理想气体状态方程

$$\boxed{pV = \frac{m}{M}RT}$$

摩尔气体常量 $\boxed{R = 8.31\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}$

压强 $\boxed{p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_{\mathrm{k}}}$

温度 $\boxed{\bar{\varepsilon}_{\mathrm{k}} = \frac{1}{2}\mu\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT}$

$$k = \frac{R}{N_{\mathrm{A}}} = 1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

例5、某容器内分子数密度为$10^{26}m^{-3}$，每个分子的质量为$3\times10^{-27}kg$，设其中1/6分子数以速率$v=200ms^{-1}$垂直地向容器的一壁运动，而其余5/6分子或者离开此壁，或者平行此壁方向运动，且分子与容器壁的碰撞为完全弹性。问：

（1）每个分子作用于器壁 的冲量为多少？

$$I = 2\mu v$$

（2）每秒碰在器壁单位面积上的分子数n_0为多少？

$$n_0 = \frac{1}{6}n' = \frac{1}{6}nvts = \frac{1}{6}nv$$

（3）作用在器壁上的压强为多少？

$$P = \frac{F}{S} = \frac{NI/t}{s} = \frac{\frac{1}{6}nstvI}{st} = n_0 I$$

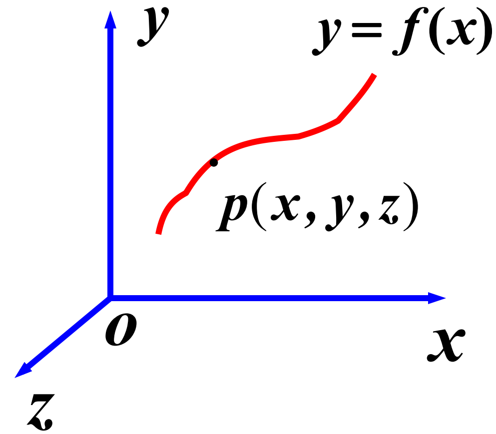
6-4　能量均分定理　理想气体的内能

一、自由度i — 确定一物体在空间的位置所需要的独立坐标数

1. 自由质点　$i=3\ (x,y,z)$　飞机

限制在平面或曲面上　$i=2\ (x,y)$　轮船

限制在直线或曲线上　$i=1\ (x)$　火车



2. 自由刚体

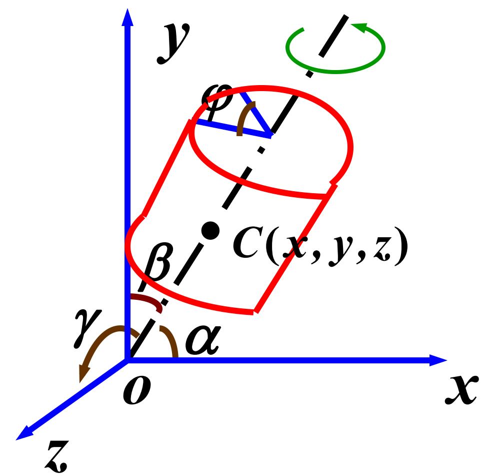
定质心　$i=3\ \ (x,y.z)$

定转轴方位　$i=2\ (\alpha,\beta,\gamma$ 取2个$)$

$$\because \cos^2\alpha+\cos^2\beta+\cos^2\gamma=1$$

绕轴转　$i=1\ (\varphi)$

$$i=\begin{cases}3 & \text{平动}\\ 3 & \text{转动}\end{cases}\quad\Rightarrow i=6$$



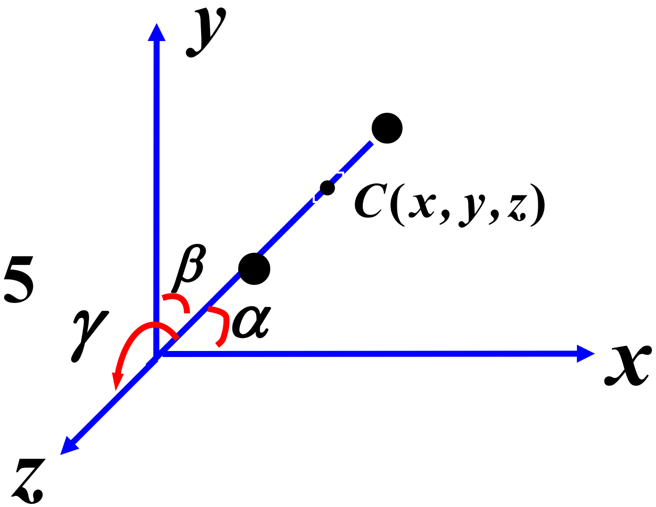
3. 分子的自由度

单原子分子 $(\mathrm{H_e}, \mathrm{N_a})$ $i=3$

双原子分子$(\mathrm{O_2}, \mathrm{H_2})$ 平动 $i=3$

转动 $i=2$

$\Big\}\, i=5$



多原子分子 $(\mathrm{H_2O})$ $i=6$

二、能量均分定理

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}\mu\overline{\upsilon^2} = \frac{1}{2}\mu\overline{\upsilon_x^2} + \frac{1}{2}\mu\overline{\upsilon_y^2} + \frac{1}{2}\mu\overline{\upsilon_z^2}$$

$$\frac{1}{2}\mu\overline{\upsilon_x^2} = \frac{1}{2}\mu\overline{\upsilon_y^2} = \frac{1}{2}\mu\overline{\upsilon_z^2} = \frac{1}{2}\mu(\frac{1}{3}\overline{\upsilon^2}) = \frac{1}{3}(\frac{1}{2}\mu\overline{\upsilon^2}) = \frac{1}{3}(\frac{3}{2}kT) = \frac{1}{2}kT$$

每一种运动都不比其他运动占优势

每一种运动某一自由度上的能量不比其他运动某一自由度能量占优势

$\frac{1}{2}kT$ 一个自由度上的平均动能

$\frac{i}{2}kT$ 一个分子的平均总动能

三、理想气体内能

$$\text{气体内能}\begin{cases}\text{各种动能之和}\\ \text{各种势能之和}\end{cases}$$

对理想气体，内能＝所有分子的动能之和

1 mol理想气体 N_A个分子

$N_A\frac{i}{2}kT=\frac{i}{2}RT$ 1mol 理想气体内能

质量m，摩尔质量M， $\boxed{E=\frac{m}{M}\frac{i}{2}RT}$

1. 对一定质量的理想气体 $E\propto T$

若ΔT $\Delta E=\frac{m}{M}\frac{i}{2}R\Delta T$

2. 内能与力学中机械能不同

例1 根据能量按自由度均分原则，当温度为T 时，可得出以下计算公式：

(1) 一个分子平均动能 $\frac{i}{2}kT$ _______，

(2) 一摩尔理想气体内能 $\frac{i}{2}RT$ _______，

(3) 一摩尔氧气的平均转动动能 RT _______，

平均平动动能 $\frac{3}{2}RT$ _______。

例2. 两瓶气体(氦、氮), 压强相同, 分子的平均平动动能相同, 体积不同, 则

单位体积的分子数______相同

$p = nkT$

单位体积的气体质量______不同

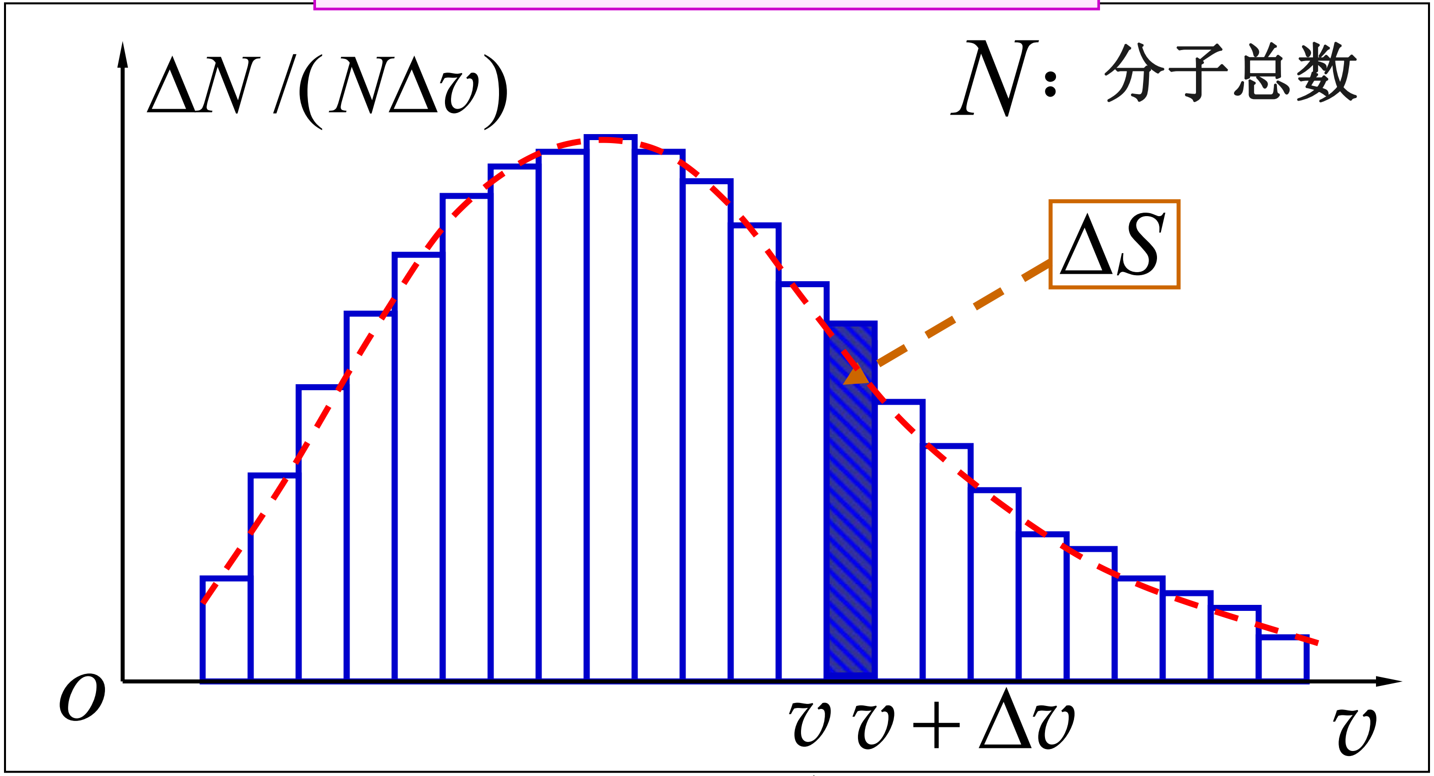
$$\frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

单位体积的气体内能_____不同

$$\frac{m}{M}\frac{i}{2}RT/V = \frac{i}{2}pV/V = \frac{i}{2}p$$

6.5麦克斯韦速率分布率

分子速率分布图

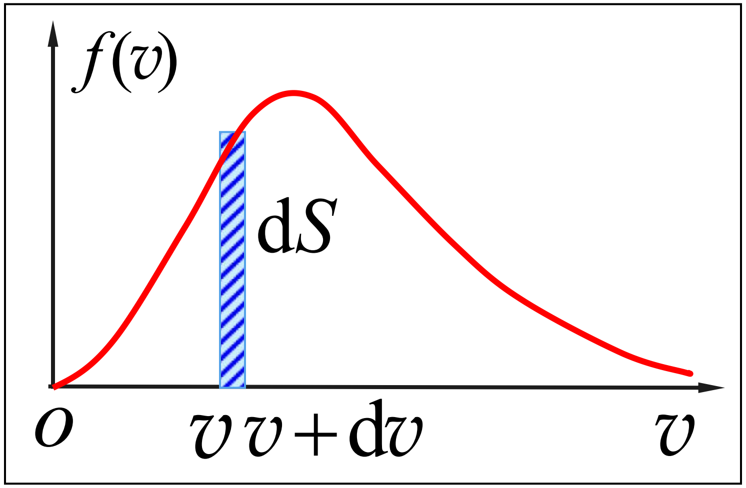


ΔN 为速率在 $v \longrightarrow v+\Delta v$区间的分子数.

$$\Delta S = \frac{\Delta N}{N}$$

表示速率在 $v \longrightarrow v+\Delta v$ 区间的分子数占总数的百分比.

分布函数 $f(v)=\lim\limits_{\Delta v\to 0}\dfrac{\Delta N}{N\Delta v}=\dfrac{1}{N}\lim\limits_{\Delta v\to 0}\dfrac{\Delta N}{\Delta v}=\dfrac{1}{N}\dfrac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}v}$



物理意义

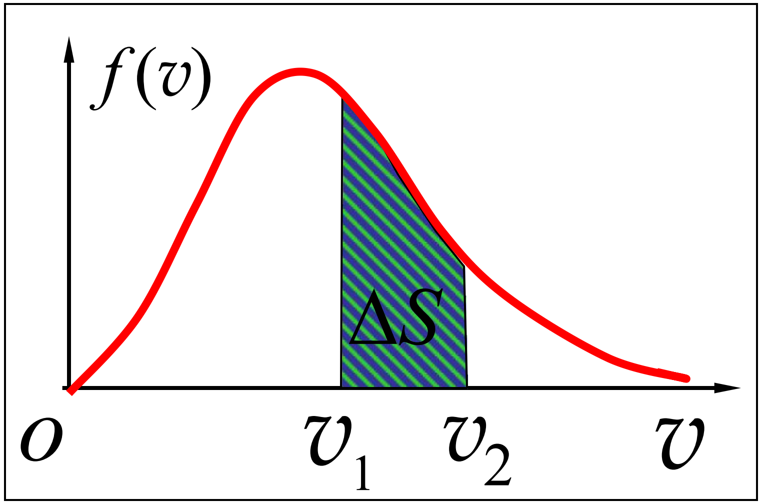
表示在温度为 T 的平衡状态下，速率在 v **附近**单位速率区间 的分子数占总数的百分比 .

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

表示速率在 $v\to v+\mathrm{d}v$ 区间的分子数占总分子数的百分比 .

◆ **归一**化条件

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



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

速率位于$v \to v+\mathrm{d}v$ 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$\Delta N = \int_{v_1}^{v_2} N f(v)\mathrm{d}v$

速率位于$v_1 \to v_2$ 区间的分子数占总数的百分比

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

二、麦克斯韦气体速率分布定律

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

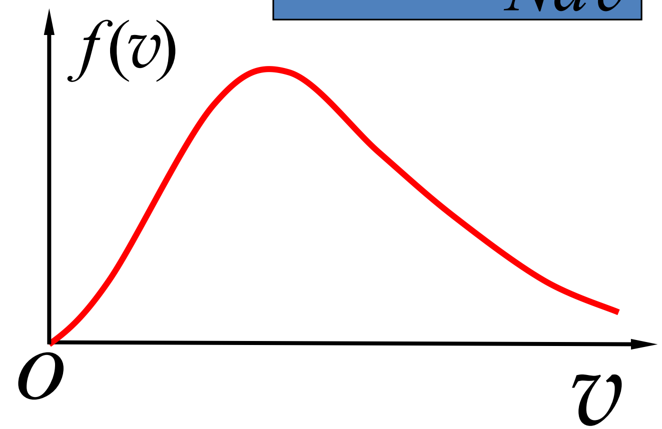
$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi} v_p} \frac{v^2}{v_p^2} e^{-\frac{v^2}{v_p^2}}$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

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

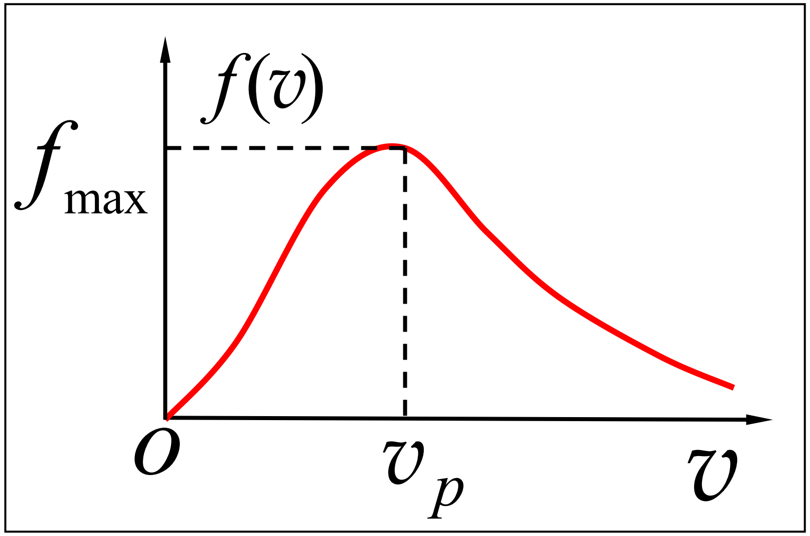
反映理想气体在热动平衡条件下，各速率区间分子数占总分子数的百分比的规律．

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



三、三种统计速率(麦氏分布)

1）最概然速率 v_p



$$\left.\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v}\right|_{v=v_\mathrm{p}}=0$$

根据分布函数求得

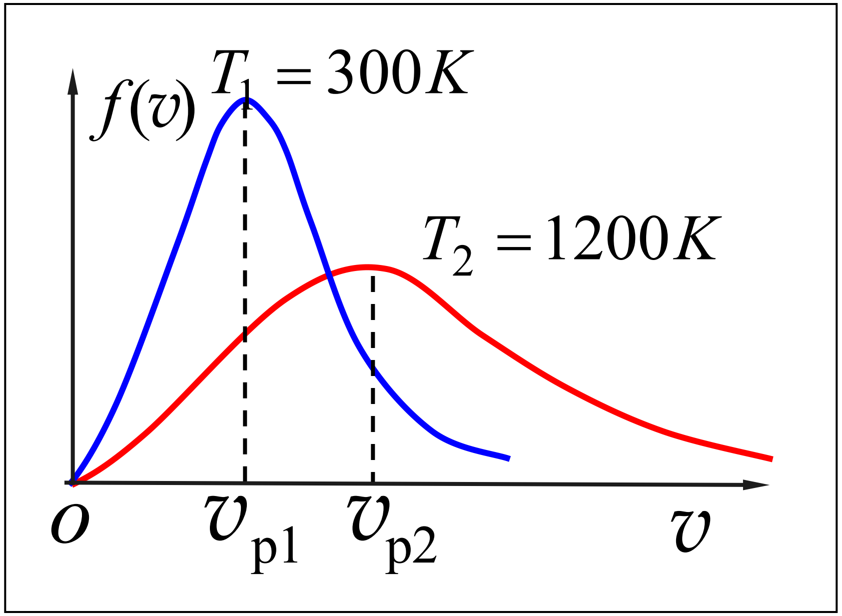
$$v_\mathrm{p}=\sqrt{\frac{2RT}{M}}\approx 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

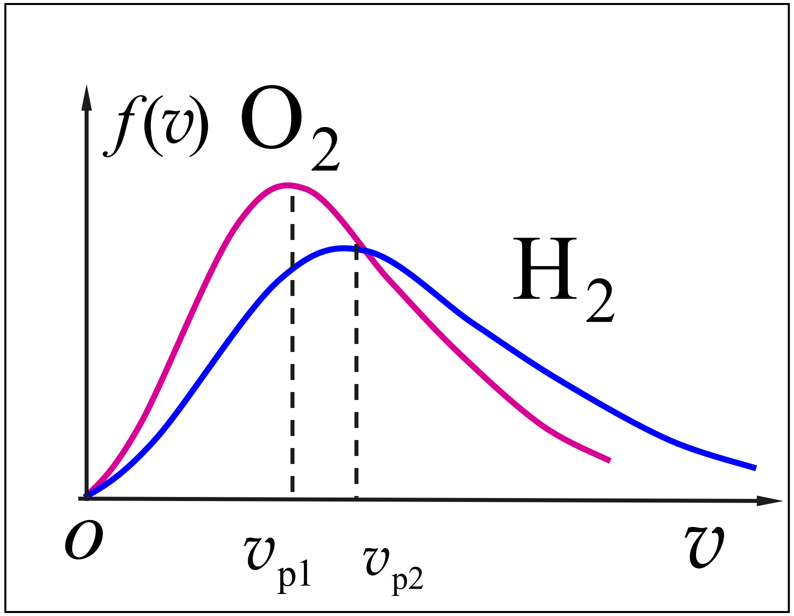
$$\therefore v_\mathrm{p}=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

物理意义

气体在一定温度下分布在最概然速率 v_p 附近单位速率间隔内的相对分子数最多 .

$$v_{\mathrm{p}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$





N_2 分子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

例1　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？

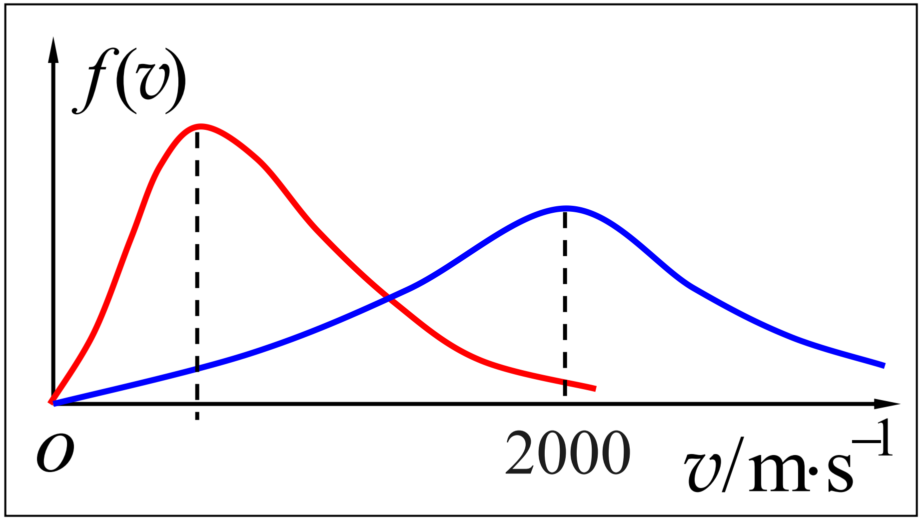
（A） v_p是气体分子中大部分分子所具有的速率.

（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.

例2 如图示两条 $f(v)\sim v$ 曲线分别表示氢气和氧气在同一温度下的麦克斯韦速率分布曲线， 从图上数据求出氢气和氧气的最可几速率 .



$$v_p=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\because M(H_2)<M(O_2)$$

$$\therefore v_p(H_2)>v_p(O_2)$$

$$\therefore v_p(H_2)=2000\mathrm{m/s}$$

$$\frac{v_p(H_2)}{v_p(O_2)}=\sqrt{\frac{M(O_2)}{M(H_2)}}=\sqrt{\frac{32}{2}}=4$$

$$\therefore v_p(O_2)=500\mathrm{m/s}$$

[例3]　设 H_2的温度为$300^{0}C$，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：根据麦克斯韦速率分布函数 $f(v)=\dfrac{4}{\sqrt{\pi}v_p}\dfrac{v^2}{v_p^{\ 2}}e^{-\frac{v^2}{v_p^{\ 2}}}$

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

其中：$v_P=\sqrt{\dfrac{2RT}{M}}=2182\, {}^{m}\!/\!_{s}$

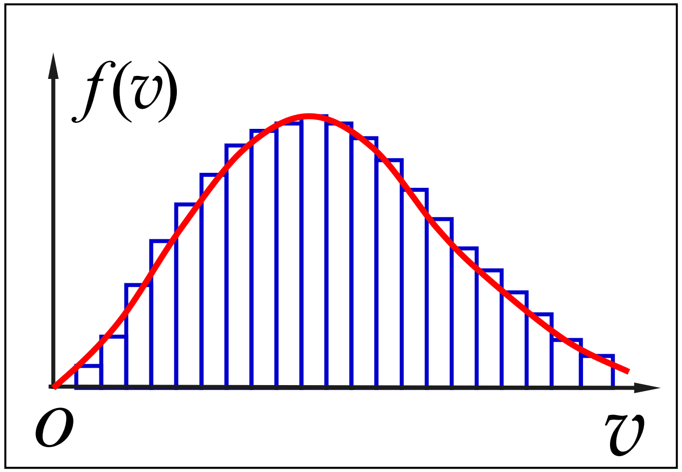
$v=3000\, {}^{m}\!/\!_{s}$　，$\Delta v=10\, {}^{m}\!/\!_{s}$

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

2）平均速率 $\overline{v}$

$$\overline{v}=\frac{v_1\mathrm{d}N_1+v_2\mathrm{d}N_2+\cdots+v_i\mathrm{d}N_i+\cdots+v_n\mathrm{d}N_n}{N}$$

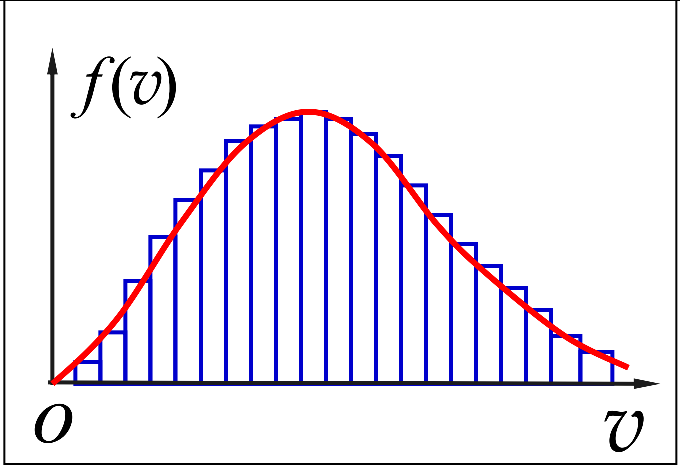
$$\overline{v}=\frac{\int_0^N v\mathrm{d}N}{N}=\frac{\int_0^\infty vNf(v)\mathrm{d}v}{N}$$



$$\overline{v}=\int_0^\infty vf(v)\mathrm{d}v=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\boxed{\overline{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\approx 1.60\sqrt{\frac{RT}{M}}}$$

3）方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$



$$\overline{v^2}=\frac{\int_0^N v^2\mathrm{d}N}{N}=\frac{\int_0^\infty v^2 Nf(v)\mathrm{d}v}{N}$$

$$\boxed{\overline{v^2}=\frac{3RT}{M}}$$

$$\left\{\begin{array}{l}\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\dfrac{3RT}{M}}\\[2ex] \overline{v}=\sqrt{\dfrac{8RT}{\pi M}}\\[2ex] v_{\mathrm{p}}=\sqrt{\dfrac{2RT}{M}}\end{array}\right.$$

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

(麦氏速率分布)

例4一容器内盛有密度为ρ的单原子理想气体, 其压强为p，此气体分子的方均根速率为________，单位体积内气体的内能是________。

$$\sqrt{\overline{\upsilon^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$pV=\frac{m}{M}RT \Rightarrow p=\frac{\rho}{M}RT \Rightarrow \sqrt{\frac{RT}{M}}=\sqrt{\frac{p}{\rho}}$$

$$\therefore \sqrt{\overline{\upsilon^2}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$$

$$E=\frac{m}{M}\frac{i}{2}RT=\frac{3}{2}pV \qquad E/V=\frac{3}{2}p$$