

# 第三章 气体分子热运动速率 和能量的统计分布律

§1 气体分子的速率分布律

§2 麦克斯韦速率分布律的实验验证

§3 玻耳兹曼分布律

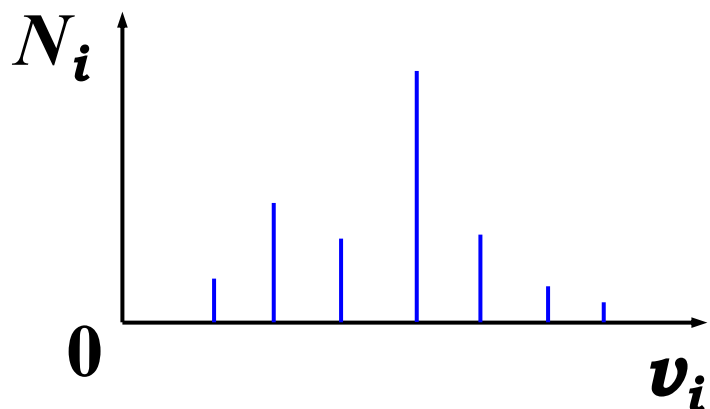
§4 能量按自由度均分定理

# § 1 气体分子的速率分布律

## 一. 速率分布函数

深入研究气体的性质，不能光研究一些平均值，如  $\bar{\varepsilon}_t$ ， $\overline{v^2}$  等；还应该进一步弄清分子按速率、能量的分布情况。

用分立数据描写：



$v_1, v_2 \dots$

$N_1, N_2 \dots$

这种描写繁琐，规律性不强。

用连续的分布函数来描述:

设:  $dN_v$  为速率  $v \rightarrow v+dv$  区间内的分子数,  
 $N$  为总分子数, 则:  $dN_v \propto N dv$ ,

令  $dN_v = f(v)N dv$

即:  $f(v) = \frac{dN_v}{N dv}$  — 在  $v$  附近, 单位速率区间内分子数占总分子数的比例

$f(v)$  称速率分布函数

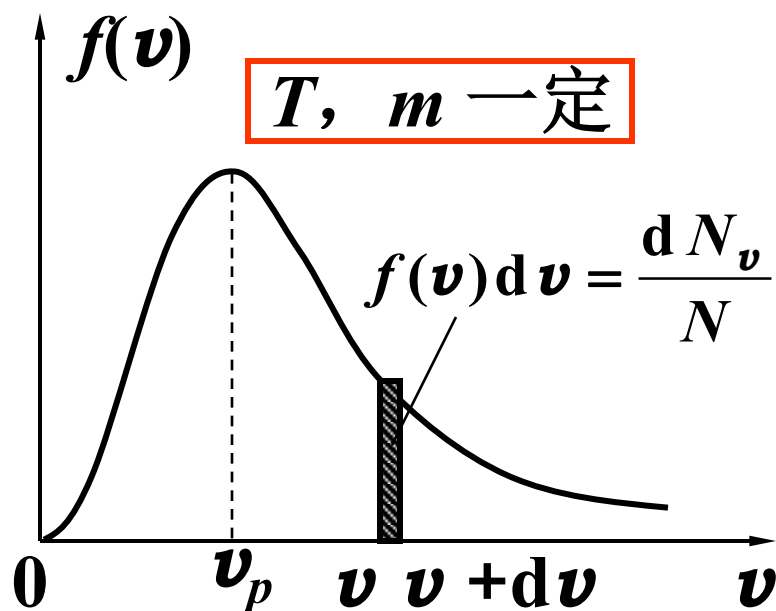
(function of distribution of speeds)

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

## 二. 麦克斯韦速率分布函数

1859年麦克斯韦 (**Maxwell**) 导出了理气在无外场的平衡态 ( $T$ ) 下, 分子速率分布函数为:

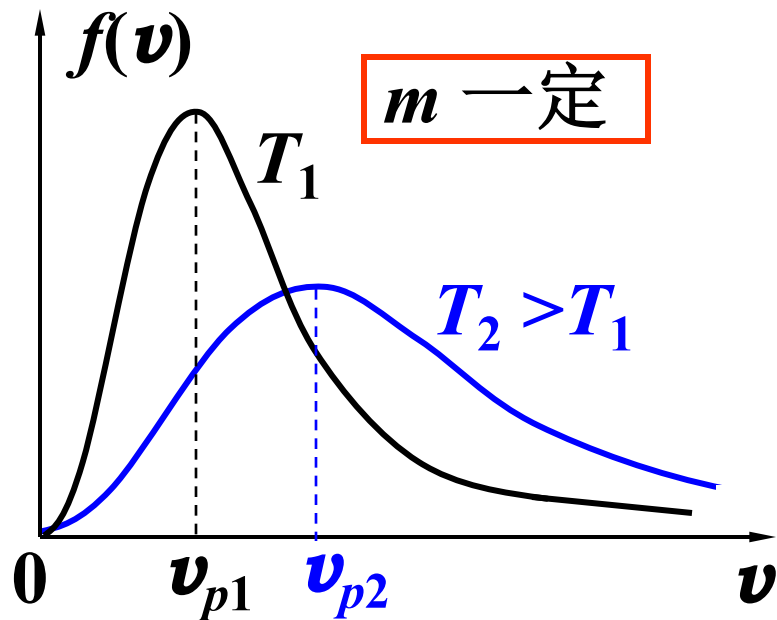
$$f(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-mv^2/2kT} \cdot v^2$$



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

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \propto \sqrt{T}$$

$v_p$  称最概然 (可几) 速率  
(most probable speed)



对同种气体 ( $m$  一定)

$$T \uparrow \rightarrow v_p \uparrow$$

→ 分布曲线趋于平坦

$$\rightarrow f(v_p) \downarrow$$

**思考**  $T$  一定,  $m_2 > m_1$ , 速率分布曲线如何?

(自己画出)。

麦克斯韦速率分布是大量分子的统计规律性。碰撞使得个别分子的速率变化是随机的，概率的原则使得大量分子通过频繁碰撞达到  $\boldsymbol{v}$  很小和  $\boldsymbol{v}$  很大的概率都必然很小。

▲ 麦克斯韦速率分布函数的另一种表示：

令  $u = \frac{\boldsymbol{v}}{\boldsymbol{v}_p}$  — 简化（约化）速率， 则有：

$$\frac{dN_v}{N} = f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v} = \varphi(u) du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} \cdot u^2 \cdot du$$

$$\Delta u \text{ 很小时: } \frac{\Delta N}{N} = \varphi(u) \cdot \Delta u, \quad \Delta u = \frac{\Delta \boldsymbol{v}}{\boldsymbol{v}_p}$$

例：O<sub>2</sub>， $T = 300\text{K}$ 时， $v_p = 395\text{m/s}$

取  $v = 790\text{m/s}$ ， $\Delta v = 10\text{m/s}$ ，则  $u = \frac{v}{v_p} = 2$ ，

$$\Delta u = \frac{\Delta v}{v_p} = \frac{10}{395}$$

$$\begin{aligned}\frac{\Delta N}{N} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} \cdot u^2 \cdot \Delta u \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-2^2} \cdot 2^2 \cdot \frac{10}{395} \doteq 2.58 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

即：速率为790—800m/s的分子数占总分子数的比例为万分之2.58。

### 三. 平均速率 (average speed)

分立: 
$$\bar{v} = \frac{\sum_i N_i v_i}{\sum_i N_i}$$

连续:  $v_i \rightarrow v$ ,  $N_i \rightarrow dN_v = N f(v) dv$ ,  $\sum_i \rightarrow \int$

$$\therefore \bar{v} = \frac{\int_0^N v dN_v}{\int_0^N dN_v} = \int_0^N v \cdot \frac{dN_v}{N} = \int_0^\infty v \cdot f(v) dv$$

对麦氏速率分布有:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

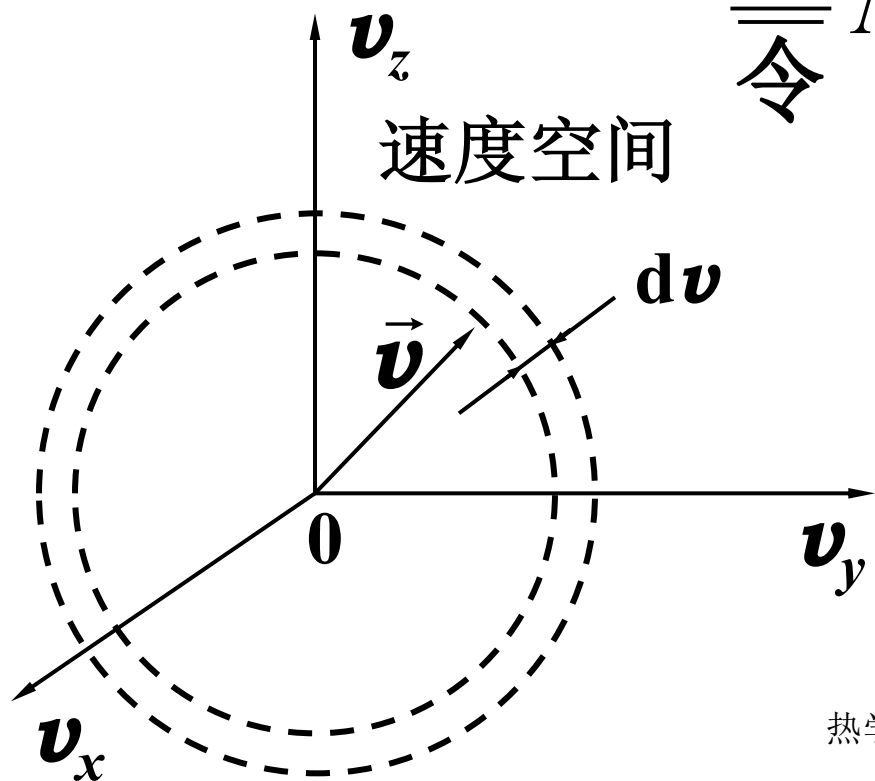
$$v_p : \bar{v} : \sqrt{v^2} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} = 1.41 : 1.60 : 1.73$$



## 四. 麦克斯韦速度分布律

(Maxwell's law of distribution of velocities)

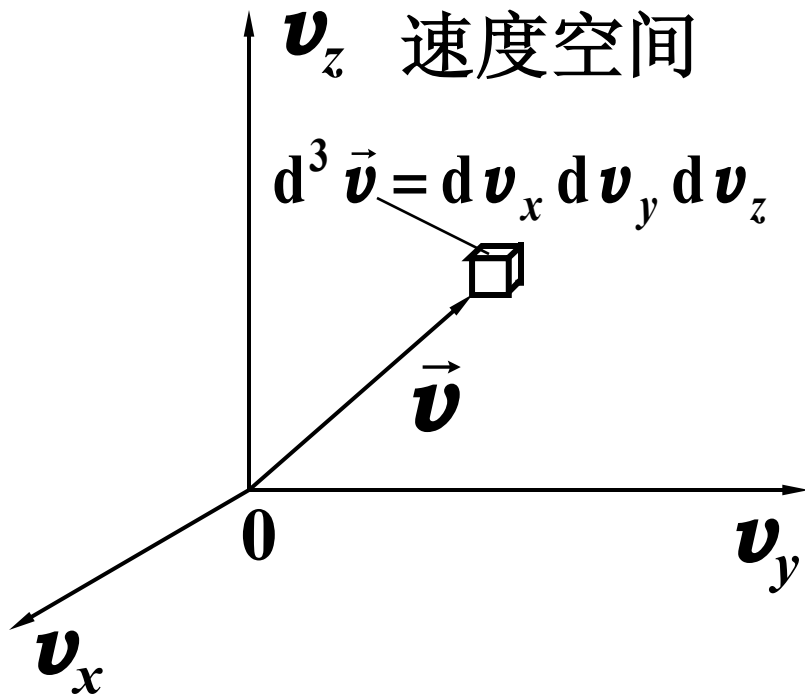
$$dN_v = Nf(\mathbf{v})d\mathbf{v} = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 d\mathbf{v}$$



$$\text{令 } N \cdot F(\mathbf{v}) \cdot 4\pi v^2 \cdot d\mathbf{v}$$
$$F(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

—速度空间中单位  
体积内的分子数占  
总分子数的百分比

令  $d^3 \vec{v} = dv_x dv_y dv_z$ ，则分布于  $\vec{v}$  附近小体积元



$d^3 \vec{v}$  内的分子数为：

$$dN_{\vec{v}} = N \cdot F(\mathbf{v}) \cdot d^3 \vec{v}$$

$$\text{故 } \frac{dN_{\vec{v}}}{N} = F(\mathbf{v}) \cdot d^3 \vec{v} \quad \left. \vphantom{\frac{dN_{\vec{v}}}{N}} \right\}$$

$$\text{又 } \frac{dN_{\vec{v}}}{N} = F(\vec{v}) \cdot d^3 \vec{v}$$

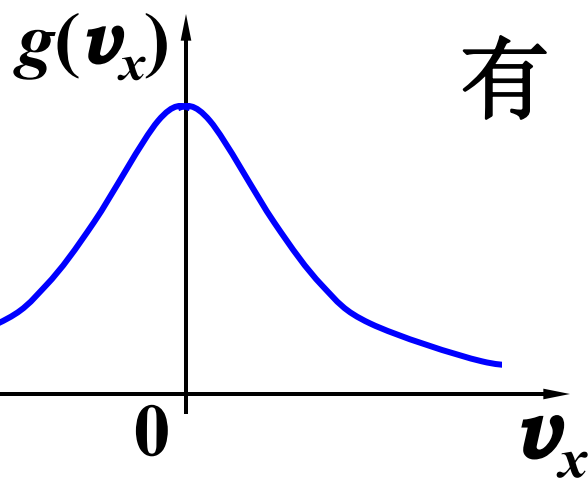
$$\longrightarrow F(\vec{v}) = F(\mathbf{v}) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}$$

——麦克斯韦速度分布函数

$F(\vec{v})$  的意义: 速度  $\vec{v}$  附近, 单位速度空间内的分子数占总分子数的比例。

令  $g(v_x), g(v_y), g(v_z)$  分别为  $v_x, v_y, v_z$  的分布函数, 则  $F(\vec{v}) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z)$

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

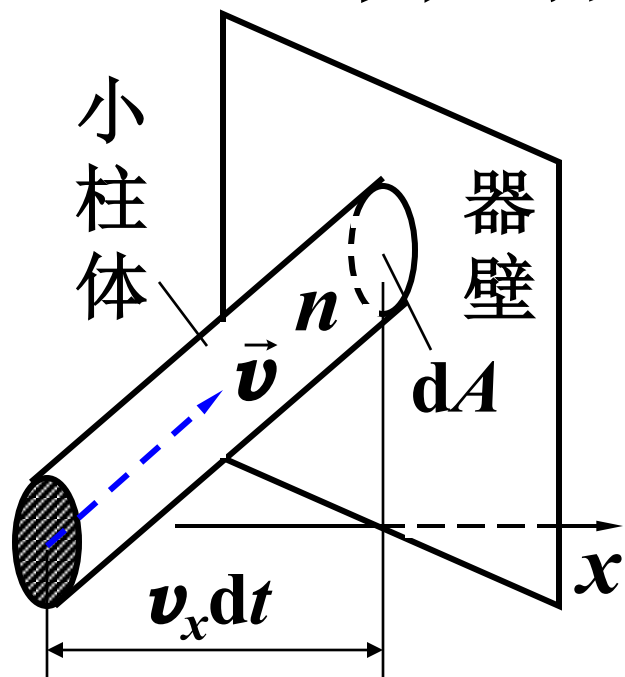


$$\text{有 } g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

$g(v_y)$ 、 $g(v_z)$  与  $g(v_x)$  的函数形式相同

## 五. 分子碰壁数 $\Gamma$

$\Gamma$  — 单位时间、单位面积上碰壁的分子数



小柱体内速度在  $\vec{v}$  附近  $d^3 \vec{v}$   
速度空间体元内的分子数为

$$dN_{\vec{v}} = (n \vec{v}_x dt dA) \cdot F(\vec{v}) \cdot d^3 \vec{v}$$

$\therefore dt$  内碰  $dA$  的分子总数为:

$$\begin{aligned} dN &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_y) g(v_z) dv_y dv_z \cdot \int_0^{\infty} n v_x dt dA \cdot g(v_x) dv_x \\ &= n dA dt \cdot \int_0^{\infty} v_x g(v_x) dv_x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Gamma &= \frac{\mathrm{d} N}{\mathrm{d} t \mathrm{d} A} = n \cdot \int_0^\infty g(\boldsymbol{v}_x) \boldsymbol{v}_x \mathrm{d} \boldsymbol{v}_x \\
 &= n \cdot \int_0^\infty \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m \boldsymbol{v}_x^2}{2kT}} \boldsymbol{v}_x \mathrm{d} \boldsymbol{v}_x
 \end{aligned}$$

$$= n \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

又平均速率  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

$\therefore$

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

**[例]** 如图示, 已知:  $p_0 \gg p_{\text{外}}, T = \text{const.}$

体积  $V$ , 小孔面积  $\Delta A$ 。

**求:** 压强由  $p_0 \rightarrow \frac{1}{2} p_0$  的时间  $\Delta t$

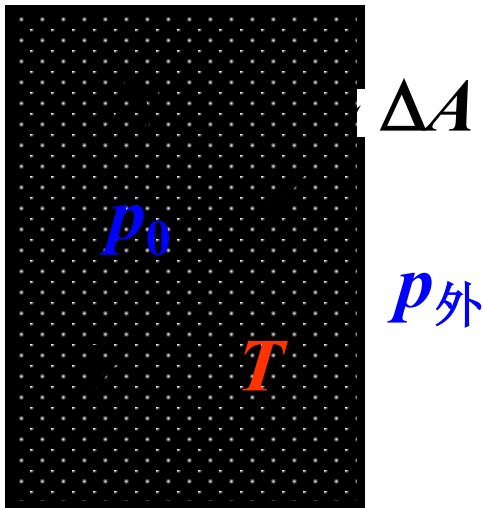
**解:** 设  $t$  时刻容器内分子数为  $N$ ,

则:  $\mathrm{d} N = -\Gamma \Delta A \mathrm{d} t$

$$= -\frac{N}{4V} \bar{v} \cdot \Delta A \mathrm{d} t$$

$$\therefore \frac{\mathrm{d} N}{N} = -\frac{\bar{v}}{4V} \Delta A \mathrm{d} t$$

$$\text{由 } p = \frac{N}{V} kT, \text{ 有: } \frac{\mathrm{d} p}{p} = -\frac{\bar{v}}{4V} \Delta A \mathrm{d} t$$



积分：

$$\int_{p_0}^{p_0^{1/2}} \frac{dp}{p} = \int_0^{\Delta t} \frac{\bar{v}}{4V} \Delta A dt$$

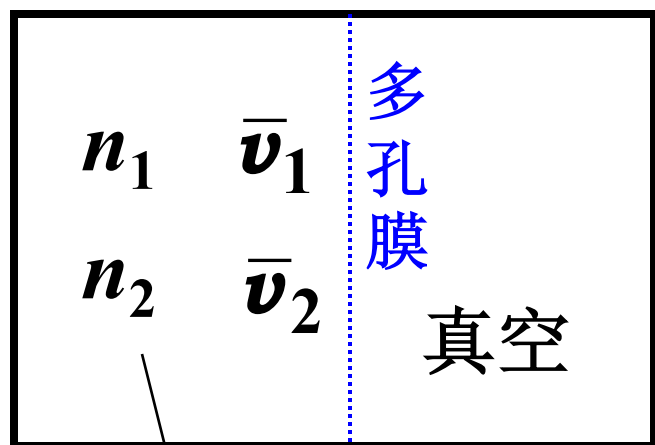
得：

$$\Delta t = \frac{4V}{\bar{v} \cdot \Delta A} \ln 2$$

例如对氧气， $T = 300\text{K}$ 时， $\bar{v} = 445\text{m/s}$ ，  
设  $V = 10^3\text{cm}^3$ ， $\Delta A = 0.1\text{mm}^2$ ，则计算得：

$$\Delta t = 62.3 \text{ s}$$

## \* 扩散法分离同位素



同位素混合气

同位素丰度:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

若  $m_1 < m_2$ , 则  $\bar{v}_1 > \bar{v}_2$

$$\therefore \Gamma_1 > \Gamma_2$$

分离系数  $\alpha = \frac{(N_1/N_2)_{\text{后}}}{(N_1/N_2)_{\text{前}}} = \frac{(n_1/n_2)_{\text{后}}}{(n_1/n_2)_{\text{前}}} = \frac{\Gamma_1/\Gamma_2}{(n_1/n_2)_{\text{前}}}$

$$= \frac{(n_1/n_2)_{\text{前}} \cdot (\bar{v}_1/\bar{v}_2)}{(n_1/n_2)_{\text{前}}} = \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$



天然铀 $^{235}\text{U}$ 的丰度为0.71%，反应堆中要求 $^{235}\text{U}$ 的丰度为3%。

因为金属U要在2500K以上才能成为铀蒸汽，所以采用 $\text{UF}_6$ ，它是唯一在室温下具有高蒸汽压的U化合物。

把 $^{238}\text{UF}_6$ （质量 $m_2$ ）和 $^{235}\text{UF}_6$ （质量 $m_1$ ）分离：

$$\alpha = \left( \frac{238 + 19 \times 6}{235 + 19 \times 6} \right)^{1/2} = 1.00429$$

为把 $^{235}\text{U}$ 丰度由0.71%提高到3%，需多级分离。

设级联数为 $\nu$ ，则：

$$\alpha^\nu = \frac{3\%}{0.71\%} \rightarrow \nu \lg \alpha = \lg \frac{3}{0.71} = \lg 4.22535$$

$$\therefore \nu = \frac{\lg 4.22535}{\lg 1.00429} \doteq 3.37 \times 10^2$$

生产核武器时 $^{235}\text{U}$ 浓度需高达90%，此时， $\nu \doteq 1.131 \times 10^3$ ，这需要占用大量的厂房，消耗大量的电力。

## \* 星体周围大气的稳定性

物体的逃逸速度

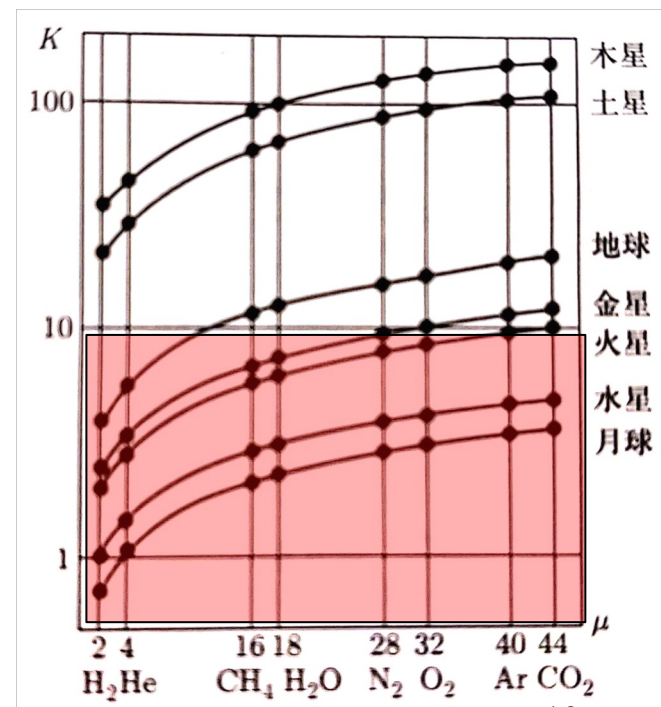
$$\frac{1}{2}mv_e^2 = \frac{GM_{\odot}m}{R_{\odot}} \Rightarrow v_e = \sqrt{\frac{2GM_{\odot}}{R_{\odot}}}$$

气体分子的方均根速率

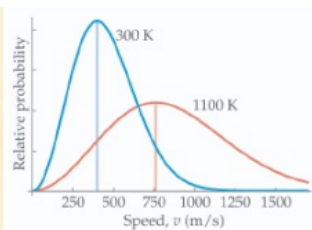
$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$K$ 值代表了气体逃逸难易程度

$$K \equiv \frac{v_e}{\sqrt{\overline{v^2}}} = \sqrt{\frac{2GM_{\odot}m}{3R_{\odot}kT}}$$



# §2 麦克斯韦速率分布律的实验验证



伟大的英国物理学家麦克斯韦 (J.C. Maxwell, 1831—1879) 以及他提出的关于气体分子的速率分布。

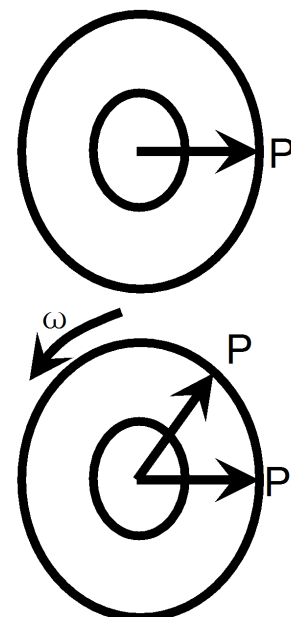
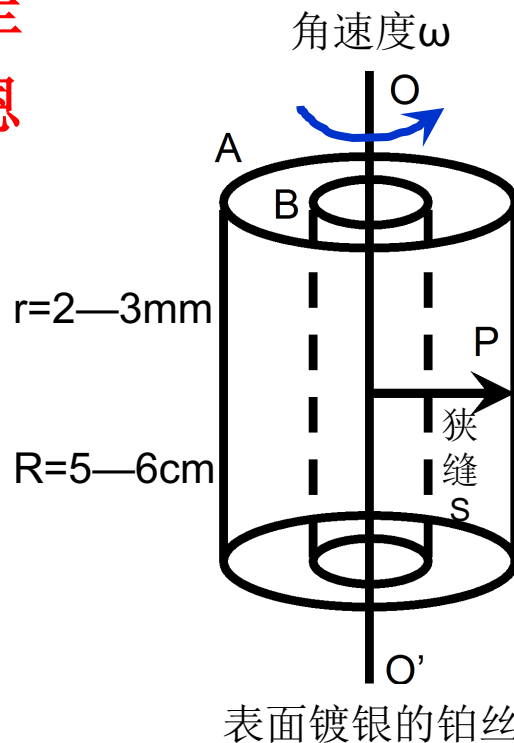
$$\left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2 / k_B T} 4\pi v^2 dv$$



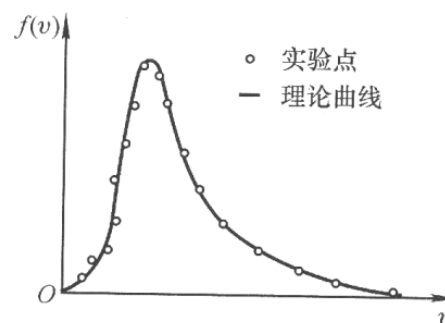
Maxwell速率分布为最概然分布的模拟



**1920年  
斯特恩  
实验**



**银分子厚度正比于分子数**

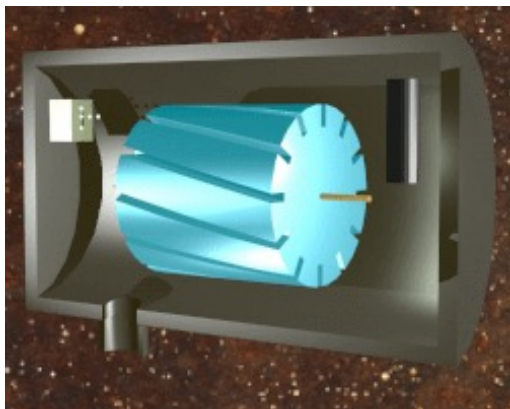


$$l = R\omega\Delta t = R\omega \frac{R-r}{v}$$

$$\Rightarrow v = \frac{R(R-r)\omega}{l}$$

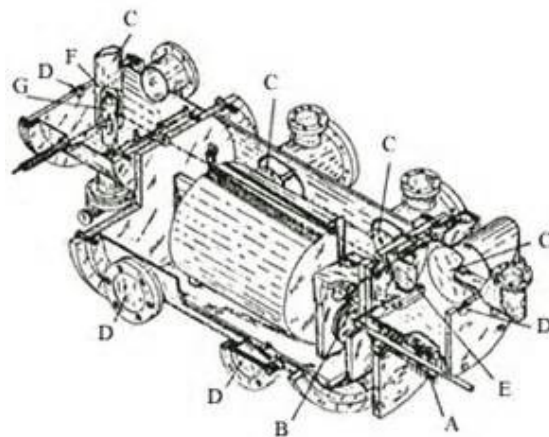
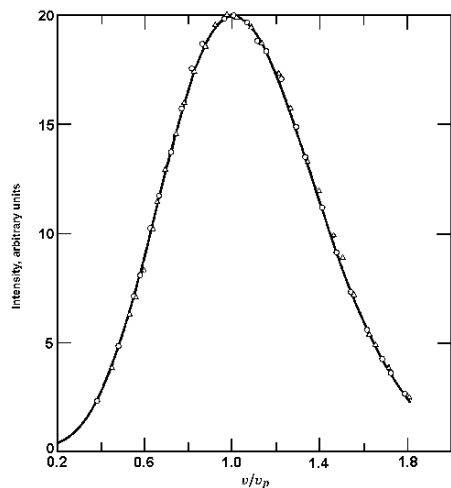
## \* 密勒-库士实验

**R. C. Miller & P. Kush 于1955年给出了关于麦克斯韦分布的精确验证。**



$$\frac{v}{l} = \frac{\omega}{\phi}$$

**改变转速选择不同速率分子**



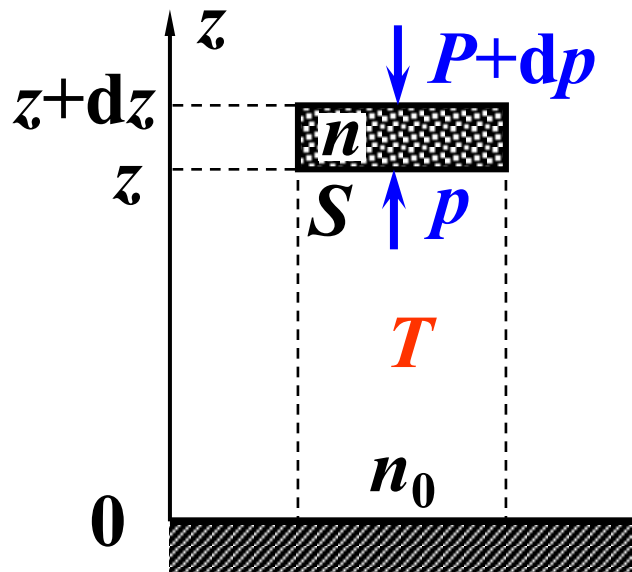
## § 3 玻耳兹曼分布

### 一. 有外场时分子浓度的分布

以重力场为例，设  $T = \text{const.}$

热运动  $\rightarrow n$  均匀  
重力  $\rightarrow$  分子在底部

} 平衡时有一定分布



薄层气体：底面积  $S$ ，厚  $dz$ ，  
分子质量为  $m$ ，平衡时：

$$(p + dp)S + mgnS dz = pS$$
$$\longrightarrow dp = -mgn dz$$

将  $p = nkT$  代入上式, 得:  $\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dz$

积分:  $\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \int_0^z -\frac{mg}{kT} dz$

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{mg}{kT} z$$

$$\therefore n = n_0 e^{-mgz/kT}$$

$$p = p_0 e^{-mgz/kT}$$

——等温压强公式

$d^3 \vec{r} = dx dy dz$  体元内分子数:

$$dN_{\vec{r}} = n_0 \cdot e^{-\varepsilon_p / kT} \cdot d^3 \vec{r}$$

$\varepsilon_p = mgz$  为重力势能

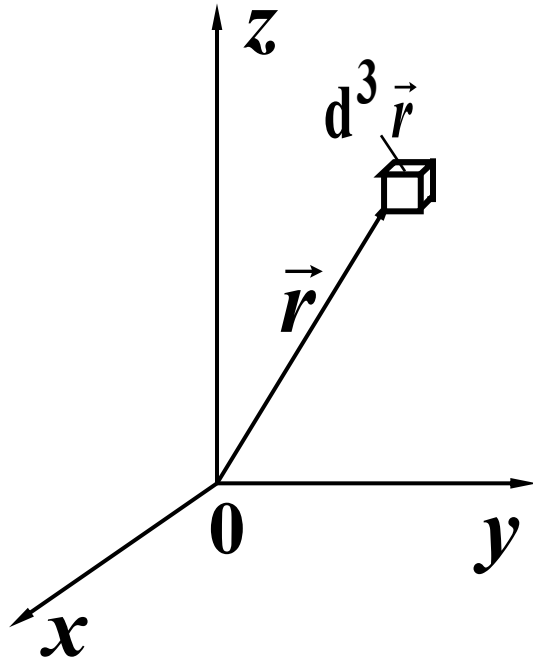
( $z = 0$  为势能零点)

任意外场时  $\varepsilon_p = \varepsilon_p(\vec{r})$ , 有:

$$dN_{\vec{r}} = n_0 \cdot e^{-\varepsilon_p(\vec{r}) / kT} \cdot d^3 \vec{r}$$

——玻耳兹曼分布律

其中  $n_0$  为  $\varepsilon_p = 0$  处的分子数密度 (浓度)。





## 二. 麦 — 玻分布

在有外场的情况下，进一步考虑速度分布：

设 $dN$ 为位置在 $\vec{r}$ 附近 $d^3 \vec{r}$ 体积元内，速度在 $\vec{v}$ 附近 $d^3 \vec{v}$ 速度空间体积元内的分子数，则：

$$\begin{aligned} dN &= dN_{\vec{r}} \cdot F(\vec{v}) \cdot d^3 \vec{v} \\ &= n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \cdot d^3 \vec{r} \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot d^3 \vec{v} \end{aligned}$$

$$dN = n_0 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-(\varepsilon_p + \varepsilon_k)/kT} \cdot d^3 \vec{r} \cdot d^3 \vec{v}$$

—— 麦克斯韦—玻耳兹曼分布律

令  $\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_k$  为分子总能量, 则:

$$dN_{(\varepsilon)} \propto e^{-\varepsilon/kT} \text{ —— 玻耳兹曼分布律}$$

└ 玻耳兹曼因子

例: 按量子理论, 原子能级是分立的, H原子

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1, \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$E_1 = -13.6 \text{ eV} \quad (\text{基态能量})$$

$$E_2 = \frac{1}{4} E_1 = -3.4 \text{ eV}$$

室温下  $T = 300\text{K}$ , 则:

$E_2$ 、 $N_2$  —————

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2 - E_1) / kT}$$

$E_1$ 、 $N_1$  —————  
基态

$$\approx e^{-1.63 \times 10^{-18} / 4.14 \times 10^{-21}}$$

$$\approx e^{-394} \approx 10^{-170}$$

即在室温的平衡态下, 原子处于基态的最多, 处于激发态的极少。

## § 4 能量按自由度均分定理

### 一. 气体分子自由度 (**degree of freedom**)

自由度：决定物体空间位置的**独立**坐标数，  
用  $i$  表示。

#### 1. 单原子分子 (**monoatomic molecule**)

● 如：He, Ne...

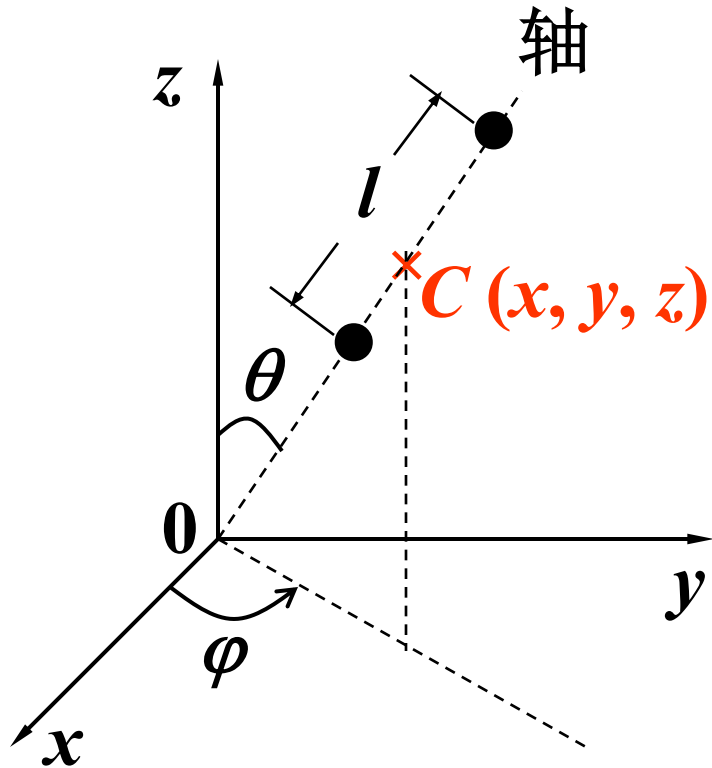
可作质点处理，因而只有平动。

$t$  — 平动自由度

$$i = t = 3$$

## 2. 双原子分子 (biatomic molecule)

如:  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  ...



质心C平动:  $t=3$  ( $x, y, z$ )

轴取向:

$r$  — 转动自由度,

$$r=2 \quad (\theta, \varphi)$$

距离  $l$  变化:

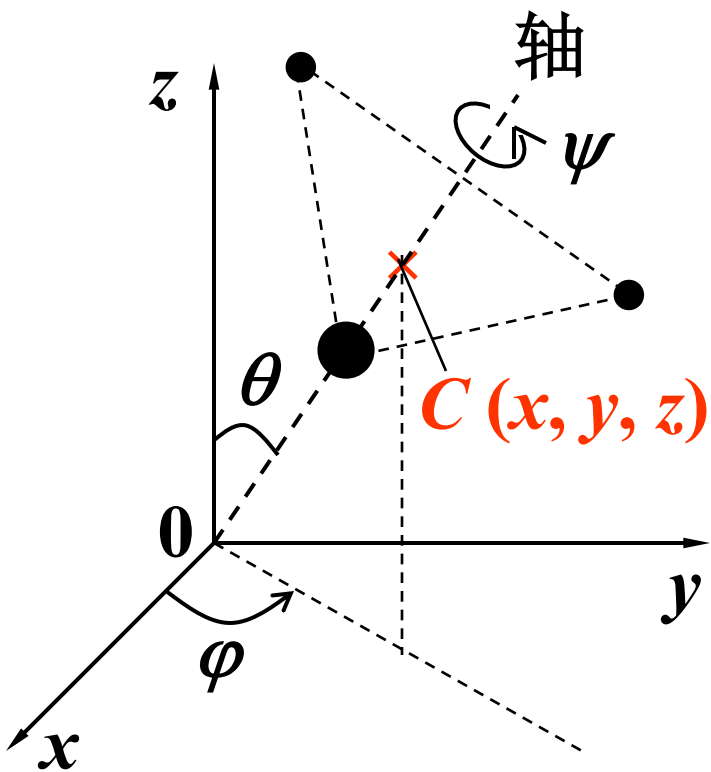
$s$  — 振动自由度,

$$s=1 \quad (l)$$

$\therefore$  总自由度:  $i = t + r + s = 6$

### 3.多原子分子 (multi-atomic molecule)

如:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , ...



$N$ : 分子中的原子数

$$i = t + r + s = 3N$$

$t=3$  (质心坐标  $x, y, z$ )

$r=3$  ( $\theta, \varphi, \psi$ )

$$s = 3N - 6$$

### 二. 能量均分定理

(principle of the equipartition of energy)

由  $\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2}kT$  及  $t = 3$  知：

一个平动自由度对应的平均动能为  $\frac{1}{2}kT$

即： 
$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT$$

由于分子碰撞频繁，平均地说，能量分配没有任何自由度占优势。即：

在温度为  $T$  的平衡态下，分子热运动的每一个自由度所对应的平均动能都等于  $\frac{1}{2}kT$   
—— 能量均分定理。

能量均分定理的更普遍的说法是：

能量中每具有一个平方项，就对应一个  $\frac{1}{2}kT$  的平均能量。

能量均分定理不仅适用于气体，也适用于液体和固体，甚至适用于任何具有统计规律的系统。

对有振动（非刚性）的分子： $i = t + r + s$   
振动势能也是平方项， $\therefore \bar{\epsilon}_{pv} = \bar{\epsilon}_{kv} = \frac{1}{2}kT \times s$

$$\therefore \bar{\epsilon}_v = \bar{\epsilon}_{pv} + \bar{\epsilon}_{kv} = skT$$



### 三. 理想气体内能 (internal energy of ideal gases)

内能：系统内部各种形式能量的总和。

(不包括系统整体质心运动的能量)

分子自身：  $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{pv} + \bar{\varepsilon}_k = (t + r + 2s) \frac{1}{2} kT$

分子之间：相互作用势能  $\varepsilon_{pij}$

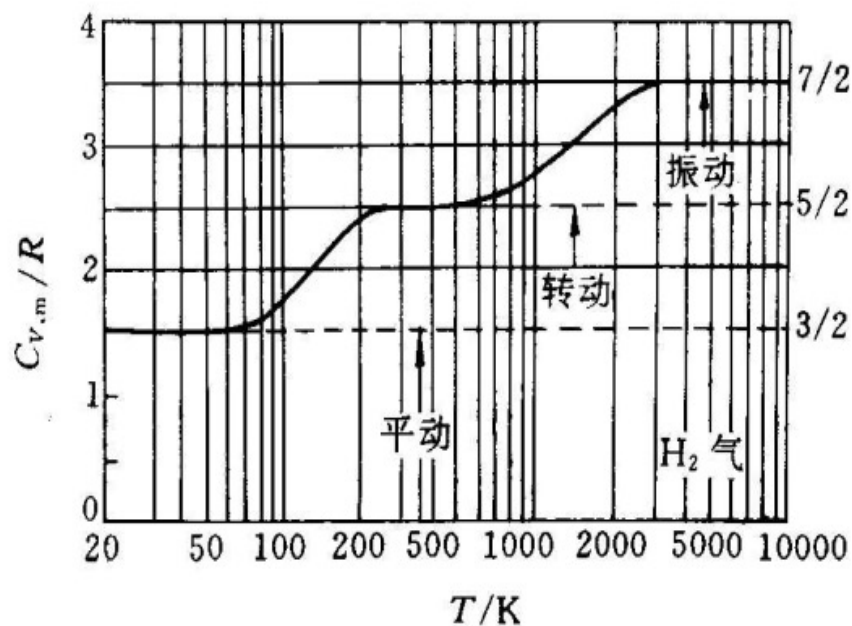
$$U = N(\underbrace{\bar{\varepsilon}}_{\text{由 } T \text{ 决定}} + \underbrace{\bar{\varepsilon}_{pij}}_{\text{由 } V \text{ 决定}}) + \sum_{i>j} \varepsilon_{pij} = U(T, V)$$

对理想气体：  $\varepsilon_{pij} = 0$  ,  $U = U(T)$

## 四. 理想气体定体热容量

定体摩尔热容量:  $C_{V,m} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$

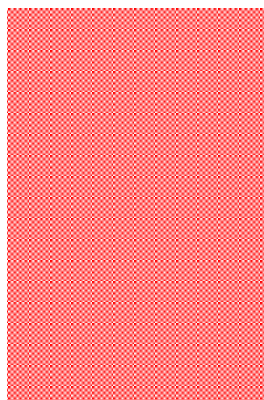
对理想气体:  $C_{V,m} = \frac{1}{2} R(t + r + 2s)$



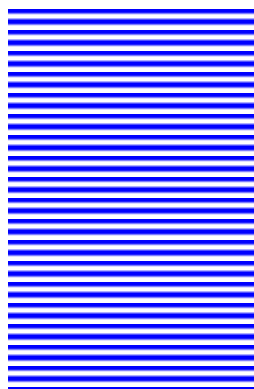
$$= \begin{cases} \frac{3}{2}R & \text{单原子分子} \\ \frac{5}{2}R & \text{双原子刚性分子} \\ \frac{7}{2}R & \text{双原子分子} \\ 3R & \text{多原子刚性分子} \end{cases}$$

$H_2$  热容量实验结果

根据量子理论，能量是分立的，且  $t$ ,  $r$ ,  $s$  的能级间距不同。



平动能级连续



转动能级间隔小  
( $\sim 10^{-3} - 10^{-5}$  eV)



振动能级间隔大  
( $\sim 10^{-2} - 10^{-1}$  eV)

一般情况下 ( $T < 10^3$  K)，振动能级极少跃迁，对能量交换不起作用——振动自由度  $s$  “冻结”，分子可视为刚性。

对刚性分子 (rigid molecule):

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT = \begin{cases} \frac{3}{2} kT & (\text{单}) \\ \frac{5}{2} kT & (\text{双}) \\ \frac{6}{2} kT & (\text{多}) \end{cases}$$

当温度极低时，转动自由度  $r$  也被“冻结”，任何分子都可视为只有平动自由度。

## 五. 固体内能和热容

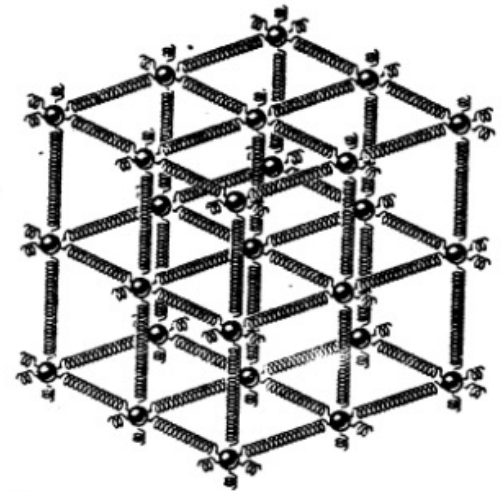
固体中，粒子排列成晶格点阵，只有振动。

— 杜隆-珀替定律  $i = r = 0, s = 3$

$$U_m = 3N_A kT = 3RT$$

$$C_m = 3R$$

需要发展量子理论



Einstein 单模模型, Debye 多模模型

材料	硼	金刚石	铝	硅	铁	铜	锌	银	镉	锡	铂	金
$\frac{C_m}{R}$	1.26	0.68	3.09	2.36	3.18	2.97	3.07	3.09	3.08	3.34	3.16	3.20