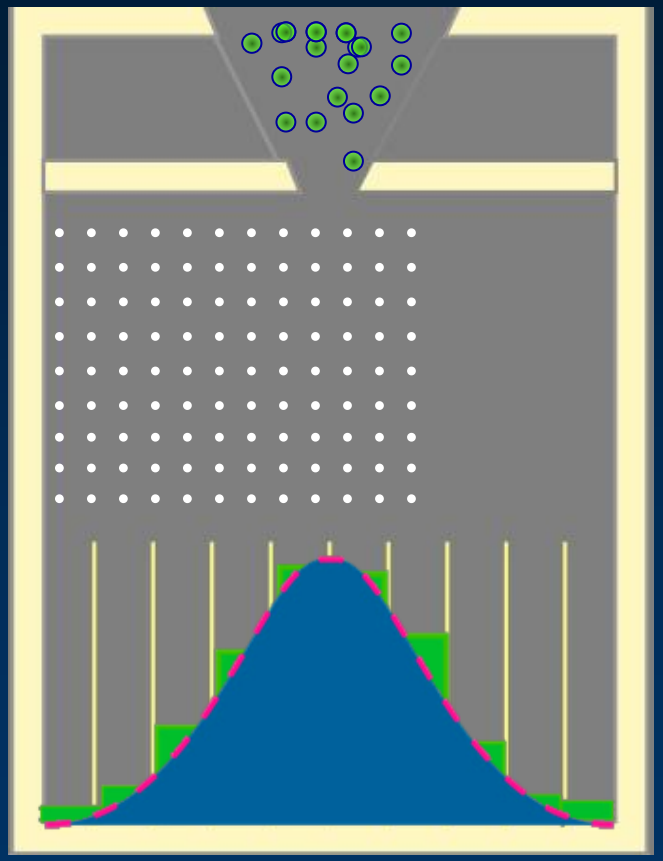
四、统计规律的特征

（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分不开。

伽耳顿板实验



12-2 理想气体压强

一、理想气体的微观模型

(1) 忽略分子内部结构和大小。

(2) 除碰撞瞬间外，分子间相互作用力可忽略不计。

(3) 分子间以及分子与容器间的碰撞是完全弹性的。

二、理想气体的压强公式

P —— 宏观量　$P = F / S$ —— 大量分子碰撞的结果

单个分子 ⟶ 冲量 ⟶ 大量分子的总冲量 ⟶ 压强

- 设体积为V的容器，内贮分子总数为N，分子质量为μ，分子数密度n的平衡态理想气体。

单个分子的分析：

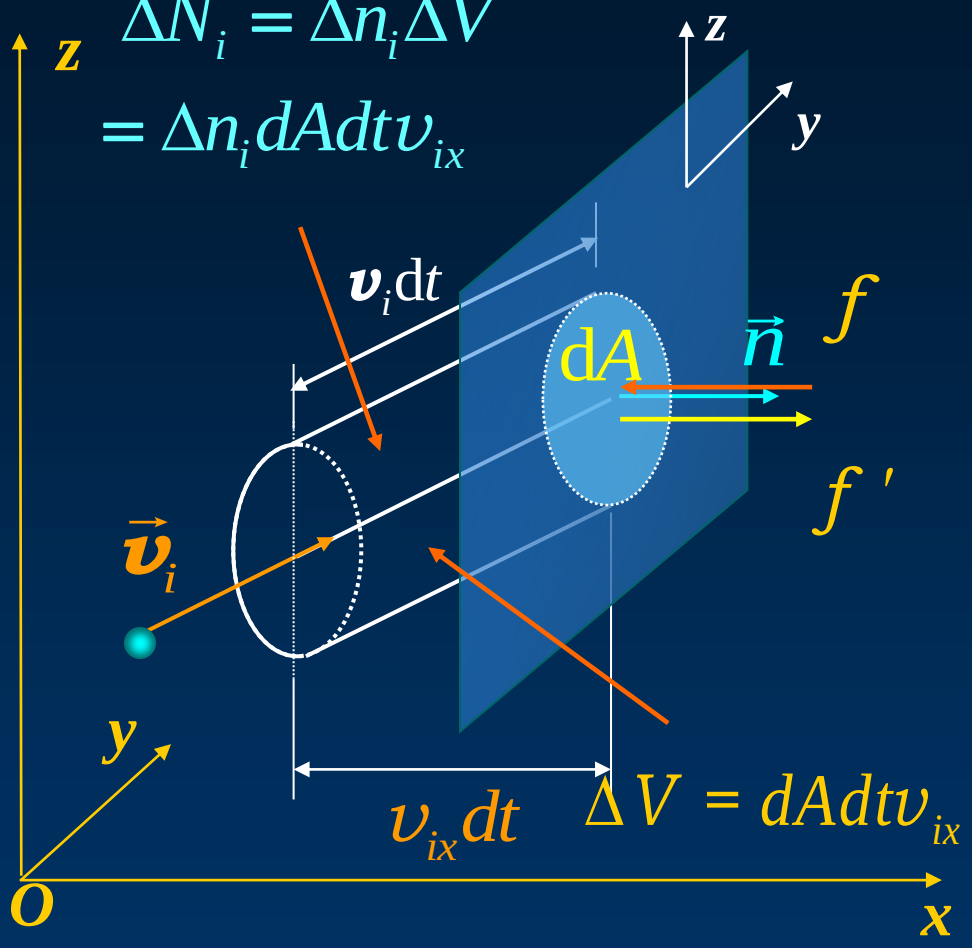
碰前：$\vec{v}_i(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$

碰后：$\vec{v}_i'(-v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$

$$f\,dt = -\mu v_{ix} - \mu v_{ix} = -2\mu v_{ix}$$

$$f'\,dt = 2\mu v_{ix}$$

$$\Delta N_i = \Delta n_i \Delta V = \Delta n_i\, dA\, dt\, v_{ix}$$



分子群的分析： 速度为$\vec{v}_i$在dt时间内可与dA碰撞的分子数为ΔN_i

速度为$\vec{v}_i$ 分子数密度为Δn_i

- 在 dt 时间内，这些分子对 dA 的冲量为：

$$dI_i = \Delta N_i f' dt = 2\mu\Delta n_i v_{ix} dA dt v_{ix} = 2\mu\Delta n_i dA dt v^2{}_{ix}$$

- 在 dt 时间内，对于各组分子对 dA 的冲量为：

$$dI = \sum_{v_{ix}>0} 2\mu\Delta n_i dA dt v^2{}_{ix}$$

- 在 dt 时间内，所有分子对 dA 的冲量为：

$$dI = \frac{1}{2}\sum_i 2\mu\Delta n_i dA dt v^2{}_{ix} = \mu dt dA \sum_i \Delta n_i v^2{}_{ix}$$

统计平均值

- 由压强定义得

$$P = \frac{dF}{dS} = \frac{dI}{dA dt} = \mu n\left[\frac{\sum_i \Delta n_i v^2{}_{ix}}{n}\right] = \mu n\overline{v^2}_x = \frac{1}{3}\mu n\overline{v^2}$$

☆ 讨论：（1）压强（宏观量）⟺ 微观量 $\mu, n, \overline{v^2}$

对大量分子，压强才有意义。

（2）分子平均平动动能与压强

$$P = n\mu\left(\frac{1}{3}\overline{v^2}\right) = \frac{2}{3}n\left(\frac{1}{2}\mu\overline{v^2}\right) = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_k$$

分子平均平动动能

（3）分子热运动的方均根速率

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2\bar{\varepsilon}_k}{\mu}} = \sqrt{\frac{3P}{\mu n}}$$

（4）未考虑分子之间的碰撞，适用于平衡态。

（5）从一种成份的理想气体推出，可以证明：它对混合理想气体也是适用的。

（6）推导的是器壁受到的压强，可以证明：气体内部任一处的压强也是一样的。

例： 容积为$V=1.0\mathrm{m}^3$ 的容器内装有$N_1=1.0\times10^{24}$个氧分子

$N_2=3.0\times10^{24}$个氮分子混合气体，混合气体 $P=2.58\times10^4\,\mathrm{Pa}$。

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

$$P=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_k \quad\Rightarrow\quad \bar{\varepsilon}_k=\frac{3}{2}\frac{P}{n}=\frac{3}{2}\frac{P}{\dfrac{N_1+N_2}{V}}=9.68\times10^{-21}\,\mathrm{J}$$

(2) 由理想气体的状态方程得

$$T=\frac{P}{nk}=\frac{P}{\left(\dfrac{N_1+N_2}{V}\right)k}=467\,\mathrm{K}$$

12-3 麦克斯韦速率分布定律

一、速率分布的概念

气体由大量分子组成，而各分子的速率通过碰撞不断改变，不可能逐个加以描述，只能给出分子数按速率的分布。

速 率	$v_1 \sim v_2$	$v_2 \sim v_3$	…	$v_i \sim v_i+\Delta v$	…
分子数按速率分布	ΔN_1	ΔN_2	…	ΔN_i	…
分子数比率按速率分布	$\Delta N_1 / N$	$\Delta N_2 / N$	…	$\Delta N_i / N$	…

概率密度：$\dfrac{\Delta N}{N} = ?$

二、速率分布函数

在 $0 < v < \infty$ 设某系统处于平衡态，总分子数—— N ，

在 $v \sim v+\mathrm{d}v$ 区间内， **分子数与总分子数的比率（概率）：**

$\frac{\mathrm{d}N}{N} \propto \mathrm{d}v$　　$\frac{\mathrm{d}N}{N} \propto f(v)$　　$f(v)$ —— **速率分布函数**

1859年，J.C.Maxwell 推出，气体处在平衡态中，

$v \sim v+\mathrm{d}v$ **中，分子数**

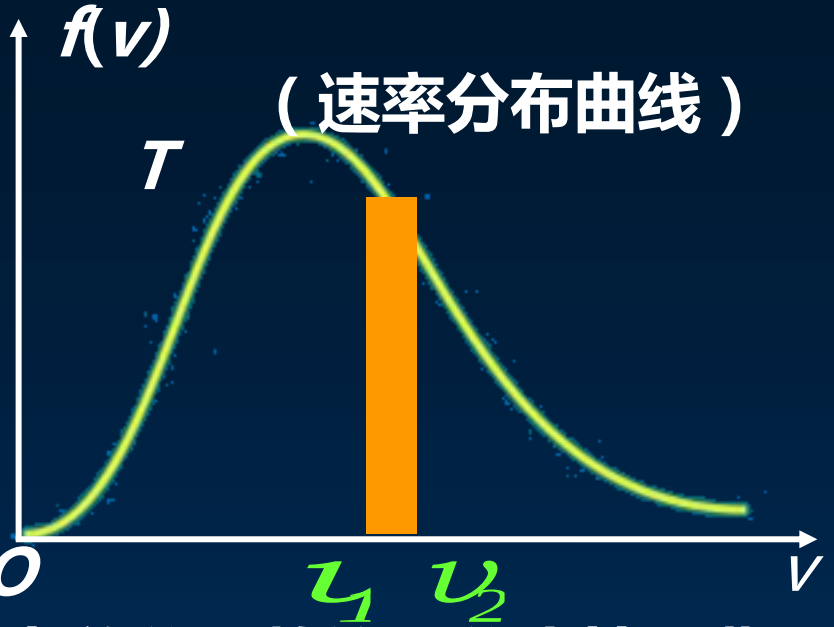
$$dN = N\left(4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\mu v^2/2kT}\right)dv \qquad \frac{dN}{N} = f(v)dv$$

气体分子在平衡态下速率分布函数

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

μ 为分子质量，T 为气体温度，k 为常量

讨论： $4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\mu v^2/2kT}$



1. 分子热运动分布的特点

当 $v \to 0$，$f(v) \to 0$

当 $v \to \infty$，$f(v) \to 0$

2. 速率分布曲线

速率落在区间 $v_1 \sim v_2$ 的分子数占总分子数的百分比等于曲线下小窄条的面积。

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

曲线下面的总面积，等于分布在整个速率范围内所有各个速率间隔中的分子数与总分子数的比率的总和。

遵守归一化条件：

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

3. 最概然速率

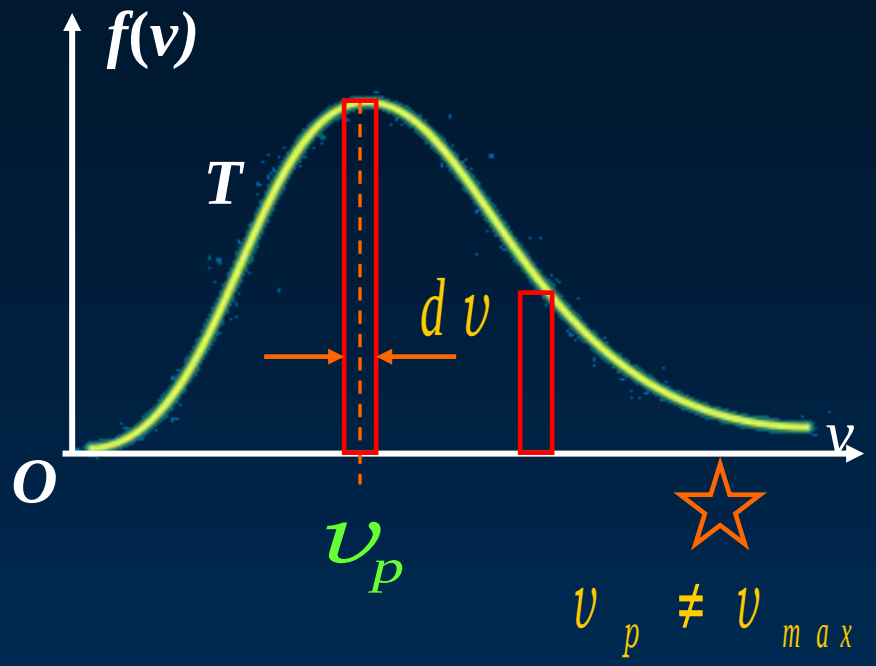
$$\left.\frac{\Delta N}{N}\right|_{v_p} = \left.\frac{\Delta N}{N}\right|_{max}$$

注意：

(a) $v = v_p \longrightarrow \Delta N / N \to 0$

(b) $\dfrac{df(v)}{dv} = 0$ ⇨

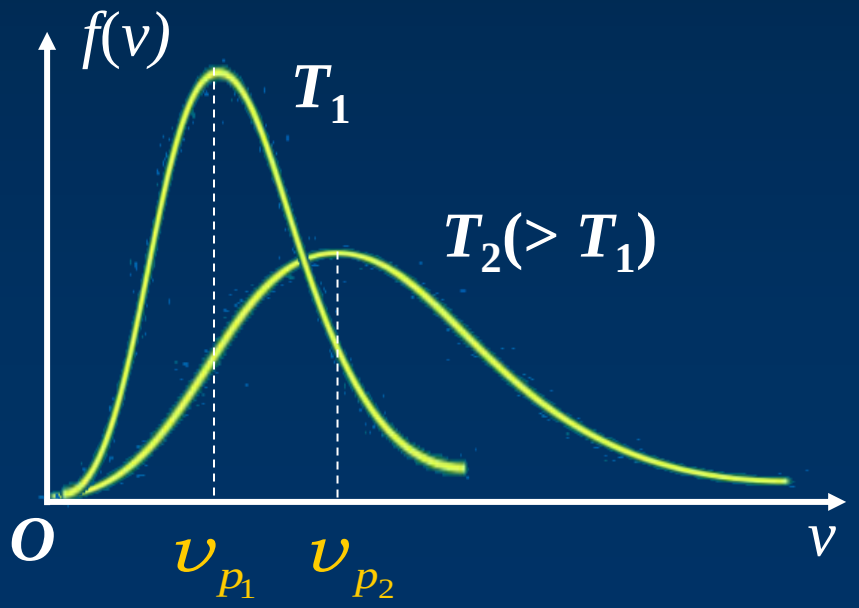
$$v_P = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$$



4. 速率分布函数与 T , μ 有关

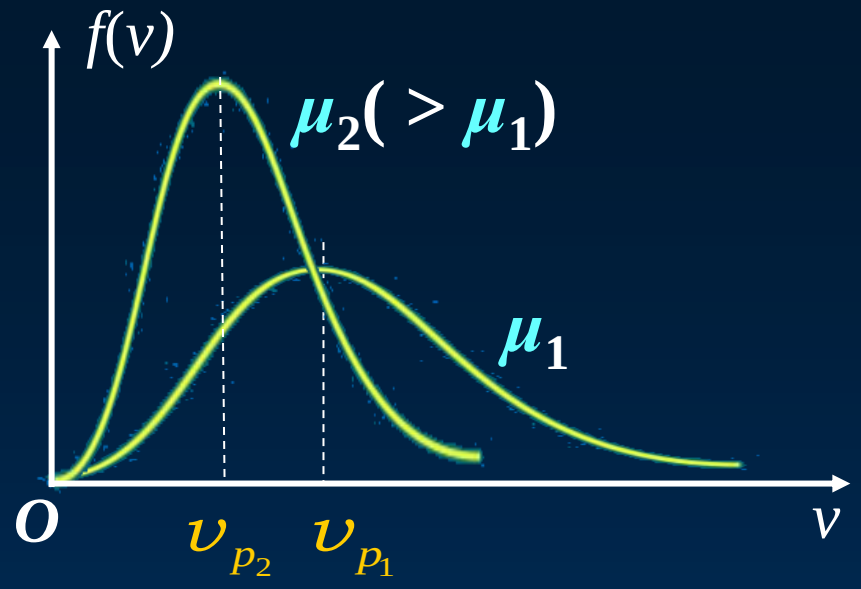
① μ 一定，T 越大，v_p 越大，

$\sqrt{T} \uparrow \Leftrightarrow v_p \uparrow$ 曲线向右移动



② T 一定，μ 越大，v_p 越小，

$\sqrt{\mu}\uparrow \Leftrightarrow v_p \downarrow$　　曲线向左移动



三、麦克斯韦速度分布律

在平衡态下，当气体分子间的相互作用可以忽略时

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

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

$$F(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}}$$

——麦克斯韦速度分布函数

从速度分布可以导出速率分布函数。

四、速率分布的实验测定

Miller and Pkusch实验（1955年）

(1)通过细槽到达检测器*D*的分子（钾等）所满足的条件

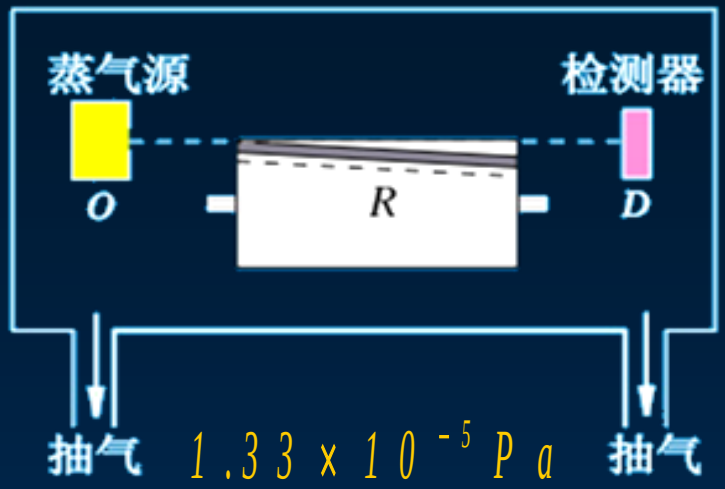
$$t=\frac{L}{v}=\frac{\varphi}{\omega} \quad \Rightarrow \quad v=\frac{\omega}{\varphi}L$$

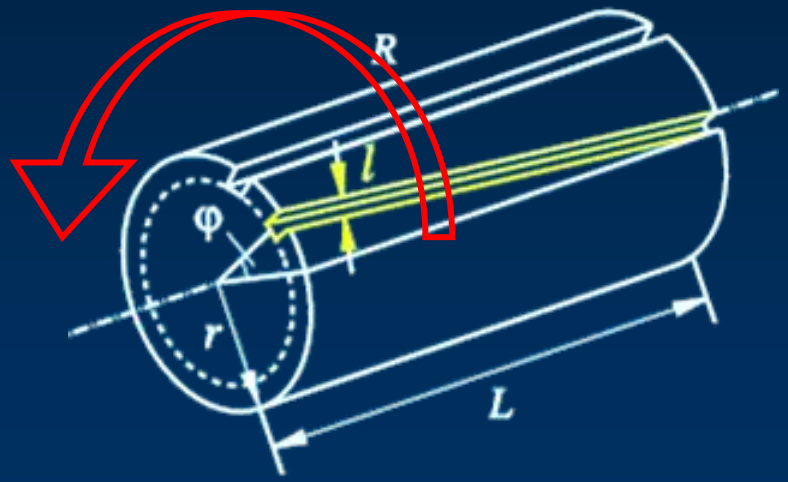
改变角速度ω，选择速率v。

(2)通过改变细槽的宽度，选择不同的速率区间

$$|\Delta v|=\frac{\omega L}{\varphi^2}\Delta\varphi=\frac{v}{\varphi}\Delta\varphi$$

(3)沉积在检测器上相应的金属层厚度正比相应速率的分子数。





- 通常，实际气体分子速率分布和麦克斯韦速率分布很好符合。

五、分子速率的三种典型统计平均值

1. 最概然速率

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

例：求 $v_P - \frac{v_P}{100}$ $\longrightarrow$ $v_P + \frac{v_P}{100}$ 之间的分子几率?

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

$$= \frac{4}{v_P^{\,3}\sqrt{\pi}} v^2 e^{-\frac{v^2}{v_P^{\,2}}}\Delta v \quad = 1.66\%$$

$$\begin{cases} v = v_P - \frac{v_P}{100} = \frac{99}{100}v_P \\ \Delta v = v_2 - v_1 = \frac{v_P}{50} \end{cases}$$

2. 平均速率

$$dN = Nf(v)dv$$

$$\bar{v} = \frac{\sum N_i v_i}{N} \Rightarrow \bar{v} = \int \frac{v\,dN}{N} = \frac{1}{N}\int_0^\infty v\,Nf(v)\,dv$$

$$\int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \qquad \bar{v} = \int_0^\infty v\, f(v)\,\mathrm{d}v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\,\mu}} = 1.59\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

思考： $\int_{v_1}^{v_2} v f(v)\,\mathrm{d}v$ **是否是** $v_1 \sim v_2$ **区间内的分子平均速率？**

$$\bar{v} = \int_0^\infty v\, f(v)\,\mathrm{d}v \qquad \bar{v} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v\,dN}{N'} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} N f(v)\,\mathrm{d}v \cdot v}{N'} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v\, f(v)\,\mathrm{d}v}{\int_{v_1}^{v_2} f(v)\,dv}$$

3. 方均根速率

$$\overline{v^2} = \frac{\sum N_i v_i^{\,2}}{N} \qquad \overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v)\,\mathrm{d}v = \frac{3kT}{\mu}$$

$$N' = N\int_{v_1}^{v_2} f(v)\,dv$$

$$\int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx = 3\sqrt{\pi}\,/\,8$$

三个典型速率值的比较：

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{\mu}}=1.73\sqrt{\frac{RT}{M}}>\bar{v}=1.59\sqrt{\frac{RT}{M}}>v_P=1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

说明

讨论速率分布一般用 v_p

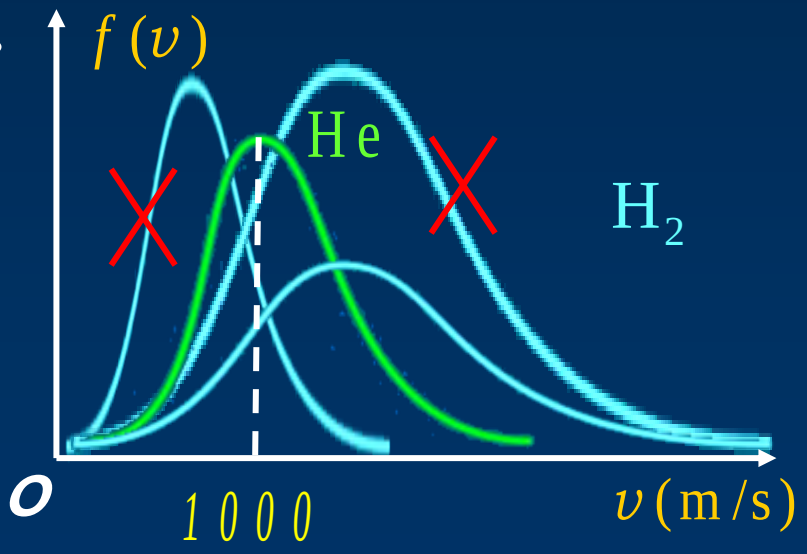
讨论分子的碰撞次数用 $\bar{v}$

讨论分子的平均平动动能用 $\sqrt{\overline{v^2}}$

例1： 氦气的速率分布曲线如图所示.

求： (1) 试在图上画出同温度下氢气的速率分布曲线的情况，

(2) 氢气在该温度时的最概然速率和方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$

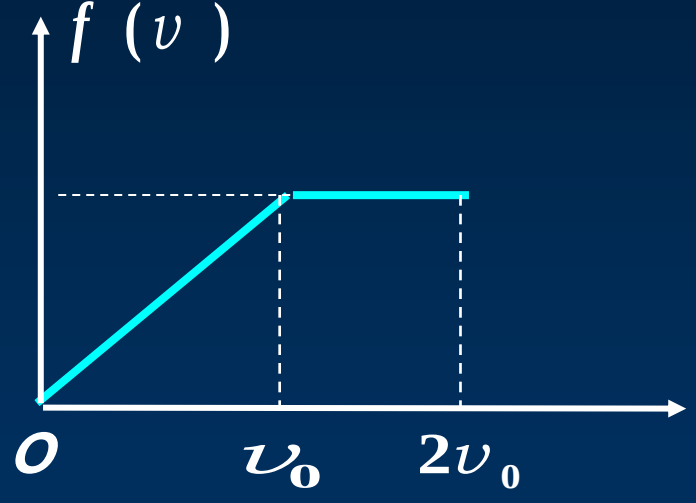


解： (2) $v_p = \sqrt{\dfrac{2RT}{M}} = \sqrt{\dfrac{RT}{2\times10^{-3}}} = 1000\ m/s$

$$(v_p)_{H_2} = \sqrt{\frac{RT}{10^{-3}}} = 1.41\times10^3\,\mathrm{m/s} \quad (\sqrt{\overline{v^2}})_{H_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1.73\times10^3\,\mathrm{m/s}$$

例2：有 *N* 个粒子，其速率分布函数为

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

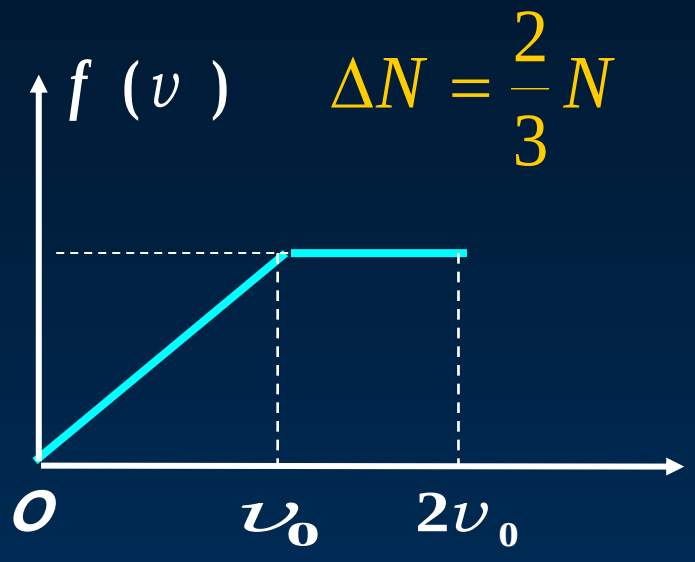


求： (1) 求归一化常数 *a*

(2) 速率大于 v_0 和速率小于 v_0 的粒子数

解： (1) $\displaystyle\int_0^{v_0}\frac{av}{v_0}\mathrm{d}v + \int_{v_0}^{2v_0} a\mathrm{d}v = 1 \Rightarrow \frac{1}{2}v_0a + v_0a = 1 \quad a = \frac{2}{3v_0}$

(2)速率分布曲线下的面积代表一定速率区间内的分子与总分子数的比率，所以



$v > v_0$ 的分子比率为：

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

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3： 根据麦克斯韦速率分布律，试求速率倒数的平均值$(\overline{\frac{1}{v}})$。

解： 平均值的定义，速率倒数的平均值为

$$\overline{(\frac{1}{v})} = \int_0^\infty \frac{1}{v} f(v)\mathrm{d}v = \int_0^\infty 4\pi (\frac{\mu}{2\pi kT})^{3/2} e^{-\frac{\mu}{2kT}v^2} v\mathrm{d}v$$