§ 1.4 Maxwell 分布律

讨论

(a) $f(v)$ 的物理意义

$f(v)=\dfrac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v}$ 概率密度	分子速率在 v 附近，单位速率间隔内的分子束占总分子数的百分比
$f(v)\mathrm{d}v=\dfrac{\mathrm{d}N}{N}$ 概率	分子速率在 $v\sim v+\mathrm{d}v$ 间隔内的分子束占总分子数的百分比
$Nf(v)\mathrm{d}v=\mathrm{d}N$ 分子数	分子速率在 $v\sim v+\mathrm{d}v$ 间隔内的分子数
$nf(v)\mathrm{d}v=\dfrac{N}{V}\cdot\dfrac{\mathrm{d}N}{N}=\dfrac{\mathrm{d}N}{V}$ 分子数	单位体积内分子速率分布在速率 v 附近 $v\sim v+dv$ 速率区间内的分子数。

n：分子密度

讨论

$\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \int_{N(v_1)}^{N(v_2)} \frac{dN}{N}$	分布在有限速率区间$v_1 \sim v_2$内的分子数占总分子数的比率。
$\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv = \int_{N(v_1)}^{N(v_2)} dN$	分布在有限速率区间 $v_1 \sim v_2$内的分子数。
$\int_{0}^{\infty} f(v)dv = 1$	分布在 0 ～ ∞ 速率区间内的分子数占总分子数的比率。（归一化条件）
$\int_{0}^{\infty} v^2 f(v)dv = \overline{v^2}$	v^2 的平均值。

讨论

(b) $f(\upsilon)$ 的性质

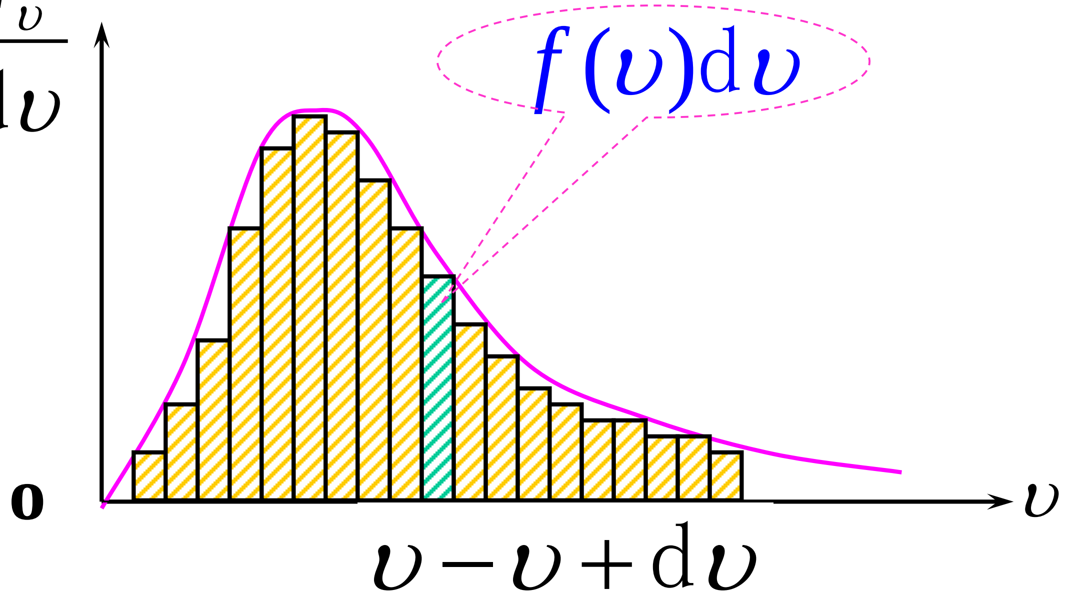
$$\boxed{\int_0^\infty f(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon = 1 \quad \textbf{归一性质}}$$

$$= \int_{(\upsilon=0)}^{(\upsilon=\infty)} \frac{\mathrm{d}N_\upsilon}{N}$$

讨论

$$\int_0^\infty f(\upsilon)\,\mathrm{d}\upsilon = 1$$ **几何意义**

$$f(\upsilon) = \frac{\mathrm{d}N_\upsilon}{N\,\mathrm{d}\upsilon}$$



曲线下面积恒为1

讨论

速率介于$v_1 \sim v_2$之间的气体分子的平均速率的计算

$$\bar{v}_{v_1 \sim v_2} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv} \qquad \bar{v}_{v_1 \sim v_2} \neq \int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$$

对于v的某个函数$g(v)$，一般地，其平均值可以表示为

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

讨论

2) 平均值的计算公式

注意上下区间的一致性

$$\overline{\upsilon} = \int_0^\infty \upsilon f(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon \qquad \text{全空间}$$

$$\overline{\upsilon} = \frac{\int_{\upsilon_1}^{\upsilon_2} \upsilon N f(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon}{\int_{\upsilon_1}^{\upsilon_2} N f(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon} = \frac{\int_{\upsilon_1}^{\upsilon_2} \upsilon f(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon}{\int_{\upsilon_1}^{\upsilon_2} f(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon}$$

讨论

1） $$\bar{u} = \int_0^{\infty} u f(u) du$$

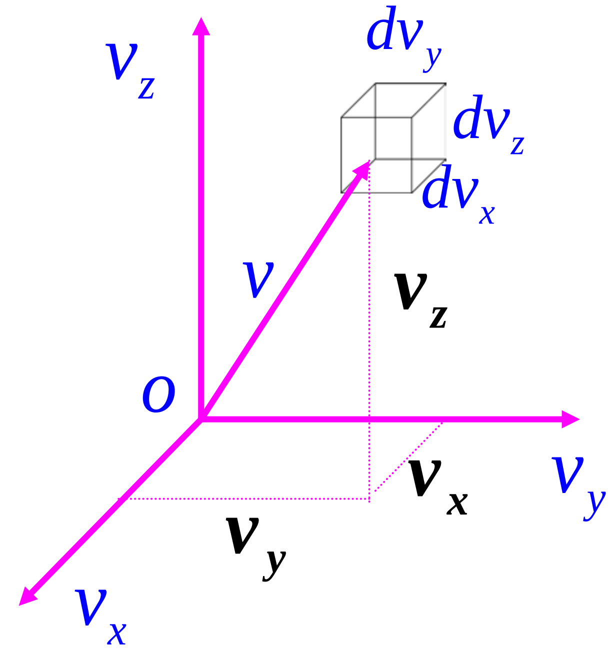
规律： 任意v的函数$\varphi(v)$对全体分子的平均值都可以用速率分布函数由上式求得：

$$\overline{\varphi(v)} = \int_0^{\infty} \varphi(v) f(v) \mathrm{d} v$$

量子力学中还会碰到类似计算

（一） 速度分布函数

$$\boxed{F(v_x, v_y, v_z) = \frac{\mathrm{d}N(v_x, v_y, v_z)}{N\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z}}$$



物理意义：

速度出现在$v\ (v_x,v_y,v_z)$点附近，单位速度空间体积内的分子数占系统分子总数的百分比

或，一个分子的速度出现在单位速度空间体积内的概率

——分子在速度空间分布的概率密度

归一化条件：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z = 1$$

——分子速度 v_x、v_y、v_z 一定出现在 $\pm\infty$ 之间

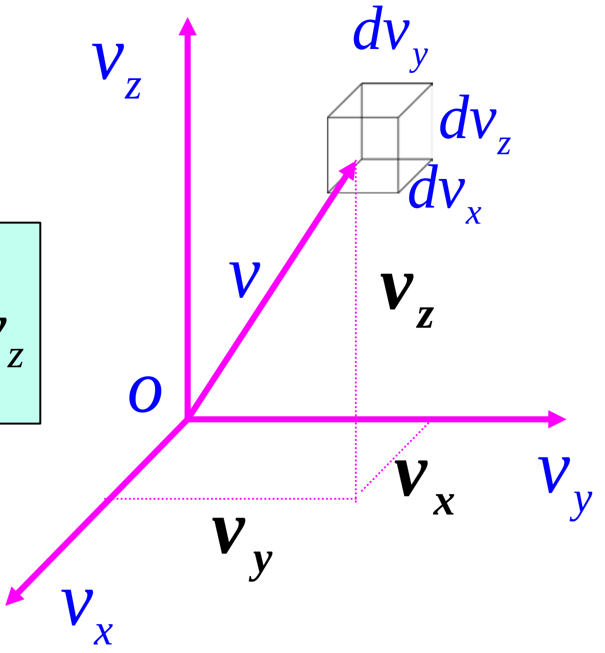
证明：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} F(v_x, v_y, v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}N(v_x, v_y, v_z)}{N} = \frac{N}{N} = 1$$

麦克斯韦速度分布律

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



麦克斯韦速度分布函数

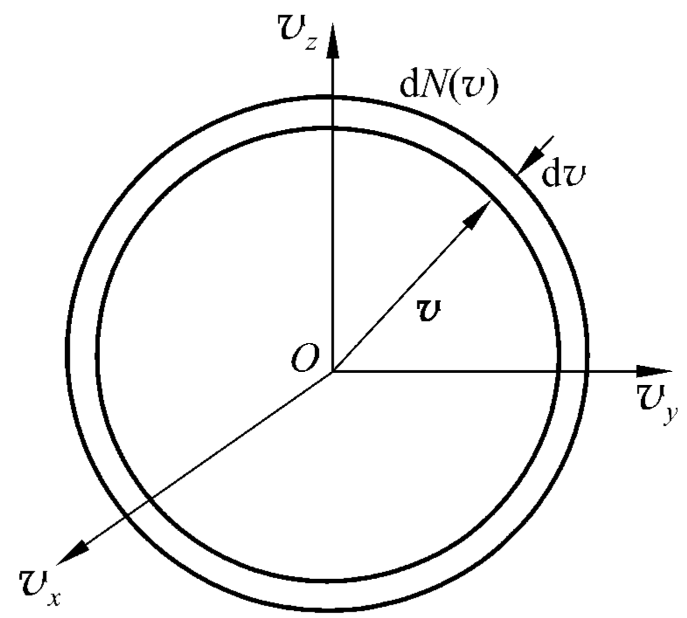
$$F(v)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m}{2kT}(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)}$$

分子数密度随分子速度变化的分布函数：

$$n(\vec{\upsilon} \sim \vec{\upsilon} + \mathrm{d}\vec{\upsilon}) = \frac{\mathrm{d}N_{\vec{\upsilon}}}{V} = \frac{N}{V}\frac{\mathrm{d}N_{\vec{\upsilon}}}{N} = nf(\vec{\upsilon})\mathrm{d}\vec{\upsilon}$$

（二）Maxwell 速率分布函数

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



物理意义：

速率出现在v附近的单位速率区间的分子数，占系统分子总数的百分比。

或，**一个分子的速率出现在v附近的单位速率区间的概率** —— **速率分布的概率密度**

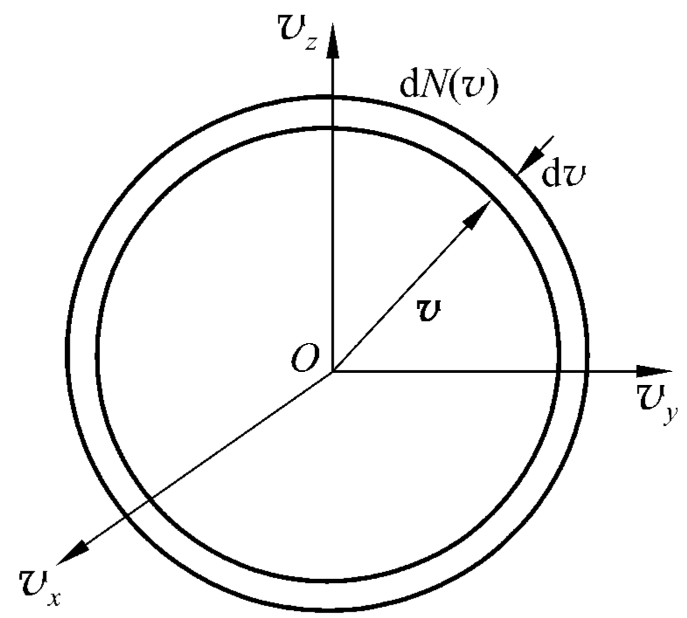
归一化条件：$$\int_0^{\infty} f(v)\mathrm{d}v=1$$

分子在速度空间分布

概率密度为 $F(v_x, v_y, v_z)$,

分子速率处于球壳内的概率:

$$\frac{\mathrm{d}N(v)}{N} = 4\pi\, v^2 \mathrm{d}v \cdot F(v_x, v_y, v_z)$$



速率分布函数可写成

$$f(v) = \frac{\mathrm{d}N(v)}{N\mathrm{d}v} = 4\pi v^2 \cdot F(v_x, v_y, v_z)$$

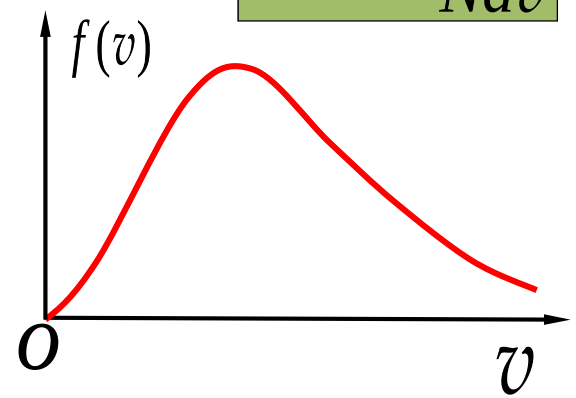
麦克斯韦速率分布律

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

麦克斯韦速率分布函数

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

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



- 分子热运动速率太小或太大出现的概率都很小
  - v太小，$f(v)$中v^2贡献小
  - v太大，$f(v)$中指数项贡献小
  - 存在v_m值（最概然速率），在其附近时分子出现的概率最大

分子速率的三个统计值计算:

1、最概然速率（最可几速率）

v_m —— 与分布函数 $f(v)$ 的极大值相对应的速率

极值条件: $\left.\dfrac{df(v)}{dv}\right|_{v=v_m} = 0$

$$\boxed{v_m=\sqrt{\frac{2kT}{m}}=\sqrt{\frac{2RT}{M_{mol}}}\approx 1.41\sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}}$$

2、数学平均速率

$\bar{v}$ —— 大量分子速率的统计平均值 $\bar{v}=\dfrac{\sum v_i \Delta N_i}{N}$

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

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

3、根均方速率

$\sqrt{\overline{v^2}}$ —— 大量分子速率的平方平均值的平方根

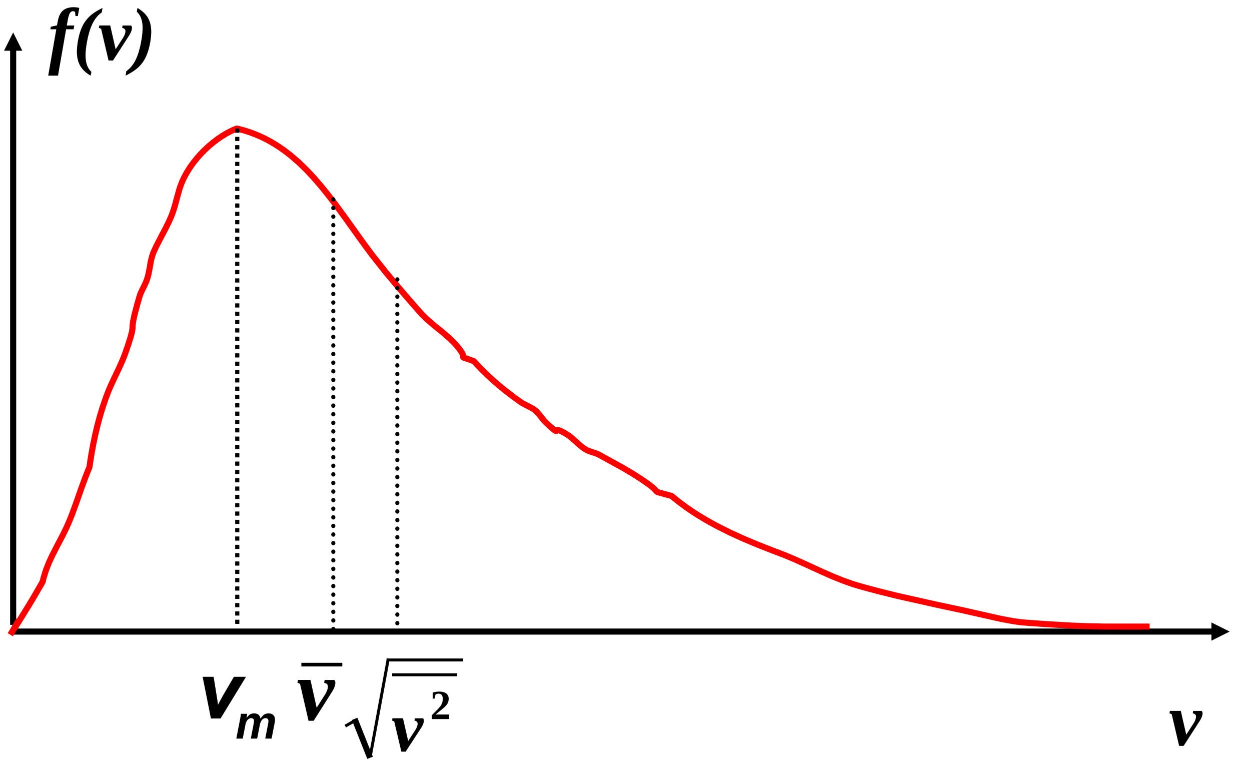
$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^{\infty} v^2 dN}{N} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

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

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

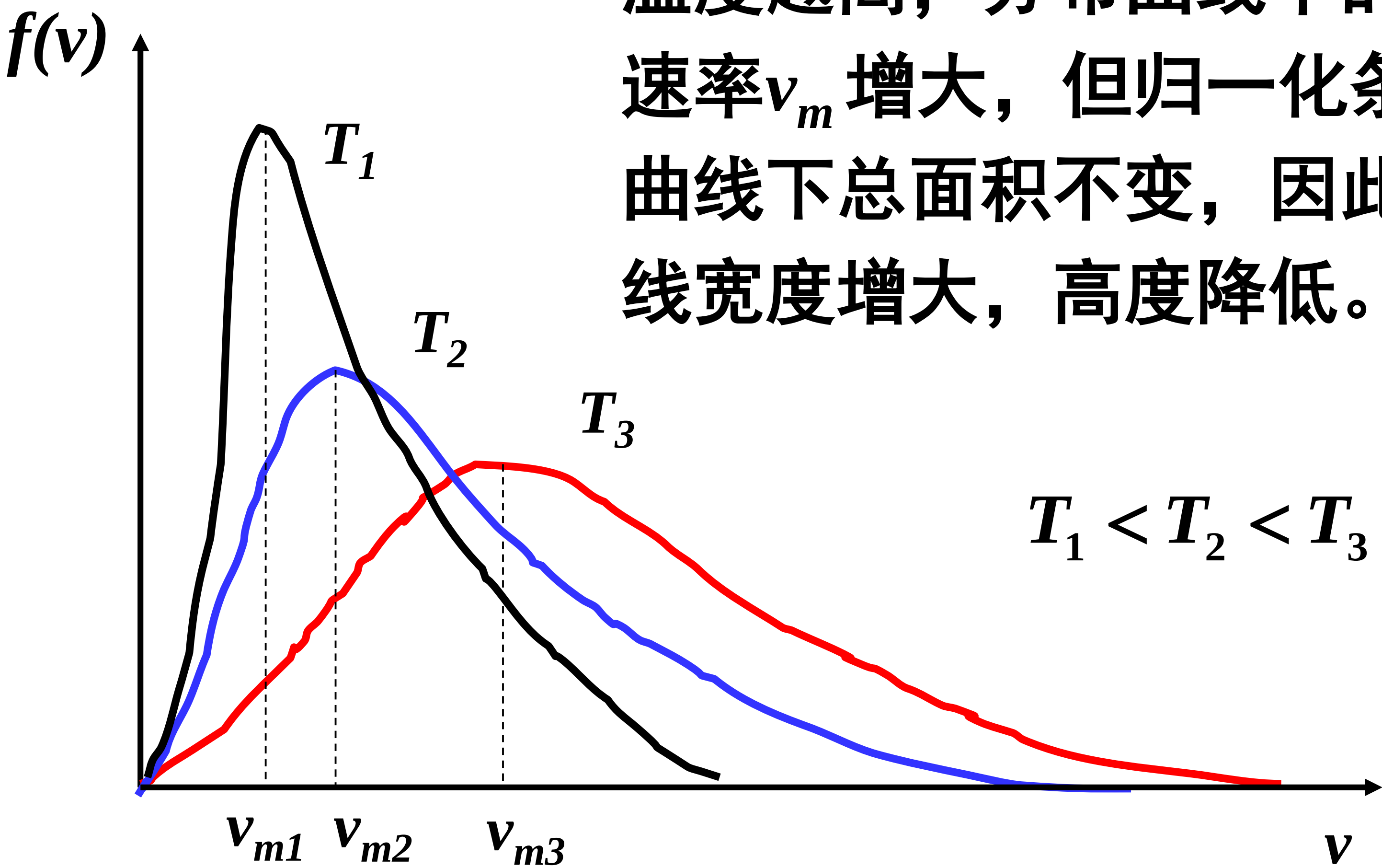
$\boxed{v_m \quad \bar{v} \quad \sqrt{\overline{v^2}}}$ → 都与$\sqrt{T}$ 成正比，

与$\sqrt{M_{mol}}$（或$\sqrt{m}$）成反比



（三）Maxwell 分布曲线的性质

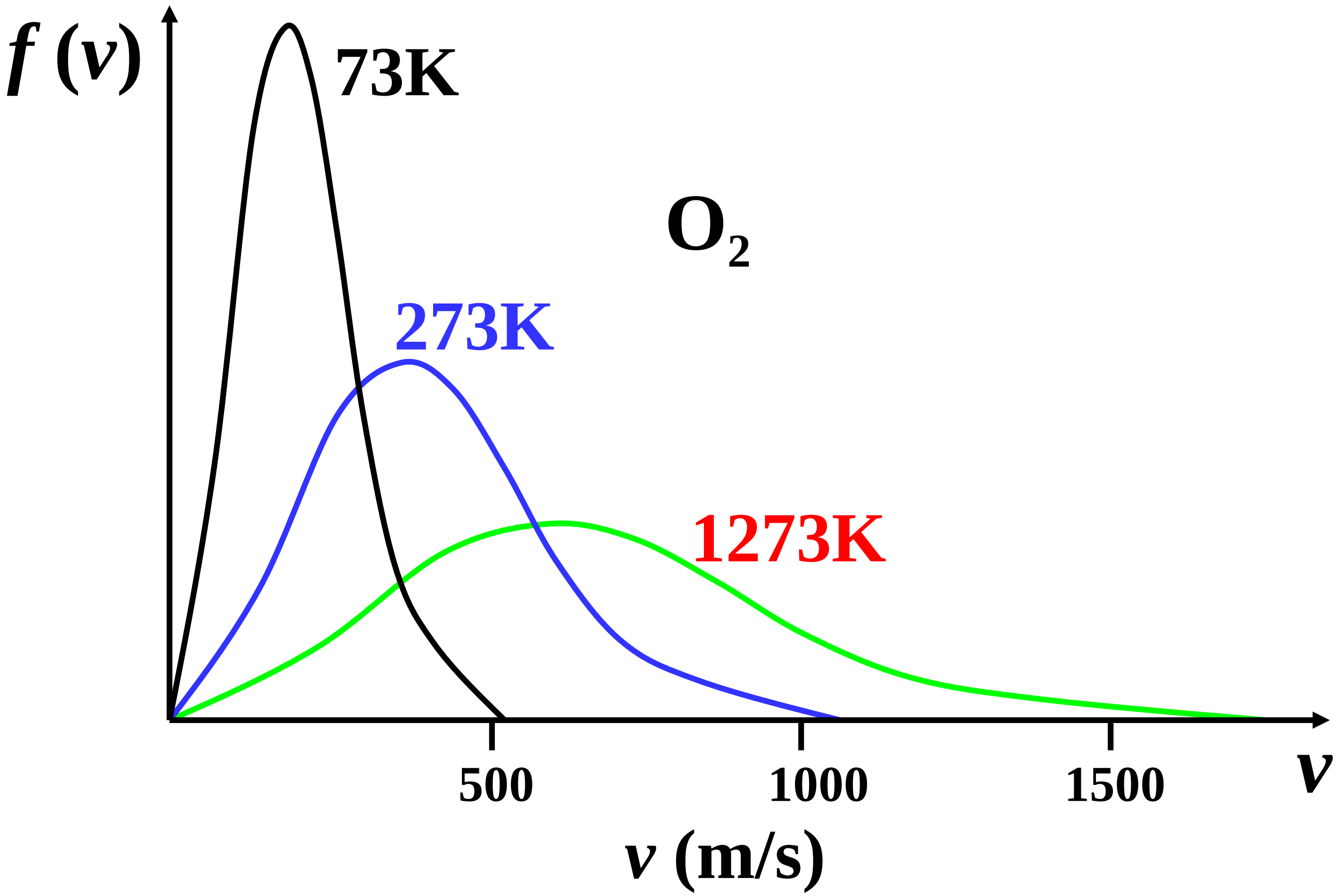
1） 温度与分子速率



温度越高，分布曲线中的最可几速率v_m增大，但归一化条件要求曲线下总面积不变，因此分布曲线宽度增大，高度降低。

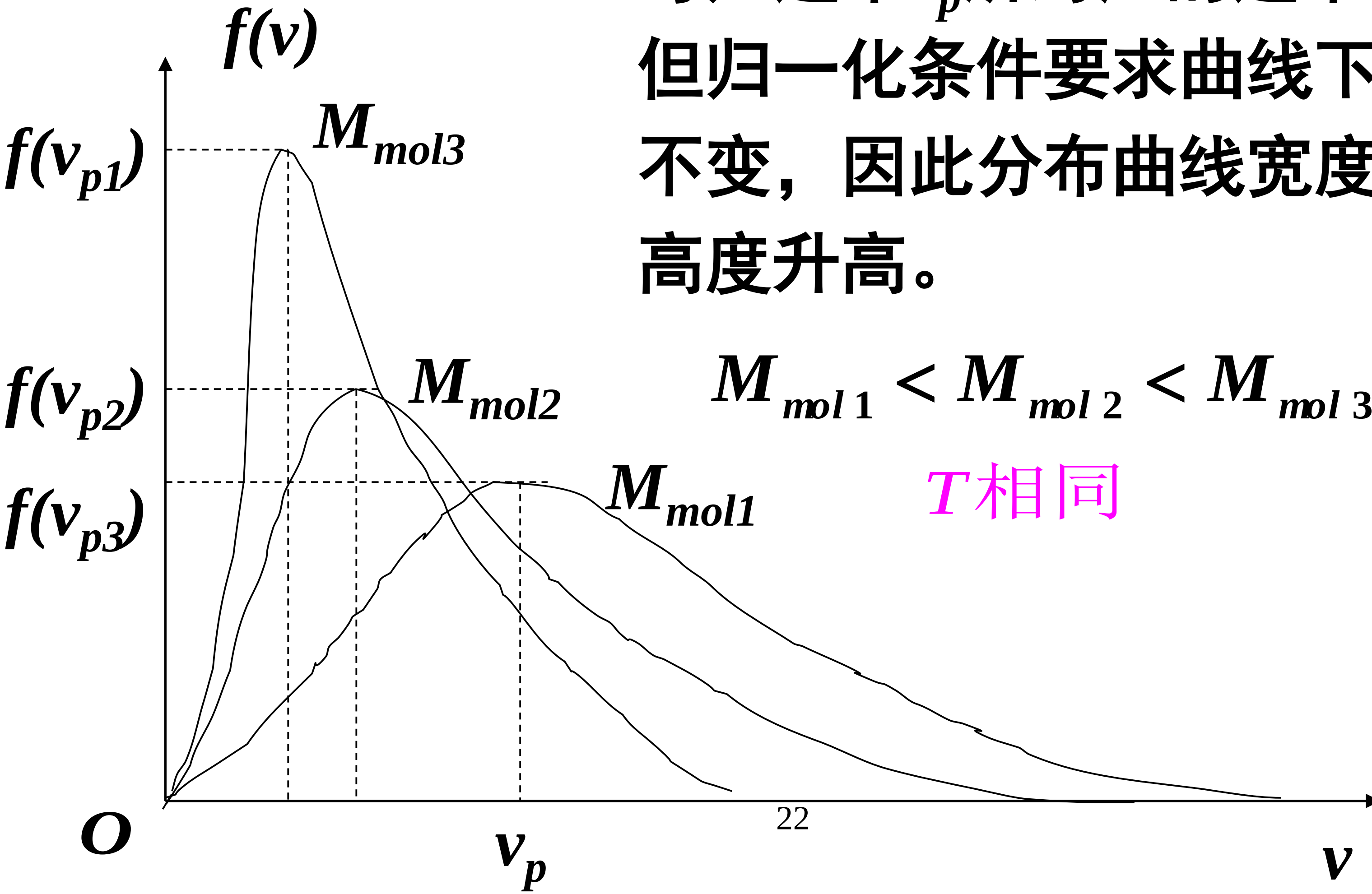
$$T_1 < T_2 < T_3$$

氧气分子分布函数和温度的关系



2、质量与分子速率

分子质量越大，分布曲线中的最可几速率v_p所对应的速率就越小，但归一化条件要求曲线下总面积不变，因此分布曲线宽度减小，高度升高。

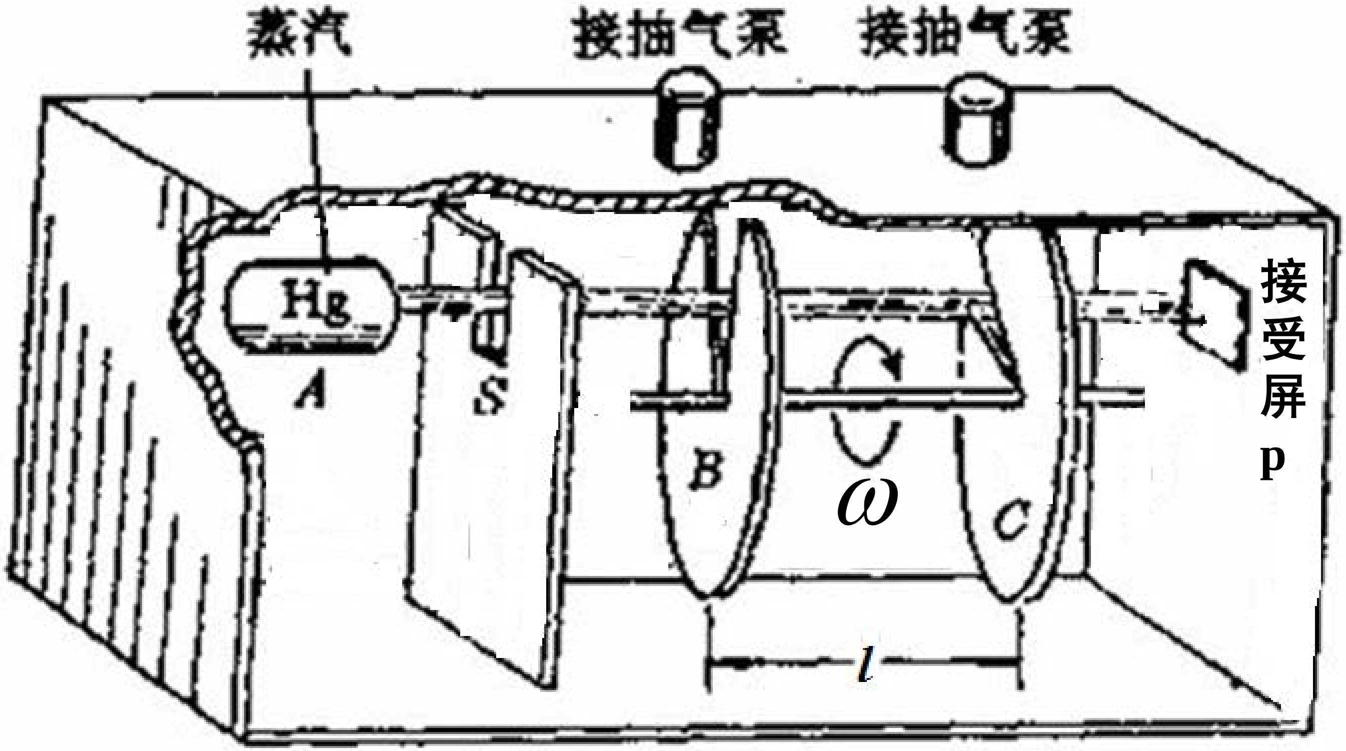


$$M_{mol\,1} < M_{mol\,2} < M_{mol\,3}$$

T相同

（四）Maxwell 分布率的实验验证

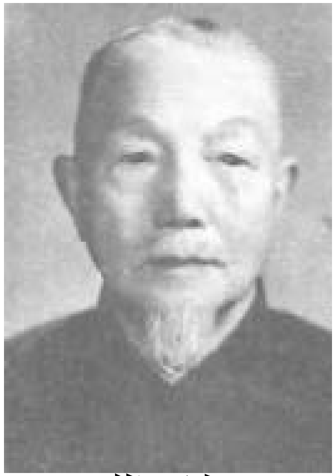
分子射线束实验



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

分子束：隙流出的分子经过准直狭缝成分子射线束

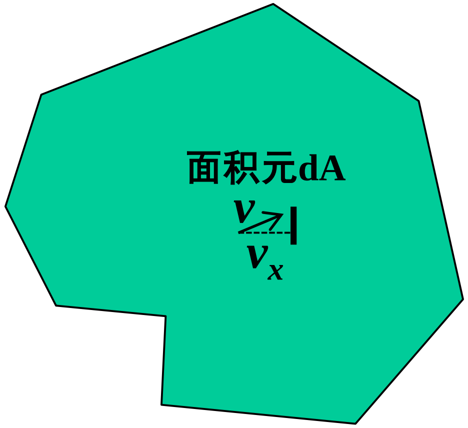
- 分子束中的分子间平均距离较大，可完全忽略分子间相互作用，为单分子研究创造实验条件。
  - 例如：电子自旋和自旋磁矩、核磁矩的测定
- 通过对分子束中各种速率分子数的测定，从实验上验证Maxwell速率分布律。
  - 葛正权实验（1934）
    - （*J. Franklin Institute*，1934，217 (2) : 173-199）
    - 中国制氧工业先驱
    - 创建中国第一个雷达研究所
    - 上海第二军医大学教授兼数理教研室主任
  - Miller和Kusch实验（1956）



葛正权
（1896-1988）

（五）Maxwell 分布律的应用

1. 利用Maxwell分布率推导理想气体状态方程



2. 利用Maxwell分布率精确求解气体平均碰壁次数

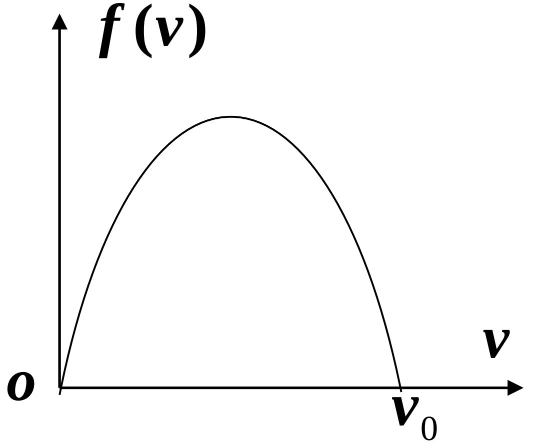
3. 隙流 （Effusion）

作业： 1

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)最可几速率，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。



作业： 2

导体中自由电子的运动可看作类似于气体分子的运动(故称电子气). 设导体中共有 N 个自由电子, 其中电子的最大速率为 v_F (称为费米速率), 电子在速率 v——$v+dv$ 之间的概率

$$\frac{dN}{N}=\begin{cases}\dfrac{4\pi A}{N}v^2dv & (v_F \geq v \geq o, A\text{常数}) \\ o & (v > v_F)\end{cases}$$

(1)画出分布函数的示意图.

(2)用N , v_F 定常数A

(3)求 v_m, $\bar{v}$, $\sqrt{\overline{v^2}}$

(4)求 速 率 区 间 $\frac{1}{3}v_F \sim \frac{1}{2}v_F$ 的电子数