

气体（大量分子）

实验定律（P、T）

气体分子遵循力学规律

大量分子无法精确描述

统计规律

统计平均值

气体动理论

理想气体状态方程——在平衡态时宏观实验规律

$$PV = \nu RT = \frac{m}{M} RT \Rightarrow \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1}$$

例1（习题1） 水银气压计中混进了一个气泡，因此它的读数比实际气体小些，当精确的气压计的水银柱为0.768m时，它的水银柱只有0.748m高，此时管中水银面到管顶距离为0.08m，试问此气压计的水银柱为0.734m高时，实际的气压是多少？

（把空气当作理想气体，并设温度不变）。

解： 设第一次测得的空气泡的压强 $P_1 = (0.768 - 0.748)d_{\text{汞}} = 0.02d_{\text{汞}}$

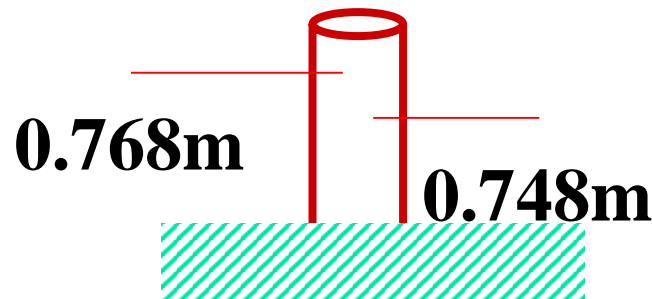
体积 $V_1 = 0.08S$ （ S 为截面积）

第二次测得空气泡的体积 $V_2 = (0.748 - 0.734 + 0.08)s = 0.094S$

第二次测得空气泡的压强 $P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{0.02d_{\text{汞}} \times 0.08S}{0.094S} = 0.017d_{\text{汞}}$

第二次测得实际压力

$$\begin{aligned} P_2 &= 0.734d_{\text{汞}} + 0.017d_{\text{汞}} \\ &= 0.751 \times 1.33 \times 10^5 = 0.999 Pa \end{aligned}$$



二、理想气体的压强公式和温度

1、理想气体的微观模型

- (1) 分子大小不计
- (2) 气体分子间及气体分子与容器壁分子间除了碰撞外，不计相互作用
- (3) 分子的碰撞是弹性碰撞，遵循动量守恒和动能守恒定律
- (4) 不计分子重力

——理想气体是自由地、无规则运动的弹性质点的集合

2、统计假设：

- 1) 分子处在空间的任意位置的概率相同，且均匀分布

$$n \text{ 个} / \text{m}^3 = C$$

- 2) 每个分子向各方向运动的几率相同

2) 每个分子向各方向运动的概率相同

$$\vec{V}_i = v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k}$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum v_{ix}^2}{N} \quad \overline{v_y^2} = \frac{\sum v_{iy}^2}{N} \quad \overline{v_z^2} = \frac{\sum v_{iz}^2}{N}$$

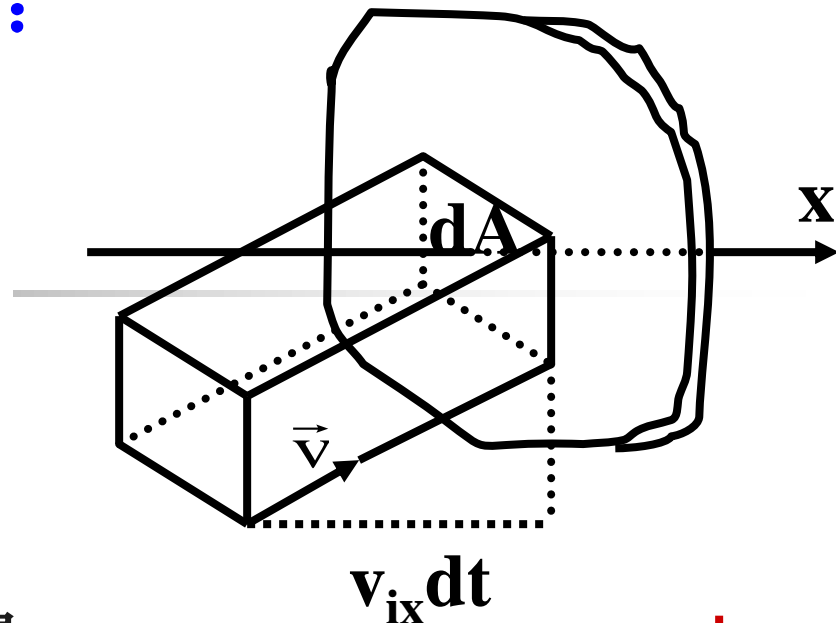
$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

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

$$\Rightarrow \overline{v_i^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (i = x, y, z)$$

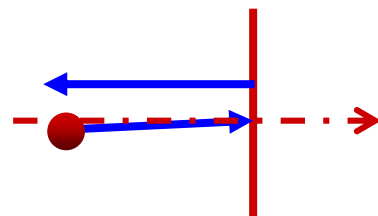
3、理想气体压强公式的推导：

平衡态下，器壁各处压强相等，取直角坐标系，在垂直于 x 轴的器壁上任取一小面积 dA ，计算其所受的压强（如右图）



分子在一次碰撞中受到的冲量

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



分子在对 dA 的一次碰撞中施于 dA 的冲量 $2\mu v_{ix}$

dt 时间内，碰到 dA 面的第 i 组分子数 $n_i v_{ix} dA dt$

dt 时间内，碰到 dA 面的第 i 组分子施于 dA 的冲量为

$$n_i v_{ix} dA dt (2\mu v_{ix})$$

dt时间内，与dA相碰撞的所有分子施于dA的冲量为

$$dI = \sum_{i(v_{ix} > 0)} 2\mu n_i v_{ix}^2 \cdot dt \cdot dA$$

注意： $v_{ix} < 0$ 的分子不与dA碰撞。

容器中气体无整体运动，平均来讲 $v_{ix} > 0$ 的分子数等于 $v_{ix} < 0$ 的分子数

$$\Rightarrow dI = \frac{1}{2} [\sum_i 2\mu n_i v_{ix}^2 dt \cdot dA] = \sum_i \mu n_i v_{ix}^2 dt \cdot dA$$

dA面所受到的压强

$$= \bar{F} dt$$

$$P = \frac{\bar{F}}{dA} = \frac{dI}{dt dA} = \sum_i n_i \mu v_{ix}^2 = n \mu \overline{v_x^2}$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n} \Rightarrow n \overline{v_x^2} = \sum_i n_i v_{ix}^2$$

根据统计假设:分子向各方向运动的几率相同

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

分子的平均平动动能

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2} \mu \overline{v^2}$$

理想气体压强:

$$P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k}$$

宏观可测量量

微观量的统计平均值

- 压强是大量分子对时间、对面积的统计平均结果。

4、温度的微观意义

$$P = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$$

若已知分子总数 N

令粒子数密度

$$n = \frac{N}{V} \text{ 个} / \text{m}^3$$

玻尔兹曼常数

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \frac{N\mu}{N_A\mu} \frac{RT}{V} = nkT \\ P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k} \end{array} \right. \Rightarrow \overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2} kT$$

温度平均的标志了系统内分子热运动的剧烈程度

注意：

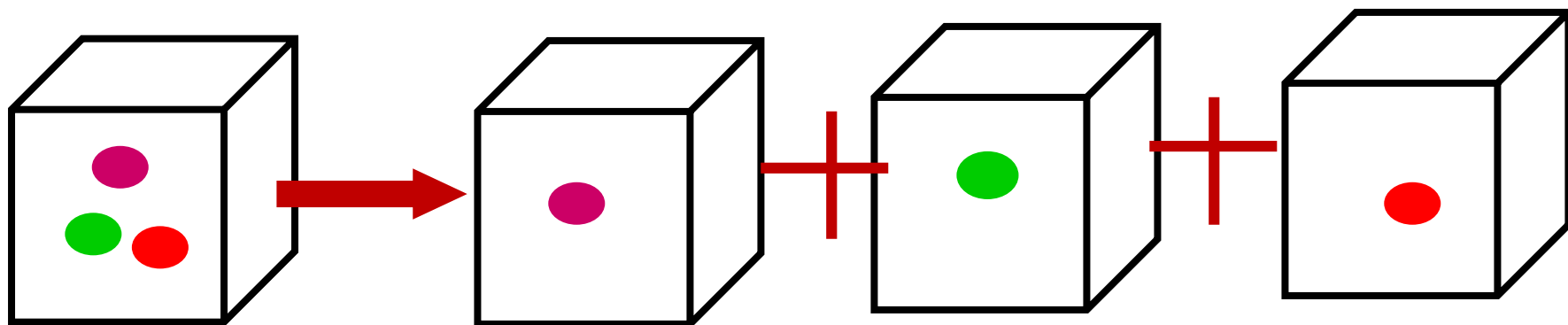
上页 下页

(1) 单个分子的运动具有极大的偶然性，而大量无规则运动的分子整体却有确定的规律，它遵循统计规律

(2) 压强公式及温度的统计解释的正确性无法用实验来直接证明，但可由导出的理想气体方程及道耳顿分压实验定律得到证明

道耳顿分压实验定律—— 在相同的温度下，混合理想气体的总压强等于各组分气体分压强之和。

$$T=C \text{ 时, } P=P_1+P_2+\dots+P_n$$



设系统由不同气体混合组成:

各组分的质量 $m_1 \quad m_2 \quad m_3 \dots$

相应的摩尔质量: $M_1 \quad M_2 \quad M_3 \dots$

$$P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k}$$

$$P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k} = \frac{2}{3} (n_1 + n_2 + \dots + n_n) \overline{\varepsilon_k} (= \frac{3}{2} kT)$$

$$= kT (n_1 + n_2 + n_3 \dots + n_n) \quad (n = \frac{m}{M} \frac{N_A}{V})$$

$$= \sum \frac{m_i}{M_i} \frac{N_A kT}{V} \quad (R = N_A k)$$

$$= \sum \frac{m_i}{M_i} \frac{RT}{V} \left(PV = \frac{m}{M} RT \right) = \sum P_i$$

例、一定的理想气体 $T=C$ 时，其 P 随体积的减少而增大。
当 $V=C$ 时， P 随温度的升高而增大。从微观的角度看，
这两种过程有何区别？

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\begin{array}{ll} T = C & V \downarrow \rightarrow P \uparrow \\ V = C & T \uparrow \rightarrow P \uparrow \end{array}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$T=C$: V 减少 $\rightarrow n$ 增大 \rightarrow 单位时间内分子碰撞器壁的次数增多 $\rightarrow P$ 增大。 $P=nkT$

$V=C$: T 升高 \rightarrow 分子热运动加剧

单位时间内分子碰撞器壁的次数增多 $\rightarrow P$ 增大

分子的平均平动动能增大，分子每次碰撞器壁时施于器壁的平均冲量增大 $\rightarrow P$ 增大。

三、能量均分定理 (equipartition theorem)

1、**自由度**——在力学中，自由度是指决定一个物体空间位置所需要的独立坐标数.



飞机：自由度为**3**
(经度、纬度、高度)



火车：被限制在一曲线上运动，自由度为**1**；



轮船：被限制在一曲面上运动，自由度为**2**
(经度、纬度)

单原子分子 ——自由运动质点

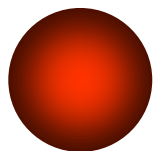
刚性双原子分子

——两个被看作质点的原子被一条几何线连接

刚性多原子分子

——质心的平动和绕过质心任一轴的转动

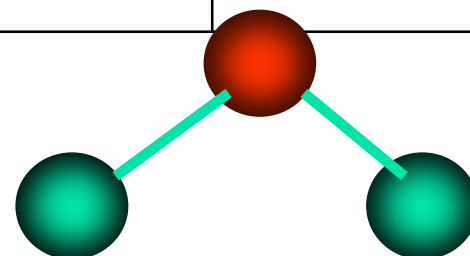
	自由度	转动	平动
单原子分子	3	0	3
双原子分子	5	2	3
三原子(多原子)分子	6	3	3



单原子分子

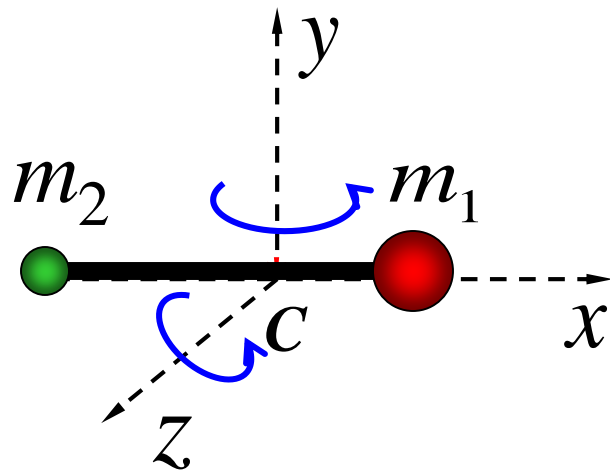


双原子分子

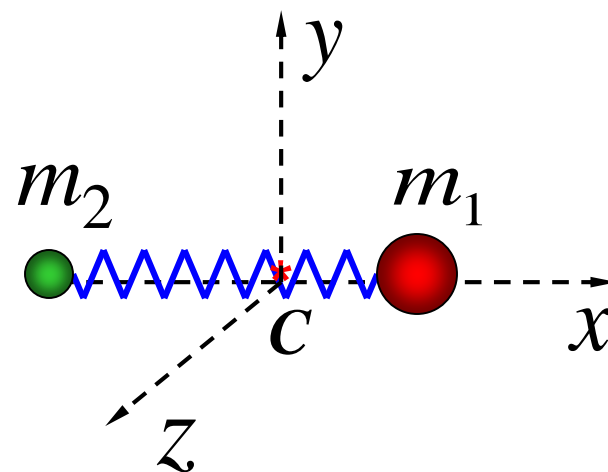


多原子分子

刚性双原子分子



非刚性双原子分子



2、能量按自由度均分原理：

按照统计假设，在平衡态下理想气体分子无规则运动的结果使任何一种运动都不会比其他运动占优势，机会是均等的。平均来说，整个动能由每个自由度均匀承担。

分子的平均平动动能

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

分子的一个平动自由度的平均动能 $\varepsilon = \frac{1}{2} kT$

分子的一个自由度的平均动能 $\varepsilon = \frac{1}{2} kT$

若令 i 为分子的自由度数

分子的平均动能(平动、转动)

$$\varepsilon = \frac{i}{2} kT$$

3、理想气体的内能：

i 表示一个分子的总自由度

N 表示气体分子的总数

ν 表示气体总摩尔数

$$E = N\left(\frac{i}{2}kT\right) = \nu N_A \frac{i}{2}kT = \frac{m}{M} \frac{i}{2}RT$$

内能的变化：
$$\Delta E = \frac{m}{M} \frac{i}{2}R\Delta T$$

注意：1、适用平衡态、大量分子系统

2、内能是气体状态的单值函数 $E = E(T)$

3、在实际上当 $T = 0$ ， $E \neq 0$ （已不是气态！）

量子力学可以证明，当 $T = 0$ 时仍有零点能存在。

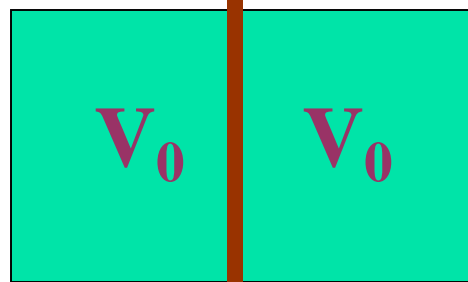
例3、用绝热材料制成一个容器，被绝热板隔成A、B两部分体积为 V_0 。A内储有1mol的单原子理想气体，B内储有2mol的双原子理想气体

(1) 若A、B的压强均为 P_0 ，则两种气体各自的内能为多少？

(2) 若将隔离板抽掉，则两种气体混合后处于平衡时的温度和压强各为多少？

解： (1)

[上页](#) [下页](#)



$$E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$$

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

$$E_A = \frac{m}{M} \frac{3}{2} RT_A = \frac{3}{2} P_0 V_0$$

$$E_B = \frac{m}{M} \frac{5}{2} RT_B = \frac{5}{2} P_0 V_0$$

(2) $E = E_A + E_B$

$$\frac{3}{2} RT + 2 \frac{5}{2} RT = 4 P_0 V_0$$

$$(2) \quad \frac{3}{2}RT + 2\frac{5}{2}RT = 4P_0V_0$$

$$\Rightarrow T = \frac{8P_0V_0}{13R}$$

$$P_1 = \frac{RT}{2V_0} \qquad P_2 = \frac{2RT}{2V_0}$$

$$P = P_1 + P_2 = \frac{12}{13}P_0$$

四、麦克斯韦速率分布函数 (Maxwell speed distribution)

大量分子看作小球 总分子数 N

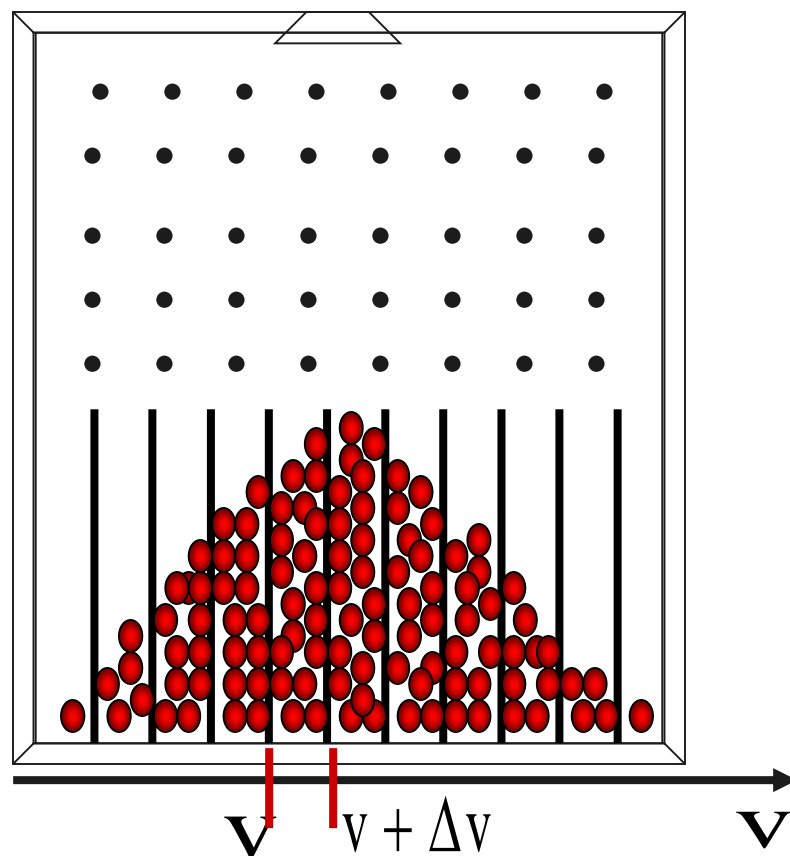
设 ΔN 为具有速度 $v \rightarrow v + \Delta v$ 分子数。

ΔN 有分布规律与速度有关

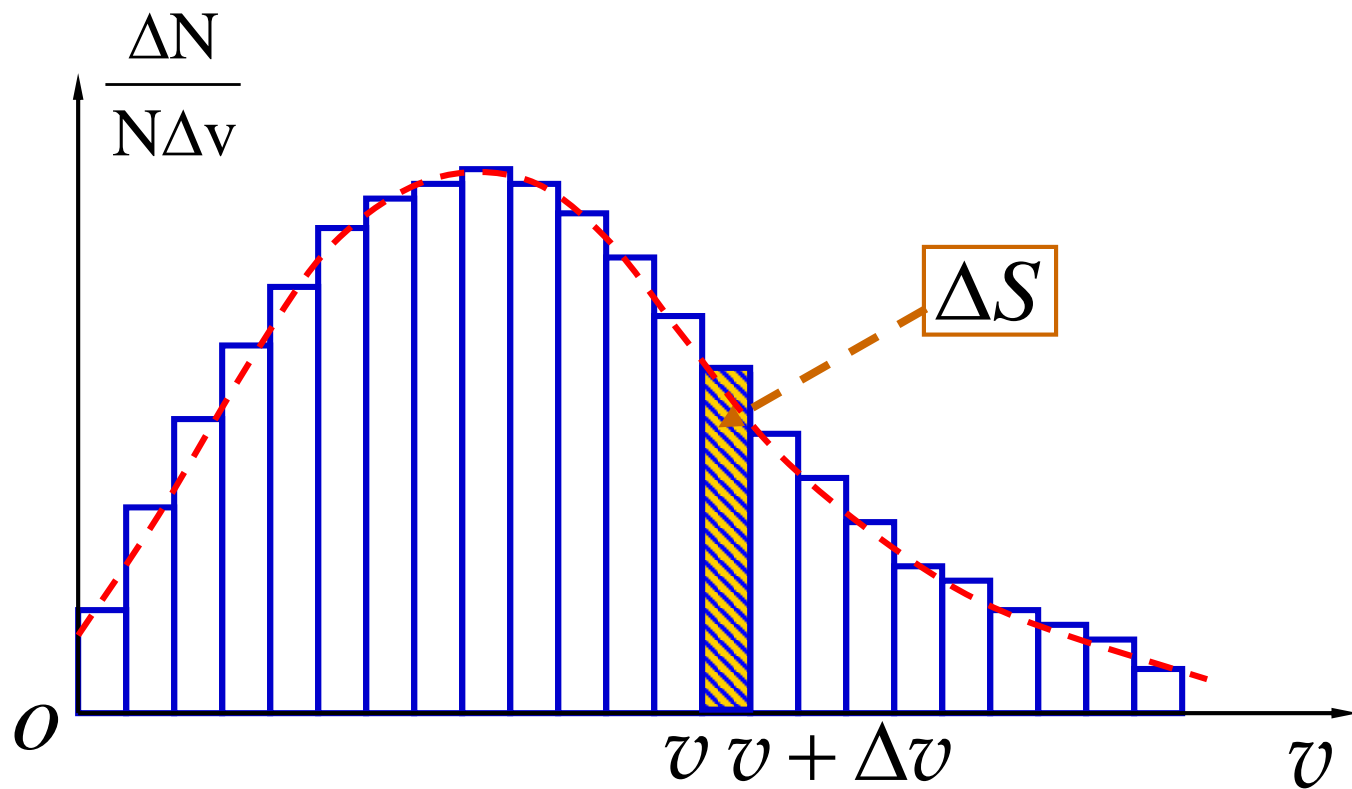
$\frac{\Delta N}{N}$ 分子数占总分子数的比例

考虑 Δv 的区间大小的因素

$$\Delta v \uparrow \rightarrow \frac{\Delta N}{N} \uparrow \Rightarrow \frac{\Delta N}{N \Delta v}$$



分子速率分布图 N分子总数

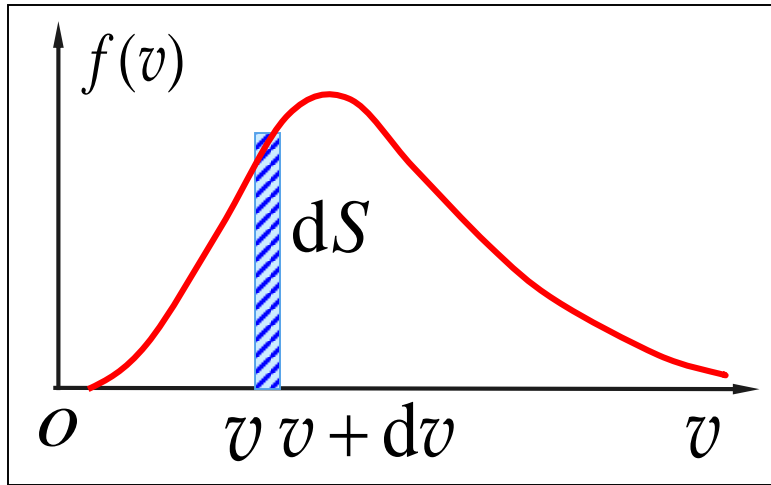


$\Delta S = \frac{\Delta N}{N}$ 表示速率在 $v \rightarrow v + \Delta v$ 区间的分子数占总数的百分比。

当 $\Delta v \rightarrow 0$ $\frac{\Delta N}{N\Delta v}$ 的极限值变成与 v 有关的连续函数

1、速率分布函数

$$f(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{N \Delta v} = \frac{1}{N} \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta v} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$$



物理意义:

1) 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比例。

2) 表示气体分子的速率处于v 附近单位速率区间的概率。

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv (= dS) \quad \text{——速率位于 } v \rightarrow v + dv \text{ 内分子数占总分子数的比例}$$

归一化条件 $\int_0^{\infty} \frac{dN}{N} = \int_0^{\infty} f(v)dv = 1 (= S)$

计算与速度有关的量平均值

平均速度: $v dN = v N f(v) dv$

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

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

分子的平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_k = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} \mu v^2 f(v) dv$

在 v_1 — v_2 之间分子的速度平均值

$$v dN = v N f(v) dv$$

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

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