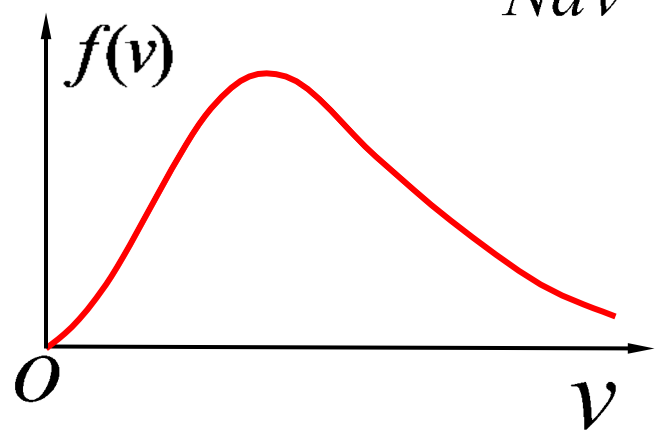
§3 热平衡的统计分布

一、麦克斯韦分子速率分布

就大量分子而言，在平衡状态下分子的速率分布遵循麦克斯韦分布。

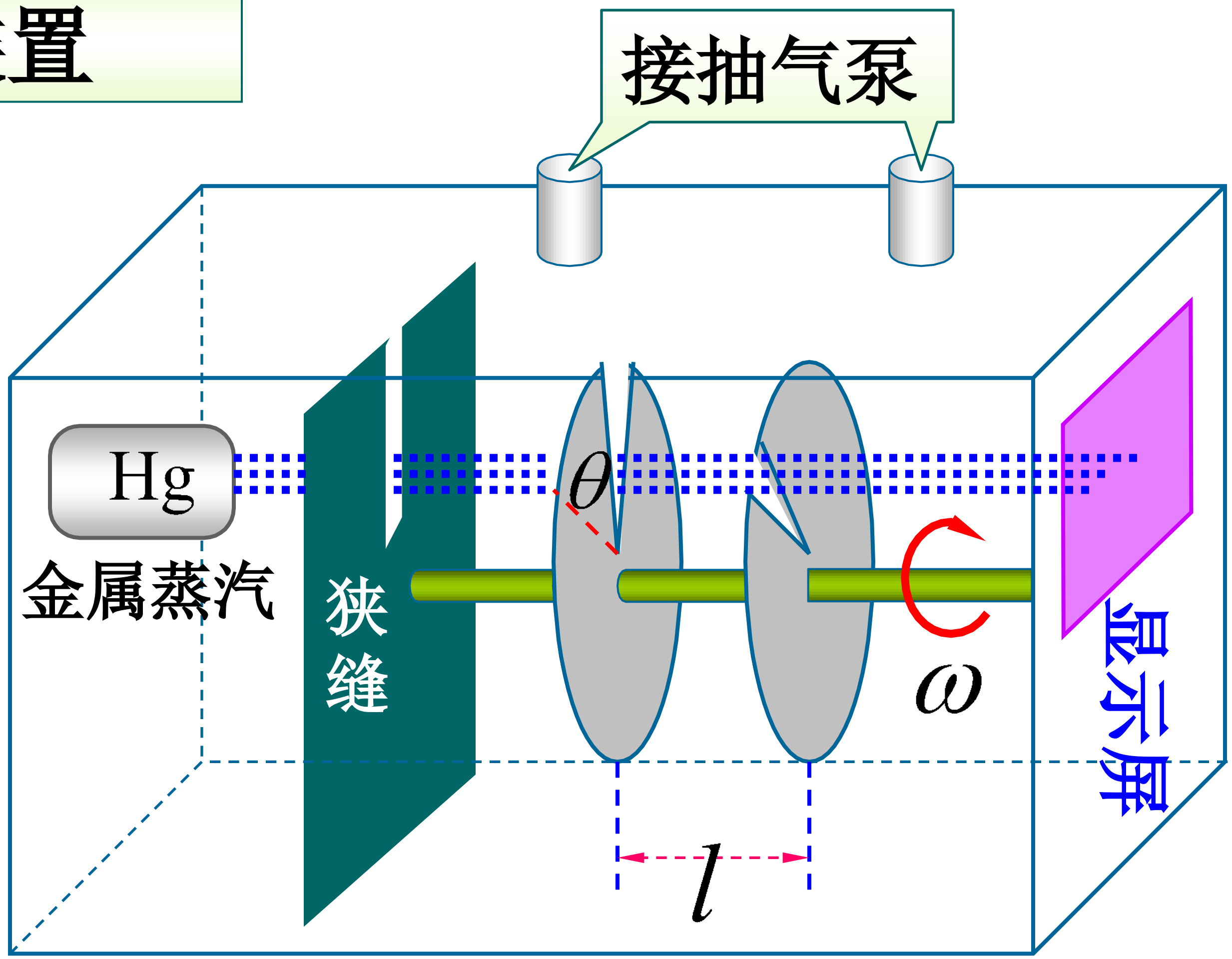
1859年麦克斯韦从概率论的基础上推导出气体按速率分布的统计定律，即麦克斯韦分布律。

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



(1) 测定气体分子速率分布的实验

1920年，史特恩做了一个实验，验证了麦克斯韦速率分布定律。

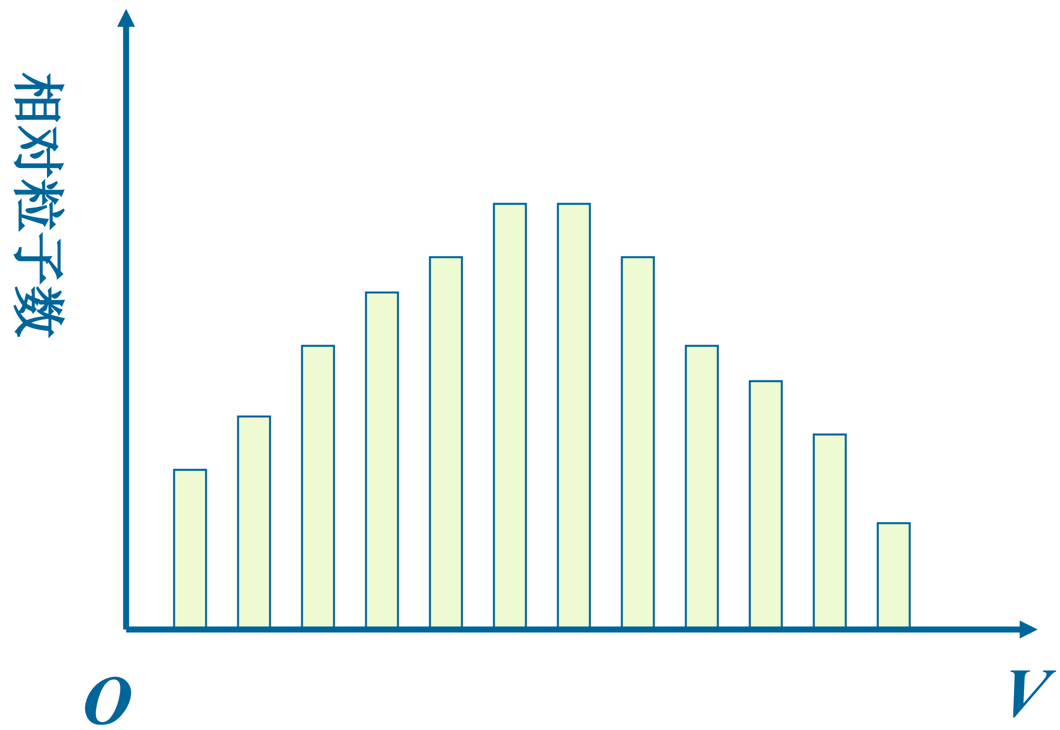


$$\theta \approx 2^{\circ}$$

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

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

气体速率分布实验曲线



粒子速率分布实验曲线

(2) 麦克斯韦分子速率分布定律

设一定量的气体，分子总数为N，速率在 $v \to v+dv$ 之间的分子数为 dN。那么:

$\frac{dN}{N}$:速率在 $v \to v+dv$ 之间的分子数占总分子数的百分率

（一个分子在 $v \to v+dv$ 速率区间出现的几率）。

$\frac{dN}{Ndv}$：表示分子在 v 附近单位速率区间内的分布几率

用 $f(v)$表示，即：

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

$f(v)$ 叫麦克斯韦速度分布函数。

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

T 热力学温度

m 单个分子的质量

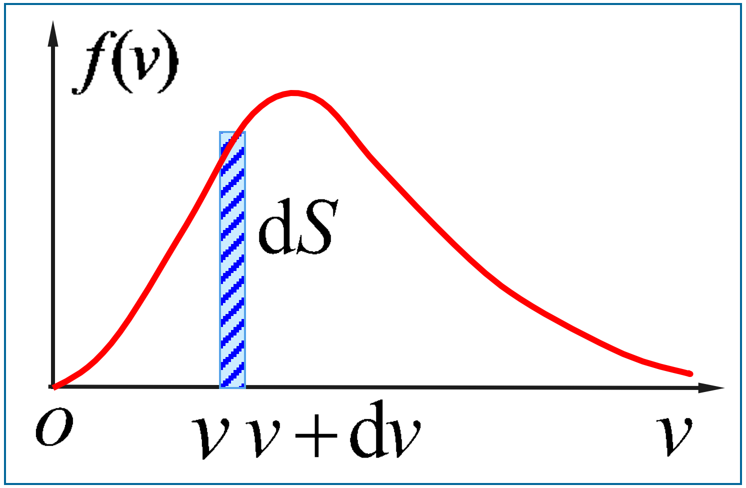
k 玻尔兹曼常量

说明：

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

1）几率

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

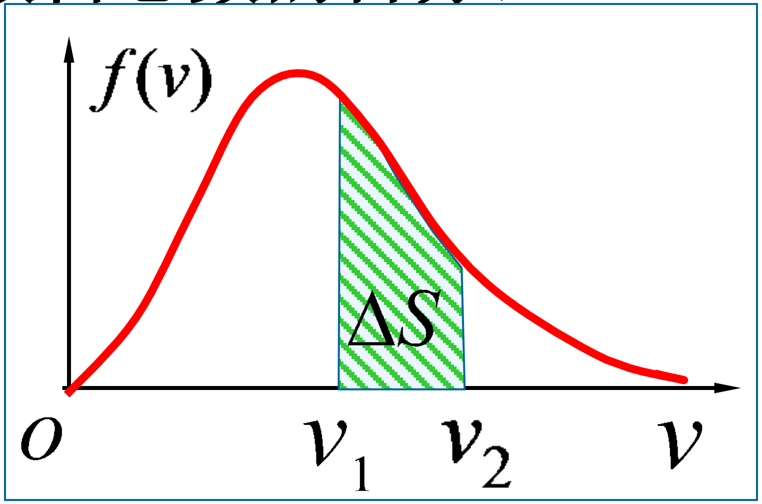


速率位于$v\rightarrow v+\mathrm{d}v$ 内分子数 $\mathrm{d}N=Nf(v)\mathrm{d}v$

速率位于$v_1 \to v_2$区间的分子数占总数的百分比

$$\Delta S = \frac{\Delta N(v_1 \to v_2)}{N}$$

$$= \int_{v_1}^{v_2} f(v) \mathrm{d} v$$



速率位于 $v_1 \to v_2$区间内分子数： $\Delta N(v_1 \to v_2) = N\int_{v_1}^{v_2} f(v)\mathrm{d}v$

若v_1和 v_2比较接近，则 $\Delta N \approx Nf(v)\Delta v$

2）归一化条件

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

表示：速率在 $0 \to \infty$之间的分子数占总分子数的100%。

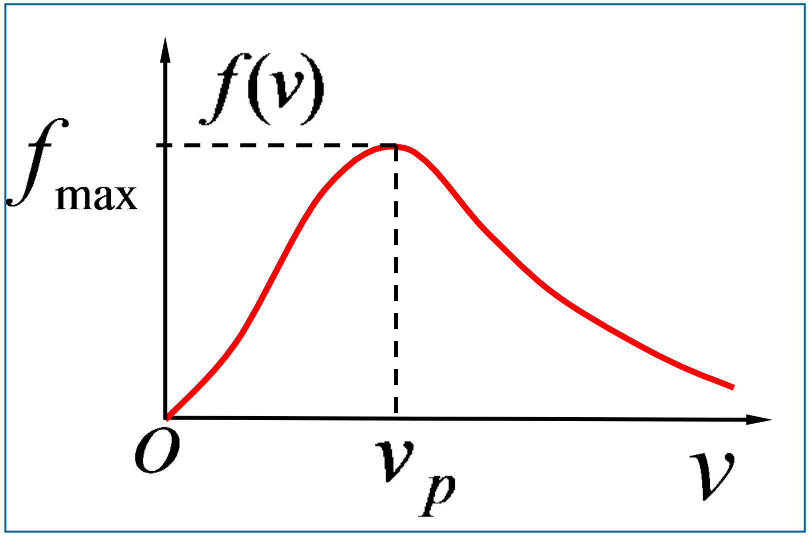
（3）三种速率

A. 最可几速率（最概然速率）

与 $f(v)$ 极大值相对应的速率叫最可几速率 v_P

由 $\left.\dfrac{df(v)}{dv}\right|_{v_P}=0$ 求得：

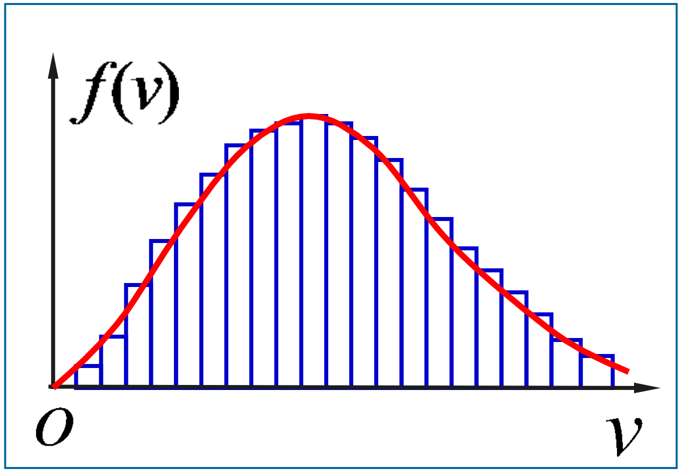
$$v_P=\sqrt{\frac{2kT}{m}}=\sqrt{\frac{2RT}{M}}=1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$$



意义：对温度 T 的一定量气体，分子速率 v_P 附近的单位速率区间内的分子数占总分子数的百分比最大。

B. 平均速率

由 $f(v)$ 求平均值：



$$\bar{v}=\frac{v_1\Delta N_1+v_2\Delta N_2+\cdots v_n\Delta N_n}{N}$$

$$=\sum_i\frac{v_i\Delta N_i}{N}\Rightarrow\int\frac{vdN}{N}$$

$$\bar{v}=\int_0^\infty vf(v)dv=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}=1.60\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

C. 方均根速率

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

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

讨论

1）统计量的平均值

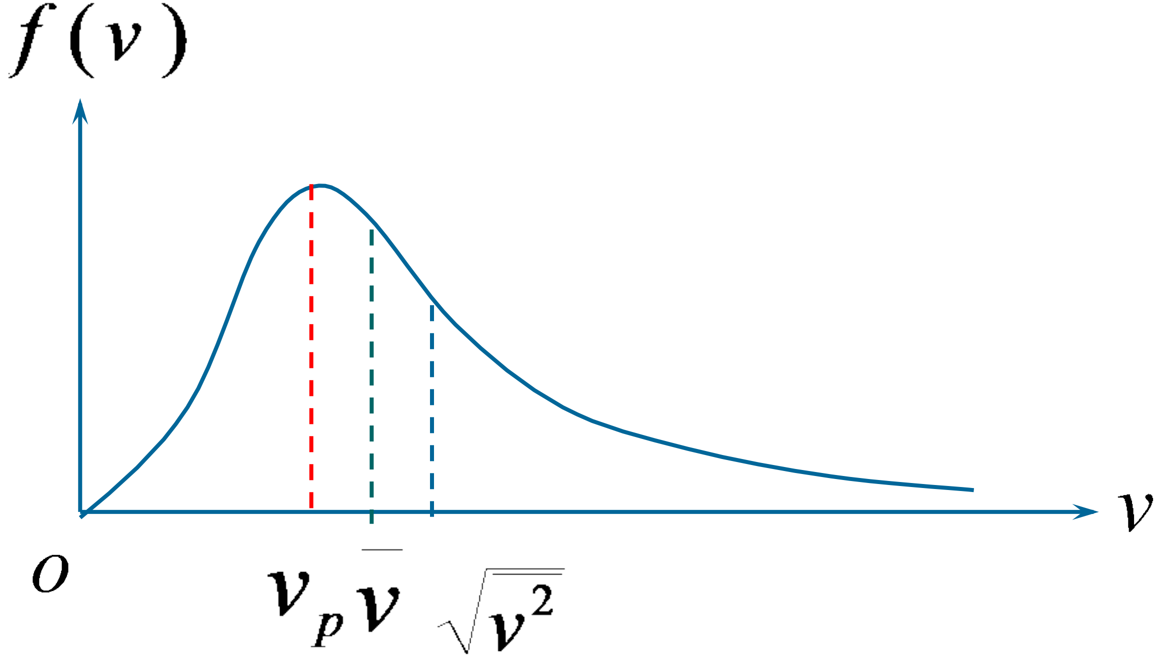
$$\bar{v}=\int_0^\infty v f(v)dv$$

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

- 计算一个与速率有关的物理量 $g(v)$ 的统计平均值的公式：

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

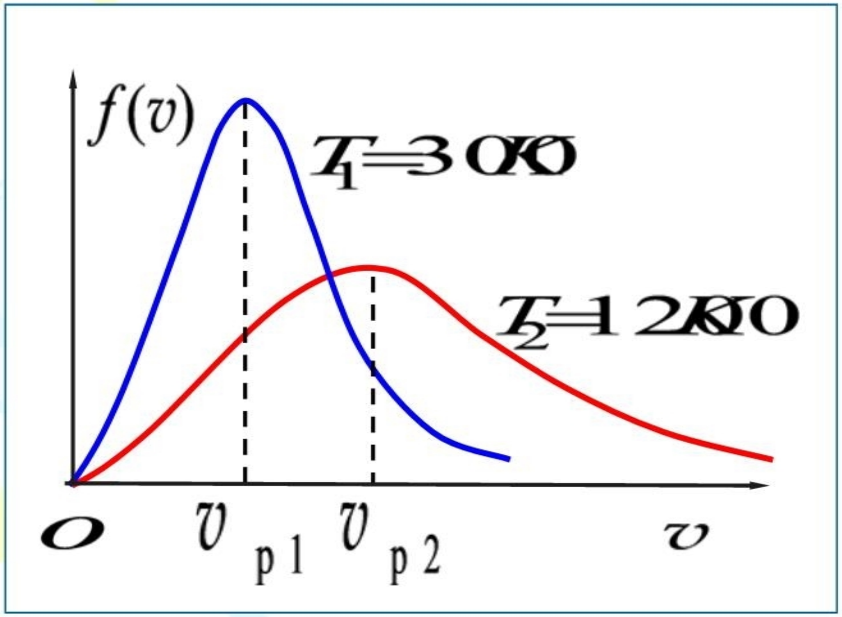
2）三种速率比较



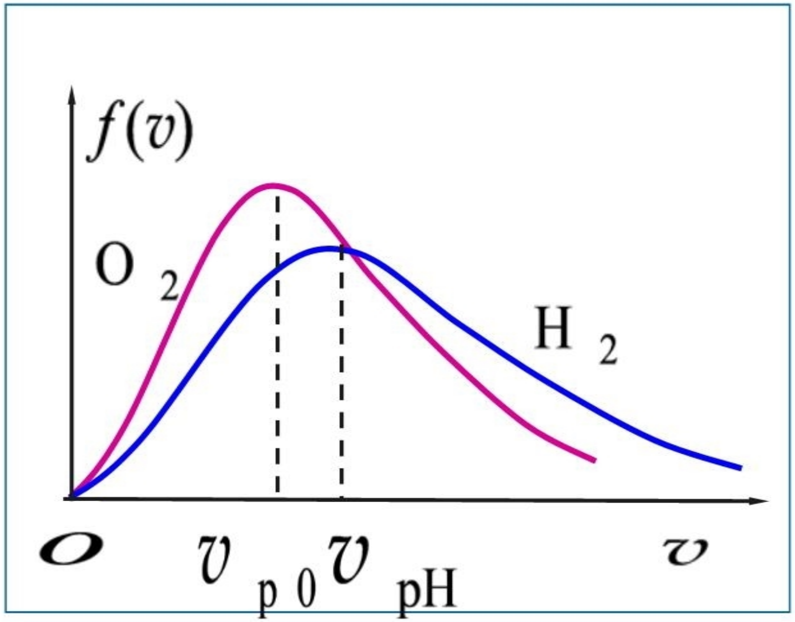
$$v_{\mathrm{p}} < \overline{v} < \sqrt{\overline{v^2}}$$

$$\begin{cases} v_{\mathrm{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\dfrac{3kT}{m}} = \sqrt{\dfrac{3RT}{M}} \\ \overline{v} \approx 1.60\sqrt{\dfrac{kT}{m}} = 1.60\sqrt{\dfrac{RT}{M}} \\ v_{\mathrm{p}} = \sqrt{\dfrac{2kT}{m}} = \sqrt{\dfrac{2RT}{M}} \end{cases}$$

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



同一种分子（如 N_2）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

3）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）v_p 是气体分子中大部分分子所具有的速率.

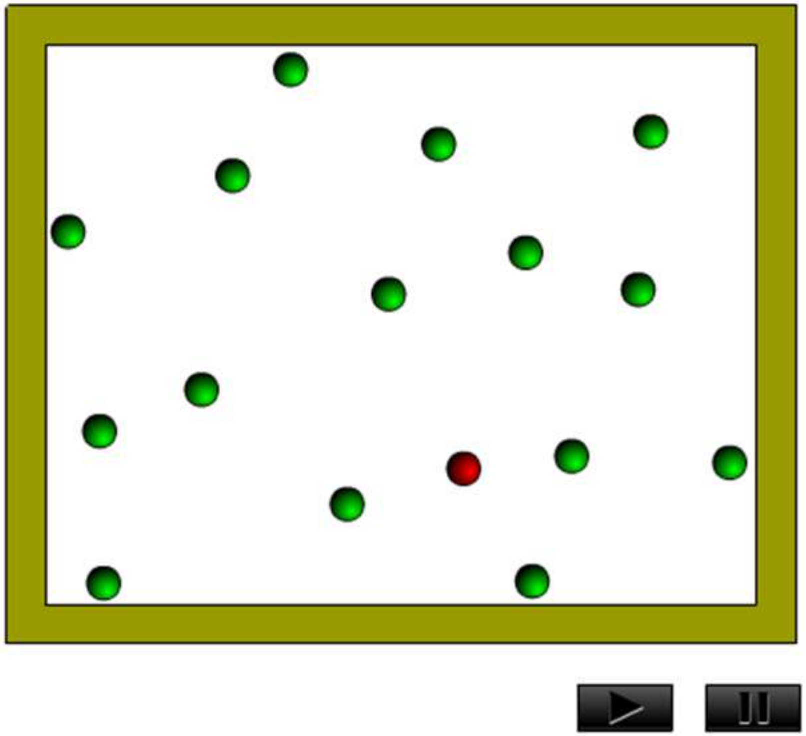
（B）v_p 是速率最大的速度值.

（C）v_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.

二、气体分子的碰撞

自由程： 分子两次相邻碰撞之间自由通过的路程



- 分子**平均自由程**：每两次连续碰撞之间，一个分子自由运动的平均路程.

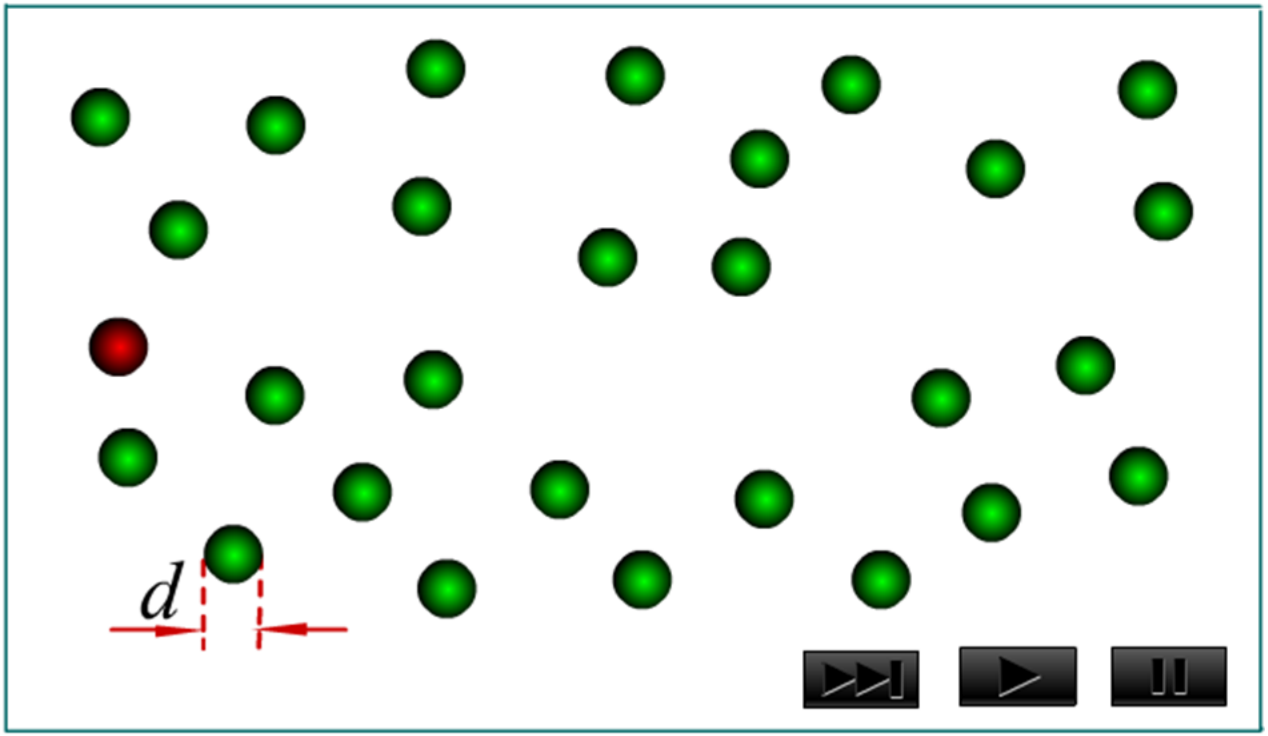
- 分子**平均碰撞次数**：单位时间内一个分子和其它分子碰撞的平均次数.

简化模型

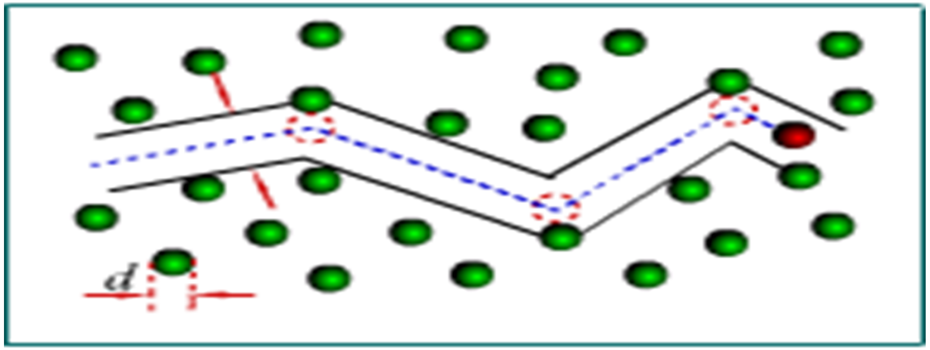
（1）分子为刚性小球 .

（2）分子有效直径为 d（分子间距平均值）.

（3）其它分子皆静止，某分子以平均速率 $\overline{v}$ 相对其他分子运动 .



单位时间内平均碰撞次数：$\overline{Z} = \pi d^2 \overline{u} n$



◆ 考虑其它分子的运动，分子平均碰撞次数

$$\overline{Z} = \sqrt{2}\,\pi d^2\,\overline{v}n$$

- **平均自由程**

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

$$p = nkT$$

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

T一定时 $\bar{\lambda} \propto \frac{1}{p}$

p一定时 $\bar{\lambda} \propto T$