

# 物理化学

[英] P.W.阿特金斯 著 天津大学物理化学教研室译

下 册

高等教育出版社

# 物理化学

## 下册

[英] P·W·阿特金斯 著  
天津大学物理化学教研室 译

高等教育出版社

本书系根据原著1982年第二版译出。原书内容丰富，取材新颖，反映了现代科学水平，因此该书已被译成俄、法、日、德等文本，并已为许多国家著名院校广为选用作教材。全书除导论外分为“平衡”、“结构”、“变化”三大部分。各章之前列有学习目的，各章都有紧密配合的例题和习题，书末附有习题答案，全书采用SI单位。

本书中译本分上、中、下三册出版。上册包括导论和第1部分（第1至12章）；中册为第2部分（第13至24章）；下册为第3部分（第25至30章）。

本书可供高等院校化学、化工各专业本科生、研究生、教师作为教学参考书，也可供有关科技人员参考。

## 物 理 化 学

下 册

[英] P.W.阿特金斯 著

天津大学物理化学教研室 译

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张9 字数217 000

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数 0001—2 060

ISBN7-04-000248-5/O·281

定价 2.35元

---

## 目 录(下册)

---

### 第 3 部分 变化

25. 分子运动：气体分子运动论 .....	1
引言 .....	2
25.1 基本计算 .....	3
气体施加的压力—平均值和分布—分子的速度分布	
25.2 碰撞 .....	16
分子间的碰撞—与器壁和表面的碰撞	
25.3 输运性质 .....	21
通量—隙流速率—扩散速率—热导率—气体的粘度	
深入阅读的书刊 .....	35
习题 .....	35
26. 分子运动：离子输运和分子扩散 .....	40
引言 .....	41
26.1 离子输运 .....	42
离子运动：实验事实—离子的迁移率—电导率和离子的相互作用	
26.2 分子输运的基本方面 .....	59
扩散：热力学观点—扩散为与时间有关的过程—扩散：统计观点— 简要结论	
附录：迁移数的测定 .....	73
深入阅读的书刊 .....	75
习题 .....	76

27.	化学反应速率	82
	引言	83
	27.1 实验的化学动力学	84
	27.2 反应速率	87
	速率定律和速率系数—速率定律的确定；积分方程—半衰期—常用方法的概括	
	27.3 解释速率定律	100
	简单反应—温度与简单反应速率的关系—向平衡移动的反应—连串反应和稳定态—一级反应	
	27.4 复杂反应	118
	链反应—爆炸—光化学反应—催化作用	
	27.5 快速反应	130
	闪光光解—流动法—弛豫法	
	深入阅读的书刊	137
	习题	138
23.	分子反应动态学	146
	引言	147
	28.1 分子遭遇	148
	碰撞理论—溶液中的反应：扩散控制	
	28.2 活化络合物理论	159
	反应坐标和过渡状态—活化络合物的形成和衰变—Eyring方程的应用—热力学特性—溶液中的反应	
	28.3 分子碰撞动态学	173
	活化遭遇：概要—分子束研究的结果	
	深入阅读的书刊	183
	习题	183
29.	固体表面上的过程	188
	引言	189

29.1	表面的生长与表面结构 .....	189
	晶体如何生长—实验技术：表面结构	
29.2	表面吸附作用 .....	201
	表面层的实验分析—物理吸附和化学吸附—化学吸附物—吸附 的程度，吸附等温线	
29.3	表面上的催化活性 .....	225
	催化作用—催化过程的实例—氢化作用—氧化作用—裂化与重整	
	深入阅读的书刊 .....	233
	习题 .....	234
<b>30.</b>	<b>动态电化学 .....</b>	<b>239</b>
	引言 .....	240
30.1	电极过程 .....	241
	界面双电层—电荷传递的速率—超电势—偏离平衡的其余方面	
30.2	电化学过程 .....	259
	电极上的析出与沉积—电流对电池电势的影响	
30.3	电能的产生与储存 .....	263
	燃料电池中电能的产生—电能储存	
30.4	腐蚀 .....	267
	腐蚀的热力学—腐蚀的动力学—腐蚀的抑制	
	深入阅读的书刊 .....	273
	习题 .....	274
	<b>习题答案 .....</b>	<b>278</b>

# 第 3 部分 变 化

---

## 25 分子运动: 气体分子运动论

---

### 学习目的

在认真学习了本章后, 你应该会:

- (1) 详细说明理想气体的动力学模型 (引言)。
- (2) 运用分子运动论计算理想气体的压力 [式 (25.1.2)]。
- (3) 定义不连续分布平均值 [式 (25.1.5)] 和连续分布平均值 [式 (25.1.7)]。
- (4) 运用概率论推导分子速度的 Maxwell-Boltzmann 分布 [式 (25.1.11)] 和速率的 Maxwell 分布。
- (5) 计算气体分子的平均速率 [式 (25.1.15)], 根均方速率 [式 (25.1.14)] 和最可几速率 [式 (25.1.16)]。
- (6) 定义气体的碰撞截面 (25.2节), 计算碰撞频率 [式 (25.2.5)] 和平均自由程 [式 (25.2.7)]。
- (7) 计算气体分子与表面的碰撞频率 [式 (25.2.9)]。
- (8) 解释术语输运性质 和定义通量 (25.3节)。
- (9) 叙述和使用 Fick 扩散第一定律 [式 (25.3.1)]。
- (10) 计算气体通过小孔的隙流速率, 叙述 Graham 定律, 和使用 Knudsen 法测定蒸气压 (25.3节)。

(11) 根据气体分子运动论推导 Fick 定律和计算理想气体分子的扩散系数〔式(25.3.8)〕。

(12) 从分子运动论计算气体的热导系数〔式(25.3.10)〕和粘度〔式(25.3.12)〕,并解释其与温度和压力的关系(25.3节)。

(13) 描述气体粘度的测定(25.3节末)。

## 引言

本章讨论处于气体状态的大量原子和分子的平动,并且研究如何根据其各个分量的连续平动来讨论气体的性质。我们着重研究分子的自由平动,而忽略分子间相互作用的细节。这就是说,我们将要研究气体分子运动论。若分子在其相互作用的影响下进行移动,则完整的题目称为动力学理论;这个问题的某些方面(简单的分子碰撞)在第23章曾遇到过,更多的内容将在第28章中介绍。

气体分子运动论的基本原理已在导论(0.2节)中作了概述。由那里我们了解到理想气体是由大量微粒组成的观点,使我们能够计算气体的若干性质。该简短的概要是本章作较细致研究的出发点。在进一步计算之前将再次提到它。在本章,我们将加深导论中引用过的某些论点;指出计算中的一些欠缺;并继续寻求对理想气体而言较为重要的某些性质的简单表达式。特别是我们要致力于研究气体的输运性质,如热传导、粘度和扩散,其共同特征是某个性质从物系的一个区间输运到另一个区间。

对作为分子运动论基础的模型,作出三个假定:

(1) 气体是由质量为  $m$  的大量微粒组成的,这些微粒不断地作无规则的运动。

(2) 忽略微粒本身的大小,也就是认为微粒的直径远小于它们两次碰撞之间走过的平均距离。



(3) 微粒间除弹性碰撞外没有相互作用。弹性碰撞是指微粒双方碰撞前后总的平动能不变，即每个碰撞微粒都没有能量转变为转动能或振动能等。

碰撞使微粒不断改变其运动速率和方向。一个微粒与其它微粒发生的碰撞数，即碰撞频率  $z$ ，它在讨论输运性质和气相化学反应中起重要作用。我们将根据运动论来计算  $z$  值。各微粒在两次碰撞之间移动的平均距离称为平均自由程  $\lambda$ ，它在讨论输运现象方面起着重要作用，因为平均自由程表示具有某一性质的一个分子在碰撞前能运行多远。平均自由程是衡量运动论能否用于实际物系的一个尺度。例如，若已知实际气体分子的直径为  $d$ ，如果  $d/\lambda$  很小 ( $d/\lambda \ll 1$ )，则运动论能对实际气体的性质作很好的描述；否则就不能。还应注意到任何力学量，都用具有质量、长度和时间量纲的组合量来表示。这些组合量量纲也就是  $m$ 、 $\lambda$  和  $1/z$  的量纲。因此，算出了  $\lambda$  和  $z$ ，任何力学量都能取量纲的适当结合而得到。

## 25.1 基本计算

气体分子运动论进行定量计算的基础，包括两个基本计算。首先是得到压力的表达式，其次是推导分子速度分量分布的细节。

**气体施加的压力** 大量的微粒与容器的器壁作为数巨大的碰撞，这种频繁的碰撞致使器壁经受一个实际上不变的力。单位面积上所受的力是压力，从而分子运动论能定量计算气体的压力，其定量计算如下。

考察如图25.1所示的物系。当质量为  $m$  的分子与垂直于  $x$  轴的器壁碰撞时，其沿  $x$  轴的动量分量从  $m v_x$  变到  $-m v_x$ ，而其它分量维持不变。每次碰撞动量总的变化为  $|2m v_x|$ 。在时间间隔

$\Delta t$ 内的碰撞数等于在这段时间内能到达器壁的分 子数。一个速度为  $v_x$  的分子在时间  $\Delta t$  内移动的距离为  $|v_x|\Delta t$ ，则所有位于

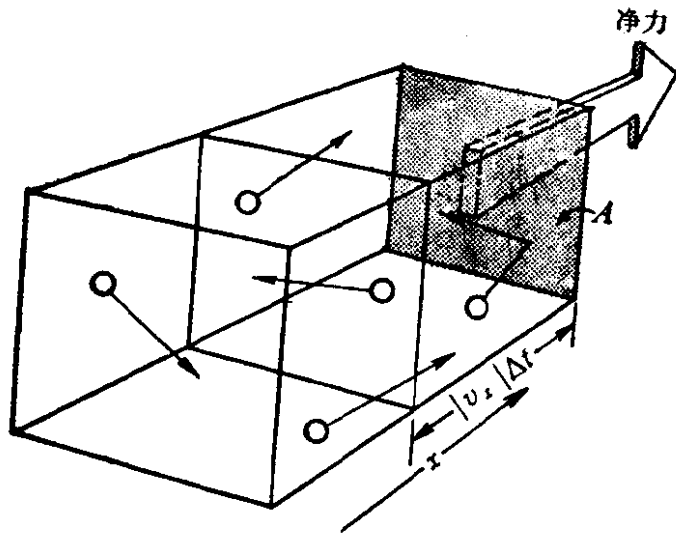


图25.1 计算气体施加的压力。

与器壁有  $|v_x|\Delta t$  距离内的分子，如果它们是向着器壁在运动的，它们就会与器壁相撞。如果容器的横截面积为  $A$ ，则在体积为  $A|v_x|\Delta t$  内的所有分子都能到达器壁（如果它们是朝着器壁在运动）。设单位体积内的分子数为  $\mathcal{N}$ ，则在所研究的体积内的分子数为  $\mathcal{N}A|v_x|\Delta t$ 。按平均，这些分子有一半在向右移动，一半在向左移动，因而，在时间间隔  $\Delta t$  内平均碰撞数是

$\frac{1}{2}\mathcal{N}A|v_x|\Delta t$ 。由此给出在该区间动量总的变化为

动量变化 = (碰撞数)  $\times$  (碰撞的动量变化)

$$= \left( \frac{1}{2}\mathcal{N}A|v_x|\Delta t \right) (2m|v_x|)$$

$$= m\mathcal{N}Av_x^2\Delta t$$

动量变化率是  $m\mathcal{N}Av_x^2$ 。按照 Newton 定律，动量变化率就是

力，因此，气体对器壁所施加的力为  $m\mathcal{N}Av_x^2$ 。压力是作用于单位面积上的力，由于器壁的面积为  $A$ ，所以压力就是  $m\mathcal{N}v_x^2$ 。

并非所有的分子都以相同的速度运动，因此，测量的压力是

上述计算量的平均值。如果  $v_x^2$  的平均值表示为  $\langle v_x^2 \rangle$ ，则得到如下的压力表达式

$$p = \mathcal{N}m\langle v_x^2 \rangle$$

由于分子运动是无序的，故  $v_x^2$  的平均值与  $y$  和  $z$  方向相对应的平均值相等：

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

单个分子的速度的大小，即速率，以  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  式表示，由此可见  $v^2$  的平均值可写为

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

我们以  $c^2$  表示  $v^2$  的平均值

$$c^2 = \langle v^2 \rangle \tag{25.1.1}$$

并称  $c^2$  为分子的均方速率。此值的平方根称为根均方速率， $c = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ 。综合上述各点，得到压力的最终表达式：

$$p = \frac{1}{3} \mathcal{N}mc^2 \tag{25.1.2}^\circ$$

这是分子运动论的重要方程之一。（关于方程号码上的圆圈沿用第一部分的惯例；它表示限于理想气体，推而广之，表示由分子运动论得到的结果。）

我们用  $N/V$  代替密度数  $\mathcal{N}$ （每单位体积的分子数）， $N$  表示实际存在的分子数，并以  $V$  表示物系的总体积。 $N$  表示 Avogadro 常数与  $n$  的乘积， $N = nL$ ，则得到

$$pV = \frac{1}{3} nLmc^2 \tag{25.1.3}^\circ$$

在0.2节由于认为  $c^2$  正比于绝对温度  $T$ ，表明由此式导出理想气体方程  $pV = nRT$ 。我们现在采用另一种观点，根据分子运动论考查速度分布，用来推导出这个方程。我们先研究各种性质的平均值，然后专门研究速度分量和速率的平均值。描述分子速率（和

任何其它性质) 的平均值, 只需要一个未知参数  $\zeta$ ; 同时我们将推导出  $pV \propto 1/\zeta$  的结果。既然从实验得知  $pV = nRT$ , 所以我们能得出这个唯一的未知参数  $\zeta$  的值。可以使用这个方法得到在很大范围内性质的平均值, 并把分子运动论推广用到碰撞和输运过程上去。

**平均值和分布** 假设我们要求性质  $X$  的平均值,  $X$  可以取  $X_1, X_2, \dots, X_r$  中的任一个值 (我们称这些值为观测的可能结果), 在  $N$  次测量中, 我们得到  $X_1$ , 发生  $N_1$  次,  $X_2$  发生  $N_2$  次等等。性质  $X$  的平均值  $\langle X \rangle$ , 是所有观测结果加权的总和除以总的观测次数:

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \frac{N_1 X_1 + N_2 X_2 + \dots + N_r X_r}{N_1 + N_2 + \dots + N_r} \\ &= \frac{N_1 X_1 + N_2 X_2 + \dots + N_r X_r}{N} \\ &= \sum_{i=1}^r \left( \frac{N_i}{N} \right) X_i \end{aligned} \quad (25.1.4)$$

如果我们引入在实验中得到的  $X_i$  结果的几率, 则平均值公式可用另一方式来表达。本例中得到  $X_1$  的几率是  $N_1/N$ , 对其它结果也与此类似。用  $P_i$  表示几率 (则  $P_1 = N_1/N$  等等, 而通式为  $P_i = N_i/N$ )。那么平均值可写为

$$\langle X \rangle = \sum_i P_i X_i \quad (25.1.5)$$

此式是对所有可能的结果求和。注意从  $P_i$  的定义得到

$$\sum_i P_i = \left( \frac{1}{N} \right) \sum_i N_i = 1 \quad (25.1.6)$$

现在假设一次实验的结果可以取连续区间的一个值。例如, 当我们对人口的平均身高或气体分子的平均速度感兴趣, 就是这种情况。平均值的定义就要加以修改。

我们把可能的各个结果的连续区间分成许多小段（图25.2）。每次测量结果落入一个给定的小段中的任何地方都计为1。例如，考察位于 $X$ 处长为 $\Delta X$ 的一小段。如果在300次实验中，结果落在该区间的有6次实验，我们写为 $N(X) = 6$ 。如果实验总次数为 $N$ ，任一次实验结果在 $X$ 到 $X + \Delta X$ 区间的几率是 $P(X) = N(X)/N$ 。因此，上例中的几率为 $1/50$ 。 $N(X)$ 值（因而 $P(X)$ 值）正比

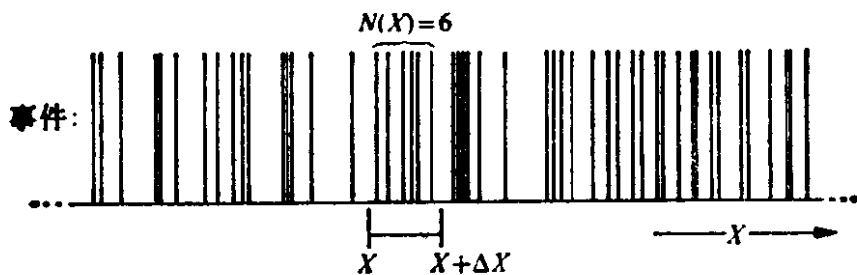


图25.2 一系列事件。

于 $X$ 到 $X + \Delta X$ 段的长度（如果 $\Delta X$ 很小）。我们把这个比例关系写为 $P(X) = f(X)\Delta X$ 。

至此，采用把各不同结果组合起来的近似法，似乎已把连续的问题转变为早已讨论过的不连续的问题。事实确实如此，而且还要继续这样作。

用与讨论真正不连续情况类似的方法，我们可以计算 $X$ 的近似平均值，方法是取每小段的 $X$ 值，并用此段内观测到的几率 $P(X)$ 去乘 $X$ ，然后对所有区间求和：

$$\langle X \rangle \approx \sum_{\text{段}} X P(X) = \sum_{\text{段}} X f(X) \Delta X$$

眼下，此值仅仅是一个近似值，因为在小段宽度内 $X$ 可能有明显的改变。通过令各小段变成无限小的方法，在其区间内的 $X$ 值才会是常数，这样便可得到精确的关系式。我们用无限小的 $dX$ 来代替有限的 $\Delta X$ ，于是，加和变为求积分：

$$\langle X \rangle = \int X f(X) dX \quad (25.1.7)$$

这是一个很重要的表达式，是本章的核心。

上式的积分限应是包括观测到  $X$  的所有可能值。例如，在确定人口平均高度  $h$  时，高度范围是从 0 到  $\infty$ ：

$$\langle h \rangle = \int_0^{\infty} hf(h)dh \quad (25.1.8 a)$$

因为高度只可能是正值。如果我们考虑微粒的平均速度的话，恰当的积分应为

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x \quad (25.1.8 b)$$

因为速度的  $x$  分量可以有两种符号，它取决于微粒的运动方向。

函数  $f(X)$  称为特性  $X$  的分布函数。由定义  $P(X) = f(X)\Delta X$ ，我们看出它给出性质  $X$  位于  $X$  到  $X + \Delta X$  区间的几率。在无限小区间  $dX$  的极限内， $f(X)$  给出位于  $X$  到  $X + dX$  无限小区间的一个结果的几率。例如， $f(h)$  告诉我们测量高度落在  $h + dh$  区间的几率，分布函数  $f(v_x)$  告诉我们速度  $x$  分量位于  $v_x$  到  $v_x + dv_x$  区间的几率。因此，若  $f(180\text{cm}) = 0.12\text{cm}^{-1}$ ，我们就知道人口高度在 180—181cm 区间的几率近似为 0.12；而在 180—182cm 区间的几率，则近似为 0.24（注意这个区间不是真正的无限小，而近似看成无限小。）相形之下，如果  $f(200\text{cm}) = 0.001\text{cm}^{-1}$ ，我们就知道高度在 200—201 区间的几率仅为 0.001。

我们关心的那些几率分布的其它性质，涉及到要考虑几种性质同时发生的问题。例如，要知道一个物系同时具有某种不连续性质  $X$  的值为  $X_i$  及另一性质  $Y$  的值为  $Y_j$  二者时的几率，这可能是很重要的。如果这两种性质是彼此无关的，则该物系具有性质  $X$  的值为  $X_i$  及性质  $Y$  的值为  $Y_j$  二者时的几率是

$$P(X_i, Y_j) = P(X_i)P(Y_j)$$

式中  $P(X_i)$  和  $P(Y_j)$  分别为各自独立的几率。例如，一群人中男

人的几率是0.495，而这些人中（男人或女人）中用左手的几率是0.110，则从人群中随意选择出用左手的男人的几率是 $(0.110) \times (0.495) = 0.054$ ，或 $1/18.5$ 。如果使用左手是男性特征的话，这种计算就不对了。

对连续的性质也能进行同样的处理。如果X位于X附近的dX区间的几率为 $f(X)dX$ ，另一个与X无关的性质Y，位于Y到dY区间的几率是 $f(Y)dY$ ；则X位于X到X+dX区间和Y位于Y+dY区间的几率是两个几率的乘积： $f(X)f(Y)dXdY$ 。例如，一个分子的速度分量 $v_x$ 在 $v_x$ 到 $v_x + dv_x$ 区间，和速度分量 $v_y$ 在 $v_y + dv_y$ 区间的几率为 $f(v_x)f(v_y)dv_x dv_y$ ，因为这些速度是彼此无关的（除设法使之相关的情况外）。

**分子的速度分布** 现在，我们可以根据分子运动论来建立理想气体粒子速度分量的分布函数。速度的三个分量是彼此无关的，若一个分子速度的三个分量分别在 $v_x$ 到 $v_x + dv_x$ ， $v_y$ 到 $v_y + dv_y$ 和 $v_z$ 到 $v_z + dv_z$ 区间，则此分子具有这个速度的几率 $F(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$ 是各分量在相应区间几率的乘积，

$$\begin{aligned} F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\ = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

假设分子具有一特定的速度分量区间的几率与运动方向无关，而几率却是与速率有关。例如，具有速度分量 $v_x = 1\text{km s}^{-1}$ ， $v_y = 2\text{km s}^{-1}$ ， $v_z = 3\text{km s}^{-1}$ （因此速率为 $\sqrt{14}\text{km s}^{-1}$ ）的几率，与速度分量分别为 $2\text{km s}^{-1}$ 、 $3\text{km s}^{-1}$ 、 $1\text{km s}^{-1}$ （速率相同）的几率相同，也与沿任何其它方向运动但速率仍为 $\sqrt{14}\text{km s}^{-1}$ 的几率是相同的。这就是说分布函数 $F(v_x, v_y, v_z)$ 仅仅依赖于速率 $v$ （这里 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ ），而与单独的分量无关。因此，可将函数 $F$ 写为 $F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ ，并且上述方程变为

$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

只有指数函数满足这个方程（因为  $e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$ ），因而我们写为

$$f(v_x) = K \exp(\pm \zeta v_x^2)$$

式中  $K$  和  $\zeta$  都是常数。这是唯一的令人满意的形式，于是

$$\begin{aligned} f(v_x) f(v_y) f(v_z) &= K^3 \exp[\pm \zeta (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] \\ &= F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \end{aligned}$$

正是所求的。

指数上的  $\pm$  值，可由物理意义加以判别。速度非常高的几率必然是很小的，因此，必须采用负号。

常数  $K$  和  $\zeta$  的数值可由另外两个论点来确定。首先，速度分量在  $-\infty \leq v_x \leq +\infty$  区间的总几率必须为一（在该速度区间必定有某一速度）。因此

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1$$

以  $f(v_x)$  的指数形式代入得到

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = K \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\zeta v_x^2) dv_x = K \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^{1/2}$$

因此  $K = (\zeta/\pi)^{1/2}$

$\zeta$  值能由计算分子的均方速率解出，然后应用式 (25.1.3)，并使之与可测量  $pV$  相等。因为已知其余速度分量都有相同的均方值，我们就集中计算  $\langle v_x^2 \rangle$ 。

由平均值的一般表达式，我们可用  $X = v_x^2$  写出，

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \left( \frac{\zeta}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp(-\zeta v_x^2) dv_x$$

式右的积分，是个标准积分形式，见表 25.1（可以从上面计算  $K$  时遇到的式子很容易地导出），结果为  $\frac{1}{2} (\zeta/\pi^3)^{1/2}$ 。由此得到



$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} \left( \frac{\xi}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{\pi}{\xi^3} \right)^{1/2} = \frac{1}{2\xi}$$

因此，均方速率  $c^2 = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$

$$c^2 = \frac{3}{2\xi} \quad (25.1.9)$$

把这个重要的结果代入式(25.1.3)，得到

$$pV = \frac{1}{3} nLmc^2 = \frac{nLm}{2\xi}$$

而我们还知道理想气体服从以下方程

$$pV = nRT = nLkT$$

由以上二式相等，得出  $\xi$  与物系的温度有关：

$$\frac{nLm}{2\xi} = nLkT \quad \text{则} \xi = \frac{m}{2kT} \quad (25.1.10)^\circ$$

因此，速度分布的完整形式为

$$\boxed{f(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left( - \frac{mv_x^2}{2kT} \right)} \quad (25.1.11)^\circ$$

可以看出方程的右端具有 Boltzmann 分布的形式（第 1 部分），

Boltzmann 分布表示沿  $x$  轴运动并且有动能  $\frac{1}{2}mv^2$  的粒子的比率，

得到这个方程的另一种方法是通过 Boltzmann 表达式。为此，

分布函数  $f(v_x)$  称为分子速度的 Maxwell-Boltzmann 分布，表示 Maxwell（他首先推导了此方程）和 Boltzmann（他曾严格地证明该方程）二人的贡献。

表25.1  $x^n \exp(-ax^2)$  的积分

---

$I_n = \int_0^\infty x^n \exp(-ax^2) dx$						
$n =$	0	1	2	3	4	5
$I_n =$	$\frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2a}$	$\frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{a^3} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2a^2}$	$\frac{3}{8} \left( \frac{\pi}{a^5} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{a^3}$
						$\frac{15}{16} \left( \frac{\pi}{a^7} \right)^{1/2}$