第二篇 热学

• 研究物体的热运动

研究方法:

分子动理论: 研究热现象的微观理论, 从物质的微观结构出发, 运用统计平均的方法揭示热现象的微观本质。

热力学: 研究热现象的宏观理论, 以观察和实验事实 为依据, 分析研究物态变化中有关热功转换的关系和 条件。

第六章:气体动理论

1. 分子热运动与统计规律性

一、气体分子运动理论的基本观点

分子观点:宏观物体是由大量不连续的微粒—分子(或原子)组成的.标准状态下,1 mol气体有 6.02×10^{23} 个分子.

分子运动观点: 气体分子处于永不停息的无规则运动中,空气分子在常温下 $\bar{v}=500~\mathrm{m/s}$,分子不停地碰撞,标准状态下约 5×10^9 次/s.

反映了气体分子热运动的特征:小,多,快,乱。

统计观点:大量分子运动的综合作用决定体系的宏观性质,反映了分子热运动和体系宏观性质的联系.

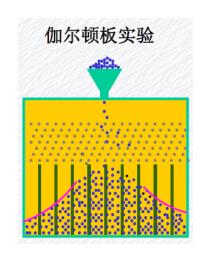
1. 分子热运动与统计规律性

二、统计规律性:

某一小球落入其中那格是一 个偶然事件。

大量小球在空间的分布服从 统计规律。

人们把这种支配大量粒子综 合性质和集体行为的规律性 称为统计规律性。



热运动服从统计规律

热力学系统

一、热力学系统(简称系统)

由大量微观粒子所组成的宏观客体。

二、系统的外界(简称外界/环境)

能够与所研究的热力学系统发生相互作用的其它物体。

开放系统:系统与外界既有能量传递,又有质量传递。

孤立系统:系统与外界既没能量传递,又没质量传递。

封闭系统:系统与外界只有能量传递,没有质量传递。

系统状态的描述

一、宏观量(状态参量)

压强(P)、体积(V)、温度(T) (可直接测量)

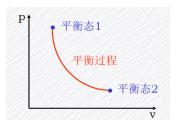
二、微观量

分子的位置、速度、... (不可直接测量)

宏观量 ←→ 微观量

平衡态和平衡过程

一、平衡态: 孤立的热力学系统经过很长时间后,宏观量 (压强、温度、分子数密度) 达到不随时间改变的稳定状态(热动平衡状态)。 平衡态在P-V图上用一点来表示。 二、平衡过程: 系统从一个平衡态变化到另一平衡态,所经历的一系列 中间状态都无限接近平衡态的过程。 平衡过程在P-V图上用一条曲线表示。



理想气体的状态方程

一、气体的状态方程:反映平衡态下P, V, T间的关系。

二、理想气体:绝对遵循克拉伯龙方程的气体

$$PV = rac{m}{M}RT$$
, 摩尔气体常数: $R = 8.31 \mathrm{J/(mol \cdot K)}$

理想气体的状态方程的另一种表达式

$$P=rac{m}{M}rac{RT}{V}=rac{N\mu}{N_A\mu}rac{RT}{V}=rac{N}{V}(rac{R}{N_A})T=nkT$$

分子数密度: $n = \frac{N}{V}$;

玻尔兹曼常数: $k = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$

例题6-1: 容积为 11.2×10^{-3} m³的真空系统 在 $t_1=27^{\circ}$ C 时 $P_1=1.0 \times 10^{-5}$ 托,为提高真空度,将系统放在 $t_2=300^{\circ}$ C 的烘箱内烘烤,使吸附在器壁上的分子释放出来, 若烘烤后压强增为 $P_2=1.0 \times 10^{-2}$ 托。问: 升温后释放出多少个分子。 1大气压(atm)=760mm $Hg=1.013 \times 10^5$ Pa

$$1$$
找 = 1mmHg = 1.33×10^2 Pa

解:
$$\Delta N=(n_2-n_1)V$$
 $P_1=n_1kT_1, n_1=rac{P_1}{kT_1}; \ \ P_2=n_2kT_2, n_2=rac{P_2}{kT_2}$ $\Delta N=(rac{P_2}{T_2}-rac{P_1}{T_1})rac{V}{k}=1.89 imes10^{18}$ 个

例题6-2: 试求 (1) 气体分子间的平均距离 \overline{l} 与压强P、温度T的关系。 (2) 求压强为1 atm, 温度为0°C的情况下气体分子间的 平均距离。

解: (1) P = nkT

$$n=rac{N}{V},rac{1}{n}=rac{V}{N}=ar{l}^3,\;\;ar{l}=\left(rac{kT}{P}
ight)^{1/3}$$

(2)
$$\bar{l} = \left(\frac{kT}{P}\right)^{1/3} = \left(\frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{1.013 \cdot 10^5}\right)^{1/3} = 3.34 \cdot 10^{-9} \text{m}$$

(约为分子直径的10倍)

理想气体压强公式

一、基本假设

理想气体分子微观模型假设:

- 分子当作质点,不占体积;
- 除碰撞外不计分子之间,分子和器壁之间的相互作用,除需特别考虑外不计分子的重力;
- 弹性碰撞(能量守恒、动量守恒);
- 分子运动服从牛顿力学。

理想气体分子像一个个极小的彼此间无相互作用的遵守 牛顿力学 规律的弹性质点.

统计假设:

- 若忽略重力影响,达到平衡态时分子按位置的分布 是均匀的,即分子数密度到处一样。
- 平衡态时, 分子速度沿各方向分量的各种平均值相等.

$$\overline{v}_x = \overline{v}_y = \overline{v}_z$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \overline{\frac{v^2}{q}}$$

二、压强公式的推导

容器中有N个质量均为 μ 的分子

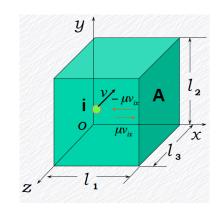
i分子与器壁A碰撞一次

获得的动量增量:

$$-\mu v_{ix} - \mu v_{ix} = -2\mu v_{ix}$$

给予器壁的冲量:

 $2\mu v_{ix}$



1秒种内i分子与器壁A的碰撞次数:

 $\frac{v_{ix}}{2l_1}$

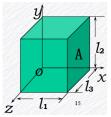
 $ar{F} = rac{I}{\Delta t}$,1秒钟给予器壁的冲量 = i分子给器壁的平均冲力

$$i$$
分子给器壁的平均冲力: $\dfrac{v_{ix}}{2l_1} \cdot 2 \mu v_{ix} = \dfrac{\mu v_{ix}^2}{l_1}$

$$N$$
个分子的平均冲力: $\overline{F} = \sum_{i=1}^N rac{\mu v_{ix}^2}{l_1}$

N个分子给予器壁的压强:

$$P = rac{ar{F}}{S} = rac{\sum\limits_{i=1}^{N} rac{\mu v_{ix}^2}{l_1}}{l_2 l_3} = rac{N \mu}{l_1 l_2 l_3} \sum\limits_{i=1}^{N} rac{v_{ix}^2}{N} = n \mu \overline{v_x^2}$$



由统计假设:
$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

$$\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \overline{v^2}$$

$$\overline{v_x^2} = rac{\overline{v^2}}{3}$$

$$P=n\mu\overline{v_x^2}=n\murac{v^2}{3}=rac{2}{3}n(rac{1}{2}\mu\overline{v^2})$$

$$\overline{arepsilon}_k = rac{1}{2} \mu \overline{v^2}$$
 分子热运动平均平动动能

压强公式
$$P=rac{2}{3}n\overline{arepsilon}_k$$

三、讨论:

推导压强公式的依据:

- (1) 体系处于平衡态
- (2) 理想气体的微观模型
- (3) 两个统计假设

推导压强公式的思想方法:

对个别分子运用力学定律,对大量分子整体运用统计规律.

压强公式的意义:

反映了宏观量P与分子热运动的微观量 $(n, \bar{\epsilon}_k)$ 的 统计平均值之间的联系, 说明了压强的微观本质.

四、温度的微观解释:

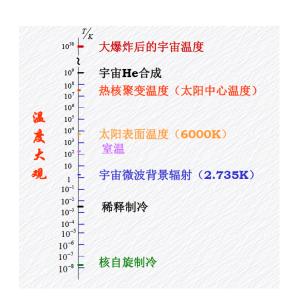
理想气体的状态方程 P = nkT

压强公式
$$P=rac{2}{3}nar{arepsilon}_k$$

$$\overline{arepsilon}_k = rac{3}{2}kT$$

温度的统计意义:

温度标志物体内部分子热运动剧烈的程度,是分子热运动平均 平动动能大小的量度,亦是大量分子热运动的统计平均结果。



例题: 由压强公式和温度公式导出道尔顿定律

证明: 设有N种相互不反应的不同气体,数密度分别为 n_1 , n_2 , n_3 , \cdots ,则混合气体的数密度 $n=n_1+n_2+n_3+\cdots$

混合气体的压强为:

$$P = rac{2}{3} n (rac{1}{2} \mu \overline{v^2}) = rac{2}{3} (n_1 + n_2 + \cdots) imes (rac{1}{2} \mu \overline{v^2})$$

 $\frac{1}{2}\mu\overline{v^2}$ — 混合气体的平均平动动能

混合气体的温度相同:

$$egin{aligned} rac{1}{2}\mu_1\overline{v_1^2} &= rac{1}{2}\mu_2\overline{v_2^2} = \cdots = rac{1}{2}\mu\overline{v^2} = rac{3}{2}kT \ P &= rac{2}{3}n_1\cdotrac{1}{2}\mu_1\overline{v_1^2} + rac{2}{3}n_2\cdotrac{1}{2}\mu_2\overline{v_2^2} + \cdots = P_1 + P_2 + \cdots \end{aligned}$$

自由度 (i):确定一物体在空间位置所需的独立坐标数

一、单原子分子的自由度(如He)

同质点,具有3个平动自由度, 用t=3表示.

二、刚性双原子分子的自由度(如 H₂)

质心平动自由度: t=3

绕通过质心的转轴转动的自由度: r=2

刚性双原子分子总自由度数: i=t+r=3+2=5

三、刚性三原子分子的自由度(如H₂O)

质心平动自由度: t=3

绕通过质心的转轴转动的自由度: r=3

刚性三原子分子总自由度数: i = t + r = 3 + 3 = 6

四、刚性多原子(三个以上)组成的分子的总自由度数同刚 性三原子分子:i=6

刚性分子的自由度i

	自由度	转动	平动
单原子分子	3	0	3
双原子分子	5	2	3
三原子(多原子)分子	6	3	3

能量均分定理

一、推导

$$ar{arepsilon}_k = rac{1}{2} \mu ar{v^2} = rac{1}{2} \mu (ar{v_x^2} + ar{v_y^2} + ar{v_z^2}) = rac{3}{2} k T$$
, $ar{v_x^2} = ar{v_y^2} = ar{v_z^2}$ $rac{1}{2} \mu ar{v_x^2} = rac{1}{2} \mu ar{v_y^2} = rac{1}{2} \mu ar{v_z^2} = rac{1}{2} k T$

即分子在每个平动自由度上均分能量为 $\frac{1}{5}kT$

二、能量按自由度均分原理:

处于平衡态的气体分子每一自由度(平动, 转动) 所占有的能量都为 $\frac{1}{5}kT$

三、理想气体内能

分子热运动的平均动能: $ar{arepsilon}_k = rac{i}{2}kT$

理想气体内能:系统中所有分子热运动动能之总和 (不包括分子间相互作用的能量)

 $1 ext{ mol }$ 理想气体的内能: $E_{ ext{mol}} = N_A rac{i}{2} kT = rac{i}{2} RT$

m kg 理想气体的内能: $E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$

例题: 一容器内装有理想气体,其密度1.24×10⁻² kg/m³,当温度为273 K,压强为1.013×10³ Pa时,试求: (1) 气体的摩尔质量,并确定它是什么气体? (2) 气体分子平均平动动能和转动动能各是多少? (3) 单位体积内分子的平动动能是多少? (4) 若该气体是0.3 mol,其内能是多少?

解: (1) 根据状态方程得

$$\begin{split} M &= \frac{m}{V} \frac{RT}{P} = \rho \frac{RT}{P} = 1.24 \times 10^{-2} \times \frac{8.31 \times 273}{1.013 \times 10^{3}} = \\ 28 \times 10^{-3} \text{ (kg/mol)} \end{split}$$

 N_2 和CO的摩尔质量均为 28×10^{-3} kg/mol, 该气体是 N_2 或CO。

(2) 气体平均平动动能和转动动能各是多少?

由于No和CO均是双原子分子气体,它们的自由度为

$$i=5,\;(t=3,r=2)$$
 ,

$$\bar{\varepsilon}_{k} + \bar{\omega} = \frac{3}{2}kT = 5.6 \times 10^{-21} \text{ (J)}$$

$$\bar{\varepsilon}_{k} = \frac{2}{2}kT = 3.7 \times 10^{-21} \; (\mathrm{J})$$

(3) 单位体积内分子的平动动能是多少?

单位体积内分子的总平动动能为:

$$n \cdot \frac{3}{2}kT$$
, $n = \frac{P}{kT}$,

$$\bar{\varepsilon}_{\vec{+}\vec{n}} = \frac{3}{2}P = \frac{3}{2} \times 1.013 \times 10^3 = 1.5 \times 10^3$$
 (J)

(4) 若该气体是0.3 mol, 其内能是多少?

根据内能公式得:

$$E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT = 1.7 \times 10^3 \text{ (J)}$$

例题:有两瓶不同的气体,一瓶是氦气,一瓶是氦气, 它们压强相同,但容积不同,则单位容积内的气体内能 是否相同?

解:

$$\begin{split} &\frac{E}{V}=\frac{m}{MV}\frac{i}{2}RT=\frac{\mu N}{\mu N_AV}\frac{i}{2}RT=\frac{n}{N_A}\frac{i}{2}RT=\frac{i}{2}nkT\\ &P=nkT\text{, }\frac{E}{V}=\frac{i}{2}P\text{, }i_{\mathrm{He}}=3\text{, }i_{\mathrm{N_2}}=5\\ &\frac{E_{\mathrm{He}}}{V_{\mathrm{He}}}\neq\frac{E_{\mathrm{N_2}}}{V_{\mathrm{Ne}}} \end{split}$$

问答题: (1) 当盛有理想气体的密封容器相对某惯性系匀速运动时, 能否说容器内分子的热运动速度相对这参照系也增大了,从而气体的 温度也因此升高了,为什么?

答:

(1) 公式
$$\frac{1}{2}\mu\bar{v^2} = \frac{3}{2}kT$$

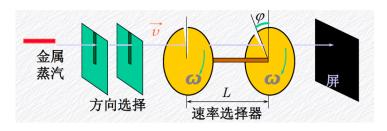
揭示了温度的微观本质,即温度仅是分子热运动的平均平动动能的量度, 与是否有定向运动无关,所以当容器发生定向运动时,虽然每个分子在此时原有的 热运动上 选加了定向运动,但不会因此而改变分子的热运动状态,所以气体温度不会升高。

问答题: (2)假如该容器突然停止运动,容器内气体的压强、温度是否变化,为什么?

答:容器突然停止运动时,分子的定向运动动能经过分子与容器壁的碰撞及分子间的 相互碰撞,从而发生能量的转化,定向运动的机械能转化为分子热运动动能,气体的内能 增加了,所以气体的温度升高了;由于容积不变,所以气体的压强也增大了。

- 理想气体压强公式: $P=rac{2}{3}nar{arepsilon}_k$ $ar{arepsilon}_k=rac{1}{2}\muar{v^2}$: 分子热运动平均 平动动能
- 理想气体温度公式: $\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT$
- 分子在每个自由度上均分能量为: $\frac{1}{2}kT$
- 理想气体的内能: $E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$

一、分子速率分布的测定--斯特恩实验



$$t_1=rac{L}{v}$$
, $t_2=rac{arphi}{\omega}$, 令 $t_1=t_2$, 得: $v=rac{L}{arphi}\omega$

只有满足此条件的分子才能同时通过两缝.

通过改变ω可获得不同速率区间的分子。

ニ、	速率分布函数	
ΔN :	$v ightarrow v + \Delta v$	的分子
数		

$$rac{\Delta N}{N}: v
ightarrow v + \Delta v$$
 的分子
数占总分子数的百分比

数占总分子数的百分比
$$rac{\Delta N}{N\Delta v}=f(v)$$
 $ext{3} \Delta v o 0$ 时 $ext{ $\Rightarrow f(v)=rac{dN}{Ndv}$ 速率分布函数(概率密度)$

分子速率分布的实验数据 速率区间(m/s) 百分数

速率区间(m/s)	百分数
< 100	1.4%
$100\sim 200$	8.1%
$200\sim300$	16.5%
$300 \sim 400$	21.4%
	~

$$400 \sim 500$$
 20.6%
 $500 \sim 600$ 15.1%
 $600 \sim 700$ 9.2%
 $700 \sim 800$ 4.8%

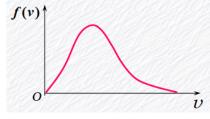
 $800 \sim 900$ 2.0% > 900 0.9%

速率在v附近,单位速率区间的分子数占总分子数的比率.

三、麦克斯韦分子速率分布律

(理想气体处于平衡态时,速率分布函数的数学形式)

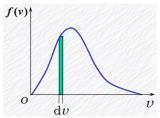
$$f(v)=4\pi\left(rac{\mu}{2\pi kT}
ight)^{3/2}e^{-rac{\mu v^2}{2kT}}v^2$$



讨论:

图中小矩形面积

$$f(v)dv = rac{dN}{Ndv} \cdot dv = rac{dN}{N}$$
表示在 $v o v + dv$ 的速率区间的分子数占 总分子数的百分比。



$$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \int_{v_1}^{v_2} rac{dN}{N}$$

 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间内的分子数占总分子数的百分比。

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

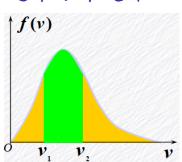
 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间内的总分子.

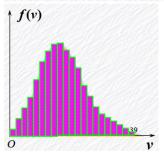
$$\int_0^\infty f(v)dv = 1$$

归一化条件:

曲线下的总面积

其物理意义是所有速率区间 内分子数百分比之和





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

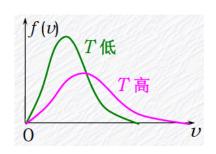
同种气体的分布函数和温度关 系

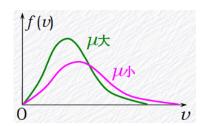
$$ar{\epsilon}_k = rac{3}{2}kT = rac{1}{2}\muar{v^2}$$

$$T\uparrow
ightarrow ar{v^2}\uparrow$$

相同温度下分布函数和分子质 量的关系

$$rac{3}{2}kT=rac{1}{2}\muar{v^2}$$
, 且与 T 相同 $\mu \uparrow
ightarrow ar{v^2} \downarrow$





四、麦克斯韦速率分布律的应用

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

平均速率

$$egin{array}{ll} ar{v} &=& rac{\int_0^\infty v dN}{N} = \int_0^\infty v rac{dN}{N dv} dv = \int_0^\infty v f(v) dv \ &=& \sqrt{rac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{rac{8kT}{\pi \mu}} \end{array}$$

方均根速率

$$egin{array}{lll} ar{v^2} &=& rac{\int_0^\infty v^2 dN}{N} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = rac{3RT}{M} \ \sqrt{ar{v^2}} &=& \sqrt{rac{3RT}{M}} = \sqrt{rac{3kT}{\mu}} \end{array}$$

最可几速率:与f(v)极大值对应的速率。

$$rac{\partial f(v)}{\partial v}=0 \Rightarrow v_p=\sqrt{rac{2RT}{M}}=\sqrt{rac{2kT}{\mu}}$$

物理意义:若把整个速率范围划分为许多相等的小区间,则分布在 v_p 所在区间的分子数比率最大。

讨论: 1. v_n , \overline{v} , $\sqrt{\overline{v^2}}$ 均与 \sqrt{T} 成正比, 与 \sqrt{M} 成反比

$$v_p = \sqrt{rac{2RT}{M}} = \sqrt{rac{2kT}{\mu}}$$
, $\overline{v} = \sqrt{rac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{rac{8kT}{\pi \mu}}$, $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{rac{3RT}{M}} = \sqrt{rac{3kT}{\mu}}$

2. 三种速率应用于不同的问题

 v_p : 用于表示理想气体的速率分布函数

$$f(v) = 4\pi \left(rac{\mu}{2\pi kT}
ight)^{3/2} e^{-rac{\mu v^2}{2kT}} v^2, \ v_p = \left(rac{2kT}{\mu}
ight)^{1/2}, \quad f(v) = rac{4}{\sqrt{\pi}v_p} rac{v^2}{v_p^2} e^{-rac{v^2}{v_p^2}}$$

 $\sqrt{\overline{v^2}}$: 计算分子的平均平动动能

 \overline{v} : 计算分子运动走过的平均路程

例题: 设 H_2 的温度为 300° C, 求速率在 3000~m/s 到 3010~m/s 之间的分子数 占总分子数的百分比.

解:

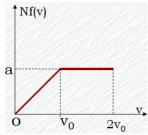
$$rac{\Delta N}{N}=f(v)\Delta v, \quad f(v)=rac{4}{\sqrt{\pi}v_p}rac{v^2}{v_p^2}e^{-rac{v^2}{v_p^2}}$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 2182 \; \mathrm{m/s}, \;\; v = 3000 \; \mathrm{m/s}, \;\; \Delta v = 10 \;\; \mathrm{m/s}$$

$$rac{\Delta N}{N} = rac{4}{\sqrt{\pi}}e^{-rac{3000^2}{2182^2}} \cdot rac{3000^2}{2182^2} \cdot rac{10}{2182} = 0.29\%$$

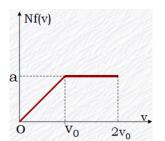
例题:有N个假想的气体分子,其速率分布如图所示。试求:

- (1) 纵坐标的物理意义,并 ${\bf h}N{\bf n}v_0$ 求a;
- (2) 速率在 $1.5v_0 \sim 2.0v_0$ 之间的分子数;
- (3) 分子的平均速率。



解: (1)
$$Nf(v) = N\frac{dN}{Ndv} = \frac{dN}{dv}$$
,

Nf(v)表示某一速率附近单位速率区间内的分子数



$$egin{aligned} Nf(v) &= rac{a}{v_0}v, & (0 < v < v_0); \ Nf(v) &= a, & (v_0 \leq v \leq 2v_0); \ Nf(v) &= 0, & (v > 2v_0) \end{aligned}$$

$$\int_0^\infty f(v)dv = \int_0^{v_0} rac{a}{Nv_0}vdv + \int_{v_0}^{2v_0} rac{a}{N}dv = 1, \; rak{3} : a = rac{2N}{3v_0}$$

(2) 速率在 $1.5v_0 \sim 2.0v_0$ 之间的分子数:

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

$$egin{array}{lll} \Delta N & = & \int_{1.5v_0}^{2.0v_0} dN = \int_{1.5v_0}^{2.0v_0} Nf(v) dv \ & = & \int_{1.5v_0}^{2.0v_0} a dv = rac{a}{2} v_0 = rac{N}{3} \end{array}$$

(3) 分子的平均速率

$$Nf(v) = rac{a}{v_0}v$$

$$Nf(v) = rac{a}{v_0}v$$
, $(0 < v < v_0);$

$$-\int_{1}$$

$$ar{v} = \int_0^\infty rac{v dN}{N} = \int_0^\infty v f(v) dv$$

$$egin{align} &=& \int_0^{v_0} rac{v dV}{N} = \int_0^{v_0} v f(v) dv \ &=& \int_0^{v_0} rac{a}{v_0 N} v^2 dv + \int_{v_0}^{2v_0} rac{a}{N} v dv \end{array}$$

$$Nf(v)=a$$
, $(v_0\leq v\leq 2v_0);$ $Nf(v)=0$,

 $(v > 2v_0)$

$$egin{align} &=& \int_0^{v_0} rac{a}{v_0 N} v^2 dv + \ &=& rac{11a}{c N} v_0^2 = rac{11}{c} v_0 \end{array}$$

例题: 写出速率 $v>v_0$ 的分子的平均速率表达式

解:

$$ar{v}=rac{\int_{v_0}^{\infty}vdN}{N}=rac{\int_{v_0}^{\infty}vf(v)Ndv}{N}=\int_{v_0}^{\infty}vf(v)dv,$$
 (错)

$$ar{v}=rac{\int_{v_0}^{\infty}vdN}{N'}=rac{\int_{v_0}^{\infty}vdN}{\int_{v_0}^{\infty}dN}=rac{\int_{v_0}^{\infty}vf(v)Ndv}{\int_{v_0}^{\infty}Nf(v)dv}=rac{\int_{v_0}^{\infty}vf(v)dv}{\int_{v_0}^{\infty}f(v)dv}$$

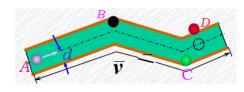
自由程 λ :分子连续两次碰撞之间所自由走过的路程。 平均自由程 $\bar{\lambda}$:自由路程的平均值。

平均碰撞次数 \bar{Z} : 一秒钟内一个分子与其它分子碰撞的平均次数

一、平均碰撞次数:

设分子的有效直径为d

设A分子以相对平均速 率 \overline{u} 运动,其它分子都不动



以A分子运动路径(折线)为轴线,作一半径为d,总长度为 \overline{u} 的圆管。 凡分子中心位于管内的分子(如B, C分子)都将在一秒内与A分子进行碰撞。

一秒钟内分子将与分子中心位于管内的所有分子进行碰 撞

则平均碰撞次数为: $\overline{Z} = n\overline{u}\pi d^2$

考虑其它分子都运动, $\overline{u}=\sqrt{2}\overline{v}$,则: $\overline{Z}=\sqrt{2}n\overline{v}\pi d^2$

二、平均自由程

$$\overline{Z}=\sqrt{2}n\overline{v}\pi d^2,\quad \overline{\lambda}=rac{\overline{v}}{\overline{Z}}=rac{1}{\sqrt{2}\pi d^2n}$$

$$P=nkT,\quad \overline{Z}=\sqrt{2}\pi d^2rac{P}{kT}\overline{v},\quad \overline{\lambda}=rac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2P}.$$

讨论:

$$egin{aligned} \overline{Z} &= \sqrt{2}\pi d^2 n \overline{v} = \sqrt{2}\pi d^2 rac{P}{kT} \overline{v}, \ \overline{v} &= \sqrt{rac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{rac{8kT}{\pi \mu}} \ \overline{Z} &\propto rac{P}{RT} \sqrt{rac{8RT}{\pi M}}, \ \overline{Z} &\propto rac{1}{\sqrt{T}}, \quad \overline{\lambda} &= rac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = rac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} \end{aligned}$$

- 1. 当T一定, $P \uparrow$, 则: $\overline{Z} \uparrow \overline{\lambda} \downarrow$
- 2. 当n一定, $T \uparrow$, 则: $\overline{Z} \uparrow \overline{\lambda}$ 不变
- 3. 当P一定, $T \uparrow$, 则: $\overline{Z} \downarrow \overline{\lambda} \uparrow$

例题:一定质量的某种理想气体,先经过等容过程使其热力学温度增高为原来的4倍,再经过等温过程使其体积膨胀为原来的2倍,则经此过程后;

(1) 分子的平均碰撞的频率变为原来的几倍?

解:

$$egin{aligned} \overline{Z} &= \sqrt{2}\pi n d^2 ar{v}, \,\, \overline{v} &= \sqrt{rac{8RT}{M\pi}} \ T_2 &= 4T_1, n_2 = rac{1}{2}n_1, \,\, rac{ar{Z}_2}{\overline{Z}_1} = 1 \end{aligned}$$

(2) 分子的平均自由程变为原来的几倍?

$$oldsymbol{ec{lpha}}: \quad ar{\lambda} = rac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}, \quad n_2 = rac{1}{2}n_1, \quad rac{\lambda_2}{ar{\lambda}_1} = 2$$