



中国石油大学(北京)克拉玛依校区
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM - BEIJING AT KARAMAY

厚积薄发



开物成务

热学



热现象

宏观物体的各种性质都与它的冷热状态密切相关

- 热胀冷缩 ● 固体熔化、液体沸腾 ● 升华凝华
- 金属电阻 ● 半导体电阻 ● 液体粘滞系数
- 铁磁物质的居里温度 ● 黑体辐射
- 化学反应的速度 ● 生物的繁殖生长的快慢



多喝点热水就好了

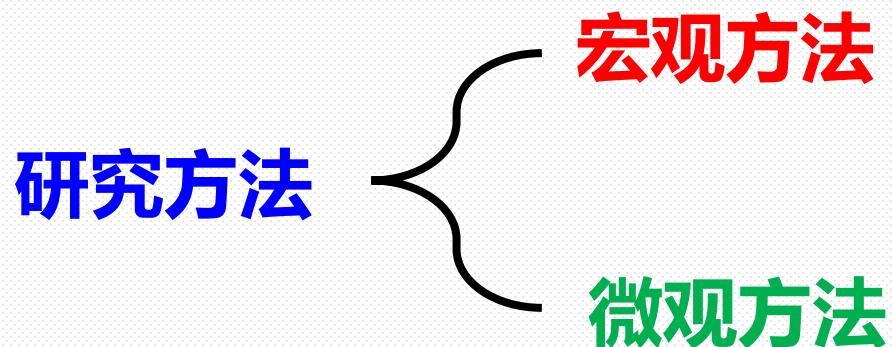
热现象：一切与宏观物体冷热状态相关联的自然现象



热学——研究物质的**热运动**、**热运动对物质宏观性质的影响**，以及**与物质其他运动形式之间转化规律**的物理学分支。

研究对象：**大量微观粒子组成的热力学系统**

热运动：组成**宏观物体**的大量**微观粒子**的一种永不停息的无规则运动。





宏观方法

从**大量观测事实**出发，通过逻辑推理和数学演绎，归纳总结出**物质各种宏观性质的关系**，以及**宏观过程进行的方向、限度的规律**。

——**热力学方法**

热力学方法得出的结论称为**热力学定律**

唯象理论

优点：高度的可靠性、普遍性。

缺点：未揭示微观本质，不涉及物质自身热学特性的解释。



微观方法

从**系统由大量微观粒子组成**出发，根据一些**微观结构知识**，把**宏观性质看成微观粒子热运动的统计平均效果**，运用**统计的办法**，找出宏观量与微观量平均值之间的关系，确定**宏观规律的本质**。

——**统计力学方法(分子动理论)**

优点：揭示了热现象的微观本质。

第一性理论

由于目前人们对微观世界的认识尚不细致，有关微观的结构通常是模型假设，并且都是一些理想化的模型。

缺点：可靠性、普遍性较差。

**宏观方法与微观方法是
密切联系、相辅相成的**



中国石油大学(北京)克拉玛依校区
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM - BEIJING AT KARAMAY

厚积薄发



开物成务

第17章 温度和气体动理论



提 纲

§1 热力学系统的状态描述—宏观与微观

§2 温度与温标

§3 理想气体状态方程

§4 气体分子的平均自由程

§5 理想气体的压强方程

§6 温度的微观意义

§7 能量均分定理 理想气体的内能

§8 麦克斯韦速率分布

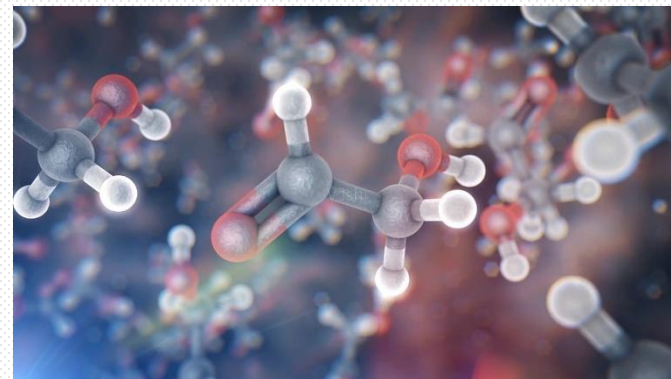


§1 热力学系统的状态描述—宏观与微观

一、物质的微观结构

原子分子学说

所有“物质”都由“分子、原子”组成，
它们的线性尺度~0.1 nm。

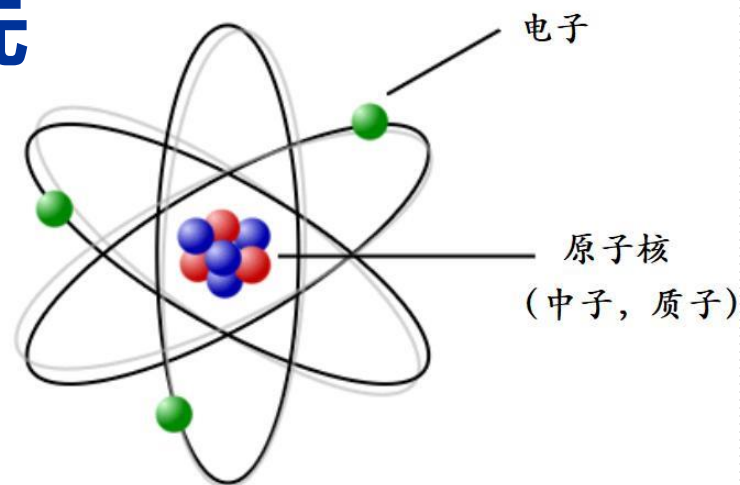


分子:是组成物质的保持物质化学性质的最小单元

如： H_2O , CO_2 , N_2 , ...

原子:是组成单质和化合物的基本单元，

它由原子核和电子组成。





无序运动

物质分子处于**不停顿的无规则运动**状态。

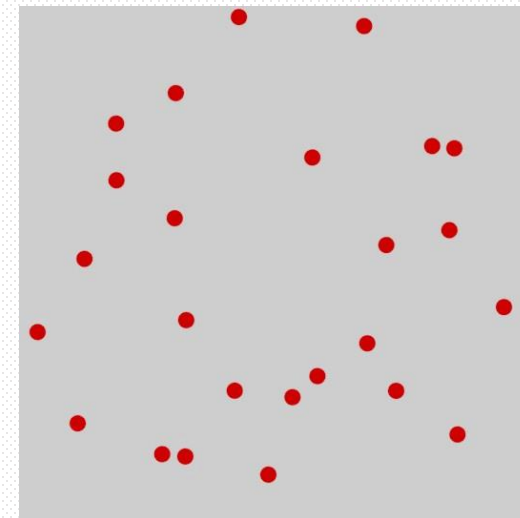
不停顿：分子动量不为0； **无规则**：整体质心动量为0。

例：空气中汽油分子的运动 **整体**：随风而动；

热运动：各个方向、杂乱无章

实验证据：布朗运动(1827年R. Brown)

布朗运动是粒子在其周围分子无规则撞击下所作的**无规则跳动**





分子之间存在相互作用力

固体、液体很难压缩——分子之间存在**排斥力**

气体冷却或压缩可以形成液体——分子之间存在**吸引力**

常见的分子力的形式，位势

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = -\nabla E_p$$

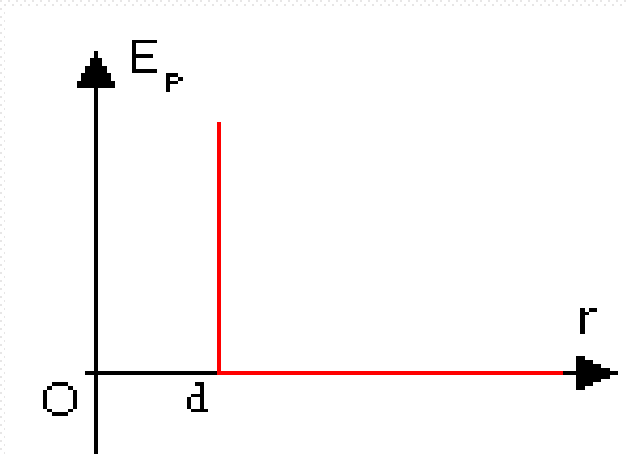
定义 $E_p(r \rightarrow \infty) = 0$

$$E_p(r) = \int_r^\infty \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

常见的分子之间的相互作用的形式有

刚球势

$$E_p(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d \\ 0, & r > d \end{cases}$$

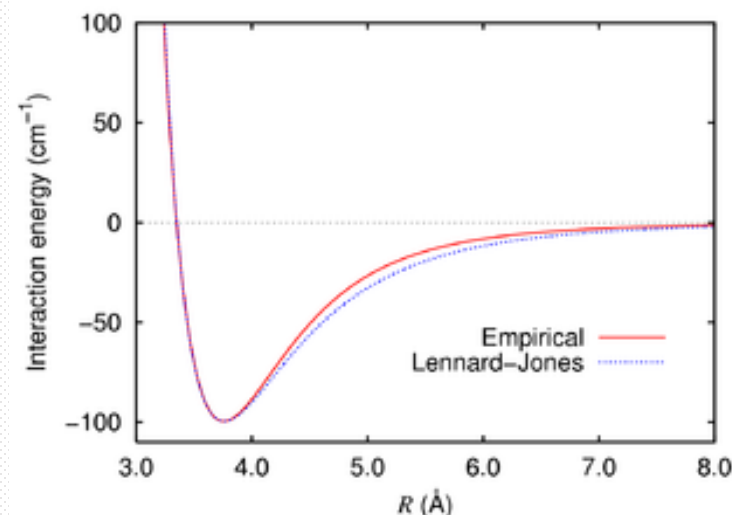


林纳德—琼斯势 (Lennard-Jones)

一般形式

$$E_p(r) = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t}$$

$$s \in [9, 15], t \in [4, 7]$$



气体&凝聚态的差别



二. 系统与外界

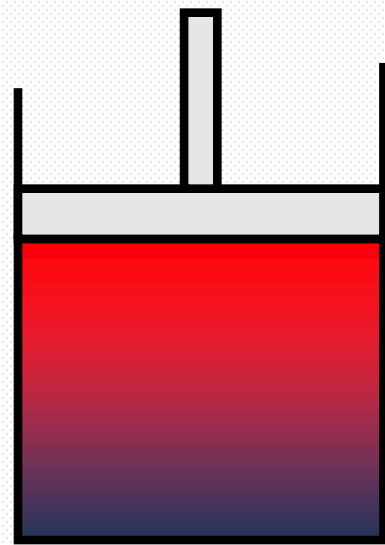
把热学研究对象——**宏观物体**称作**热力学系统**(简称**系统**)

特征： **大量**运动着的分子和原子组成

以**阿弗加德罗常数** $N_A = 6.22 \times 10^{23}$ 计

物态分类： 气体、液体、固体、等离子体等

能够与所研究的热力学系统**发生相互作用的其它物体**，称作**系统的外界**（简称**外界**）



汽缸内气体为系统，其它为外界

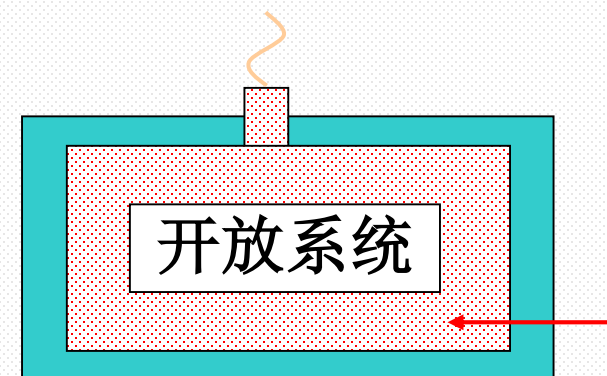
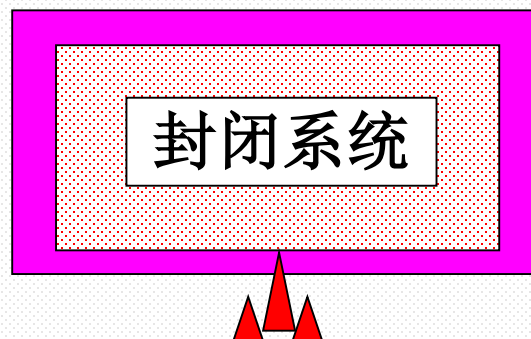


按热力学系统与外界关系分类

孤立系统：系统与外界**无质量**和**无能量**交换

封闭系统：系统与外界**无质量**交换但有**能量**交换

开放系统：系统与外界既有**质量**又有**能量**交换





按热力学系统组成成分分类

单元系：只有一种化学成分组成的系统 氧气、纯金属、纯水等

多元系：由多种化学成分组成的系统 空气、溶液、合金

按热力学系统均匀性分类

单相系统：只有一种物相的系统，系统内部各部分性质均匀相同

复相系统：由多种物相组成的系统，系统内部各部分性质不相同



三、描述热力学系统的参量

为了研究系统的性质和变化，首先看看如何描述系统的状态

(1) 描述热力学系统的宏观参量 (几何、力学、电磁、化学、热学)

宏观参量：确定平衡态的宏观性质的参量（一般可测量并感知）

如体积 V ，气体压强 P ，温度 T ，电场、磁场强度

广延量 可以累加的量 例如：质量 M 、体积 V 、内能 E

强度量 不可累加的量 例如：压强 p 、温度 T 、分子数密度 n

热力学采取的就是**宏观描述方法**，用**宏观量**描述的热力学系统的状态称为**宏观态**



(2)描述热力学系统的微观参量

统计物理认为：热力学系统的**宏观热学性质**可以由对**微观粒子力学运动**加以**统计**得到，因此，热力学系统的微观参量就是指微观粒子的力学参量。

包括：

质量参量	m_i	速度参量	$v, \bar{v}, \overline{v^2}$
动量参量	$p = mv$	能量参量	$\varepsilon, \bar{\varepsilon}$

统计物理采取的是**微观描述方法**

用大量分子的**微观量**的集合描述热力学系统的状态——称为**微观态**



微观量与宏观量有一定的内在联系：**宏观量是微观量的统计平均值**

例如

①气体的压强是大量分子撞击器壁的平均效果，它与大量分子对器壁的冲力的平均值有关。

②物质的温度是大量分子作无规则热运动的剧烈程度的宏观体现。

一般的情况下，由于外界对系统的影响总是存在的，系统的状态随时间变化。

研究一种理想状态——**平衡态**



四、热力学平衡态

一个系统在**不受外界影响**的条件下，如果它的**宏观性质(几何、力学、电磁、化学、热学)****不再随时间变化**，我们就说该系统处于**热力学平衡态**。

受力平衡、无宏观粒子流、温度处处相同、浓度相同、化学反应达到平衡、无化学成分变化、无物相变化

平衡态是系统宏观状态的一种特殊情况。

对平衡态的理解应将“无外界影响”与“不随时间变化”同时考虑，缺一不可。

平衡态和稳定态的区别：是否存在外界影响



热动平衡

平衡态只是一种**宏观上**的寂静状态，在**微观上**系统并不是静止不变的

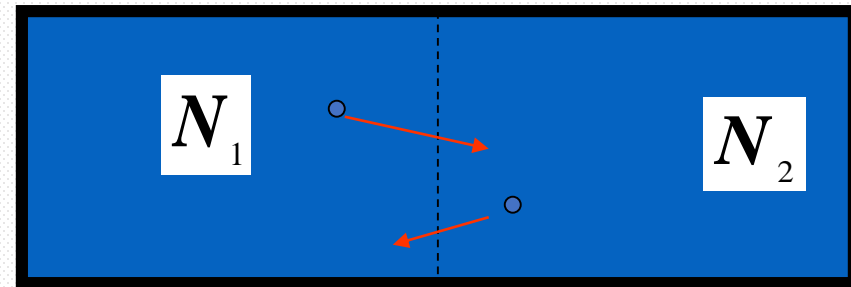
平衡态下，组成系统的**微观粒子仍处于不停的无规运动之中**，只是它们的**统计平均效果不随时间变化**，因此热力学平衡态是一种**动态平衡**，称之为**热动平衡**。

平衡态是在一定条件下对实际情况**概括和抽象**，是一种**理想模型**，是热学理论中的一个重要概念。

在许多实际问题中，往往可以把系统的实际状态**近似地**当作**平衡态**来处理。



有一充满气体的箱子，箱子假想分成体积相同的两部分，考察两部分的**粒子数**——宏观量



达到平衡时，尽管两侧有粒子穿越虚线，但在宏观上可测的时间间隔内，两侧粒子数相同。

事实上不能保证任一时刻两侧粒子穿越虚线的数目完全相同，因此两侧粒子数不可能严格相同，把这一现象称作**涨落现象**，

平衡态时的粒子数只不过是大量分子的时间平均值，任一时刻粒子数与平均值的差值称作**涨落**。

例：布朗运动



五．状态方程

处于平衡态的系统，系统的宏观性质可以用宏观量来完全描述，如**体积、浓度、压强、温度**等。

平衡态时，这些**宏观量**并不是独立的，

它们之间满足一定的关系，这一关系称作**状态方程**

$$f(P, V, T, \dots) = 0$$

根据**状态方程**，可以找到**一组独立**的宏观量来完全描述系统处在平衡态时的宏观性质，这样一组相互独立的**宏观量**称为**状态参量**

$$f(P, V, T) = 0$$

P - V - T 系统



§2 温度与温标

引入温度参量的原因

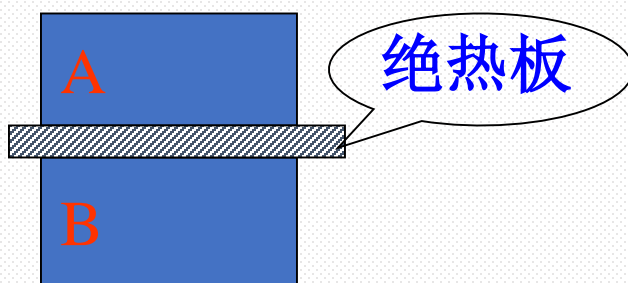
给定上述的一组热力学宏观状态参量(**几何、力学、电磁、化学、热学**)，就唯一确定了一个宏观热力学平衡状态。

几何、力学、电磁、化学参量都不直接与热现象相关，故需要引入一个与冷热有关的热学物理量-温度参量，来标记物体的冷热程度。

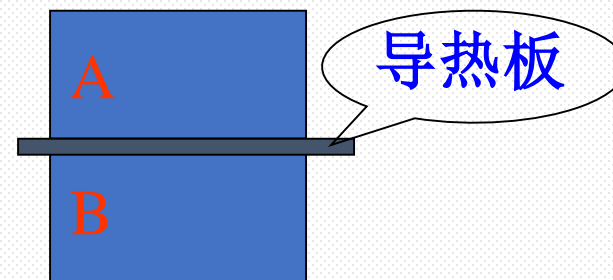
深入地研究表明，本质上，温度是组成系统的大量微观粒子的无规则运动剧烈程度的表现与度量。

一、热力学第零定律

热接触：发生热量交换的两个系统间的相互作用



A、B 两体系互不影响各自达到平衡态

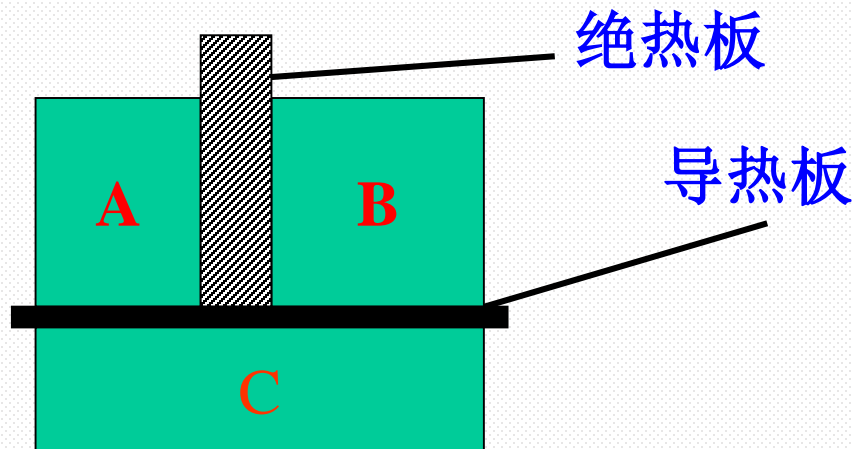


A、B 两体系的平衡态有联系达到共同的热平衡状态（**热平衡**）

热接触为热平衡创造了条件

A. 实验定律——热力学第零定律

如果热力学系统A、B与C同时处于平衡态，那么，A与B也处于平衡态



B. 热力学第零定律与温度参量的引入

热力学第零定律表明

一个系统处于某一平衡态，是由系统内部机制决定的一种内禀属性；即，一个平衡态对应系统的一个内禀属性

两个或多个热力学系统处于同一平衡态，表示它们具有共同的内禀属性；这个内禀属性可以用一个数学参量加以描述，**温度是描述系统平衡态内禀属性的热学参量。**

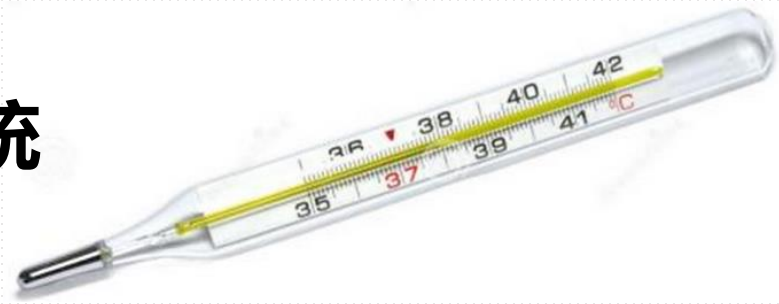


处于热平衡的两系统具
有共同的宏观状态参量



温度(T)

说明： 1) 温度是热学中特有的物理量，它决定一系统是否与其它系统处于热平衡。



2) 温度的概念与人们日常对**冷热程度**的理解是一致的。

3) 温度不具有可加性，是强度量。

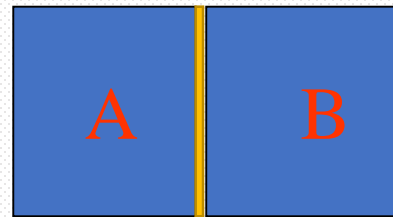
热力学第零定律是关于温度相同的最基本原理，并阐明了判定不同物体温度高低的方法。



二、温标

如何定量地给出温度的量值？

温度计 摄氏温度 华氏温度 开氏温度



一套具体给出温度量值的方法称为一种温标

温标三要素：1、测温物质 2、测温属性 3、固定标准点

测温物质：通常气体、液体、固体都可

测温属性：与温度有显著的单值函数关系的物理量

固定标准点：规定标准点及相应的温度数值

- 经验温标
- 理想气体温标
- 热力学温标



1、经验温标 利用特定测温物质的特定测温属性建立的温标

①摄氏温标 测温物质：水银 测温属性：体积

1742年，摄尔修斯 固定标准点：水的冰点为 0°C ，沸点是 100°C

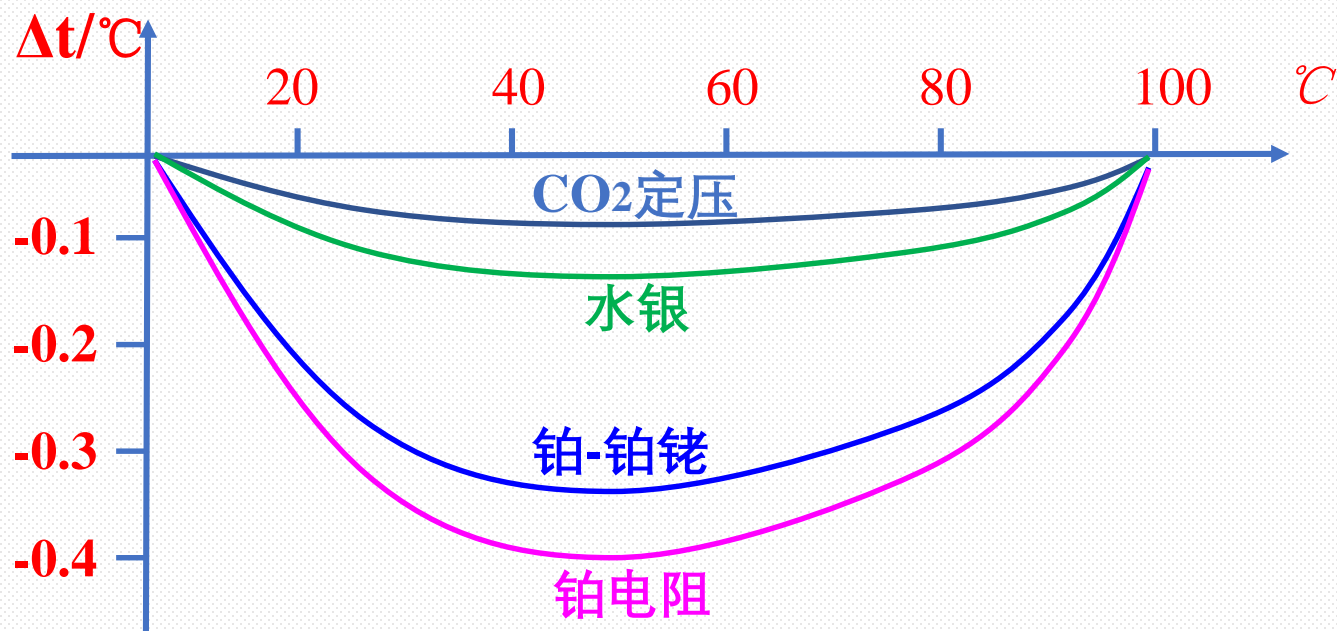
②华氏温标 测温物质：水银 测温属性：体积

1714年，华伦海特 固定标准点：冰和盐水的混合物为 0°F ，沸点是 212°F



经验温标的缺点

选择不同的测温物质或不同的测温属性制定的各种经验温标，除固定点外，各经验温标所确定的温度值**不完全一致**。





2. 理想气体温标

什么是理想气体？

一定质量的气体在**温度不变**时，压强与体积的乘积为常量

——**玻意耳定律**

$$PV = \text{const}$$

对于不同的温度，*const* 的值不同

严格遵守**玻意耳定律**的气体称为**理想气体**，是一种理想模型。

各种气体均近似遵守该定律，且压强越小、温度越高与此定律符合得越好。



理想气体温标

测温物质：**理想气体**

测温属性： $P * V = const$

定体温度计

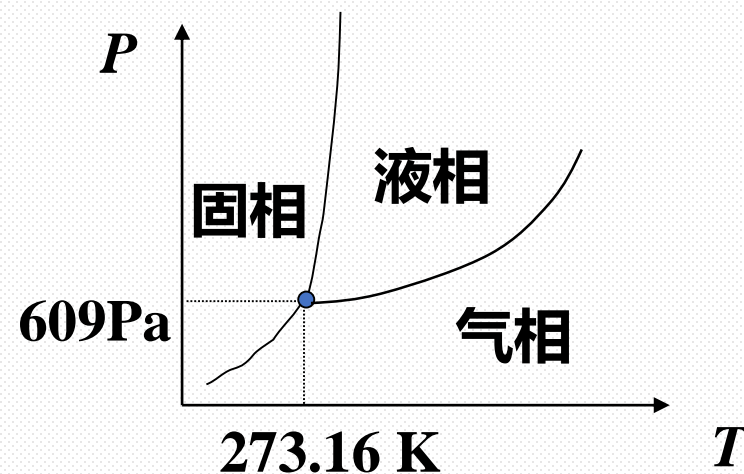
定压温度计

固定标准点：**水的三相点**

1954年国际上规定了标准温度定点**水的三相点**：即水、冰、水汽共存而达到平衡态时的温度。

水的三相点温度： $T_3 = 273.16K$

K：温度的单位----开尔文





测温属性： $P * V = \text{const}$

对于不同的温度， Const 的值不同（测温物质特性随着温度变化）

$$PV \propto T$$

固定点选水的三相点，它的温度为 $T_3=273.16\text{K}$ 为固定点

任意温度下的理想气体，则有： $\frac{T}{T_3} = \frac{PV}{P_3V_3}$ 或 $T = \frac{PV}{P_3V_3} T_3$

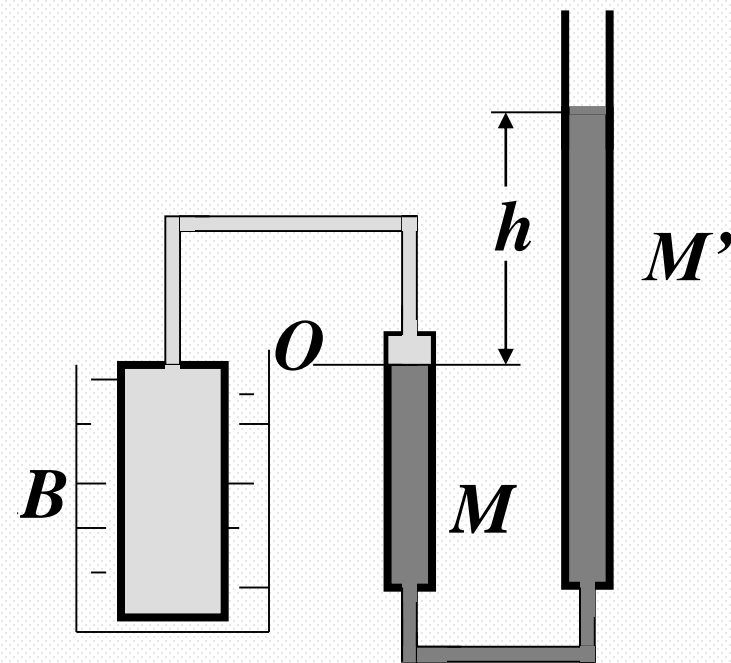
任意温度下的理想气体： $T = \frac{PV}{P_3V_3}T_3$

(1) 定体温度计： $T = 273.16 \frac{p}{p_3}$

查理定律

(2) 定压温度计： $T = 273.16 \frac{V}{V_3}$

盖-吕萨克定律

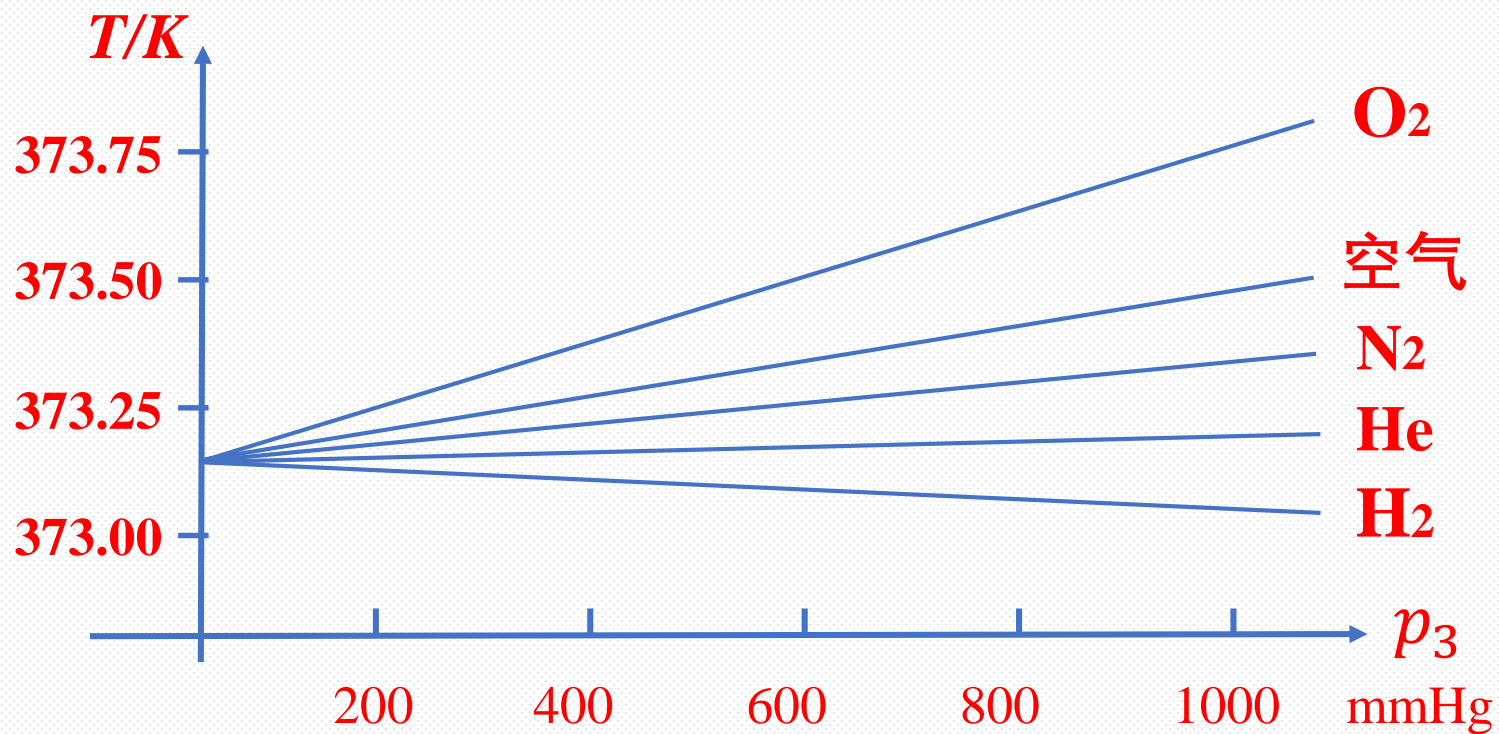


*O*位置不变，气体体积相同，
压强不同，则温度不同。

高度差*h*不变，气体压强相同，
体积不同，则温度不同。



五种不同的气体制成的定体温度计测量水的沸点





注意：

- 1) 理想气体温标不依赖于任何一种气体的个性，用不同的气体时所指示的温度是相同的。
- 2) 对于极低的温度（气体的液化点以下）和高温（1200K左右），理想气体温标就不适用了。



4. 热力学温标

热力学温标:一种不依赖于测温物质和测温属性的温标, 单位为开尔文 (K), 国际最基本的温标。

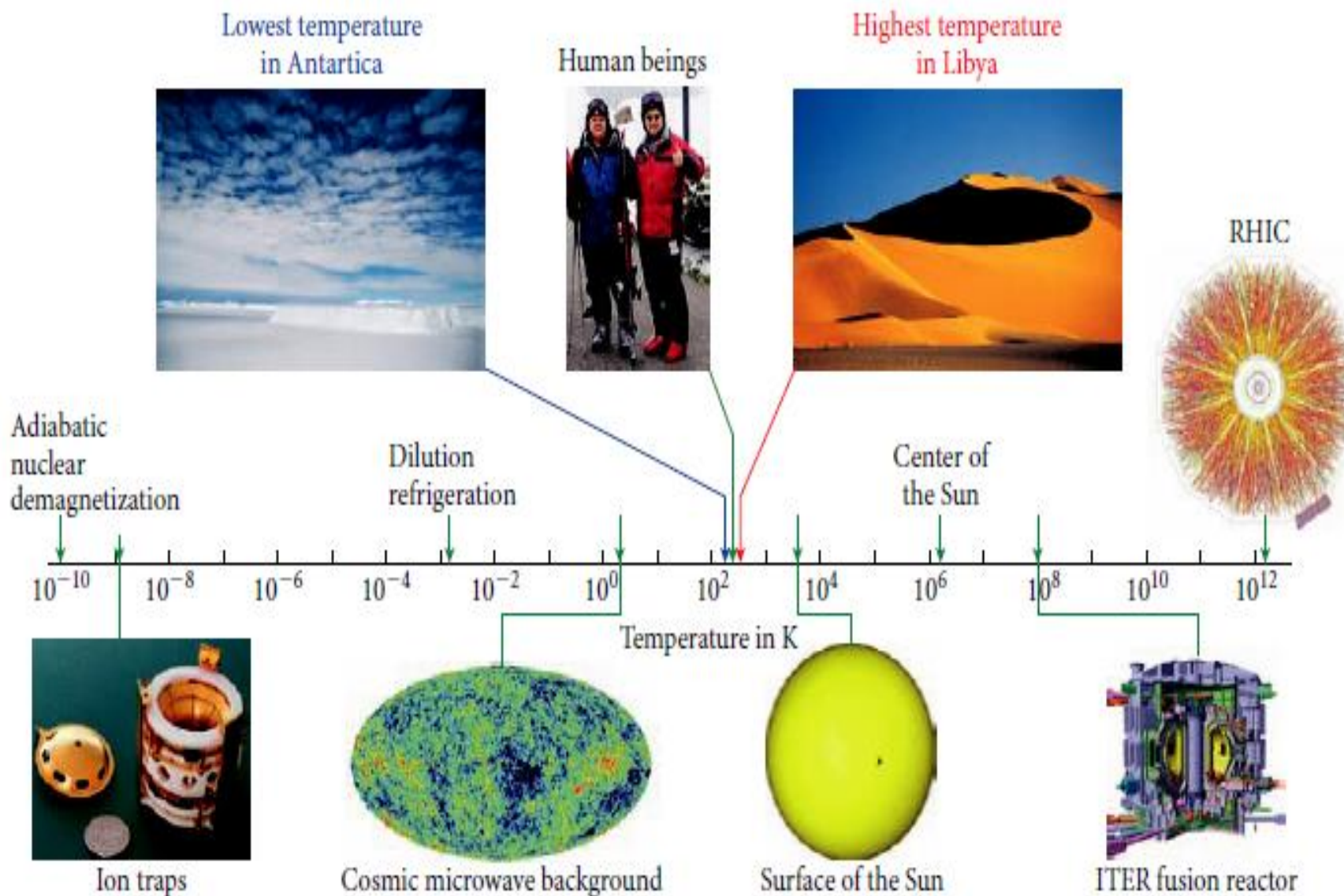
测温属性:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$$

固定点: 水的三相点

热力学温标是一种理想化的温标。理想气体温标在它所能确定的温度范围内, 理想气体温标和热力学温标是完全一致的。

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15 \text{ K}$$





物理现象

种类

体积热膨胀

1. 气体温度计
2. 玻璃制水银温度计
3. 玻璃制有机液体温度计
4. 双金属温度计
5. 液体压力温度计
6. 气体压力温度计

电阻变化

铂测温电阻、热敏电阻

温差电现象

热电偶

导磁率变化

1. 热铁氧体
2. Fe-Ni-Cu合金

电容变化

BaSrTiO₃陶瓷

压电效应

石英晶体振荡器

超声波传播速度变化

超声波温度计

物质 颜色

示温涂料 液晶

晶体管特性变化

晶体管半导体集成电路温度传感器

热、光辐射

辐射温度传感器 光学高温计



§3 理想气体状态方程

一、状态方程的基本概念

热力学的宏观状态由**状态参量**来描述。

处于**热平衡**的热力学系统具有确定的温度，而温度是由系统的状态参量决定的，即温度是状态参量的函数。

$$T = T(P, V, \dots)$$

对于 **P - V - T 系统** 可写为隐函数形式： **$f(T, P, V) = 0$** **状态方程**

不同的系统，状态方程不同，由具体的**实验关系**来确定



二、理想气体状态方程

严格遵守**玻意耳定律**的气体称为**理想气体**，是一种理想模型。

处于平衡态的化学纯理想气体，其宏观性质可以用气体的状态参量 **P** （压强）、 **V** （体积）、 **T** （温度）来描述。

对于一定质量的同种理想气体 $PV \propto T$ （理想气体温标）

因此在任意状态下 $\frac{PV}{T}$ 都相等

任意状态与三相点
宏观量之间的关系

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_3 V_3}{T_3} \quad \longrightarrow \quad PV = \frac{P_3 V_3}{T_3} T$$



阿伏伽德罗定律：

在温度和压强相同的条件下，1mol任何理想气体的体积都相同。

实验测得在标准条件下（1atm，三相点），1mol气体的体积为22.4升

$$R = \frac{P_3 V_3}{T_3} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 22.4 \times 10^{-3}}{273.15} = 8.31(J / (\text{mol} \cdot K))$$

——普适气体常数

在**标准状态**下， ν mol任何理想气体的都满足：

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0(\nu V_0)}{T_0} = \nu R$$

$$PV = \nu RT$$

——理想气体状态方程



$$PV = \nu RT$$

——理想气体状态方程

摩尔数： $\nu = \frac{m}{M}$

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

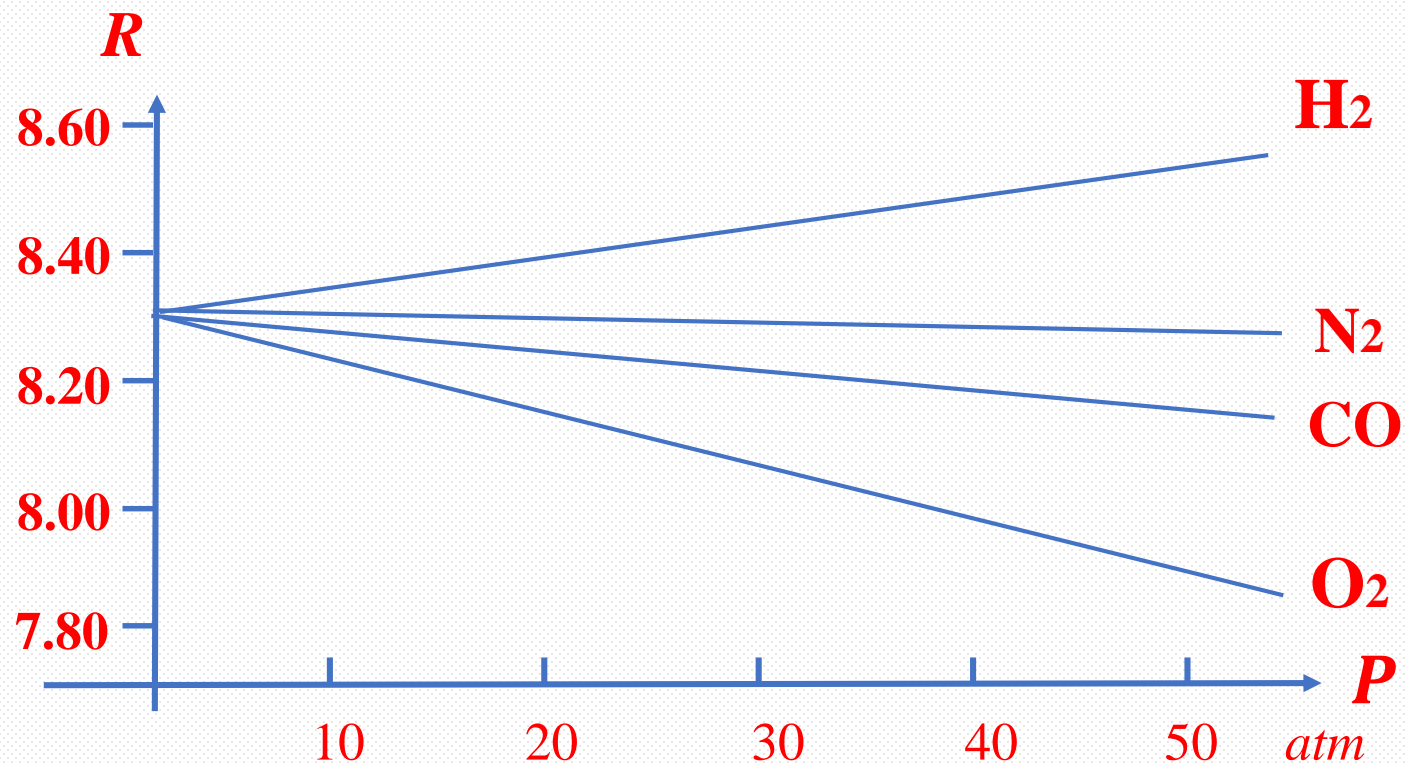
上述方程是根据玻意耳定律、阿伏伽德罗定律、理想气体温标定义推出

注意： 状态方程的适用的条件：

气体温度足够高，气体压强足够低(分子密度足够小)



气体普适常数 R 与压强的关系





$$PV = \nu RT$$

——理想气体状态方程

1mol 任何气体有 N_A 个分子： $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ 个/mol

设 V 中有 N 个气体分子，则摩尔数： $\nu = \frac{N}{N_A}$

$$PV = \frac{N}{N_A} RT$$

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

玻耳兹曼常数

$$PV = NkT$$

$$P = nkT$$

n — 分子数密度



三、理想气体的状态曲线

$$PV = \nu RT$$

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

$$PV = NkT$$

$$P = nkT$$

状态方程给出理想气体处于某一平衡态时参量 P 、 V 、 T 之间的关系。

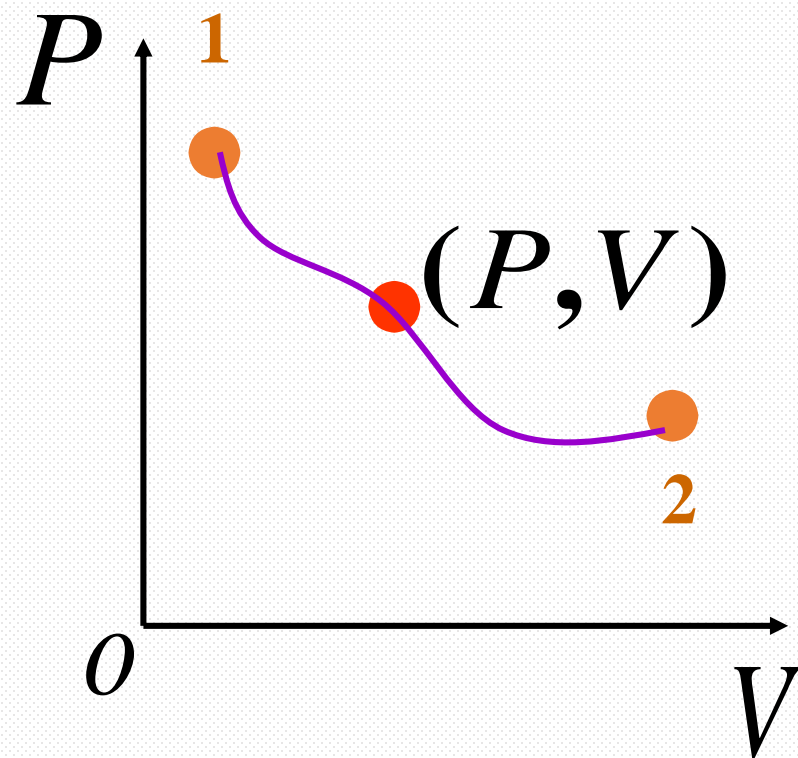
只有两个是独立的 P 、 V （或 P 、 T 或 V 、 T ），一组确定的 P 、 V （或 P 、 T 或 V 、 T ）数值可以完全表示理想气体一确定的宏观状态。



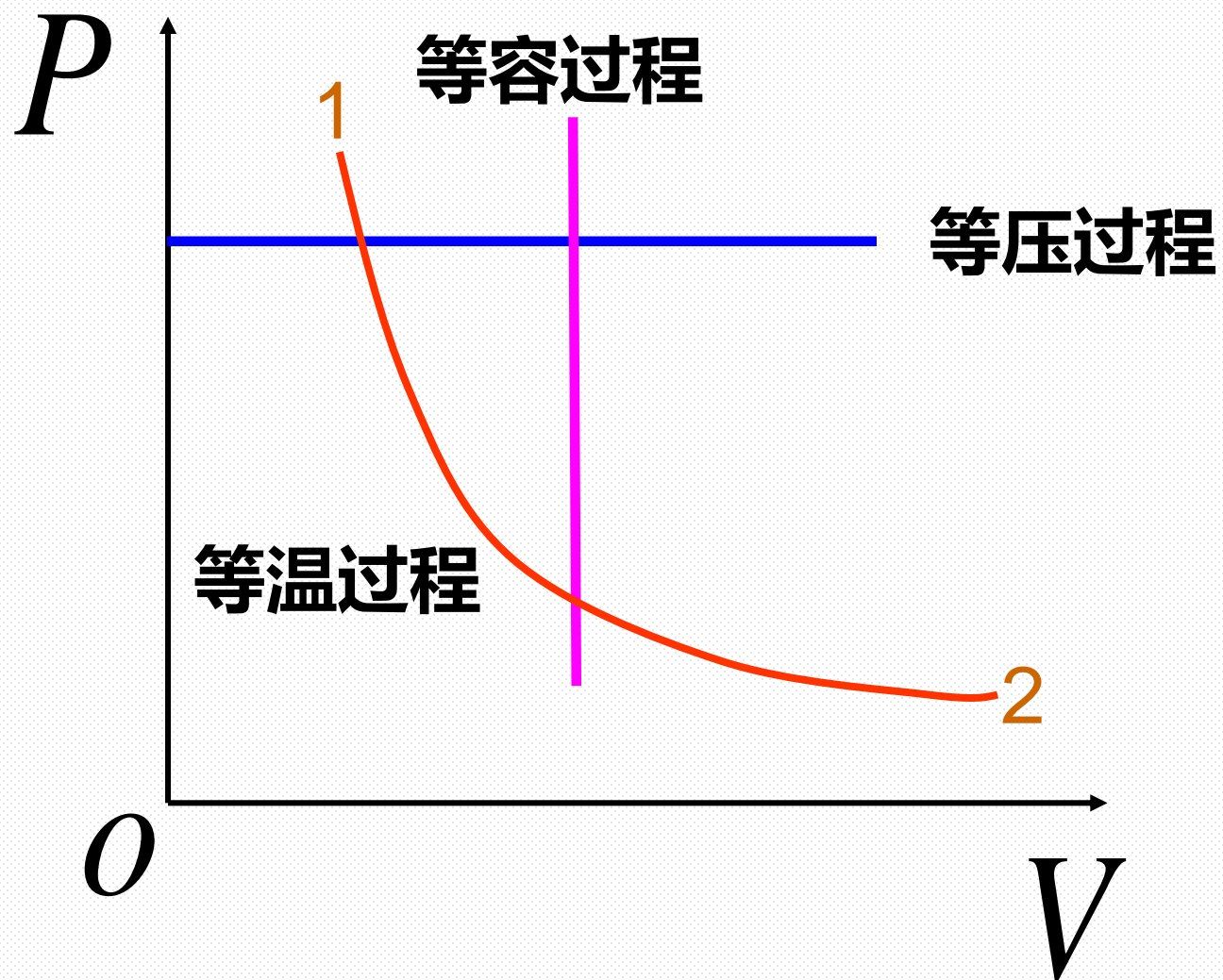
以参量 V 为横轴，以 P 为纵轴，建立坐标系

坐标系上任一点对应一组 P 、 V 值，对应理想气体一平衡状态。

系统在任一时刻都处于平衡态，在任一时刻系统的状态都对应于图一点，想理想气体经过一系列平衡态由状态 1 变化到状态 2，

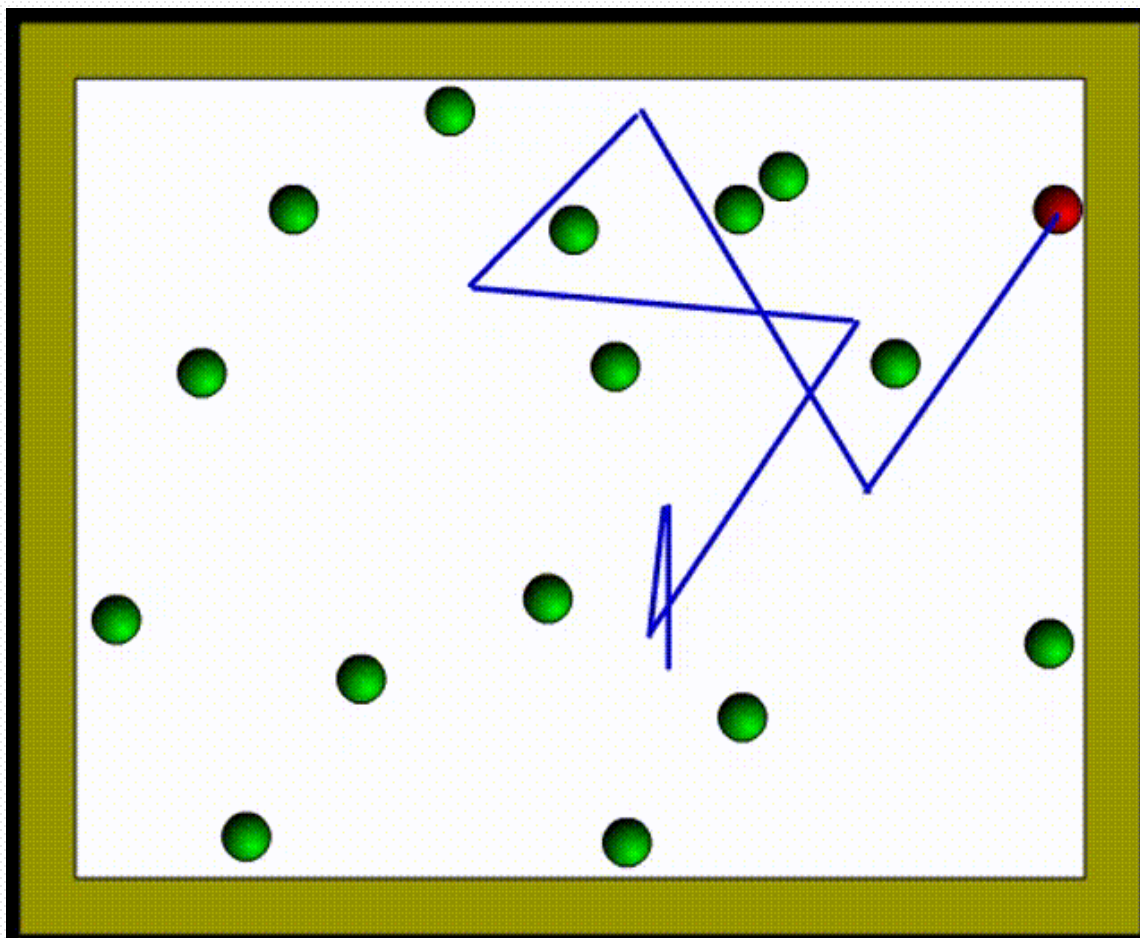


由于理想气体的状态变化是连续，所以这一过程对应于图一条曲线——状态曲线，也称作 $P-V$ 图





§17.4 气体分子的平均自由程





为了描述分子相互碰撞的频繁程度，引入两个物理量。

平均碰撞频率 \bar{Z}

单位时间内一个分子
和其它分子碰撞的平均次数。

平均自由程 $\bar{\lambda}$

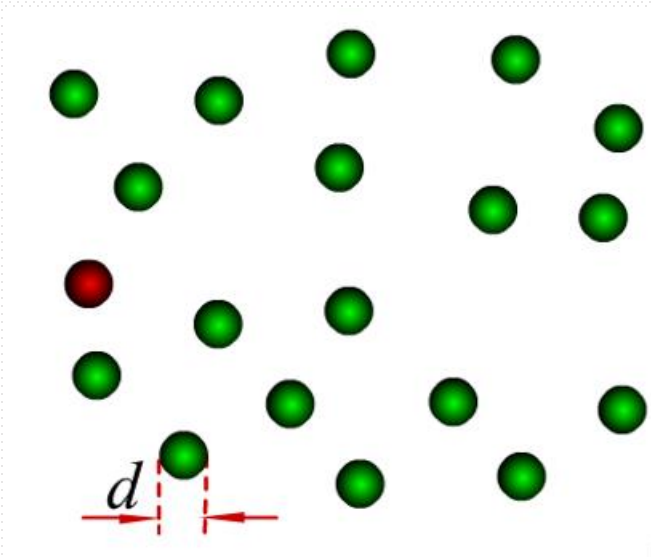
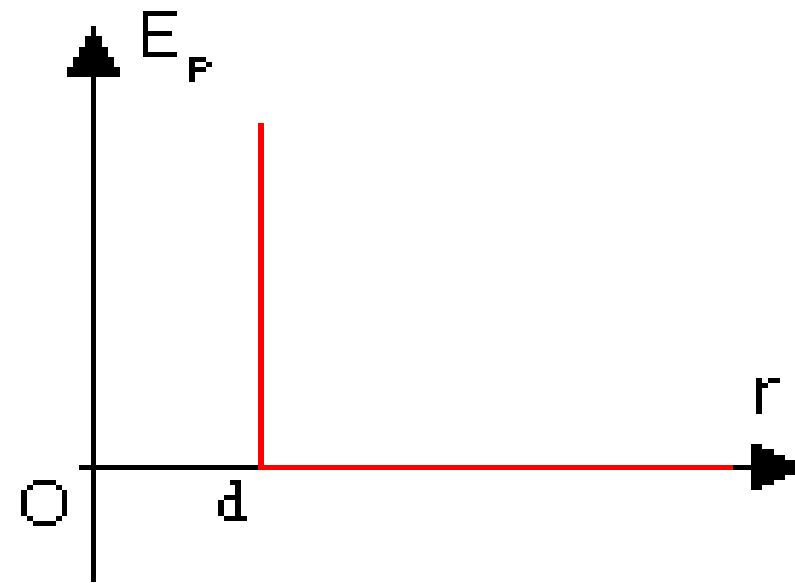
每两次连续碰撞之间
一个分子自由运动的平均路程。

下面用前面讲过的刚球模型来计算 \bar{Z} 和 $\bar{\lambda}$



刚球模型

$$E_p(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d \\ 0, & r > d \end{cases}$$



把分子看作是有效直径为 d 的刚性小球

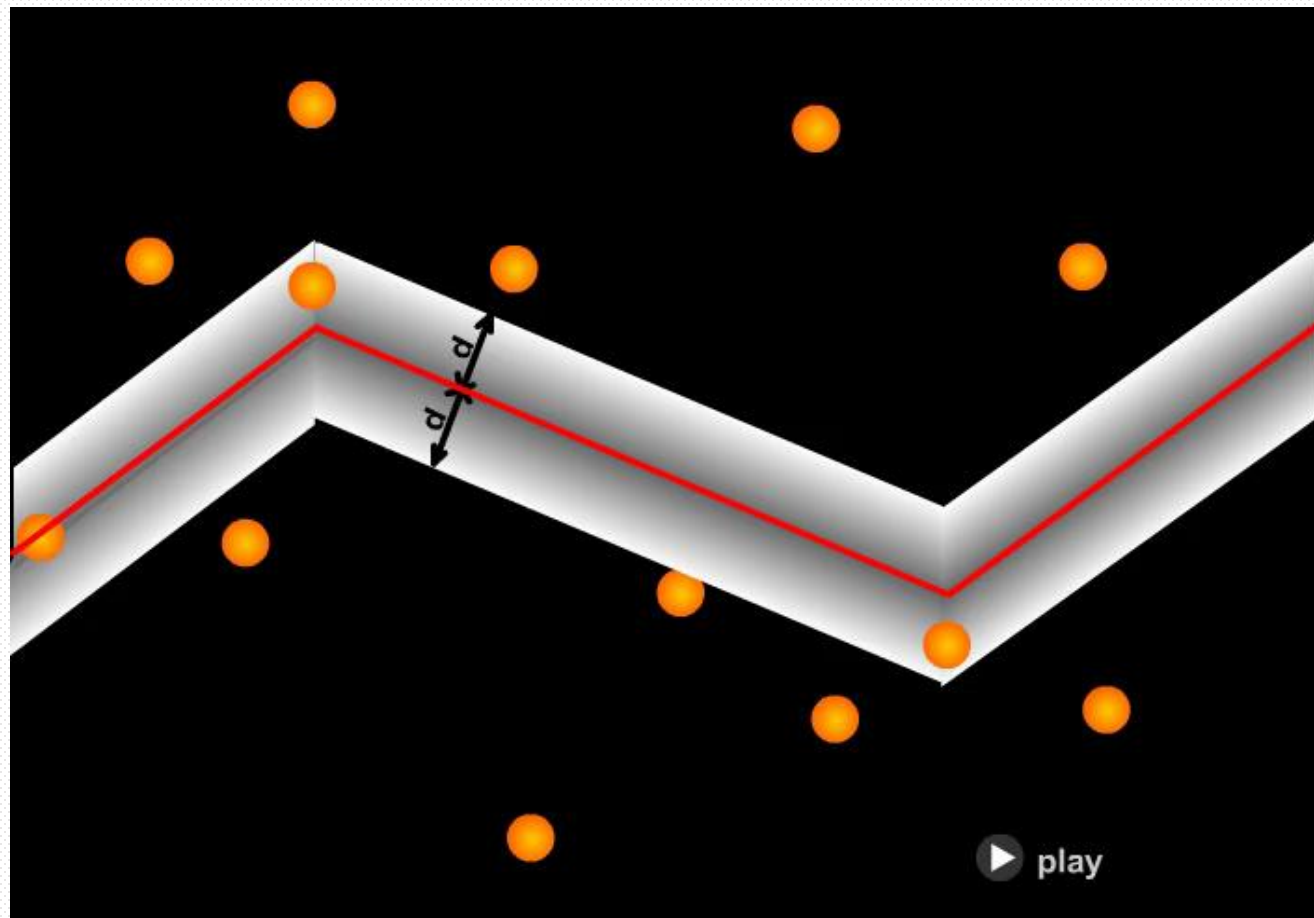


一、平均碰撞频率

分子A

用红线表示分子A 中心的
运动轨迹，

在分子运动中，只要其它分子的
中心与红线的距离小于或等于
分子有效直径 d 的那些分子才
有可能与A 相碰。





为了确定在时间 Δt 内，分子A与多少分子相碰

可设想以**红线为轴线**以分子有效直径 d 为半径做一曲折的圆柱体，

凡是其它分子中心在此圆柱体内的分子都会与A相碰。

设圆柱体的截面积为 σ ，
称作分子的碰撞截面

$$\sigma = \pi d^2$$

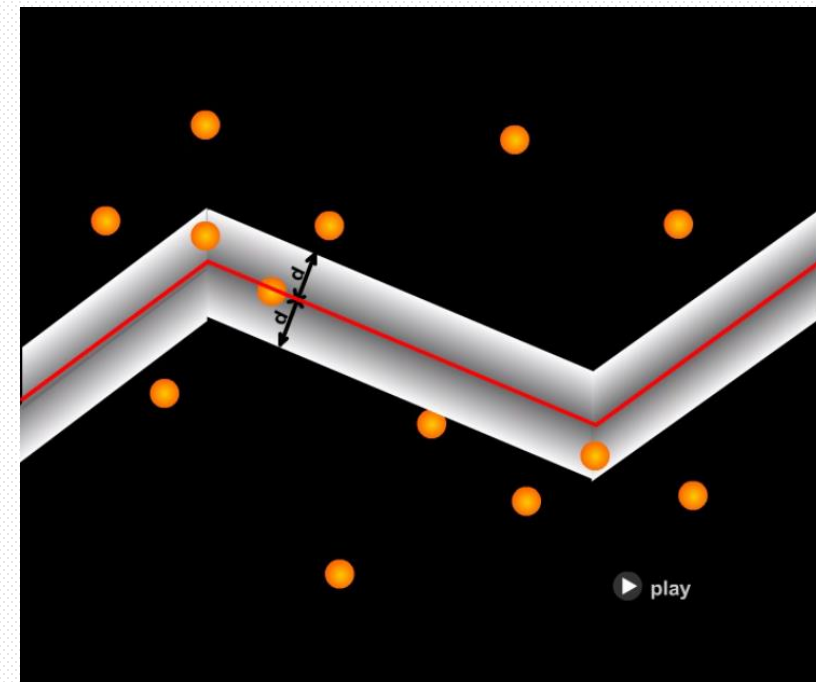
时间 Δt 内，分子A所走过的路程为

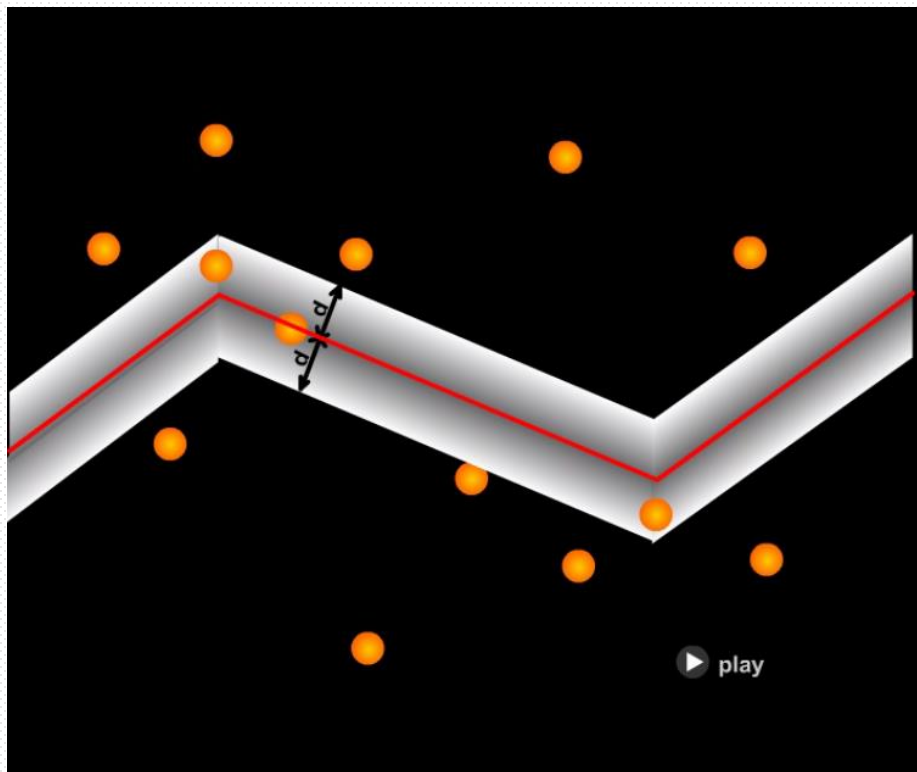
$$l = \bar{u} \Delta t$$

\bar{u} 平均**相对**速率

相应的**圆柱体**的体积为

$$V = l \cdot \sigma = \sigma \bar{u} \Delta t$$





$$\sigma = \pi d^2 \quad l = \bar{u} \Delta t$$

$$V = \sigma \bar{u} \Delta t$$

若 n 为气体分子数密度，
则此圆柱体内的总分子数 $\underline{n \sigma \bar{u} \Delta t}$

亦即在时间 Δt 内，分子 A 与其它分子的碰撞次数

因此平均碰撞频率

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

平均相对速率和平均速率的关系为

$$\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$$

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



平均碰撞频率 $\bar{Z} = \sqrt{2}n\pi d^2\bar{v}$

二. 平均自由程

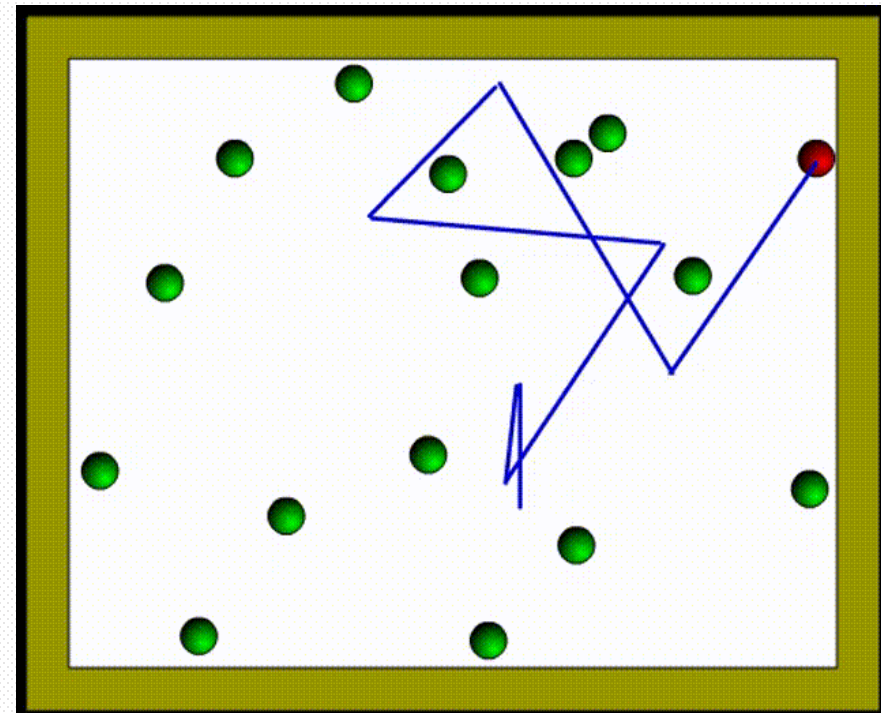
\bar{v} 是气体分子运动平均速率

则在时间 Δt 内, 分子A所经过的

平均距离就是 $\bar{v}\Delta t$

而所受到的**平均碰撞次数**为 $\bar{Z}\Delta t$

由于每一次碰撞都将结束一段自由程,
所以**平均自由程**应是



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



平均碰撞频率 $\bar{Z} = \sqrt{2}n\pi d^2\bar{v}$ 常温常压下约 $10^9 \sim 10^{10}$ 次

平均自由程 $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$ 常温常压下约 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ m

$P = nkT$ $\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$ 说明温度一定时，平均自由程和压强成反比。

微观气体分子运动：高速、频繁碰撞、极短自由程





例1 计算氢在标准状态下分子的平均碰撞频率和自由程。

(已知分子直径 $d=2.0 \times 10^{-10}\text{m}$ ，平均速率为 $1.70 \times 10^3\text{m/s}$)

解：

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 273} = 2.69 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$\bar{z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n = 7.95 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = 2.14 \times 10^{-7} \text{ m}$$

微观气体分子运动：高速、频繁碰撞、极短自由程



§ 5、理想气体压强公式

宏观状态参量微观本质是什么？

一、理想气体分子运动的模型

气体分子的线度（直径） $\sim 10^{-10} m$

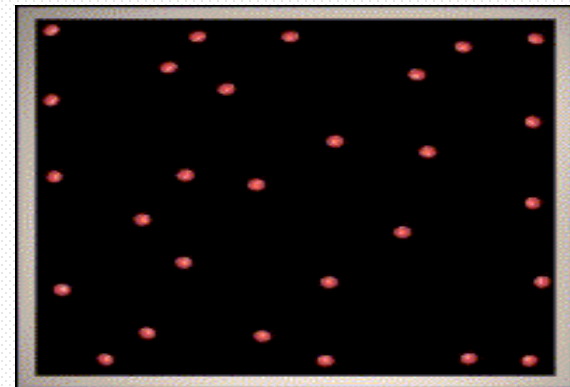
气体分子间距 $\sim 10^{-9} m$

室温下，气体分子运动的速率 $10^2 \sim 10^3 m/s$

分子在两次“碰撞”之间自由飞行的路程约为 $10^{-7} m$

分子自由飞行时间约 $10^{-10} s$

因而单个分子在 $1s$ 内将会遇到约 10^{10} 次碰撞





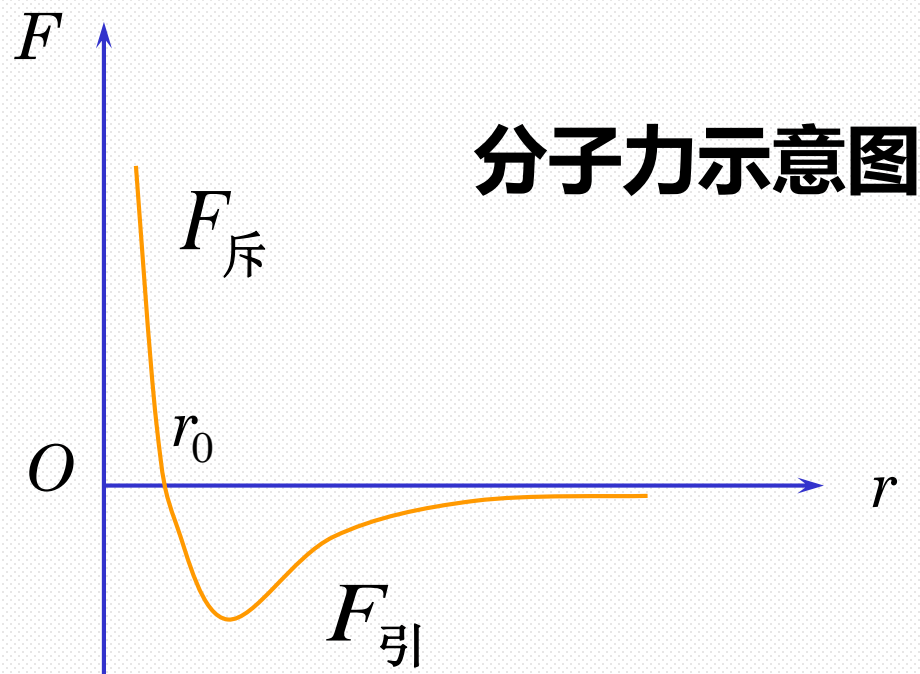
分子间存在相互作用力

当两分子极为靠近时, $r < r_0$, **F** 为**斥力**,
所以两分子在运动中相遇会由于彼此的
斥力而分开

这就是通常所说的分子间发生的“**碰撞**”

当分子相互远离时**斥力**迅速减小并出现**引力**。

当距离进一步增大时**引力**随之减小直到消失



$F - r$ 曲线



为了简化问题并能作出一些定量的分析和计算，对理想气体分子的运动作以下假设：

1. 关于单个分子的力学性质的假设

- a. 分子本身的**线度**比起分子之间的平均**距离**来说，**小**很多，以致可以忽略不计，不考虑分子大小。
- b. 气体分子间和气体分子与容器壁之间除“**碰撞**”外，无其它相互作用。不考虑**重力**影响。
- c. 服从牛顿力学，分子碰撞是弹性的，**遵守**动量和动能守恒。

质点

自由质点

弹性质点

自由地作无规则运动的弹性质点集合



根据上述假设，研究单个分子运动需要根据牛顿运动定律建立方程，对于宏观系统，包含的分子数目太多，无法解这么多的联立方程。即使能解也无用，因为碰撞太频繁，运动情况瞬息万变，必须用统计的方法来研究。

大量气体分子的运动遵循统计规律，因此为了简化问题并能作出一些定量的分析和计算，除了对单个分子作出一定力学假设外还要对大量分子集体作统计学假设。



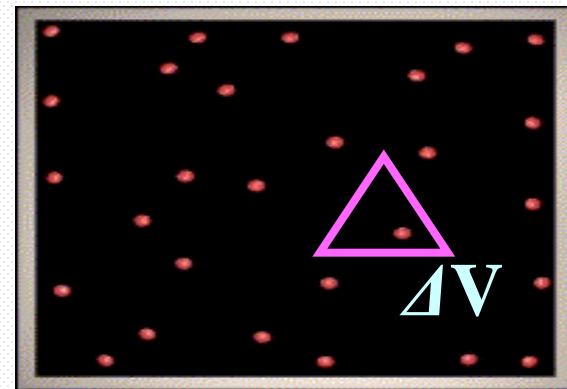
2. 关于分子集体的统计学假设

a、气体处在平衡态时，分子在容器中的空间分布平均说来是均匀的。

在容器内，气体的分子数密度 n 处处都相等

“分子按位置的分布是均匀的”

在容器内任何一处，任取宏观足够小，微观足够大的体积元 ΔV ， ΔV 中包含有大量的分子数 ΔN 。



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

为一常数

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



宏观足够小，微观足够大的体积元 ΔV

从宏观上来说， ΔV 应该是非常小的体积元

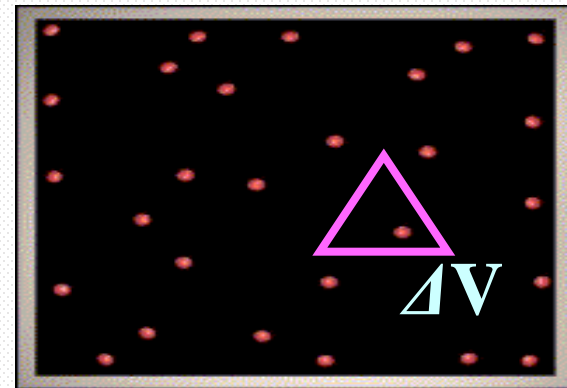
从微观上来看， ΔV 应该包含大量的分子

一般情形，这个物理条件完全可以满足，

例如：标准状态下， 1cm^3 空气中有 2.7×10^{19} 个分子，

取体积元 $\Delta V = 10^{-9} \text{cm}^3$ 宏观上足够小了，

从微观上看中仍包含约 10^{10} 个分子，还是非常大的。



不能单纯按数学极限来理解的大小



b、分子按速度方向分布均匀

①任一时刻向**各方向运动的分子数相同**

②分子速度在**各个方向分量的各种统计平均值相等**

把所有分子按速度分组：

\vec{v}_1	\vec{v}_2	...	\vec{v}_i	...
$v_{1x} \quad v_{1y} \quad v_{1z}$	$v_{2x} \quad v_{2y} \quad v_{2z}$...	$v_{ix} \quad v_{iy} \quad v_{iz}$...
N_1	N_2		N_i	



① 分子速度分量的统计平均值

$$\overline{v_x} = \frac{N_1 v_{1x} + N_2 v_{2x} + \cdots + N_i v_{ix} + \cdots}{N_1 + N_2 + \cdots + N_i + \cdots} = \frac{\sum_i N_i v_{ix}}{N}$$

$$\overline{v_y} = \frac{\sum_i N_i v_{iy}}{N} \quad \overline{v_z} = \frac{\sum_i N_i v_{iz}}{N}$$

平衡态下，分子沿各个方向运动的概率相等，故

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0$$



② 分子速度分量平方的统计平均值

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_i N_i v_{ix}^2}{N} \quad \overline{v_y^2} = \frac{\sum_i N_i v_{iy}^2}{N} \quad \overline{v_z^2} = \frac{\sum_i N_i v_{iz}^2}{N} \quad v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2 = v_i^2$$

$$\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \frac{\sum_i N_i (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2)}{N} = \frac{\sum_i N_i v_i^2}{N} = \overline{v^2}$$

平衡态下，分子沿各个方向运动的概率相等，故

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



a. “分子按位置的分布是均匀的”

$$n(x, y, z) = C$$

b. “分子按速度方向的分布是均匀的”

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

上述两个假设是关于分子无规则运动的假设，
它是一种统计性假设，只适用于大量分子的集体，

n $\overline{v_x^2}$ $\overline{v_y^2}$ $\overline{v_z^2}$, $\overline{v^2}$ 都是统计平均值，

只对大量分子的集体才有确定的意义。

在上述假设基础上，可以定量推导出理想气体压强公式。

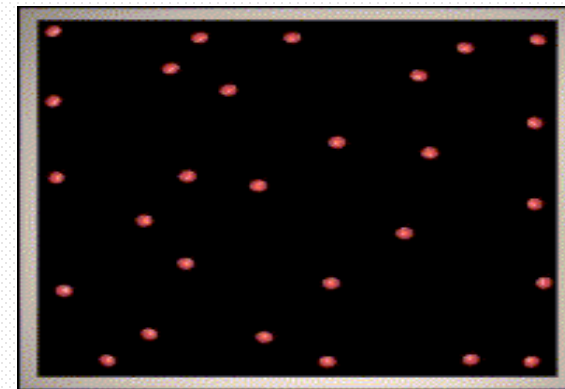


二、气体动理论的压强公式

气体的压强是大量分子撞击器壁的平均效果；

**气体的压强等于容器壁单位面积受到的平均冲力
(大量分子单位时间内施加在单位面积器壁上的
平均冲量)**

**单个分子服从经典力学定律，
大量分子整体服从统计规律。**





体积为 V 的容器中有 N 个质量为 m 的气体分子，处于平衡态。

现将它们按速度区间分为若干组：

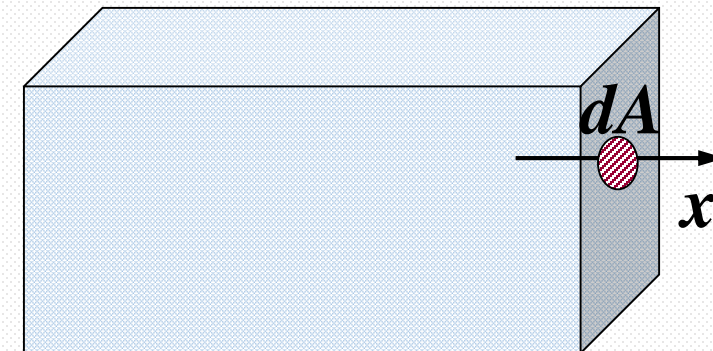
第 i 组的分子数目为 N_i ，速度基本上都是 v_i ，数密度为 n_i 。

$$\sum n_i = \sum \frac{N_i}{V} = n$$

\vec{v}_1	\vec{v}_2	...	\vec{v}_i	...
$v_{1x} \quad v_{1y} \quad v_{1z}$	$v_{2x} \quad v_{2y} \quad v_{2z}$...	$v_{ix} \quad v_{iy} \quad v_{iz}$...
N_1	N_2		N_i	

1、压强公式推导

垂直 x 轴处的器壁，计算任取面积上 dA 的压强



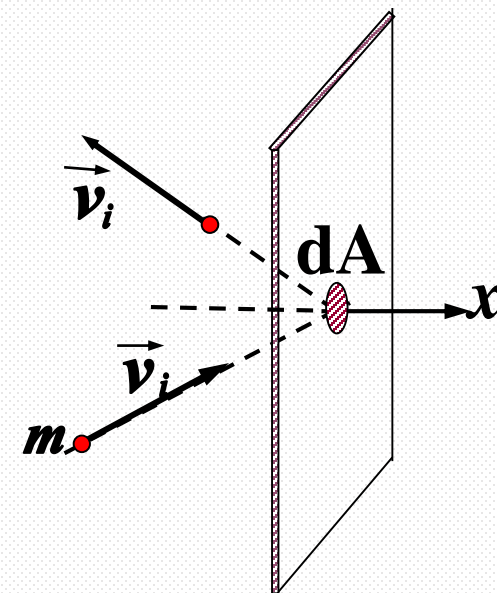
(1) 速度为 v_i 的单个分子在一次碰撞中对器壁的作用

碰撞前 v_i

碰撞后 v_i'

碰撞前后动量改变： $-2mv_{ix}$

单个分子施于容器壁 dA 的冲量： $2mv_{ix}$





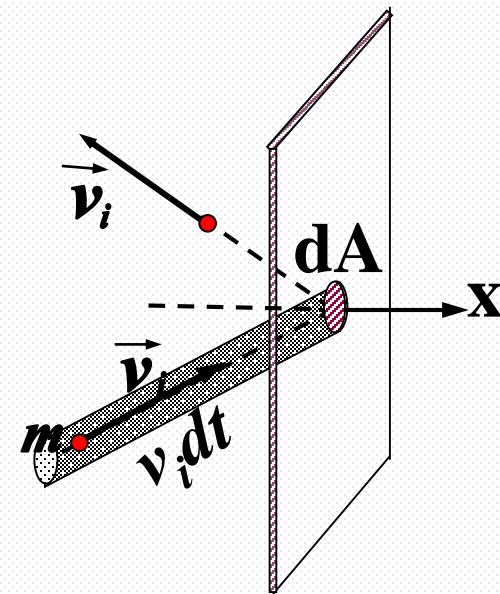
(2) dt 时间内具有 v_i 的分子施于 dA 的冲量

取 $v_i dt$ 为斜高、 dA 为底的斜柱体

斜柱体的体积为： $v_{ix} dt dA$

分子总数为： $n_i v_{ix} dt dA$

dt 内速度为 v_i 的分子施于 dA 的总冲量： $dI_i = 2m v_{ix} n_i v_{ix} dt dA$
 $= 2m n_i v_{ix}^2 dt dA$



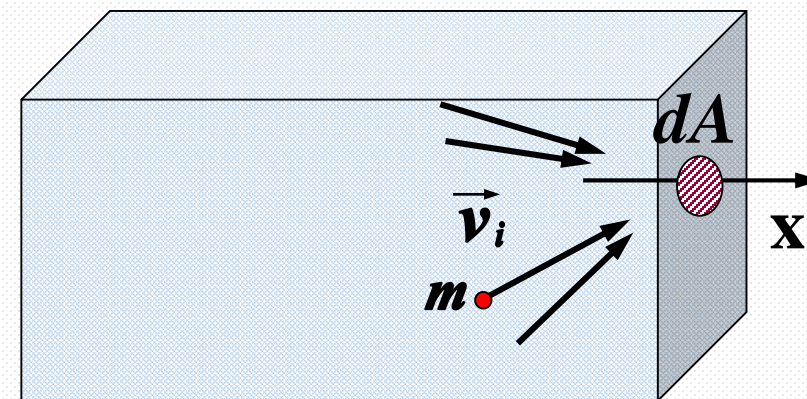
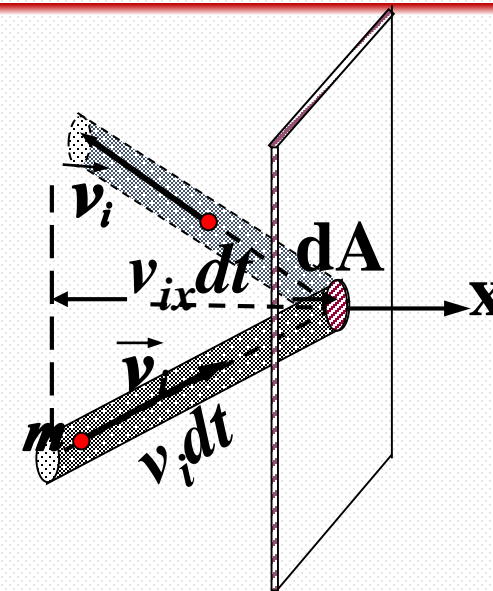
不同速度的所有分子施于 dA 的冲量

$$\sum_i dI_i = \sum 2m n_i v_{ix}^2 dt dA$$

按几率分布 $v_{ix} > 0$, $v_{ix} < 0$ 的分子数各占一半:

$v_{ix} < 0$ 的分子是不会向 dA 撞去的

$$\begin{aligned} dI &= \frac{1}{2} \sum_i 2m n_i v_{ix}^2 dt dA \\ &= \sum_i m n_i v_{ix}^2 dt dA \end{aligned}$$





$$dI = \sum_i m n_i v_{ix}^2 dt dA$$

根据冲量定理： $dI = F dt$ $\therefore F = \frac{dI}{dt}$

dA 受到压强： $P = \frac{F}{dA} = \frac{dI}{dt dA} = \sum_i m n_i v_{ix}^2$

$$\sum n_i = \sum \frac{N_i}{V} = n$$

$$\sum_i n_i v_{ix}^2 = \sum_i \frac{N_i v_{ix}^2}{V} = n \sum_i \frac{N_i v_{ix}^2}{N} = n \overline{v_x^2}$$

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

垂直X轴处的器壁
各处受到压强为：

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



2、压强公式物理意义

$$P = \frac{1}{3} m n \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_t}$$

$\overline{v^2}$ —— 分子速率的方均值

$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ —— 分子平动动能的平均值 (平均平动动能)

n —— 单位体积的分子数 (分子数密度)



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

- 说明：**
- ① 压强的意义:大量分子与器壁不断碰撞的结果，是统计平均值，对单个分子谈压强毫无意义。
 - ② 压强公式把宏观量 P 与微观量 n 、 ϵ_t 联系起来，揭示宏观量和微观量的关系。
 - ③ 适用于平衡态。



§6 温度的微观意义

理想气体状态方程： $P = nkT$ (热力学)

气体动理论压强公式： $P = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t$ (统计力学)

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT$$

气体动理论温度公式

热力学温度是分子平均平动动能的量度

温度反映了物体内部分子无规则运动的激烈程度



气体动理论温度公式:

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT$$

说明:

- ① 温度描述热力学系统的平衡态
- ② 温度 T 是宏观量, 具有统计意义。
- ③ 温度是大量微观分子热运动的集体表现。

谈单个分子的温度没有意义!

- ④ 温度所反映的运动, 是在质心系中表现的分子的无规则运动



由温度求出理想气体分子在平衡态下 “**方均根速率**”

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

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

方均根速率是大量微观分子热运动的集体表现，不可能为0。

绝对零度不能达到！



例2 0℃下的氢气 (H₂) 和氧气 (O₂) 视作理想气体，
求出其分子的平均平动动能和方均根速率。

解： 已知： $M_{H_2} = 2.00 \times 10^{-3} \text{kg} / \text{mol}$ $M_{O_2} = 32 \times 10^{-3} \text{kg} / \text{mol}$

$$T = 273.15 \text{K}$$

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT = \frac{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273.15}{2} = 5.65 \times 10^{-21} \text{J}$$

$$v_{rms, H_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{H_2}}} = 1.84 \times 10^3 \text{m} / \text{s} \quad v_{rms, O_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{O_2}}} = 461 \text{m} / \text{s}$$



例3 两瓶不同种类的气体，其分子平均平动动能相等，但分子密度数不同。
它们的温度是否相同？压强是否相同？

解：

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT$$

温度相同，压强不同

$$P = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t$$



§7 能量均分定理

当考虑能量问题时，不能把气体分子看成质点

分子除了平动，还要转动，振动。

分子除了有平动动能外，还有转动动能，振动动能。

问：这些动能的统计平均值与温度有什么关系？

在讨论这一问题之前，先介绍一个概念——自由度



一、自由度

物体的自由度：决定一物体的空间位置所需要的独立坐标数

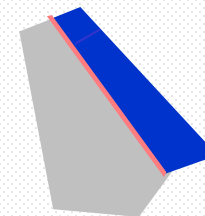
$$i = t(\text{平动}) + r(\text{转动}) + s(\text{振动})$$



$$i = 1$$



$$i = 2$$



$$i = 3$$



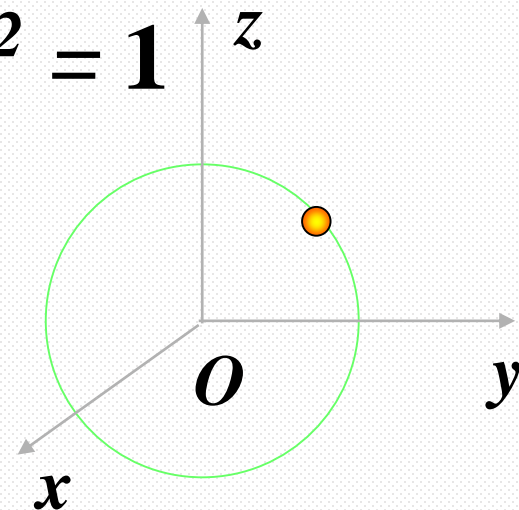
小球坐标： x y z

坐标关系： $y^2 + x^2 + z^2 = 1$

独立坐标数目： $3 - 1 = 2$

\therefore 小球自由度 $i=2$

独立坐标数目 = 坐标数 - 关系式数

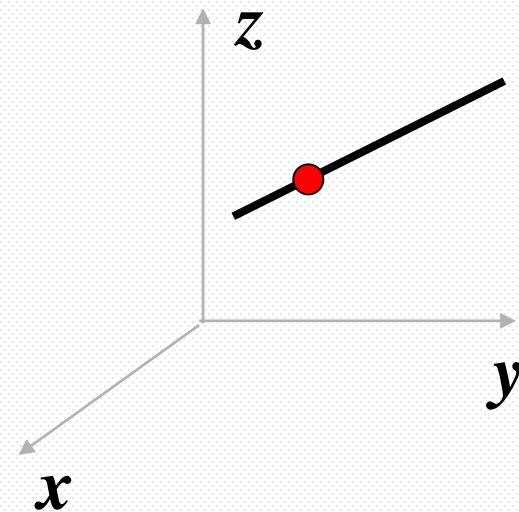


确定一直线的位置

首先确定线上一个点，需 $t=3$ 个平动自由度。

确定线的方位，还需 (α, β, γ) 3 个转动坐标。

$$\therefore \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad \therefore i = t + r = 3 + (3 - 1) = 5$$

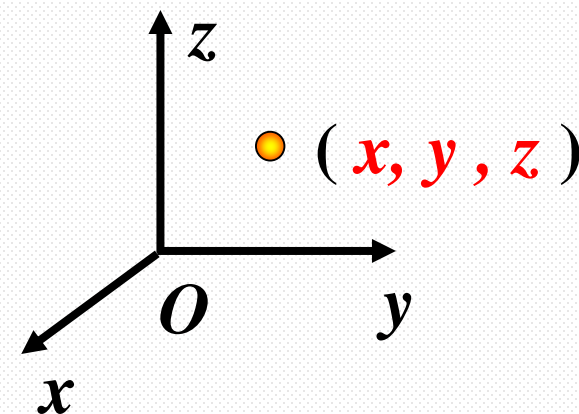




① 单原子分子

质点坐标 x y z

3个平动自由度



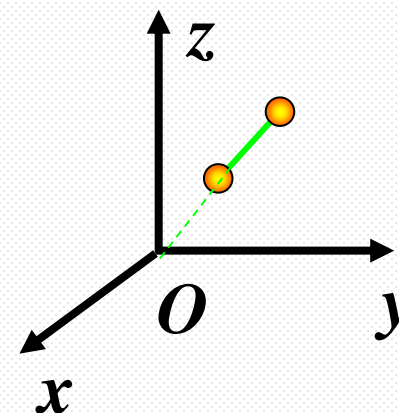
② 刚性双原子分子

质心坐标 x y z

3个平动自由度

连线方向 α β γ }
 $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$

2个转动自由度



自由度 数 $i=3+2=5$

③非刚性双原子分子

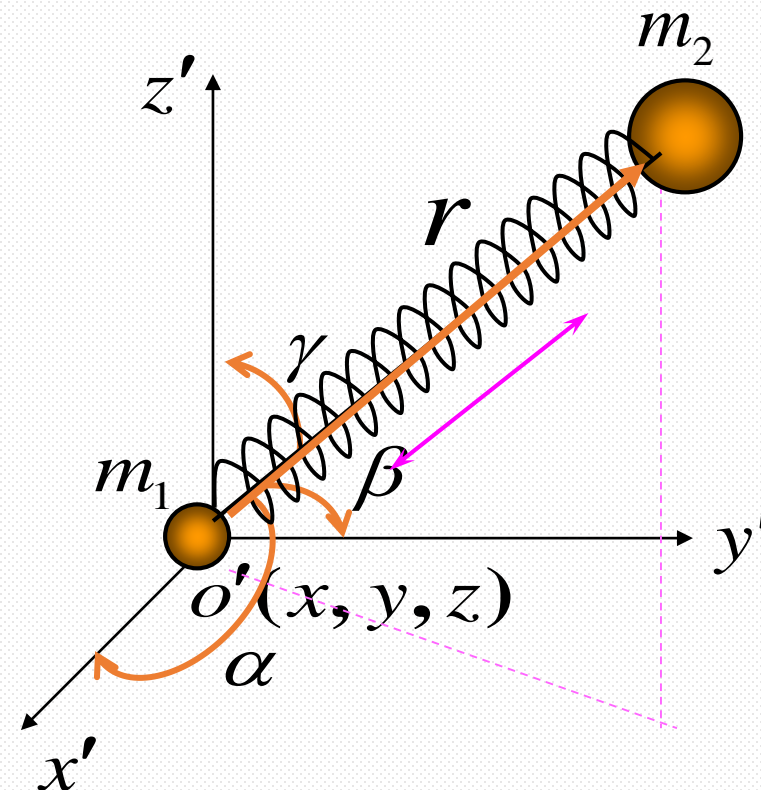
质心坐标 x y z **3个平动自由度**

连线方向 α β γ **2个转动自由度**

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

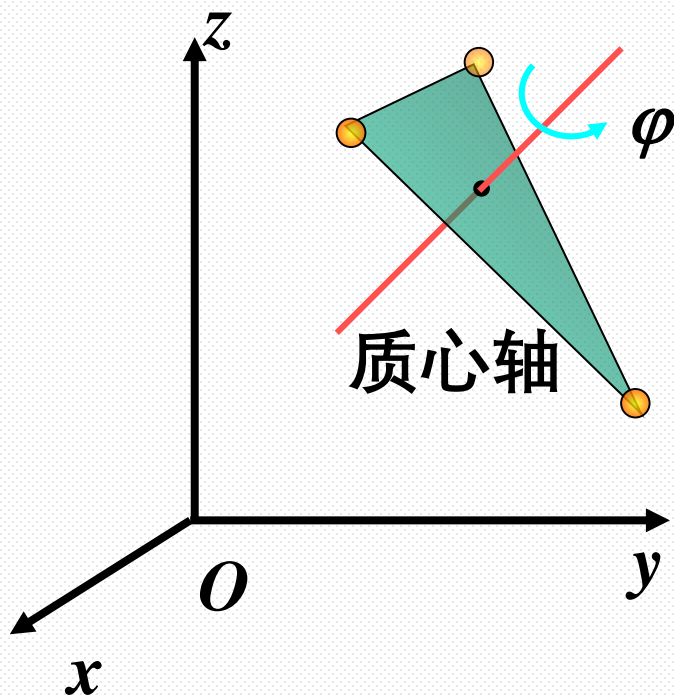
两质点的距离 r **1个振动自由度**

自由度数 $i=3+2+1=6$





④刚性多原子分子



质心坐标

x y z **3**

质心轴方向

α β γ **2**

绕质心轴转动

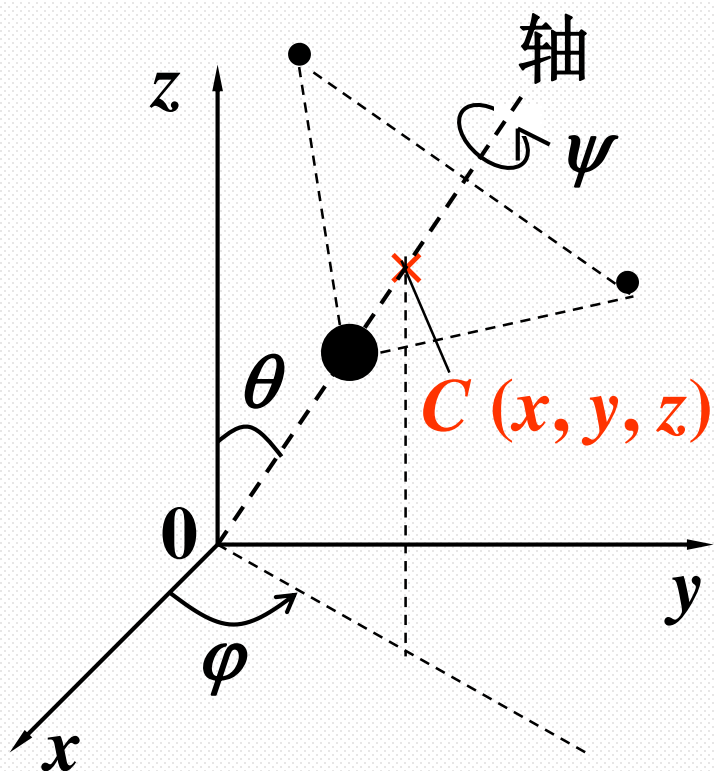
φ **1**

自由度数

$$i = 3 + 3 = 6$$



⑤非刚性多原子分子



N : 分子中的原子数

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

$$t = 3 \text{ (质心坐标 } x, y, z \text{)}$$

$$r = 3 \text{ (} \theta, \varphi, \psi \text{)}$$

$$v = 3N - 6$$



自由度的小结

	平动自由度 t	转动自由度 r	振动自由度 ν	总自由度 i
单原子	3	0	0	3
刚性双原子	3	2	0	5
非刚性双原子	3	2	1	6
刚性多原子	3	3	0	6
非刚性多原子	3	3	$3N-6$	$3N$



二、能量均分定理

平衡态下

分子的平动动能： $\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$

其平均值为： $\bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_z^2}$ 由 $\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2}kT$

一个平动自由度对应的平均动能为

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



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

这是分子热运动无序性的表现，

分子在平动时，对于大量分子平均说来，

在能量分配上**没有哪个方向特别具有优势；**

如果设想强迫气体中的大批分子沿某一方向运动，

那一定是不平衡的，随着分子间的频繁碰撞，

动能就会在三个自由度之间发生转移，

最后达到统计上的均分，气体也就达到平衡态。



上述结论是从理想气体分子的平动运动来说的，
但**经典统计理论**可以证明：

对于处在温度为 **T** 的平衡态下的系统，

其分子在**每个自由度**上都具有**相同**的**平均**动能 $\frac{1}{2} kT$

——**能量均分定理**

这是一条重要的**统计规律**，这一定理不仅适用于分子的平动，
也适用于分子的**转动**和**振动**。不仅适用于气体也适用于**液体和固体**。



按能量均分定理，若分子具有 t 个平动自由度， r 个转动自由度和 s 个振动自由度，则分子的平均动能等于：

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

※实验证明：在常温下，气体分子实际上并没有振动动能（ $s = 0$ ）

故今后如不指明，均作“刚性”分子处理。

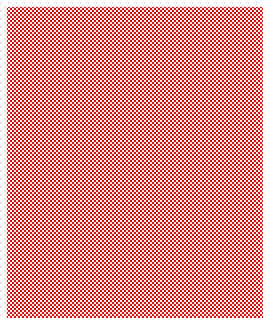
如果分子无振动（刚性分子），
则平均动能等于：

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

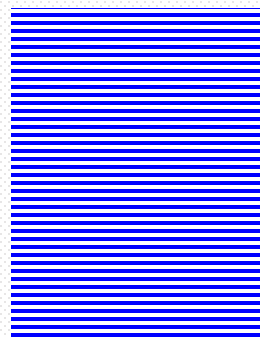
$$i = t + r$$



根据量子理论，能量是分立的，的能级间距不同。



平动能级连续



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



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

一般情况下 ($T < 10^3 \text{ K}$)，对能量交换不起作用分子可视为刚性。

在常温下，分子没有振动动能是已被实验证明的



总结：

分子种类	单原子	刚性双原子	刚性多原子
自由度	3	5	6
平均平动动能	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{3}{2}kT$
平均动能	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{5}{2}kT$	$3kT$



三、理想气体内能

从宏观上讨论气体的能量时，引入气体**内能**的概念；

气体的**内能**是指它所包含的所有分子的**动能**和分子间的相互作用**势能**的总和。

对于**理想气体**，由于分子之间无相互作用力，
所以分子之间**无势能**

因而理想气体的**内能**就是它的所有分子的**动能**的总和。



以 N 表示一定质量理想气体的分子总数，分子的自由度为 i

则每个分子的平均动能 $\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT$

理想气体内能 $E = N\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} NkT = \frac{i}{2} \nu RT$

以 ν 表示理想气体的摩尔数 $Nk = \nu N_A k = \nu R$

理想气体的内能只是温度的函数，且与热力学温度成正比。



1mol 理想气体的内能：

$$E_{\text{mol}} = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$$

ν mol 理想气体的内能：

$$E = \frac{i}{2} \nu RT$$

单原子分子 (He , Ne) : $E = \frac{3}{2} \nu RT$

刚性双原子分子 (H₂ , N₂ , O₂) : $E = \frac{5}{2} \nu RT$

刚性多原子分子 (CH₄ , H₂O) : $E = 3 \nu RT$



说明：

- 1) 注意体会两个普适常数 R 和 k 在上式中的意义。
- 2) 上式仅在一定的温度范围内成立。
- 3) 对于理想气体，即使上式不成立，其内能仍应满足：

$$U = U(T) \quad \text{——这是理想气体的重要特征之一。}$$



内能与机械能的区别？

静止在地球上的物体

机械能为零

内能不等于零



问：下列关于温度的意义，那些是正确的。

B

- (1)气体的温度是分子平均平动动能的量度.**
- (2)气体的温度是大量气体分子热运动的集体表现,具有统计意义.**
- (3)温度的高低反映物质内部分子运动剧烈程度的表现.**
- (4)从微观上看,气体的温度表示每个气体分子的冷热程度.**

(A) 1,2,4

(B) 1,2,3

(C) 2,3,4

(D) 1,3,4

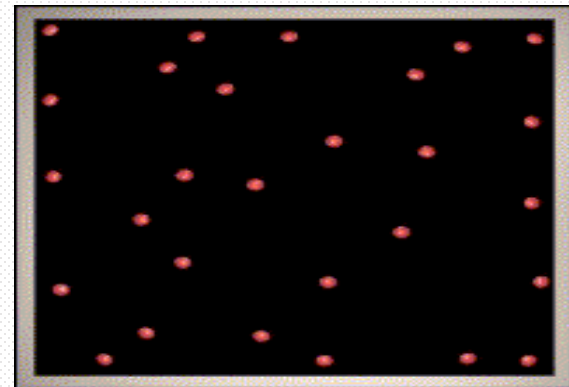
$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{3}{2} kT$$



§7 麦克斯韦速率分布律

分子数按速度的**大小**的分布有什么规律呢？

也就是说，在总数为 **N** 的分子中，具有**各种速率**的分子各有多少？



理论和实验发现：

当气体处于平衡态时，分子数按**速率的分布**也遵循着一个完全稳定的统计规律

——**麦克斯韦速率分布律**



一、数学概率知识

1、离散型随机变量的分布函数

变量 x 可取某些离散的特定值 $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots$

变量 x 取特定值 x_i 的概率 $P_i = P(x_i)$ —称为该离散型变量的概率分布函数

$$\sum_i P(x_i) = 1 \quad \text{——归一化条件}$$

从分布函数求 x 的任意函数 $g(x)$ 的平均值（期望值）

$$\overline{g(x)} = \sum_i P(x_i) g(x_i)$$

10个分子，100m/s 1个，200m/s 2个，300m/s 3个，400m/s 2个，
500m/s 2个，求速率平均值？速率平方平均值？



2、连续型随机变量的分布函数

变量 x 可在某数值区间内取任意值：

将变量 x 的可取值区间划分为若干“无穷小”的微分区间 dx

变量 x 的取值落在其中任意区间 $x - x + dx$ 的概率： dP

$dP \propto dx$ 设： $\frac{dP}{dx} = f(x)$ —称为 x 的概率密度函数

(连续型变量的概率分布函数)

$dP = f(x)dx$ —表示变量 x 处于 $x - x + dx$ 区间的概率。



若有 N 个粒子（ N 足够大），则研究与变量 x 相关的某物理量时， x 取在 $x \rightarrow x+dx$ 内的概率还可表达为相应的分子数比率：

$$\begin{aligned} dP &= \frac{dN}{N} \\ \Rightarrow f(x) &= \frac{1}{N} \frac{dN}{dx} \\ dP &= f(x)dx \end{aligned}$$

$f(x)$ 表示：变量 x 处于某定值 x 附近单位区间内的概率。

或：在 x 取值附近单位区间的分子数占总分子数的百分比。

$$\int f(x)dx = 1$$

归一化条件



从分布函数可以求 x 的任意函数 $g(x)$ 的平均值（期望值）

$$\begin{aligned}\overline{g(x)} &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta N_i / N \rightarrow 0}} \sum_i g(x_i) \Delta N_i / N \\ &= \int g(x) \frac{dN}{N} = \int g(x) dP\end{aligned}$$

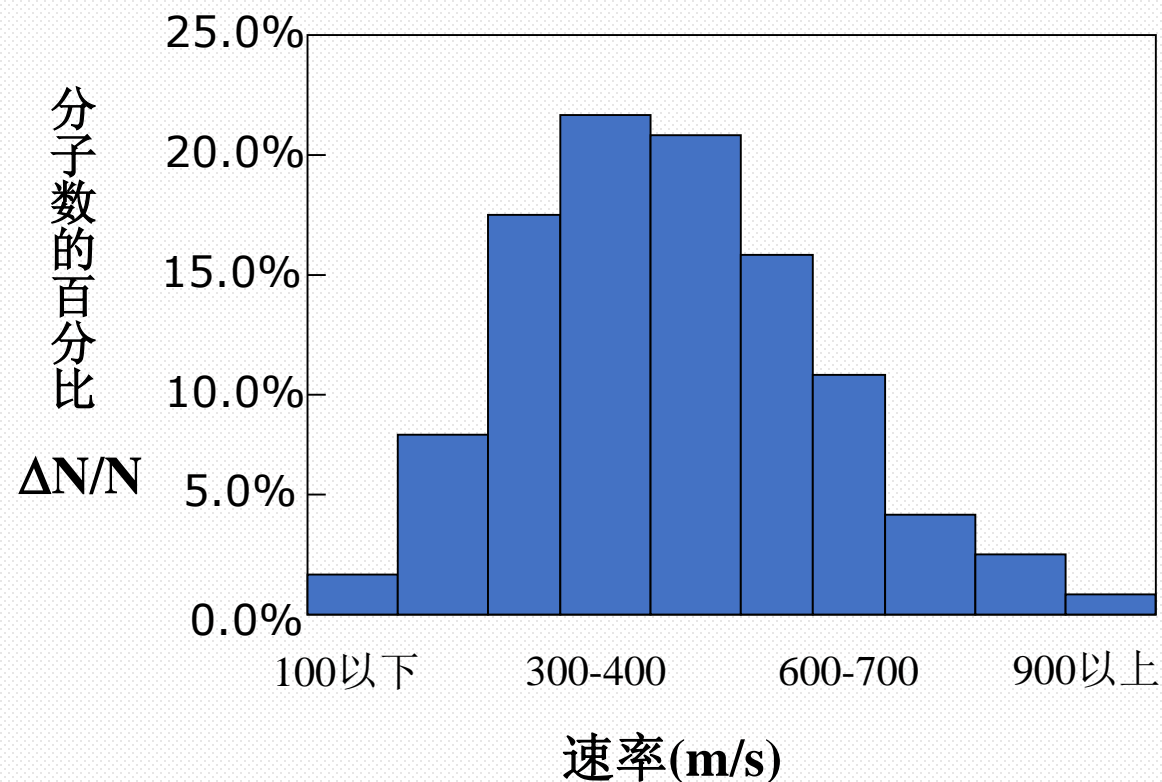
$$\overline{g(x)} = \int g(x) f(x) dx$$



讨论：气体分子速率分布

体积为 V 的容器中有 N 个质量为 m 的氧气分子，处于平衡态。

实验测得：当每个速率区间的宽度为 $\Delta v = 100 \text{ m/s}$ ， 0°C 下氧气分子的速率分布情况。



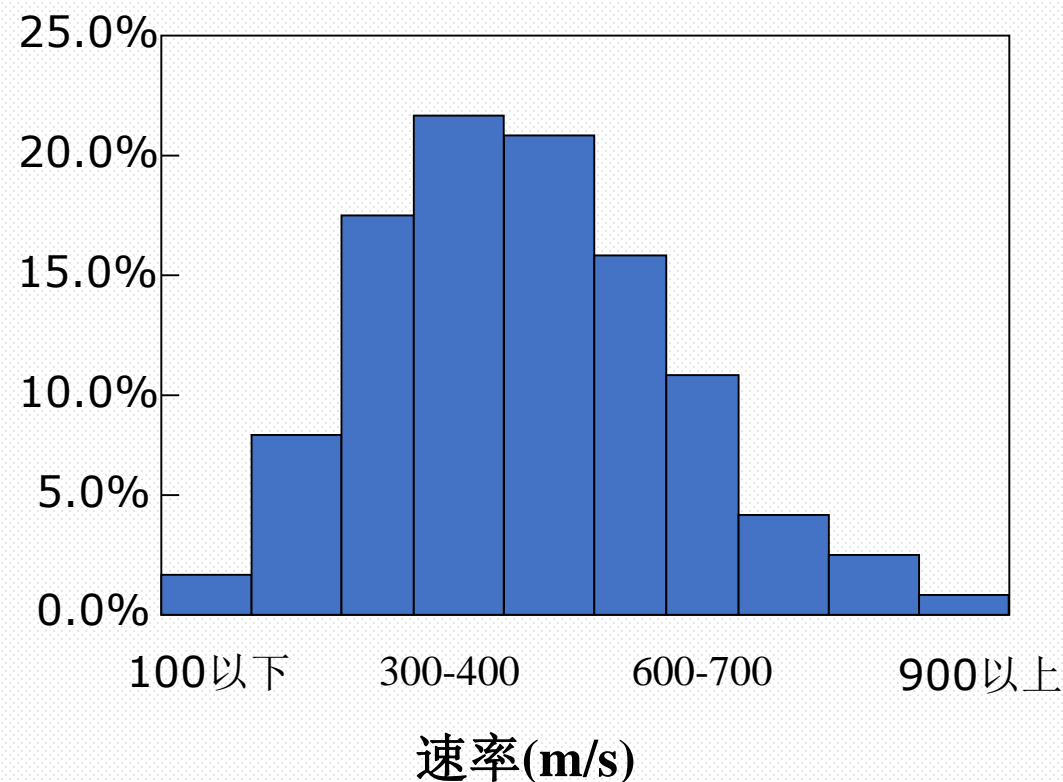


分子速率的统计平均值

$$\bar{v} = \frac{\sum_{j=1}^N v_j}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i v_i}{N}$$

$$\overline{v^2} = \frac{\sum_{j=1}^N v_j^2}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i v_i^2}{N}$$

分子数的百分比
 $\Delta N/N$

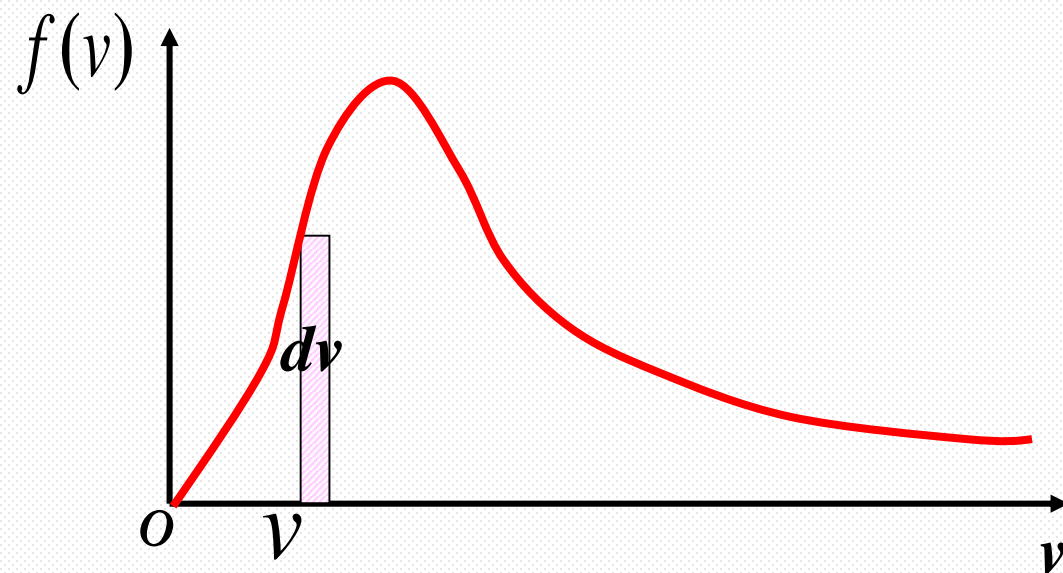
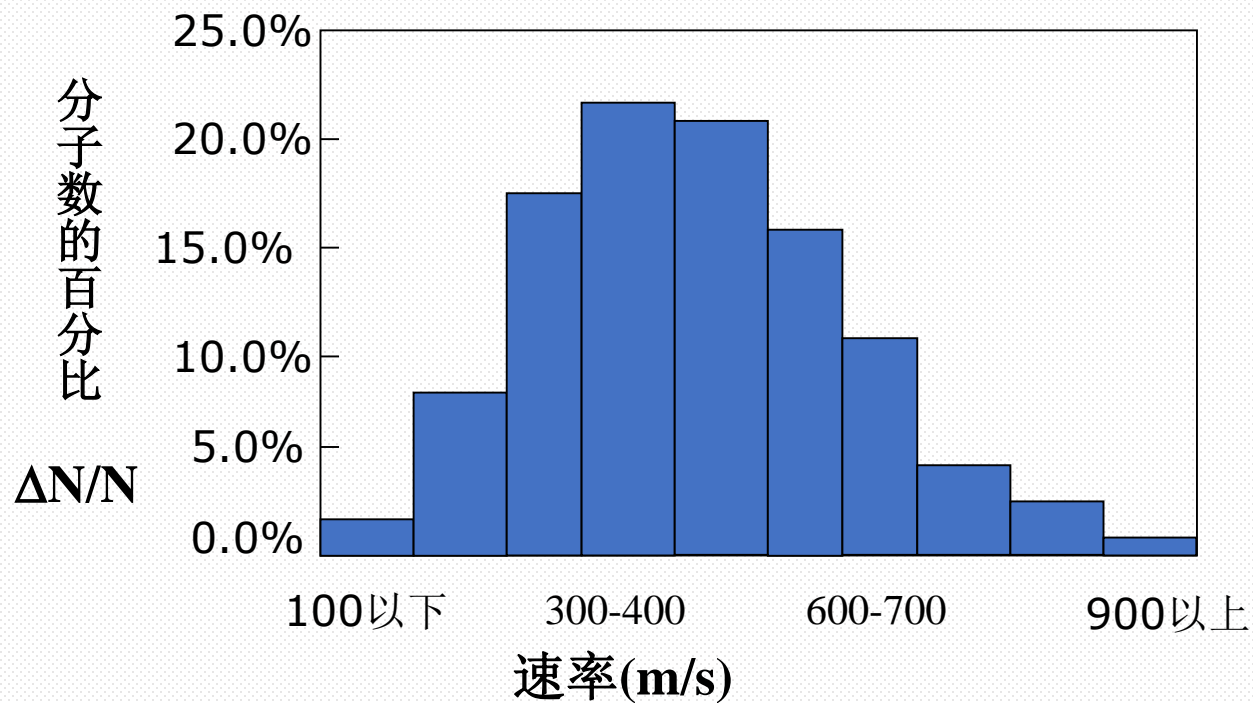


每个速率区间的宽度为 $\Delta v=100m/s$

怎样可以计算速率统计平均值更精确呢？



二、速率分布函数



精确描述，缩小速率区间： $\Delta v \rightarrow dv$ ，则： $\Delta N/N \rightarrow dN_v/N$

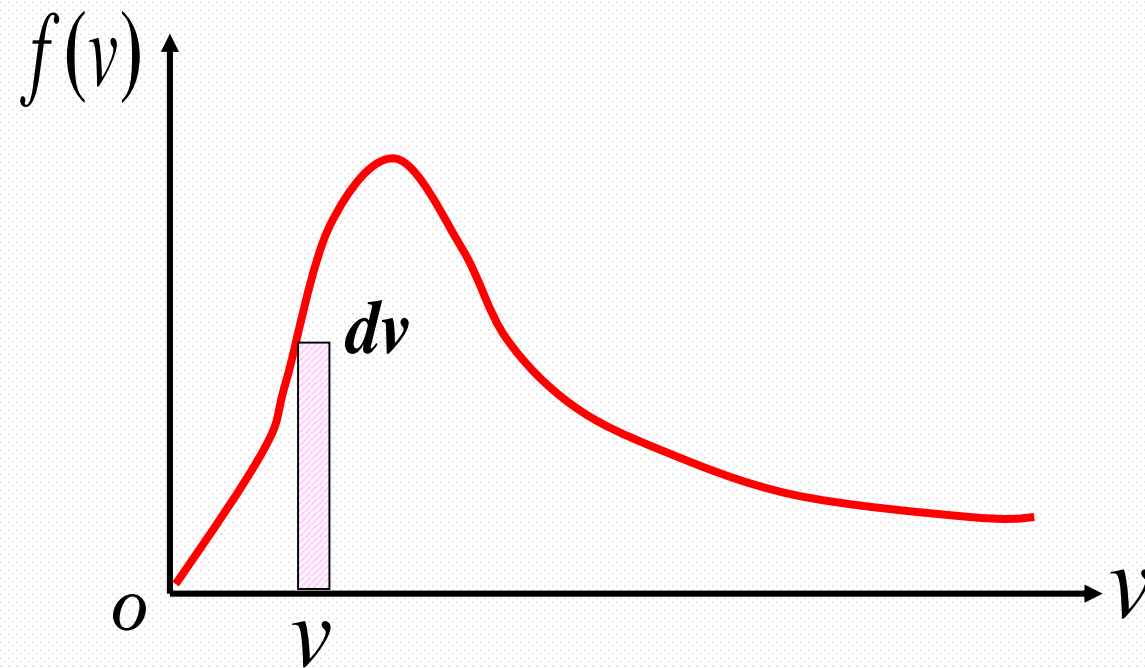
在 $v \rightarrow v + dv$ 内的分子数为 dN_v ，占总分子数的比率为： $dN_v / N = f(v)dv$



速率分布函数：

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

—速率分布的 “概率密度”

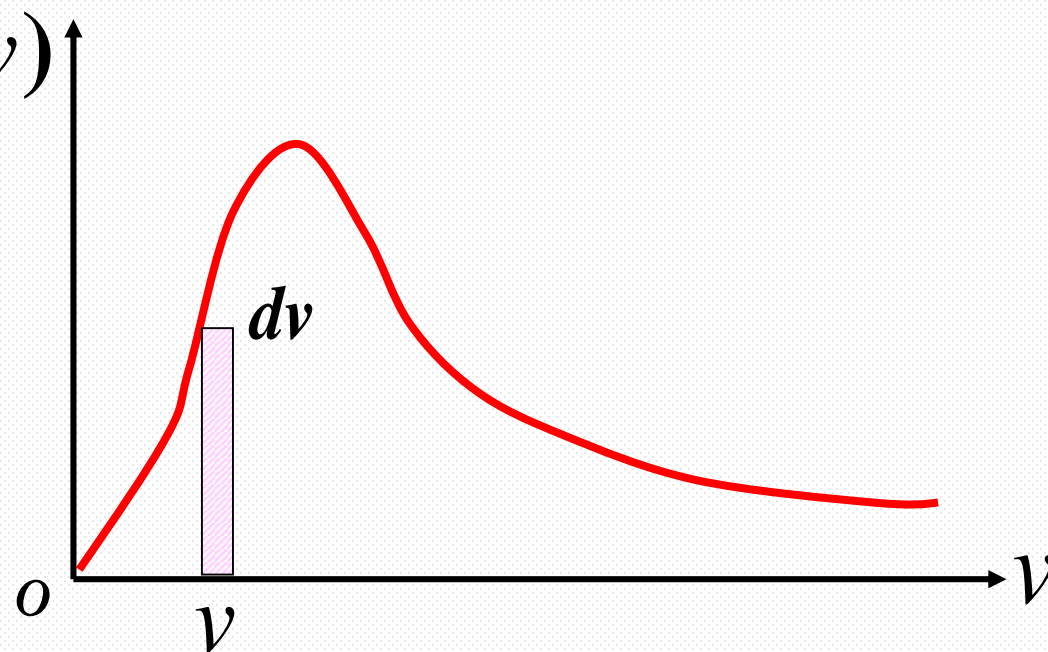


物理意义：

在速率 v 附近，单位速率区间内的分子数占分子总数的百分比。
或者速率变量 v 处于某定值速率 v 附近单位区间内的概率。



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



说明：

- 1) 对于大量分子，表示速率在 $v—v+dv$ 区间内分子数占总分子数的百分比；
- 2) 对于一个分子，表示速率处于 $v—v+dv$ 区间的概率。



思考： $a. Nf(v)dv = dN_v$ 物理意义？

表示速率处在 $v—v+dv$ 区间内的分子数

$b.$ 速率处在 v_1 到 v_2 区间内的分子数？

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

$c.$ 速率处在 0 到 ∞ 区间内的分子数？

$$\int_0^{\infty} Nf(v)dv = N$$

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



速率分布函数：

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

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

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

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

速率分布函数的具体形式？



三、麦克斯韦速率分布函数

1859年，麦克斯韦用概率论推导速率分布函数：

在平衡态下，气体分子速率在 v 到 $v+dv$ 区间内的分子数占总分子数的百分比为：

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

其中：

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

——麦克斯韦速率分布函数



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

——麦克斯韦速率分布函数

说明：

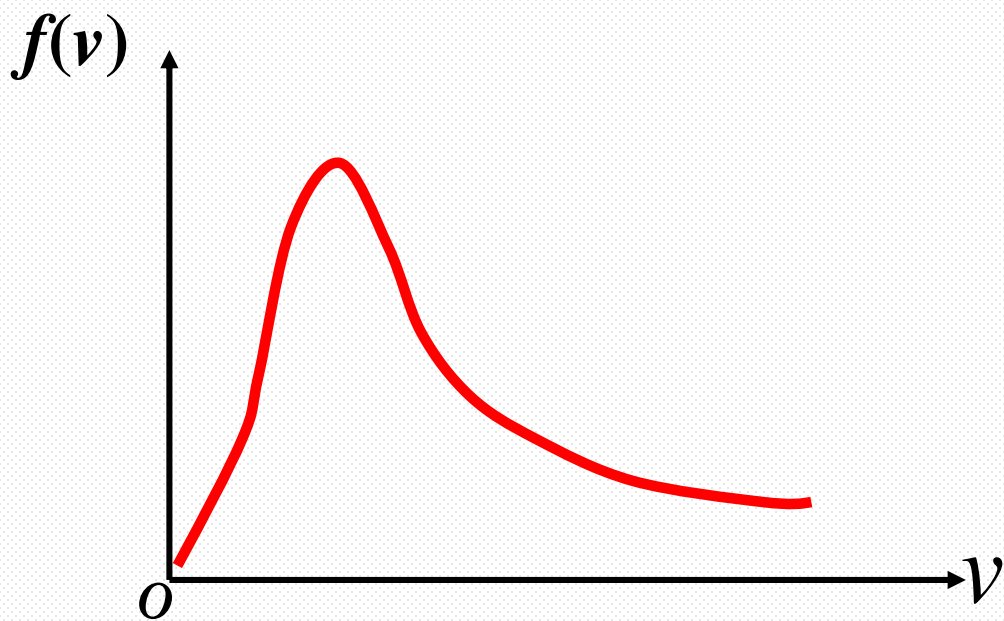
- 1) T是气体在平衡态下的**热力学温度**， m 是一个分子的质量， k 是玻尔兹曼常数；
- 2) 对于给定气体（ m 一定），麦克斯韦速率分布函数仅和**温度**有关。



1、麦克斯韦速率分布曲线

以速率 v 为横轴，以 $f(v)$ 为纵轴，画出曲线图

——麦克斯韦速率分布曲线

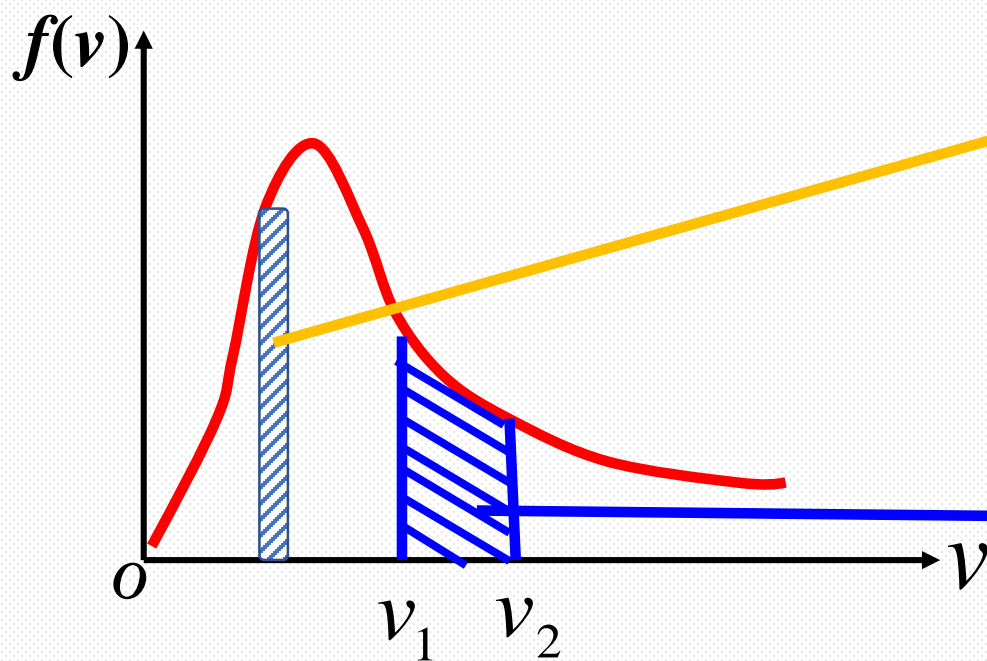


$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

能形象地表示出气体
按速率分布的情况



讨论：麦克斯韦速率分布曲线所围面积物理意义



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

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

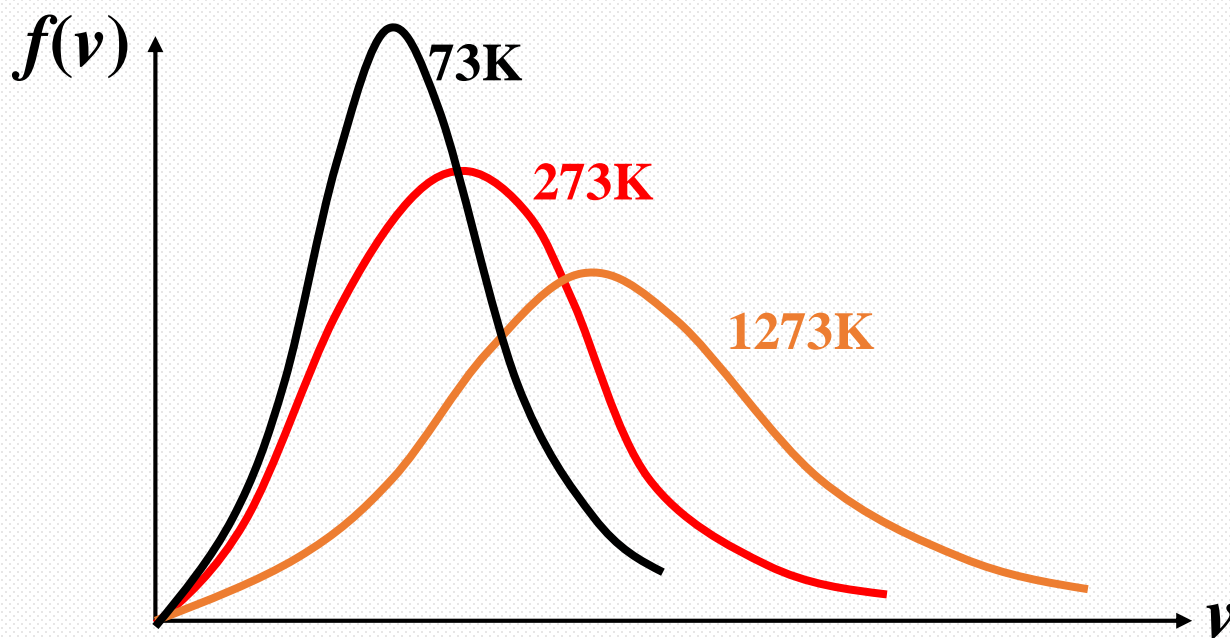
曲线下所围整个面积等于1

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



2、温度对麦克斯韦速率分布曲线的影响

对于给定气体（ m 一定），麦克斯韦速率分布函数仅和**温度**有关。



温度升高，曲线变得平坦
并向着高速率区域扩展

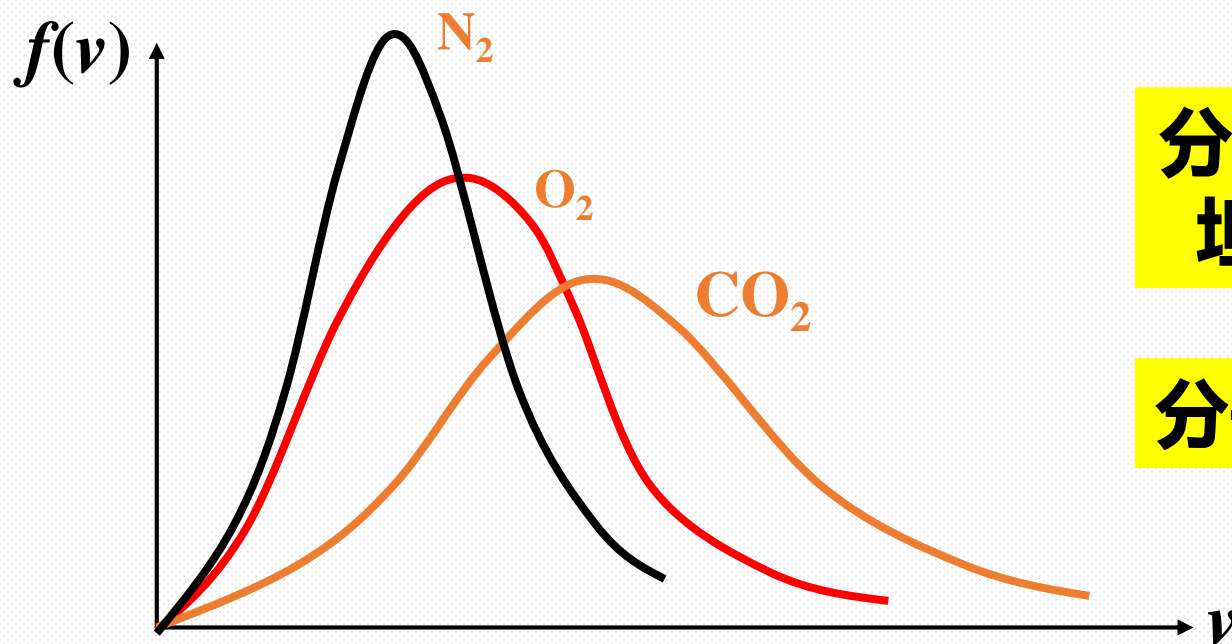
温度升高，曲线的峰值变低

同种分子在不同温度下的分子速率分布曲线

温度一定，质量不同，如何？



对于相同温度的气体（ T 一定），麦克斯韦速率分布函数仅和 m 有关。



分子质量变大，曲线变得平坦并向着高速率区域扩展

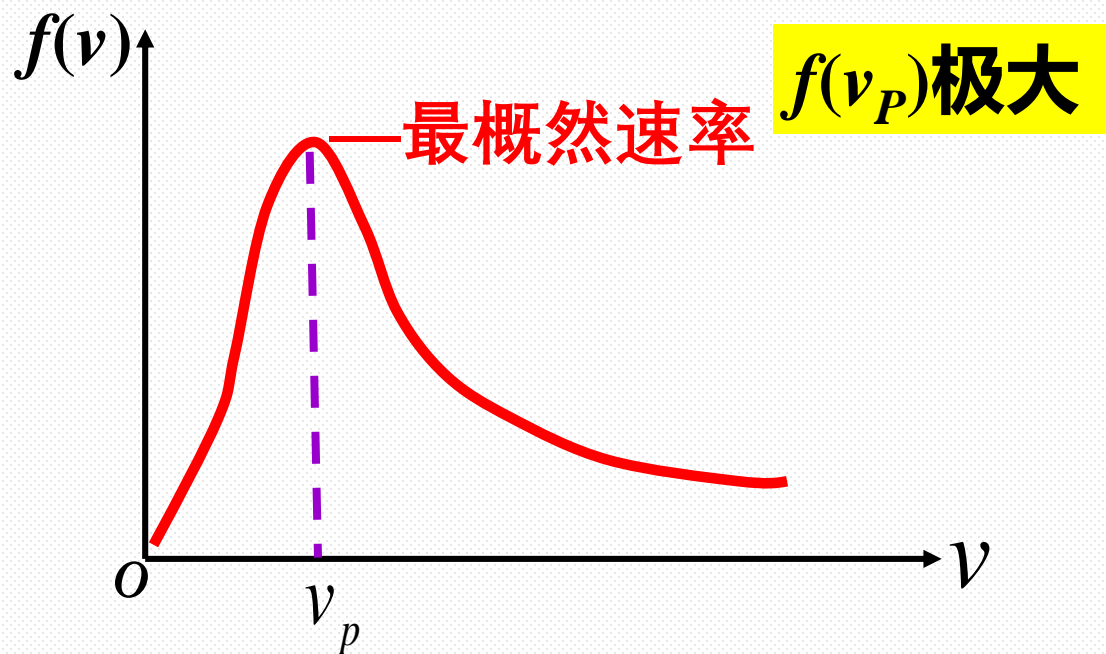
分子质量越大，曲线的峰值越低

相同温度下不同种分子在的分子速率分布曲线



3、麦克斯韦速率分布曲线特征

① 最概然速率



物理意义：最概然速率 v_p 所在
单位速率区间内的分子数占总
分子数百分比的概率最大



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

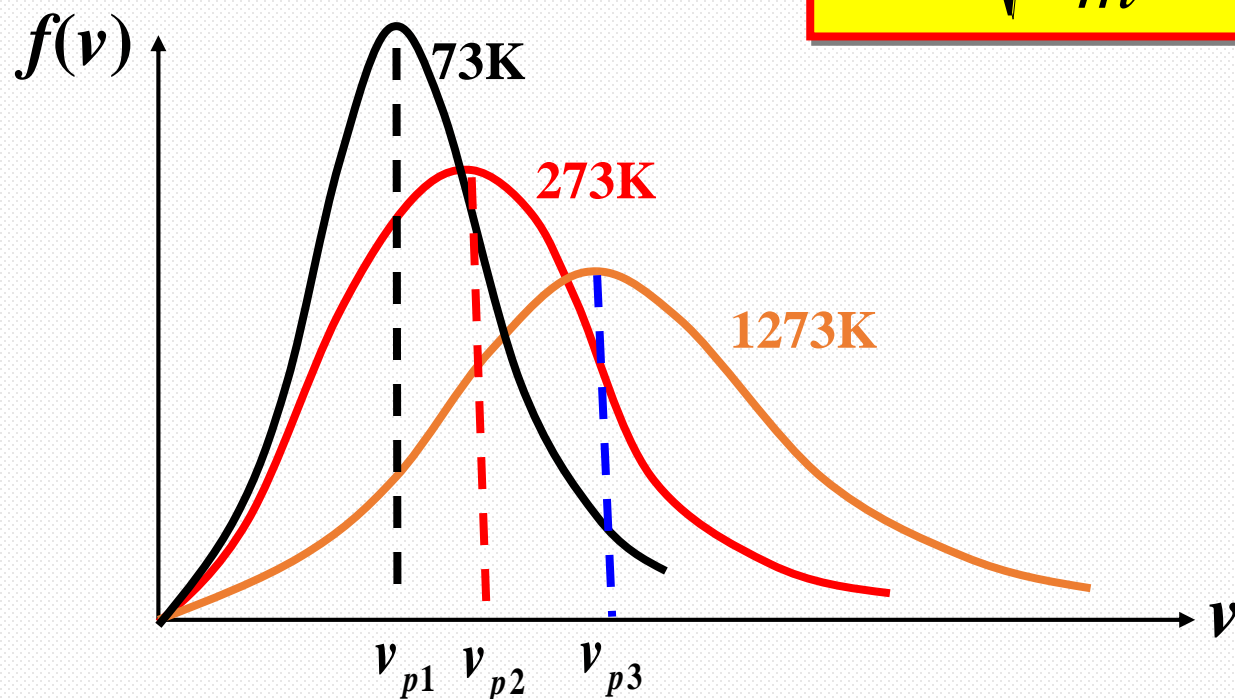
$f(v_p)$ 极大

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

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



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



温度升高，最概然速率变大，速率大的分子数变多



② 平均速率

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

$$\bar{v} = \frac{\sum_{j=1}^N v_j}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n dN_i v_i}{N} = \sum_{i=1}^n \frac{dN_i v_i}{N} = \sum_{i=1}^n v_i f(v_i) dv$$

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

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



③ 方均根速率

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

$$\overline{v^2} = \frac{\sum_{j=1}^N v_j^2}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n dN_i v_i^2}{N} = \sum_{i=1}^n \frac{dN_i v_i^2}{N} = \sum_{i=1}^n v_i^2 f(v_i)dv$$

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

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

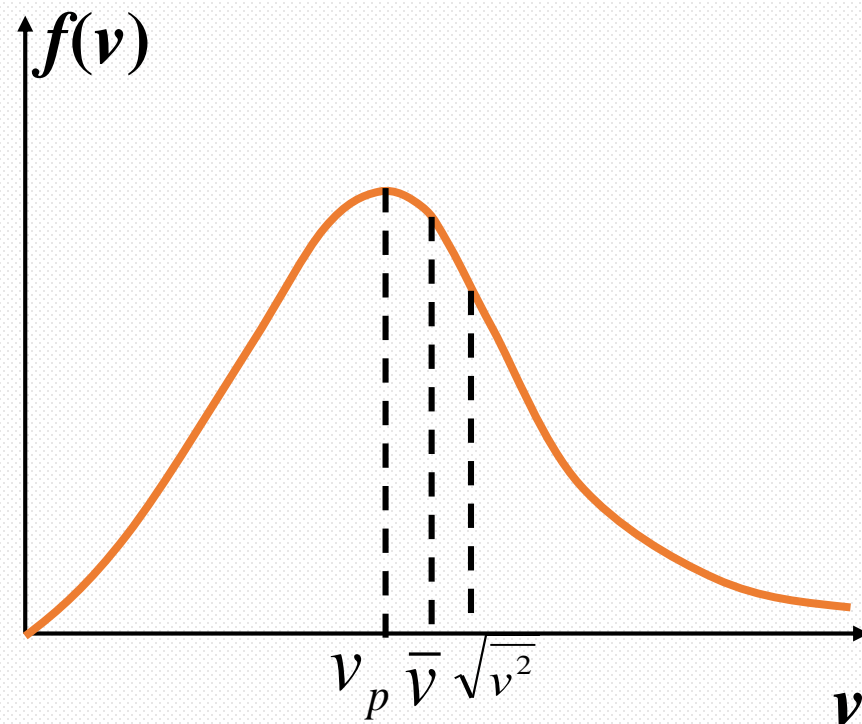


三种速率比较：

最概然速率： $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$

平均速率： $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1.60\sqrt{\frac{RT}{M}}$

方均根速率： $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1.73\sqrt{\frac{RT}{M}}$





三种速率比较：

最概然速率： $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$

—用于讨论速率分布

平均速率： $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1.60\sqrt{\frac{RT}{M}}$

—用于讨论分子碰撞

方均根速率： $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1.73\sqrt{\frac{RT}{M}}$

—用于计算分子平均平动动能



例 4 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:

$$(1) f(v)dv \quad (2) Nf(v)dv \quad (3) \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv \quad (4) \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv \quad (5) \int_0^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 f(v)dv$$

解: (1) $f(v)dv = \frac{dN}{N}$ ——在 $v \rightarrow v+dv$ 速率区间分子数占总分子数的百分比
或: 分子在 $v \rightarrow v+dv$ 区间出现的几率

(2) $Nf(v)dv = dN$ ——在 $v \rightarrow v+dv$ 速率区间的分子数



$$(3) \quad \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dN}{N} = \frac{1}{N} \int_{v_1}^{v_2} dN = \frac{N_{12}}{N}$$

—— 在 $v_1 \rightarrow v_2$ 速率区间出现的分子数总分子数的百分比

$$(4) \quad \int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv = \int_{v_1}^{v_2} dN = N_{12}$$

—— 在 $v_1 \rightarrow v_2$ 速率区间出现的分子数

$$(5) \quad \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 f(v) dv = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 \frac{dN}{N} = \overline{\frac{1}{2} m v^2} = \bar{\varepsilon}_t$$

—— 在整个速率区间分子的平均平动动能

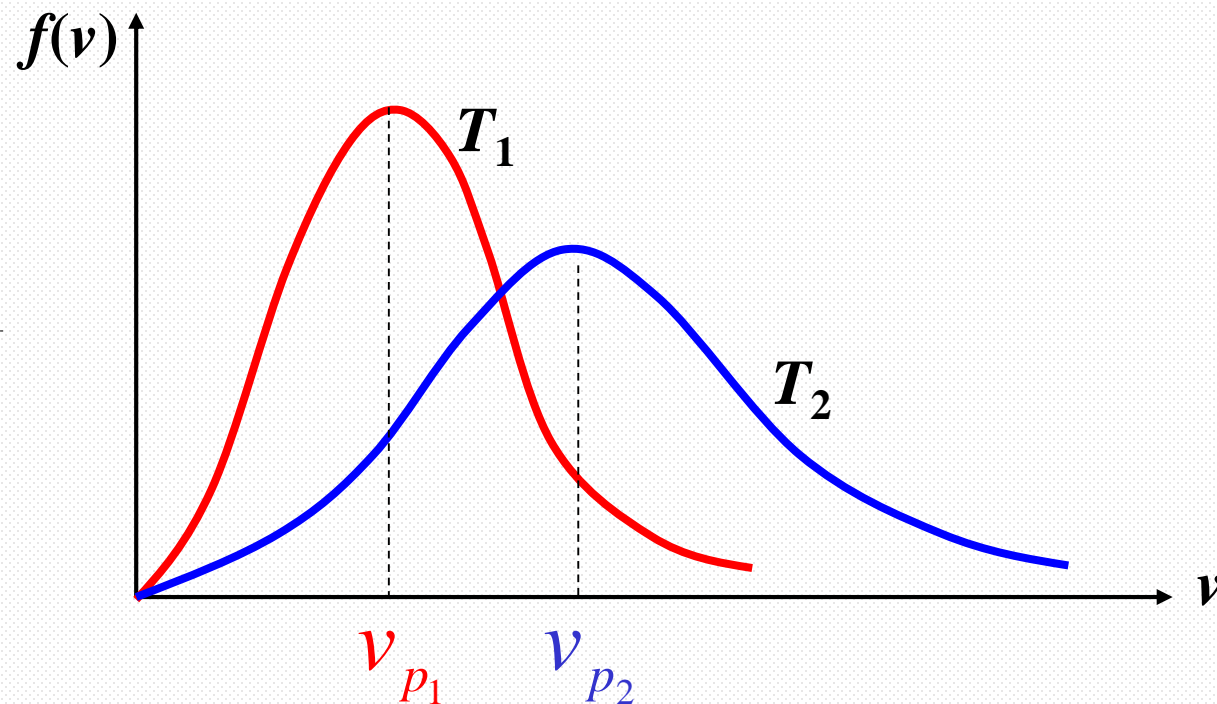


例5 (1) 图为同一种气体处于不同温度状态下的速率分布曲线，试问：哪一条曲线对应的温度高？(2) 图为同一温度下氧气和氢气的分布曲线，问哪条曲线对应的是氧气，哪条对应的是氢气？

解： (1) $T_1 < T_2$

(2) 红：氧
蓝：氢

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





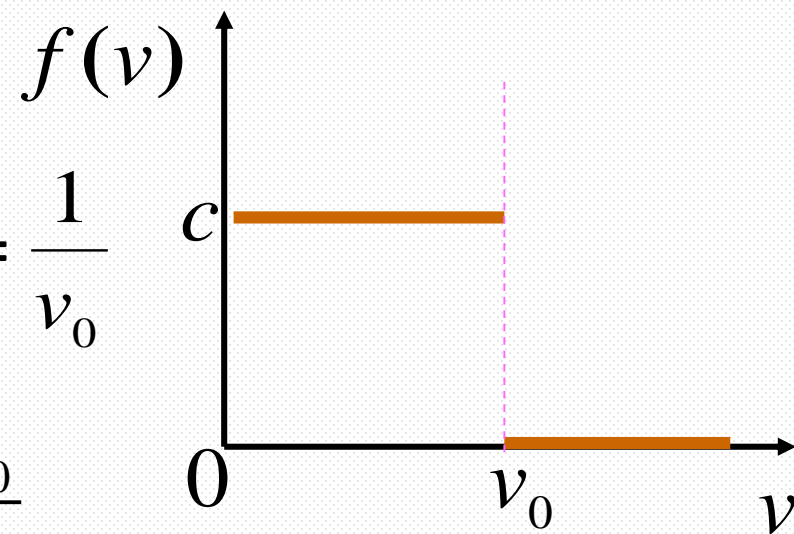
例6 有N个粒子，其速率分布函数为： $f(v) = \frac{dN}{Ndv} = c \quad (v_0 > v > 0)$
 $f(v) = 0 \quad (v > v_0)$

求：1)作速率分布曲线；2) 常数c；3) 粒子的平均速率

解：1) 速率分布曲线如图：

2) 常数c： $\int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad \int_0^{v_0} c dv = 1 \quad c = \frac{1}{v_0}$

3) 平均速率： $\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v)dv = \int_0^{v_0} v \cdot \frac{1}{v_0} dv = \frac{v_0}{2}$





四、麦克斯韦速率分布律的实验验证*

1920年之后，由于真空技术发展到了有一定水平，著名德国物理学家斯特恩用银蒸气分子束实验获得银分子有着确定的速度分布的信息，但未能给出定量的结果。



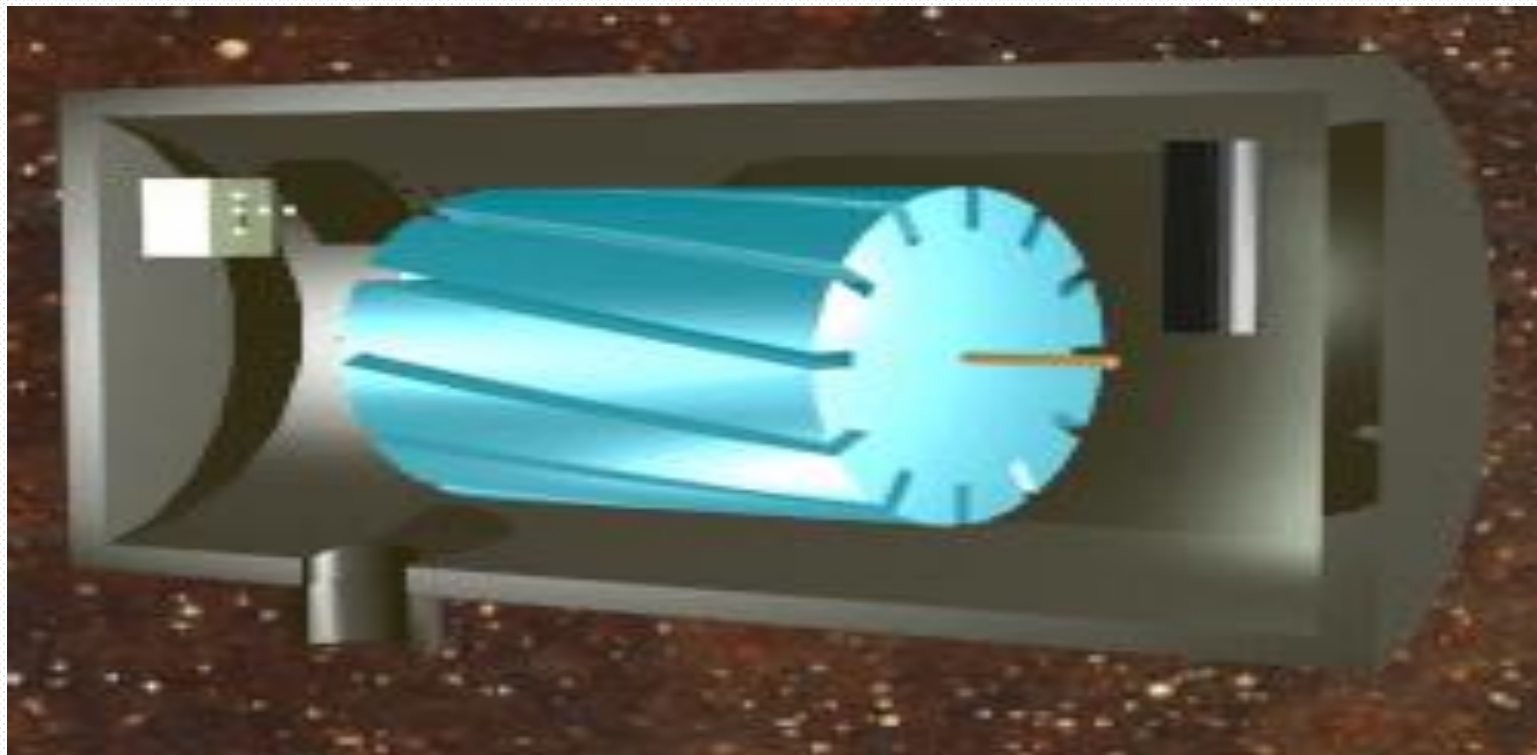
1934年：葛正权在 Bi_2 分解热测量方面，修正了前人的疏忽和错误，使用自己精心修改了的仪器和实验方法，取得了比前人精确得多的结果；**更为重要的是**，以实测数据定量地验证了麦克斯韦速度分布定律。

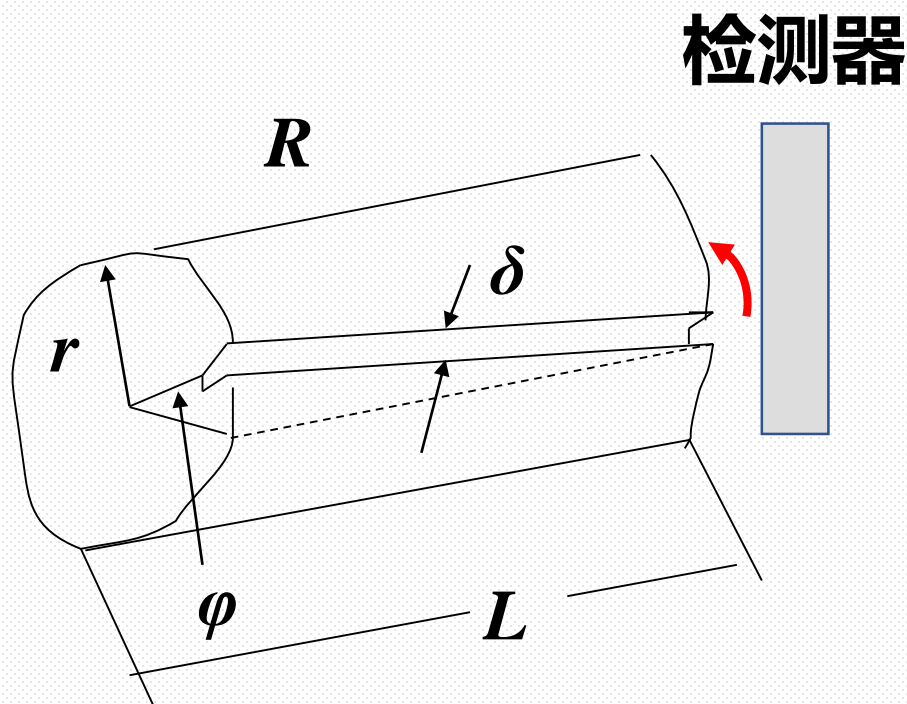
国际上公认他首先以精确的实验数据证明了该定律，他因此而获得美国物理学会和数学学会奖给的金钥匙各一把，并获哲学博士学位。

葛正权：1896-1988年



1955年，美国哥伦比亚大学的密勒和库什用较高分辨率，较强的分子射束和螺旋槽速度选择器，测量了铯蒸汽分子的速率分布。





只有满足一定条件的分子，才
通过**圆柱槽**狭缝射到**检测器**上。

$$vt = l, \quad \omega t = \varphi$$

$$\rightarrow v = \frac{\omega}{\varphi} l$$

因此，当圆柱先后以不同的角速度 ω_1 、 ω_2 等转动，检测器上可以记录具有不同速率分子的分子数（强度）。



实验结果表明：

- ① 分布在不同速率间隔内的分子数是不相同的；
- ② 大量分子其速率大小的分布却遵守着一定的统计规律。

与麦克斯韦分子速率分布理论曲线符合得很好！

