2$ 内的分子数占总分子数的比率。



$$f(v) = \frac{dN_v}{Ndv}$$

(4)  $\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} N \frac{dN_v}{N} = N|_{v_1 \sim v_2}$

----分子速率在范围 $v_1 \sim v_2$ 内的分子数。

(5)  $\int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} v \frac{dN_v}{N} = \frac{1}{N} \int_{v_1}^{v_2} v dN_v \longrightarrow$  无意义

$$\overline{g(v)} = \frac{\int g(v)f(v)dv}{\int f(v)dv}$$



$$\left( \int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv \right) / \left( \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv \right) = \overline{v_{12}}$$

(6)  $\int_0^{\infty} \frac{1}{2} mv^2 f(v)dv = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} mv^2 \frac{dN_v}{N} = \frac{1}{2} \overline{mv^2} = \overline{\varepsilon_t}$

----在整个速率区间分子的平均平动动能

**例:** 试计算, 气体分子热运动其速率介于  $v_p - \frac{v_p}{100}$  和  $v_p + \frac{v_p}{100}$  之间的分子数占总分子数的百分比。

**解:** 根据麦氏速率分布, 在区间范围内的分子数占总分子数的比率为:

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

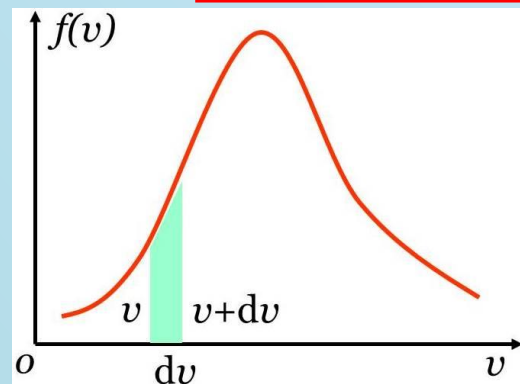
$$v = v_p - \frac{v_p}{100} = \frac{99}{100} v_p$$

$$\Delta v = \left( v_p + \frac{v_p}{100} \right) - \left( v_p - \frac{v_p}{100} \right) = \frac{1}{50} v_p$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$f(v) = \frac{dN_v}{Ndv}$$

$$\frac{\Delta N_v}{N} = 1.66\%$$

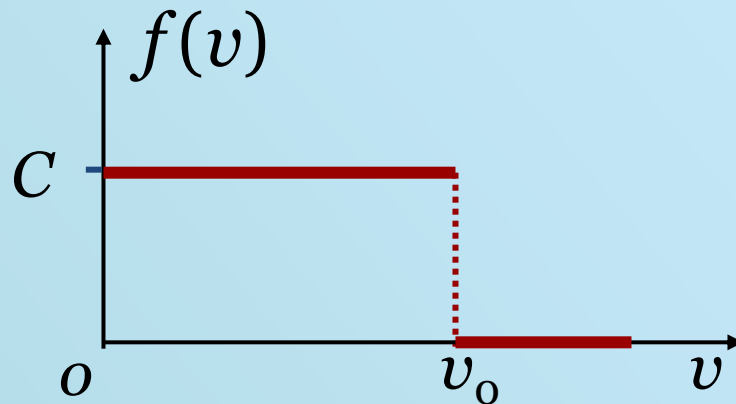


例. 某系统有 $N$ 个粒子，其速率分布函数为： $\overline{g(v)} = \int_0^{\infty} g(v) f(v) dv$

$$\begin{cases} f(v) = \frac{dN_v}{Ndv} = C & (v_o \geq v \geq 0) \\ f(v) = 0 & (v > v_o) \end{cases}$$

求：(1) 速率分布曲线； (2) 由 $v_o$ 求常数 $C$ ；  
(3) 求粒子的平均速率。

解：(1) 分布曲线见右图



(2) 由归一化条件

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

$$\text{求得: } \int_0^{v_o} C dv = 1 \Rightarrow Cv_o = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{v_o}$$

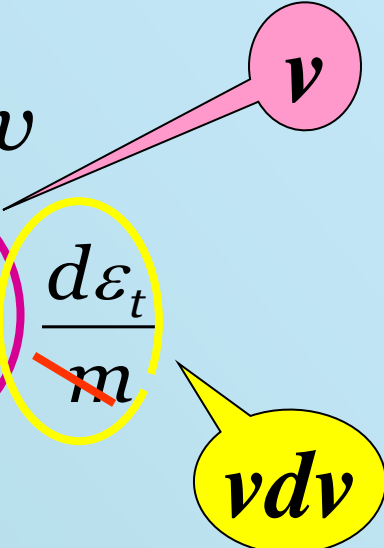
(3) 平均速率

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{v_o} v \frac{1}{v_o} dv = \frac{1}{v_o} \cdot \frac{v_o^2}{2} = \frac{1}{2} v_o$$

**例.** 由麦氏分布律导出理想气体分子按平动动能的分布律，并找出最概然动能是什么？一个分子的平均平动动能是什么？

解：一个分子的平动动能： $\varepsilon_t = \frac{1}{2}mv^2$        $d\varepsilon_t = mv dv$

由麦氏分布律：

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


$$= \cancel{4}\pi\left(\frac{\cancel{m}}{\cancel{2}\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_t}{kT}} \sqrt{\frac{\cancel{2}\varepsilon_t}{\cancel{m}}} \frac{d\varepsilon_t}{\cancel{m}}$$

$$f(\varepsilon_t)d\varepsilon_t = 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_t}{kT}} \varepsilon_t^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_t$$

$$f(\varepsilon_t) = 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_t}{kT}} \varepsilon_t^{\frac{1}{2}}$$


---

这就是理想气体分子按**平动动能**分布定律



$$f(\varepsilon_t) = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_t}{kT}} \varepsilon_t^{\frac{1}{2}}$$

最概然动能：

$$\text{令 } \frac{df(\varepsilon_t)}{d\varepsilon_t} = 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_{tp} = \frac{1}{2}kT$$



$$\varepsilon_{tp} \neq \frac{1}{2}mv_p^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{2kT}{m}\right) = kT$$

$$\text{又: } f(\varepsilon_t)d\varepsilon_t = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_t}{kT}} \varepsilon_t^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_t = \frac{dN}{N}$$

分子的平均平动动能为：

$$\begin{aligned} \overline{\varepsilon_t} &= \int_0^{\infty} \varepsilon_t f(\varepsilon_t) d\varepsilon_t = \int_0^{\infty} 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_t}{kT}} \varepsilon_t^{\frac{3}{2}} d\varepsilon_t \\ &= \frac{3}{2}kT \end{aligned}$$



$$\text{状态方程} \Rightarrow \overline{\varepsilon_t} = \frac{3}{2}kT$$



## 2、玻尔兹曼能量分布律

**玻尔兹曼**（Ludwig Boltzmann, 1844—1906），**奥地利**著名物理学家。1876年任维也纳物理研究所所长，他用毕生精力研究分子运动论，是**统计物理学的创始人**之一。

1866年，年轻的玻尔兹曼刚从维也纳大学毕业，正好这时麦克斯韦发表分子速度分布律不久，引起了玻尔兹曼的极大兴趣，但他感到麦克斯韦的推导不能令人满意，于是就开始**研究分子运动论**。

1868年玻尔兹曼发表了题为《运动质点活力平衡的研究》的论文。他明确指出，研究分子运动论必须引进**统计学**，并证明，不仅单原子气体分子遵守麦克斯韦速度分布律，而且多原子分子以及凡是可以看成质点系的分子在平衡态中都遵从麦克斯韦速度分布律。

1871年，玻尔兹曼又连续发表了两篇论文，**研究了气体在重力场中的平衡分布**，玻尔兹曼在他的研究中作出下列结论：“在力场中分子分布不均匀、位能不是最小的那部分分子按指数定律分布”；“在重力作用下，分子随高度的分布满足气压公式，所以气压公式来源于分子分布的普遍规律。”所谓**气压公式**是从17世纪末以后许多人研究大气压强经验所得。**玻尔兹曼从分子运动论推导出这一结果**，对分子运动论是一个极有力的证据。

玻尔兹曼又进一步推广到任意的位场中，得到了**玻尔兹曼分布律**。这是**统计物理学的重要定律之一**。

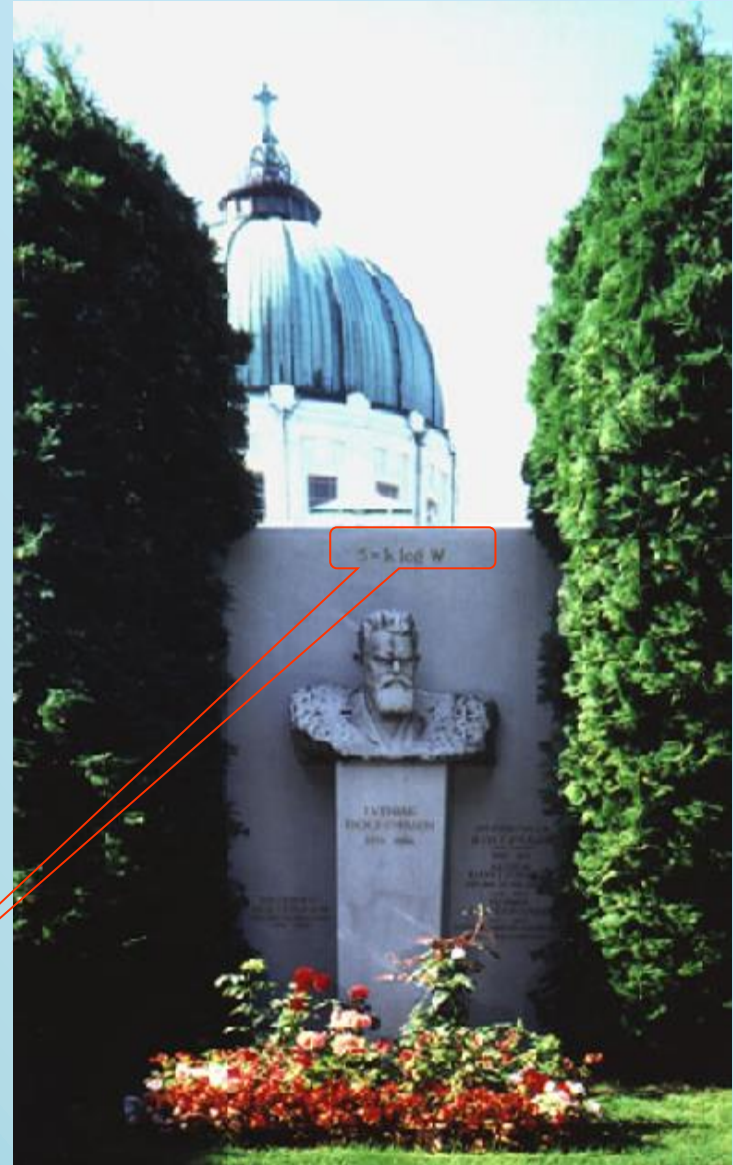


Ludwig Boltzmann  
1844 — 1906



Ludwig Boltzmann  
1844 — 1906

$$S = K \log W$$



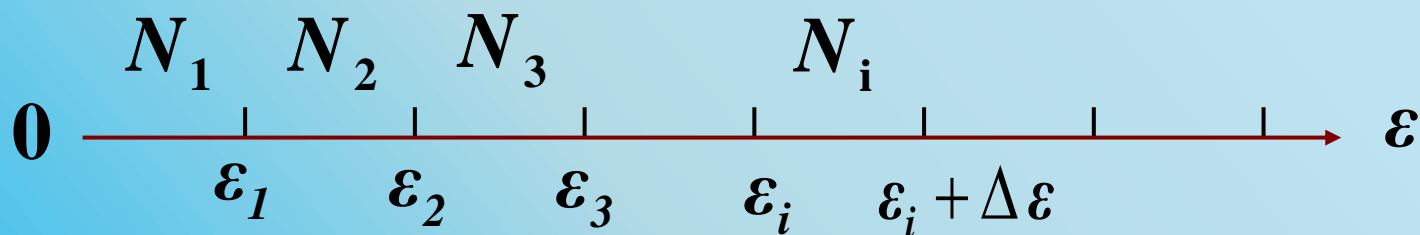
## 2. 玻尔兹曼能量分布律

麦克斯韦速率分布律是气体分子的速率分布。

玻耳兹曼分布律则是反映气体分子按能量分布的规律。

下面讨论处于平衡态的理想气体：

在一定的温度下，气体分子按能量有一个确定的分布。



若在能量区间  $\varepsilon_i \sim \varepsilon_i + \Delta\varepsilon$  内的分子数为  $N_i$ ,

则比值  $N_i/N$  代表了气体分子的能量介于上述能量区间内的概率  $w$ 。



$$w = \frac{N_i}{N}$$

统计物理学指出：

$k$  ——玻耳兹曼常数

$$w = \frac{N_i}{N} \propto e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

能量

玻耳兹曼能量分布定律  
(玻耳兹曼分布律)

$$w = \frac{N_i}{N} \propto e^{-\varepsilon_i / (kT)}$$

玻耳兹曼能量分布定律  
(玻耳兹曼分布律)

玻耳兹曼分布律的应用一例：理想气体分子在重力场中按位置的分布。

考虑平衡态下，在状态区间

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

$$x \rightarrow x + dx, y \rightarrow y + dy, z \rightarrow z + dz$$

内气体分子的数量。

此区间内分子的总能量为：

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

根据玻耳兹曼分布律，上述区间内的分子数为

$$dN = C e^{-(E_k + E_p) / (kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$



上述状态区间内的分子数为：

$$dN = C e^{-(E_k + E_p)/(kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

由此计算体积元  $dx dy dz$  内的分子数  $dN'$ ，

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

$$dN' = \left[ \iiint_{-\infty}^{+\infty} C e^{-E_k/(kT)} dv_x dv_y dv_z \right] e^{-E_p/(kT)} dx dy dz$$

$$\therefore dN' = C' e^{-E_p/(kT)} dx dy dz$$

由此可得体积元  $dx dy dz$  内的分子数密度，

$$n = \frac{dN'}{dx dy dz} = C' e^{-E_p/(kT)}$$

设  $E_p = 0$  处的分子数密度为  $n_0$ ， 则  $C' = n_0$ ，  $\therefore n = n_0 e^{-E_p/(kT)}$

$E_p$ 处的分子数密度

$$n = n_0 e^{-E_p / (kT)}$$

$E_p = mgz$ , 用 $h$ 代替 $z$ , 则 $E_p = mgh$ , 所以在重力场中上式可写为,

$$n = n_0 e^{-mgh / (kT)}$$
 这里,  $m$ 是单个气体分子的质量.

而

$$P = nkT$$

故

$$P = n_0 kT e^{-mgh / (kT)}$$

设 $h=0$ 处的压强为 $P_0$ , 则

$$P_0 = n_0 kT$$

故

$$P = P_0 e^{-mgh / (kT)}$$
 每升高10米,  
大气压降低约133帕。

这就是重力场中的恒温气压公式, 只有当温度不随高度变化时才严格成立。

可据此制造一种高度计。

一般说来, 此公式只有在高度不超过2km时才能给出比较符合实际的结果。

**例：**求重力场中气体分子密度比地面减少一半处的高度（设在此范围内重力场均匀，且温度一致）。

$$P = P_0 e^{-mgh/(kT)}$$

解：

$$n = n_0 e^{-mgh/kT}$$

根据题意：

$$n = \frac{n_0}{2}$$

$$\therefore \frac{n_0}{2} = n_0 e^{-mgh/kT}$$

$$h = \frac{kT}{mg} \ln 2 = \frac{RT}{\mu g} \ln 2$$

$$= \frac{8.31 \times 300}{29 \times 10^{-3} \times 10} \cdot \ln 2 \approx 6 \text{ km}$$



# 麦克斯韦速度分布律

理想气体在平衡态下分子按状态的概率分布

分子的运动状态由其位置矢量和速度确定。

下面考虑坐标介于  $\vec{r} \sim \vec{r} + d\vec{r}$  之间，

同时，速度介于  $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$  之间的

分子数  $dN_{\vec{r},\vec{v}}$  占总分子数  $N$  的比例  $w$ 。

换言之， $dN_{\vec{r},\vec{v}}$  表示坐标和速度分别限制在

$$\left\{ \begin{array}{l} x \sim x + dx, \\ y \sim y + dy, \\ z \sim z + dz, \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} v_x \sim v_x + dv_x \\ v_y \sim v_y + dv_y \\ v_z \sim v_z + dv_z \end{array} \right.$$

范围内的分子数。

$$(\vec{r}, \vec{v})$$

$$(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$$

$$w = \frac{dN_{\vec{r},\vec{v}}}{N}$$

若只考虑分子沿x方向的运动，则理想气体分子的能量为

$$\varepsilon_{ix} = \frac{1}{2} m v_{ix}^2$$

注意：对理想气体，不计分子所受的重力。

根据玻耳兹曼分布律，分子速度介于  $v_{ix} \sim v_{ix} + dv_x$  间的概率为：

$$w_x = \frac{N_{ix}}{N} \propto e^{-\varepsilon_{ix}/(kT)} = e^{-mv_{ix}^2/(2kT)}$$

分子速度介于  $v_{ix} \sim v_{ix} + dv_x$  之间，同时坐标介于  $x_i \sim x_i + dx$  间的概率还应与所取的速度范围  $dv_x$  和坐标范围  $dx$  的大小成正比，

$$w_x = \frac{N_{ix}}{N} \propto e^{-mv_{ix}^2/(2kT)} dv_x dx$$

$$w = \frac{N_i}{N} \propto e^{-\varepsilon_i/(kT)}$$

玻耳兹曼分布律

类似地， 若只考虑分子沿y方向的运动，

分子速度介于  $v_{iy} \sim v_{iy} + dv_y$  之间，同时坐标介于  $y_i \sim y_i + dy$  间

的概率为

$$w_y = \frac{N_{iy}}{N} \propto e^{-mv_{iy}^2/(2kT)} dv_y dy$$

只考虑分子沿z方向的运动，

分子速度介于  $v_{iz} \sim v_{iz} + dv_z$  之间，同时坐标介于  $z_i \sim z_i + dz$  间

的概率为

$$w_z = \frac{N_{iz}}{N} \propto e^{-mv_{iz}^2/(2kT)} dv_z dz$$

由此，我们得到  $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ ,  $\vec{r} \sim \vec{r} + d\vec{r}$  内的分子数的比率

$$\begin{aligned} w &= \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N} = w_x w_y w_z \\ &= A e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz \end{aligned}$$

$$w = \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N} = A e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

$w$ 表示  $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ ,  $\vec{r} \sim \vec{r} + d\vec{r}$  内的分子数占总分子数的比例。

对单个分子,  $w$ 表示它处于这个状态区间的概率。

上式即是理想气体在平衡态下分子按状态的概率分布。

式中的比例系数 $A$ 由下式决定,

$$\int_N \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N} = 1 \quad (\text{归一化条件})$$

即 
$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz = 1$$

式中对所有速度和所有坐标积分。

可得,

$$A = \frac{1}{V} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$$

其中,  $V$ 是系统体积。

于是，理想气体在平衡态下分子按状态的概率分布可写为

$$w = \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N} = \frac{1}{V} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

## 理想气体的麦克斯韦速度分布函数

如果我们不管分子在容器中的空间位置如何，而只考虑 $N$ 个分子按速度的分布，这样得到的规律称为**麦克斯韦速度分布律**。将上式对系统占有的总体积积分，得到

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

式中，

$$f(\vec{v}) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)}$$

称为麦克斯韦速度分布函数。

## 麦克斯韦速度分布律

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

它表示速度介于  $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$  内的分子数占总分子数的比率；

对每个分子而言，该比值表示其速度处于上述范围内的概率。

根据麦克斯韦速度分布律，可以得到麦克斯韦速率分布律。

如果即不管分子在容器中的空间位置如何，也不论分子速度的方向如何。只考虑  $N$  个分子按速率的分布，这样得到的规律称为麦克斯韦速率分布律。

考虑到对理想气体的统计假设：分子速度沿各个方向的可能性都一样，或分子速度按方向均匀分布。所以，分子速率介于  $v$  到  $v+dv$  范围内的分子数即为分子速度矢量端点位于速度空间内半径为  $v$  厚度为  $dv$  的球壳内的分子数。

## 麦克斯韦速度分布律

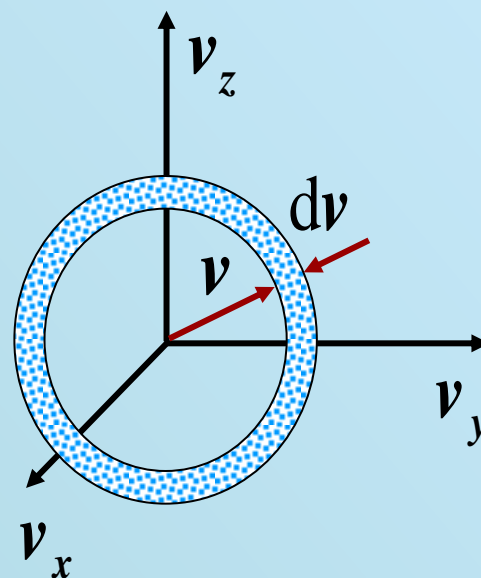
$$\frac{dN_{\vec{v}}}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z$$

分子速率介于 $v$ 到 $v+dv$ 范围内的分子数即为分子速度矢量端点位于速度空间半径为 $v$ 厚度为 $dv$ 的球壳内的分子数。

将上式中的  $dv_x dv_y dv_z$  代之以  $4\pi v^2 dv$ ，则

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

此即麦克斯韦速率分布律。



# 作业：9 —T3-T12

课后教案将发到公共邮箱[phys109@126.com](mailto:phys109@126.com) , 不在课间拷贝。

## 交作业：星期四交两页 作业要求

1. 独立完成作业。
2. 图和公式要有必要的标注或文字说明。
3. 作业纸上每次都要写学号(或学号末两位)。
4. 课代表收作业后按学号排序，并装入透明文件袋。
5. 每周四交上周的作业。迟交不改。
6. 作业缺交三分之一及以上者综合成绩按零分计。



# 第6节 范德瓦尔斯方程

1 mol理想气体的状态方程



$$pV_m = RT$$

**理想气体：**气体分子可看做质点，分子的体积可以忽略不计。  
气体分子间的相互作用除碰撞之外可以忽略。

**实际气体：**气体分子不能看做质点，分子的体积不能可以忽略不计。

气体分子间的相互作用除碰撞之外，还有分子力。

## 1. 分子体积所引起的修正量

◆ 气体分子不能看做质点，分子的体积不能可以忽略不计。

$$pV_m = RT$$



$$p(V_m - \underline{b}) = RT$$



气体分子占有体积引起的修正量

$$b = 4N_A \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \approx 10 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$p_o: \quad V_m \approx 22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3$$

$$1000p_o: \quad V_m \approx 22.4 \text{ cm}^3$$

## 2. 分子引力所引起的修正量

◆ 气体分子间的相互作用除碰撞之外，还有分子力。

由于分子间力，气体施于器壁的实际压强为：

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - |\Delta p|$$

压强=在单位时间内气体分子施于单位面积器壁的冲量的平均值。

若以 $\Delta M$ 表示因引力作用使分子在垂直于器壁的方向上动量减少的数值，则：

$$\Delta M \times \text{单位时间内与单位面积器壁碰撞的分子数} = |\Delta p|$$

$$\text{又： } |\Delta p| = \frac{a}{V_m^2} \Rightarrow \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$



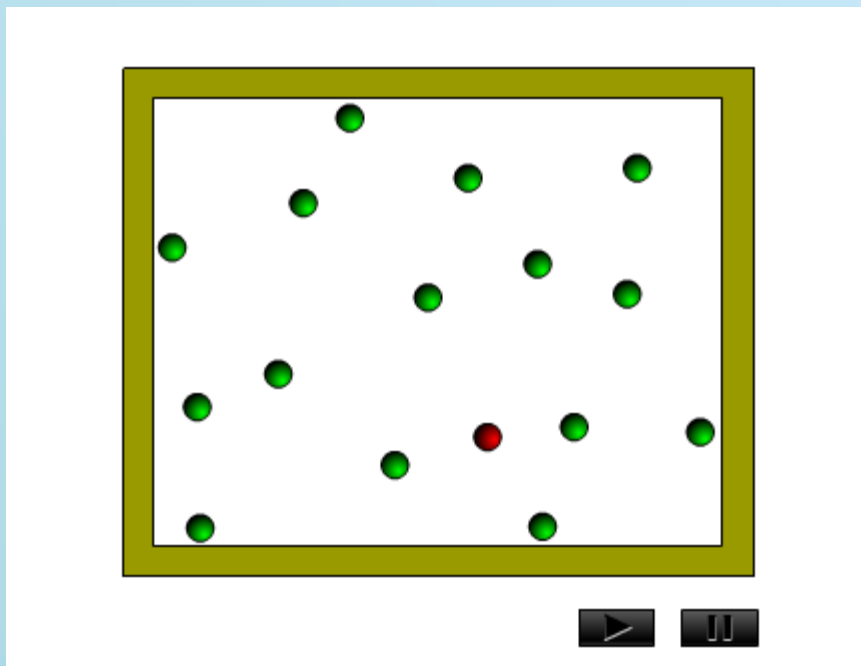
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

-----范德瓦尔斯方程

物质	$a(\text{m}^3 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
氢	0.0248	$2.66 \times 10^{-5}$
氦	0.00324	$2.34 \times 10^{-5}$
氧	0.138	$3.19 \times 10^{-5}$
氮	0.137	$3.86 \times 10^{-5}$

$p(\text{atm})$	$V_{m\_ \text{氮气}}(\text{L})$	$pV_{m\_ \text{氮气}}(10^2 \text{ J})$	$RT_{\text{修正\_氮气}}(10^2 \text{ J})$
1	22.40	22.7	22.72
300	0.085	25.84	23.51
500	0.0625	31.66	23.52
700	0.0532	37.73	21.31

# 第7节 分子的平均碰撞次数 平均自由程



平均自由程  $\bar{\lambda}$

一个分子在连续两次碰撞之间自由通过的平均路程。

平均碰撞频率  $\bar{Z}$

一个分子单位时间里受到的平均碰撞次数。

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

在研究分子碰撞规律时，可把气体分子看作无吸引力的有效直径为 $d$ 的刚球，此分子相对其它分子的速度为 $\bar{u}$ ，如果气体的分子密度为 $n$ ，则有：

$$\bar{Z} = \frac{n\pi d^2 \bar{u} \Delta t}{\Delta t} = n\pi d^2 \bar{u}$$

根据更详细的统计理论可知： $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$

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

由： $p = nkT$

得到：
$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

**标准状态下数量级**

$$\bar{\lambda} = 10^{-7} \text{ m}$$

$$\bar{Z} = 10^9 \text{ 次/S}$$

