

6.5 麦克斯韦速率分布定律

气体中个别分子的速度大小和方向完全是偶然的,但平衡态下,气体分子的速度分布遵从一定的统计规律——**麦克斯韦速度分布定律**.若不考虑分子速度的方向,这个规律就成为**麦克斯韦速率分布定律**.

1859年,**麦克斯韦**用概率论导出了气体分子速率分布定律,后由**玻尔兹曼**使用经典统计力学理论导出.

1920年**史特恩**用分子束实验,获得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年中国留学生**葛正权**在伯克利首次获得此定律的**精确实验验证**.此成功经报界报道,当时闻名欧美,在很大程度上改变了外国人眼中“**中国留学生只会读书不能动手,我们不欢迎**”的形象,对当时欧美中国留学生有极大的影响和鼓舞.

葛正权，1921年毕业于南京高等师范学校，1930年入旧金山伯克莱加州大学攻读博士学位，研究课题是以分子束方法证明麦克斯韦速率分布率。经过近一年努力，与前人一样毫无进展，合作者也离开。但他婉拒拒绝导师换题目的建议，继续研究，在第三年取得成功，国际上公认他首先以精确的实验数据证明了该定律。葛正权的成功在很大程度上改变了当时中国学者在外国人眼中的地位，极大鼓舞了当时的欧美中国留学生。



葛正权 (1896-1988)

抗战爆发后，他1933年回国执教于武汉大学，后奔赴一线，就任航空委员会第一气体制造所所长，于1939年5月正式开工制出了氧气，解决了空军高空作战用氧的难题。

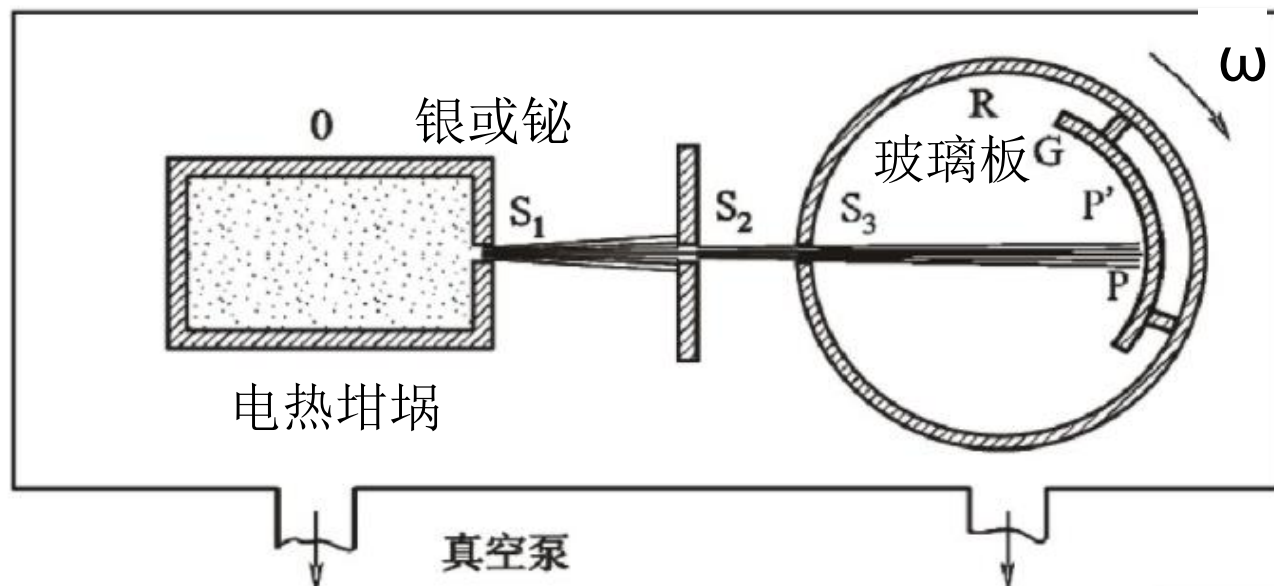
抗战胜利后，葛正权潜心于国防科学研究，靠着美军留下的雷达车和器材，在南京登隆巷办起了雷达修理所，后又在南京妙耳山建起了中国第一个雷达研究所，并被委任为所长，从此中国有了自己的雷达研究和雷达生产工业。

1949年国民党逃离南京时，曾命令葛正权将雷达研究所迁到台湾，历经种种困难，他保住了装备并训练雷达技术人员180人，后来组建了中国人民解放军的雷达部队。

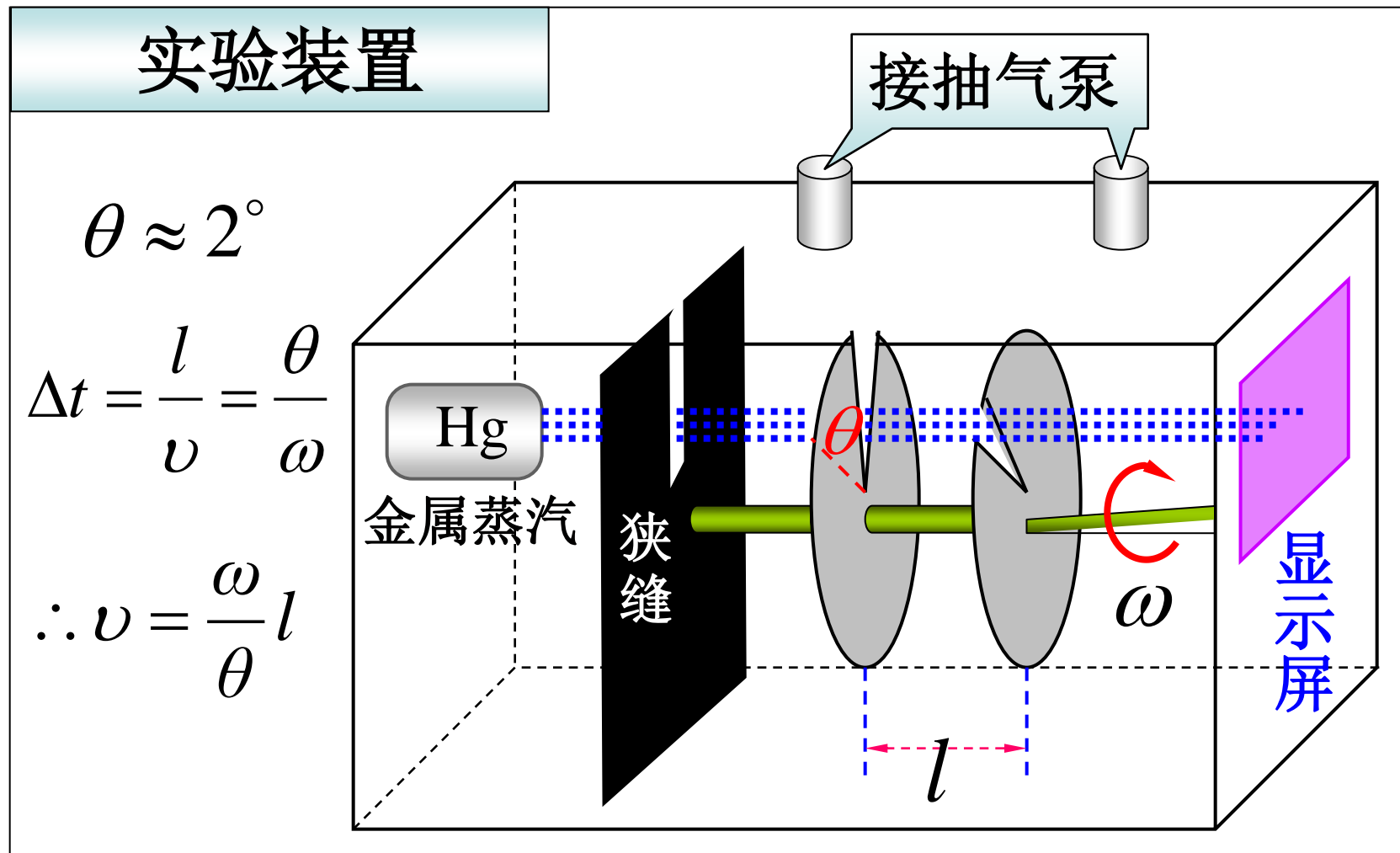
1950年抗美援朝，他又奉命把雷达部队调往东北布防，严守鸭绿江大桥。



◆ 葛正权实验装置



一. 测定气体分子速率分布的实验

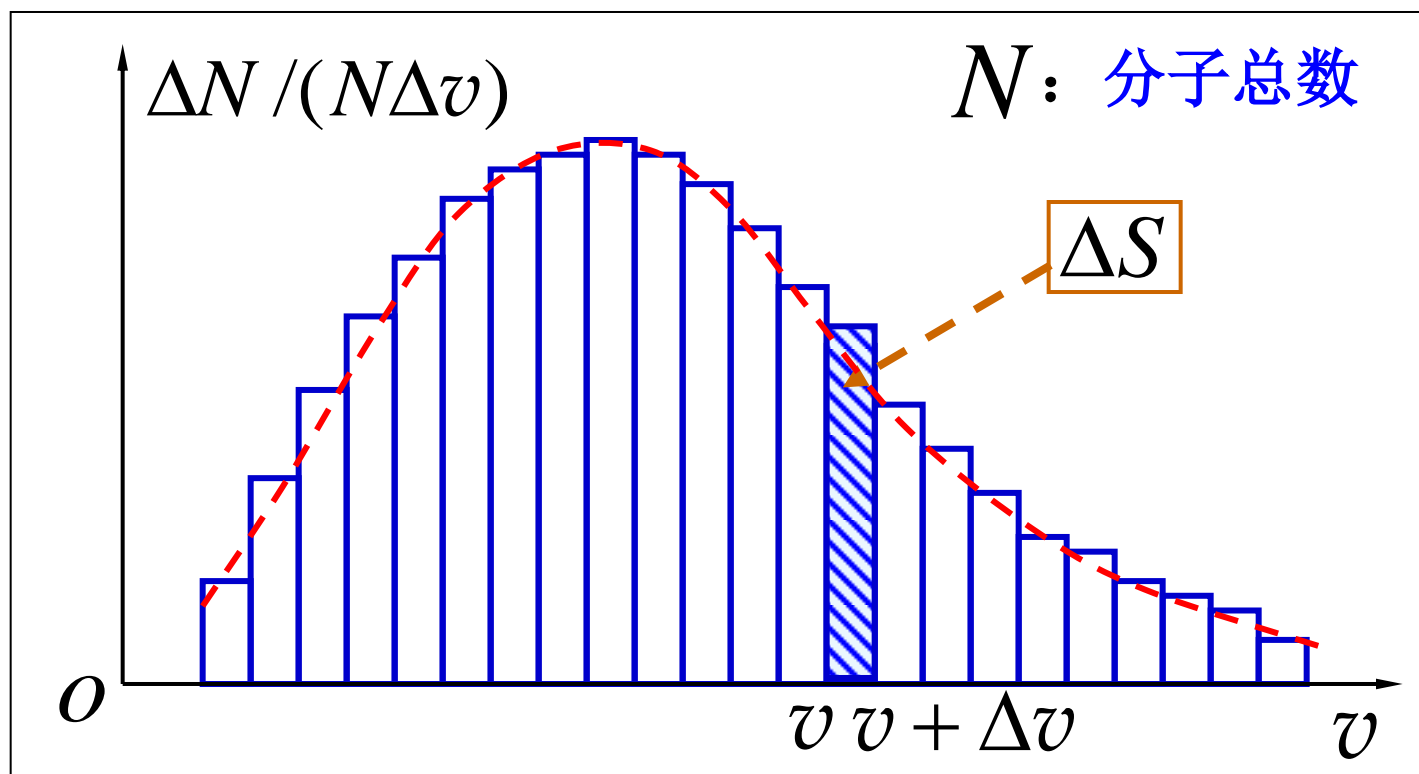


- 用两个同速转动的圆盘来筛选符合要求的分子(金属蒸汽).
- 对于一定的角速度 ω , 只有 v 满足选择条件的分子才能通过狭缝.
- 改变 ω , 测量不同速率范围的分子经过狭缝后的强度 $\Delta N/N$.

氧气分子在 0℃ 时的分子速率分布

$v \text{ (m / s)}$	$\Delta N / N \text{ (\%)}$
100以下	1.4
100—200	8.1
200—300	16.5
300—400	21.4
400—500	20.6
500—600	15.1
600—700	9.2
700—800	4.8
800—900	2.0

二. 气体分子速率分布



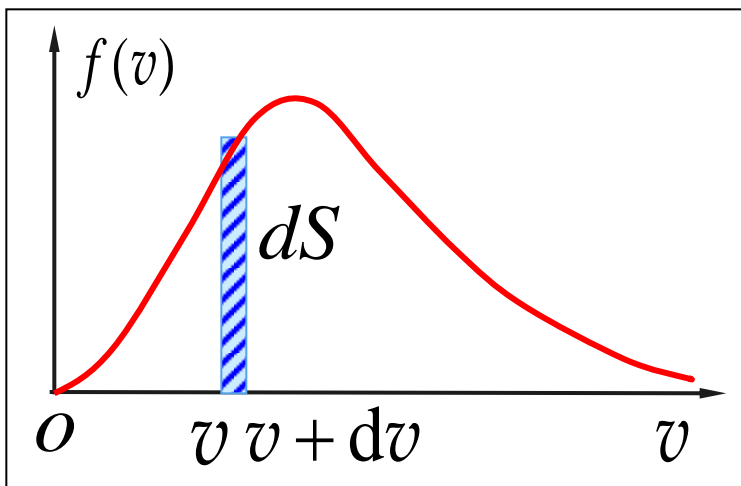
ΔN 为速率在 $v \rightarrow v + \Delta v$ 区间的分子数.

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 (或: 对每个分子而言, 表示其速率在 $v \rightarrow v + \Delta v$ 区间的概率)

$$\Delta S = \frac{\Delta N}{N}$$

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 $f(v)$ 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分子数的**百分比** (对每个分子, 表示其速率在 v 附近单位速率区间的**概率**) .

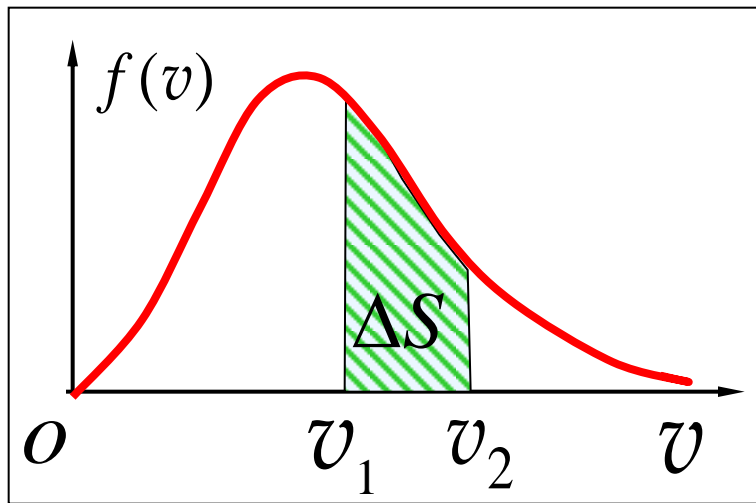
$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = dS$$

$f(v)dv$ 表示速率在 $v \rightarrow v+dv$ 区间的分子数占总分子数的**百分比** (对每个分子, 表示其速率在 $v \rightarrow v+dv$ 区间的**概率**)



归一化条件

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



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

$$dN = N f(v)dv$$

表示速率在 $v \rightarrow v+dv$ 区间的分子数.

$\Delta N_{v_1 \rightarrow v_2} = \int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv$ 表示速率在 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间的分子数.

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

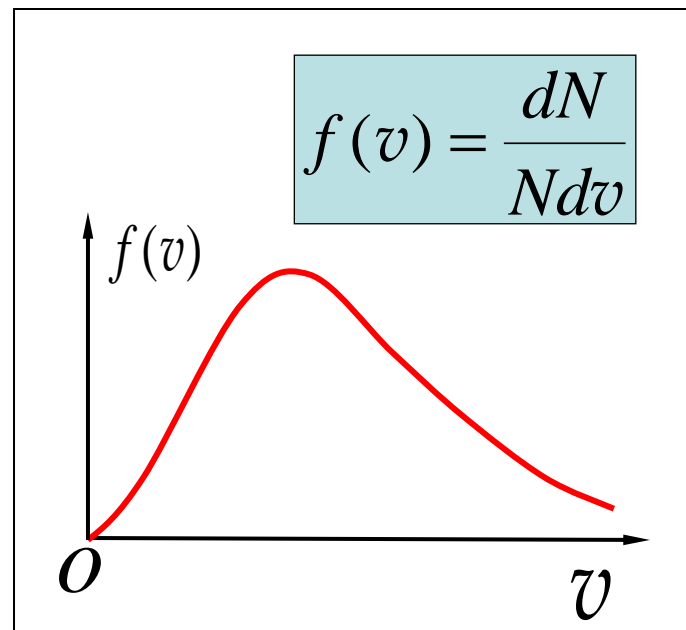
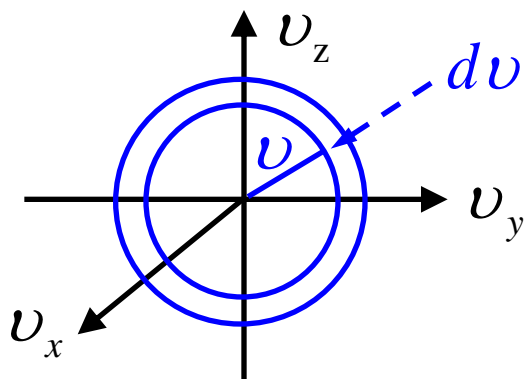
表示速率在 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间的分子数占总分子数的百分比
(对每个分子, 表示其速率在 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间的概率).

三. 麦克斯韦气体速率分布定律 (Maxwell's speed distribution law)

1859年麦克斯韦用概率论导出了气体分子速率分布定律，后由玻尔兹曼使用经典统计力学理论导出。

麦克斯韦分布函数 $f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2$

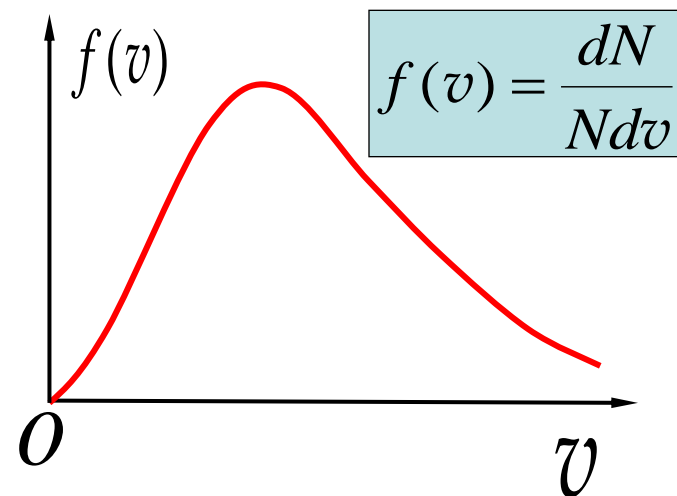
$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \underbrace{4\pi v^2 dv}_{\text{(速度空间体积元)}}$$



意义: $dN/N = f(v) dv$ 表示热平衡状态下理想气体的速率位于 $v \rightarrow v+dv$ 区间的分子数占总分子数的百分比。

分布函数的曲线特征及意义:

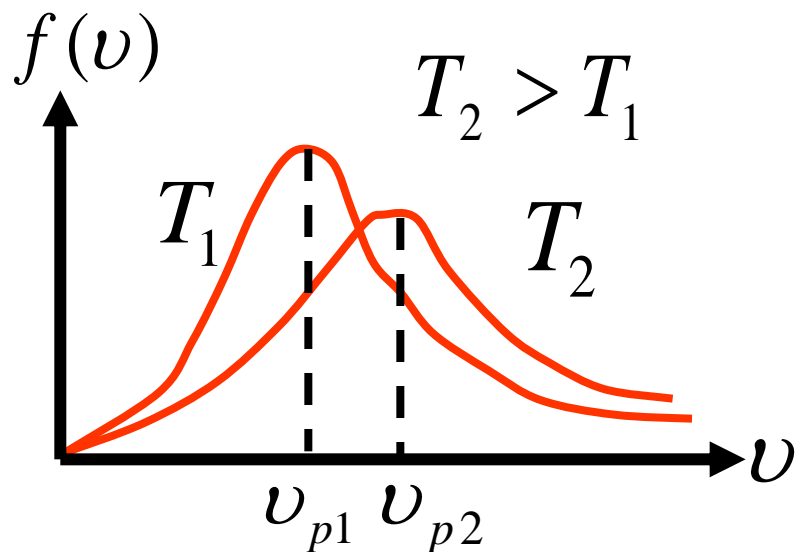
1) 分子速率可取 $0-\infty$ 范围内各种可能值, 但所占比率不同, 具有中等速率的分子数所占比率较大, 两边的分子数所占比率较小.



2) $f(v)$ 满足归一化条件 $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$

即: 分布函数曲线下所包围的面积为 1.

3) 存在最概然速率(最可几速率) v_p — 分布曲线的峰值所对应的速率. 随着温度 T 的升高, 速率大的分子数增多, 最概然速率 v_p 增大, 曲线也渐趋平坦.



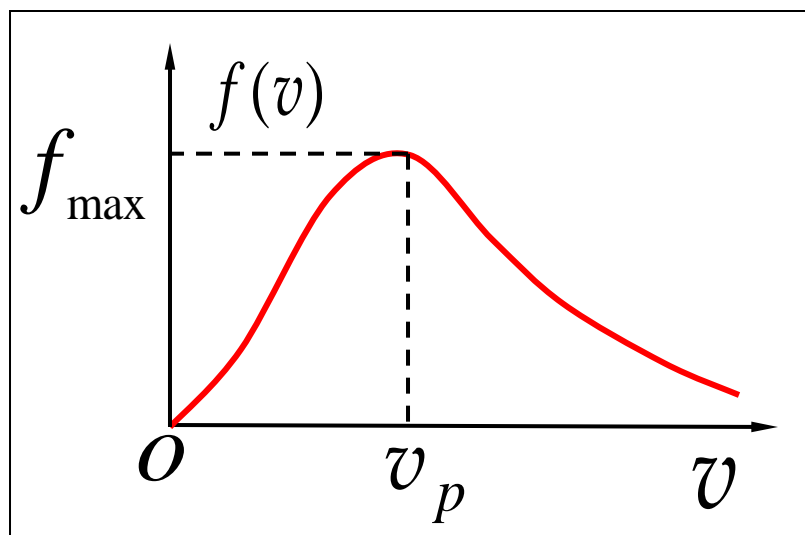
四. 三种统计特征速率

1) 最概然速率 v_p (the most probable speed)

$$\text{令 } \left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0$$

$$\frac{d}{dv} \left[\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 4\pi v^2 \right] = 0$$

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



最概然速率 v_p : 分布曲线的峰值所对应的速率

物理意义

在一定温度下, 气体分布在最概然速率 v_p 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的百分比最大.

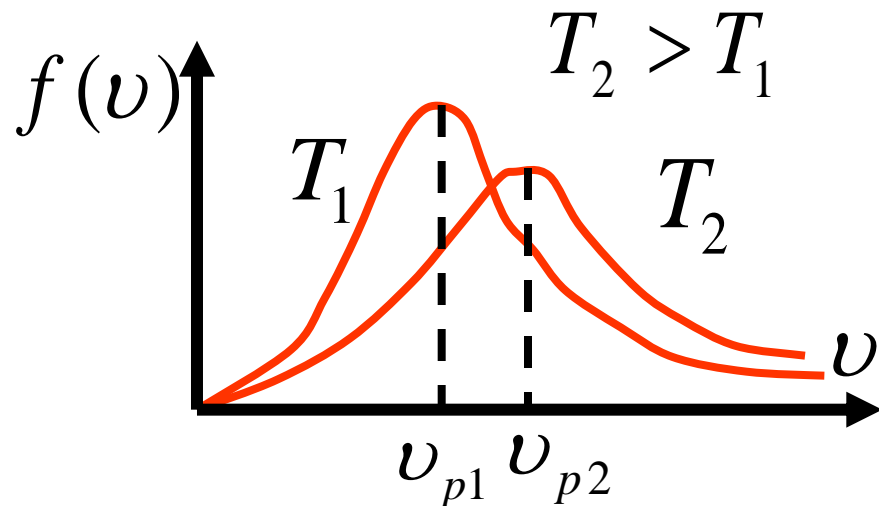
讨论: $f(v)$ 随 T 和 m 的变化关系

(a) 不同温度, 同种气体

$T_2 > T_1$, or $T_2 < T_1$?

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \propto \sqrt{T}, \frac{1}{\sqrt{m}}$$

$$\because v_{p2} > v_{p1}, \therefore T_2 > T_1$$



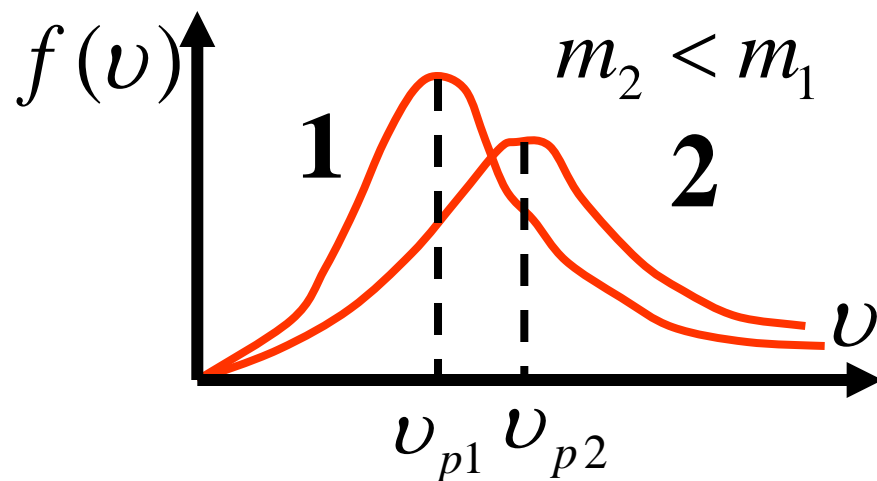
随着温度的升高, 最可几速率 v_p 增大, 曲线渐趋平坦.

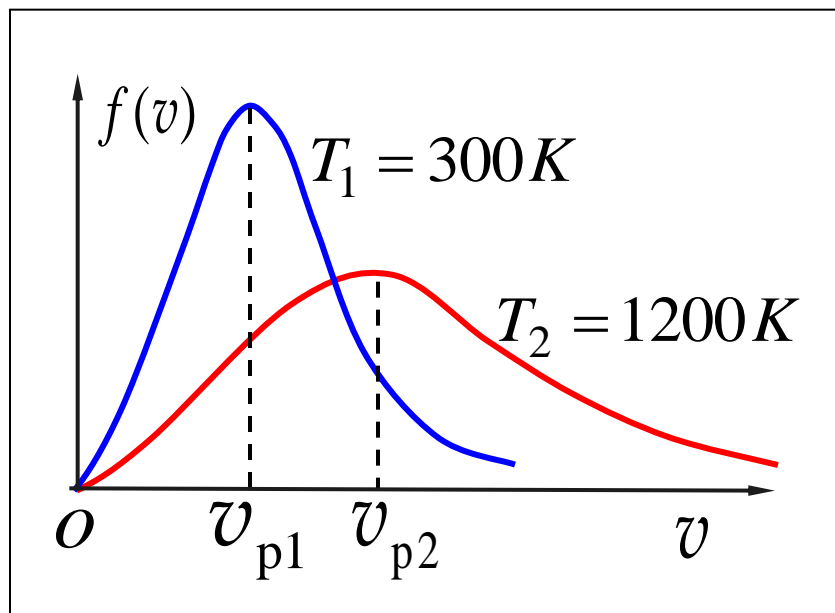
(b) 相同温度, 不同种气体

哪个是 O_2 , 哪个是 H_2 ?

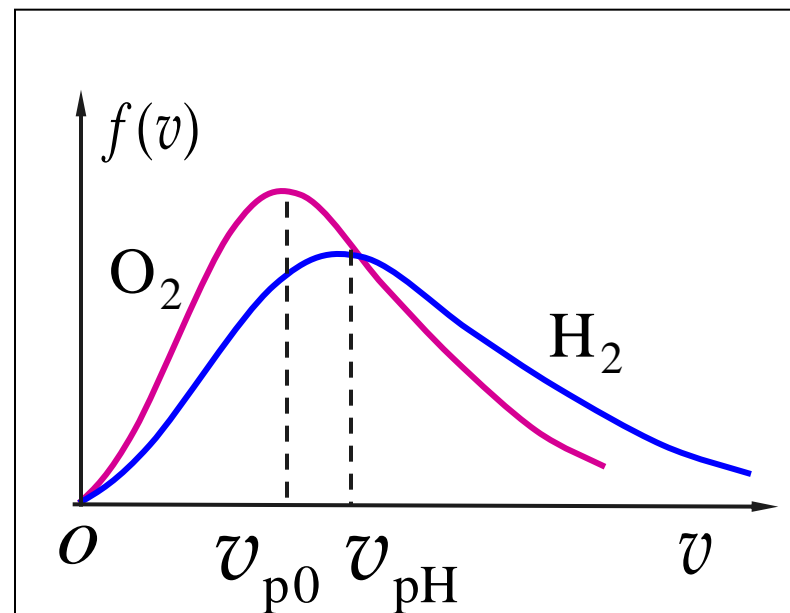
$$\because v_{p2} > v_{p1}, \therefore m_2 < m_1$$

\Rightarrow 1 是 O_2 , 2 是 H_2





N_2 分子在不同温度下的速率分布



同一温度下不同气体的速率分布

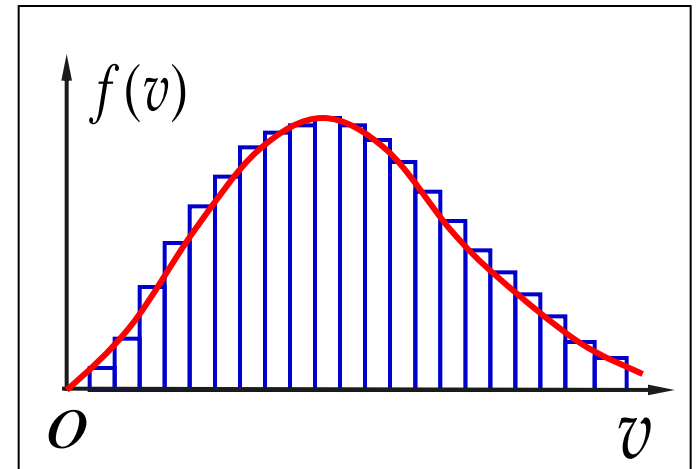
2) 平均速率 \bar{v} (average speed)

$$\bar{v} = \frac{v_1 dN_1 + v_2 dN_2 + \cdots + v_i dN_i + \cdots + v_n dN_n}{N}$$

$$= \frac{\int_0^N v dN}{N} = \int_0^N v \frac{dN}{N}$$

$$= \int_0^\infty v f(v) dv$$

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



$$\bar{v} \approx 1.60 \sqrt{\frac{kT}{m}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

分子速率的任意函数 $\varphi(v)$ 的统计平均值:

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

例:

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

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

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{v} f(v) dv = \overline{\left(\frac{1}{v}\right)}$$

3) 方均根速率 $v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}}$ (root-mean-square speed, rms speed)

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

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

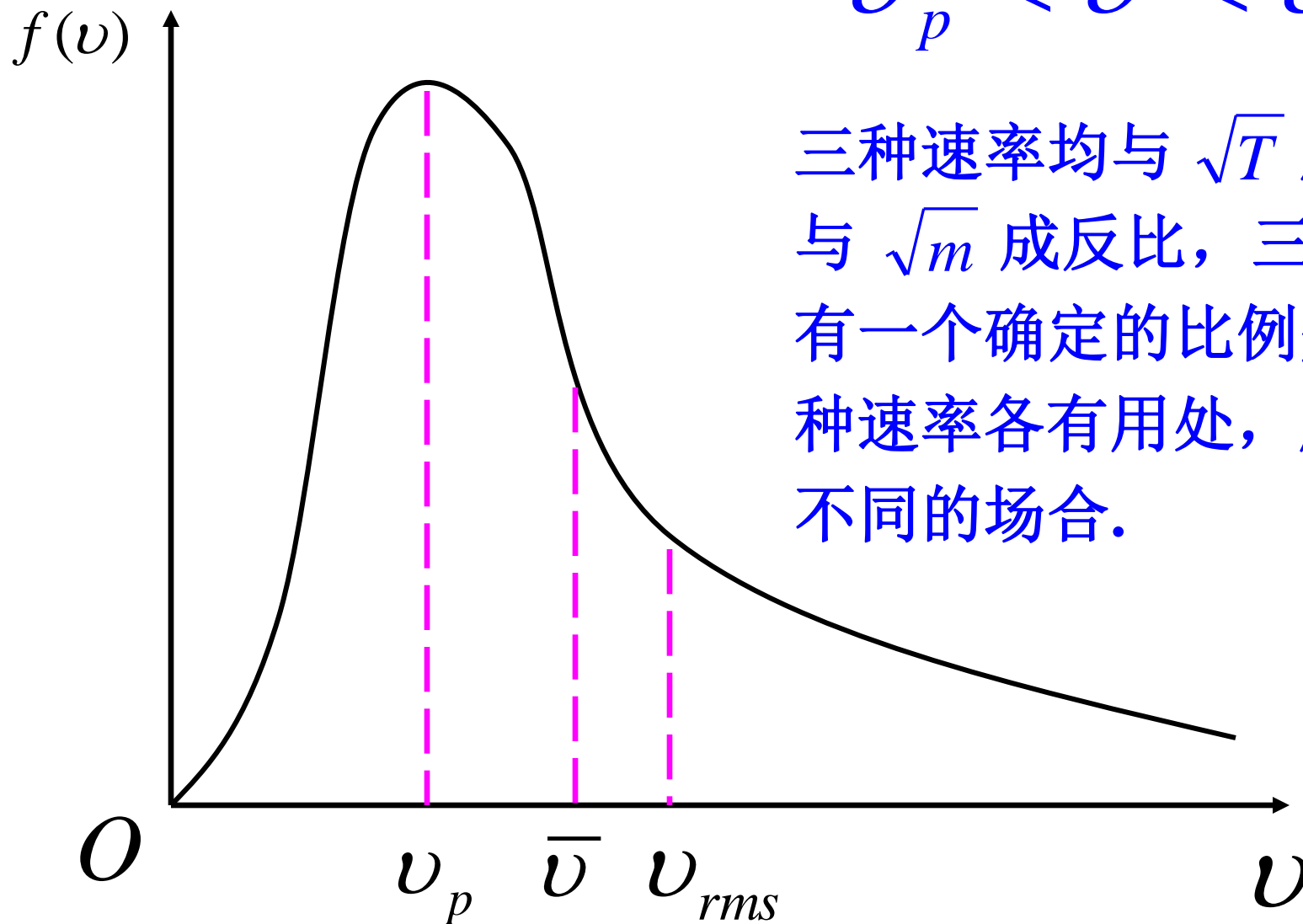
三种特征速率
的比较:

$$v_p < \bar{v} < v_{rms}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{kT}{m}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} \\ \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{kT}{m}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} \\ v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{kT}{m}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} \end{array} \right.$$

三种特征速率比较

$$v_p < \bar{v} < v_{rms}$$



三种速率均与 \sqrt{T} 成正比，
与 \sqrt{m} 成反比，三者之间
有一个确定的比例关系；三
种速率各有用处，应用于
不同的场合。

讨论

麦克斯韦速率分布中最概然速率 v_p 的概念

下面哪种表述正确？

(A) v_p 是气体分子中大部分分子所具有的速率.

(B) v_p 是速率最大的速度值.

(C) v_p 是麦克斯韦速率分布函数的最大值.

★ (D) 速率大小与最概然速率相近的气体分子的比率最大.

例1. 说出下列各式的物理意义

$$(1) f(v) = \frac{dN}{Nd v}$$

速率 v 附近单位速率区间的
分子数占总分子数的百分比

$$(2) f(v)dv = \frac{dN}{N}$$

速率在 $v \sim v+dv$ 区间的分
子数占总分子数的百分比

$$(3) \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \int \frac{dN}{N} = \frac{\Delta N_{v_1 \rightarrow v_2}}{N}$$

速率在 $v_1 \sim v_2$ 区间的分
子数占总分子数的百分比

$$(4) N f(v) = N \frac{dN}{Nd v} = \frac{dN}{dv}$$

速率 v 附近单位速率区间的
分子数

$$(5) N f(v)dv = N \frac{dN}{N} = dN$$

速率在 $v \sim v+dv$ 区间的
分子数

$$(6) \int_{v_1}^{v_2} N f(v)dv = \int N \frac{dN}{N} = \Delta N_{v_1 \rightarrow v_2}$$

速率在 $v_1 \sim v_2$ 区间的
分子数

$$(7) \quad nf(v)dv = \frac{N}{V} \frac{dN}{N} = \frac{dN}{V}$$

单位体积中速率在 $v \sim v+dv$ 区间的分子数

$$(8) \quad \int_0^\infty v f(v) dv = \bar{v}$$

分子(在整个速率区间)的平均速率

$$(9) \quad \int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v dN}{N}$$

是否等于 $v_1 \sim v_2$ 区间分子的平均速率? 否! (见例2)

$$\bar{v}_{v_1 \rightarrow v_2} = \frac{\sum_{v_1}^{v_2} v_i \Delta N_i}{\Delta N_{v_1 \rightarrow v_2}} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v dN}{\Delta N_{v_1 \rightarrow v_2}} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v dN}{\int_{v_1}^{v_2} dN} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v N f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

$$(10) \quad \int_0^\infty \frac{1}{v} f(v) dv = \overline{\left(\frac{1}{v}\right)}$$

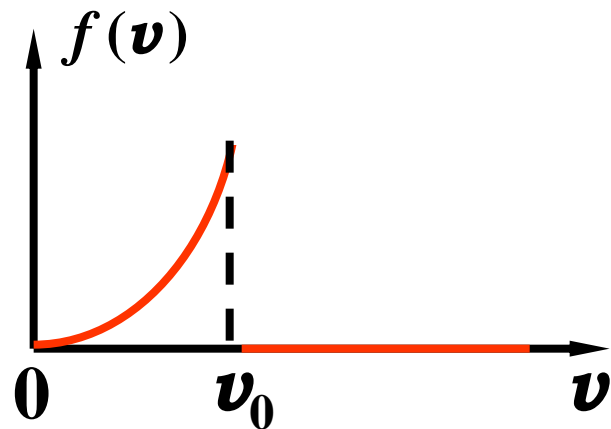
速率倒数 $1/v$ 的统计平均值

$$(11) \quad \int_0^{v_p} f(v) dv = \int \frac{dN}{N} = \frac{\Delta N_{0 \rightarrow v_p}}{N}$$

速率在 $0 \sim v_p$ 区间的分子数占总分子数的百分比

例2. 设某气体的速率分布函数为

$$f(v) = \begin{cases} av^2, & (0 \leq v \leq v_0) \\ 0, & (v > v_0) \end{cases}$$



求：(1) 常量 a 和 v_0 的关系

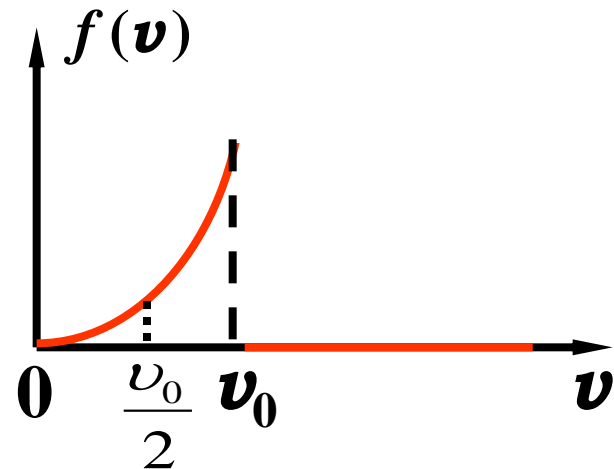
(2) 平均速率 \bar{v}

(3) 速率在 $0 - \frac{v_0}{2}$ 之间分子的平均速率 \bar{v}'

解：(1) 由归一化条件 $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$

$$\therefore \int_0^{v_0} av^2 dv = 1 \quad \text{得} \quad a = \frac{3}{v_0^3}$$

$$f(v) = \begin{cases} av^2, & (0 \leq v \leq v_0) \\ 0, & (v > v_0) \end{cases}$$



(2) 平均速率 \bar{v}

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{v_0} av^3 dv = \frac{3}{4} v_0$$

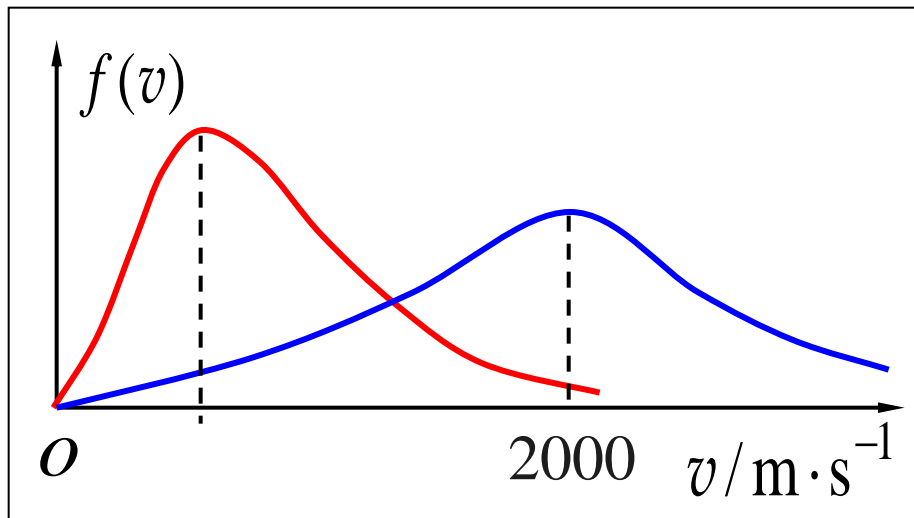
(3) 速率在 $0 - \frac{v_0}{2}$ 之间分子的平均速率 \bar{v}'

$$\bar{v}' = \frac{\int_0^{v_0/2} v dN}{\Delta N_{0 \rightarrow v_0/2}} = \frac{\int_0^{v_0/2} v dN}{\int_0^{v_0/2} dN} = \frac{\int_0^{v_0/2} v \cdot N f(v) dv}{\int_0^{v_0/2} N f(v) dv} = \frac{\int_0^{v_0/2} v f(v) dv}{\int_0^{v_0/2} f(v) dv}$$

$$\Rightarrow \bar{v}' = \frac{3}{8} v_0 = \frac{3}{4} \cdot \frac{v_0}{2}$$

注意: $\bar{v}' \neq \frac{1}{N} \int_0^{v_0/2} v dN = \int_0^{v_0/2} v f(v) dv$

例3. 如图示两条 $f(v) \sim v$ 曲线分别表示氢气和氧气在**同一温度下**的麦克斯韦速率分布曲线，从图上数据求出氢气和氧气的最可几速率。



$$\text{解: } v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

$$\because \mu(\text{H}_2) < \mu(\text{O}_2)$$

$$\therefore v_p(\text{H}_2) > v_p(\text{O}_2)$$

$$\therefore v_p(\text{H}_2) = 2000 \text{ m/s}$$

$$\therefore v_p(\text{O}_2) = 500 \text{ m/s}$$

$$\frac{v_p(\text{H}_2)}{v_p(\text{O}_2)} = \sqrt{\frac{\mu(\text{O}_2)}{\mu(\text{H}_2)}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$



例.4 容器内储有氮气，其压强为 $p = 1 \text{ atm}$ ，温度为 27°C ，试求：

(1) 分子的平均平动动能、平均转动动能、(总)平均动能以及系统的摩尔内能；

(2) 分子的平均速率 \bar{v} 、最概然速率 v_p 和方均根速率 $\sqrt{v^2}$ 。

解：(1) $\bar{\varepsilon}_t = \frac{t}{2} kT = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 6.21 \times 10^{-21} \text{ (J)}$

$$\bar{\varepsilon}_r = \frac{r}{2} kT = \frac{2}{2} kT = 1 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 4.14 \times 10^{-21} \text{ (J)}$$

$$\bar{\varepsilon}_k = \bar{\varepsilon}_t + \bar{\varepsilon}_r = \frac{i}{2} kT = \frac{5}{2} kT = \frac{5}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 1.04 \times 10^{-20} \text{ (J)}$$

$$E_{mol} = \frac{i}{2} RT = \frac{5}{2} \times 8.31 \times 300 = 62325 \text{ (J)}$$

(2) $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 1.60 \times \sqrt{\frac{8.31 \times 300}{28 \times 10^{-3}}} = 477 \text{ (m/s)}$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.31 \times 300}{28 \times 10^{-3}}} = 422 \text{ (m/s)}$$

$$v_{ms} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{28 \times 10^{-3}}} = 517 \text{ (m/s)}$$

例5、讨论气体分子的碰壁数（单位时间内与单位面积器壁碰撞的分子数）

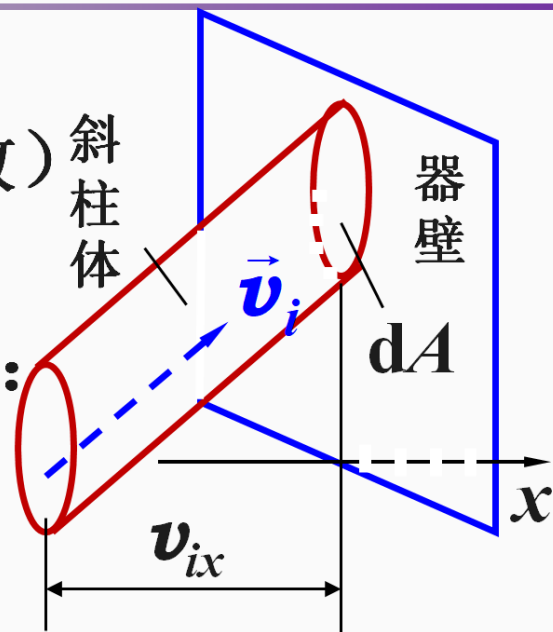
解：先分组，每组分子具有相同的 \vec{v}_i ，单位时间内该组碰到 dA 的分子数为：

$$dN_i = n_i v_{ix} dA$$

单位时间内所有组碰到 dA 上的分子数：

$$\sum_{(v_{ix} > 0)} \frac{N_i}{V} v_{ix} dA = \frac{N}{V} \frac{1}{2} \frac{\sum_{(v_{ix} > 0)} N_i v_{ix}}{N/2} dA = n \frac{1}{2} \bar{v}_x dA$$

$$\text{故碰壁数: } \Gamma = n \frac{1}{2} \bar{v}_x = \frac{1}{4} n \bar{v} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$



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

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

$$\overline{v_x} = \frac{\int_0^\infty v_x n f(v_x) dv_x}{\int_0^\infty n f(v_x) dv_x} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} = \frac{1}{2} \overline{v}$$

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

有了气体的碰壁数，就可以讨论气—固系统的吸附

一般而言，化学吸附的速率 r_a 取决于三个因素：

①分子对单位面积的碰撞数

②吸附活化能 E_a ，碰撞的分子须能量超过 E_a 才可能被吸附，这种分子只占一部分，需要乘个因子

③必须碰撞到表面空着的活性点才能被吸附，因此有效碰撞与尚未被覆盖的空白部分 $f(\theta)$ 有关，

$$r_a \propto \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} f(\theta) e^{-\frac{E_a}{RT}}$$