

§ 10-4 气体分子速率分布律 (Speed Distribution Law of Gases)

对单个分子，其速度大小和方向完全是偶然的。但就大量分子整体而言，在一定条件下，其速度分布遵从一定的统计规律。

一、速率分布函数

设 N 个分子，速率分布于 $v \sim v + dv$ 区间的分子数为 dN 。

dN/N ：速率分布于 $v \sim v + dv$ 区间的分子数占总分子数的百分比。

实验表明：

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

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

$f(v)$ --- 气体分子的速率分布函数。

涵意：

分布于速率 v 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的比。

也表示一个分子的速率处于 v 附近单位速率间隔内的概率。

理由：

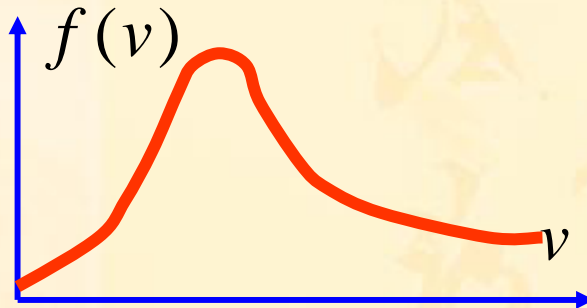
同时跟踪大量分子与长时间跟踪一个分子的统计结果相同。所以， dN / N 也等于一个分子的速率取值在 $v \sim v + dv$ 区间内的概率。

二、麦克斯韦速率分布函数

1859年，麦克斯韦用概率论导出，在平衡态下，当气体分子间相互作用可以忽略时，气体分子的速率分布函数为：

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

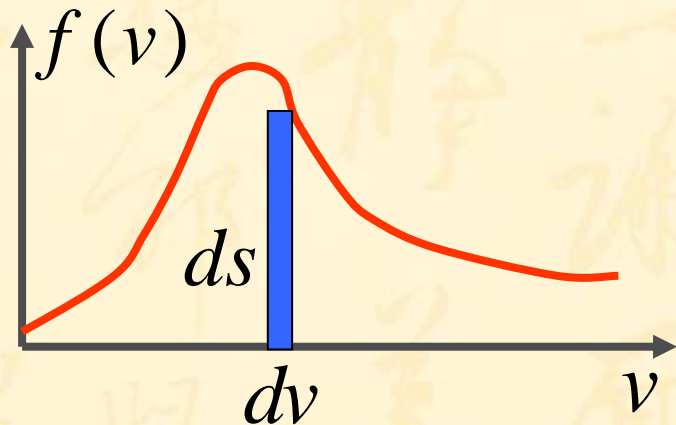
当 T 、 m 一定， $f(v)$ 就只是速率 v 的函数。



三、速率分布曲线

1. 对应于 dv 的小面元

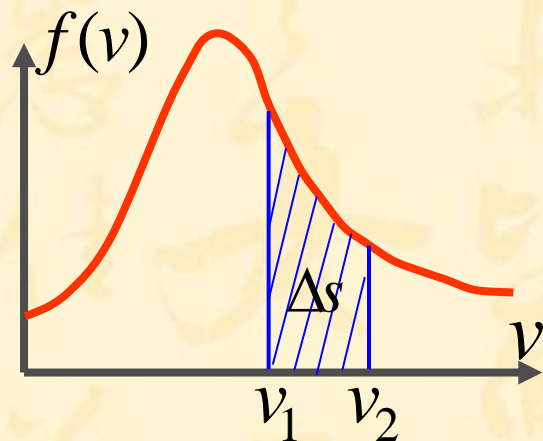
$$ds = f(v)dv = \frac{dN}{N}$$



ds 的值等于分布在该速率区间 dv 内的分子数占总分子数的比率。

2. $v_1 \sim v_2$ 之间的小面元 Δs

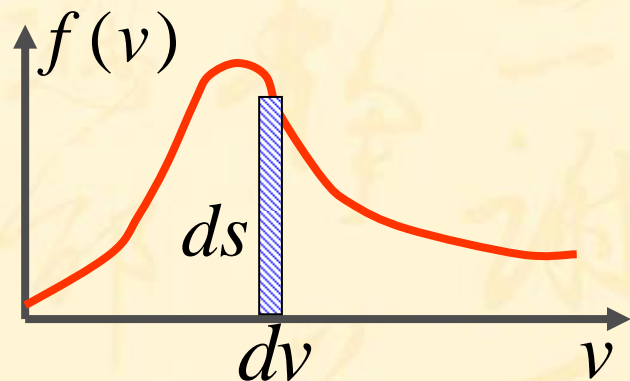
$$\Delta s = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \frac{\Delta N}{N}$$



代表分布在 $v_1 \sim v_2$ 速率区间内的分子数占总分子数的比率。

3. 曲线下面的总面积

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



归一化条件

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

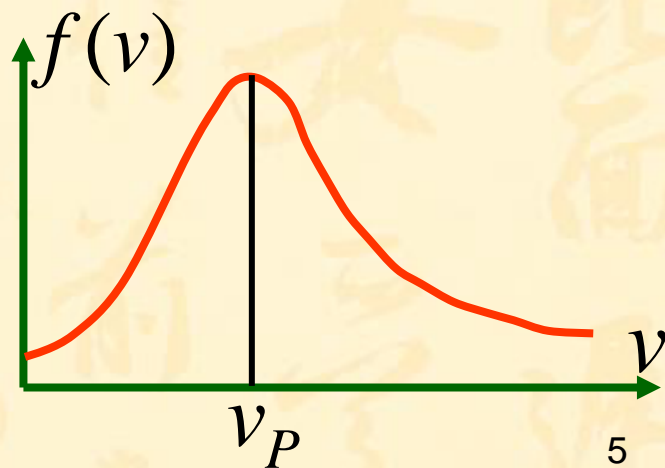
$$f(v) = \frac{dN}{Ndv}$$

4. 曲线极大值的意义

速率值在 v_P 附近的分子数占总分子数的比率最大。

或：分子速率在 v_P 附近的几率最大。

对应速率 v_P --- 最概然速率。

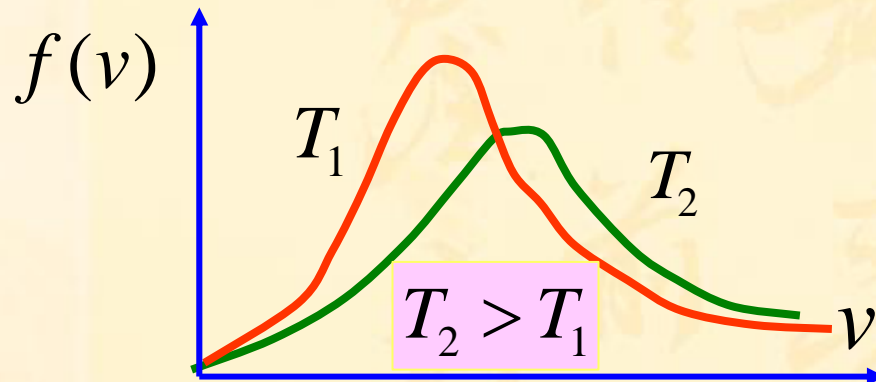


5. 曲线随温度的变化关系

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

温度升高时，曲线向右移动。即 T 增大时速率大的分子增多，速率小的分子减少。

由于曲线下的总面积恒等于1，所以此时曲线变得较为平坦。



四、三种统计速率

$$k = R / N_0 \quad \mu = mN_0$$

1. 最概然速率 v_P

v_P 对应于 $f(v)$ 的极大值，令 $\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_P} = 0$

$$v_P = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

M (或 μ) 一定， $v_P \propto \sqrt{T}$ 。温度升高，峰值右移，高度下降。

T 一定， $v_P \propto 1/\sqrt{m}$ 或 $1/\sqrt{\mu}$ 。 m 或 μ 大，峰值左移，高度上升。

2. 平均速率 \bar{v}

气体分子速率的统计平均值

$v \sim v + dv$ 内分子数： $dN = f(v)Ndv$

dN 个分子速率总和： $vdN = vf(v)Ndv$

积分得所有分子的速率总和，除以总分子数 N ，
则得平均速率：

$$\bar{v} = \frac{\int_0^N vdN}{N} = \frac{\int_0^{\infty} vNf(v)dv}{N} = \int_0^{\infty} vf(v)dv$$

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

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

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

3. 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$

$$dN = f(v)Ndv$$

表示分子速率平方的平均值的平方根。

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

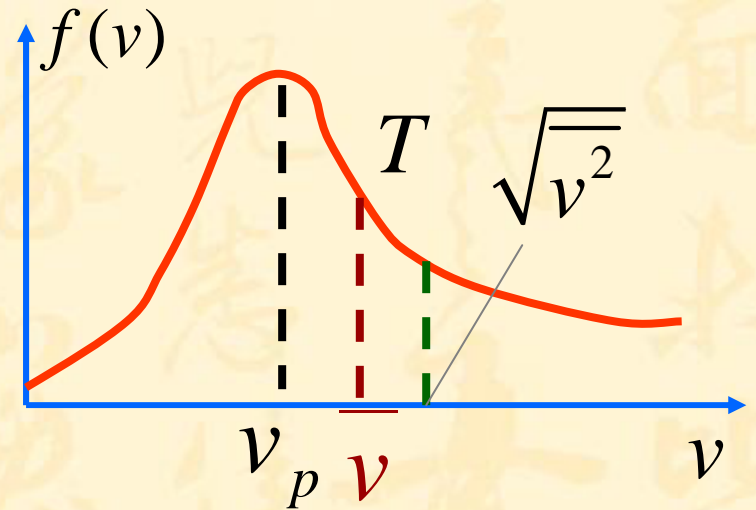
$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

三种速率大小的关系：

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

$$v_p = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

$$\bar{v} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} \quad \sqrt{\overline{v^2}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$



五、气体分子速率的实验测定

兰媚尔实验

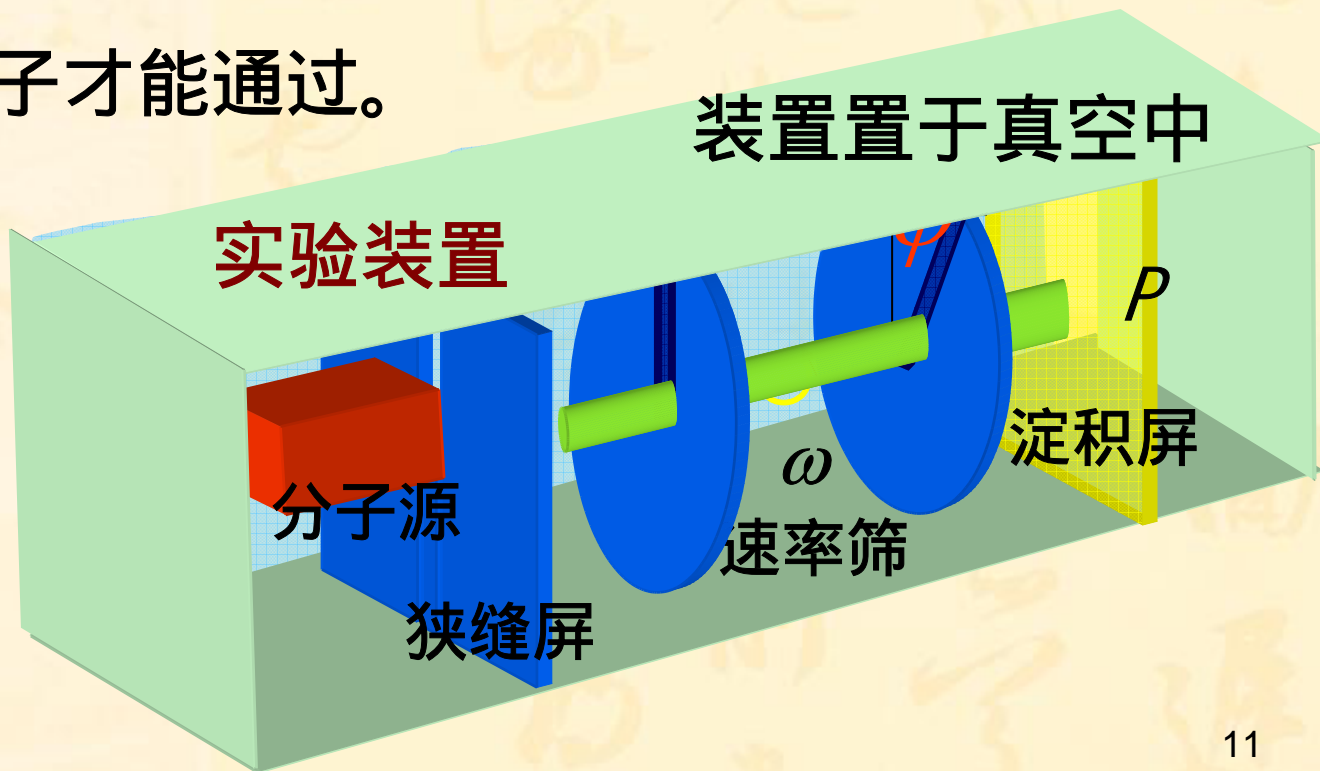
原理：

速率筛每旋转一周，分子通过狭缝到达屏上，但不是所有速率的分子都能通过分子筛。只有速率为

$$v = \frac{\omega}{\varphi} l \text{ 的分子才能通过。}$$

装置置于真空中

实验装置



改变 ω 、 φ
等可让不同
速率的分子
通过。

但狭缝总有一定的宽度，因此当 ω 、 φ 、 l 一定时，能到达屏上的分子的速率有一速率分布区间：

$$(v \rightarrow v + \Delta v)$$

实验时改变分子筛的角速度，就可以从淀积屏上淀积的分子多少测出不同速率间隔内的分子数占总分子数的百分比。

实验结果表明：

分子速率分布规律与理论结果大致相同，即速率大的和小的分子少，而大部分分子的速率在中间某一值附近。

六、麦克斯韦速度分布律

当要同时考虑速度方向时，需要作进一步分析。

麦克斯韦速度分布律

在平衡态下，速度分布于如下区间：

$$v_x \sim v_x + dv_x, \quad v_y \sim v_y + dv_y, \quad v_z \sim v_z + dv_z$$

的分子数占总分子数的比为：

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

它比麦克斯韦速率分布律更普遍。

由其可推导出速率分布函数。

例：求 0°C 时氮分子中速率 500m/s 到 501m/s 之间的分子数占总分子数的比率。

解：根据麦克斯韦速率律，速率分布在 v 附近 dv 间隔内的分子数为

$$dN = f(v)Ndv$$

在 $v_1 \sim v_2$ 区间内的分子数为：

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

$v_1 \sim v_2$ 区间内的分子数占总分子数的比为：

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

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

$v_2 - v_1 = \Delta v$ 较小时，上式可写为：

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

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

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{v_P^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-v_P^{-2} v^2} \cdot v^2 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{v}{v_P} \right)^2 \cdot e^{-\left(\frac{v}{v_P} \right)^2} \cdot \frac{1}{v_P}$$

$$\therefore \frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{v}{v_P} \right)^2 \cdot e^{-\left(\frac{v}{v_P} \right)^2} \cdot \frac{\Delta v}{v_P}$$

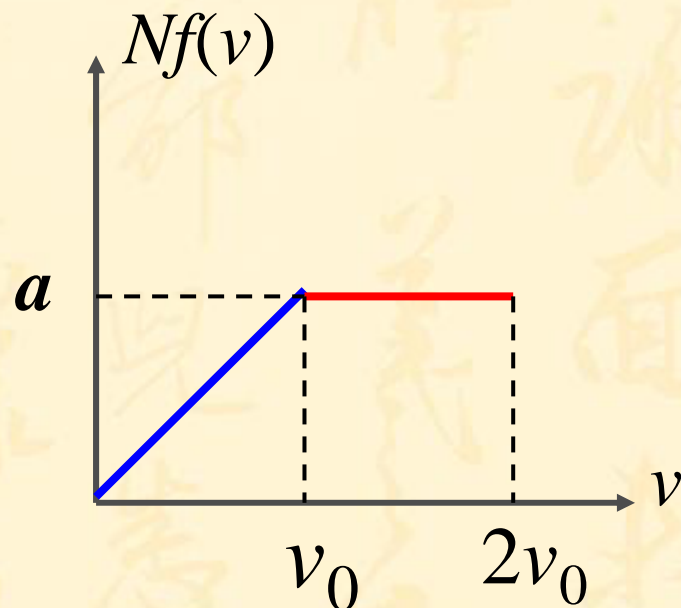
$$v_P = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = 402 \text{ m/s}, \quad v = 500 \text{ m/s},$$

$$\frac{v}{v_P} = 1.24, \quad \Delta v = 1$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} (1.24)^2 \cdot e^{-(1.24)^2} \cdot \frac{1}{402} = 1.47 \times 10^{-3}$$

例： N 个气体分子组成的气体，其分子速率分布如图。

1. 用 N 与 v_0 表示 a 值；
2. 求速率分布于 $1.5v_0 - 2v_0$ 之间的分子数目；
3. 求分子的平均速率。



解：1. 先求 $f(v)$ ，再归一化。

$$Nf(v) = \begin{cases} \left(\frac{a}{v_0}\right)v & (0 - v_0) \\ a & (v_0 - 2v_0) \end{cases}$$

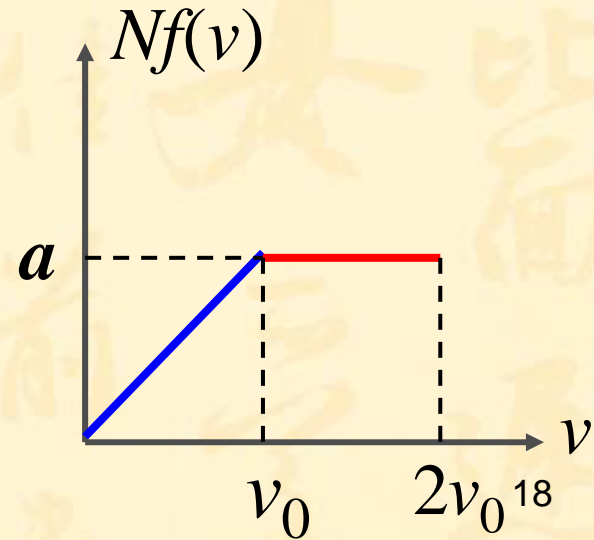
归一化： $\int_0^{2v_0} f(v)dv = \int_0^{v_0} \frac{a}{Nv_0}v dv + \int_{v_0}^{2v_0} \frac{a}{N} dv = 1$

$$a = \frac{2N}{3v_0} \quad f(v) = \begin{cases} \frac{2v}{3v_0^2} & (0 - v_0) \\ \frac{2}{3v_0} & (v_0 - 2v_0) \end{cases}$$

$$2. \quad \Delta N = \int_{1.5v_0}^{2v_0} Nf(v)dv = \int_{1.5v_0}^{2v_0} a dv = \frac{1}{2}av_0 = \frac{N}{3}$$

$$3. \quad \bar{v} = \int_0^{\infty} vf(v)dv = \int_0^{v_0} v\left(\frac{2v}{3v_0^2}\right)dv$$

$$+ \int_{v_0}^{2v_0} v\frac{2}{3v_0}dv = \frac{11}{9}v_0$$



§ 10-5 玻尔兹曼分布律 (Boltzmann Distribution)

麦克斯韦速率分布律适用范围：无外力场，分子的空间密度均匀。

当气体处于外场中时，分子在空间的分布不均匀，由**玻尔兹曼分布律**确定分子按速度和空间的分布。

一、玻尔兹曼分布律

设分子系统在外力场中处于平衡态，其中 dN 个分子的空间位置和速度分别处于如下区间：

$$x \sim x + dx, y \sim y + dy, z \sim z + dz$$

$$v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$$

则：

玻尔兹曼分布律

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

$n_0 \rightarrow \varepsilon_p = 0$ 处的分子密度。

$$\varepsilon_k = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad \text{分子动能}$$

二、分子在力场中按空间位置的分布

在玻尔兹曼分布中对所有速度积分。
(三个速度分量均从 $-\infty$ - $+\infty$)

即不论分子速度如何，只考虑其空间分布。

玻尔兹曼公式对所有速度积分得：

$$dN' = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_P}{kT}} dx dy dz = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_P}{kT}} dV$$

分子密度： $n = \frac{dN'}{dV} = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_P}{kT}}$

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

三、气体在重力场中按高度的分布

在重力场中， $\varepsilon_P = mgz$,

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

对理想气体， $P = nkT$ ，

所以，气体压强随高度的分布为

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

$$P = nkT = n_0 kT e^{-\frac{mgz}{kT}} = P_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

或

$$P = P_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

$P_0 = n_0 kT$ 为 $z = 0$ 处的压强

可得出：

$$z = \frac{RT}{\mu g} \ln \frac{P_0}{P}$$

讨论：1. 大气分子数密度随重力势能的增加而按指数减小；

2. 分子质量越大，减小愈快。如氢气、氧气随高度的变化。

3. 以上规律是分子热运动与重力共同作用的结果。

4. 因实际上大气并不是恒温，故大气并不严格遵守上式。

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

