

§ 2.3.2 麦克斯韦速率分布

- （一）气体分子速率分布不同于分子束中分子的速率分布。

(二) 麦克斯韦速率分布

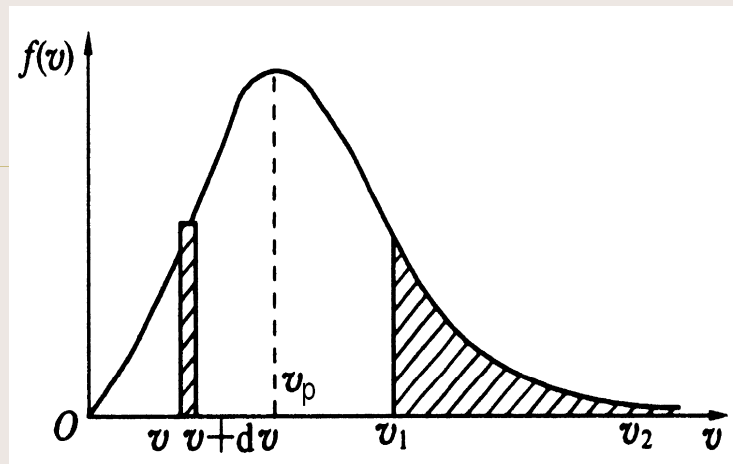
- 早在1859年，英国物理学家麦克斯韦利用平衡态理想气体分子在三个方向上作独立运动的假设导出了麦克斯韦速率分布，其表达式如下：

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

- 其中 k 为玻耳兹曼常量。

麦克斯韦速率分布的分布曲线如图所示。

图中左边打斜条狭长区域表示速率介于 v 到 $v + dv$ 范围内的概率，，这就是麦克斯韦速率分布。



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

图中右边打斜条狭长区域表示速率介于 v_1 到 v_2 范围内的概率. 它等于曲线段下面的面积。

$$\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] \cdot v^2 dv$$

- 计算积分时，可利用附录2-1中的积分公式。

$$\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) \cdot x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} a^{-3/2}$$

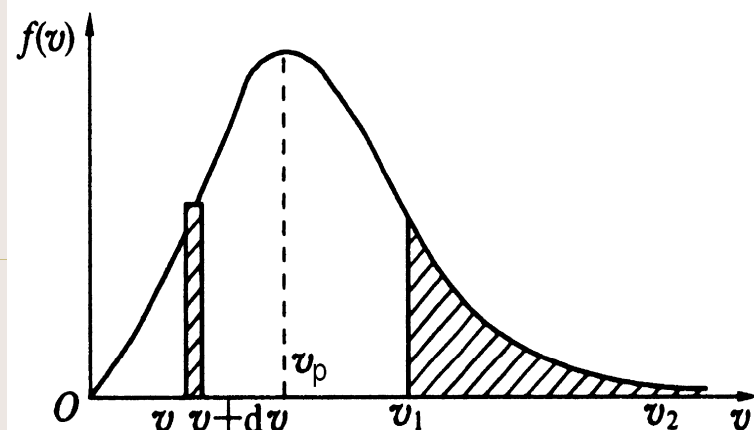
- 整个曲线下的面积为

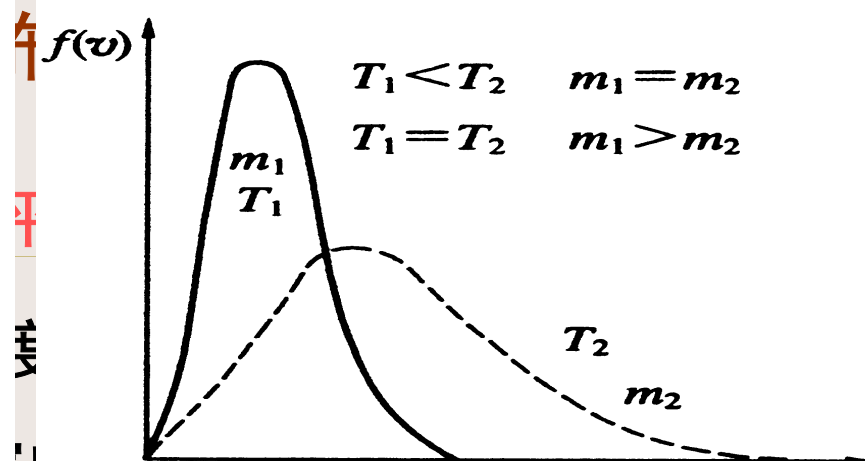
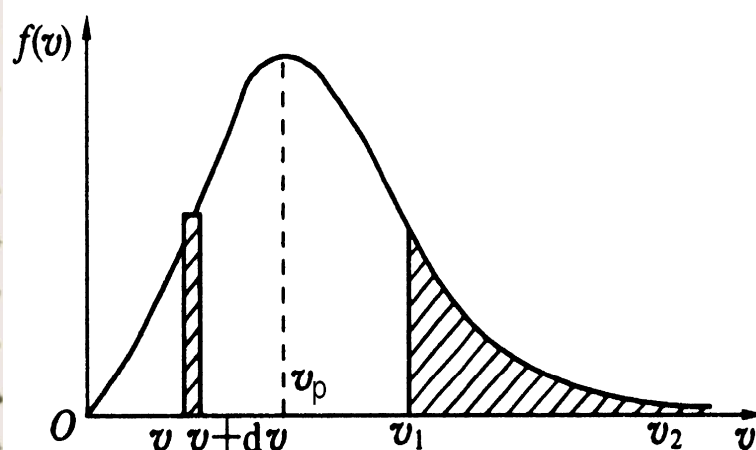
$$\int_0^{\infty} f(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] \cdot v^2 dv$$

并令 $\alpha = m / 2kT$ ，则

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} = 1$$

说明麦克斯韦速率分布是归一化的。





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

(2) 因为 v^2 是一增函数， $\exp(-mv^2/2kT)$ 是一负指数函数，是减函数，增函数与这一减函数相乘得到的函数可以在某一值取极值。

(3) 麦克斯韦速率分布仅是分子质量及气体温度的函数，其分布曲线随分子质量或温度的变化趋势示于图。

- (4) 概率密度取极大值时的速率称为最概然速率（也称最可几速率），以 v_p 表示。
- 我们只要记住麦克斯韦速率分布的函数形式为

$$A v^2 \cdot \exp \left[-\frac{m v^2}{2 k T} \right]$$

可以通过归一化可求出系数

$$\int_0^{\infty} A v^2 \cdot \exp \left[-\frac{m v^2}{2 k T} \right] d v = 1$$

$$A = 4 \pi \left(\frac{m}{2 \pi k T} \right)^{3/2}$$

(5) 另外, 也可以利用量纲记忆分布公式,

- 由于e的指数上的量纲为1, 而 $mv^2 / 2$ 与 kT 是同量纲的。
- 另外, 当 $v \rightarrow \infty$ 时, $f(v)$ 应趋于零,
- 说明e的指数上应是负的, 由此可见其e的指数因子为

$$\exp \left[- \frac{mv^2}{2kT} \right]$$

(6) 还应记住，除指数因子之外，还有幂函数因子 v^2 、微分元 dv 及归一化系数 A 。

由于整个 e 指数的量纲为 1，

$v^2 dv$ 为 v 的三次方量纲，概率（或者概率分布函数）的量纲也是 1，即 $A v^2 dv$ 的量纲是 1，

可见其系数 A 呈 $1/v^3$ 量纲。

另外， $mv^2 / 2$ 和 kT 量纲相同。

说明 v^2 与 $2kT / m$ 的量纲相同，

所以呈 $1/v^3$ 量纲的 A 中应有 $(m / 2kT)^{3/2}$ 因子。

- 麦克斯分布就可由上述量纲分析方法写出。

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

（四）理想气体分子的平均速率、方均根速率、最概然速率

• （1）平均速率

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

利用附录2-1中公式可得

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

(2) 方均根速率 v_{rms}

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

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}$$

- 结果与从 $\overline{mv^2/2} = 3kT/2$
- 得到的完全相同。
- (3) 最概然速率 v_p
- 因为速率分布函数是一连续函数，若要求极值可利用极值条件

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

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

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

从上式可见 m 越小或 T 越大, v_p 越大。

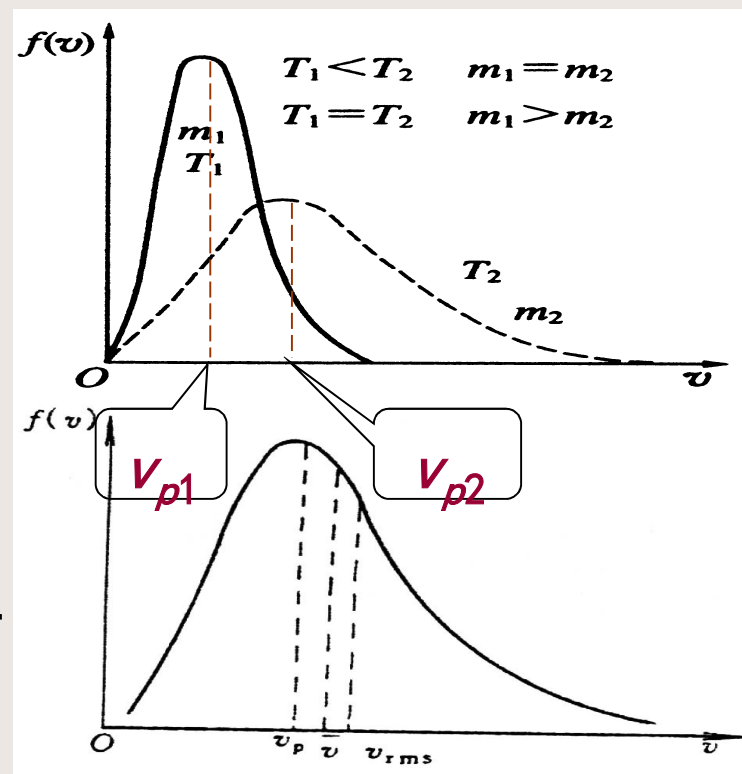
图画出的两条麦克斯韦速率分布曲线中,

最概然速率 $v_{p1} > v_{p2}$ 。

(4) 三种速率之比

$$v_p : \bar{v} : \sqrt{v^2} = 1 : 1.128 : 1.224$$

它们三者之间相差不超过23%,
而以方均根速率为最大。右图
示意表示了麦克斯韦速率分布
中的三种速率的相对大小。



- 在 § 1. 6 理想气体分子碰撞数及理想气体压强公式证明中曾用到近似条件

$$\bar{v} \cong \sqrt{v^2}$$

$$v_p : \bar{v} : \sqrt{v^2} = 1 : 1.128 : 1.224$$

$$\frac{v_{rms}}{v} = 1.085$$

- 其偏差仅8.5%。但采用这种近似后，其数学处理简单得多。

- [例2.1] 试求氮分子及氢分子在标准状况下的平均速率。
- [解] (1) 氮分子平均速率

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_m}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 273}{3.14 \times 0.028}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 454 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

- (2) 氢分子平均速率

$$\bar{v} = 1.70 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

- 以上计算表明，除很轻的元素如氢、氦之外，其它气体的平均速率一般为数百米的数量级。