麦克斯韦分子速率分布定律

$$\frac{1}{V^2} = \frac{3kT}{m}$$
 气体分子的速率是随机的,但在平衡态下则是有规律的。

虽然个别分子的速率是不确定的,可以取零到无穷大的一切可能值,但是,对处于平衡态的气体,大量分子的速率具有确定的统计分布。

1859年Maxwell用概率论导出了气体分子速率分布律,后由Boltzmann使用经典统计力学理论导出。

1920年Stern用实验证实了Maxwell气体分子速率分布律,我国科学家葛正权也与1933年验证了该定律。

第七章气体动理论

1921年毕业于南京高等师范工科,1929年自费 赴美留学,在南加州大学攻读物理,1930年获 硕士学位后,入旧金山加州大学伯克利研究院 攻读博士学位,研究课题是"用分子束方法证明 麦克斯韦一波尔兹曼分子速率分布定律实验", 1933年完成重要学术论文《用分子束方法证明 麦克斯韦-波尔兹曼分子速率分布定律,并测定 双原子的铋分子的分解热》。



葛正权

获物理学博士及美国物理学会和数学学会金钥匙各一枚。

1933年回国,先后在武汉大学.解放军第二军医大学任教,积极从事教学、科研工作,指导制成国内第一架脑电波直流放大器,装配成50万倍的场效应电子显微镜并与一机部、上海照相器材厂等合作研制静电复印机。1984年加入中国共产党。1988年3月因病逝世。

气体分子的速率分布 分布函数

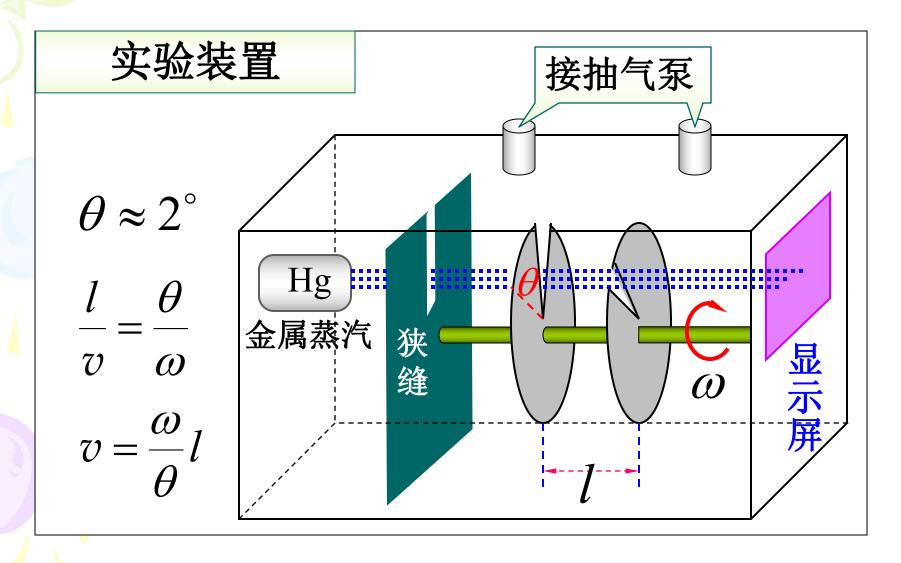
气体分子可具有各种可能的速率。通常用某一速率区间内 的分子数占总分子数的百分比来描述分子按速率的分布规律。

- ①.将速率从 0→∞ 分割成很多相等的速率区间。
- ②.求气体在平衡态下分布在各区间内的分子数。
- ③.各区间内分子数占气体分子总数的百分比。
- 1. 符号约定 N——一定量的气体分子总数 $\Delta N (dN)$ ——速率分布在某一区间 ν — ν + $\Delta \nu (\nu$ — ν + $d\nu)$ 内的气体分子数
- $\Delta N/N$ (dN/N)——分布在速率区间v—v+ Δv (v—v+dv) 内的气体分子数占总分子数的比率



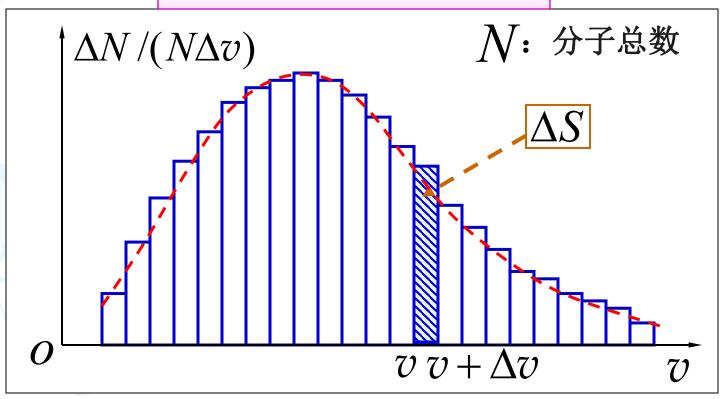


测定气体分子速率分布的实验





分子速率分布图



 ΔN 为速率在 $v \rightarrow v + \Delta v$ 区间的分子数.

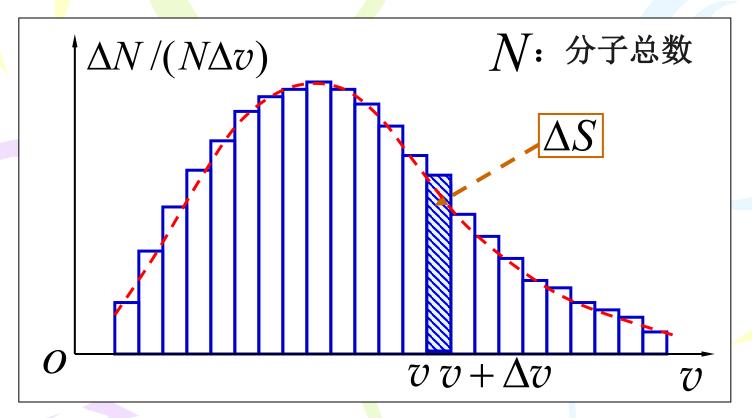
$$\Delta S = \frac{\Delta N}{N}$$

 $\frac{\Delta N}{N}$ 表示速率在 $v \rightarrow v + \Delta v$ 区间的分 子数占总数的百分比.





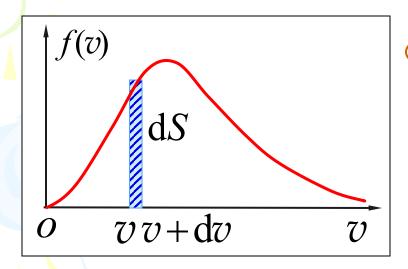
2. 气体分子速率分布的实验规律



- ① ΔN/N与ν和Δν有关;
- ② 速率小和大的分子数少,速率中等的分子数多;
- ③ $\Delta N/N$ 存在一个最大值;
- ④ ΔN/N 同气体所处的状态及种类有关;

分布函数

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



$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = f(v)\mathrm{d}v = \mathrm{d}S$$

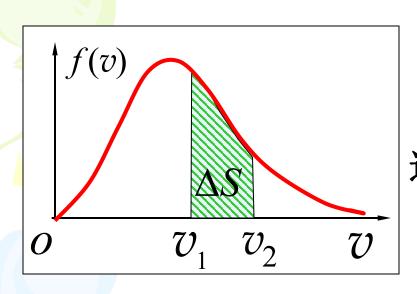
物理意义

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.

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







$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = f(v)\mathrm{d}v = \mathrm{d}S$$

速率位于 $v \rightarrow v + dv$ 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

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

◆ 归一化条件

$$\int_0^N \frac{\mathrm{d}N}{N} = \int_0^\infty f(v) \mathrm{d}v = 1$$





练习: 试说明下列各式的物理意义。

$$(3)\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv,$$

$$(4)\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv.$$

答: 由速率分布函数可知

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

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

表示在速率v附近,dv速率区间内分子出现的概率。





$$(2)Nf(v)dv = dN$$

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

表示在速率v附近,dv速率区间内的分子个数。

$$(3)\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \frac{\Delta N}{N}$$

表示在速率区间v1~v2内,分子出现的概率。

$$(4)\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv = \Delta N$$

表示在速率区间火1~火2内,分子出现的个数。



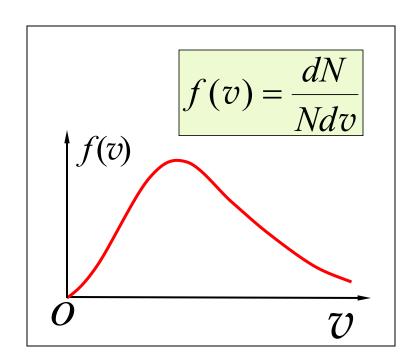


二 麦克斯韦气体速率分布定律

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

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

反映理想气体在热动 平衡条件下,各速率区间 分子数占总分子数的百分 比的规律.





三 三种统计速率

1) 最概然速率 v_p

$$\left. \frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v} \right|_{v=v_{\mathrm{p}}} = 0$$

根据分布函数求得

$$f_{\text{max}}$$
 v_p

$$:: M = mN_A, R = N_A k$$

$$v_{\rm p} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

$$\therefore v_{\rm p} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

物理意义

气体在一定温度下分布在最概然 速率 v_p 附近单位速率间隔内的相对 分子数最多.



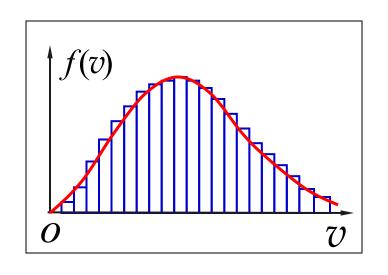


2) 平均速率 \overline{v}

$$\overline{v} = \frac{v_1 dN_1 + v_2 dN_2 + \dots + v_i dN_i + \dots + v_n dN_n}{N}$$

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

$$\overline{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$



$$\overline{v} \approx 1.60 \sqrt{\frac{kT}{m}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$





由平均速率公式
$$v = \int_0^\infty v f(v) dv$$

我们可以进一步得到计算一个与速率有关的物理 量 g(v) 在整个速率空间上的统计平均值的公式:

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

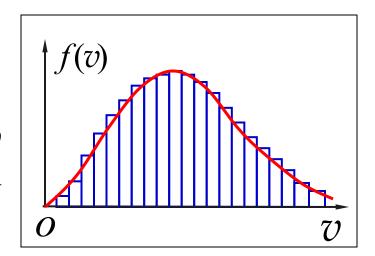
利用此公式可计算分子的方均根速率、分子的 平均平动动能等。





3) 方均根速率 $\sqrt{77}^2$

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^N v^2 dN}{N} = \frac{\int_0^\infty v^2 N f(v) dv}{N}$$



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

$$v_{\rm p} < \overline{v} < \sqrt{\overline{v}^2}$$

$$v_{\rm rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\overline{v} \approx 1.60 \sqrt{\frac{kT}{m}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

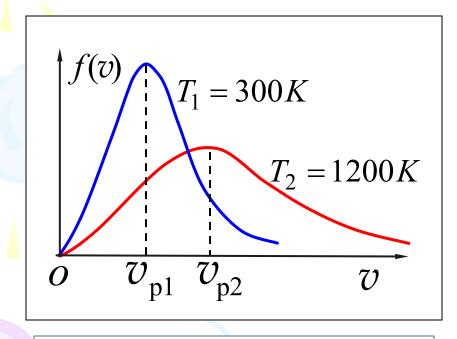
$$v_{\rm p} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$v_{\rm p} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

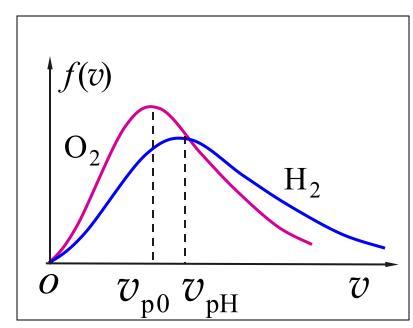




$$v_{\rm p} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$
 $\overline{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$



N₂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





讨论

麦克斯韦速率分布中最概然速率 v_p 的概念下面哪种表述正确?

- (A) U_p 是气体分子中大部分分子所具有的速率.
- (B) $V_{\rm p}$ 是速率最大的速度值.
- (C) $\overline{\mathcal{U}}_{p}$ 是麦克斯韦速率分布函数的最大值.
- ★ (D) 速率大小与最概然速率相近的气体分子的比率最大.





例 计算在 27° C 时,氢气和氧气分子的方均根速率 $v_{\rm rms}$.

$$M_{\rm H} = 0.002 \,\mathrm{kg \cdot mol}^{-1}$$
 $R = 8.31 \,\mathrm{J \cdot K}^{-1} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$
 $M_{\rm O} = 0.032 \,\mathrm{kg \cdot mol}^{-1}$ $T = 300 \,\mathrm{K}$

$$v_{\rm rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

氢气分子 $v_{\rm rms} = 1.93 \times 10^3 \,\mathrm{m \cdot s}^{-1}$

氧气分子 $v_{\rm rms} = 483 \,\mathrm{m \cdot s}^{-1}$





例 已知分子数 N ,分子质量 m ,分布函数 f(v) 求 1)速率在 $v_p \sim \overline{v}$ 间的分子数; 2)速率 在 $v_p \sim \infty$ 间所有分子动能之和 .

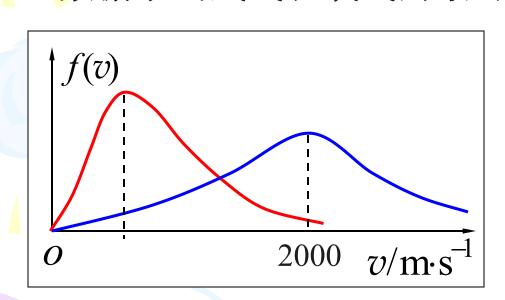
速率在 $v \rightarrow v + dv$ 间的分子数 dN = Nf(v)dv

$$\int_{v_{p}}^{\overline{v}} Nf(v) dv$$

$$\int_{v_p}^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 Nf(v) dv$$



例 如图示两条 $f(v) \sim v$ 曲线分别表示氢气和氧气在同一温度下的麦克斯韦速率分布曲线, 从图上数据求出氢气和氧气的最可几速率.



$$\frac{v_{p}(H_{2})}{v_{p}(O_{2})} = \sqrt{\frac{m(O_{2})}{m(H_{2})}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$

$$v_{\rm p} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$: m(H_2) < m(O_2)$$

$$\therefore v_{p}(H_{2}) > v_{p}(O_{2})$$

$$\therefore v_p(H_2) = 2000 \text{m/s}$$

$$\therefore v_p(O_2) = 500 \text{m/s}$$





例:设想有N个气体分子,其速率分布函数为

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

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 $0\sim v_0/3$ 之间的分子数; (4) 速率介于 $0\sim v_0/3$ 之间的气体分

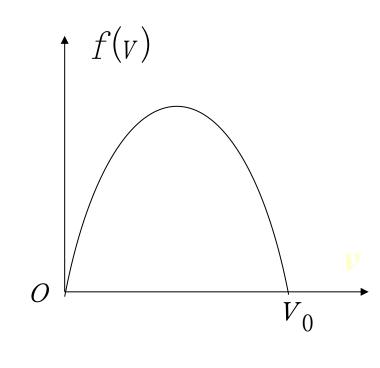
子的平均速率。

解: (1)气体分子的分布曲线如图

由归一化条件

$$\int_{0}^{v_{0}} Av(v_{0} - v)dv = \frac{A}{6}v_{0}^{3} = 1$$

$$A = \frac{6}{v_{0}^{3}}$$



(2)最概然速率由
$$\frac{df(v)}{dv}\Big|_{v_n} = 0$$
 决定,即

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

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

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

方均根速率为

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3}{10}}v_0$$





(3)速率介于0~v₀/3之间的分子数

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

(4)速率介于0~v₀/3之间的气体分子平均速率为

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



讨论

速率介于v1~v2之间的气体分子的平均速率的计算

$$\overline{V}_{v_1^{\sim}v_2} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv} \qquad \overline{V}_{v_1^{\sim}v_2} = \int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv$$

对于v的某个函数g(v),一般地,其在某一速率区间上的统计平均值可以表示为:

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



