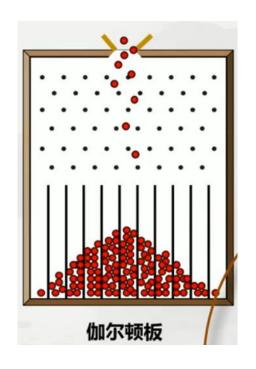
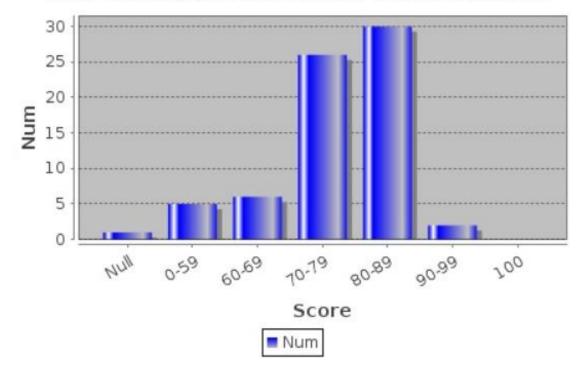
某个分子的运动方向和速率遵循力学规律,存在偶然性。

大量分子的平衡态速率分布遵循统计规律。

涨落现象: 观测值与统计值存在偏差。



The BarChart of Score Distribution

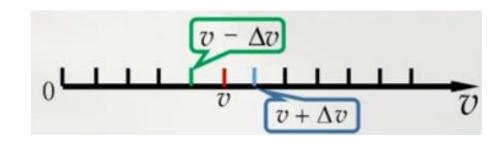


研究分子速率分布:按照速率区间分组。

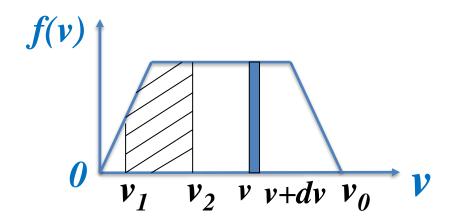
N: 气体分子总数

dN₁: 速率分布在某区间

υ~υ+dυ内的分子数



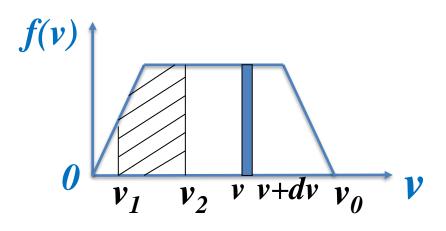
dN,,/N:此区间内的分子数占总分子数的百分比。



速率分布函数: 速率 v 附近的单位速率区间内分子数,

占总分子数的比率。

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



归一化条件:

$$\int_0^N \frac{\mathrm{d} N_{\upsilon}}{N} = \int_0^\infty f(\upsilon) \mathrm{d} \upsilon = 1$$

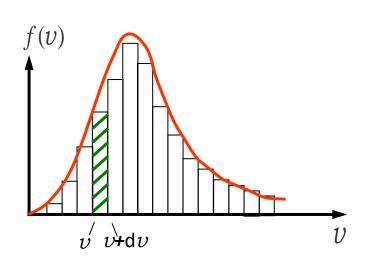
单个粒子的速度由于碰撞不断变化。大量粒 子中处某一特定速度范围内的比例几乎不变。

1858年麦克斯韦理论推导出理想气体平衡态的 速率分布函数:

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

m——分子质量

k——Boltzmann常量 T——温度





麦克斯韦(1831-1879),英国 人。经典电动力学的创始人, 统计物理学的奠基人之一

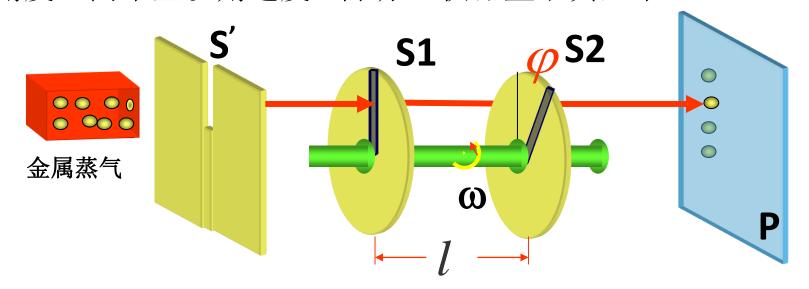


1861年世界上第一张彩色照片 苏格兰花格尼缎带

气体分子速率分布的实验测定:

兰眉尔脱实验

两个共轴旋转的金属盘上分别有等宽的狭缝,两个狭缝错开一定角度。两个盘以角速度 ω 转动。 仪器置于真空中。



不是所有速率的分子都能通过分子筛的。可通过的分子速率需满足关系:

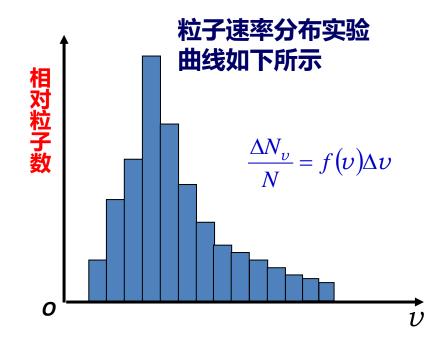
$$\frac{l}{v} = \frac{\varphi}{\omega} \qquad v = \frac{l}{\phi} \alpha$$

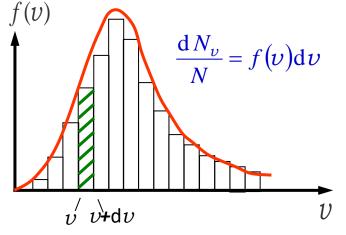
改变 ω等可让不同速率的分子通过,分别测出分子束强度。

下面列出了Hg分子在某温度时不同速率的分子数占总分子的百分比。

U(m/s)	ΔN/N%
90以下	6.2
90 — 140	10.32
140 — 190	18.93
190 — 240	22.70
240 — 290	18.30
290 — 340	12.80
340 — 390	6.2
390以上	4.0

$$\Delta v = 50 m/s$$

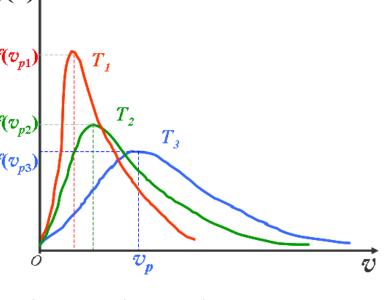




最概然速率
$$v_{P}$$
 $\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_{P}} = 0 \implies v_{p} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

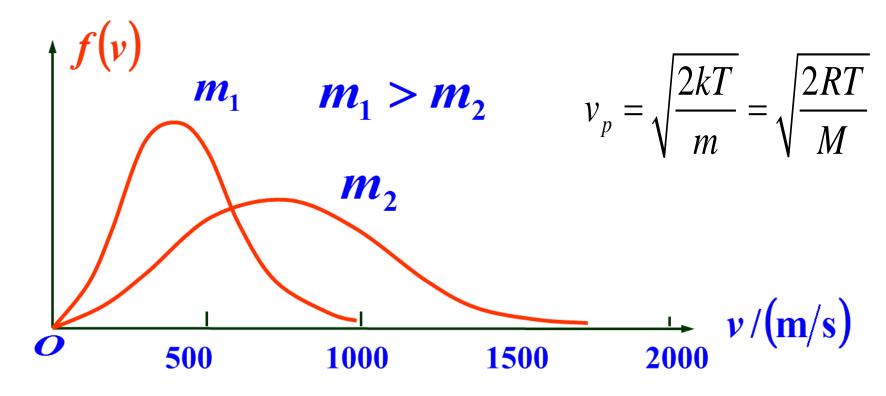
最概然分布:
$$f(v_p) = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{8m}{\pi kT}}$$
 $f(v_{p1})$

- (1) v_p 随 T 升高增大,随m增大而减小。 $f(v_p)$
- (2) 温度越高,速率大的分子数越多



氧气73K,氧273K,氢273K

麦克斯韦速率分布和气体分子质量 m 的关系



相同温度下,不同质量气体分子的麦克斯韦速率分布曲线

分子速率的三种统计平均值

(1) 方均根速率: 压强, 温度, 平动动能

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

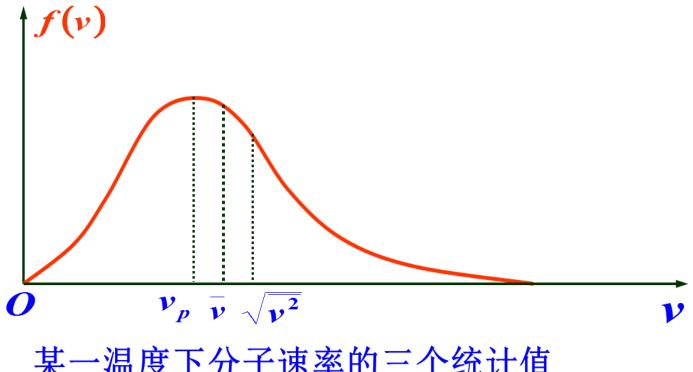
$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

(2) 平均速率: 分子输运,自由程

$$\bar{v} = \int_{0}^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

(3) 最概然速率: 分子速率分布

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}v}\Big|_{v=v_p} = 0 \qquad v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1 \cdot 41\sqrt{\frac{RT}{M}}$$



某一温度下分子速率的三个统计值

$$\sqrt{\overline{v^2}} > \overline{v} > v_p$$

2020年度天津市职工月平均工资为6777元

例题:

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

气体中速率在v-v+dv间的分子数的比率

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

分布在v附近 v-v+dv间隔内的分子数

$$\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} dN$$
 速率分布在 v1—v2 之间的分子数

例题: H₂在0℃时方均根速率、平均速率和最概然速率

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.3 \times 273}{2 \times 10^{-3}}} = 1843 \text{m/s}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1698 \text{m/s}$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1502$$
m/s

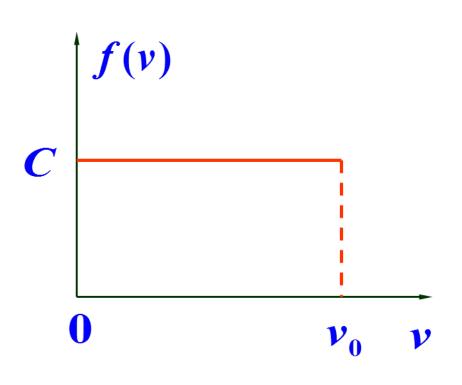
例题: 大量粒子的速率分布曲线如

图所示,求: (1)C; (2)平均速率、方均

根速率。

解: (1)由速率分布曲线可得:

$$\begin{cases} f(v) = C & \left(0 \le v \le v_0\right) \\ f(v) = 0 & \left(v > v_0\right) \end{cases}$$



根据速率分布的归一化条件,可得:

$$\int_0^\infty f(v) dv = 1 \qquad \longrightarrow \int_0^{v_0} C dv = 1 \qquad \longrightarrow C = \frac{1}{v_0}$$

(2)粒子的平均速率

$$\overline{v} = \int_0^{v_0} v f(v) dv = \int_0^{v_0} v C dv = \frac{1}{v_0} \int_0^{v_0} v dv = \frac{v_0}{2}$$

$$\overline{v^2} = \int_0^{v_0} v^2 f(v) dv = \int_0^{v_0} v^2 C dv = \frac{1}{v_0} \int_0^{v_0} v^2 dv = \frac{v_0^2}{3}$$

粒子的方均根速率

$$\sqrt{v^{2}} = \frac{v_{0}}{\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}v_{0}}{3}$$

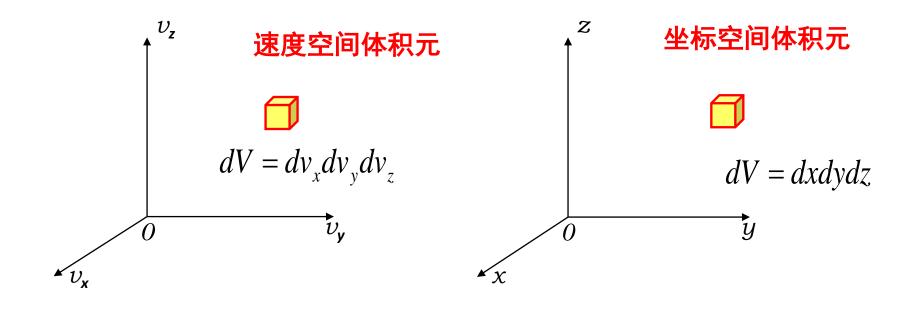
作业: 3.22

3.7 玻耳兹曼分布 (了解)

麦克斯韦速率分布中分子只有动能。但如果气体在重力场中运动? 玻尔兹曼考虑了分子既有动能又有势能的情况。

动能是速度的函数,势能是位置的函数。

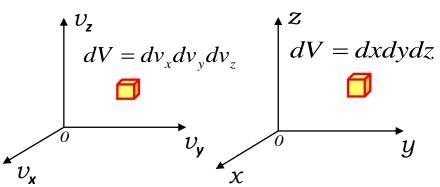
既要考虑分子的速度分布,又要考虑空间分布。



3.7 玻耳兹曼分布 (了解)

玻尔兹曼分布:

分子数在平衡态按能量的分布。



$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-\varepsilon}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy d_z$$

总能量
$$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$$

 ε_k : 动能 ε_p : 势能

能量最低原理!

 n_0 : $\varepsilon_p = 0$ 处,单位体积内的分子总数(包含各种速度)。

3.7 等温气压公式 (了解)

空间体积元内的分子数 (对速度空间积分)

$$dN' = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \iiint e^{\frac{-\varepsilon_{\kappa}}{kT}} dv_{\chi} dv_{y} dv_{z} e^{\frac{-\varepsilon_{n}}{kT}} dx dy dz$$

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

单位体积内的分子数:

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

重力场中的分子分布:

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

等温气压公式:

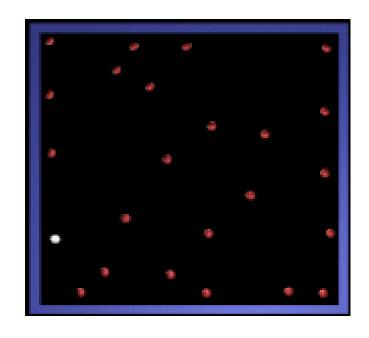
$$p = nkT p = n_0kTe^{-\frac{mgz}{kT}} = p_0e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

升高100米,大气压强降低133帕,可粗略估计高度变化。

氮气常温时平均速率达到476m/s, 大于声速。但气味的传递速度?

平均自由程: λ̄

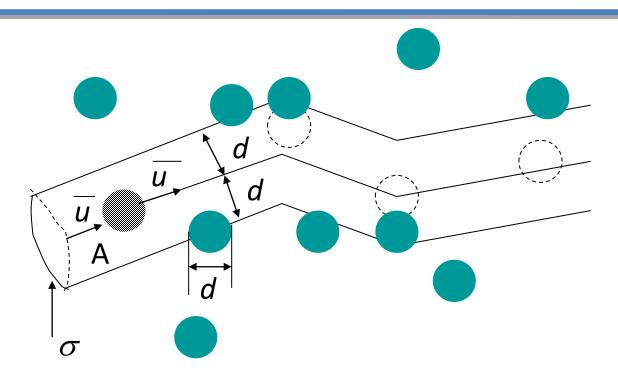
一个分子连续两次碰撞之间经历的平均自由路程。



平均碰撞频率:

一个分子单位时间里受到平均碰撞次数Z

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



设直径为d的分子A 以相对平均速率v 运动,其它分子静止。运动方向上,以 d 为半径的圆柱体内分子都将与分子A 碰撞。该圆柱体的面积 σ 叫碰撞截面

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

碰撞频率: 每秒内运动分子碰撞次数

$$\bar{Z} = (\pi d^2)\bar{v}n$$
 (每秒截面内能进入的分子数)

考虑其他分子也在运动,碰撞次数修正:

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

平均自由程为:

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

0摄氏度, 1标准大气压, 分子直径3.5 × 10⁻¹⁰ m。 平均碰撞频率: 65亿次/秒。 平均自由程: 6.9 × 10⁻⁸ m

例题:

一定量的理想气体,在容积不变的条件下,温度升高时,分子的平均碰撞频率**Z**和平均自由程**l**的变化情况:

$$A. \bar{Z}$$
增加, $\bar{\lambda}$ 不变

B.
$$\bar{Z}$$
不变, $\bar{\lambda}$ 增加

$$C. \bar{Z}$$
增加, $\bar{\lambda}$ 增加

D.
$$\bar{Z}$$
不变, $\bar{\lambda}$ 不变

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

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

$$ar{\lambda} = rac{ar{v}}{ar{Z}}$$

3.25

3.26