

## 第5章 气体动理论



气压高度计的原理是使用真空膜盒或其他诸如半导体气压感应器等来感应气压的变化从而测定高度的变化。一般来说，高度越高，气压越低。通过标定后，气压高度计可以较为精确地测定相对高度。

# § 5.1 统计规律性的基本概念

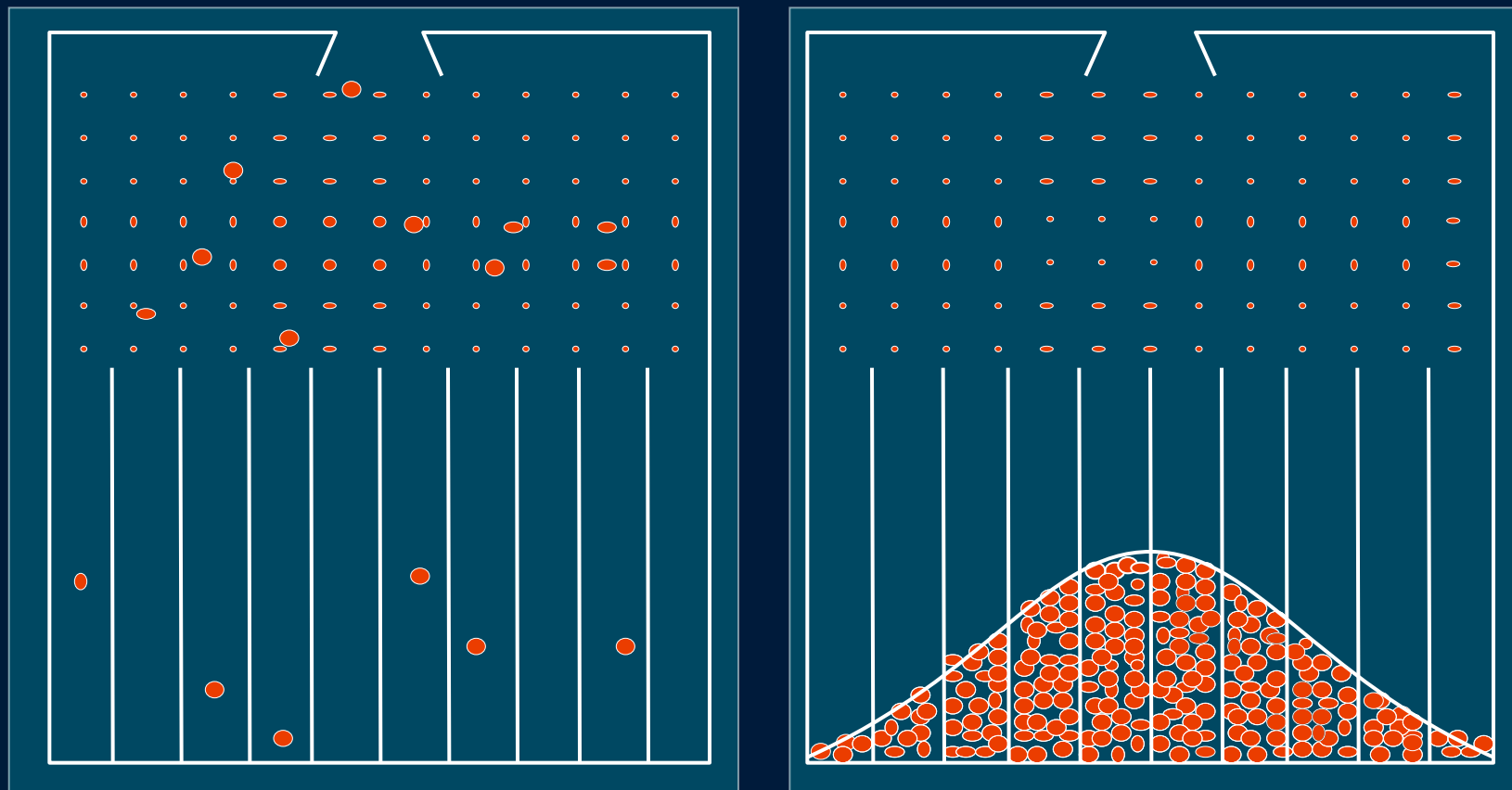
---

主要内容:

1. 统计规律
2. 概率
3. 统计平均值

## 5.1.1 统计规律

统计规律：大量偶然事件整体所表现出的规律。



加尔顿板实验

单个小球的运动服从力学规律，大量小球按槽的分布服从统计规律。

**涨落：**多次重复实验，每次实验结果与多次实验结果的平均值都有一定的偏差，这种偏差就是单个的偶然事件相对统计规律的涨落。

涨落现象是统计规律的基本特征之一

### 5.1.2 概率

**定义：**第*i*个事件发生的总次数与全部事件发生的总次数的比值称为第*i*个事件发生的概率，即

$$P_i = \frac{\Delta N_i}{N}$$

概率分布满足归一化条件： $\sum P_i = 1$

### 5.1.3 统计平均值

$x$  的算术平均值为

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{x_1 \Delta N_1 + x_2 \Delta N_2 + \cdots + x_n \Delta N_n}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \cdots + \Delta N_n} \\ &= \frac{\sum x_i \Delta N_i}{\sum \Delta N_i} = \sum x_i P_i\end{aligned}$$

统计平均值：算术平均值的极限。

随机变量：某一物理量 $M$ 在一定条件下的可能取值 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ ， $\cdots$ ，称为随机变量。

若随机变量 $M_i$ 出现的概率为 $P_i$ ，则其统计平均值为

$$\bar{M} = \sum_i P_i M_i$$

## § 5.2 系统的状态及其描述

---

主要内容:

1. 热力学系统
2. 平衡态
3. 状态参量
4. 理想气体状态方程
5. 实际气体状态方程

## 5.2.1 热力学系统

**系统：** 热力学的研究对象称为热力学系统，简称系统。

**孤立系统：** 与外界没有任何相互作用的系统。

**封闭系统：** 有能量交换，无物质交换。

**开放系统：** 既有能量交换，又有物质交换。

## 5.2.2 平衡态

**平衡态：** 没有外界影响的情况下，系统中各部分的宏观性质不随时间发生变化的状态。

### 5.2.3 状态参量

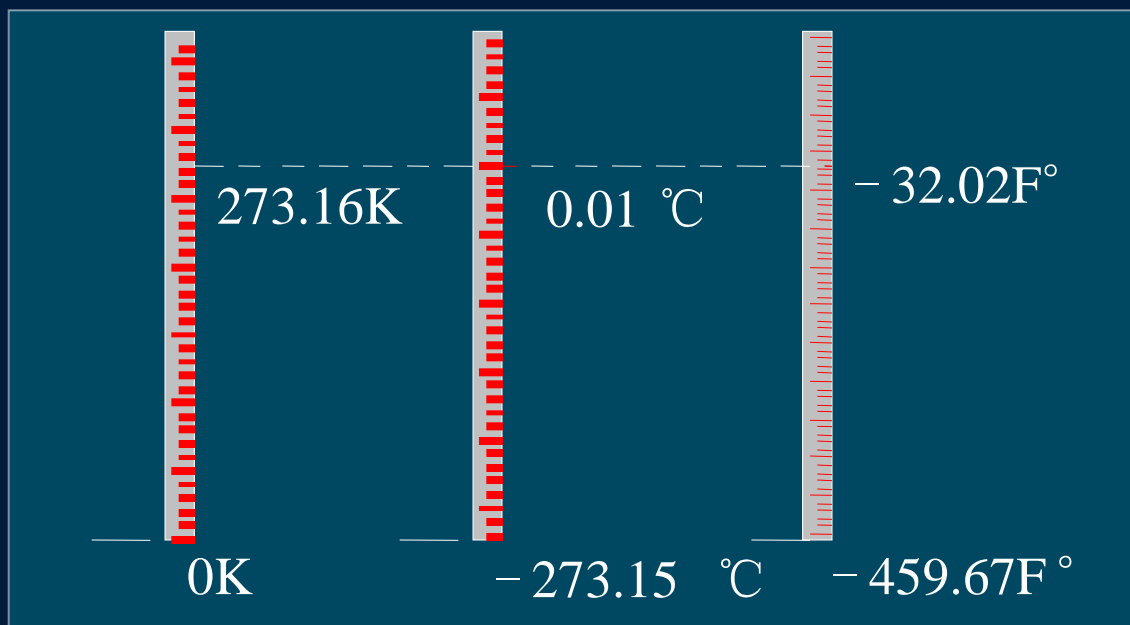
系统的状态参量：描述系统宏观性质的物理量。

气体系统的状态参量：( $p$ 、 $V$ 、 $T$ )

体积( $V$ )：确定气体空间范围的几何状态参量。

压强( $p$ )：描述气体内部或与外界相互作用的力学状态参量。

温度( $T$ )：是热学状态参量。



(热力学温标、摄氏温度和华氏温标的对应关系)



## 5.2.4 理想气体的状态方程

**状态方程：**在平衡态，系统的状态参量  $p$ 、 $V$ 、 $T$  之间的函数关系。

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

在平衡态下理想气体的状态方程为

$$pV = \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT$$

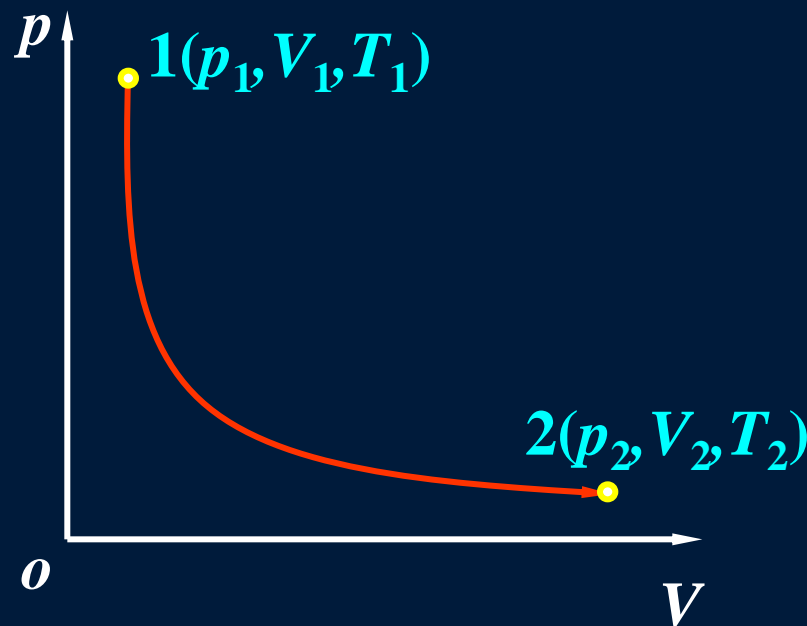
气体的状态参量只有两个是独立的，即

$$p = p(V, T)$$

$$T = T(p, V)$$

$$V = V(T, p)$$

$p$  -  $V$  图中的每一点表示一个平衡态。



## ◆ 理想气体状态方程的另一种表述

设系统的总分子数为 $N$ ，摩尔分子数为 $N_A$ ，每个分子的质量为 $m_s$ ，则气体的总质量和摩尔质量可表示为

$$m = Nm_s \quad M_{\text{mol}} = N_A m_s$$

代入理想气体状态方程式

可得 
$$p = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T$$

令 
$$n = \frac{N}{V} \quad k = \frac{R}{N_A}$$

则状态方程可以写为: 
$$p = nkT$$

$n$ : 气体分子数密度

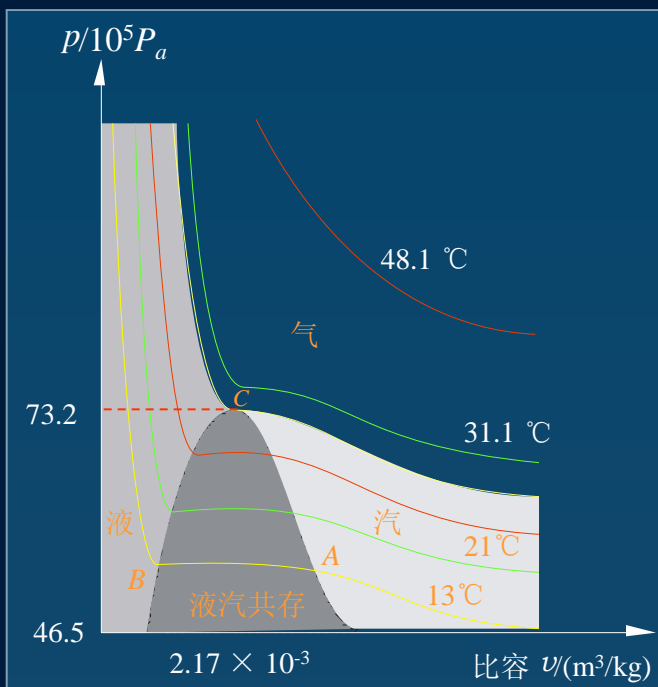
$k$ : 波耳兹曼常量 ( $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

## 5.2.5 实际气体的状态方程

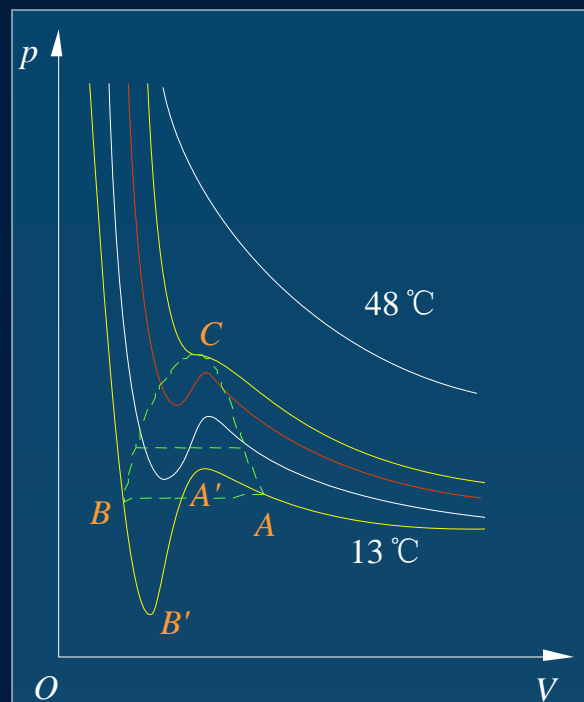
理想气体适用范围：温度不太低、压强不太大。

范德瓦尔斯方程：
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

式中 $a, b$ 是与气体有关的范德瓦尔斯修正量，由实验确定。



实际气体CO<sub>2</sub>的等温线



范德瓦耳斯等温线

## § 5.3 理想气体的压强和温度

---

主要内容:

1. 理想气体的微观模型
2. 气体温度的微观解释
3. 气体分子的方均根速率

### 5.3.1 理想气体的微观模型

建立理想气体微观模型的基本思路是：系统由大量分子组成，单个分子的运动遵从经典力学规律，大量分子的集体运动遵从统计规律。

#### 1. 分子力学性质假设

- 分子大小忽略，看为质点。
- 分子与分子，分子与器壁间的作用力只考虑碰撞时刻的弹性作用力。
- 碰撞是完全弹性的。

#### 2. 分子集体的平衡态统计假设

- 分子在空间各处出现的概率相等。
- 分子速度的空间方向概率相等。

### 3. 压强公式推导:

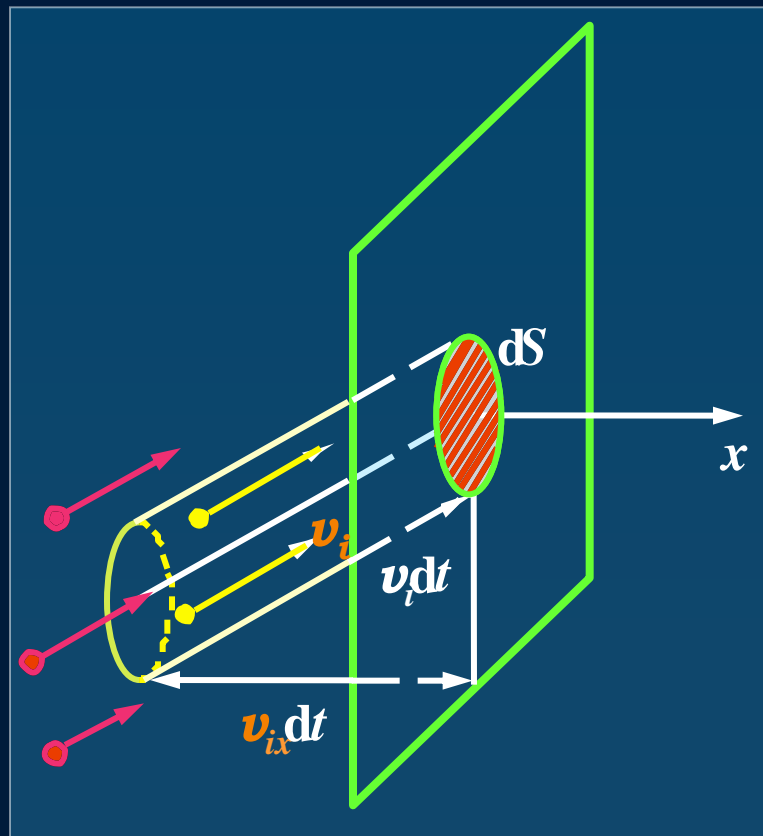
对任意形状容器，计算气体分子施于器壁的宏观压强。

首先，考虑单个分子在一次碰撞中对面积元 $dS$ 的作用。

第二步，计算 $dt$ 时间内速度为 $\vec{v}_i$ 的分子施于器壁的冲量。

$$n_i v_{ix} dt dS (2m v_{ix})$$

第三步，所有速度求和，得到各种速度的分子在 $dt$ 内对器壁面积元 $dS$ 的总冲量。



$$\begin{aligned} dI &= \sum_i 2m n_i v_{ix}^2 dS dt \quad (v_{ix} > 0) \\ &= \sum_i m n_i v_{ix}^2 dS dt \end{aligned}$$

**第四步**，气体对器壁的宏观压强在数值上应等于大量气体分子单位时间内施于器壁单位面积上的平均冲量

即 
$$p = \frac{dI}{dSdt} = \sum_i mn_i v_{ix}^2 = m \sum_i n_i v_{ix}^2$$

而 
$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n} \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

所以 
$$p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \left( \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

$$\boxed{p = \frac{2}{3} n \overline{E_k}} \quad \text{其中} \quad \boxed{E_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2}} \quad (\text{分子平均平动动能})$$

## ➤ 讨论

气体的压强是一个统计结果，只有对大量的分子才有意义。

### 5.3.2 温度的微观解释

$$\left. \begin{array}{l} p = \frac{2}{3} n \bar{E}_k \\ p = nkT \end{array} \right\} \longrightarrow \bar{E}_k = \frac{3}{2} kT \quad T \propto \bar{E}_k$$

#### ➤ 讨论

- (1) 温度是描述物体内部分子热运动剧烈程度的物理量。
- (2) 温度是大量分子热运动的集体表现，是统计平均值，对单个分子来说温度没有意义。

### 5.3.3 气体分子的方均根速率

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \bar{E}_k = \frac{3}{2} kT \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}}$$



**例** 求在多高温下，理想气体分子的平均平动动能等于**1 eV**？

**解** 电子伏特是近代物理中常用的一种能量单位，用**eV**表示。

（是一个电子在电场中通过电势差为**1V**的区间时，电场力做功而获得的能量）。

$$1\text{eV} = 1.6021892 \times 10^{-19} \text{J}$$

设气体的温度为**T**时，其分子的平均平动动能等于**1 eV**。

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT = 1.60 \times 10^{-19} \text{J}$$

$$T = \frac{2}{3} \frac{\overline{E_k}}{k} = \frac{2 \times 1.60 \times 10^{-19}}{3 \times 1.38 \times 10^{-23}} = 7.73 \times 10^3 \text{K}$$

由此可知，**1 eV**的能量相当于**7730K**时的分子平均平动动能。

在气体动理论中通常用因子**kT**表示热运动的能量

例如室温**290K**时  $kT = 1.38 \times 10^{-23} \times 290 = 4.0 \times 10^{-21} \text{J} \approx \frac{1}{40} \text{eV}$

我们可根据这个数据估算是否属于热运动能量范围。

**例** 试求氢分子的方均根速率等于离开地球表面的逃逸速率时的温度。

**解** 分子的方均根速率  $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}}$ ，当氢分子的方均根速率等于离开地球表面的逃逸速率  $v = 11.2 \times 10^3 \text{ m/s}$  时，

由  $11.2 \times 10^3 = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{H}_2}}}$

可解出  $T = \frac{(11.2 \times 10^3)^2 M_{\text{H}_2}}{3R} = \frac{(11.2 \times 10^3)^2 \times 2.02 \times 10^{-3}}{3 \times 8.31}$   
 $= 1.01 \times 10^4 \text{ K}$

## § 5.4 能量按自由度分配的统计规律

---

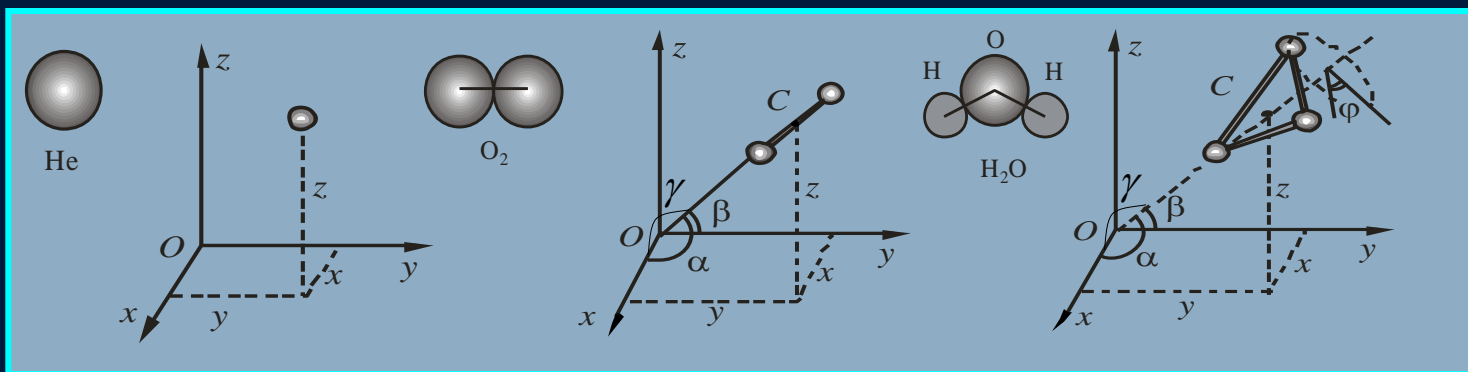
主要内容:

1. 分子的自由度
2. 能量按自由度均分定理
3. 理想气体的内能

## 5.4.1 分子的自由度

**自由度数：** 确定一个分子的空间位置所需要的独立坐标数目。

**刚性分子：** 分子内原子之间的距离保持不变的分子。



分子种类	平动自由度 $t$	转动自由度 $r$	总自由度 $i=t+r$
单原子分子	3	0	3
刚性双原子分子	3	2	5
刚性三原子以上分子	3	3	6

## 5.4.2 能量按自由度均分定理

一个分子的平均平动动能为  $\bar{E}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

由于沿  $x, y, z$  三个方向运动的概率均等，有

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

每个平动自由度的平均平动动能为  $kT/2$

在温度为  $T$  的平衡态下，物质(气体、液体和固体)分子的每一个自由度都具有相同的平均动能，其值为

$$E_k = \frac{1}{2} kT$$

这一结论称为能量按自由度均分定理。

## ➤ 说明

- (1)  $E_k \propto i$  分子的平均总动能与自由度数有关。
- (2) 单原子分子、刚性双原子分子、刚性多原子分子的平均总动能分别为  $\frac{3}{2}kT, \frac{5}{2}kT, \frac{6}{2}kT$
- (3) 能量按自由度均分定理是大量分子无规则热运动的能量所遵从的统计规律。

### 5.4.3 理想气体的内能

**气体的内能：**包括气体中所有分子的热运动动能、分子内原子间振动势能、分子间相互作用势能的总和。

**理想气体的内能：**气体内所有分子的动能和分子内原子间振动势能的总和。

**1mol理想气体的内能为**

$$E_{\text{mol}} = N_{\text{A}} \bar{E}_{\text{k}} = \frac{i}{2} (N_{\text{A}} k) T = \frac{i}{2} RT$$

**质量为 $m$ 、摩尔质量为 $M_{\text{mol}}$ 的理想气体的内能为**

$$E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT$$

## ➤ 说明

- (1) 对于一定质量 $m$ 的某种理想气体, 内能与温度成正比且仅是温度的单值函数。
- (2) 理想气体的内能与气体分子的自由度数有关, 与气体的摩尔数有关。
- (3) 气体的温度发生变化 $\Delta T$ 时, 气体的内能的改变量为

$$\Delta E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} R \Delta T$$

内能变化与过程无关, 内能是气体宏观状态的单值函数, 简称为态函数。



**例** 求0℃时，2mol的H<sub>2</sub>和He理想气体分子的平均平动动能，平均总动能和气体的内能各是多少？

**解** 理想气体分子的平均平动动能仅与温度有关，因而H<sub>2</sub>和He的平均平动动能为  $\bar{E}_k = \frac{3}{2}kT = 5.65 \times 10^{-21} \text{ J}$

氢气为单原子分子， $i=3$ ，故氢分子的平均总动能为

$$\begin{aligned}\bar{E}_k &= \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273.15 \\ &= 5.65 \times 10^{-21} \text{ J}\end{aligned}$$

氢气的内能为

$$\begin{aligned}E &= \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT = 2 \times \frac{3}{2} RT \\ &= 2 \times \frac{3}{2} \times 8.31 \times 273.15 = 6.81 \times 10^2 \text{ J}\end{aligned}$$

氢气分子为双原子分子， $i=5$ ，氢气分子的平均总动能为

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{i}{2} kT = \frac{5}{2} kT \\ &= \frac{5}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273.15 \\ &= 9.42 \times 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

因此氢气的内能为

$$\begin{aligned} E &= \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT \\ &= 2 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times 273.15 \\ &= 11.35 \times 10^2 \text{ J} \end{aligned}$$

**例** 质量为**0.1kg**，温度为**27℃**的氮气，装在容积为**0.01m<sup>3</sup>**的容器中，容器以 **$v=100\text{ms}^{-1}$** 速率作匀速直线运动，若容器突然停下来，定向运动的动能全部转化为分子热运动的内能。

**求** 平衡后氮气的温度和压强各增加多少？

**解** 当容器突然停下来，定向运动的动能转化为分子热运动的内能，使气体的温度升高，如果容器体积不变，气体的压强将会增大。

常温下，氮气可视为刚性双原子分子，则 **$m$ kg**氮气的内能为

$$E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \cdot \frac{5}{2} RT$$

当温度改变 **$\Delta T$** 时，内能的增量为

$$\Delta E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \cdot \frac{5}{2} R \Delta T$$

当系统定向运动的动能全部转化为分子热运动的内能时，有

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{5}{2} R \Delta T$$

则系统温度的变化为

$$\Delta T = \frac{M_{\text{mol}} v^2}{5R} = \frac{28 \times 10^{-3} \times 100^2}{5 \times 8.31} = 6.7 \text{K}$$

容器停止后气体体积不变，由状态方程

$$pV = \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT$$

可得到氮气压强的变化

$$\Delta p = \frac{mR}{M_{\text{mol}} V} \Delta T = \frac{0.1 \times 8.31 \times 6.7}{28 \times 10^{-3} \times 0.01} \text{Pa} = 2.0 \times 10^4 \text{Pa}$$

**思考题：**容器作匀速直线运动时，气体的内能改变吗(为什么?)

## § 5.5 气体分子按速率分布的统计规律

---

主要内容:

1. 速率分布函数
2. 麦克斯韦速率分布律
3. 与分子速率有关的物理量的统计平均值
4. 麦克斯韦速率分布的实验验证

## 5.5.1 速率分布函数

设一定量的气体(总分子数为 $N$ )在给定的温度下处于平衡态,把速率分成许多相等的区间,若速率分布在某一速率区间 $v \sim v + dv$ 内的分子数为 $dN$ ,则 $dN/N$ 表示分布在这一速率区间内的分子数占总分子数的百分比。

**定义:**速率在 $v$ 附近单位速率区间内的分子数占总分子数的百分比称为**速率分布函数**,用 $f(v)$ 表示。

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

$dN/N$ 表示单个分子速率取值在 $v \sim v + dv$ 区间内的概率;

$f(v)$ 表示单个分子速率取值在速率 $v$ 附近单位速率间隔内的概率。

## 5.5.2 麦克斯韦速率分布律

### 1. 麦克斯韦速率分布函数

1859年麦克斯韦从理论上导出平衡状态下气体分子速率分布函数

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

#### ➤ 说明

- (1) 该函数给出的是一种统计平均结果。某一时刻某个分子的速率有大有小，是偶然的。但对大量分子的总体而言，在平衡态下，分子速率遵从麦克斯韦速率分布律。
- (2)  $f(v)$ 的物理意义是：速率 $v$ 附近单位速率区间分子数占总分子数的百分比，且满足归一化条件。
- (3) 分布函数与物质的种类——分子质量、温度有关。
- (4) 分布函数仅适用由大量分子构成并处于平衡状态的理想气体系统。

## 2. 麦克斯韦速率分布曲线

函数曲线形象地反映了平衡态下理想气体分子按速率的分布情况。

曲线下的窄条面积元

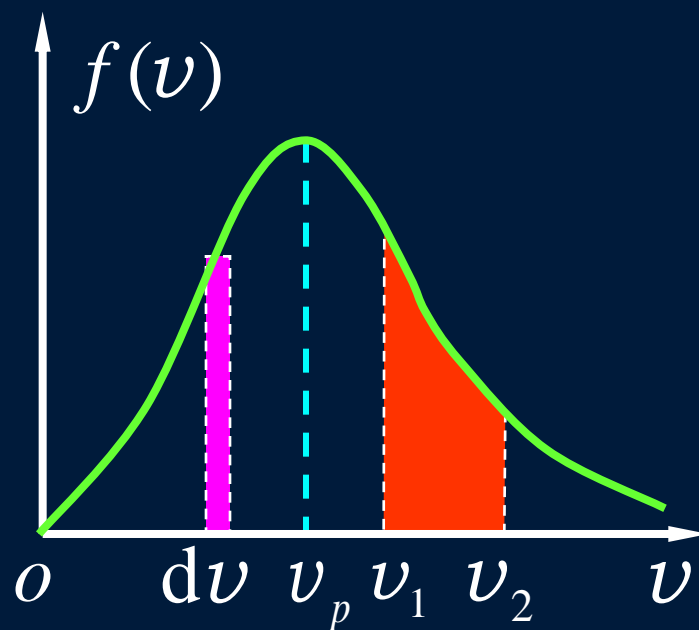
$$\frac{dN}{N} = f(v)dv$$

在 $v_1$ -- $v_2$ 区间的曲线下面积

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

速率分布曲线下的总面积

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad (\text{速率分布函数的归一化条件})$$

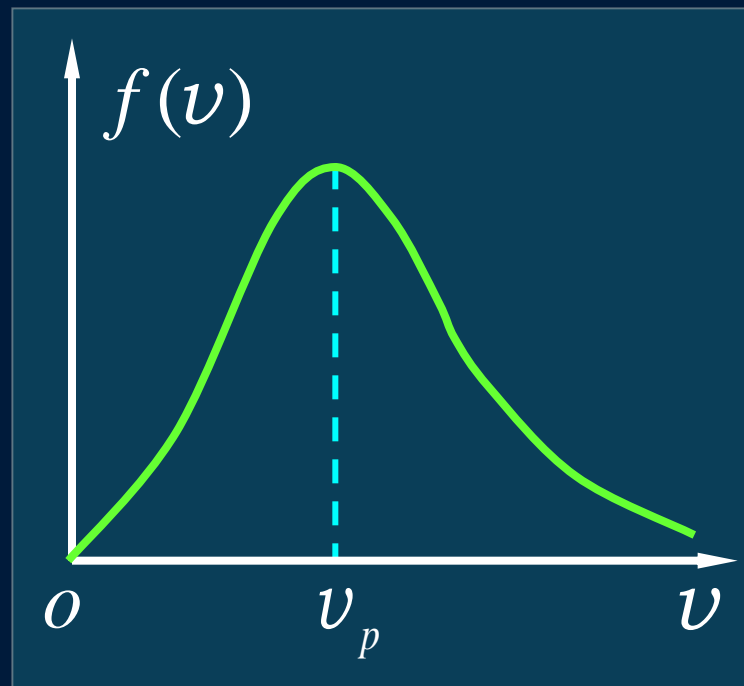




### 3. 麦克斯韦速率分布曲线的特征

(1) 当  $v \rightarrow 0$  和  $v \rightarrow \infty$  时,  $f(v) \rightarrow 0$

速率很大和很小的分子数占总分子数的比率都很小, 具有中等速率的分子数占总分子数的比率却很大。



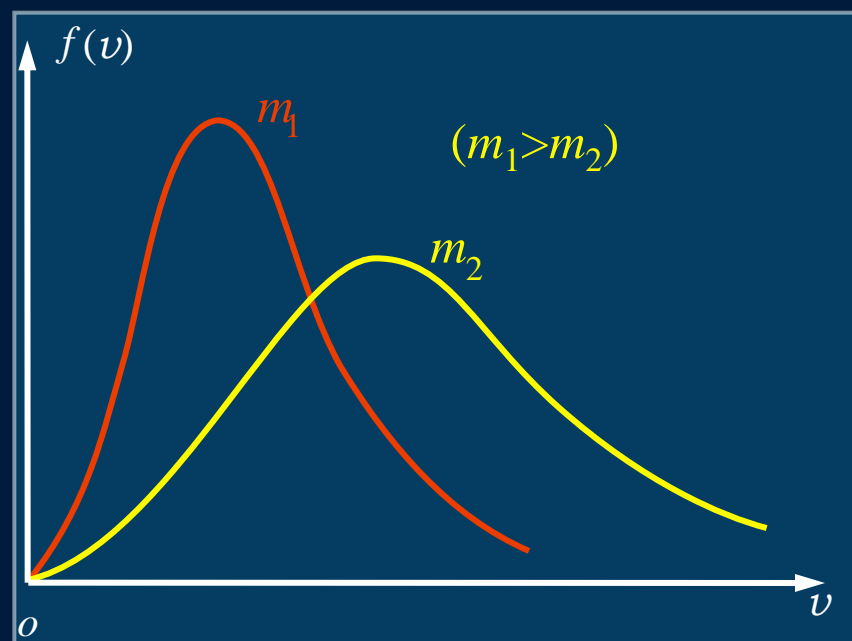
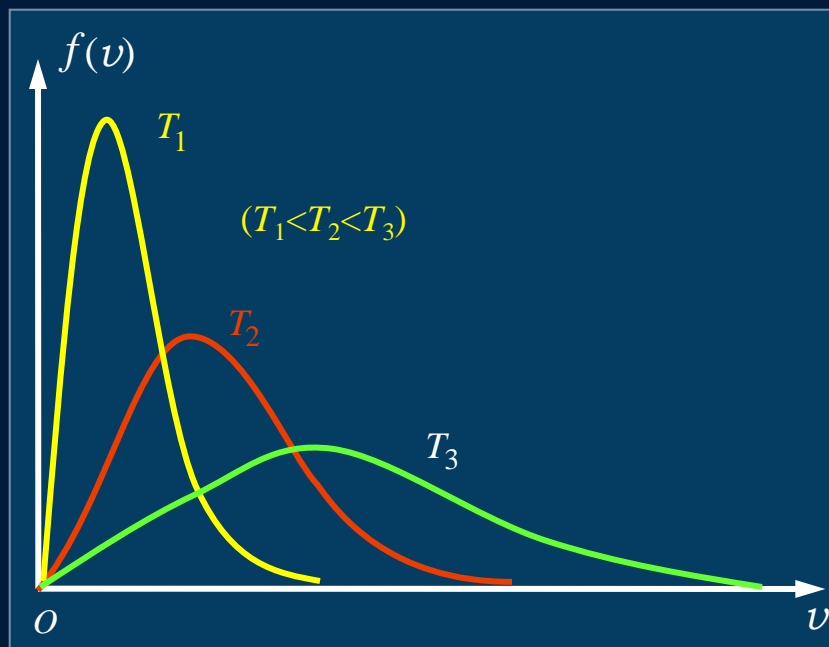
(2) 分布函数存在一个极大值, 与极大值对应的速率称为**最概然速率**。

由求极值的条件  $\frac{df(v)}{dv} = 0$

可求得 
$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (\text{最概然速率})$$

(3) 曲线直观地反映出温度和分子质量对速率分布的影响。

- 温度降低时,  $v_p$  减小, 曲线变得较为凸起;
- 分子质量减小时,  $v_p$  增大, 曲线变得较为平坦。



## 5.5.3 与分子速率有关的物理量的统计平均值

### 1. 最概然速率

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$$

### 2. 平均速率

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

与分子速率  $v$  有关的任意力学量  $g(v)$  的统计平均值

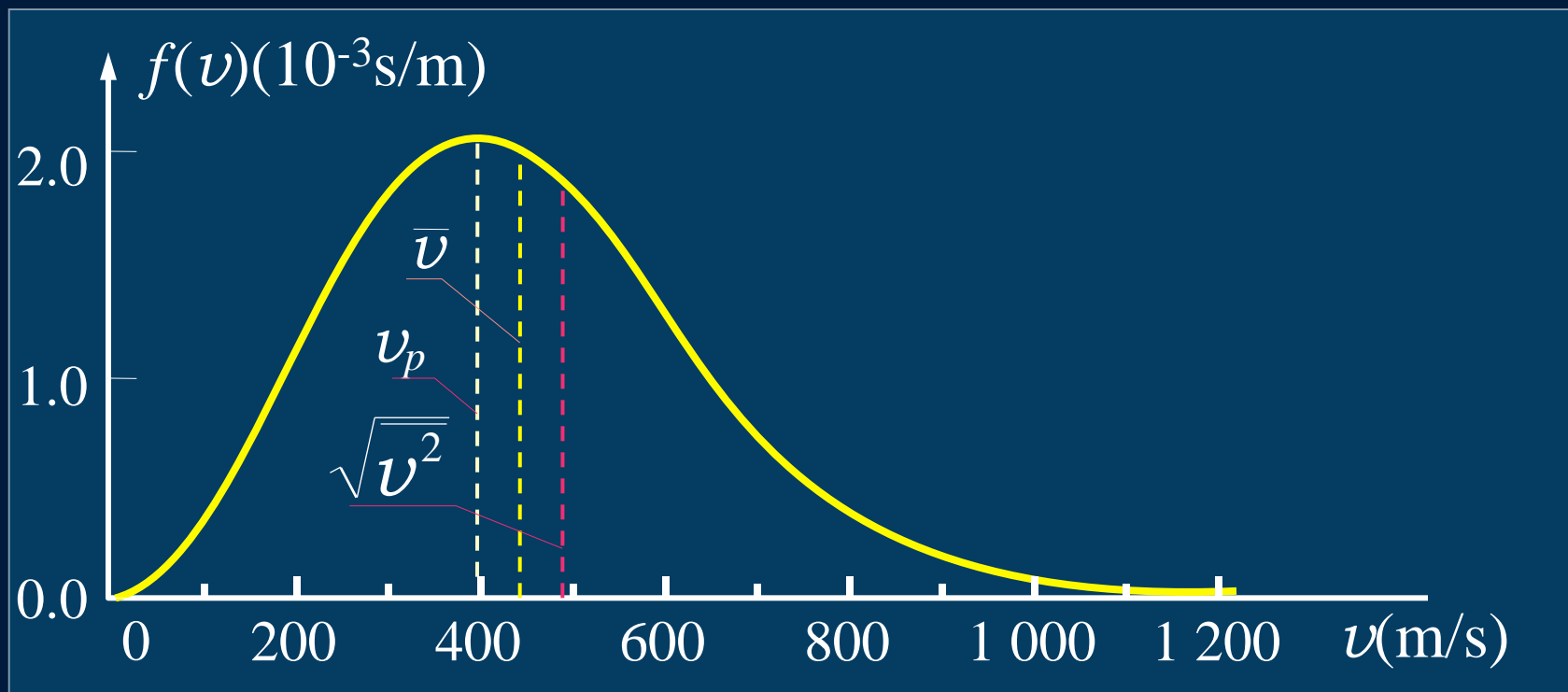
$$\bar{g}(v) = \int_0^{\infty} g(v) f(v) dv$$

例如:  $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 f(v) dv$

### 3. 方均根速率

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m} \Rightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$$

在相同条件( $T$ 、 $m$  或  $M_{\text{mol}}$  相同)下:  $v_p < \bar{v} < \sqrt{\overline{v^2}}$



**例** 若大量粒子的速率分布曲线如图所示（当  $v > v_0$  时，粒子数为零）

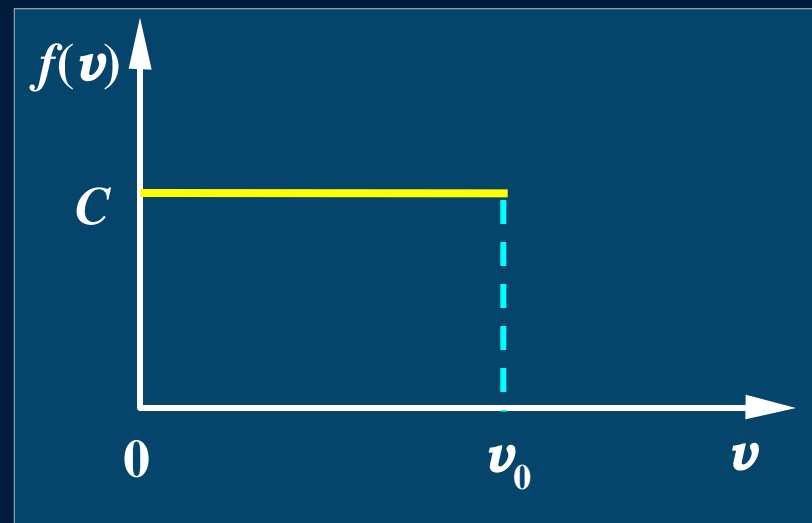
**求** (1) 由  $v_0$  确定常数  $C$ 。

(2) 求粒子的平均速率和方均根速率。

**解** (1) 由  $f(v)$  与  $v$  的函数曲线可知

$$f(v) = C \quad (0 \leq v \leq v_0)$$

$$f(v) = 0 \quad (v > v_0)$$



由速率分布函数  $f(v)$  的归一化条件可确定常数  $C$ 。

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad \text{可写成:} \quad \int_0^{v_0} C dv = 1$$

所以有

$$C = \frac{1}{v_0}$$

## (2) 平均速率为

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

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

方均根速率为

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \frac{v_0}{\sqrt{3}}$$

**例** 在温度为**300K**时，空气中速率在 (1) $v_p$ 附近；(2) $10v_p$ 附近，速率区间 $\Delta v=1\text{m/s}$  内的分子数占分子总数的比率是多少？

**解** 麦克斯韦速率分布为

$$\frac{\Delta N}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/2kT} \Delta v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_p^3} e^{-v^2/v_p^2} \Delta v$$

式中 $v_p$ 为最概然速率

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

当 **$T=300\text{K}$** 时，空气分子的最概然速率为

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{\text{mol}}}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.31 \times 300}{29 \times 10^{-3}}} = 415 \text{ m/s}$$

(1) 在  $v = v_p$  附近,  $\Delta v = 1 \text{ m/s}$  内单位速率区间的分子数占分子总数的比率为

$$\begin{aligned}\frac{\Delta N}{N} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_p^3} e^{-v^2/v_p^2} \Delta v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \times \frac{1}{415} e^{-1} \times 1 \\ &= 0.002 = 0.2\%\end{aligned}$$

(2) 在  $v = 10v_p$  附近,  $\Delta v = 1 \text{ m/s}$  的速率区间内的分子数占分子总数的比率为

$$\begin{aligned}\frac{\Delta N}{N} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{(10v_p)^2}{v_p^3} e^{(-10v_p)^2/v_p^2} \Delta v \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \times \frac{100}{415} e^{-100} \times 1 = 2.0 \times 10^{-44} \\ &= 2.0 \times 10^{-42} \%\end{aligned}$$



## ➤ 讨论

- ◆  $10^5 \text{mol}$  空气中的总分子数  $N = 6.02 \times 10^{23} \times 10^5$ ，在  $v_p$  附近， $\Delta v = 1 \text{ m/s}$  区间内的分子数为

$$N \times 0.2\% = 6.02 \times 10^{23} \times 10^5 \times 0.2\% = 1.2 \times 10^{26}$$

- ◆ 在  $10v_p$  附近， $\Delta v = 1 \text{ m/s}$  区间内的分子数为

$$\begin{aligned} N \times 2 \times 10^{-42} &= 6.02 \times 10^{23} \times 10^5 \times 2 \times 10^{-42} \% \\ &= 1.2 \times 10^{-15} \approx 0 \end{aligned}$$

分子出现在  $v_p$  附近的概率最大

例 有  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  平衡状态下的氧气，试计算速率在  $300 \sim 310\text{m/s}$  区间内氧分子数所占百分比。

解 速率区间较小，可用  $\frac{\Delta N}{N} = f(v)\Delta v$

其中  $v = 300\text{m/s}$   $\Delta v = 10\text{m/s}$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{\text{mol}}}} = 377\text{m/s}$$

$$\frac{\Delta N}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \Delta v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{v}{v_p} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{v}{v_p}\right)^2} \left( \frac{\Delta v}{v_p} \right)$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{300}{377} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{300}{377}\right)^2} \left( \frac{10}{377} \right) \approx 2.0\%$$

## 解题思路

利用麦克斯韦速率分布律处理实际问题是本章的难点与重点，正确理解和掌握速率分布函数与麦克斯韦分布律的物理意义是关键。例如

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

表示平衡态下，处在速率间隔  $v \sim v + dv$  内的分子数占总分子数的比率。

$$Nf(v)dv = dN$$

表示平衡态下，处在速率间隔  $v \sim v + dv$  内的分子数。

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

表示平衡态下，处在速率间隔  $v_1 \sim v_2$  内的分子数。

典型的问题有以下几类：

1. 根据麦克斯韦分布律求在某速率区间内的分子数。速率区间很小时，可用

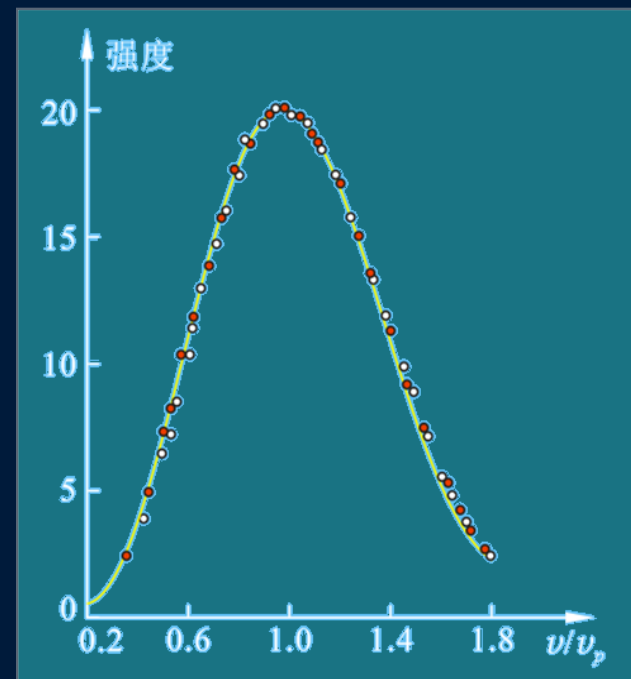
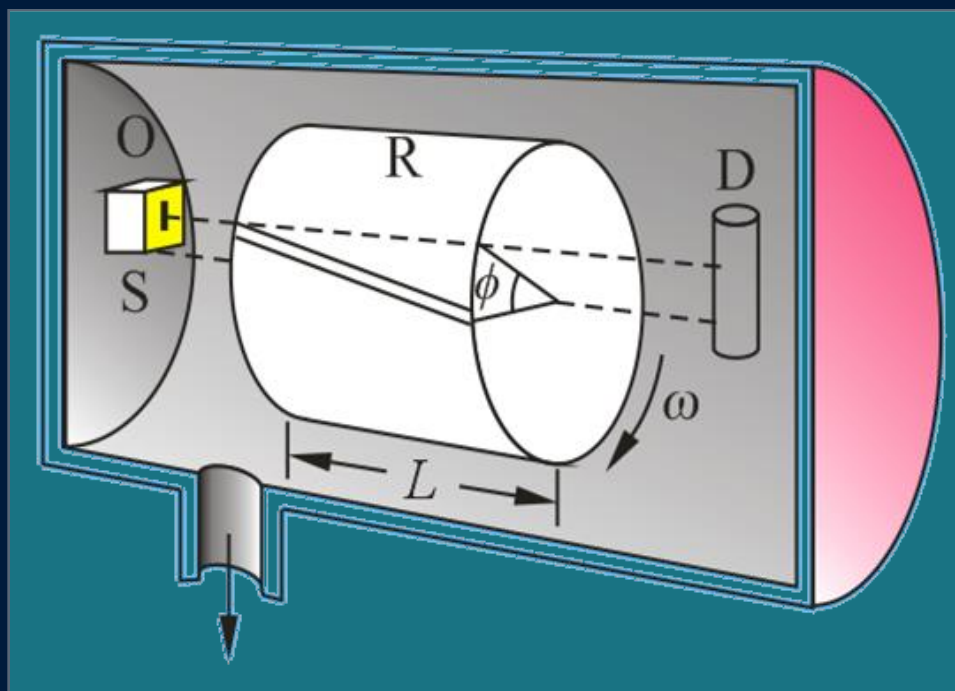
$$\Delta N = N 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \Delta v$$

2. 已知速率分布函数，求与速率有关的任意物理量的统计平均值

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

### 5.5.4 麦克斯韦速率分布的实验验证

麦克斯韦速率分布律1859年由麦克斯韦应用统计概念从理论上导出，由于技术条件的限制，直到20世纪初才获得实验验证。1920年，斯特恩（Stern, O.1888~1969）第一次用实验证实了麦克斯韦速率分布的正确性。



验证麦克斯韦速率分布的实验装置及数据

## § 5.6 分子数按能量分布的统计规律

---

主要内容:

1. 玻耳兹曼能量分布律
2. 重力场中微粒按高度的分布

## 5.6.1 玻耳兹曼能量分布

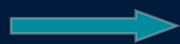
### 1. 无外力场时分子按动能的分布规律

分子数按速率的分布  $\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$



$$v = \sqrt{\frac{2E_k}{m}}$$



$$dE_k = mv dv$$



$$dv = \frac{dE_k}{\sqrt{2mE_k}}$$

代入速率分布式可得到按动能分布的规律

$$f(E_k) = \frac{dN}{N dE_k} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \cdot E_k^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_k}{kT}}$$

在动能 $E_k$ 附近单位动能区间内的分子数占总分子数的比率。

## 2. 有外力场时分子按能量的分布规律

分子处于保守力场中时，分子能量既有动能又有势能

$$E = E_k + E_p = \frac{1}{2} m v^2 + E_p = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + E_p$$

分子动能是分子速度的函数，分子势能一般是位置的函数，  
分子数按能量分布关系与速度有关，也和空间位置有关。

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

(玻耳兹曼分子按能量分布定律)

其中  $n_0$  表示  $E_p=0$  处气体分子的数密度。



## ➤ 说明

- (1) 麦克斯韦速率分布律不考虑外力场的作用，气体分子在空间的分布是均匀的。但如果有外力场（保守力场）存在，需要考虑分子的势能，分子在空间的分布不均匀。玻耳兹曼给出了气体分子按能量的分布规律。
- (2) 玻尔兹曼分布与负指数因子  $e^{-\frac{E_k+E_p}{kT}}$  成正比，按照统计分布，分子总是优先占据低能量的状态，即分子处于低能量状态的概率大。
- (3) 玻耳兹曼分布律是一个普遍的规律，它对任何物质微粒（气体、液体和固体分子等）在任何保守力场中的运动都成立。

## 5.6.2 重力场中微粒按高度分布

根据麦克斯韦速度分布函数的归一化性质

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{E_k}{kT}} dv_x dv_y dv_z = 1$$

则玻耳兹曼分布可以写为：

$$dN = n_0 \cdot e^{-\frac{E_p}{kT}} dx dy dz$$

$$n = \frac{dN}{dx dy dz}$$

$$n = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}} \quad (\text{粒子数密度按势能的分布})$$

分子按势能的分布规律是玻耳兹曼分布律的另一常用形式。

如果保守外力场为重力场，势能为  $E_p = mgz$  ( $z$ 为高度)，则

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (\text{重力场中粒子数密度按高度的分布})$$

将其代入理想气体状态方程有

$$\begin{aligned} p &= n_0 kT \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} \\ &= p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \\ &= p_0 e^{-\frac{M}{RT}gz} \end{aligned}$$

此式称为等温气压公式，对其取对数，可导出高度公式

$$z = \frac{kT}{mg} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{RT}{M_{\text{mol}}g} \ln \frac{p_0}{p}$$

只要测出大气压强随高度的变化，可估算出爬山和航空中上升的高度。

## § 5.7 气体分子平均碰撞频率及平均自由程

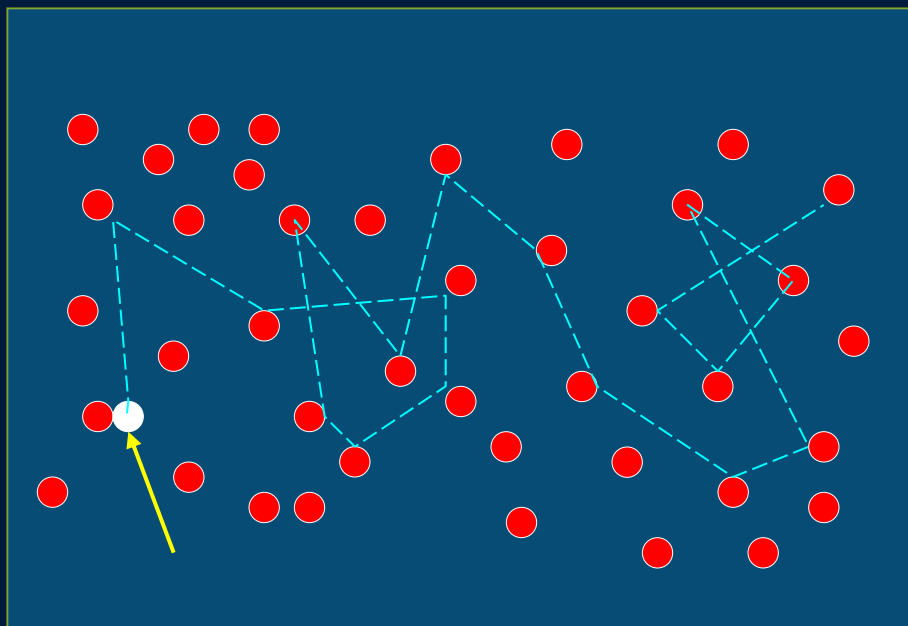
---

主要内容:

1. 气体分子平均碰撞频率
2. 气体分子平均自由程

### 5.7.1 气体分子的平均碰撞频率

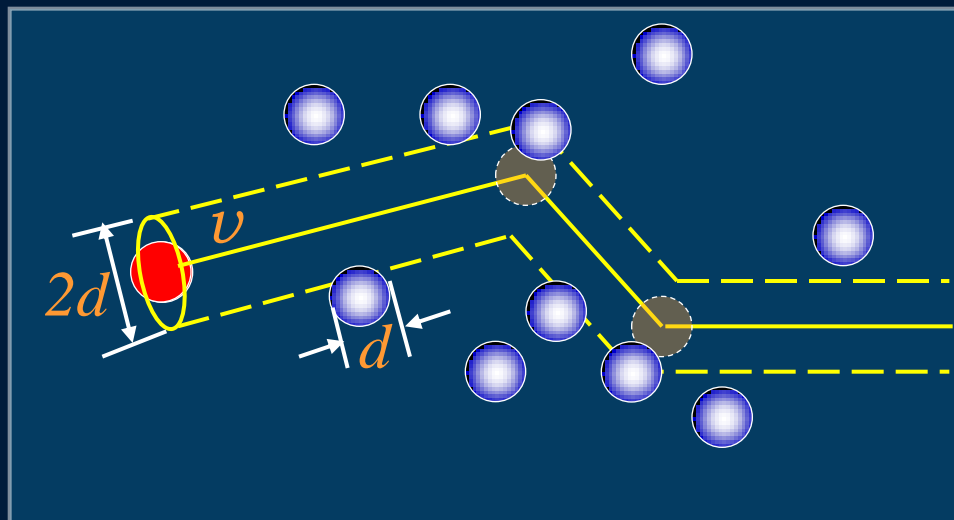
气体分子在运动过程中会与其它分子发生频繁的碰撞，每碰撞一次，分子速度的大小和方向都改变，分子运动的轨迹是一迂回的折线。



**平均碰撞频率：**一个分子在单位时间内与其他分子碰撞的平均次数，用 $\bar{Z}$ 表示。

## ◆ 平均碰撞频率的推导

假定只有我们追踪的分子以平均速率运动，而其它分子是静止不动的，分子以平均速率  $\bar{v}$  运动



$\Delta t$  时间内路程:  $\bar{v}\Delta t$

曲折圆柱体的体积为:  $\pi d^2 \bar{v}\Delta t$

曲折圆柱体内总分子数:  $n\pi d^2 \bar{v}\Delta t$

## 平均碰撞频率

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

考虑其他分子也在运动，气体分子的平均相对速率

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

## 平均碰撞频率

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

### ➤ 说明

- 气体单位体积中的分子数越多，分子间的碰撞越频繁。
- 气体分子有效直径越大，分子间的碰撞越频繁。
- 气体分子平均速率越大，分子间的碰撞越频繁。

## 5.7.2 气体分子的平均自由程

**平均自由程：**分子在连续两次碰撞之间所通过的自由路程的平均值，用  $\bar{\lambda}$  表示

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

平均自由程与分子的有效直径  $d$  的平方及单位体积内的分子数  $n$  成反比，而与分子的平均速率无关。

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

温度一定时，分子的平均自由程与气体的压强成反比。



**例** 已知氢分子的有效直径是  $2 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

**求** 氢分子在标准状态下平均速率，平均碰撞频率及平均自由程。

**解** 由题意知  $M_{\text{mol}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{kg}$   $T = 273.15 \text{K}$   
 $p = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$   $d = 2 \times 10^{-10} \text{m}$

氢分子的平均速率为

$$\bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} = 1.60 \sqrt{\frac{8.31 \times 273.15}{2.00 \times 10^{-3}}} = 1.70 \times 10^3 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

分子的平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273.15}{1.41 \times 3.14 \times 4.00 \times 10^{-20} \times 1.013 \times 10^5} = 2.10 \times 10^{-7} \text{m}$$

分子的平均碰撞频率为  $\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \frac{1.70 \times 10^3}{2.10 \times 10^{-7}} = 8.1 \times 10^9 \text{s}^{-1}$

标准状态下，1秒钟内，一个氢分子平均要与周围分子碰撞八十亿次。

**例** 计算氧气在标准状态下的分子平均碰撞次数和平均自由程。  
(设氧气分子的有效直径为 $2.9 \times 10^{-10} \text{m}$ )

**解** 标准状态  $T = 273 \text{K}$   $p = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 273}{3.14 \times 32 \times 10^{-3}}} = 426 \text{ m/s}$$

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

$$\bar{z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n = 4.28 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{426}{4.28 \times 10^9} = 9.95 \times 10^{-8} \text{ m}$$

# 本章小结

1. 理想气体状态方程  $pV = \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT$

$$p = nkT$$

2. 理想气体压强公式  $p = \frac{2}{3} n \left( \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$

$$p = \frac{2}{3} n \overline{E_k}$$

3. 温度的统计意义  $\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT$

4. 能量均分定理  $E_k = \frac{i}{2} kT$

## 5. 理想气体的内能

$$E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT$$

## 6. 麦克斯韦速率分布函数

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

## 7. 三种特征速率

(1) 最概然速率

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{\text{mol}}}}$$

(2) 平均速率

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}}$$

(3) 方均根速率

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}}$$

## 6. 玻耳兹曼能量分布律

### (1) 分子数密度按势能分布

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

### (2) 分子数密度按高度分布

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

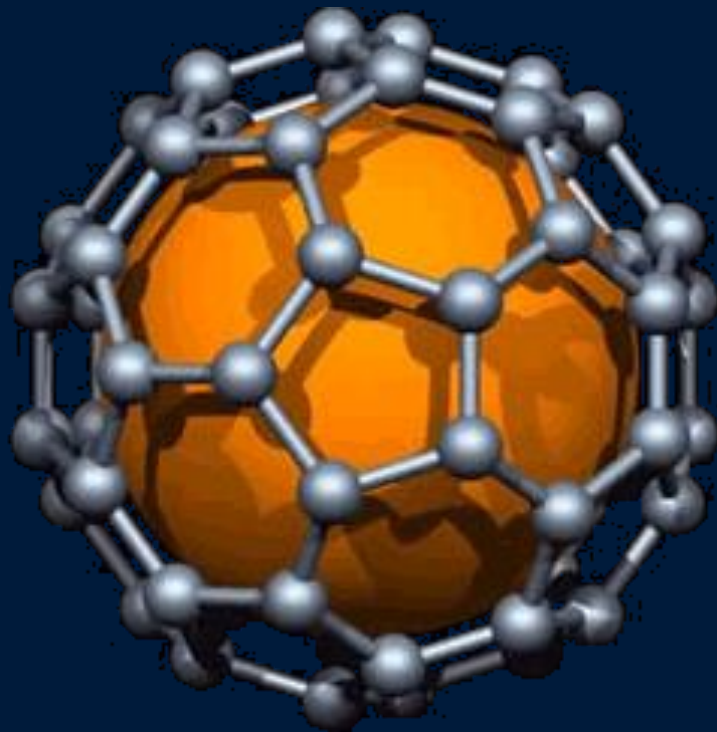
### (3) 等温气压公式

$$p = p_0 e^{-\frac{M}{RT}gz}$$

## 7. 气体分子平均碰撞频率及平均自由程

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

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



$C_{60}$ （足球烯）微观结构示意图

（本章由侯建平、罗春荣编写制作）