

大学物理

张磊 (13072919527)

B824, Cyrus Tang Building



热力学基础小结

1. 功、热量、内能

(1) 准静态过程的功 $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

(2) 热量、内能 $Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_x dT$

(3) 内能变化 $E_2 - E_1 = \nu C_V (T_2 - T_1)$

功和热量是过程量，内能是状态量。

2. 热力学第一定律

$$Q = E_2 - E_1 + A$$

$$dQ = dE + dA$$

3. 摩尔热容

$$C_x = \frac{1}{\nu} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

定体摩尔热容 $C_V = \frac{i}{2} R$

定压摩尔热容 $C_{p,} = \frac{i+2}{2} R$

迈耶公式 $C_p = C_V + R$

比热容比 $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}$

4. 循环过程

热机效率 $\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$, 卡诺热机效率 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

致冷系数 $\omega = \frac{Q_2}{|A|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$, 卡诺致冷系数 $\omega = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$.

5. 热力学第二定律

开尔文表述: 不可能从单一热源吸取热量, 使它完全变为有用功而不引起其他变化, 即功热转化是不可逆的.

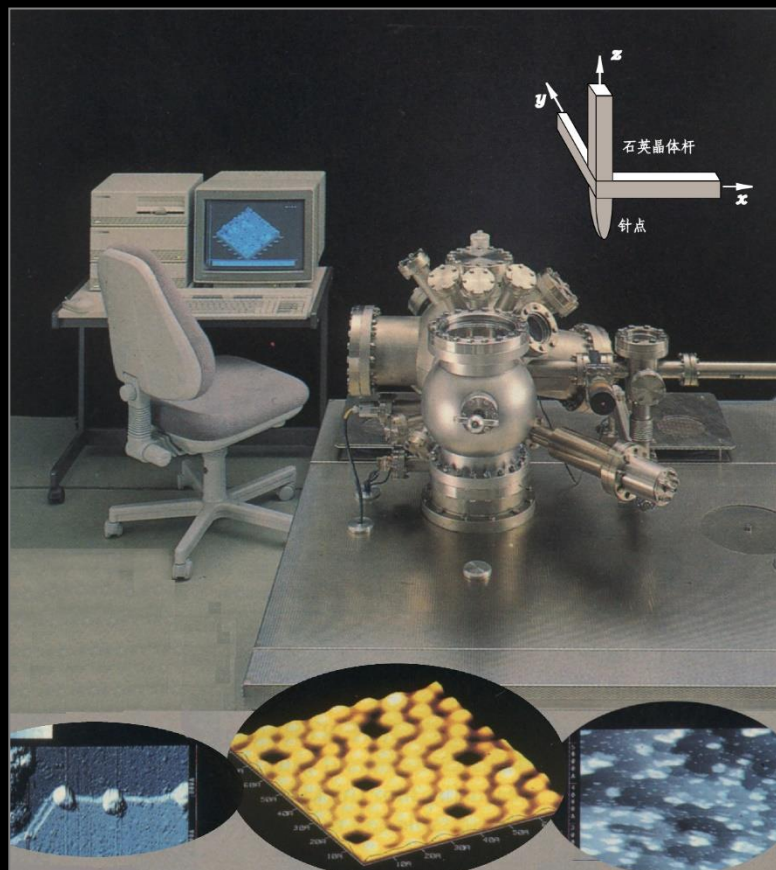
克劳修斯表述: 不可能使热量从低温物体传向高温物体而不引起其他变化, 即热传递过程是不可逆的.

热力学第二定律的统计意义: 自发宏观过程总是沿着系统热力学概率增大的方向进行, 或者说自发宏观过程是沿着热运动更无序的方向进行的.

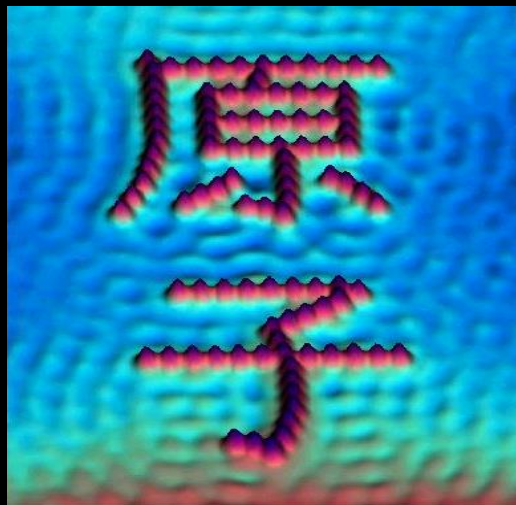
理想气体热力学过程有关公式对照表

过程	特征	过程方程	能量转换方式	内能增量 ΔE	对外做功 A	吸收热量 Q	摩尔热容
等体	$V = \text{常量}$	$\frac{p}{T} = \text{常量}$	$Q = \Delta E$	$\nu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$	0	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$C_{V,m} = \frac{i}{2} R$
等压	$p = \text{常量}$	$\frac{V}{T} = \text{常量}$	$Q = \Delta E + A$	$\nu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$	$p(V_2 - V_1)$ $\nu R(T_2 - T_1)$	$\nu C_{p,m}(T_2 - T_1)$	$C_{p,m} = C_{V,m} + R$
等温	$T = \text{常量}$	$pV = \text{常量}$	$Q = A$	0	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\nu RT \ln \frac{p_2}{p_1}$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\nu RT \ln \frac{p_2}{p_1}$	∞
绝热	$dQ = 0$	$pV^\gamma = C_1$ $V_{\gamma-1}T = C_2$ $p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = C_3$	$A = -\Delta E$	$\nu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$	$-\nu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$	0	0

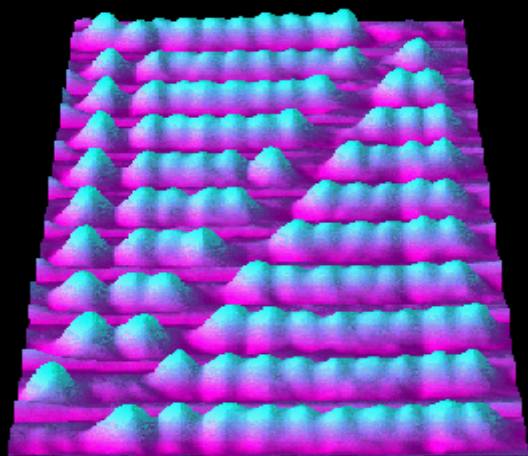
第12章 气体动理论



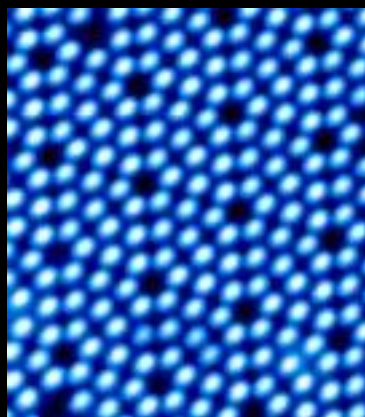
扫描隧道显微镜 (STM)



1990年IBM研究人员首度在金属镍表面用35个惰性气体氙原子組成“IBM”三个英文字母。后来，又搬移近百颗铁原子形成中文「原子」二字。此結果成为杂志及国际研讨会的封面图案。



碳60分子每十个一組放在铜的表面組成了世界上最小的算盘。

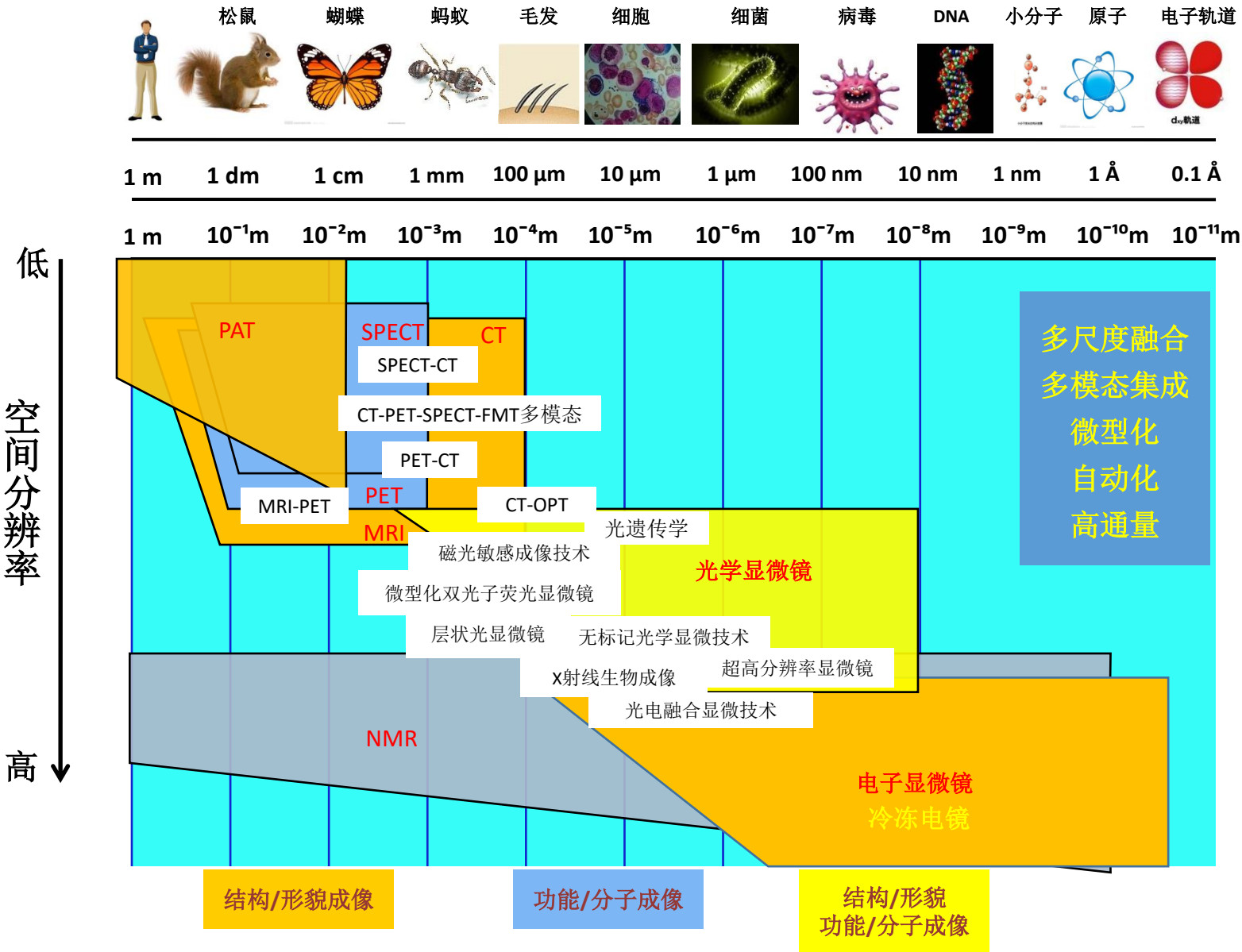


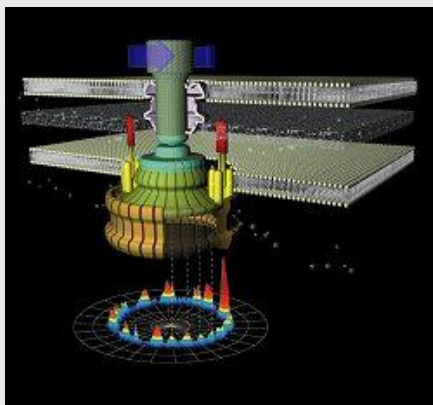
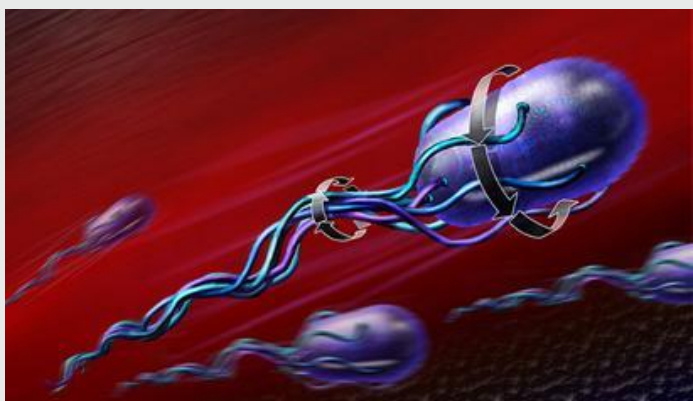
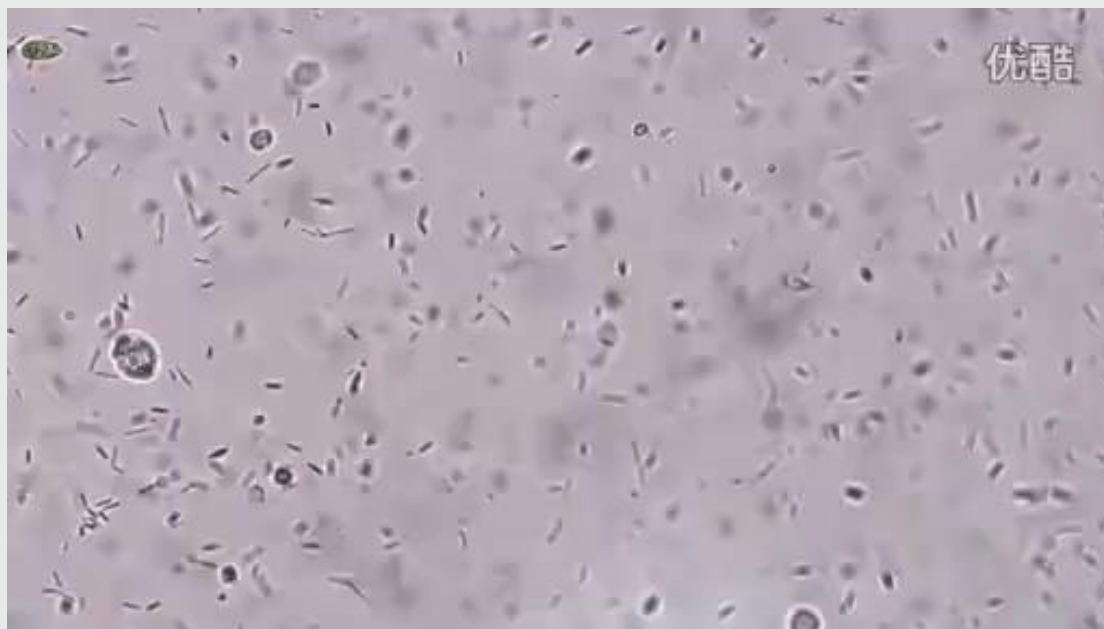
硅原子在高温重构时组成了美丽的图案。

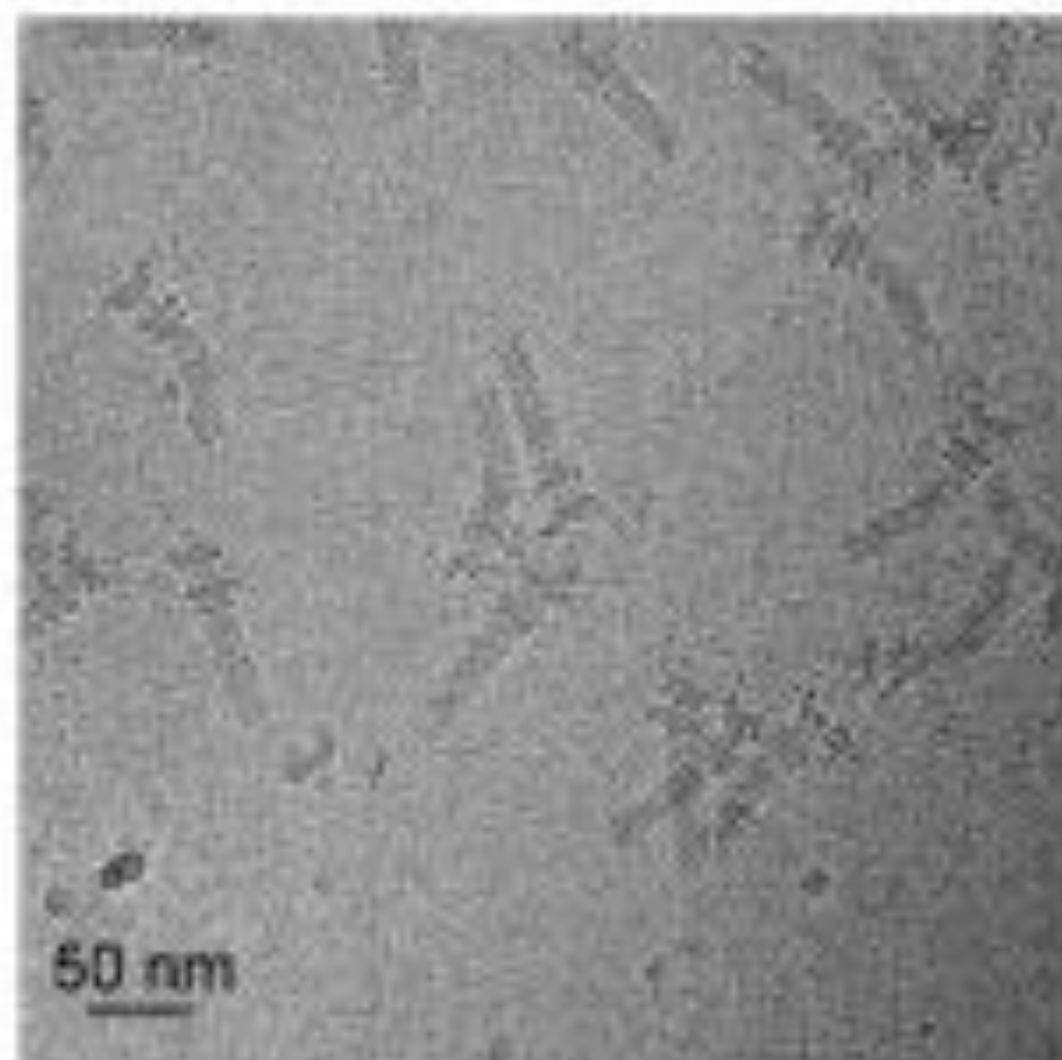


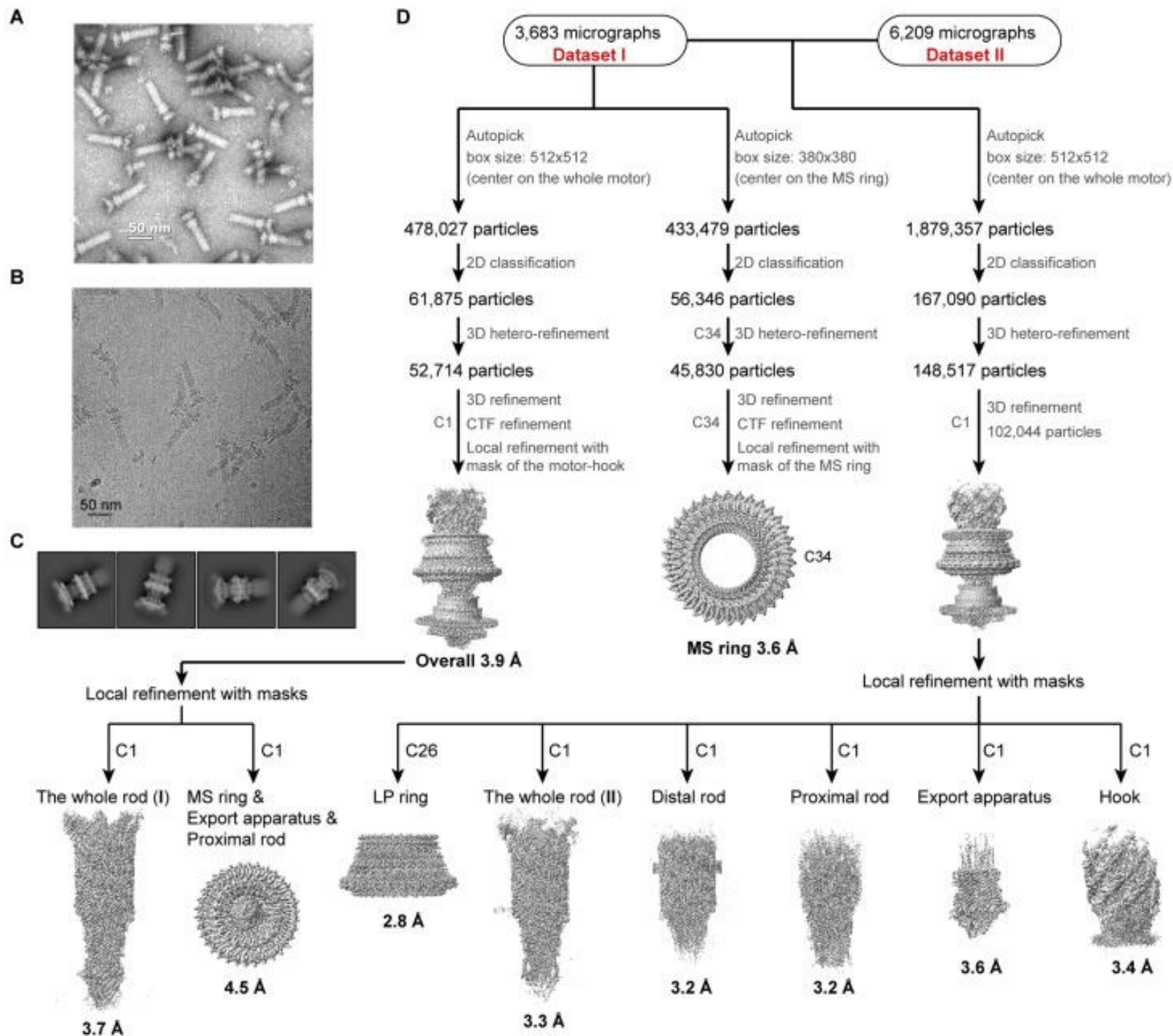
中科院化学所在石墨表面通过搬迁碳原子而绘制出的世界上最小的中国地图

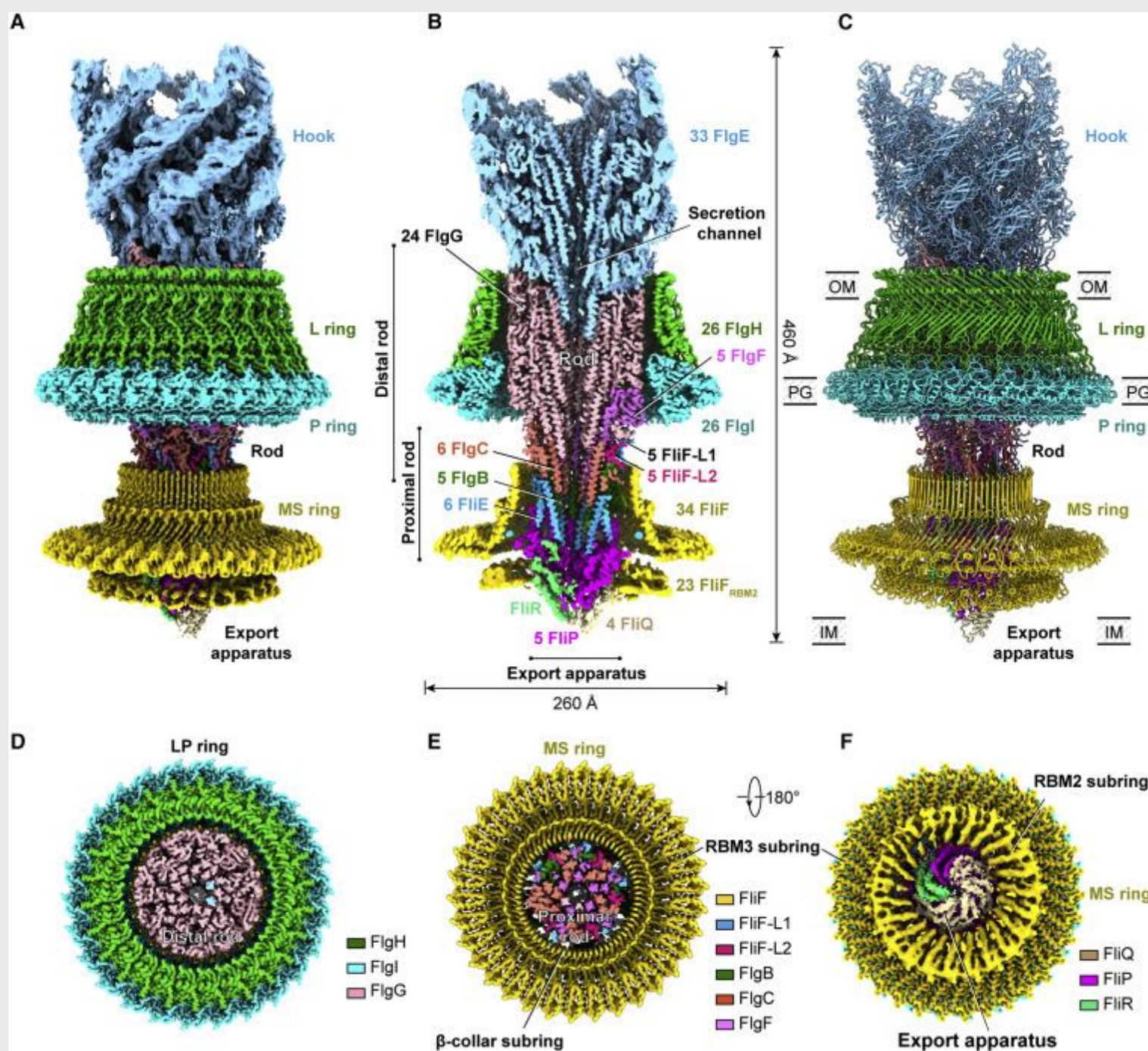
生物成像技术发展概述











浙江大学
鞭毛

问题的提出： 怎么样从气体的微观构成出发，结合力学理论得到宏观的热力学理论，并推广至一般系统？

解决方案： 1、力学理论体系（牛顿力学、电磁学、量子力学）；
2、统计物理学的思想方法。

本章内容安排： 1、物质微观构成及其特点；
2、统计规律介绍；
3、压强、温度等宏观参量的微观意义及描述；
4、气体的分布定律（气体状态的描述规律）；
5、热力学第二定律的统计意义。

本节课所要解决的问题提要：

物质微观构成及其特点；
统计规律以及统计假设介绍；
压强的微观意义及描述；
麦克斯韦速率分布定律。

§12.1 分子运动的基本概念

分子运动的基本观点

1. 宏观物体都由大量微观粒子（分子、原子等）组成，分子之间存在一定的空隙

例如：(1) 1cm^3 的空气中包含有 2.7×10^{19} 个分子

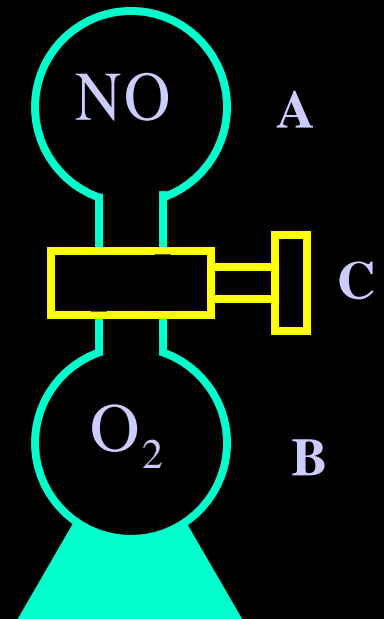
(2) 水和酒精的混合，气体的压缩等

2. 分子在永不停息地作无序热运动

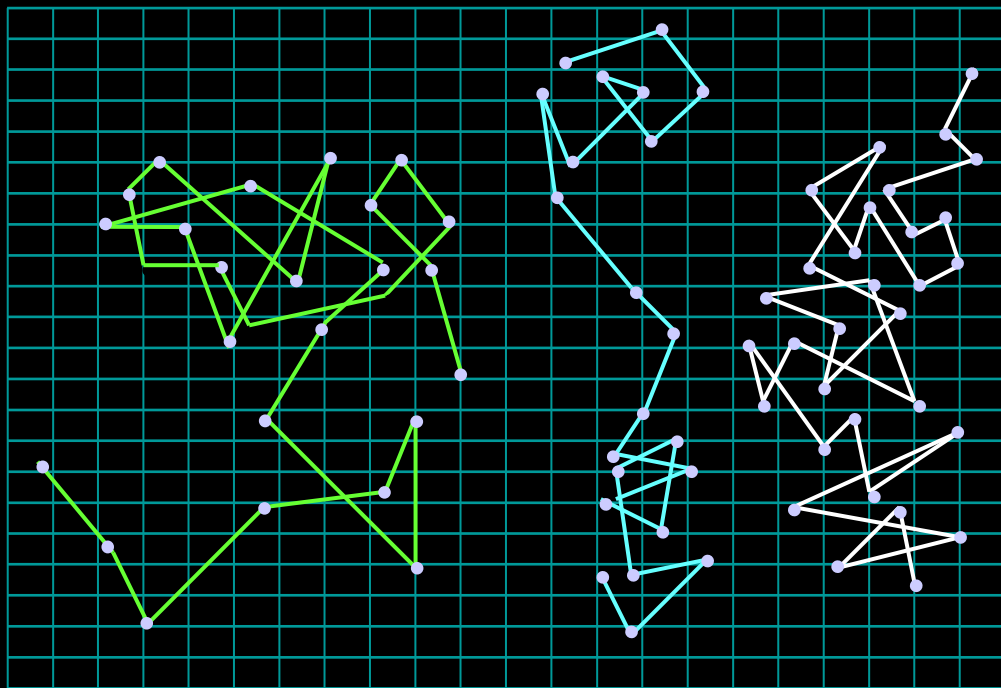
例如：(1) 气体、液体、固体的扩散

水和墨水的混合

相互压紧的金属板



(2) 布朗运动



3. 分子间存在相互作用力

假定分子间的相互作用力有球对称性时，分子间的相互作用(分子力)可近似地表示为

$$f = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t} \quad (s > t)$$

式中 r 表示两个分子中心的距离， λ 、 μ 、 s 、 t 都是正数，其值由实验确定

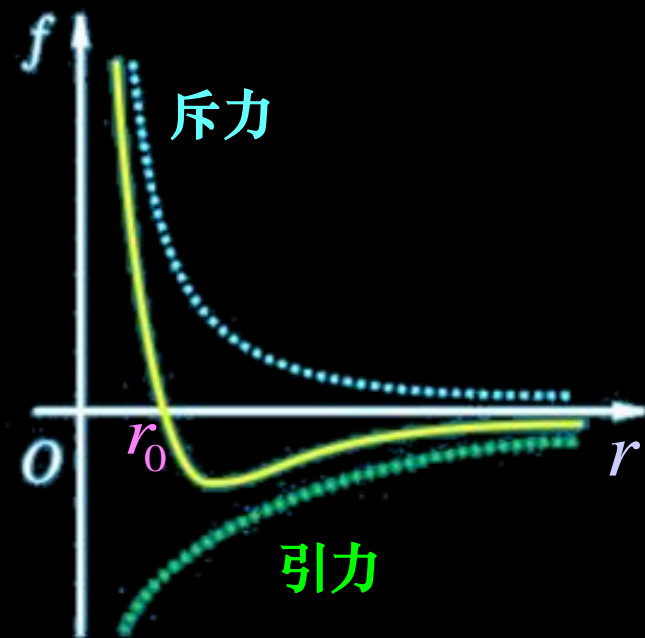
由分子力与分子距离的关系，有

$$f = 0 \longrightarrow r = r_0 = \left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^{\frac{1}{t-s}}$$

$r_0 \approx 10^{-10} \text{ m}$ 平衡位置

$r > r_0$ 分子力表现为引力

$r < r_0$ 分子力表现为斥力



(分子力与分子间距离的关系)

★ 结论

一切宏观物体都是由大量分子组成的，分子都在永不停息地作无序热运动，分子之间有相互作用的分子力。

§12.2 气体分子的热运动

气体分子运动的规律

1. 气体分子热运动可以看作是在惯性支配下的自由运动

- (1) 由于气体分子间距离很大，而分子力的作用范围又很小，除分子与分子、分子与器壁相互碰撞的瞬间外，气体分子间相互作用的分子力是极其微小的。
- (2) 由于气体分子质量一般很小，因此重力对其作用一般可以忽略。

2. 气体分子间的相互碰撞是非常频繁的

一秒内一个分子和其它分子大约要碰撞几十亿次(10^9 次/秒)

3. 气体分子热运动服从统计规律

- 统计的方法 – 统计平均值的计算

物理量 M 的统计平均值

$$\overline{M} = \frac{N_A M_A + N_B M_B + \cdots}{N}$$

N_i 是 M 的测量值为 M_i 的次数，实验总次数为 N

$$N = N_A + N_B + \cdots$$

$$\overline{M} = \lim_{N \rightarrow \infty} (N_A M_A + N_B M_B + \cdots) / N$$

$$W_A = \lim_{N \rightarrow \infty} (N_A / N) \quad \text{状态 } A \text{ 出现的概率}$$

$$\sum_i W_i = 1 \quad \text{归一化条件}$$

分子运动的基本观点

一切宏观物体都是由大量分子组成的，分子都在永不停息地作无序热运动，分子之间有相互作用的分子力。

气体分子运动的规律

1. 气体分子热运动可以看作是在惯性支配下的自由运动
2. 气体分子间的相互碰撞是非常频繁的
3. 气体分子热运动服从统计规律

统计的方法 – 统计平均值的计算

$$\overline{M} = \frac{N_A M_A + N_B M_B + \cdots}{N}$$

$$N = N_A + N_B + \cdots$$

例如 平衡态下气体分子速度分量的统计平均值为

$$\bar{v}_x = \frac{\Delta N_1 v_{1x} + \Delta N_2 v_{2x} + \cdots + \Delta N_i v_{ix} + \cdots}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \cdots + \Delta N_i + \cdots} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_{ix}}{N}$$

$$\bar{v}_y = \frac{\Delta N_1 v_{1y} + \Delta N_2 v_{2y} + \cdots + \Delta N_i v_{iy} + \cdots}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \cdots + \Delta N_i + \cdots} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_{iy}}{N}$$

$$\bar{v}_z = \frac{\Delta N_1 v_{1z} + \Delta N_2 v_{2z} + \cdots + \Delta N_i v_{iz} + \cdots}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \cdots + \Delta N_i + \cdots} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_{iz}}{N}$$

气体处于平衡状态时，气体分子沿各个方向运动的概率相等，故有

$$\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$$

又如平衡态下气体分子速度分量平方的统计平均值为

$$\begin{aligned}\overline{v^2} &= \frac{\sum_i \Delta N_i v_i^2}{N} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_{ix}^2}{N} + \frac{\sum_i \Delta N_i v_{iy}^2}{N} + \frac{\sum_i \Delta N_i v_{iz}^2}{N} \\ &= \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}\end{aligned}$$

由于气体处于平衡状态时，气体分子沿各个方向运动的概率相等，故有

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

§12.3 统计规律的特征

伽耳顿板实验

若无小钉：必然事件

若有小钉：偶然事件

实验现象

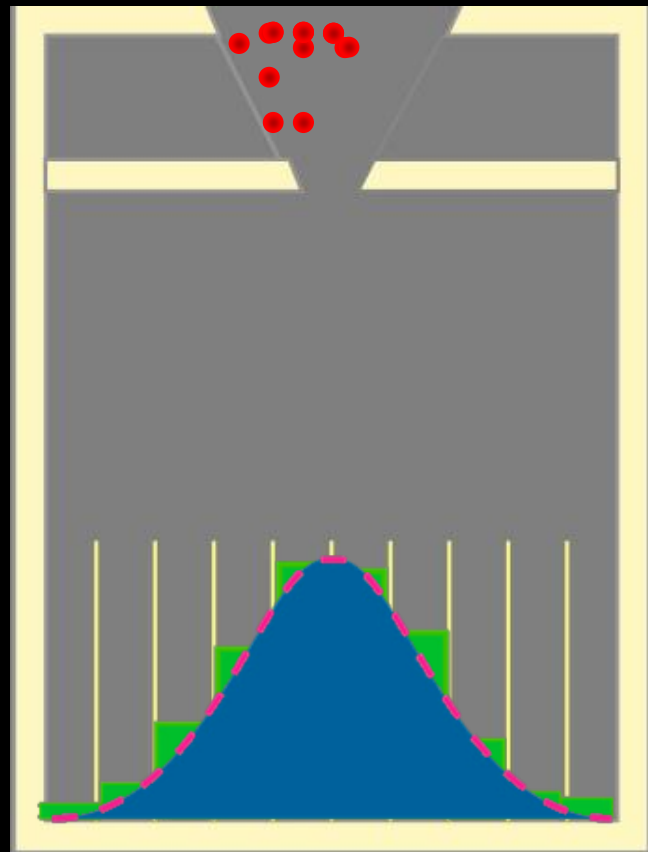
一个小球落在哪里偶然性

少量小球的分布每次不同

大量小球的分布近似相同

★ 结论

- (1) 统计规律是大量偶然事件的总体所遵从的规律
- (2) 统计规律和涨落现象是分不开的。



§12.4 理想气体的压强公式

一. 理想气体的微观模型

- (1) 不考虑分子的内部结构并忽略其大小
- (2) 分子力的作用距离很短，可以认为气体分子之间除了碰撞的一瞬间外，其相互作用力可忽略不计。
- (3) 碰撞为完全弹性碰撞

理想气体分子：好像是一个个没有大小并且除碰撞瞬间外没有相互作用的弹性球。

二. 平衡态气体分子的统计性假设

1. 每个分子的运动速度各不相同，且通过碰撞不断发生变化
2. 分子按位置的分布均匀（不计重力）

在忽略重力情况下，分子在各处出现的概率相同，容器内各处的分子数密度相同

$$n = \frac{\Delta N}{\Delta V} = \frac{N}{V}$$

3. 分子速度按方向的分布均匀

由于碰撞，分子向各方向运动的概率相同，所以

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0 \qquad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

三. 理想气体的压强公式

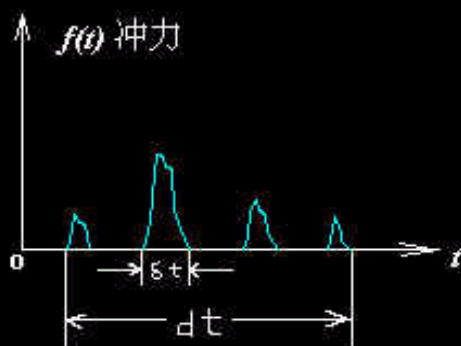
1. 从气体分子运动看气体压强的形成

气体分子

器壁

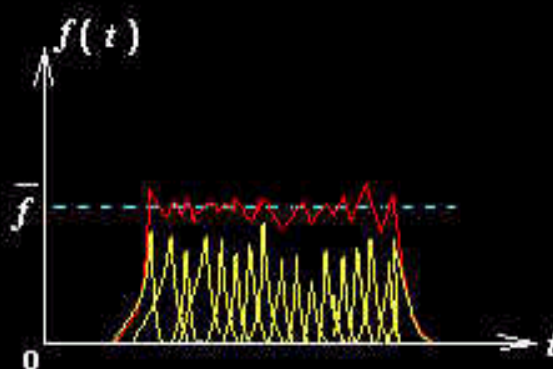
大量气体分子对器壁持续不断的碰撞产生压力

密集雨点对雨伞的冲击力

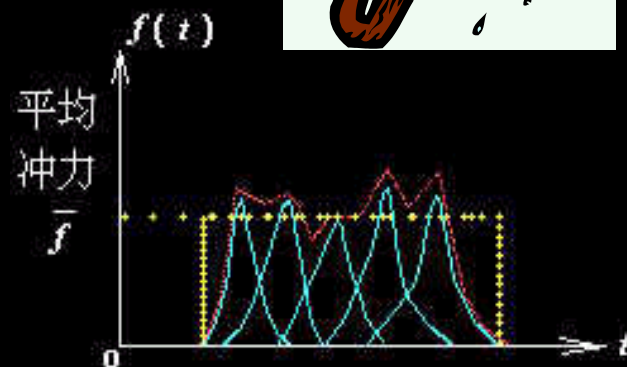


单个分子

单个分子碰撞器壁的作用力是不连续的、偶然的、不均匀的。从总的效果上来看，存在一个持续的平均作用力。气体的压强是由大量分子在和器壁碰撞中不断给器壁以力的作用所引起的。



多个分子



平均效果

2. 理想气体的压强公式

设体积为 V 的容器内贮平衡态理想气体：

分子总数为 N ，分子质量为 μ ，分子数密度为 n

单个分子的运动遵循牛顿力学的运动定律

考虑第 i 个分子与器壁碰撞

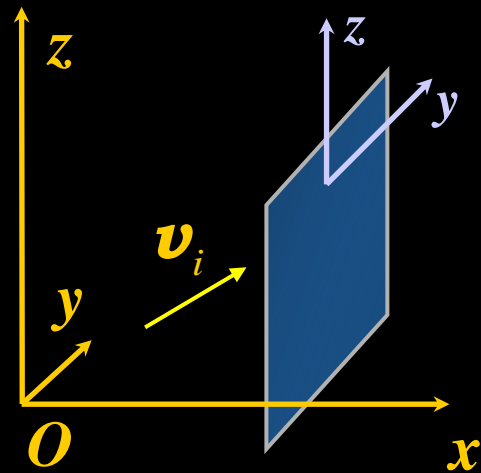
其速度为

$$\vec{v}_i = v_{ix} \vec{i} + v_{iy} \vec{j} + v_{iz} \vec{k}$$

碰撞过程中，分子动量发生改变

x 轴方向上的动量的增量为：

$$-\mu v_{ix} - \mu v_{ix} = -2\mu v_{ix}$$

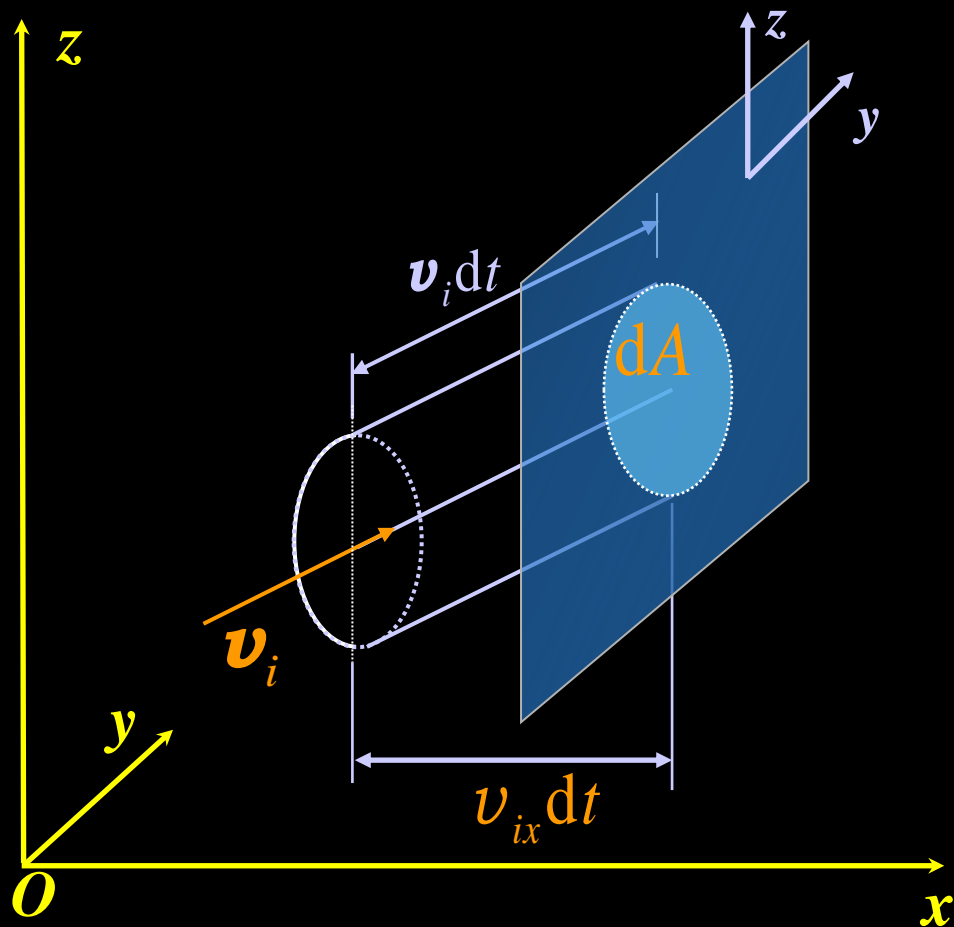


- 大量分子对器壁的作用

- 速度为 \vec{v}_i 的分子数为 ΔN_i , 分子数密度为 Δn_i

- 在 dt 时间内, 速度为 v_i 的分子与面元 dA 碰撞的分子数为

$$\frac{\Delta N_i}{V} v_{ix} dt dA \quad (v_{ix} > 0)$$



- 在 dt 时间内, 与面元 dA 碰撞的所有分子所受的冲量 dI 为

$$-2 \sum_{v_{ix} > 0} \frac{\Delta N_i}{V} \mu v_{ix}^2 dt dA = - \sum_i \frac{\Delta N_i}{V} \mu v_{ix}^2 dt dA$$

• 由压强定义得 $-\sum_i \frac{\Delta N_i}{V} \mu v_{ix}^2 dt dA$

$$p = -\frac{dI}{dt} / dA = \frac{N}{V} \mu \sum_i \frac{\Delta N_i v_{ix}^2}{N} = n \mu \overline{v_x^2} = n \mu \left(\frac{1}{3} \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon}$$

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2} \mu \overline{v^2}, p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon}$$



说明

- (1) 理想气体的压强正比于气体分子的**数密度**和分子的**平均平动动能**；
- (2) 压强 p 是一个**统计平均量**。它反映的是宏观量 p 和微观量 $\overline{\varepsilon}$ 的关系。理想气体的压强公式是**力学原理与统计方法**相结合得出的统计规律，对**大量分子**，压强才有意义。
- (3) 压强公式**无法用实验直接验证**。

§12.5 温度的微观本质

一. 理想气体温度与分子平均平动动能的关系

理想气体分子的平均平动动能为

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon} \\ PV &= \nu RT \Rightarrow p = nkT \end{aligned} \right\} \Rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT \quad \begin{aligned} k &= R/N_A \\ &= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K} \\ &\text{— 玻尔兹曼常数} \end{aligned}$$

每个分子平均平动动能**只与温度有关**，与气体的种类无关。



说明

(1) **温度**是大量分子热运动**平均平动动能**的度量。它反映了宏观量 T 与微观量 ε 的统计平均值之间的关系。

(2) 温度是**统计概念**，是大量分子热运动的**集体表现**。

对于单个或少数分子来说，温度的概念就失去了意义。

方均根速率

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \mu \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \overline{v^2} = \frac{3kT}{\mu} \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}}$$

二. 理想气体定律的推证 —— 道尔顿分压定律

设几种气体贮于一密闭容器中，并处于平衡态，且分子数密度分别为 n_1 、 n_2 、 n_3 ...，则

混合气体的分子数密度为 $n = n_1 + n_2 + \dots$

温度相同 $\bar{\varepsilon}_1 = \bar{\varepsilon}_2 = \dots = \bar{\varepsilon}$

混合气体的压强为

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon} = \frac{2}{3} n_1 \bar{\varepsilon}_1 + \frac{2}{3} n_2 \bar{\varepsilon}_2 + \dots = p_1 + p_2 + \dots$$

混合气体的压强等于各种气体的分压强之和。

例 一容积为 $V=1.0\text{m}^3$ 的容器内装有 $N_1=1.0\times 10^{24}$ 个氧分子 $N_2=3.0\times 10^{24}$ 个氮分子的混合气体，混合气体的压强 $p=2.58\times 10^4\text{Pa}$ 。

求 (1) 分子的平均平动动能；
(2) 混合气体的温度

解 (1) 由压强公式，有

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \frac{p}{n} = \frac{3}{2} \frac{p}{(N_1 + N_2)/V} = 9.68 \times 10^{-21} \text{ J}$$

(2) 由理想气体的状态方程得

$$T = \frac{p}{nk} = \frac{p}{\left(\frac{N_1 + N_2}{V}\right)k} = 467 \text{ K}$$

例 有一容积为 10cm^3 的电子管，当温度为 300K 时用真空泵抽成高真空，使管内压强为 $5 \times 10^{-6} \text{mmHg}$ 。

求 (1) 此时管内气体分子的数目； (2) 这些分子的总平动动能。

解 (1) 由理想气体状态方程，得

$$N = \frac{pV}{kT} = \frac{10 \times 10^{-6} \times 5 \times 10^{-6} \times 133.3}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} = 1.6 \times 10^{12}$$

(2) 每个分子平均平动动能

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT$$

N 个分子总平动动能为

$$N\bar{\epsilon} = N \cdot \frac{3}{2}kT = 10^{-8} \text{J}$$

平衡态气体分子的统计性假设

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0 \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

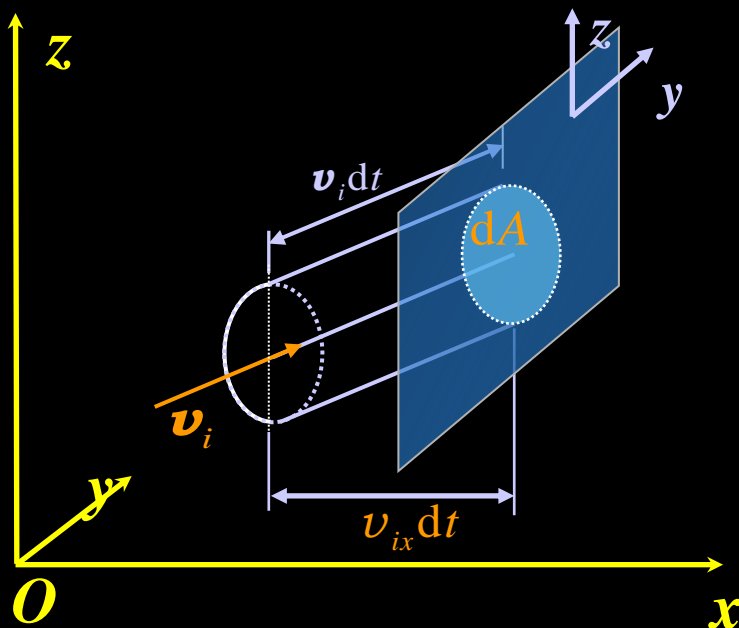
理想气体的微观模型

理想气体分子 → 一个个没有大小并且除碰撞瞬间外没有相互作用的弹性球(质点)。

理想气体 → 质点系

理想气体的压强公式

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon}$$
$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2} \mu \overline{v^2}$$



温度的微观本质

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon} \quad \xrightarrow{p = nkT} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

$$\Rightarrow \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}} \quad \text{— 方均根速率}$$

§12.6 麦克斯韦速率分布定律

一. 分布的概念

- 问题的提出

气体系统是由大量分子组成，而各分子的速率通过碰撞不断地改变，不可能**逐个**加以描述，只能给出**分子数按速率的分布**。

- 分布的概念

例如 学生人数按年龄的分布

年龄	15 ~16	17 ~ 18	19 ~20	21~22
人数按年龄的分布	2000	3000	4000	1000
人数比率按年龄的分布	20%	30%	40%	10%

例如 气体分子按速率的分布

速率	$v_1 \sim v_2$	$v_2 \sim v_3$...	$v_i \sim v_i + \Delta v$...
分子数按速率的分布	ΔN_1	ΔN_2	...	ΔN_i	...
分子数比率按速率的分布	$\Delta N_1/N$	$\Delta N_2/N$...	$\Delta N_i/N$...

$\{\Delta N_i\}$ or $\{\Delta N_i/N\}$ 就是气体分子按速率的分布

二. 速率分布函数

设某系统处于平衡态下，总分子数为 N ，则在 $v \sim v + dv$ 区间内分子数的比率为

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

$f(v)$ 称为速率分布函数

→ 在速率 v 附近单位速率间隔内的分子数与总分子数的比率

三. 气体速率分布的实验测定

1. 实验装置

2. 测量原理

- (1) 能通过细槽到达检测器 D 的分子所满足的条件

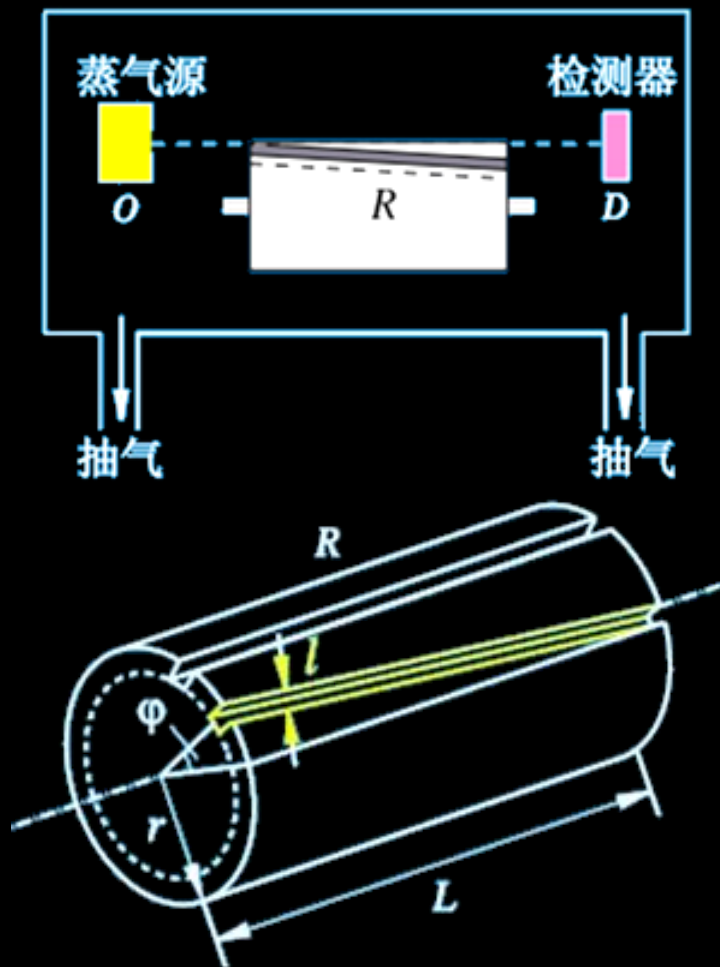
$$\frac{L}{v} = \frac{\varphi}{\omega} \quad \longrightarrow \quad v = \frac{\omega}{\varphi} L$$

通过改变角速度 ω 的大小，
选择速率 v

- (2) 通过细槽的宽度，选择不同的速率区间

$$|\Delta v| = \frac{\omega L}{\varphi^2} \Delta \varphi = \frac{v}{\varphi} \Delta \varphi$$

- (3) 检测器上沉积的金属层厚度必定正比相应速率下的分子数



麦克斯韦速率分布定律

1. 麦克斯韦速率分布定律

理想气体在平衡态下分子的速率分布函数

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\mu v^2 / 2kT} \quad (\text{麦克斯韦速率分布函数})$$

式中 μ - 分子质量, T - 气体热力学温度, k - 玻耳兹曼常量

理想气体在平衡态下, 气体中分子速率在 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数与总分子数的比率为

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\mu v^2 / 2kT} dv$$

这一规律称为麦克斯韦速率分布定律

★说明

(1) “速率恰好等于某一值的分子数是多少？”

——从统计的概念来讲是**没有意义**！

(2) 处于平衡态下的**混合气体**

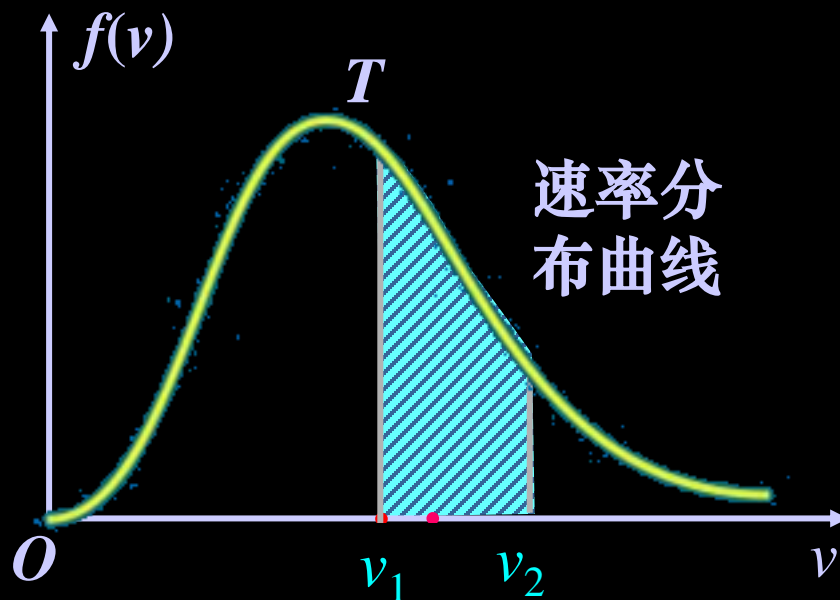
——麦克斯韦速率分布定律对**各组分分别适用**。

(3) 在通常情况下实际气体分子的速率分布和麦克斯韦速率分布能很好的符合。

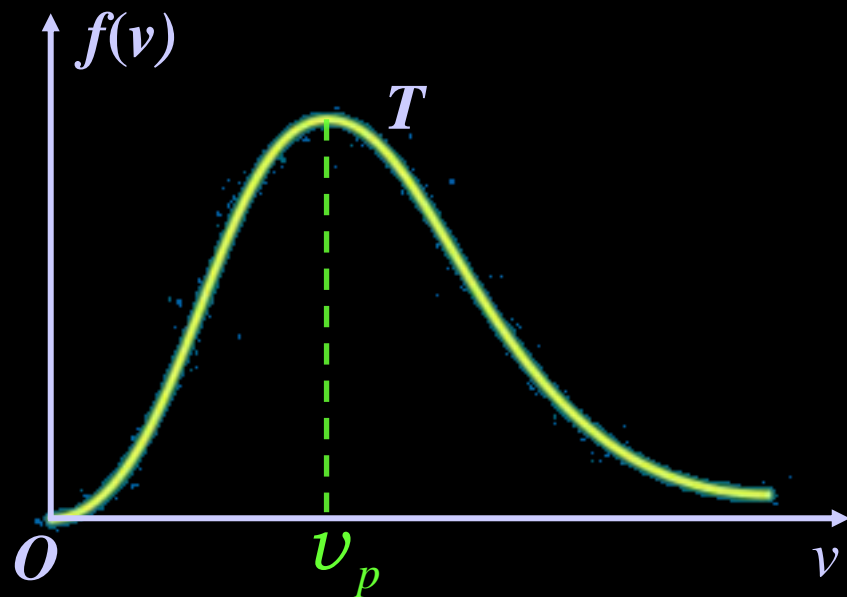
2. 麦克斯韦速率分布曲线

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

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



曲线下方的总面积，
等于分布在整个速率范围内所有各个速率间隔中的分子数与总分子数的比率的总和



$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad (\text{归一化条件}) \quad (\text{速率分布曲线})$$

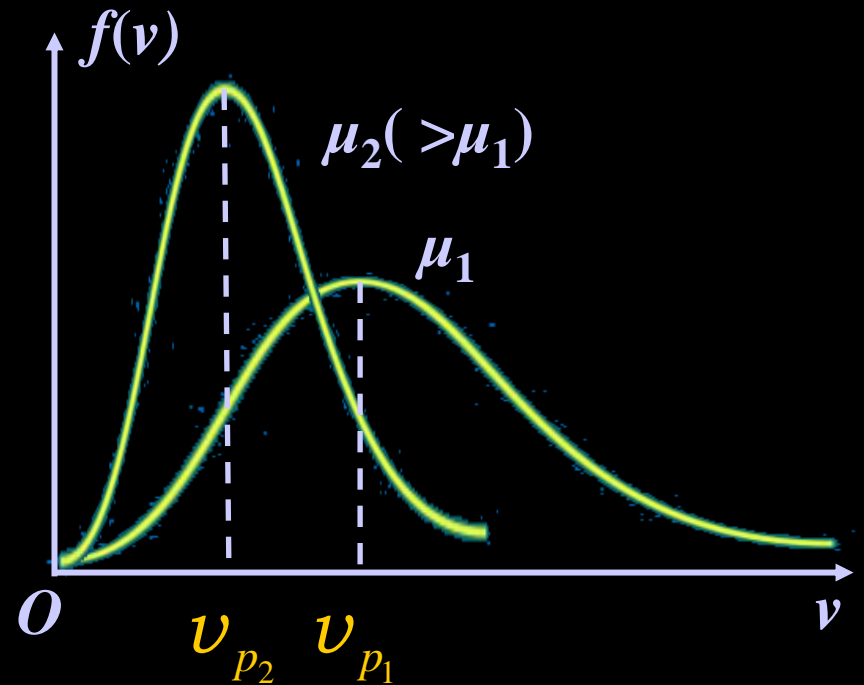
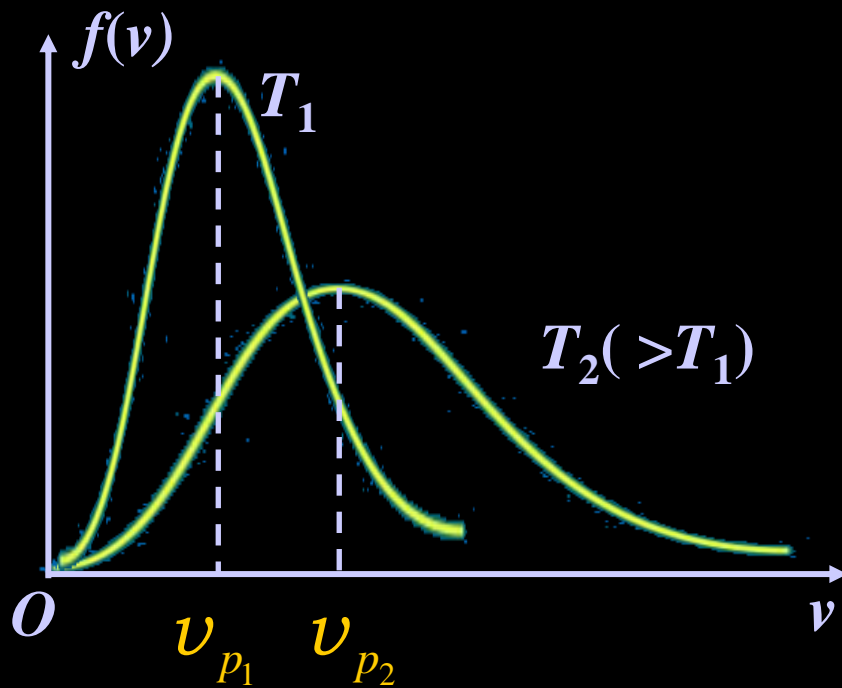
- **最概然速率** v_p

$f(v)$ 出现极大值时，所对应的速率称为**最概然速率**

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0 \quad \Rightarrow \quad v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

- 不同气体，不同温度下的速率分布曲线的关系 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}}$
 - ① μ 一定， T 越大， v_p 越大 \rightarrow 曲线向右移动
 - ② T 一定， μ 越大， v_p 越小 \rightarrow 曲线向左移动

归一化条件 \rightarrow 分布曲线下的面积不变



分子速率的三种统计平均值

1. 平均速率

$$\bar{v} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_i}{N} = \sum_i \frac{\Delta N_i}{N} v_i$$

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

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} = 1.59 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

式中 M 为气体的摩尔质量， R 为摩尔气体常量

思考： $\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$?

2. 方均根速率

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

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

3. 最概然速率

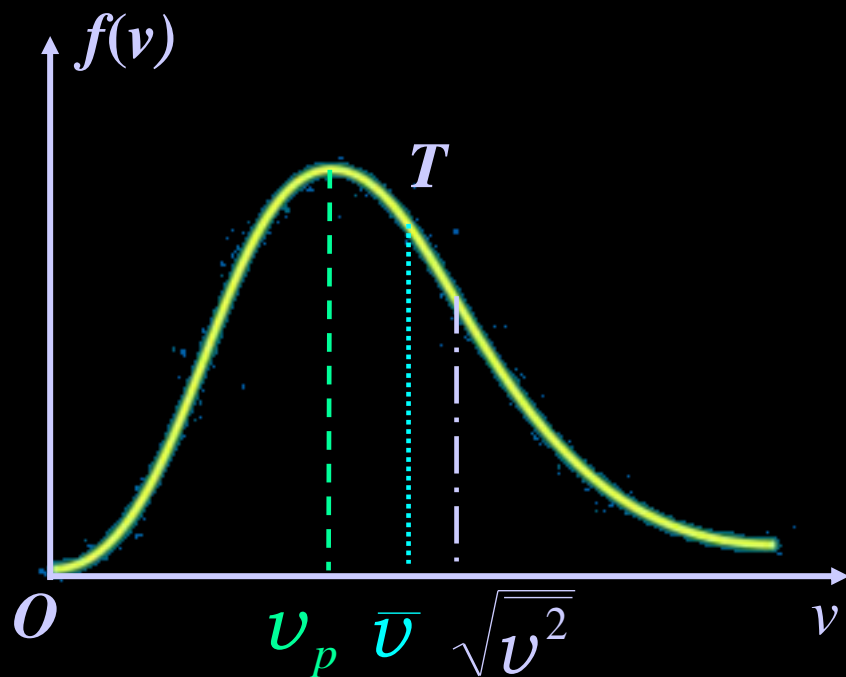
$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

★ 说明

(1) 三种速率用途各不相同

- 讨论速率分布一般用 v_p
- 讨论分子的碰撞次数用 \bar{v}
- 讨论分子的平均平动动能用 $\sqrt{v^2}$



(2) 同一种气体分子的三种速率的大小关系: $\sqrt{v^2} > \bar{v} > v_p$

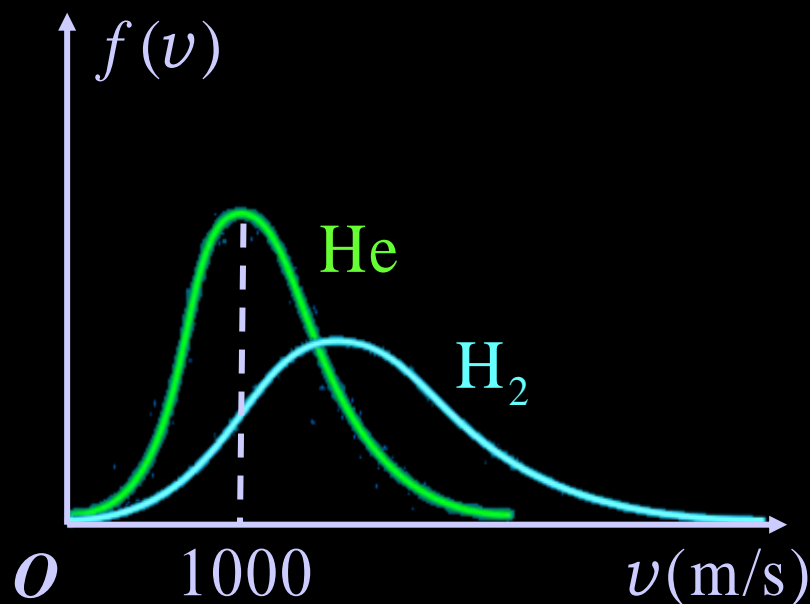
例 氦气的速率分布曲线如图所示.

求 (1) 试在图上画出同温度下氢气的速率分布曲线的大致情况,
(2) 氢气在该温度时的最概然速率和方均根速率

解 (2) $v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{RT}{2 \times 10^{-3}}} = 1000 \text{ m/s}$

$$\begin{aligned} (v_p)_{\text{H}_2} &= \sqrt{\frac{RT}{10^{-3}}} \\ &= 1.41 \times 10^3 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\sqrt{v^2})_{\text{H}_2} &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ &= 1.73 \times 10^3 \text{ m/s} \end{aligned}$$



例 根据麦克斯韦速率分布律，试求速率倒数的平均值 $\overline{\left(\frac{1}{v}\right)}$ 。

解 根据平均值的定义，速率倒数的平均值为

$$\overline{\left(\frac{1}{v}\right)} = \int_0^{\infty} \frac{1}{v} f(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu}{2kT}v^2} v dv$$

$$= 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{-kT}{\mu}\right) \int_0^{\infty} e^{-\frac{\mu}{2kT}v^2} d\left(\frac{-\mu}{2kT}v^2\right)$$

$$= \sqrt{\frac{2\mu}{\pi kT}} = \sqrt{\frac{\pi \mu}{8kT}} \cdot \frac{4}{\pi} = \frac{4}{\pi \bar{v}}$$

解题思路

利用麦克斯韦速率分布律处理实际问题，正确理解和掌握速率分布函数与麦克斯韦分布规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

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

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

① 整个速率范围（全体分子）的平均值

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

② $v_1 \sim v_2$ 速率范围（部分分子）的平均值

$$\overline{X(v)} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} X(v) f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

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

麦克斯韦速率分布为

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

式中 v_p 为最概然速率 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}}$

当 **$T=300\text{K}$** 时，空气分子的最概然速率为

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

(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

- ◆ 10^5mol 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

气体分子按平动动能的分布规律

麦克斯韦速率分布定律

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

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \mu v^2 \xrightarrow{\text{两边微分}} \Delta \varepsilon = \mu v \Delta v$$

代回
上式

$$\frac{\Delta N}{N} = f(\varepsilon) \Delta \varepsilon = \frac{4\sqrt{2} \pi}{(2\pi kT)^{3/2}} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} \Delta \varepsilon$$

意义： 上式表明理想气体在平衡态下，分子动能在 $\varepsilon \sim \varepsilon + \Delta \varepsilon$ 区间内的分子数与总分子数的比率。

思考 最概然平动动能 VS 最概然速率所对应的平动动能？

★ 思考 最概然平动动能是否等于最概然速率所对应的平动动能?

例 试求: 平动动能的最概然值 ε_p

解 对 $f(\varepsilon)$ 求极值即可 $\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} = 0$ $\varepsilon_p = \varepsilon = \frac{1}{2}kT$

而最概然速率所对应的平动动能为 $\varepsilon(v_p) = \frac{1}{2}\mu(v_p)^2 = kT$