例5： 判断下述论断是否正确："最概然速率相同的两种不同气体，它们的速率分布曲线一定相同。"

解：这种说法正确。

由麦克斯韦速率分布函数：

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

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

得到： $$v_p=\sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

现将麦克斯韦速率分布函数进行变换，以v_p的形式表示出来：

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

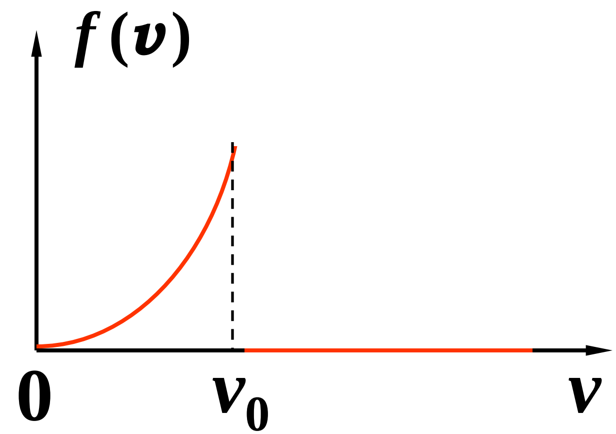
$$v_p=\sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\Rightarrow \quad f(v)=\frac{4}{\sqrt{\pi}}v_p^{-3}e^{-\left(\frac{v}{v_p}\right)^2}v^2$$

所以，只要最概然速率v_p相同，$f(v)$就一定相同，与气体种类无关。

例6: 设某气体的速率分布函数

为 $f(v)=\begin{cases} av^2, (0\le v\le v_0) \\ 0\,, \quad (v>v_0) \end{cases}$



求: （1）常量 a 和 v_0 的关系

（2）平均速率 $\bar{v}$

（3）速率在0—1/2v_0 之间分子的平均速率$\bar{v}'$

解: （1）归一化条件 $\int_0^\infty f(v)\,\mathrm{d}v=1$

$$\left.\begin{aligned}&\int_0^\infty f(v)\,\mathrm{d}v=1\\ &\int_0^\infty f(v)\,\mathrm{d}v=\int_0^{v_0} av^2\,\mathrm{d}v=\frac{1}{3}av_0^3\end{aligned}\right\}\longrightarrow a=\frac{3}{v_0^3}$$

（2）设总分子数为N，则

$$\bar{v}=\frac{\int_0^{\infty}v\cdot dN}{N}=\int_0^{\infty}v\cdot f(v)\,\mathrm{d}v$$

$$=\int_0^{v_0}v\cdot av^2\,\mathrm{d}v=\frac{a}{4}v_0^4=\frac{1}{4}\left(\frac{3}{v_0^3}\right)v_0^4=\frac{3}{4}v_0$$

（3）求速率在0—1/2v_0 之间分子的平均速率？

$$\bar{v}'=\frac{\int_0^{v_0/2}v\cdot dN}{N}=\int_0^{v_0/2}v\cdot f(v)\,\mathrm{d}v=\int_0^{v_0/2}av^3dv=\frac{3}{64}v_0$$ 对吗？

——不对！上式分母上的N应为 $\int_0^{v_0/2}Nf(v)\,\mathrm{d}v$

$$\therefore \bar{v}'=\frac{\int_0^{v_0/2}v\cdot f(v)\,\mathrm{d}v}{\int_0^{v_0/2}f(v)\,\mathrm{d}v}=\frac{\frac{a}{4}\left(\frac{v_0}{2}\right)^4}{\frac{a}{3}\left(\frac{v_0}{2}\right)^3}=\frac{3}{8}v_0\neq\bar{v}$$

例7：星体周围大气的稳定性——试计算气体在大气中的逃逸速率与方均根速率之比。其中：大气温度T=290K，地球质量$M_e=6.0\times10^{24}$kg, 地球半径$R_e=6.4\times10^{6}$m。

解：设离地球中心无穷远处引力势能为零，则：

$$E_p=-\frac{GM_e m}{R_e}$$

分子逃逸条件：

$$E_k=-E_p=\frac{1}{2}mv_e^2=\frac{GM_e m}{R_e} \qquad v_e=\sqrt{\frac{2GM_e}{R_e}}$$

而对于气体分子，其方均根速率为：

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

两种速率之比为： $K=\frac{v_e}{\sqrt{\overline{v^2}}}=\sqrt{\frac{2GM_eM}{3R_eRT}}\propto\sqrt{\frac{M}{T}}$

气体种类	氢气	氦气	氮气	氧气	CO_2
速率之比	5.9	8.3	22.1	23.6	27.7

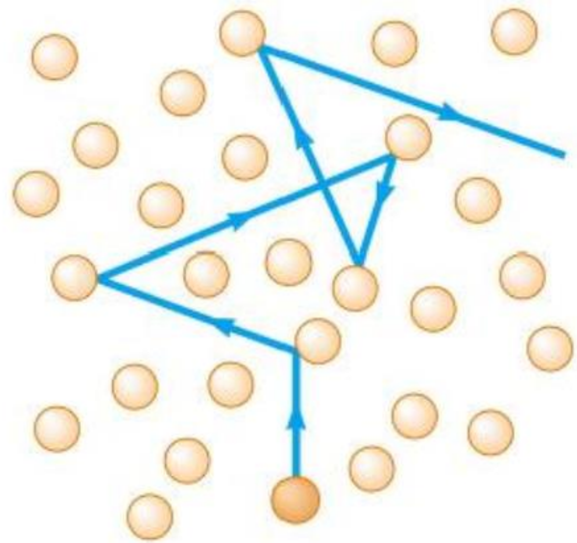
➢ 讨论：

1. ***K***越小，表明分子越容易逃脱地球引力场作用空间。这是大气层中氢气和氦气成份远小于氮气和氧气的原因之一。

2. ***T***升高，***K***减小：因此温室效应及植被破坏因素引起的温度升高就会降低地球周围大气的***K***值，从而改变大气结构并影响其稳定性，直接威胁人类生存环境。

12-8 分子的平均碰撞频率和平均自由程

自由程： 分子两次相邻碰撞之间自由通过的路程．



- 分子**平均自由程**：每两次连续碰撞之间，一个分子自由运动的平均路程.
- 分子**平均碰撞次数**：单位时间内一个分子和其它分子碰撞的平均次数.

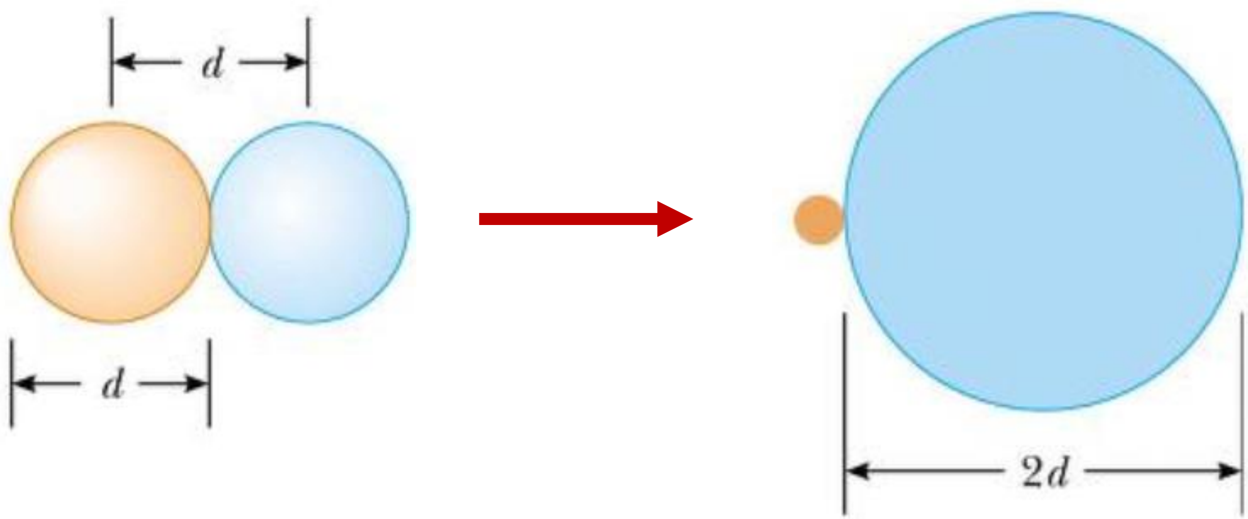
简化模型：

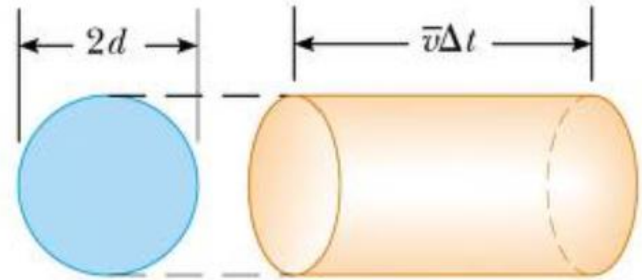
（1） 分子为刚性小球

（2） 分子有效直径为 d $\left(d \sim 10^{-10}\ \mathrm{m}\right)$

（3） 其它分子皆静止，某分子以平均速率 $\overline{v}$ 相对其他分子运动

（4） 弹性碰撞





单位时间内扫过的体积： $\pi d^2 \bar{v}$

分子平均碰撞频率（其他分子静止时）

分子数密度

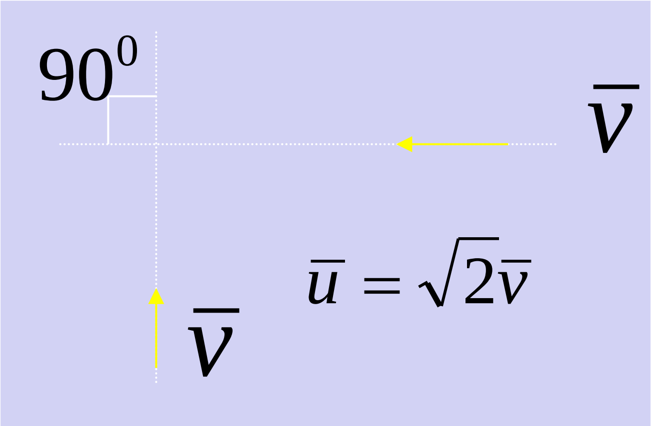
$$\bar{Z} = \frac{n \cdot \Delta V}{\Delta t} = \frac{n \cdot \pi d^2 \cdot \bar{v} \cdot \Delta t}{\Delta t} = n\pi d^2 \cdot \bar{v}$$

$\bar{v}$:相对平均速率

*考虑其它分子的运动，即分子间相对运动

由于分子向各个方向运动的概率相同，所有两分子运动方向的平均夹角将是 0° 至 180° 之间的平均值—90°

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



例如：H_2常温常压

$$\bar{v} \approx 1.60\sqrt{\frac{RT}{M}} = 1.60\sqrt{\frac{8.31\times 300}{2\times 10^{-3}}} = 1.786\times 10^3\ m/s$$

$$d \sim 2\times 10^{-10}, n = \frac{6\times 10^{23}}{22.4\times 10^{-3}} \sim 10^{25}$$

常温常压下，　数量级为　$10^9 \sim 10^{10}\ s^{-1}$

即每秒内一个分子要发生几十亿次碰撞.

气体分子平均自由程 $\bar{\lambda} = \dfrac{\bar{v}}{\bar{z}} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$

理想气体 $p = nkT$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

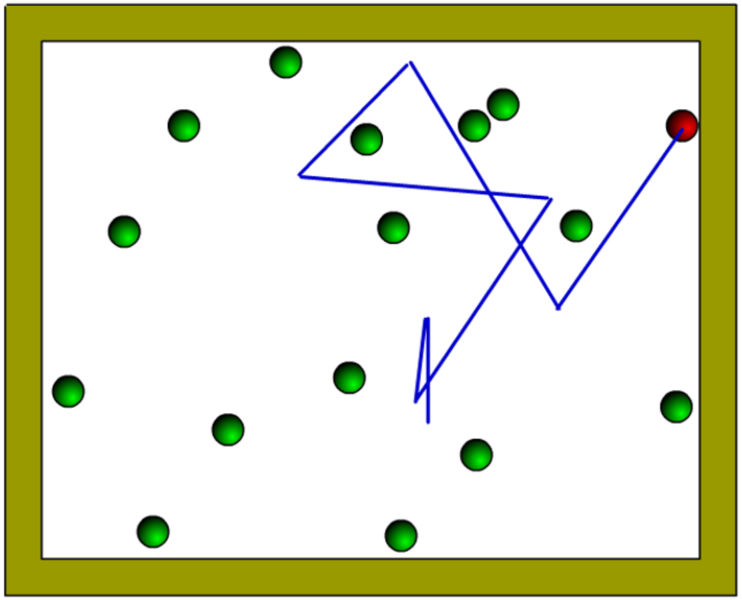
T 一定时 $\bar{\lambda} \propto \dfrac{1}{p}$

p 一定时 $\bar{\lambda} \propto T$

$\bar{v} \sim 10^3, \bar{z} \sim 10^{10}$

$\longrightarrow \bar{\lambda} \sim 10^{-7}$ 米

约为分子直径10^{-10}米的1000倍



例8： 估计下列两种情况下空气分子的平均自由程：（1）$273\ \mathrm{K}$、$1.013\times10^{5}\ \mathrm{Pa}$ 时；（2）$273\ \mathrm{K}$、$1.333\times10^{-3}\ \mathrm{Pa}$ 时．（空气分子有效直径 $d=3.10\times10^{-10}\ \mathrm{m}$）

解

$$\bar{\lambda}=\frac{kT}{\sqrt{2}\,\pi d^{2}p}$$

$$\bar{\lambda}_1=\frac{1.38\times10^{-23}\times273}{\sqrt{2}\pi\times(3.10\times10^{-10})^{2}\times1.013\times10^{5}}\ \mathrm{m}$$

$$=8.71\times10^{-8}\ \mathrm{m}$$

$$\bar{\lambda}_2=\frac{1.38\times10^{-23}\times273}{\sqrt{2}\pi\times(3.10\times10^{-10})^{2}\times1.333\times10^{-3}}\ \mathrm{m}$$

$$=6.62\ \mathrm{m}$$

例9： 在半径为 R 的球型容器里贮有分子有效直径为 d 的气体，试求该容器中最多可容纳多少个分子，才能使分子之间不至相碰。

解： 为使气体分子之间不相碰，则必须使分子的平均自由程不小于容器的直径，必须满足： $\bar{\lambda} \geq 2R$

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

$$\therefore n = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \bar{\lambda}} \leq \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 (2R)}$$

$$\therefore N = n_{\max} V = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \bar{\lambda}} \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{2}{3\sqrt{2}} \frac{R^2}{d^2} = 0.48 \frac{R^2}{d^2}$$

本章小结

1. 理想气体的状态方程：

$$pV = \frac{m}{M}RT \qquad 或 \qquad p = nkT$$

n为分子数密度

R=8·31 J·mol^{-1}·K

k=R/N_A=1·38×10 $^{-23}$ J·K

2. 温度的微观定义：

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

3. 理想气体的压强公式：

$$p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_k$$

4. 能量按自由度均分原理：

物质分子每个自由度平均动能为: $\frac{1}{2}kT$

5. 理想气体内能：

其中 ***i*=*t*+*r*+2*s***

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

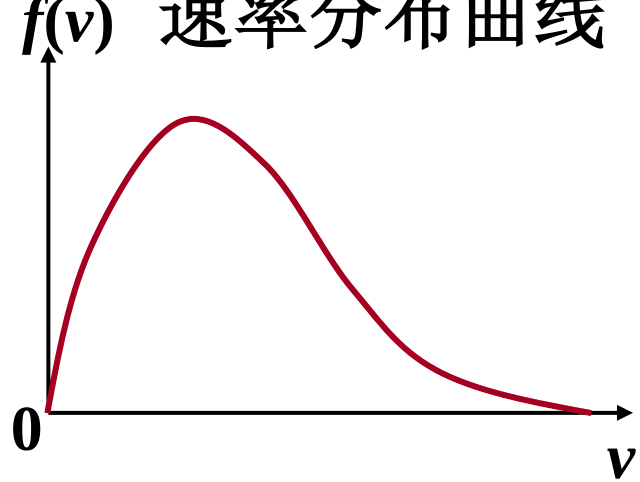
t、***r***、***s***分别为分子的平动、转动、振动自由度。

6. 麦克斯韦速率分布定律：

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

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

速率分布曲线



7. 三种速率：

最概然速率 $$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

平均速率 $$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) \mathrm{d}v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

方均根速率 $$\sqrt{\overline{v^2}} = \left(\int_0^\infty v^2 f(v) \mathrm{d}v \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

8. 玻尔兹曼能量分布定律：

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

重力场中气体分子数密度随高度变化公式

$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

9.气体分子的平均碰撞频率和平均自由程:

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

平均自由程 $\lambda = \dfrac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \dfrac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$