

第四章 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

2024/6/13

§ 4.1 理想气体压强公式与温度的统计解释

§ 4.1.1 气体分子动理论与理想气体压强公式

气体分子动理论 —— 微观描述

在对气体宏观性质分析的基础上，对理想气体分子热运动提出简化的微观模型，在这个模型基础上分析分子热运动过程中的动量、能量变化关系，并借用统计平均概念，找出描述气体宏观热性质的宏观量与分子热运动中的微观量统计平均值之间的关系。

理想气体模型— 真实气体的一种理想化模型:

宏观: 严格遵从气体三定律的气体 $\Rightarrow pV = \frac{M}{\mu} RT$

微观: 忽略分子线度; 完全弹性碰撞; 略其余相互作用

- **相当稀疏**, 标准状态下: 线度 $\sim 10^{-10}$ m; 距离 $\sim 10^{-7}$ m
($dV = dx dy dz$ 宏观小、微观大)

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。

- **碰撞频繁**, $\sim 10^{10}$ 次/s, 碰撞时间 $\sim 10^{-13}$ s

两次碰撞间经历的路程 $\sim 10^{-7}$ m, 速率 ~ 500 m/s

碰撞遵循力学规律

- 整体行为服从统计规律

- 大量分子的统计假设

每个分子位于空间任一处的机会相同;

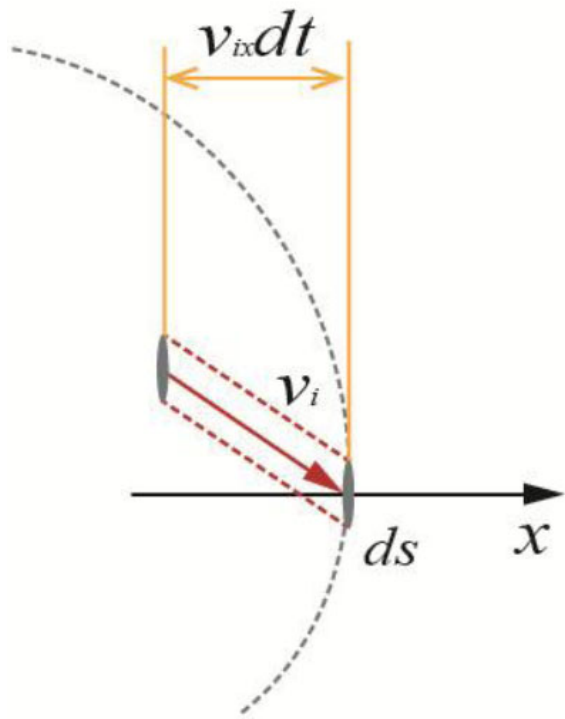
每个分子的速度指向任一方向的机会相同.

即

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

- 理想气体压强公式

气体的压强：是大量气体分子碰撞器壁的平均效果
= 单位时间内大量气体分子对于单位面积器壁的冲量。



单位时间内面元 ΔS 因受到各种速度的气体分子碰撞而得到的冲量为

$$\begin{aligned}\Delta I &= \sum_{i(v_{ix}>0)} (n_i v_{ix} \Delta S) \cdot (2m v_{ix}) = \sum_{i(v_{ix}>0)} 2m n_i v_{ix}^2 \Delta S \\ &= \frac{1}{2} \sum_i 2m n_i v_{ix}^2 \Delta S = m \left(\sum_i n_i v_{ix}^2 \right) \Delta S \\ &= n \left(\sum_i \frac{n_i}{n} m v_{ix}^2 \right) \Delta S = n m \overline{v_x^2} \Delta S\end{aligned}$$

分子热运动速度的分布是各向同性的，即

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

代入，可得 $\Delta I = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}\Delta S = \frac{2}{3}n \cdot \frac{1}{2}m\overline{v^2}\Delta S = \frac{2}{3}n\overline{\epsilon_k^t}\Delta S$

其中 $\overline{\epsilon_k^t} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$ 为气体分子热运动的平均平动动能

所以，气体作用在器壁的气体压强为

$$p = \frac{F}{\Delta S} = \frac{\Delta I}{\Delta S} = \frac{2}{3}n\overline{\epsilon_k^t}$$

气体压强p与分子热运动的平动动能
这个微观量的统计平均值直接相关。

§ 4.1.2 温度的统计解释

由理想气体状态方程 $pV = \nu RT$

压强可表为 $p = \frac{\nu}{V} RT = \frac{\nu N_A}{V} k_B T = nk_B T$

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

$$\Rightarrow \boxed{\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T} \quad \text{或} \quad \boxed{T = \frac{2}{3 k_B} \bar{\varepsilon}}$$

温度是大量热运动气体分子的平均动能的度量。

- 是统计规律, 只能用于大量分子构成的系统。
- 温度相同而种类不同 (μ 不同) 的理想气体分子都具有相同的平均平动动能。

方均根速率

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$$

$$\Rightarrow \sqrt{\bar{v}^2} = \left(3 \frac{k}{m} T \right)^{1/2} = \left(3 \frac{N_A k}{N_A m} T \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

分子热运动的方均根速率由温度、摩尔质量决定

0°C	气体	μ (10 ⁻³ kg·mol ⁻¹)	$\sqrt{\bar{v}^2}$ (m·s ⁻¹)	气体	μ (10 ⁻³ kg·mol ⁻¹)	$\sqrt{\bar{v}^2}$ (m·s ⁻¹)
	H ₂	2.02	1838	CO	28.0	493
	He	4.0	1311	CO ₂	44.0	393
	N ₂	28.0	493	Ne	20.1	584
	O ₂	32.0	461			

例题 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

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

例题 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

$$N = \frac{pV}{k_B T} = \frac{5 \times 10^{-6} \times 133.3 \times 10^{-5}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} = 1.61 \times 10^{12}$$

$$(2) \text{ 每个分子平均平动动能 } \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$N \text{ 个分子总平动动能为 } N\bar{\varepsilon} = N \cdot \frac{3}{2} k_B T = 10^{-8} \text{ J}$$

例题 火星大气大部分为 CO_2 ，大气压强可以视为恒定，为650Pa。在许多地方，温度的变化范围从夏天的 0°C 到冬天的 -100°C 。在一个火星年的时间段内：

- (1) CO_2 分子的方均根速率的变化范围是多少？
- (2) 大气密度的变化范围是多少？

解：(1)分子的均方根速率为 $\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$

温度的变化范围从 0°C 到 -100°C 时，均方根速率变化范围为**393.4~313.2m/s**

(2) 有理想气体方程得

$$pV = \frac{m}{\mu}RT = \frac{\rho V}{\mu}RT$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{p\mu}{RT} = 12.60 \sim 19.88 \text{ g/cm}^3$$

例 1mol 氧气从初态出发，经过等容升压过程，压强增大为原来的 2 倍，然后又经过等温膨胀过程，体积增大为原来的 2 倍，求末态与初态之间(1)气体分子方均根速率之比； (2) 分子平均自由程之比。

解： 由气体状态方程经过等容升压，有 $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$

故
$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{2}$$

经过等温膨胀过程，有 $p_2 V_2 = p_3 V_3$

得
$$p_3 = \frac{p_2 V_2}{V_3} = \frac{p_2}{2} = p_1$$

方均根速率公式 $\sqrt{\bar{v}^2} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$

得 $\frac{\sqrt{\bar{v}^2_{\text{初}}}}{\sqrt{\bar{v}^2_{\text{末}}}} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = \sqrt{\frac{p_1}{p_2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$

对于理想气体, $p = nkT$, 得 $n = \frac{p}{kT}$

由平均自由程 $\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$

得 $\frac{\bar{\lambda}_{\text{初}}}{\bar{\lambda}_{\text{末}}} = \frac{T_1 p_3}{p_1 T_2} = \frac{1}{2}$

§ 4.2 麦克斯韦分布律及其应用

§ 4.2.1 统计规律性与概率分布

统计规律: 大量个别、偶然事件 \Rightarrow 集体、必然规律

统计物理: 大量粒子系统的物理规律, 热现象为主

内容: 从粒子微观量用统计平均方法导出系统宏观量.

特点: 单个粒子遵从牛顿力学

整体行为服从统计规律(不能用牛顿力学解决)

统计规律特点：

- (1) 只对大量偶然的事件才有意义。
- (2) 它是不同于个体规律的整体规律(量变到质变)。
- (3) 大数量现象在一定宏观条件下的稳定性。
- (4) 统计规律是以动力学规律为基础的。
- (5) 永远伴随着涨落现象。

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

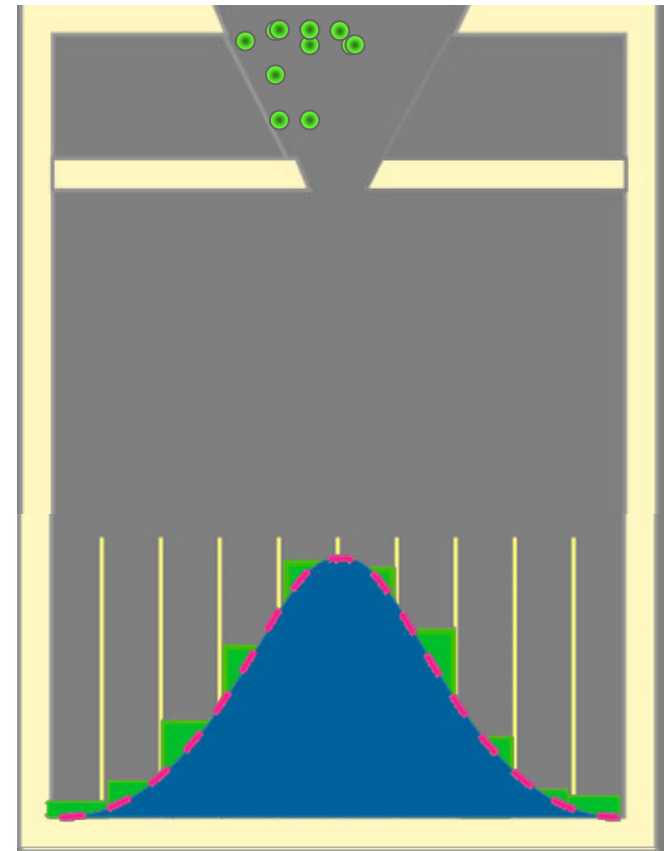
一个小球落在哪里偶然性

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。



随机变量

伽尔顿板：小槽编号 i ，小球总数 N ， i 内小球 ΔN 、
占面积 $\Delta A_i = \Delta x_i h_i$ ，则

$$N = \sum_i \Delta N_i = C \sum_i \Delta A_i = C \sum_i h_i \Delta x_i, C \text{ 为单位面/体积内小球}$$

小球落入 i 小槽内的概率为：

$$P_i = \frac{\Delta N_i}{N} = \frac{h_i \Delta x_i}{\sum_i h_i \Delta x_i}$$

由此例抽象出表示某事件是否发生的一些量的数值：

$$X = \{x_1, x_2, \cdots, x_i, \cdots\} \text{ —— 随机变量}$$

随机变量 $\begin{cases} \text{离散随机变量 : 取不连续 离散数值} \\ \text{连续随机变量 : 取连续 变化的数值} \end{cases}$

如伽尔顿板:

小槽编号 i , 只能取自然数, 则

$X = \{x_1, x_2, \dots, x_i, \dots\}$ ——离散随机变量

$\Delta x_i \rightarrow dx$ 小槽编号 $i \rightarrow$ 可连续变化的坐标 x

$X = \{x\}$ ——连续随机变量

概率分布

设离散随机变量 $\{x_i\}$ 中 x_i 出现的概率为 $P(x_i)$ ，则

•离散随机变量的概率分布：

$$\{P_i\} = \{P(x_1), P(x_2), \dots, P(x_i), \dots\}$$

归一化条件： $\sum_i P_i = 1$

离散随机变量的平均值： $\bar{x} = \sum_i P_i x_i$

•连续随机变量的概率分布 $\{P_i\}$ ：

当 $\Delta x_i \rightarrow dx$ 时， $\Delta P \rightarrow dP$

$$\Delta P_i = \frac{\Delta N_i}{N} = \frac{h_i \Delta x_i}{\sum_i h_i \Delta x_i} \Rightarrow dP = \frac{dN}{N} = \frac{h(x) dx}{\int h(x) dx} = f(x) dx$$

概率分布函数

x的概率分布函数: $f(x) = \frac{dP}{dx} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dx}$ (概率密度)

概率分布函数也具有归一性: $\int f(x)dx = 1$

所以, $dP = f(x)dx$

——随机变量 $x-x+dx$ 内的数值的概率

随机变量x的**平均值**:

$$\bar{x} = \int xf(x)dx$$

对任意物理量 $G=G(x)$, 其平均值:

$$\bar{G} = \int G(x)f(x)dx$$

理想气体分子速率分布函数

平衡态下，气体分子速率 v 可以看做在 $0 \sim \infty$ 之间连续分布的。

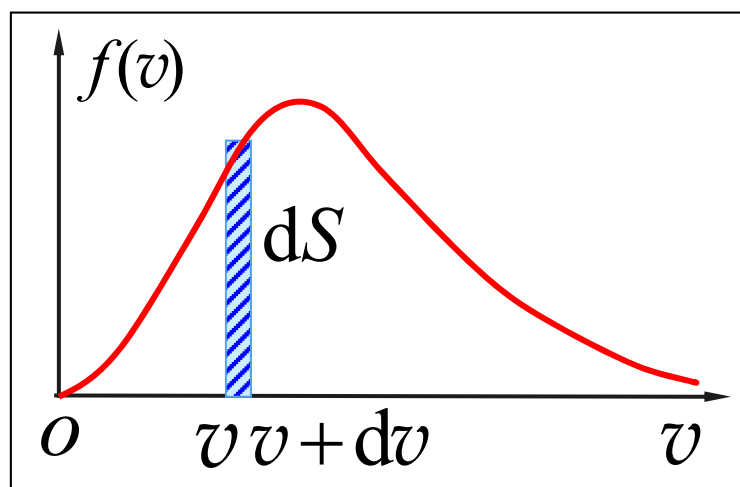
- 设系统的总分子数为： N
- 速率在 $v \sim v + dv$ 之间的分子数： dN
- 速率在 $v \sim v + dv$ 之间的分子数占系统总分子数的比率： $P(v \sim v + dv) = dN / N$
即速率处于 $v \sim v + dv$ 之间的概率
- 平衡态下的速率分布函数：

$$f(v) = \frac{P(v \sim v + dv)}{dv} = \frac{dN}{Ndv} \quad \text{概率密度函数}$$

即速率处于 v 附近单位速率间隔内的概率

分布函数

$$f(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{N \Delta v} = \frac{1}{N} \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta v} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$$



物理意义

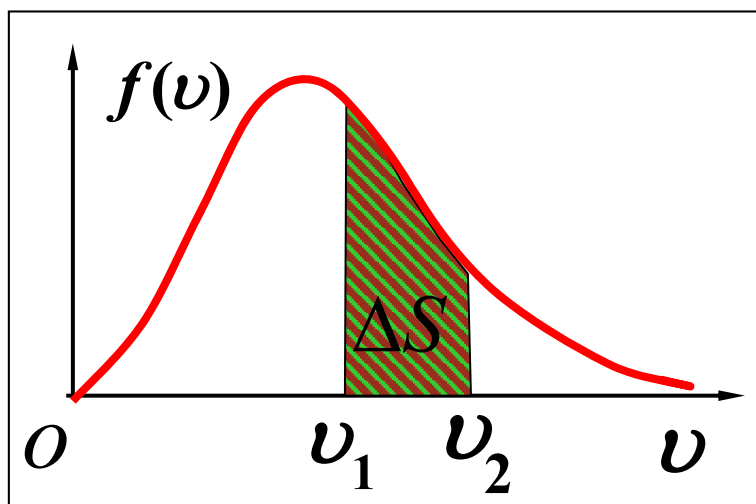
表示在温度为T的平衡状态下，速率在 v 附近单位速率区间的分子数占总数的百分比。

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

表示速率在 $v \rightarrow v+dv$ 区间的分子数占总分子数的百分比

归一化条件

$$\int_0^{\infty} \frac{dN}{N} = \int_0^{\infty} f(v)dv = 1$$



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

速率位于 $v \sim v + dv$ 内分子数

$$dN = Nf(v)dv$$

速率位于 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间的分子数 $\Delta N = \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv$

速率位于 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间的分子数占总数的百分比

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

与气体分子热运动速率有关的函数量 $F(v)$ 的平均值为

$$\bar{F}(v) = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} F(v) dN_v = \int_0^{\infty} F(v) f(v) dv$$

例题 有 N 个粒子，其速率分布函数为

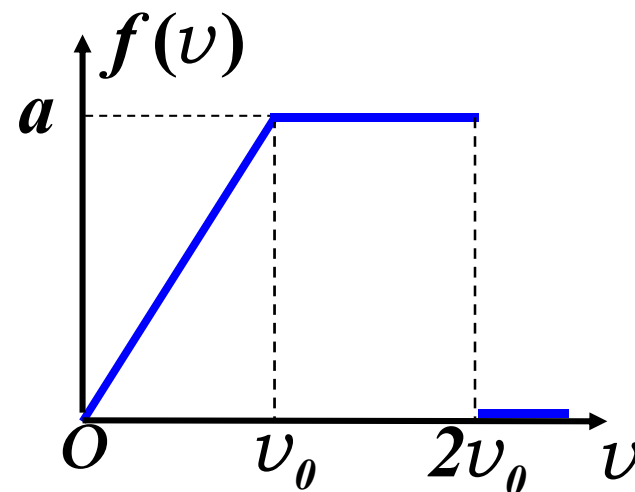
$$f(v) = \begin{cases} av/v_0 & 0 \leq v \leq v_0 \\ a & v_0 \leq v \leq 2v_0 \\ 0 & v > 2v_0 \end{cases}$$

- 求 (1) 作速率分布曲线并求常数 a
(2) 速率大于 v_0 和速率小于 v_0 的粒子数

解 (1) 由归一化条件得

$$\int_0^{v_0} \frac{av}{v_0} dv + \int_{v_0}^{2v_0} a dv = 1$$

$$\frac{1}{2}v_0 a + v_0 a = 1 \quad \longrightarrow \quad a = \frac{2}{3v_0}$$



(2) 因为速率分布曲线下的面积代表一定速率区间内的分子数与总分子数的比率，所以

$v > v_0$ 的分子数与总分子数的比率为

$$\frac{\Delta N}{N} = v_0 a = v_0 \cdot \frac{2}{3v_0} = \frac{2}{3} \quad \rightarrow \quad \Delta N = \frac{2}{3} N$$

因此， $v > v_0$ 的分子数为 $(2N/3)$

同理 $v < v_0$ 的分子数为 $(N/3)$

例题 有 N 个粒子，其速率分布函数为：

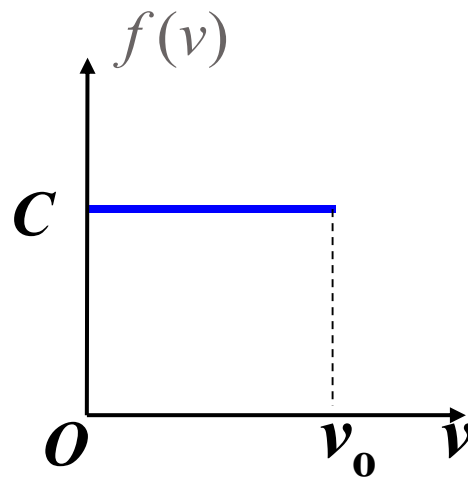
- (1) 作速率分布曲线
- (2) 求常数 C
- (3) 求粒子的平均速率
- (4) 求粒子的方均根速率

$$f(v) = \begin{cases} C & (v_0 > v > 0) \\ 0 & (v > v_0) \end{cases}$$

解： (1) 速率分布曲线如图
(2) 求常数 C

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = \int_0^{v_0} C dv = C v_0 = 1$$

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



$$(3) \quad \bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{v_o} C v dv = C \cdot \frac{v_o^2}{2}$$

$$\bar{v} = \frac{1}{v_o} \frac{v_o^2}{2} = \frac{v_o}{2}$$

$$(4) \quad \overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \int_0^{v_o} C v^2 dv = \frac{1}{3} v_o^2$$

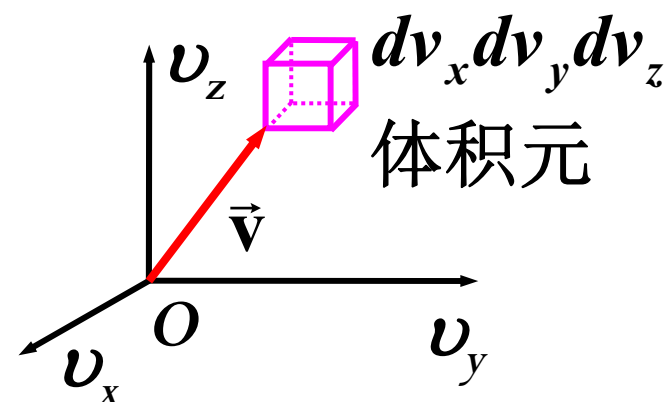
$$\sqrt{\overline{v^2}} = \frac{\sqrt{3}}{3} v_o$$

- 理想气体分子热运动速度分布函数

速度分布函数 $f(v_x, v_y, v_z)$

是平衡态理想气体中气体分子
热运动速度出现在 (v_x, v_y, v_z)
附近单位速度空间内的概率

速度空间: $\vec{v} \rightarrow \vec{v} + d\vec{v}$



$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{P(v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z)}{dv_x dv_y dv_z}$$
$$= \frac{1}{N} \frac{dN_{d\vec{v}}}{dv_x dv_y dv_z}$$

平衡态理想气体中气体分子热运动速度出现在速度区间 $\vec{v}_1 \sim \vec{v}_2$ 的概率为

$$P(\vec{v}_1 \sim \vec{v}_2) = \frac{\int_{\vec{v}_1}^{\vec{v}_2} dN_{d\vec{v}}}{N} = \frac{\Delta N}{N}$$
$$= \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

归一化

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

平衡态理想气体中气体分子热运动速度出现在 (v_x, v_y, v_z) 附近单位速度空间内的分子数为

$$dN_{d\vec{v}} = Nf(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$$

平衡态理想气体中气体分子热运动速度出现在速度区间 $\vec{v}_1 \sim \vec{v}_2$ 的分子数为

$$\Delta N = N \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

平衡态理想气体中气体分子热运动速度的函数量 $F(v_x, v_y, v_z)$ 的统计平均值为

$$\begin{aligned} \overline{F(v_x, v_y, v_z)} &= \frac{1}{N} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} F(v_x, v_y, v_z) dN_v \\ &= \int \int \int_{-\infty}^{\infty} F(v_x, v_y, v_z) f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

§ 4.2.2 麦克斯韦速度分布率

混乱无序--理想气体分子热运动的特征

麦克斯韦认为:

1. 在平衡态下分子速度任一分量的分布与其他分量的分布无关, 同时, v_x, v_y, v_z 的分布律应该相同, 即

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

2. 速度的分布是各向同性, 不与速度的方向有关, 即速度分布函数是

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

综上所述 $f(v_x, v_y, v_z) = f(v^2) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v^2) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

对 v_x 求偏导

$$\frac{\partial f(v^2)}{\partial v_x} = \frac{df(v^2)}{dv^2} \frac{\partial v^2}{\partial v_x} = 2v_x \frac{df(v^2)}{dv^2} = \frac{df(v_x)}{dv_x} f(v_y) f(v_z)$$

注意 $2v_x dv_x = dv_x^2$

$$\frac{df(v^2)}{dv^2} = \frac{df(v_x)}{dv_x^2} f(v_y) f(v_z)$$

两边除以 $f(v^2) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$

得
$$\frac{1}{f(v^2)} \frac{df(v^2)}{dv^2} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x^2}$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{f(v^2)} \frac{df(v^2)}{dv^2} &= \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x^2} = -\beta \\ \Rightarrow \frac{df(v_x)}{f(v_x)} &= -\beta dv_x^2 \\ \Rightarrow f(v_x) &= C_1 e^{-\beta v_x^2}\end{aligned}$$

同理 $f(v_y) = C_1 e^{-\beta v_y^2} \quad f(v_z) = C_1 e^{-\beta v_z^2}$

故，麦克斯韦气体分子速度分布函数为

$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = C e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

归一化条件

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\ &= C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_z^2} dv_z = 1 \\ &\Rightarrow C \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2} = 1 \quad \text{或} \quad C = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

麦克斯韦气体分子速度分布函数为

$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta v^2}$$

β 由理想气体分子的平均动能 $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \overline{m v^2}$ 来确定

$$\varepsilon_k^t = \frac{1}{2} \overline{m v^2} = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$= \frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

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

$$\left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$$= \frac{3}{2} \frac{1}{\beta}$$



$$\beta = \frac{m}{2kT}$$

故，麦克斯韦气体分子的速度分布函数

$$\begin{aligned}f(v_x, v_y, v_z) &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT} \\&= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}\end{aligned}$$

- 平衡态理想气体分子热运动速度在范围 $(v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z)$ 内的分子数 dN 为

$$dN = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT} dv_x dv_y dv_z$$

- 平衡态理想气体分子热运动速度在范围 $(v_{1x} \sim v_{2x}, v_{1y} \sim v_{2y}, v_{1z} \sim v_{2z})$ 内的分子数为

$$\Delta N = N \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT} dv_x dv_y dv_z$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} e^{-\frac{1}{2}m v_x^2 / kT} d \left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} v_x \right) \quad \xrightarrow{\xi = \sqrt{\frac{m}{2kT}} v_x}$$

$$\longrightarrow \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi_2} e^{-\xi^2} d\xi - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi_1} e^{-\xi^2} d\xi$$

误差函数 $\text{erf}(\xi)$ $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-\xi^2} d\xi$

表4.2 误差函数简表

表4.3 $\int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx$ 积分表

- 温度为T的平衡态理想气体的体积为V，则 $(\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v})$ 范围内的分子数密度为

$$n(\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}) = \frac{dN}{V} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT} dv_x dv_y dv_z$$

$$= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT} dv_x dv_y dv_z$$

其中 $n = \frac{N}{V}$ 气体总的分子数密度

- 气体分子速度在 \vec{v} 附近单位速度间隔内的分子数密度为

$$n(v_x, v_y, v_z) = \frac{n(\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v})}{d\vec{v}} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT}$$

- 分子速度在 $(\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v})$ 内的分子数密度

$$n(\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}) = n f(\vec{v}) d\vec{v}$$

§ 4.2.3 麦克斯韦速率分布律

- 理想气体分子热运动速度在速度空间 \vec{v} 附近速度空间体积元 $v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$ 内的概率为

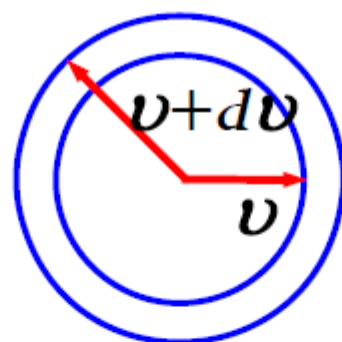
$$f(\vec{v})d\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

不考虑方向，只考虑速率

$$f(v)dv$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv$$



体积元
 $4\pi v^2 dv$
速率空间:
 $v \rightarrow v + dv$

平衡态下，理想气体分子热运动

- 速率在 v 附近单位速率间隔内的概率

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2$$

麦克斯韦
速率分布函数

- 热运动速率在 $v_1 \sim v_2$ 范围内的分布概率

$$P(v_1 \sim v_2) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv$$

- 热运动速率在 $v \sim v + dv$ 范围内的分子数

$$dN = N 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv$$

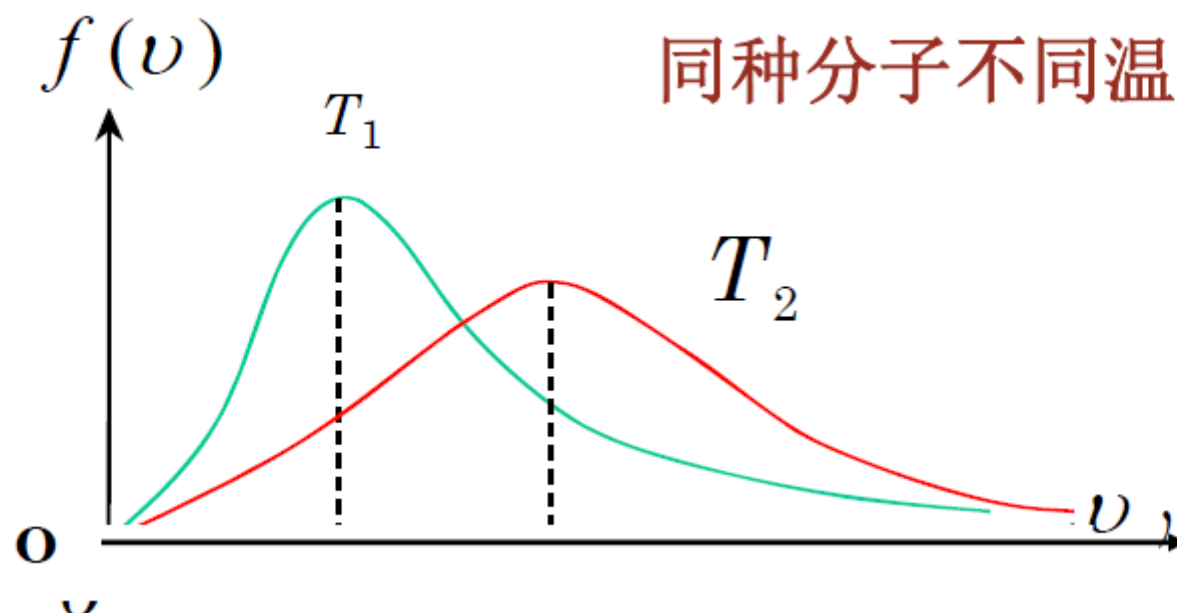
- 热运动速率在 $v_1 \sim v_2$ 范围内的分子数

$$\Delta N = N 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv$$

- 平衡态理想气体分子的速率函数量 $F(v)$ 的统计平均值

$$\begin{aligned} \overline{F(v_x, v_y, v_z)} &= \int_0^\infty F(v) f(v) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty F(v) e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv \end{aligned}$$

同种分子不同温度的速率分布



•最概然速率

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[2ve^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} - v^2 \frac{m}{kT} ve^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} \right] = 0$$

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

- 分子速率的统计平均值

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi n}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

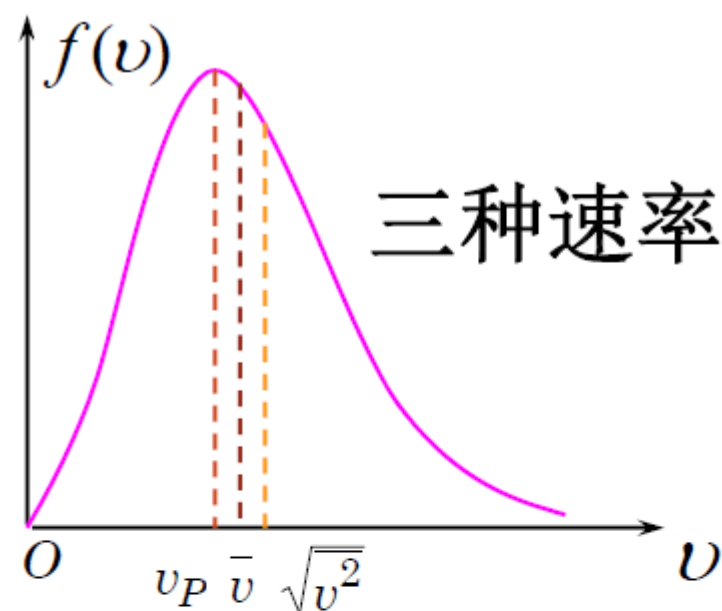
- 分子热运动平动动能的统计平均值

$$\bar{\varepsilon}'_k = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 \cdot e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv = \frac{3}{2} kT$$

- 分子热运动的方均根速率

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

$$\sqrt{\bar{v}^2} : \bar{v} : v_p = \sqrt{3} : \sqrt{\frac{\pi}{8}} : \sqrt{2}$$

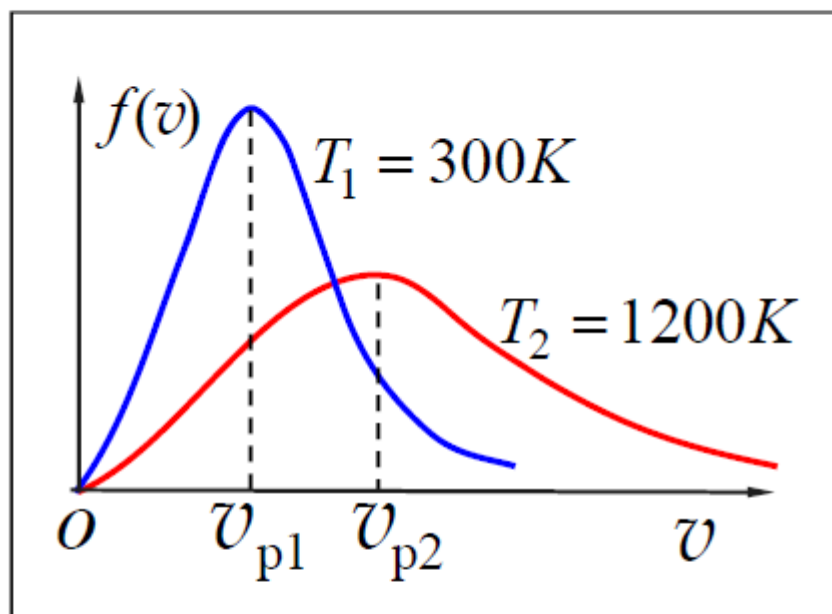


三种速率使用于不同的场合

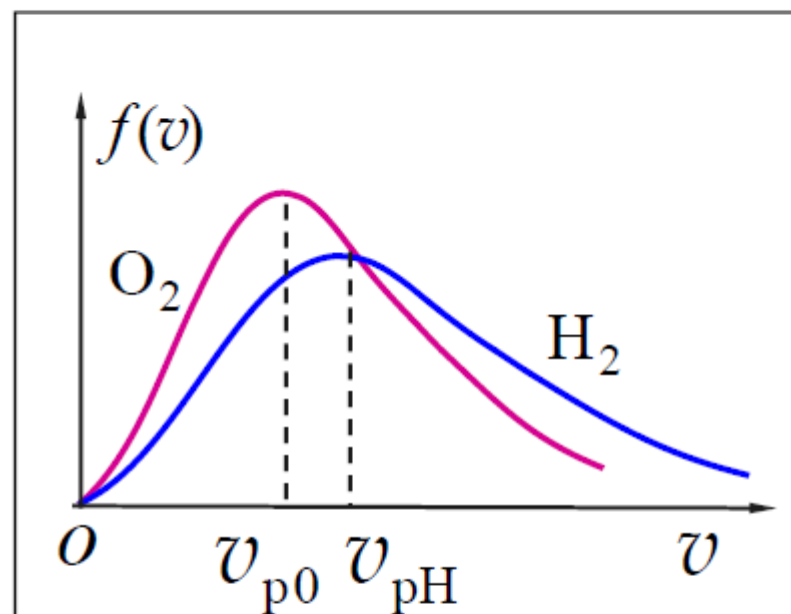
v_p --- 用于讨论速率分布

\bar{v} --- 用于讨论分子碰撞

$\sqrt{\bar{v}^2}$ --- 用于计算分子的平均平动动能



N_2 分子在不同温度下的
速率分布



同一温度下不同气体
的速率分布

例 一瓶氧气，一瓶氢气，等压、等温，氧气体积是氢气的 2 倍，求(1)氧气和氢气分子数 密度之比； (2) 氧分子和氢分子的平均速率之比。

解： (1) 因为 $p = nkT$ 则 $\frac{n_O}{n_H} = 1$

(2) 由平均速率公式

$$\bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$$

$$\frac{\bar{v}_O}{\bar{v}_H} = \sqrt{\frac{M_{\text{mol}H}}{M_{\text{mol}O}}} = \frac{1}{4}$$

例题 空气中的烟雾颗粒质量的一般量级为 10^{-16}kg 。这类微粒的布朗运动是由于微粒和空气分子的碰撞引起的。

(1) 计算在 300K 的温度下，一个质量为 $3.00 \times 10^{-16}\text{kg}$ 的微粒作布朗运动时的方均根速率；

(2) 如果微粒是在相同温度下的氢气，那么它的方均根速率会不一样吗？

解：(1) 布朗运动是由于微粒和无规则运动的空气分子碰撞而产生的，因此发生布朗运动的微粒的运动满足麦克斯韦速度分布率。因此它的方均根速率为：

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}{3.00 \times 10^{-16}}} \text{ m/s} = 6.43 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

(2) 如果微粒是在相同温度下的氢气，它的方均根速率不一样，因为满足麦速度分布率的方均根速率与它本身的质量和所处的温度有关。

例 气缸内有一定量的氦气（视为理想气体），经过绝热压缩，体积变为原来的一半，问气体分子的平均速率变为原来的多少倍？

解： 平均速率

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\mu\pi}}$$

设初、末态的温度为 T_1, T_2 。则二态的平均速率之比为

$$\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

绝热压缩过程，有

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma} = 2^{\gamma-1}$$

其中单原子分子的热容比 γ 为

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

代入，有 $\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{2^{\gamma-1}} = \sqrt[3]{2}$

火星



表面温度约240K
有90%CO₂

例 太阳表面温度大约为5800K，成分主要是氢原子。

(1) 计算在此温度下氢原子的方均根速率。(单个氢原子质量为 $1.67 \times 10^{-27} \text{kg}$)。(2) 摆脱太阳引力的逃逸速率为 $\sqrt{2GM/R}$ ，经计算，逃逸速率为 $6.2 \times 10^5 \text{m/s}$ ，问会有氢原子从太阳逃逸吗？请解释原因。

答： 1) 在此温度下氢原子的方均根速率为

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3kT/m} = 1.2 \times 10^5 \text{m/s}$$

2) 氢原子的方均根速率远小于太阳的逃逸速率。但由于氢原子的热运动服从麦克斯韦速度分布率，因此总会有速率大于逃逸速率的氢分子，这部分氢分子会逃逸出太阳大气

例题 (1) 叙述麦克斯韦速率分布函数 $f(v)$ 的物理意义;
(2) 简述以下各式的含义。

$$f(v)dv; \quad Nf(v)dv; \quad \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv; \quad \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv;$$

$$\int_0^\infty vf(v)dv; \quad \int_0^\infty v^2 f(v)dv; \quad \int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2 f(v)dv;$$

$$\frac{\int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv}; \quad \int_{v_1}^{v_2} v^2 f(v)dv; \quad \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{2}mv^2 Nf(v)dv$$

解 (1) $f(v) = \frac{dN}{Nd v}$

N 是分子总数, dN 是速率在 $v \sim v + dv$ 内的分子数

$\frac{dN}{dv}$ 是 v 附近单位速率间隔内的分子数,

$\frac{dN}{Nd v}$ 是 v 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的百分比, 即 $f(v)$ 的物理意义

解 (2) $f(v) = \frac{dN}{Ndv} \Rightarrow f(v)dv = \frac{dN}{N}$

$f(v)dv$ 为平衡态下，处在速率间隔 $v \sim v + dv$ 内的分子数占总分子数的百分比；

$Nf(v)dv$

为平衡态下，处在速率间隔 $v \sim v + dv$ 内的分子数；

$\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$

为平衡态下，处在速率间隔 $v_1 \sim v_2$ 内的分子数占总分子数的百分比；

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

为平衡态下，处在速率间隔 $v_1 \sim v_2$ 内的分子数；

$\int_0^{\infty} vf(v)dv$

为平衡态下，全部分子的平均速率；

$$\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

为平衡态下，全部分子速率平方的平均值；

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

为平衡态下，全部分子平动动能的平均值；

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

为平衡态下，速率处在 $v_1 \sim v_2$ 间的分子平均速率；

$$\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$$

不表示速率间隔 $v_1 \sim v_2$ 间的分子平均速率，而表示速率间隔 $v_1 \sim v_2$ 间的分子对平均速率的贡献

$$\int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{2} m v^2 N f(v) dv$$

平衡态下，分子速率在 $v_1 \sim v_2$ 内分子的总平动动能

例 设想有 N 个气体分子，其速率分布函数为

$$f(v) = \begin{cases} Av(v_0 - v) & 0 \leq v \leq v_0 \\ 0 & v > v_0 \end{cases}$$

试求：

- (1) 常数 A ；
- (2) 最概然速率，平均速率和方均根速率；
- (3) 速率介于 $0 \rightarrow v_0/3$ 之间的分子数；
- (4) 速率介于 $0 \rightarrow v_0/3$ 之间的气体分子的平均速率。

解：（1）由分布函数归一化条件可得

$$\int_0^{v_0} Av(v_0 - v)dv = \frac{A}{6}v_0^3 = 1$$

所以有

$$A = \frac{6}{v_0^3}$$

（2）最可几速率由

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

决定，即

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_p} = A(v_0 - 2v) \Big|_{v_p} = 0$$

所以最可几速率为 $v_p = \frac{v_0}{2}$

平均速率: $\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \int_0^{v_0} \frac{6}{v_0^3} v^2 (v_0 - v) dv = \frac{v_0}{2}$

方均速率为: $\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \int_0^{v_0} \frac{6}{v_0^3} v^3 (v_0 - v) dv = \frac{3}{10} v_0^2$

所以方均根速率为 $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3}{10}} v_0$

(3) 速率介于 $0 \rightarrow v_0/3$ 之间的分子数

$$\Delta N = \int dN = \int_0^{\frac{v_0}{3}} N f(v) dv = \int_0^{\frac{v_0}{3}} N \frac{6}{v_0^3} v (v_0 - v) dv = \frac{7N}{27}$$

(4) 速率介于 $0 \rightarrow v_0/3$ 之间的气体分子平均速率为

$$\bar{v}_{0 \rightarrow v_0/3} = \frac{\int_0^{\frac{v_0}{3}} v dN}{\int_0^{\frac{v_0}{3}} dN} = \frac{\int_0^{\frac{v_0}{3}} N \frac{6}{v_0^3} v^2 (v_0 - v) dv}{7N/27} = \frac{3v_0}{14}$$

例题：求速率在0- v_p 之间的气体分子的平均速率。

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-x^2} dx = 0.8427$$

解：求平均速率的基本公式为

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{v_p} v f(v) dv}{\int_0^{v_p} f(v) dv} \quad \text{其中 } f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

并代入 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

化简得到

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{v_p} v \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_p^3} e^{-\frac{v^2}{v_p^2}} dv}{\int_0^{v_p} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_p^3} e^{-\frac{v^2}{v_p^2}} dv} = \frac{\int_0^{v_p} v^3 e^{-\frac{v^2}{v_p^2}} dv}{\int_0^{v_p} v^2 e^{-\frac{v^2}{v_p^2}} dv}$$

令 $x = v/v_p, \quad dv = v_p dx$

则有

$$\bar{v} = \frac{v_p \int_0^1 x^3 e^{-x^2} dx}{\int_0^1 x^2 e^{-x^2} dx} = \frac{v_p \int_0^1 x^2 d(e^{-x^2})}{\int_0^1 x d(e^{-x^2})}$$

$$= v_p \frac{\frac{1}{e} + \frac{1}{e} - 1}{\frac{1}{e} - 0.84\sqrt{\pi}/\sqrt{2}} = 0.705v_p$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-x^2} dx = 0.8427$$

例题 求在标准状态下, $1.0m^3$ 氮气中速率处于 $500\sim 501m\cdot s^{-1}$ 之间的分子数密度。

解: 已知 $T = 273.15K$ $p = 1.013 \times 10^5 Pa$ $M = 28 \times 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}$

$$m_0 = \frac{M}{N_A} = \frac{28 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} = 4.65 \times 10^{-26} kg$$

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 273.15} = 2.7 \times 10^{25} m^{-3}$$

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta N}{N} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 \Delta v$$

$$v = 500 m \cdot s^{-1}, \Delta v = 1 m \cdot s^{-1} \quad \frac{\Delta n}{n} = 1.85 \times 10^{-3}$$

$$\Delta n = 1.85 \times 10^{-3} \times 2.7 \times 10^{25} = 5.0 \times 10^{22} m^{-3}$$

例题 温度为 T 的混合理想气体由分子质量为 m_1 、物质的量为 C_1 的分子及分子质量为 m_2 、物质的量为 C_2 的分子所组成，试求：

(1) 它们的速率分布；

(2) 平均速率

解

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv} = \frac{dN_1 + dN_2}{(N_1 + N_2)dv}$$
$$= \frac{C_1 N_A f_1(v)dv + C_2 N_A f_2(v)dv}{(C_1 + C_2)N_A dv} = \frac{C_1 f_1(v) + C_2 f_2(v)}{C_1 + C_2}$$

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} \frac{C_1 f_1(v) + C_2 f_2(v)}{C_1 + C_2} v dv$$
$$= \frac{C_1 \bar{v}_1 + C_2 \bar{v}_2}{C_1 + C_2} = \frac{1}{C_1 + C_2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi}} \left(\frac{C_1}{\sqrt{m_1}} + \frac{C_2}{\sqrt{m_2}} \right)$$

§ 4.2.4 麦克斯韦分布律的应用

• 1. 理想气体的状态方程

求平衡态下理想气体内任一A点处的气体压强 p

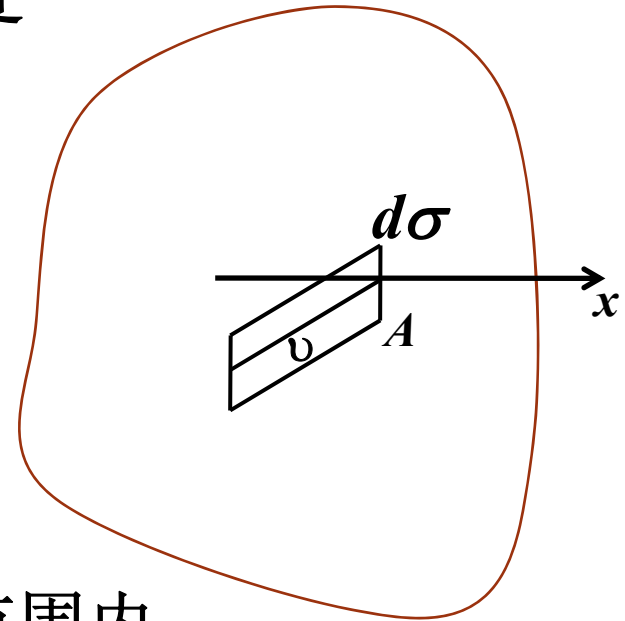
A点处一面元 $d\sigma$

两侧的正压力 dF

求面元左边气体对右边气体沿x方向的动量。

单位时间内左边速度在 v 附近 dv 范围内的气体通过面元 $d\sigma$ 到右边的分子数为

$$v_x d\sigma n f(v) dv$$



左边气体分子带给右边气体分子的动量沿x方向的分量为

$$m v_x \cdot v_x d\sigma \cdot n f(v) dv = nm v_x^2 f(v) dv d\sigma$$

$$\Rightarrow K_{L \rightarrow R} = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty nm v_x^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT} dv_x dv_y dv_z d\sigma$$

$$\Rightarrow K_{L \rightarrow R} = nm \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} d\sigma \int_0^\infty v_x^2 e^{-\frac{1}{2}m v_x^2 / kT} dv_x$$

右边气体分子带给左边气体分子的动量沿x反方向的分量为

$$K_{R \rightarrow L} = nm \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} d\sigma \int_{-\infty}^0 v_x^2 e^{-\frac{1}{2}m v_x^2 / kT} dv_x$$

右边气体分子从面元dσ单位时间内获得的x方向上的总动量为

$$K_{L \rightarrow R} + K_{R \rightarrow L} = nm \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} d\sigma \int_{-\infty}^\infty v_x^2 e^{-\frac{1}{2}m v_x^2 / kT} dv_x$$

左边气体通过面元 $d\sigma$ 对右边气体作用的正压力为

$$\begin{aligned}\Rightarrow dF &= K_{L \rightarrow R} + K_{R \rightarrow L} \\ &= nm \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} d\sigma \cdot 2 \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{m}{2kT} \right)^3}} = nkT d\sigma\end{aligned}$$

$$\Rightarrow p = \frac{dF}{d\sigma} = nkT$$

理想气体的压强

$$\Rightarrow pV = nVkT = NkT = \frac{N}{N_A} N_A kT = \nu RT$$

理想气体的状态方程

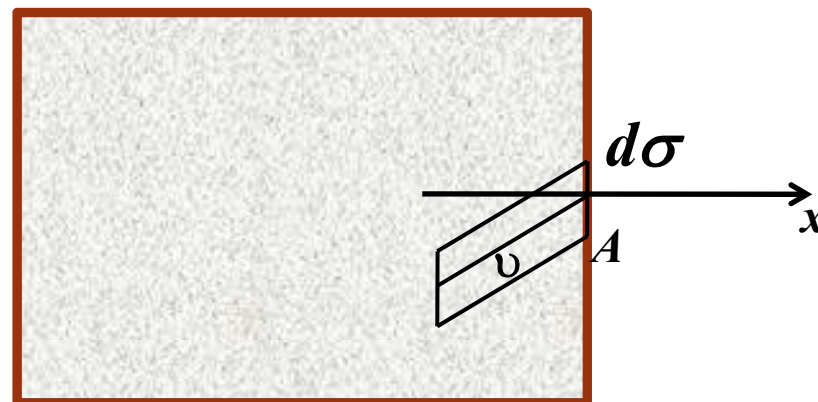
• 2. 碰壁数与泻流

单位时间内同面元 $d\sigma$ 碰撞的速度在 \vec{v} 附近 $d\vec{v}$ 范围内的气体分子数为

$$v_x d\sigma n(\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v})$$

$$= v_x d\sigma n f(\vec{v}) d\vec{v}$$

$$= n v_x \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v_x e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv_x dv_y dv_z d\sigma$$



单位时间内同面元 $d\sigma$ 碰撞的气体总分子数为

$$\Delta N = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} d\sigma \int_0^\infty v_x e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/kT} dv_x \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{1}{2}mv_y^2/kT} dv_y \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{1}{2}mv_z^2/kT} dv_z$$

$$= \frac{1}{4} n \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} d\sigma$$

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad \text{碰壁数}$$

- 小孔泻流

泻流条件:

小孔界面的线度不大于气体分子的平均自由程

单位时间从泻流小孔跑出的气体分子数为

$$\Delta N = \frac{1}{4} n \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} d\sigma = \frac{1}{4} n \bar{v} d\sigma$$

分子质量越小，泻流中跑出的分子越多。

--同位素分馏

泻流问题的应用——同位素分离

$$\frac{1}{4}n\bar{v} = \frac{1}{4}n\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{质量越小越容易逸出容器}$$

^{238}U （丰度99.3%）和 ^{235}U （丰度0.7%）

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_1}{n_2} &= \frac{\frac{1}{4}n_1\bar{v}_1}{\frac{1}{4}n_2\bar{v}_2} = \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \frac{n_1}{n_2} &= \frac{\frac{1}{4}n_1\sqrt{m_2}\bar{v}_1}{\frac{1}{4}n_2\sqrt{m_2}\bar{v}_2} = \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} \frac{n_1^N}{n_2^N} = \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{2} \cdot N}$$

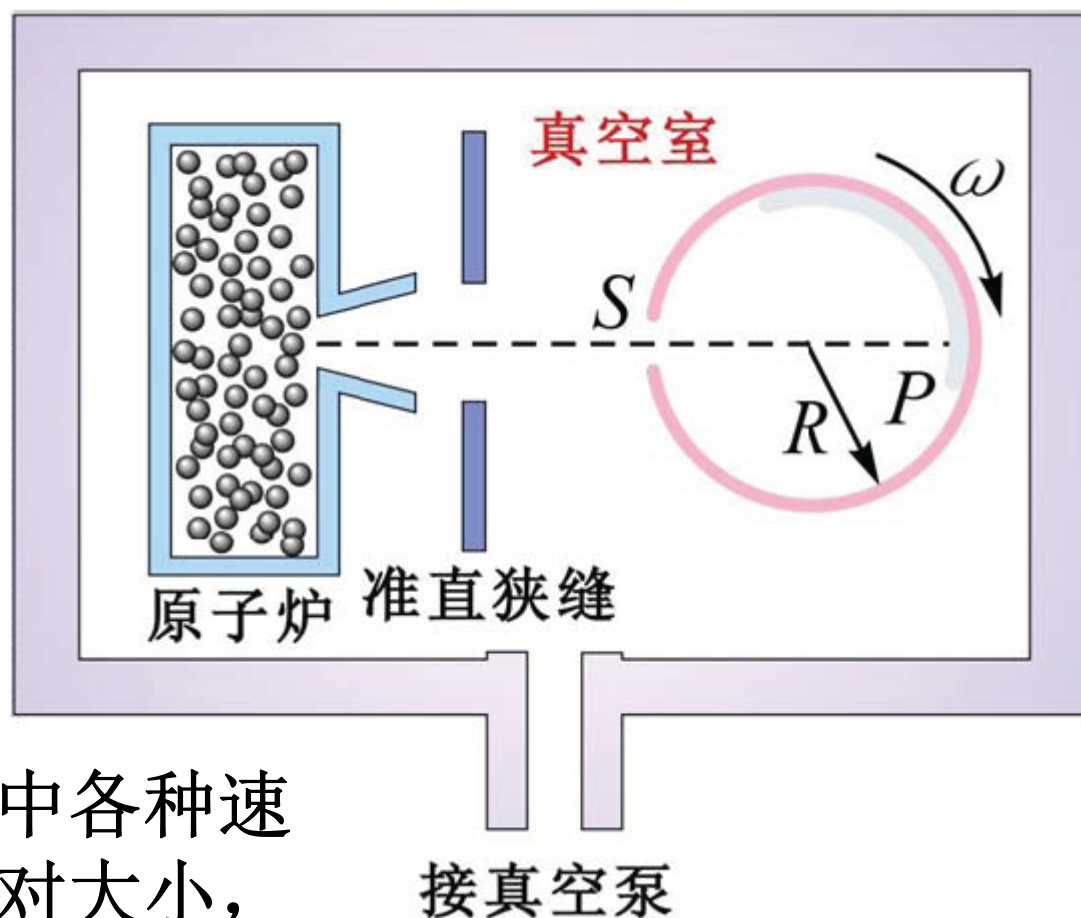
容器由疏松的器壁所构成，它含有极大量的可透过气体的小孔。需要经过数千级泻流，才能得到较纯的 ^{235}U 。

§ 4.2.5 麦克斯韦速率分布律的实验验证实验验证

• 1. 葛正权实验

$$\frac{D}{v} = \frac{2l}{D\omega}$$

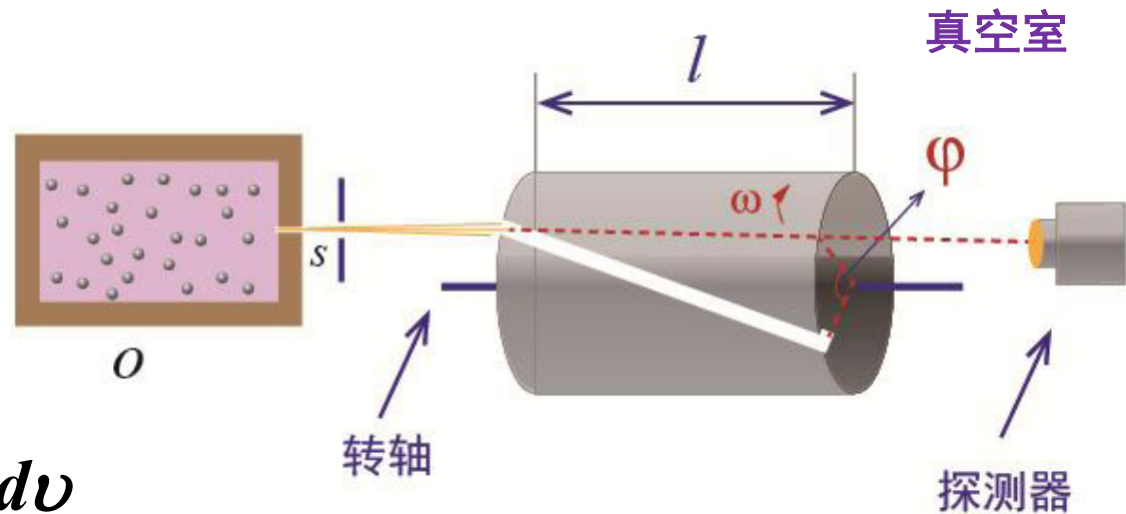
$$l = \frac{D^2 \omega}{2v}$$



可求得分子射线束中各种速率附近的分子数相对大小，从而得到分子速率的分布律。

• 2. 米勒和库什实验

$$v = \frac{\omega}{\phi} l$$



$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{1}{4} n \int_0^\infty v f(v) dv$$

$$= \int_0^\infty \frac{1}{4} n 4\pi \left(\frac{m}{2\pi RT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^3 dv$$

$$\Gamma = \int_0^\infty I(v) dv$$

$$\Rightarrow I(v) = \frac{1}{4} n \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^3 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$$

分子束强度

例题 一密闭容器中贮存水及其饱和蒸气，水汽的温度是 100°C ，压强为 1atm ，已知在这种状态下每克水汽所占体积为 1670cm^3 ，水的汽化热为 2250J/g 。求：

- (1) 每立方厘米水汽中含有多少水分子？
- (2) 每秒有多少水汽分子碰到单位面积水面上？
- (3) 设所有碰到水面上的水分子都凝聚成水，则每秒有多少分子从单位面积水面逸出？
- (4) 试将水汽分子的平均平动动能与每个水分子逸出所需的能量相比较。

解 (1) 每立方厘米水汽中含有的水分子数为

$$N = \frac{m}{\mu} N_A = \frac{1/1670}{18} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3} = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

(2) 每秒碰到单位面积水面上的水汽分子数为

$$\begin{aligned} N' = \Gamma &= \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \\ &= \frac{1}{4} \times 2 \times 10^{19} \times 10^6 \times \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 373.15}{\pi \times 18 \times 10^{-3}}} m^{-2} \cdot s^{-1} \\ &= 3.3 \times 10^{27} m^{-2} \cdot s^{-1} \end{aligned}$$

(3) 饱和蒸汽系统处于动态平衡，每秒从单位面积上逸出的分子数与碰撞到单位面积水面上的分子数相等，均为 $3.3 \times 10^{27} m^{-2} \cdot s^{-1}$

(4) 水汽分子平均平动动能为

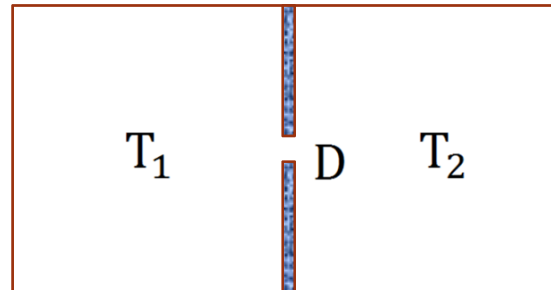
$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 373.15 J = 7.72 \times 10^{-21} J$$

每个水汽分子逸出所需的能量为

$$\bar{\varepsilon}' = \frac{2250}{\frac{1}{18} \times 6.02 \times 10^{23}} J = 6.73 \times 10^{-20} J$$

比较可知， $\bar{\varepsilon}' \approx 10\bar{\varepsilon}_k$ 。水汽分子的平均平动动能小于每个水分子逸出所需的能量，其中一个原因是因为汽化热除了用来克服分子吸引力做功之外，还要做等压膨胀功（汽化过程中水的体积要扩大1千多倍）。 $\bar{\varepsilon}' \approx 10\bar{\varepsilon}_k$ 也说明水在常温下是比较稳定的，但是由于麦克斯韦速度分布律，总有一部分水汽分子的平均平动动能大于水分子的逸出功，所以常温下还存在蒸发现象。

例题：一个容器被隔板分成相等的两部分，隔板上有一直径为 D 的小孔。容器两部分中都装有氦气。它们分别通过它们自己的容器壁，使得开始时温度分布分布被维持在 $T_1=150\text{K}$ 和 $T_2=300\text{K}$ 。这两部分氦气的平均自由程分别为 $\bar{\lambda}_1$ 和 $\bar{\lambda}_2$ 。试问：（1）当 $\bar{\lambda}_1 \gg D$ 同时 $\bar{\lambda}_2 \gg D$ 时，稳恒状态下的 $\bar{\lambda}_1/\bar{\lambda}_2$ 是多少？（2）当 $\bar{\lambda}_1 \ll D$ 同时 $\bar{\lambda}_2 \ll D$ 时，稳恒状态下的 $\bar{\lambda}_1/\bar{\lambda}_2$ 是多少？



解：（1）当 $\bar{\lambda}_1 \gg D$ 同时 $\bar{\lambda}_2 \gg D$ 时，运动到小孔内的分子和其他分子碰撞的概率非常小，将以泻流方式进入另外一侧。利用泻流可知， dt 时间内从左边泻流到右边和从右边流到左边的分子数分别为

$$\Delta N_1 = \frac{n_1 \bar{v}_1}{4} \cdot \frac{\pi D^2}{4} dt$$

$$\Delta N_2 = \frac{n_2 \bar{v}_2}{4} \cdot \frac{\pi D^2}{4} dt$$

达到稳定状态时，进入和出去的分子数相同

$$\Delta N_1 = \Delta N_2$$

即

$$n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2$$

而平均自由程公式为 $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$ ，其中 σ 是分子碰撞横截面

积，为常数。则，平均自由程反比于分子数密度。

分子热运动平均速率为

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

综合上式，得到 $\frac{\bar{\lambda}_1}{\bar{\lambda}_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$

(2) 当 $\bar{\lambda}_1 \ll D$ 同时 $\bar{\lambda}_2 \ll D$ 时, 运动到小孔内的分子和其他分子碰撞的概率非常大, 而分子每次发生一次碰撞就改变一次运动方向, 小孔内气体分子的运动情况和容器内的气体分子没有区别。由于小孔左右两侧的气体分子数密度有差异, 即压强有差异, 在不平衡力作用下, 小孔内的气体分子做整体定向运动。当达到稳定状态时, 应该两侧容器压强相等, 由理想气体状态方程知

$$p = nkT \rightarrow n_1 T_1 = n_2 T_2$$

$$\text{则} \frac{\bar{\lambda}_1}{\bar{\lambda}_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

例 处于低温下的真空容器器壁可吸附气体分子，这称为“低温泵”，它是提高真空度的一种简单方法。考虑一半径为 $0.1m$ 的球形容器，器壁上有一面积为 $1cm^2$ 的区域被冷却到液氮温度（ $77K$ ），其余部分以及整个容器均保持 $300K$ 。初始时刻容器中的水蒸气压强为 $1.33Pa$ ，设每个水分子碰到这一小区域上均能被吸附或被凝结在上面，试问要使容器的压强减少为 $1.33 \times 10^{-4} Pa$ ，需要多少时间？

解： 在 dt 时间内碰在面积为 A 的区域上的分子数为

$$dN = -\frac{1}{4}n\bar{v}Adt$$

两边除以 V ，有 $dn = -\frac{n\bar{v}A}{4V}dt$

因为 $p = nkT$ ，当温度一定时，

有 $dp = kTdn = -\frac{nkT\bar{v}A}{4V}dt = -\frac{p\bar{v}A}{4V}dt$

积分得 $\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\bar{v}A}{4V}t$

所以，有 $t = \frac{4V}{\bar{v}A} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{V}{A} \sqrt{\frac{2\pi\mu}{RT}} \ln \frac{p_0}{p} =$

$$\frac{\frac{4}{3}\pi \times 0.1^3}{1 \times 10^{-4}} \sqrt{\frac{2\pi \times 18 \times 10^{-3}}{8.31 \times 300}} \ln \frac{1.33}{1.33 \times 10^{-4}} \text{ s} = 2.6 \text{ s}$$

例 一容器体积为 $2V$ ，隔板把它分成相等的两半。开始时，左边有压强为 p_0 的理想气体，右边为真空。在隔板上有一面积为 S 的小孔。求打开小孔后左边气体的压强 p 随时间 t 的变化关系。假定过程中左右两边温度相等且保持不变，设分子的平均速率为 \bar{v} 。

解： 设小孔未打开时，左边容器内的分子数为 N_0 ，打开小孔 t 秒后，左边容器的分子数为 N ，则此时右边容器内的分子数为 $N_0 - N$ 。单位时间内撞击容器壁上单位面积的分子数为 $\frac{1}{4}n\bar{v}$ ，在 $t \sim t + dt$ 时间内从容器左边进入到右边的分子数为

$$dN_1 = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{v} S dt$$

从容器右边进入到左边的分子数为

$$dN_2 = \frac{1}{4} \frac{N_0 - N}{V} \bar{v} S$$

这样 dt 时间内容器左边分子数净减少为

$$\begin{aligned} -dN &= dN_1 - dN_2 = \frac{1}{4} \frac{2N - N_0}{V} \bar{v} S dt \\ &= \frac{1}{4} \frac{\bar{v} S}{kT} (2p - p_0) dt \end{aligned}$$

由 $p=nkT$ ，温度不变时，可得

$$dp = kT dn = kT \frac{dN}{V} = -\frac{\bar{v} S}{4V} (2p - p_0) dt$$

上式整理，然后积分，可得

$$p = \frac{p_0}{2} e^{-\frac{\bar{v} S}{2V} t} + C$$

当 $t=0$ 时， $p=p_0$ ，可得

$$C = \frac{p_0}{2}$$

因此打开小孔后左边气体的压强 p 随时间 t 的变化关系为

$$p = \frac{p_0}{2} \left(e^{-\frac{\bar{v} S}{2V} t} + 1 \right)$$

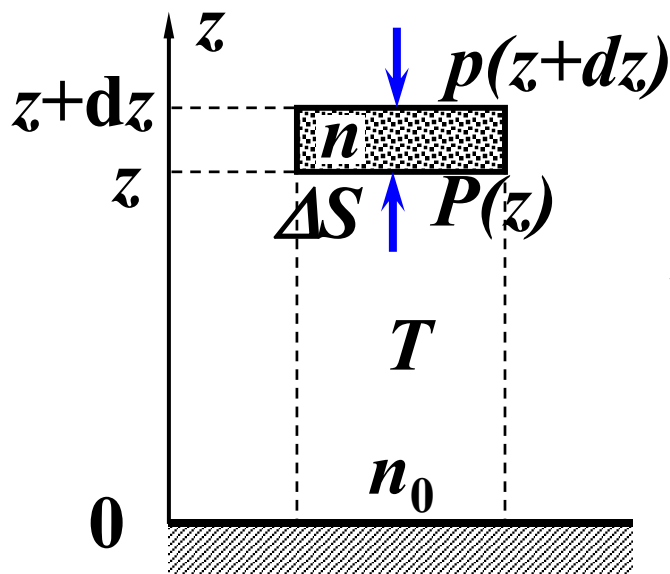
§ 4.3 玻尔兹曼分布律

§ 4.3.1 玻尔兹曼分子数密度分布律

外力场（如重力场）中，
分子数密度 n 随位置
（高度）变化而变化

重力场中

薄层气体：底面积 ΔS ，厚 dz ，
分子质量为 m ，平衡时：



$$p(z+dz)\Delta S + mgn\Delta S dz = p(z)\Delta S$$
$$p(z+dz) - p(z) = dp = -mgn dz$$

理想气体 $p = nkT \Rightarrow dp = kTdn$

$$\Rightarrow \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dz$$

积分得 $n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$

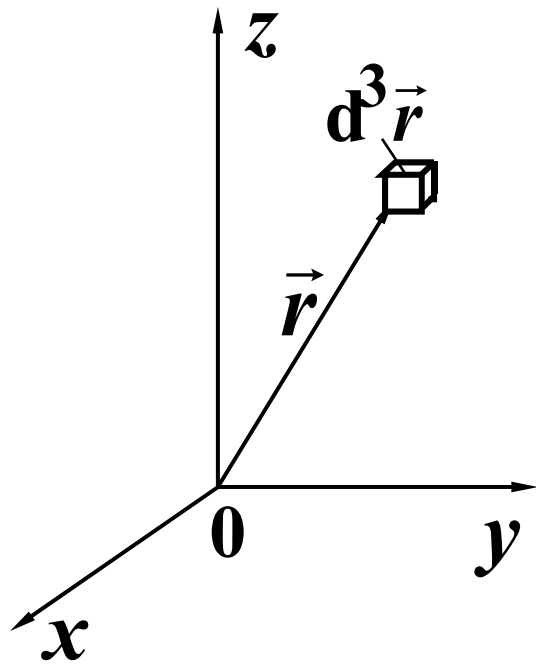
其中 n_0 为 $z=0$ 高度的分子数密度

$$\Rightarrow p = n(z)kT = n_0 kT e^{-\frac{mgz}{kT}} = p_0 kT e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

等温气压公式

$$z = -\frac{kT}{mg} \ln \frac{p(z)}{p_0} = -\frac{RT}{\mu g} \ln \frac{p(z)}{p_0} \quad \text{高度计的基本原理}$$

玻尔兹曼分子数密度分布定律



$$n = n_0 e^{-mgz/kT}$$

此规律推广到一般的势场中：

$$n = n_0 \cdot e^{-\varepsilon_p(\vec{r})/kT}$$

超速离心机的工作原理

分子或微粒受到惯性离心力 $\vec{f} = m\omega^2\vec{r}$ 作用，

离心势能为 $\varepsilon_p(r) = -\int_0^r m\omega^2 r dr = -\frac{1}{2}n_0 m\omega^2 r^2$

分子数密度的径向分布

$$n(\vec{r}) = n_0 e^{m\omega^2 r^2/2kT}$$

推导气体分子的位置概率密度函数

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 \cdot e^{-\varepsilon_p(\vec{r})/kT}$$

外力场中的平衡态理想气体内 $\vec{r}(x, y, z)$ 处 $dV = dxdydz$ 空间体积元的气体分子数为

$$dN = n(\vec{r})dV = n_0 e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} dxdydz$$

$$N = \iiint_V n(\vec{r})dV = \iiint_V n_0 e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} dxdydz$$


$$\Rightarrow f(x, y, z)dxdydz = \frac{dN}{N} = \frac{n_0 e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT}}{N} dxdydz$$

$$\Rightarrow f(x, y, z) = \frac{n_0 e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT}}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT}}{\iiint_V e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} dxdydz}$$

气体分子的位置
概率密度函数

• 4.3.2. M-B分布律

速度空间（麦克斯韦）和位置空间（玻尔兹曼）

$f_{MB}(\vec{r}, \vec{v})$  相空间（M-B）

$$= f_{MB}(x, y, z; v_x, v_y, v_z) = f(x, y, z) f(v_x, v_y, v_z)$$

$$= \frac{1}{\iiint_V n_0 e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} dx dy dz} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\left[\varepsilon_p(x, y, z) + \frac{1}{2} m v^2 \right] / kT}$$

$$= \frac{n_0}{N} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon/kT}$$

M-B分布

$f_{MB}(\vec{r}, \vec{v})$ 表示处于外力场温度为T的平衡态理想气体中的分子在空间 \vec{r} 处单位空间内速度在速度空间 \vec{v} 处单位速度空间内出现的概率

$$\varepsilon = \varepsilon_p(x, y, z) + \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{分子的总能量}$$

单原子分子, $\varepsilon = \varepsilon_p(x, y, z) + \frac{1}{2} m v^2$

多原子分子, $\varepsilon = \varepsilon_p(x, y, z) + \varepsilon_k(x, y, z)$

外力场势能、
原子间相互
作用势能

平动、转动、
振动动能

例 大气的成分主要是氮和氧。试根据等温大气模型来分析：氮氧比例随高度变化吗？在特定高度上这比例随温度变化吗？

解：按玻尔兹曼密度分布 $n(z) = n_0 e^{-mgz/kT}$ ，氮氧比例为

$$\frac{n_{N_2}(z)}{n_{O_2}(z)} = \frac{n_{0,N_2}(z)}{n_{0,O_2}(z)} e^{(m_{O_2} - m_{N_2})gz/kT}$$

因 $m_{O_2} > m_{N_2}$ ，所以随着高度 z 的上升，氮的比例加大、在特定高度上，这个比例随温度的升高而减小

例 研究古气候变化的一种手段是在地球的南北极或我国青藏高原的冰川上钻取冰芯，从冰芯气泡中氧同位素 ^{18}O 和 ^{16}O 的比例来推断出当时大气的温度。试解释，为什么大气温度影响同位素的比例？氧同位素 ^{18}O 和 ^{16}O 的比例随温度这样变化？

解：按玻尔兹曼密度分布 $n(z) = n_0 e^{-mgz/kT}$ ，氧同位素 ^{18}O 和 ^{16}O 的比例为

$$\frac{n_{16}(z)}{n_{18}(z)} = \frac{n_{0,16}(z)}{n_{0,18}(z)} e^{(m_{18}-m_{16})gz/kT}$$

因此，所以随着高度 z 的上升，氧同位素 ^{16}O 和 ^{18}O 的比例增大。在特定高度上，这个比例随温度的升高而减小。

例题 飞机的起飞前机舱中的压力计批示为 1.0atm , 温度为 27°C ; 起飞后, 压力计指示为 0.80atm , 温度仍为 27°C , 试计算飞机距地面的高度。

解: 根据等温气压公式: $p = p_0 e^{-Mgz / RT}$

$$\text{有 } z = \left(\ln \frac{p_0}{p} \right) \cdot \frac{RT}{Mg}$$

代入数据

$$\begin{aligned} z &= \left(\ln \frac{p_0}{p} \right) \cdot \frac{RT}{Mg} \\ &= \left(\ln \frac{1.0}{0.80} \right) \cdot \frac{8.31 \times 300.15}{28.97 \times 10^{-3} \times 9.8} = 1.96 \times 10^3 \quad m \end{aligned}$$

例题 上升到什么高度处大气压强减为地面的75%？设空气的温度为0°C。

解：

由题意知： $p = 75\% p_0$ $T = 273.15 \text{ K}$

$$z = \left(\ln \frac{p_0}{p} \right) \cdot \frac{RT}{Mg} = \left(\ln \frac{1.0}{0.75} \right) \cdot \frac{8.31 \times 273.15}{28.97 \times 9.8} = 2.3 \times 10^3 \text{ m}$$

例题：估算兰州、榆中、拉萨、珠峰的大气压。

解：

$$p = p_0 e^{-Mgz/RT} \quad M=0.029\text{kg/mol} \quad T=300\text{K}$$

兰州 $1500m$

$$p = 0.84p_0$$

榆中 $1750m$

$$p = 0.82p_0$$

拉萨 $3600m$

$$p = 0.65p_0$$

珠峰 $8848m$

$$p = 0.33p_0$$

例 有一圆柱形电容器，高为L，其内充满处于平衡态的经典理想气体，分子质量为m，在重力场作用下，若气体温度为T，求分子的平均势能和平均平动动能。

解：取圆柱底部平面为势能零势面，则具有高度z和速率v的分子机械能为

$$\varepsilon = mgz + \frac{1}{2}mv^2$$

根据M-B分布律，分布函数为

$$f(z, v) = v^2 e^{-\frac{mgz + \frac{1}{2}mv^2}{kT}}$$

分子的平均势能为

$$\overline{\varepsilon_p} = \frac{\int_0^\infty \int_0^L mgz f(z, v) dz dv}{\int_0^\infty \int_0^L f(z, v) dz dv} = kT - \frac{mgL}{e^{\frac{mgL}{kT}} - 1}$$

分子的平均平动动能为

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{\int_0^\infty \int_0^L \frac{1}{2} m v^2 f(z, v) dz dv}{\int_0^\infty \int_0^L f(z, v) dz dv} = \frac{3}{2} kT$$

例 由灰尘颗粒组成的气体充满一高2m的容器。当平衡时，容器顶部的灰尘密度是底部的1/2.718，求一颗典型灰尘颗粒的质量，它比 N_2 分子重多少？设温度为27°C。

解： 灰尘颗粒在容器内的分子数密度满足玻尔兹曼分布 $n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$ 。

一颗灰尘微粒质量为

$$m = \frac{kT}{gz} \ln \frac{n_0}{n} = 2.1 \times 10^{-23} \text{ kg}$$

§ 4.4 能量均分定理与理想气体的热容量

§ 4.4.1 自由度与能量均分定理

• 1. 自由度

气体分子的自由度

理想气体的刚性分子

A: 单原子分子 $i = 3$

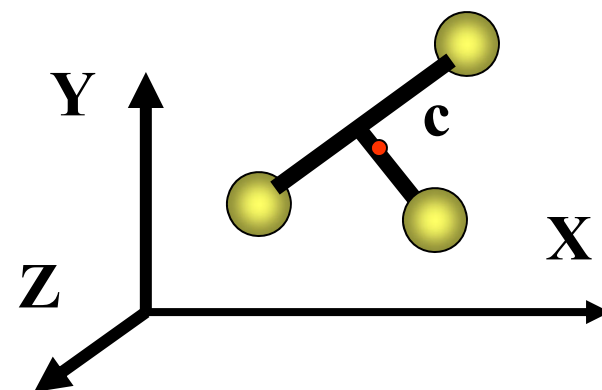
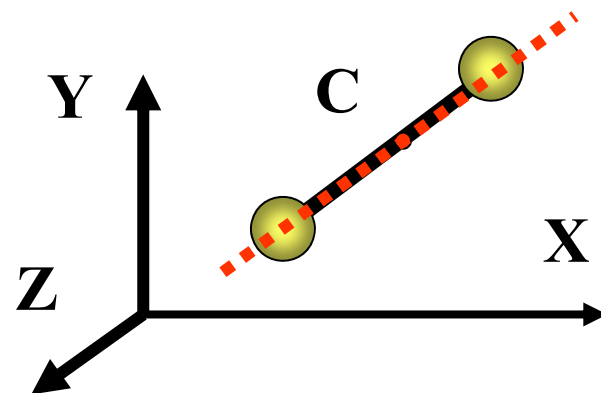
B: 双原子分子 $i = 5$

决定质心----3个自由度

确定转轴方位----2个自由度

C: 三原子以上的非直线型分子 $i = 6$

实际气体----不能看成刚性分子，因
原子之间还有振动



实际气体非刚性分子

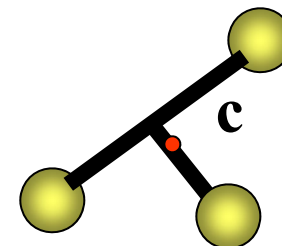
A: 单原子分子 $i = 3$

B: 双原子分子 $i = 6$

决定质心----3个自由度

确定转轴方位----2个自由度

沿轴振动----1个自由度



C: 三原子以上的非直线型分子
对多原子系统 ($N \geq 3$)

3N个自由度 $\left\{ \begin{array}{l} 3\text{个平动自由度 (t)} \\ 3\text{个转动自由度 (r)} \\ (3N-6)\text{个振动自由度 (s)} \end{array} \right.$

$$i = t + r + s$$

总结： 分子的自由度

分子种类 \ 自由度		t 平动	r 转动	S 振动	$i = t + r + s$
单原子分子		3	0	0	3
双原子分子	刚性	3	2	0	5
	非刚性	3	2	1	6
多原子分子	刚性	3	3	0	6
	非刚性	3	3	$3n - 6$	$3n$

• 2. 能量均分定理

先来分析一下单原子分子的平均平动动能

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

可以证明

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{1}{2} kT$$

平衡态下气体分子各个自由度的热运动平均平动动能相等是分子热运动最无序混乱的一种表现。



能量均分定理：在温度为T的平衡状态下，系统中的每个自由度都有相等的平均热运动动能，都为

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

能量均分原理

平动动能

对于某个平动自由度，其动能构成 ε_k 的一项： $\frac{1}{2}mv_i^2$
MB分布为

$$\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv_i^2/2kT}$$

此平动自由度的平均平动动能为

$$\begin{aligned} \overline{\frac{1}{2}mv_i^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}mv_i^2 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv_i^2/2kT} dv_i \\ &= \frac{1}{2}m \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{1}{2}m/kT\right)^3}} \right) = \frac{1}{2}kT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\overline{\frac{1}{2}mv_x^2} &= \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}mv_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\
&= \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}mv_x^2 e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/kT} dv_x \\
&\quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}mv_y^2/kT} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}mv_z^2/kT} dv_z \\
&= \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} \frac{1}{2}m \left(\frac{\frac{1}{2}}{\sqrt{\left(\frac{1}{2}m/kT\right)^3}} \right) \left(\sqrt{\frac{\pi}{\frac{1}{2}m/kT}} \right) \left(\sqrt{\frac{\pi}{\frac{1}{2}m/kT}} \right) \\
&= \frac{1}{2}kT
\end{aligned}$$

转动动能

对于某个转动自由度，其动能构成 ε_k 的一项： $\frac{1}{2}I\omega^2$

MB分布为

$$\sqrt{\frac{I}{2\pi kT}} e^{-I\omega^2/2kT}$$

此转动自由度的平均转动动能为

$$\begin{aligned}\overline{\frac{1}{2}I\omega^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}I\omega^2 \sqrt{\frac{I}{2\pi kT}} e^{-I\omega^2/2kT} d\omega \\ &= \frac{1}{2}I \sqrt{\frac{I}{2\pi kT}} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{1}{2}I/kT\right)^3}} \right) = \frac{1}{2}kT\end{aligned}$$

振动动能

对于某个振动自由度，其动能构成 ϵ_k 的一项： $\frac{1}{2}K\xi^2$

MB分布为

$$\sqrt{\frac{K}{2\pi kT}} e^{-K\xi^2/2kT}$$

此振动自由度的平均转动动能为

$$\overline{\frac{1}{2}K\xi^2} = \frac{1}{2}kT$$

即用MB分布进行计算，对于每个自由度，无论是平动、转动、振动，结果动能都为 $\frac{1}{2}kT$

如某种分子有 t 个平动自由度, r 个转动自由度, s 个振动自由度, 则分子具有平均热运动能量:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT = \frac{t + r + 2s}{2} kT$$

平衡状态理想气体分子的平均热运动动能

分子种类 \ 自由度		t 平动	r 转动	s 振动	$\bar{\varepsilon} = \frac{t + r + 2s}{2} kT$
单原子分子		3	0	0	$\frac{3}{2} kT$
双原子分子	刚性	3	2	0	$\frac{5}{2} kT$
	非刚性	3	2	1	$\frac{7}{2} kT$
多原子分子	刚性	3	3	0	$3kT$
	非刚性	3	3	$3n - 6$	$(3n - 3)kT$

§ 4.4.2 理想气体的内能和热容量

- 理想气体的内能

-热运动能量之和，忽略分子间相互作用势能

$$U = N\bar{\epsilon} = \frac{i}{2}kT = \frac{t+r+2s}{2}NkT$$
$$= \frac{t+r+2s}{2}\nu RT$$

摩尔内能 $u = \frac{t+r+2s}{2}RT$

- 理想气体的热容量
- 理想气体的定容热容量

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{t + r + 2s}{2} \nu R$$

摩尔定容热容量 $C_{v,m} = \frac{t + r + 2s}{2} R$

理想气体的定摩尔热容量 $C_{v,m}$ 与温度 T 无关！
完全由理想气体分子的自由度决定。

$R \approx 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	单原子气体 的热容量	$3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	双原子气体 的热容量	$7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- 气体理论值与实验值的进行比较（P148 三张表）
 - 单原子气体分子的理论值和实验值符合得好
 - 双原子气体分子的理论值与实验值不符合，与温度有关

表1:0°C下几种气体的定容摩尔热容量的实验值

单原子分子气体	He	Ne	Ar	Kr	Xe	单原子N
$C_{V,m}/R$	1.49	1.55	1.50	1.47	1.51	1.49
双原子分子气体	H ₂	O ₂	N ₂	CO	NO	Cl ₂
$C_{V,m}/R$	2.53	2.55	2.49	2.49	2.57	3.02

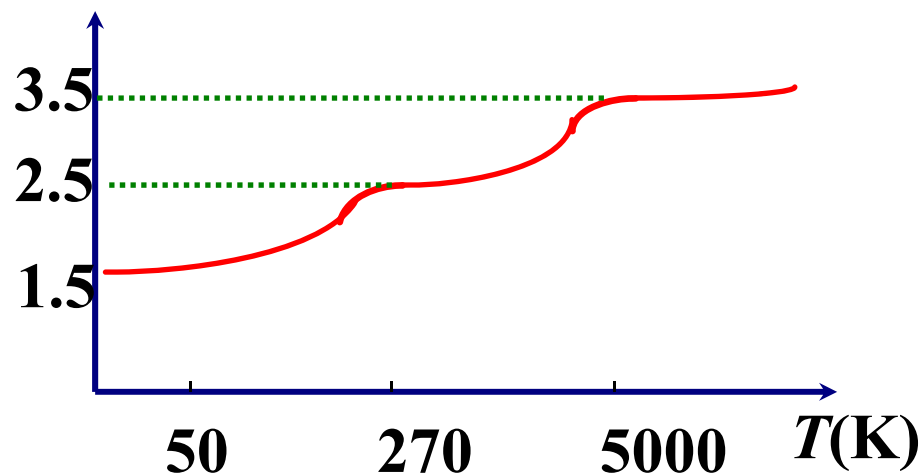
表2:在不同温度下几种双原子气体 $C_{v,m}/R$ 的实验值

温度/ $^{\circ}\text{C}$	H_2	O_2	N_2	CO
0	2.440	2.519	2.500	2.501
200	2.515	2.704	2.543	2.564
400	2.534	2.938	2.676	2.723
600	2.582	3.111	2.837	2.895
800	2.663	3.232	2.979	3.036
1000	2.761	3.317	3.092	3.144
1200	2.865	3.386	3.179	3.224
1400	2.967	3.448	3.246	3.285

表3:在不同温度下氢的 $C_{V,m}/R$ 的实验值温区

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	-233	-183	-76	0	500	1000	1500	2000	2500
$C_{V,m}/R$	1.50	1.64	2.20	2.44	2.553	2.761	3.014	3.214	3.366

C_V/R 摩尔热容随温度的变化关系



氢气：理论值

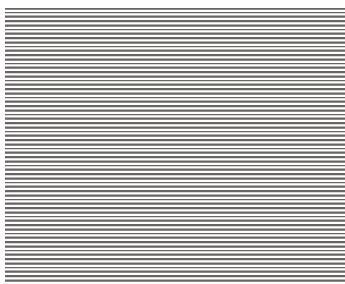
$$\frac{C_V}{R} = \frac{i}{2} = \frac{7}{2}$$

氢气摩尔热容与温度关系实验曲线

表明：在低温下，气体分子的转动和振动运动不参加热运动，被“冻结”；在通常温度下，平动和转动参加，振动被“冻结”；高温下，平动、转动和振动都参与热运动。

经典热容理论是建立在能量均分定理之上，而这个定理是以经典概念（能量的连续变化的）为基础的。原子、分子等微观粒子的运动遵从量子力学规律经典规律只在一定的限度内适用

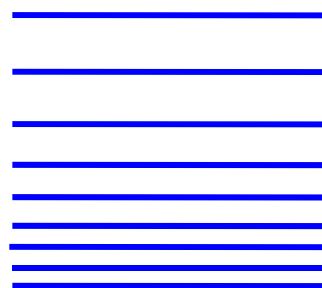
分子能量是量子化的：



平动能量

$$E_n^t \sim \frac{\hbar^2}{2m} n^2$$

$$\sim 10^{-35} J$$



转动能量

$$E_j^r = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} j(j+1)$$

$$2.44 \times 10^{-21} J$$



振动能量

$$E_n^s = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

$$6 \times 10^{-20} J$$

- 对于多原子气体分子，在常温下定容摩尔热容接近 $3R \sim 6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，表明常温下这些气体分子的平动和转动运动参与热运动，振动被“冻结”在振动基态能级上。

例 如果氢和氮的摩尔数和温度相同，则下列各量是否相等，为什么？(1) 分子的平均平动动能；(2) 分子的平均动能；(3) 内能。

解：(1)相等，分子的平均自由度相同，平均平动动能都为 $\frac{3}{2} kT$.

(2)不相等，因为平均动能为 $\frac{i}{2} kT$ ，而氢分子的自由度为 $i=5$ ，氮分子的自由度为 $i=3$.

(3)不相等，因为分子的内能 $\frac{i}{2} \nu RT$ ，理由同 (2)

例 1mol 氢气，在温度为 27℃时，它的平动动能、转动动能和内能各是多少？

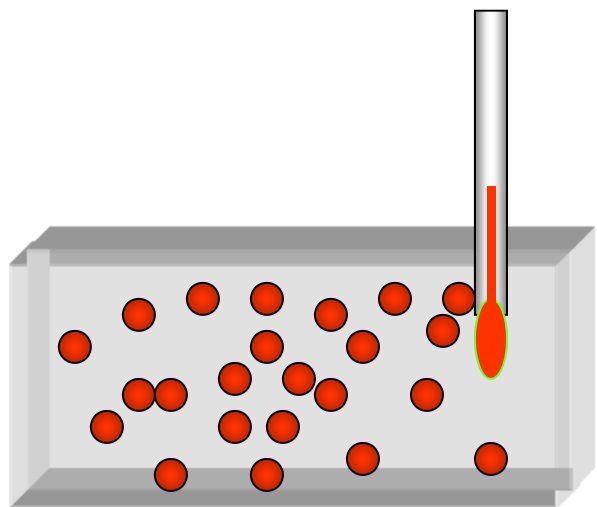
解：理想气体分子的能量 $E = \nu \frac{i}{2} RT$

平动动能 $t=3 \quad E_t = \frac{3}{2} \times 8.31 \times 300 = 3739.5 \text{ J}$

转动动能 $r=2 \quad E_r = \frac{2}{2} \times 8.31 \times 300 = 2493 \text{ J}$

内能 $i=5 \quad E_i = \frac{5}{2} \times 8.31 \times 300 = 6232.5 \text{ J}$

例题 容积为20.0l的瓶子以速率 $u = 200\text{m/s}$ 匀速运动,瓶中充有质量为100g的氦气. 设瓶子突然停止, 且气体分子全部定向运动的动能都变为热运动动能. 瓶子与外界没有热量交换, 求热平衡后氦气的温度、压强、内能及氦气分子的平均动能各增加多少?



解: 气体定向运动动能 $N \cdot \frac{1}{2} m u^2$

单原子分子自由度 $i=3$

气体内能增量 $N \cdot \frac{i}{2} k \Delta T$

由能量守恒

$$N \cdot \frac{1}{2} m u^2 = N \cdot \frac{i}{2} k \Delta T = N \cdot \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} \Delta T$$

温度增加了 ΔT

$$\Delta T = \frac{N_A m u^2}{iR} = \frac{M_{mol} u^2}{iR} = 6.42 K$$

由 $pV = \frac{M}{M_{mol}} RT$ $\Delta p = \frac{M}{M_{mol}} \frac{R\Delta T}{V}$

$$\Delta p = 6.67 \times 10^4 \text{ Pa}$$

内能 $E = \frac{M}{M_{mol}} \cdot \frac{i}{2} RT$

$$\Delta E = \frac{M}{M_{mol}} \cdot \frac{i}{2} R\Delta T = 2000 \text{ J}$$

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2} kT \quad \Delta \bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2} k\Delta T = 1.33 \times 10^{-22} \text{ J}$$

例题 体积、压强和摩尔数都相同的氦气和氢气（均视为刚性分子理想气体），在某一温度 T 下混合，所有氢分子所具有的热运动动能在系统总热运动动能中所占的百分比为多少？

解： $pV = \frac{M}{M_{mol}} RT$ $E = \frac{M}{M_{mol}} \cdot \frac{i}{2} RT$

$$E_{H_2} = \nu \cdot \frac{5}{2} RT \quad E_{He} = \nu \cdot \frac{3}{2} RT$$

$$\frac{E_{H_2}}{E_{H_2} + E_{He}} = \frac{5}{8} = 62.5\%$$

例题 1mol 刚性双原子理想气体从初状态A (P_1, V_1), 经历一热力学过程, 变化到末态B (P_2, V_2). 该过程中内能的增量为多少?

解: 理想气体的内能增量公式

$$\Delta E = \frac{M}{M_{mol}} \cdot \frac{i}{2} R \Delta T = \frac{M}{M_{mol}} \cdot \frac{5}{2} R (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{5}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad pV = \frac{M}{M_{mol}} RT$$

例题 容器内有CO₂和O₂两种混合气体，混合气体的热力学温度 $T=290\text{K}$ ，总的内能 $E=9.64\times 10^5\text{J}$ ，总质量 $M=5.4\text{kg}$ ，求两种气体的质量。

解 设CO₂的质量为 M_1 ，CO₂和O₂的质量为 M_2 ，

则
$$M_1 + M_2 = M$$

总的内能：
$$E = \frac{M_1}{M_{\text{CO}_2}} \frac{6}{2} RT + \frac{M_2}{M_{\text{O}_2}} \frac{5}{2} RT$$

解得： $M_1=2.2\text{kg}$ ， $M_2=3.2\text{kg}$ 。

$$E = \frac{M_1}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT \quad \text{视为刚性分子}$$

例题 如图所示，容器两边是同种气体，左边的压强、温度、体积分别是 p_1 、 T_1 、 V ，右边的压强、温度、体积分别是 p_2 、 T_2 、 V ；抽去中间的隔板，让两边的气体混合(设混合过程中气体与外界无能量交换)，求平衡时的压强和温度。

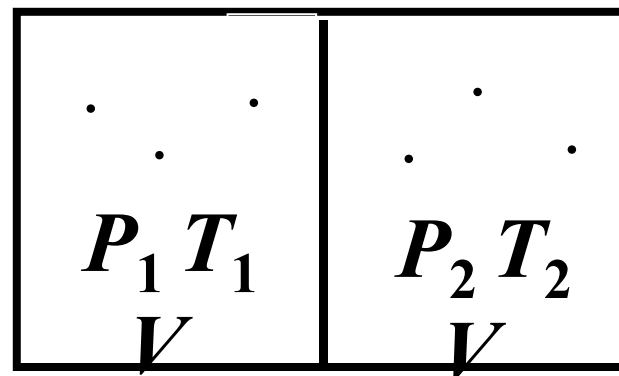
解 因混合过程中气体与外界无能量交换，所以混合前后气体的内能不变：

$$\frac{i}{2}p_1V + \frac{i}{2}p_2V = \frac{i}{2}p(2V) \Rightarrow p = \frac{1}{2}(p_1 + p_2)$$

$$\text{又 } p_1V = \nu_1RT_1, \quad p_2V = \nu_2RT_2$$

$$p(2V) = (\nu_1 + \nu_2)RT$$

$$\text{解得： } T = p_1 + p_2 \bigg/ \frac{p_1}{T_1} + \frac{p_2}{T_2}$$



例题 求常温下质量为 $m_1=3.00\text{g}$ 的水蒸气与 $m_2=3.00\text{g}$ 的氢气的混合气体的摩尔定容热容。

解： 设 C_{V1} 、 C_{V2} 分别为水蒸气和氢气的定容比热，
 $C_{V1,m}$ 、 $C_{V2,m}$ 分别为水蒸气和氢气的的定容摩尔热容。
在常温下可忽略振动自由度， 则有：

$$C_{V1,m} = \frac{t+r}{2} R = \frac{6}{2} R = 3R \quad C_{V2,m} = \frac{t+r}{2} R = \frac{5}{2} R$$

$$\therefore C_{V1} = \frac{m_1}{M_1} \frac{t+r}{2} R = \frac{3}{18} \times \frac{6}{2} R = \frac{1}{2} R$$

$$\therefore C_{V2} = \frac{m_2}{M_2} \frac{t+r}{2} R = \frac{3}{2} \times \frac{5}{2} R = \frac{15}{4} R$$

$$C_V = C_{V1} + C_{V2} = \frac{1}{2}R + \frac{15}{4}R = \frac{17}{4}R$$

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{\frac{17}{4}R}{\frac{3}{18} + \frac{3}{2}} = \frac{51}{20} \times R = 21.2 \quad J / mol \cdot K$$

$$c_{V,m} = \frac{C_V}{m_1 + m_2} = \frac{\frac{17}{4}R}{0.003 + 0.003} = \frac{17}{0.024} \times R$$

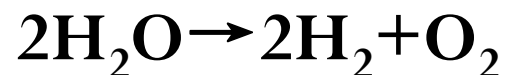
$$= 5886.25 \quad J / kg \cdot K$$

例题 水分解为同温度的氢气和氧气，内能增加百分之几？（不计振动自由度）

解

H_2 、 O_2 自由度数为： $t=3, r=2$

H_2O 自由度数为： $t=3, r=3$



$$\frac{U' - U}{U} = \frac{(2 \times \frac{5}{2} RT + \frac{5}{2} RT) - 2 \times \frac{6}{2} RT}{2 \times \frac{6}{2} RT} = 25\%$$

例 有一圆柱形电容器，高为L，其内充满处于平衡态的经典理想气体，分子质量为m，在重力场作用下，若气体温度为T，求每个分子的平均定容比热容。并考查结果在 $T \rightarrow 0K$ 和 $T \rightarrow \infty$ 的极限行为

解：取圆柱底部平面为势能零势面，则气体分子的平均能量为：

$$\bar{\varepsilon} = mg\bar{z} + \frac{3}{2}kT$$

根据M-B分布律，分子处于高度z的概率密度为

$$p(z) \sim e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

有

$$\bar{z} = \frac{\int_0^L z e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}{\int_0^L e^{-\frac{mgz}{kT}} dz} = \frac{kT}{mg} - \frac{L}{e^{\frac{mgL}{kT}} - 1}$$

分子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT - \frac{mgL}{e^{\frac{mgL}{kT}} - 1}$$

每个分子定容比热容为

$$C_{V,m} = \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} = \frac{5}{2}k - \frac{k(mgL)^2}{(kT)^2} \frac{e^{\frac{mgL}{kT}}}{\left(e^{\frac{mgL}{kT}} - 1\right)^2}$$
$$= \begin{cases} \frac{5}{2}k, T \rightarrow 0K \\ \frac{3}{2}k, T \rightarrow \infty \end{cases}$$