



中国科学技术大学
University of Science and Technology of China



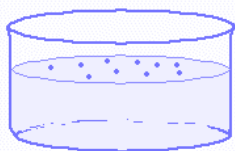
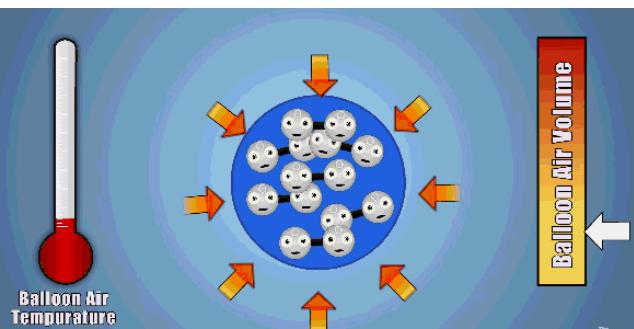
University Physics

大学物理

第二部分 热学 (气体动理论)

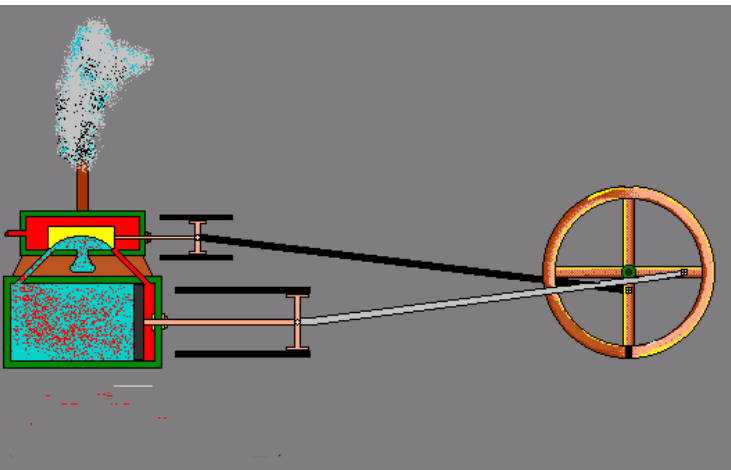


- **热学**是研究宏观物体（固态、液态或气态）的各种热现象及其相互联系与规律的学科
- **宏观物体**：尺度远大于原子、分子这些微观粒子
- **热现象**：和物体冷热状态有联系的自然现象，如物态转换、热胀冷缩、扩散、生命活动等等
- **温度**：热学特有的物理量，描述冷热程度



□ 热学中的物理学思想

- 运动的普遍联系与转化的思想、自然过程的方向性的思想，以及微观世界的统计性思想等.
- **思想的本质**：以“能”为中心
- 从单纯的以“力”为中心的物理学思想，过渡到以“力、能”为中心的物理学思想，是人类物理学思想发展的一大进步，它对人们研究物理的思维方式和操作方法都有着重要的启发作用





□ 热学的知识结构

热学

宏观
(热力学)

以观察和**实验**测量为根据，
从**能**的观点出发给出热力学规律，
用严密的逻辑推理方法研究宏观物质的热性质

热力学四定律

验证理论

揭示本质

微观
(统计物理学)

从物质的微结构出发，
依据每个**微观粒子**所遵循的力学规律，
用**统计规律**的方法研究宏观物质的热性质

气体分子运动论



第八章 气体动理论

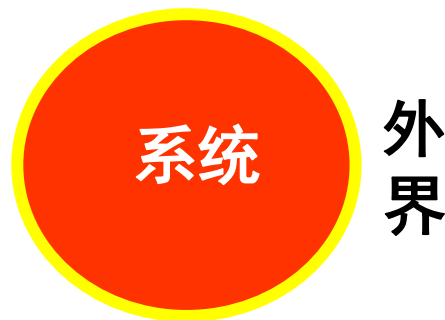
“假如由于某种大灾难，所有的科学知识都丢失了，只有一句话可以传给下一代，那么怎样才能用最少的词汇表达最多的信息呢？我相信这句话是**原子假说**：**所有的物体都是有原子构成的——这些原子是一些小小的粒子，它们一直不停地运动着，当彼此略微离开时相互吸引，当彼此过于拥挤时又相互排斥。**”

——R. P. 费曼

一、热力学系统

- 定义：大量微观粒子组成的、有明确界面的连续介质系统。

（界面可以是真实的，也可以是虚拟的，即认为划定的。）



- 类型

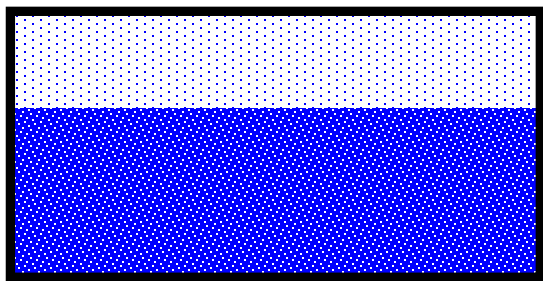
- 孤立系统：无能量、物质交换。
- 封闭系统：有能量交换、无物质交换
- 开放系统： 能量、物质交换。

二、热力学平衡态

□ **热力学平衡态**：宏观**性质不随时间变化**并具有确定值的系统状态。

(平衡态是在实验观察结果总结的基础上引入的**理想概念**)

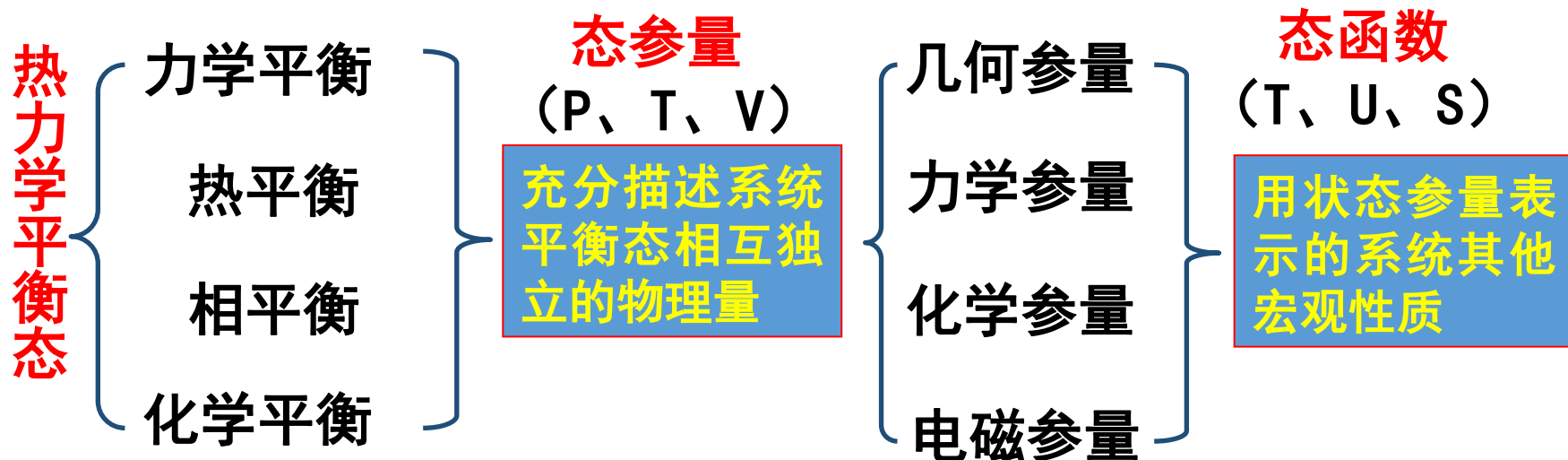
- 理论上，平衡态系统的所有宏观性质都不变，而且处处均匀
- 实际上，主要考虑四个方面的平衡：**力学平衡、热平衡、相平衡、化学平衡**
- **热力学平衡**是一种**动态平衡**，也称为**热动平衡**. 从微观上看平衡态下组成系统的分子仍然在不停地运动，只是运动的宏观平均效果不随时间变化。



例：密封容器中装有NaCl溶液

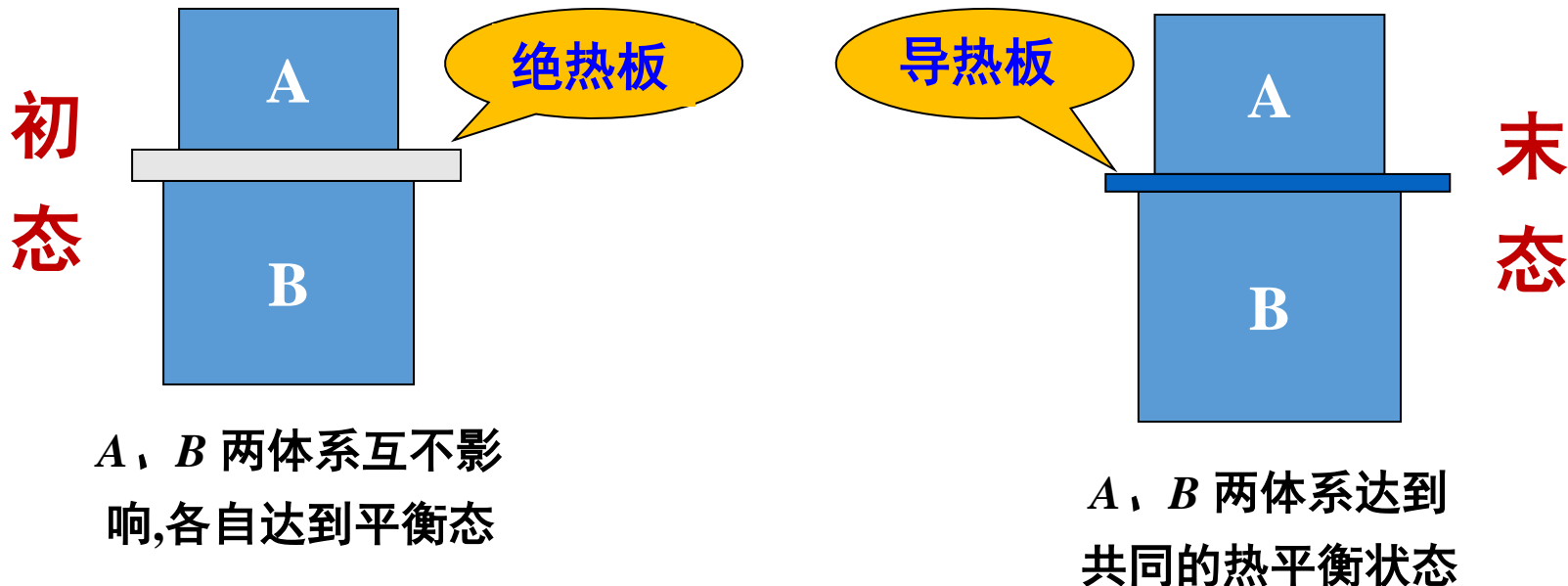


- **状态参量**：充分描述系统平衡态相互独立的一组物理量
- **态函数**：用状态参量表示的系统其他宏观性质
- 由状态参量描述的系统状态确定后，系统的态函数也就确定下来
- 态函数的函数值与系统状态一一对应，与达到该状态的过程无关



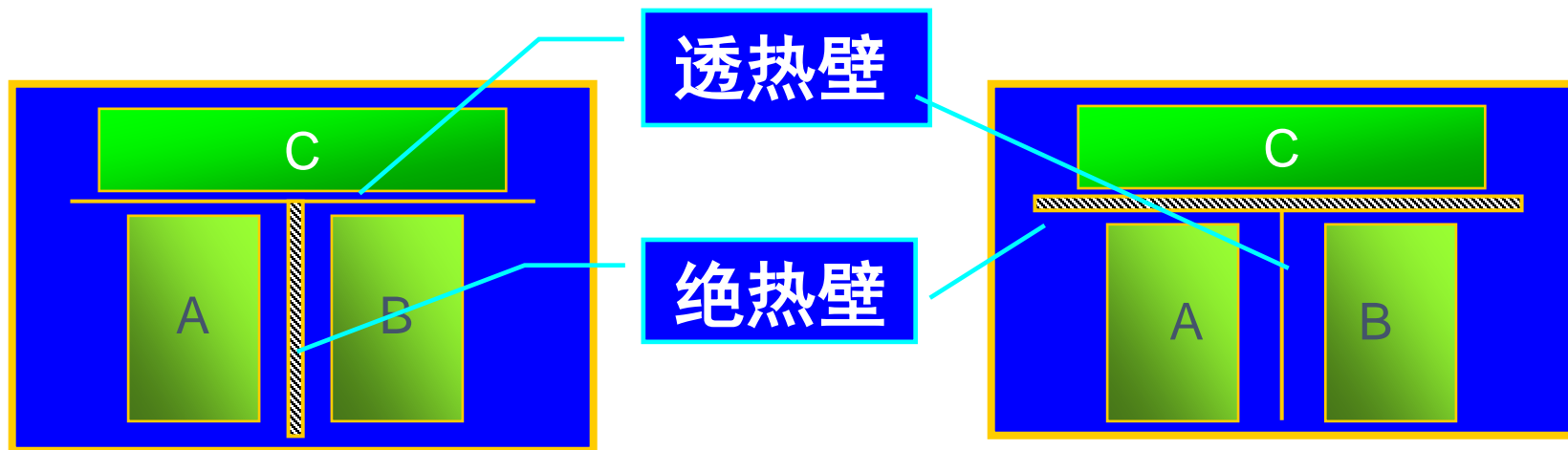
三、热平衡

两个系统通过透热壁相互接触称为**热接触**，热接触后两个系统的状态都将发生变化，经过一段时间后，两个系统的状态不再变化，达到一个共同的平衡态，这种由两个系统间**通过传热达到的平衡态**就是**热平衡**。



四、热力学第零定律

□ **热平衡定律（热力学第零定律）**：第三个系统处于热平衡的两个系统，彼此也一定处于热平衡。



- 该结论是大量实验的总结，不是逻辑推理的结果，它不能被认为是理所当然或显而易见的
- 是测温的理论基础，也是不同经验温标之间校准的基础
- 由第零定律出发，理论上可以推导出处在相互热平衡状态的多个系统拥有某一共同的宏观物理性质 —— **温度**

□ 温度

- 表明物体冷热程度的物理量
- 热学特有的物理量，是**强度量**，不具有可加性
- 本质上和物质分子运动相关，温度高低反映大量分子热运动的剧烈程度
- 只能通过物体随温度变化的某些特征量来表征和测量



“睹瓶水之冰而识天下寒暑”、“炉火纯青”

□ 温标：温度的数值表示法

- 用来量度温度数值的标尺。它规定了温度的起点和测温的基本单位。
 - 温标要素：测温物质、测温属性、测温方程以及（固定的）标准点
 - 通常使用的温标有：**华氏温标、摄氏温标、热力学温标**
 - 温度计：规定了测温参量和定标方程的具体测温系统
- 华氏温标：水在32°F结冰，在212°F沸腾
 - 摄氏温标：水的冰点0 °C ， 沸点100 °C
 - 两种温度之间的换算：

$$^{\circ}F = \frac{9}{5}^{\circ}C + 32 \quad ^{\circ}C = \frac{5}{9}(^{\circ}F - 32)$$





□ 理想气体温标

- 测温物质：理想气体（压强趋于零的气体）
- 测温属性：体积、压强
- 固定点：

1954年国际上规定水的三相点(水、冰和水蒸汽三相平衡的共存状态) 为273.16K

■ 定标方程

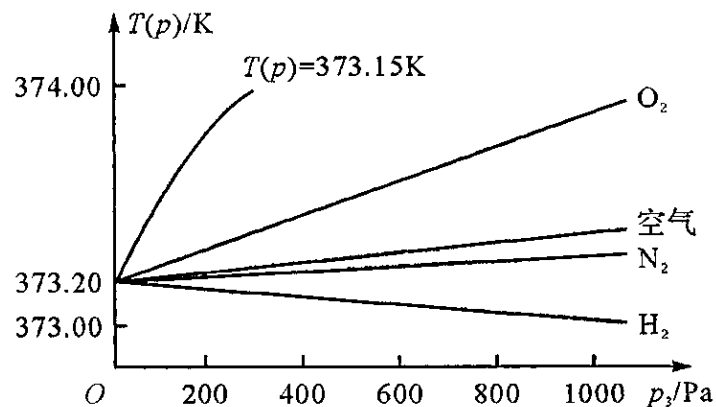
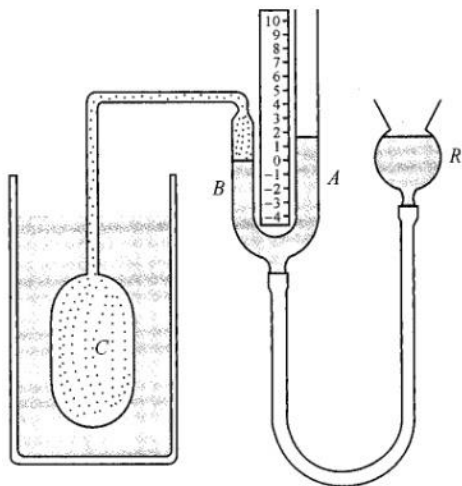
● 定容气体温度计：
$$T = 273.16K \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{tr}} \right)$$

● 定压气体温度计：
$$T = 273.16K \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{V}{V_{tr}} \right)$$

■ 理想气体温标实验基础

- 科学界采用理想气体作为标准温标，由低压气体温度计来实现

定容气体温度计



四种气体制成的定容温度计
测量水沸点温度的结果

- 实验结果表明,无论用什么气体,所建立的温标在**气体压强趋于零时都趋于一个共同的极限温标 T** 。这种温标只取决于气体的共同性质,而与气体的特殊性质无关。我们定义这个极限温标为理想气体温标

一、物态方程

- **物态方程**: 处于**平衡态**的热力学系统**温度**与**状态参量**之间满足一定的函数关系。

处于热平衡的热力学系统具有确定的温度，而且温度是状态参量的函数：
$$T = T(x, y)$$

上式可改写为： $f(T, x, y) = 0$ **系统的物态方程**

- 系统的物态方程通过**实验**获得
- 理想气体的物态方程通常称为**理想气体状态方程**，有时简称为**理想气体方程**



二、气体定律

□玻意耳-马略特定律：一定量的气体温度保持不变

$$PV = \text{常数} \quad (\text{不同的温度对应不同的常数})$$

□盖·吕萨克定律：一定量的气体压强保持不变

$$\frac{V}{T} = \text{恒量} \quad (\text{不同的压强对应不同的常数})$$

□查理定律：一定量的气体体积保持不变

$$\frac{P}{T} = \text{恒量} \quad (\text{不同的体积对应不同的常数})$$

******这三条定律只是近似地反映了气体的情况，气体的压强越小，定律与实验符合的越好。实验指出，不同的气体遵守定律的范围也不同。



□ 道尔顿分压实验定律

混合气体（V、T）的总压强等于各组分的分压之和。

$$p = \sum p_i \quad p_i V = \nu_i RT$$

□ 阿伏加德罗定律

在温度和压强相同的条件下， 1mol 任何气体的体积都相同。

1mol 理想气体，冰点（ 273.15K ）、一个标准大气压下
($p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) ， 体积为 $V_0 = 22.4\text{L}$

$$N_A = 6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad \text{阿伏伽德罗常数}$$

三、理想气体状态方程

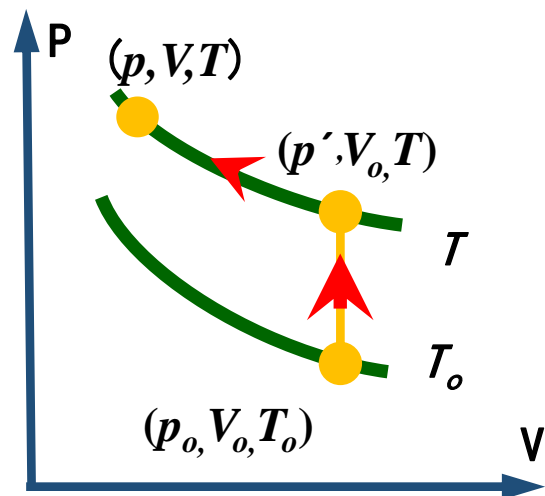
如图，对一定质量 M 的理想气体，假设先由状态 (p_o, V_o, T_o) 等容变化到 (p', V_o, T) 状态。

根据查理定律，有

$$p' = p_o \frac{T}{T_o} \quad (1)$$

理想气体由 (p', V_o, T) 状态等温变化到 (p, V, T) 状态，根据玻意耳定律得

$$p'V_o = pV \quad (2)$$



$$p_o = 1\text{atm}$$
$$T_o = 273.15\text{K}$$

平衡态由状态参数唯一确定，与路径没关系



由 (1)、(2) 两式则得 $\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}$

按照阿伏伽德罗实验定律

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = \nu \frac{p_0V_0}{T_0} = \nu R = \frac{M}{\mu} R \quad \Rightarrow \quad pV = \nu RT$$

$$pV = \nu RT = \frac{\nu N_A RT}{N_A} \quad \Rightarrow \quad pV = NkT$$

$$R = 8.3149 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

普适气体常数

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.380662 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$$

玻尔兹曼常数

$$N_A = 6.022045 \times 10^{23} mol^{-1}$$

阿伏伽德罗常数



四、混合理想气体的状态方程

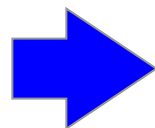
根据道尔顿分压实验定律 $p = \sum p_i$

$$p_i V = \nu_i RT \quad \sum_i p_i V = \sum_i \nu_i RT = \sum_i \frac{M_i}{\mu_i} RT$$

$$pV = \nu RT \quad \left(\nu = \sum_i \nu_i \right)$$

引入混合气体的平均摩尔质量 $\bar{\mu}$

$$\bar{\mu} = \frac{M}{\nu} = \frac{M}{\sum_i \nu_i} = \frac{\sum_i M_i}{\sum_i \frac{M_i}{\mu_i}}$$



$$pV = \frac{M}{\bar{\mu}} RT$$



例 房间漏气： 一房间的容积为 $5 \times 10 \times 4 \text{m}^3$ ，白天气温 21°C ，大气压强为 $0.98 \times 10^5 \text{Pa}$ 。晚上气温降到 12°C ，大气压强升为 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ ，窗是开着的，从白天到晚上通过窗户漏出多少空气？视空气为理想气体，摩尔质量为 29.0g/mol

解：由于空间不变，压强虽有变化但不大，变化最大的是温度。因而随着温度降低，可以猜想有空气流入。

按理想气体方程 $PV = \frac{m}{M}RT$

$$\text{白天 } m_d = \frac{P_d VM}{RT_d}$$

$$\text{夜间 } m_n = \frac{P_n VM}{RT_n}$$

$$m_n - m_d = \frac{MV}{R} \left(\frac{P_n}{T_n} - \frac{P_d}{T_d} \right) = 14.6 \text{kg}$$



例 恒温气压 求大气压强 P 随高度 h 的变化规律。设空气温度不随高度改变

解：空气在距地面高度 h 处保持稳定，

力学平衡： $(P + \Delta P) \cdot S + S \Delta h \rho g = P \cdot S$

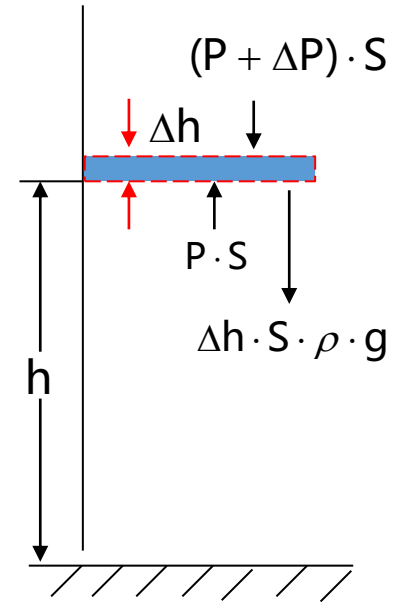
$$\Delta P = -\rho g \Delta h$$

气体方程 $PV = \frac{m}{M} RT$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{P \cdot M}{R \cdot T} \quad \Delta P = -\frac{PM}{RT} g \Delta h$$

$$\int_{p_0}^p \frac{dP}{P} = -\int_0^h \frac{M}{RT} g dh \quad \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mg}{RT} h$$

$$p = p_0 e^{-\frac{Mg}{RT} h}$$



§ 8-3 热力学系统的微观描述



□ 从微观角度研究宏观问题的**物理思想**：

- 单个分子的运动满足**力学**规律
- 大量分子的集体行为满足**统计**规律
- 系统的**宏观**性质是大量**微观**粒子运动的**统计平均**的结果

□ **统计规律性**：大量**偶然性**在整体上所体现出来的**必然性**

- 只对大量偶然的事件才有意义
- 它是不同于个体规律的整体规律

□ **研究方法**：从气体**分子热运动**观点出发，运用**统计方法**（即对微观量求统计平均值的方法）来研究**大量**气体分子热运动，从而揭示气体**热现象**及其**微观本质**。



伽尔顿板实验



一、气体分子动理论基本图像

□ 分子、原子观点

■ 宏观物体由大数分子(原子)组成;

● $1mol$ 任何物质包含的分子数目 N_A

● 单位体积内的分子数: $n = \left(\frac{\rho}{\mu} \right) N_A$

■ 分子有大小、分子间有间隙

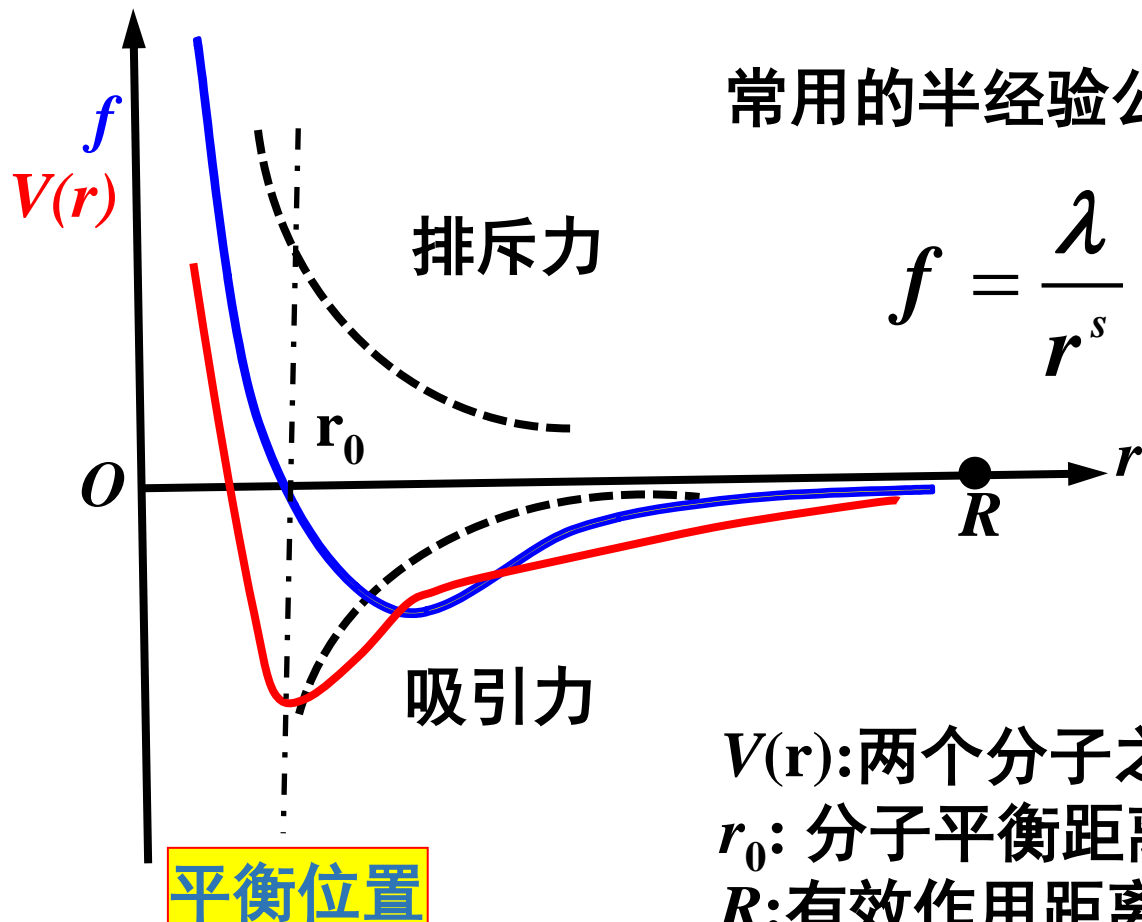
■ 分子有质量, 1个分子的质量 $m = \mu \times u$

● μ : 分子量、相对质量

● u-原子质量单位: $1u=1.66055655 \times 10^{-27}kg$

□ 分子力观点:

分子间有相互作用力，此力为短程力，引力、斥力视距离而定。



$V(r)$: 两个分子之间的相互作用势

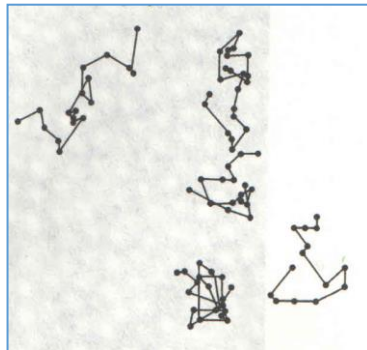
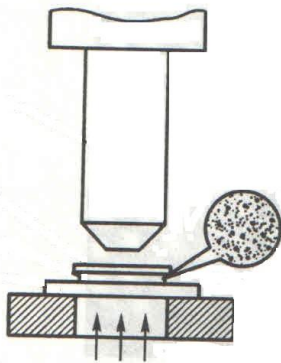
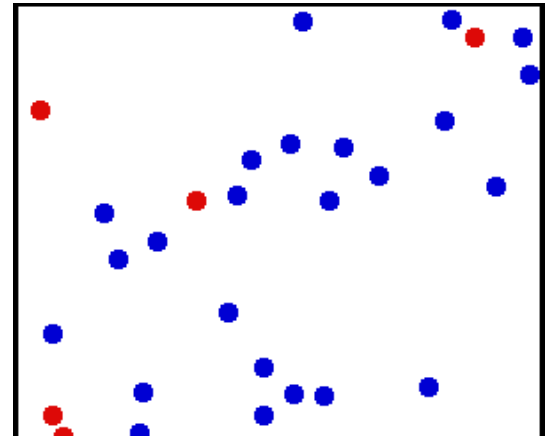
r_0 : 分子平衡距离 $\sim 10^{-10}$ m

R : 有效作用距离 $\sim 10^{-9}$ m

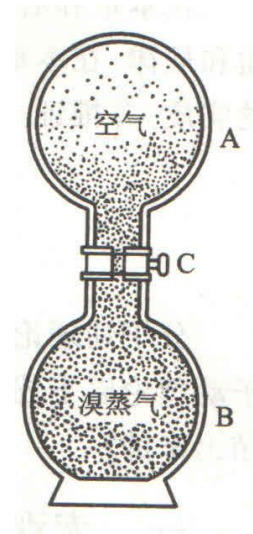
□ 分子运动观点

- 组成物质的分子在永不停息地作无规则运动，此运动与气体温度密切相关，称热运动。

证据：布朗运动、扩散等现象



布朗运动(1827)



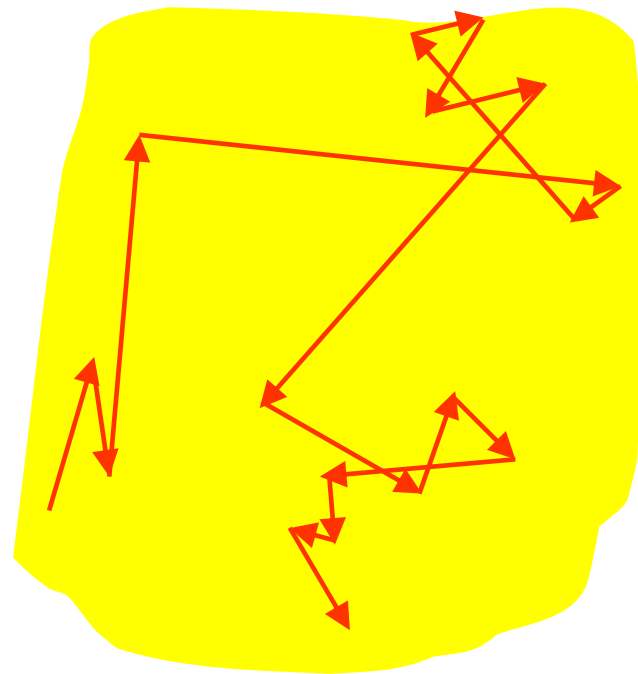


■ 热运动的混乱无序性

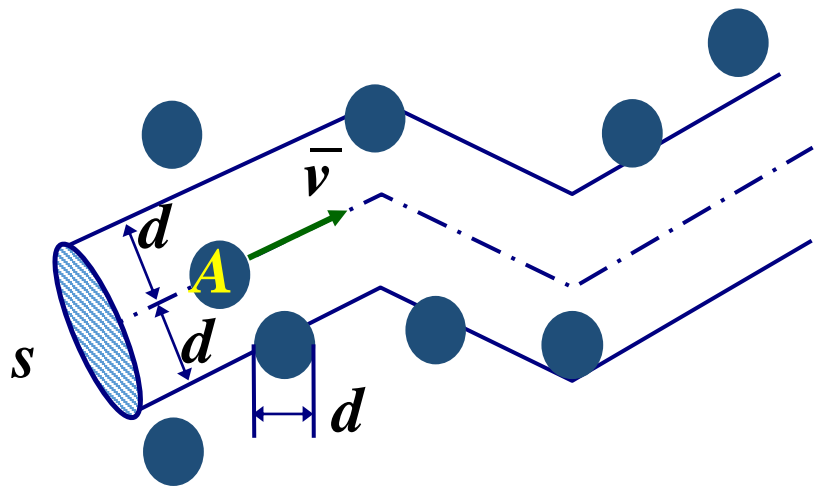
混乱与无序是大量分子热运动的基本特征。一个孤立系统，其内部大量分子热运动的状态，总是趋向于**最无序最混乱**的状态。

● 平均自由程 $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$

● 平均碰撞频率 $\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}}$



设分子A以平均速率 \bar{v} 运动，
其他分子静止不动。



单位时间内分子 A 走过的曲折
圆柱体体积为 $\bar{v}\sigma$ ，圆柱体的
横截面积 σ 叫**碰撞截面**。

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

则 $\bar{Z} = n\bar{v}\sigma$

统计理论计算

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

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

空气分子 $d \sim 3.5 \times 10^{-10} \text{m}$

标准状态下：

$$Z \sim 6.5 \times 10^9 \text{ S}^{-1},$$

$$\lambda \sim 6.9 \times 10^{-8} \text{ m}$$

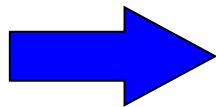


● 平均自由程的讨论

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

- 与分子的有效直径的平方和分子数密度成反比
- 当温度恒定时,平均自由程与气体压强成反比

$$p = nkT$$



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

简单有用



二、理想气体压强

□ 理想气体模型

■ 宏观模型

满足气体实验三定律或满足理想气体状态方程的宏观气体系统.

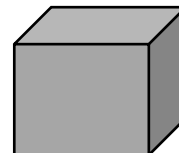
■ 微观模型

- 分子视作质点
- 除碰撞瞬间, 分子间无相互作用
- 分子与分子、分子与器壁碰撞为弹性碰撞
- 不计分子所受的重力

理想气体分子像一个个极小的彼此间无相互作用的遵守经典力学规律的弹性质点.

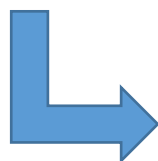
□ 分子集体的统计假设(平衡态时)

- 分子向各**方向**运动机会均等;
- 分子均匀**分布**, 即数密度是常数;
- 分子速度在各方向分量**平均值**相等



$$\overline{v_x} = \sum_i n_i v_{xi} / \sum_i n_i$$

$$\overline{v_x^2} = \sum_i n_i v_{xi}^2 / \sum_i n_i$$



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



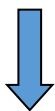
□ 理想气体压强

压强是大量分子碰撞器壁在单位时间内作用于单位面积器壁的平均冲量，即

$$p = dI / dS \cdot dt$$

■ 研究对象：容器内密度为 n 的理想气体、平衡态

分子总数 N



按**速度区间**分为若干组



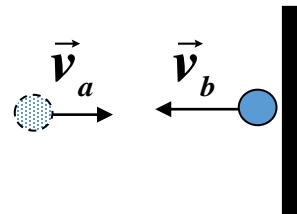
$$N = N_1 + N_2 + \cdots + N_i + \cdots$$

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ \vdots \\ i : \boxed{\bar{v}_i \rightarrow \bar{v}_i + d\bar{v}_i} \quad \boxed{N_i} \\ \vdots \end{array} \right.$$

■ 单个分子对器壁的作用 (碰撞是完全弹性的)

分子动量变化: $\Delta \vec{p} = \vec{p}_b - \vec{p}_a = -2m v_x \vec{i}$

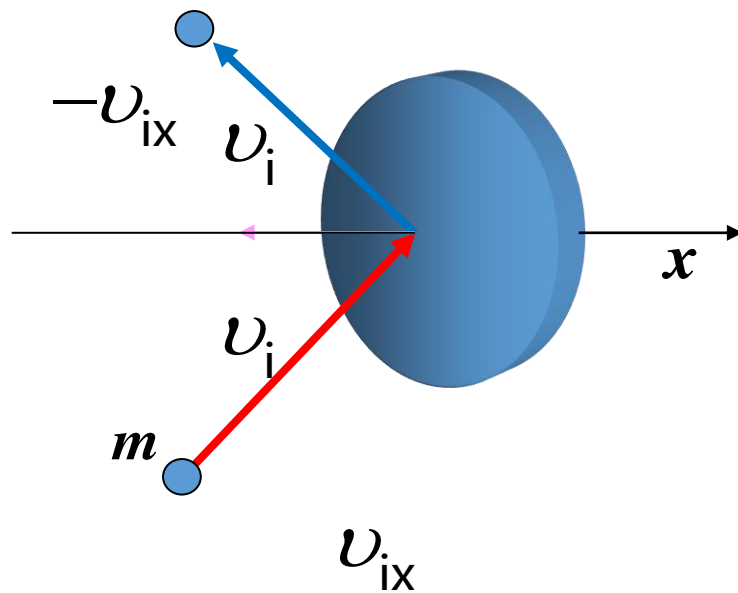


分子受到的冲量:

$$m(-v_{ix}) - mv_{ix} = -2mv_{ix}$$

根据牛顿第三定律, 该分子对器壁的作用冲量:

$$\Delta \vec{F}_i \cdot \Delta t = 2m v_{ix}$$



■ 所有分子对器壁dA的作用

dt时间内能碰到dA上的分子数为： $\frac{1}{2} n_i \cdot v_{ix} dt dA$

这些分子在dt时间内对dA总的冲量：

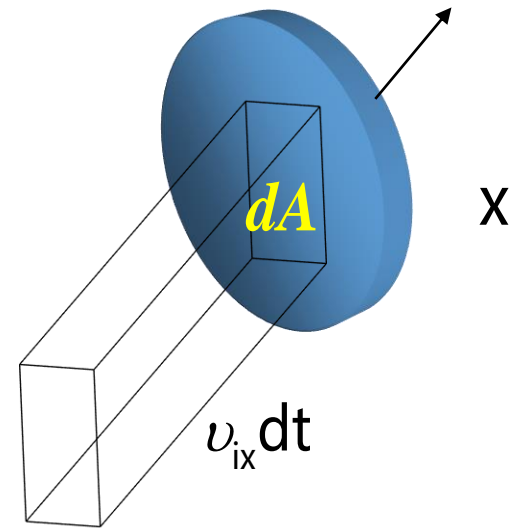
$$dI_{v_i} = n_i v_{ix} dt dA (2m v_{ix})$$

所有分子对器壁的总冲量：

$$dI = \sum_i 2m n_i v_{ix}^2 dA dt$$

器壁受到的作用力：

$$d\bar{F} = \frac{dI}{dt} = \frac{\sum dF_i \cdot dt}{dt} = \sum_i m n_i v_{ix}^2 dA$$





■ 理想气体的压强

$$p = \frac{d\bar{F}}{dA} = \sum_i m n_i v_{ix}^2 = m \sum_i n_i v_{ix}^2$$

因为 $\overline{v_x^2} = \frac{\sum n_i v_{ix}^2}{n}$ 所以 $p = nm \overline{v_x^2}$

平衡态下 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad \therefore p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2}$

分子平均动能 $\overline{\epsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$

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

压强公式将宏观量 p 与 n 、统计平均值 $\overline{\epsilon_K}$ 联系起来, 显示了宏观量与微观量的关系及压强的统计意义。



二、理想气体温度

理想气体方程 $pV = \frac{m}{M}RT = \frac{N}{N_A}RT = NkT$

$$p = \frac{1}{V} \frac{N}{N_A} RT = n \frac{R}{N_A} T = nkT$$

比较 $p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t$ $p = nkT$

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

微观量的统计平均值

宏观可测量量

温度是气体分子平均平动动能大小的量度



■ 温度是描述热力学系统平衡态的一个物理量，非平衡态不能用

■ 温度的统计意义：

从微观角度看，温度是分子动能大小的量度，表征大量气体分子热运动剧烈程度。

■ 温度是一统计平均值，对个别分子无意义



求 0° C 时氢分子和氧分子的平均平动动能和方均根速率

分子的平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 玻尔兹曼常量 $T = 273.15 \text{ K}$

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT = 5.65 \times 10^{-21} (\text{J})$$

方均根速率 $v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$$V_{rms \cdot H_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{H_2}}} = \sqrt{\frac{3 \times 3.81 \times 273.15}{2.02 \times 10^{-3}}} = 1.84 \times 10^3 (\text{m} / \text{s})$$

$$V_{rms \cdot O_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{O_2}}} = \sqrt{\frac{3 \times 3.81 \times 273.15}{32 \times 10^{-3}}} = 461 (\text{m} / \text{s})$$



例 推导道尔顿定律：同一容器中，有几种不发生化学反应的气体，当它们处于平衡态时，总压强等于各气体压强之和。

解：处于平衡态时，温度 T 相同

$$\therefore \bar{\varepsilon}_1 = \bar{\varepsilon}_2 = \bar{\varepsilon}_3 = \cdots = \bar{\varepsilon}$$

$$\therefore n = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots$$

$$\therefore p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon} = \frac{2}{3} (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots) \bar{\varepsilon} = \sum_i p_i$$

得证

§ 8-4 能量均分定理



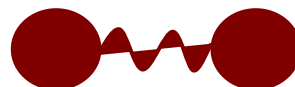
一、自由度：确定运动物体空间位置所需要的独立坐标数。

气体分子运动自由度：

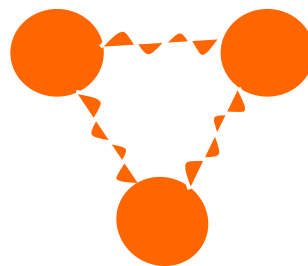
单原子分子：3个平动自由度, $fr = 3$



双原子分子： $\left\{ \begin{array}{l} \text{刚性 } fr = 5 \\ \text{非刚性 } fr = 6 \end{array} \right.$



多原子分子： $\left\{ \begin{array}{l} \text{刚性: } fr = 6 \\ \text{非刚性: } fr \leq 3n \end{array} \right.$



非线型 $N(N \geq 3)$ 原子分子有3个平动自由度（质心），3个整体转动自由度， $\leq (3N-6)$ 个振动自由度。



二、能量均分定理（动能按自由度均分定理）

理想气体的平均平动能为 $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}\kappa T$

$$\therefore \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_z^2}$$

在平衡状态下 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$

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

分子在每个平动自由度上的平均动能相等, 都等于 $\kappa T/2$.

推广: 平衡态时, 任何一种运动或能量都不比另一种运动或能量更占优势, 在各个自由度上, 运动的机会均等且能量均分。



能量均分定理（动能按自由度均分定理）

在温度为 T 的平衡态下，物质分子的任何一个自由度上均分配有 $kT/2$ 的平均热运动动能。

分子的平均总能量
$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(t + r + 2s)kT = \frac{i}{2}kT$$

t: 平动自由度数； r: 转动自由度数； s: 振动自由度数

单原子	刚性双原子	非刚性双原子	刚性多原子	非刚性多原子
$i = 3$	$i = 5$	$i = 7$	$i = 6$	$i = ?$



三、理想气体的内能

分子间相互作用
可以忽略不计



分子间相互作用的势能=0

理想气体的内能=所有分子的热运动能量总和

N个理想气体分子的内能为：

$$E = N \bar{\varepsilon}_k = N \frac{i}{2} kT$$

$$\text{又} \quad k = R/N_A \quad N/N_A = \nu$$

所以

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

§ 8-5 麦克斯韦分布律



- 在给定温度下，处于平衡态的理想气体个别分子热运动的速率无法确切预言
- 平衡态体系具有**确定的宏观参量**，而宏观参量是微观**统计平均值**，表明气体分子在整体上遵守统计分布规律
- 平衡态下，理想气体分子速度分布是有规律的，这个规律叫**麦克斯韦速度分布律**。若不考虑分子速度的方向，则叫**麦克斯韦速率分布律**。



一、概率及统计规律

□ **概率**：一定条件下，系列可能发生的事件中发生某一事件的可能性。

$$f_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i(A_i)}{N} \quad i = 1, 2, \dots$$

N 次实验, 出现 A_i 的次数 N_i

□ **统计规律性**

大量热运动分子组成的宏观物体系统，在一定宏观条件下系统所处的微观状态都是随机的，但**每个随机事件出现的概率是一定的**，与随机事件一一对应的任何量的统计平均值也是一定的。



□ 概率归一化

$$\sum_i f_i = \sum_i \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_i \frac{N_i}{N} = 1 \quad \text{归一化条件}$$

□ 平均值：物理量的宏观量 P 是相应微观量 p_i 的统计平均值

$$\bar{p} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i N_i p_i = \sum_i p_i f_i$$

统计分布的最直接应用就是求平均值。



二、麦克斯韦速度、速率分布律

平衡态气体分子的速率及速度分布规律是Maxwell在1859年发表的论文《气体动力理论的说明》中给出的。

麦克斯韦速度、速率分布律表达式为

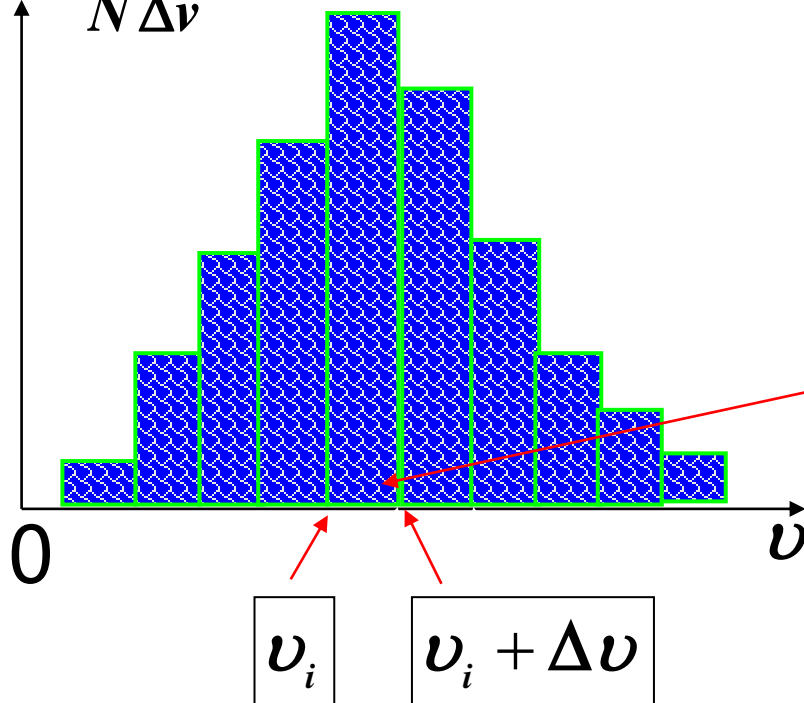
$$F(\vec{v}) = \frac{dN_v}{Ndv_x dv_y dv_z} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

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

□ 速度分布函数

一般地说，速率分布要给出速率在 $v \sim v + dv$ 之间的分子数 dN 占总数 N 的百分比，这个百分比在各个速率区间是各不相同的。

$$f(v) = \frac{\Delta N}{N \Delta v}$$



$$f(v) \cdot \Delta v = \frac{\Delta N}{N} \quad \text{概率}$$

$$f(v) = \frac{\Delta N}{N \Delta v} \quad \text{概率密度}$$

$f(v)$ 速率分布函数

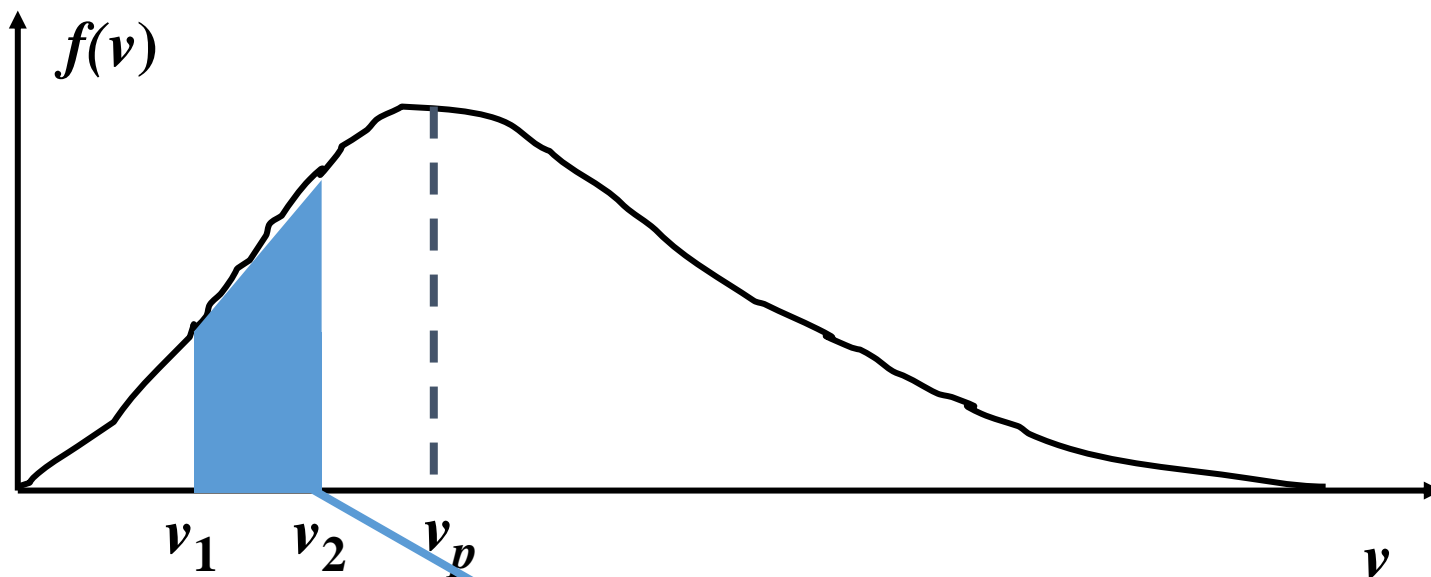
面积大小代表速率在

$$v_i \rightarrow v_i + \Delta v$$

区间内的分子数占总分子数的比率



□ 麦克斯韦速率分布曲线



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

$$\int_0^{+\infty} f(v) dv = 1 \quad \longrightarrow \quad \text{曲线下的总面积恒等于1}$$



□ 麦克斯韦速率分布律

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

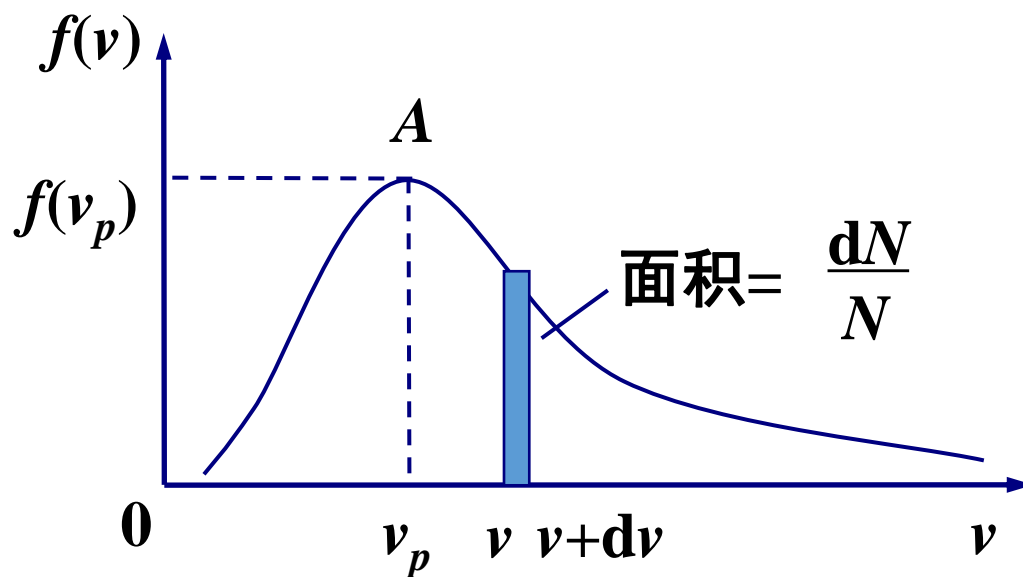
- 适用条件：理想气体处于平衡态且无外力场
- 意义：一个分子处于 $v \sim v + dv$ 区间内的概率

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

三、麦克斯韦分布律的特征

□ 分布曲线

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



面积表示速度在该区间内的分子数占总数的比率



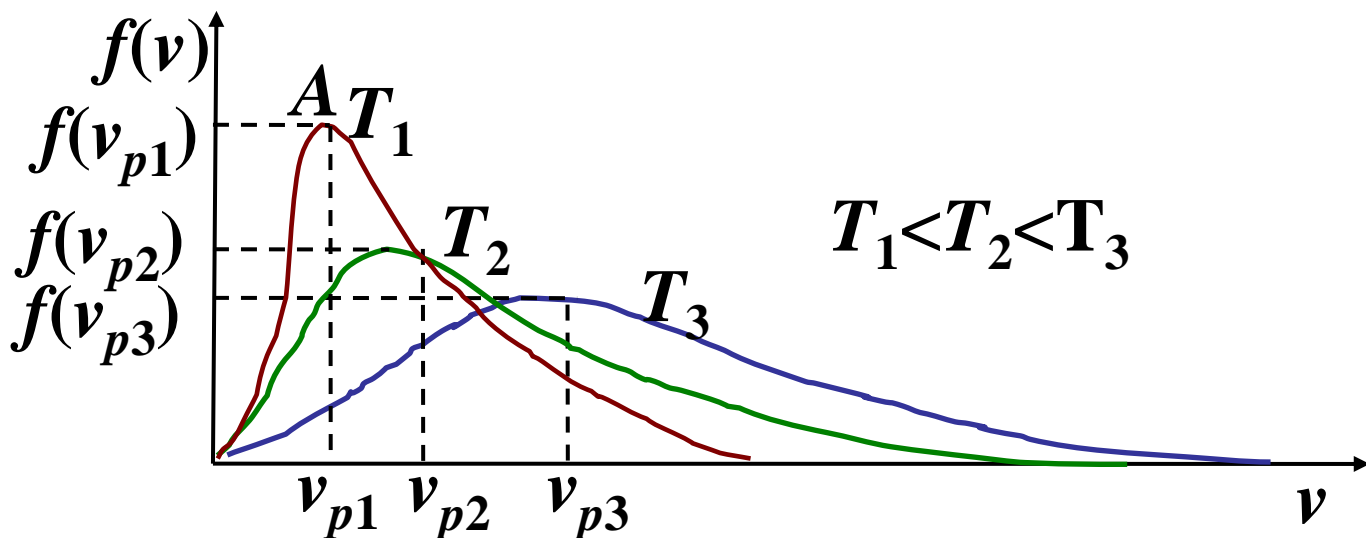
□ 曲线的特点

- 有极大值 v_p , 一边无限延伸, 最小值为0 ($v=0$ 时)

$$df(v)/dv = 0 \Rightarrow v_p = \sqrt{2kT/m} = \sqrt{2RT/\mu} \approx 1.41\sqrt{RT/\mu}$$

- 曲线随温度 T 变化

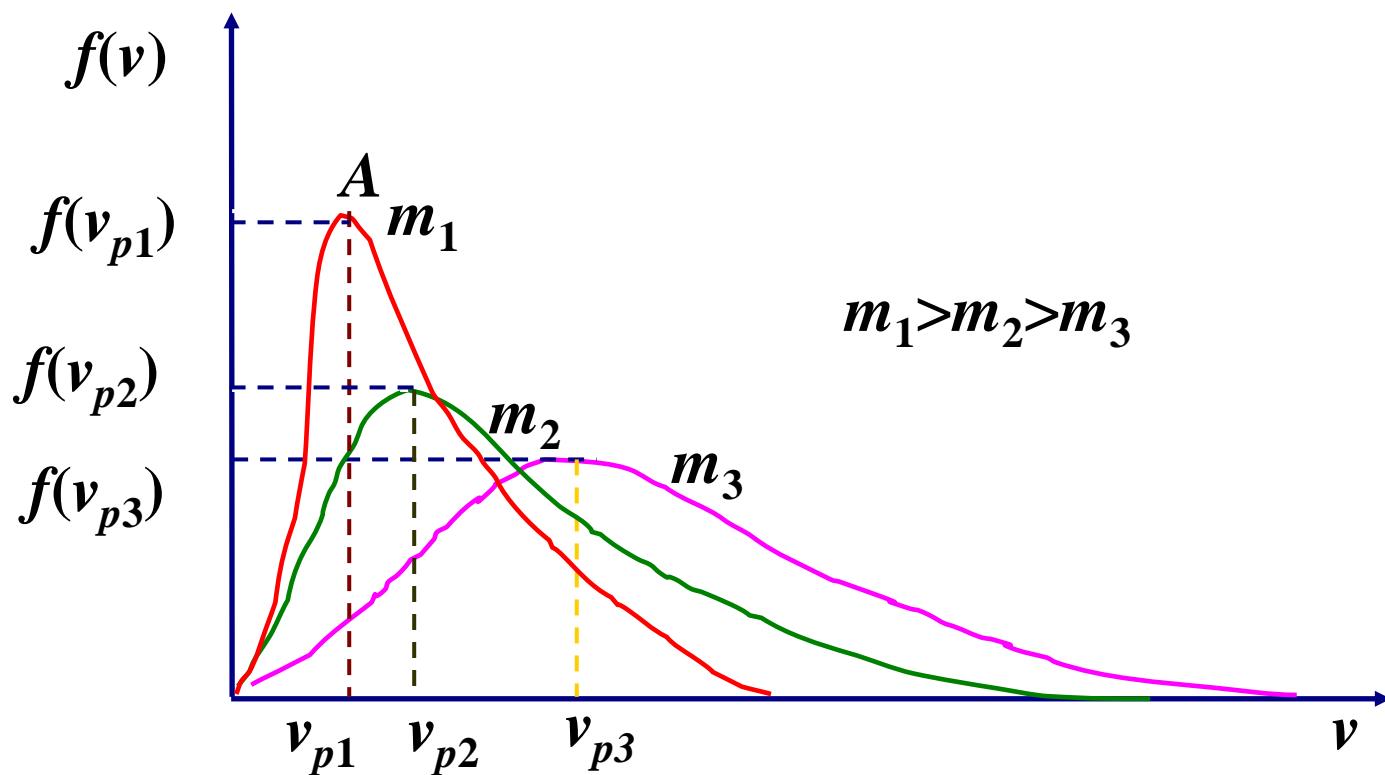
当分子质量相同时, T 升高, 速率大的分子数增多, A点**右下移**, 分布变平坦。





■ 曲线随质量 m 变化 $v_p = \sqrt{2kT / m}$

当温度相同时,粒子质量越大,大速率分子的数量越少, A点
左上移, 分布变陡峭.





例 氢气的温度是300K. 求速率在3000~3010m·s⁻¹之间的分子数与速率在1500~1510m·s⁻¹之间的分子数之比。

解：Maxwell速率分布率 $f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$

$$\because \Delta v \ll v \quad \therefore f(v) \approx f(v + \Delta v)$$

$v \sim v + \Delta v$ 区间内的分子数为： $\Delta N = N f(v) \Delta v$

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{N f(v_1) \Delta v_1}{N f(v_2) \Delta v_2} = \frac{f(v_1)}{f(v_2)} = \frac{4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv_1^2}{2kT}} v_1^2}{4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv_2^2}{2kT}} v_2^2} = e^{-\frac{m(v_1^2 - v_2^2)}{2kT}} \frac{v_1^2}{v_2^2} = 0.27$$



四、麦克斯韦速率分布的实验验证

- ❑ 麦克斯韦速度分布律是纯粹的理论推论，必须实验验证其正确与否
- ❑ 我国物理学家葛正权1934年以精确的实验数据证明了该定律，是公认的实验验证麦克斯韦速度分布律第一人
- 在伯克利大学攻读博士学位的研究课题是实验验证麦克斯韦速度分布律
- 在1934年测出铋蒸汽分子的速率分布，获得美国物理学会和数学学会奖给的金钥匙各一把，并获哲学博士学位



(1896-1988)

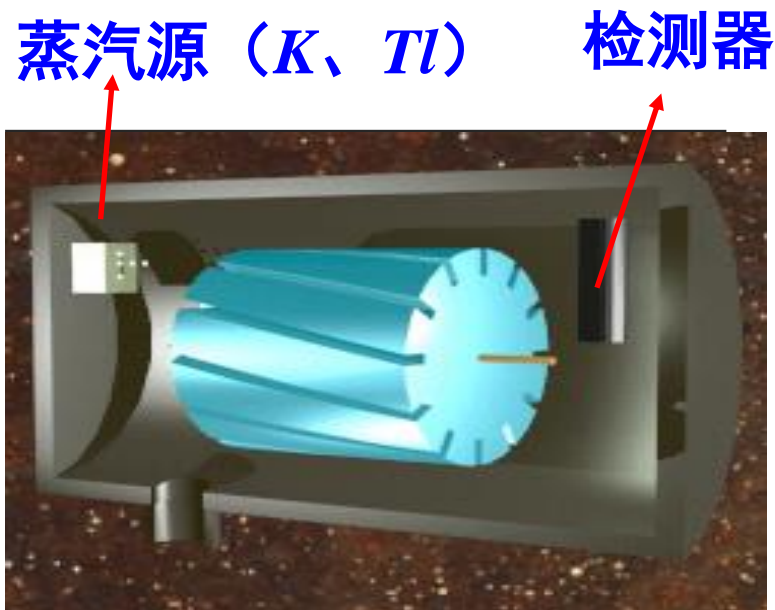
- 1955年密勒(Miller)和库什(P.Kusch)利用螺旋槽速度选择器比较精确地实验验证了麦克斯韦速率分布定律。

当圆柱体R以角速度 ω 旋转时，只有速率 v 满足速率选择条件的原子才能通过细槽。

速率选择条件：

$$\frac{L}{v} = \frac{\varphi}{\omega} \Rightarrow v = \frac{\omega}{\varphi} L$$

改变 ω ，对不同速率范围内的原子射线测其强度，就可验证麦克斯韦速度分布律





五、分布律的应用

□ 最概然速率

v_p : 与分布函数 $f(v)$ 的极大值相对应的速率

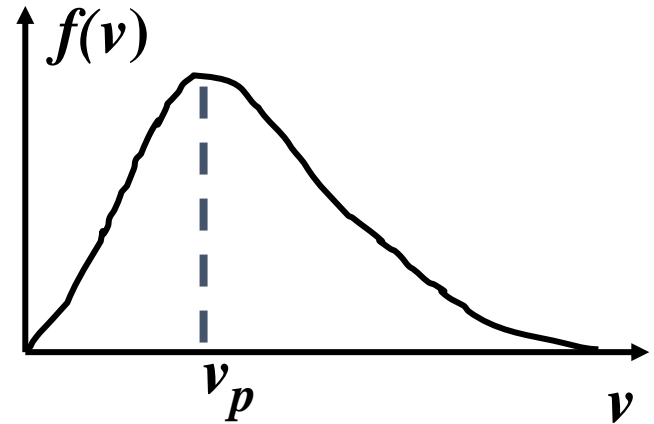
极值条件 $\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0$

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

M 一定时, $v_p \propto \sqrt{T}$

$$f(v_p) = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{8m}{\pi kT}}$$

随着 T 增加, v_p 增加, 但 $f(v_p)$ 减小





□ 平均速率

\bar{v} —— 大量分子速率的统计平均值

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

对于连续分布 $\bar{v} = \frac{\int v dN}{N} = \int v \frac{dN}{N} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$



□ 方均根速率

$\sqrt{\overline{v^2}}$ —— 大量分子速率的平方平均值的平方根

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

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

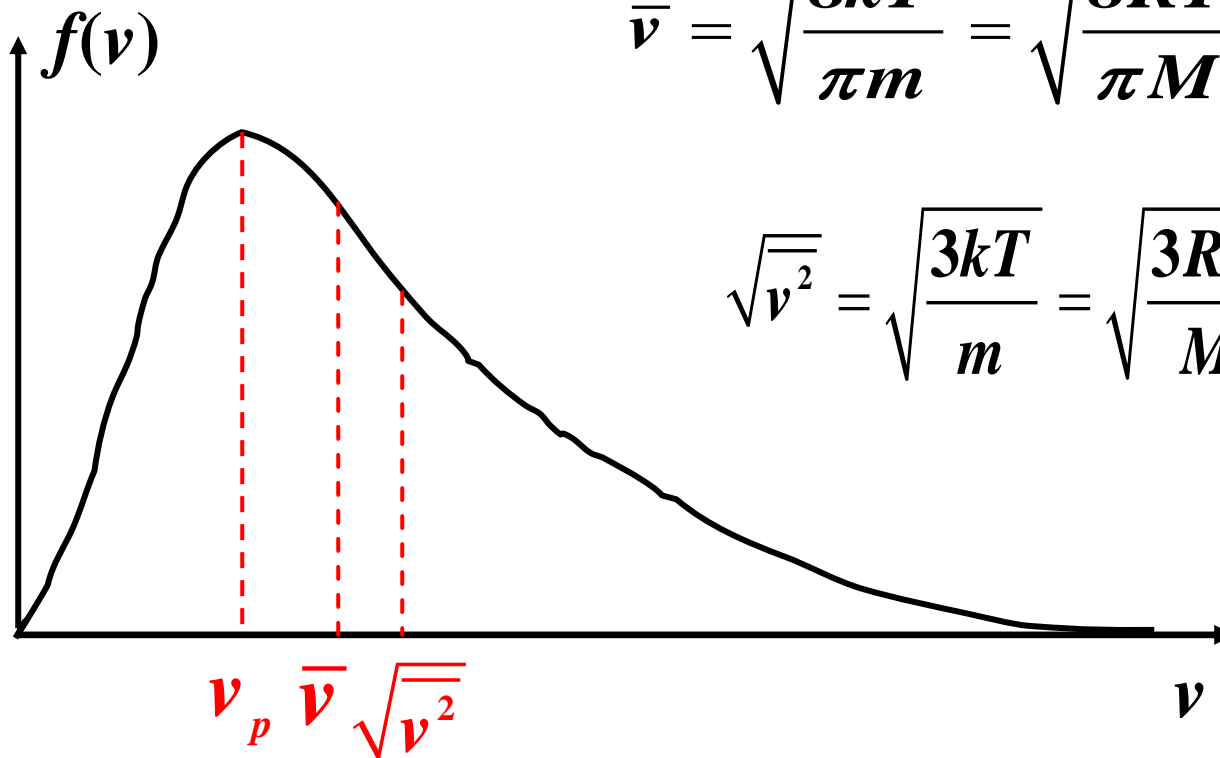


$$v_p \quad \bar{v} \quad \sqrt{\overline{v^2}}$$

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

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

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





附：麦克斯韦速度、速率分布律推导

- 以 dN_{v_x} 表示速度分量 v_x 在 v_x+dv_x 之间的粒子数，用分布函数 $g(v_x)$ 表示在单位 v_x 区间 dv_x 宽度内出现的概率，则

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = f(v_x)dv_x$$

同理有 $\frac{dN_{v_y}}{N} = f(v_y)dv_y$ $\frac{dN_{v_z}}{N} = f(v_z)dv_z$

- 假设三个概率彼此独立，则粒子同时出现在 $v_x \sim v_x+dv_x$ ， $v_y \sim v_y+dv_y$ ， $v_z \sim v_z+dv_z$ 间的概率为：

$$\frac{dN_v}{N} = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z = Fdv_xdv_ydv_z$$

式中 $F = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$ 为速度分布函数



- 由于粒子在各方向运动的概率相等，所以速度分布与粒子的速度方向无关，即速度分布函数只是速度大小的函数

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

速度分布函数可以写成

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = F(v^2) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$\ln F(v^2) = \ln f(v_x) + \ln f(v_y) + \ln f(v_z)$$

求偏导数

$$\frac{1}{F(v^2)} \frac{dF}{dv^2} \frac{\partial v^2}{\partial v_x} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df}{dv_x} \Rightarrow \boxed{\frac{1}{F(v^2)} \frac{dF}{dv^2} = \frac{1}{2v_x} \frac{1}{f(v_x)} \frac{df}{dv_x}}$$



同理有

$$\frac{1}{F(v^2)} \frac{dF}{dv^2} = \frac{1}{2v_y} \frac{1}{f(v_y)} \frac{df}{dv_y}$$

$$\frac{1}{F(v^2)} \frac{dF}{dv^2} = \frac{1}{2v_z} \frac{1}{f(v_z)} \frac{df}{dv_z}$$

则

$$\frac{1}{2v_x} \frac{1}{f(v_x)} \frac{df}{dv_x} = \frac{1}{2v_y} \frac{1}{f(v_y)} \frac{df}{dv_y} = \frac{1}{2v_z} \frac{1}{f(v_z)} \frac{df}{dv_z} = A$$

所以

$$f(v_x) = ce^{Av_x^2} \quad f(v_y) = ce^{Av_y^2} \quad f(v_z) = ce^{Av_z^2}$$

$$F(v^2) = c^3 e^{A(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = c^3 e^{Av^2}$$



具有无限大速率的粒子的概率极小，故A应为负值。

令 $A = -1/\alpha^2$ ，则
$$\frac{dN_v}{N} = C^3 e^{-(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/\alpha^2} dv_x dv_y dv_z$$

分布函数应满足归一化条件，所以

$$\int \frac{dN_v}{N} = C^3 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v_x^2/\alpha^2} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v_y^2/\alpha^2} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v_z^2/\alpha^2} dv_z = 1$$

利用数学积分公式，可得
$$C = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}$$

麦克斯韦速度分布律：

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} e^{-(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/\alpha^2} dv_x dv_y dv_z$$

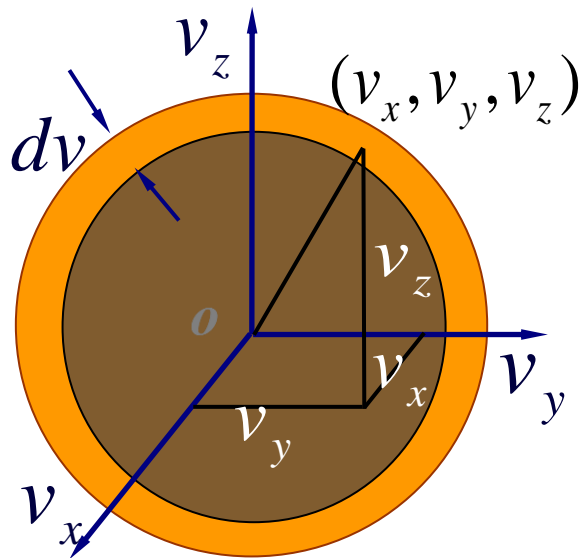
- 在半径为 v ，厚度为 dv 、体积为 $4\pi v^2 dv$ 的球壳内，粒子的速率 v 出现在同一速率区间 dv 内的概率相同。

速度分布律：

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} e^{-(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/\alpha^2} dv_x dv_y dv_z$$

$dv_x dv_y dv_z \rightarrow 4\pi v^2 dv$ 得粒子在
 v 到 $v+dv$ 区间出现的概率：

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv$$



速度空间 (v_x, v_y, v_z)

由上式可得速率平方的平均值 $\overline{v^2} = \frac{3}{2} \alpha^2$



■ 确定常数 α

压强微观公式 $p = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}$

理想气体状态方程 $p = nkT$

速率平方的平均值 $\overline{v^2} = \frac{3}{2}\alpha^2$

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

$$\alpha^2 = \frac{2kT}{m}$$

麦克斯韦速度分布率及速率分布率表达式为：

$$F(\vec{v}) = \frac{dN_v}{Ndv_x dv_y dv_z} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

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



附：应用麦克斯韦分布律计算有关问题时常用到的一些广义函数积分的递推公式

$$I_n = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx = \frac{n-1}{2a} I_{n-2}$$

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x dx = \frac{1}{2a}$$



附: $\int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx$ 积分积分表

n	$\int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx$	n	$\int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx$
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$	4	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}$
1	$\frac{1}{2\lambda}$	5	$\frac{1}{\lambda^3}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}}$	6	$\frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^7}}$
3	$\frac{1}{2\lambda^2}$	7	$\frac{3}{\lambda^4}$