第十一章　气体动理论　第二讲

11.4　能量按自由度均分原理

11.5　麦克斯韦速率分布定律

11.7　气体分子的平均自由程

11.4 能量按自由度均分原理

- 自由度
- 能量均分原理
- 理想气体的内能


ANA
ANA

自由度(degree of freedom)：

确定物体空间位置所需独立坐标的数目。

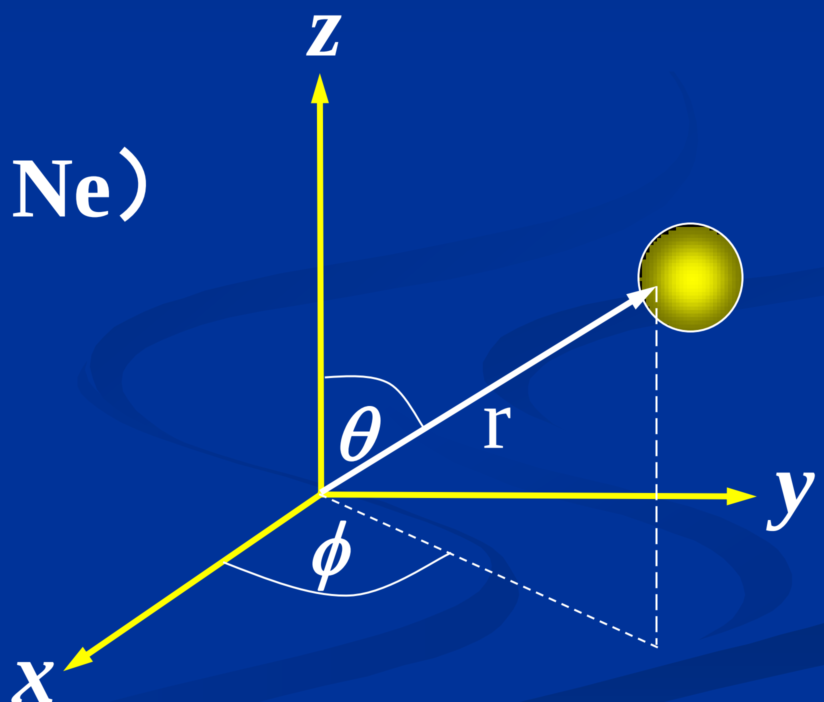
一、气体分子的自由度

1、单原子分子（如 He，Ne）

平动自由度 $t=3$

(x,y,z)

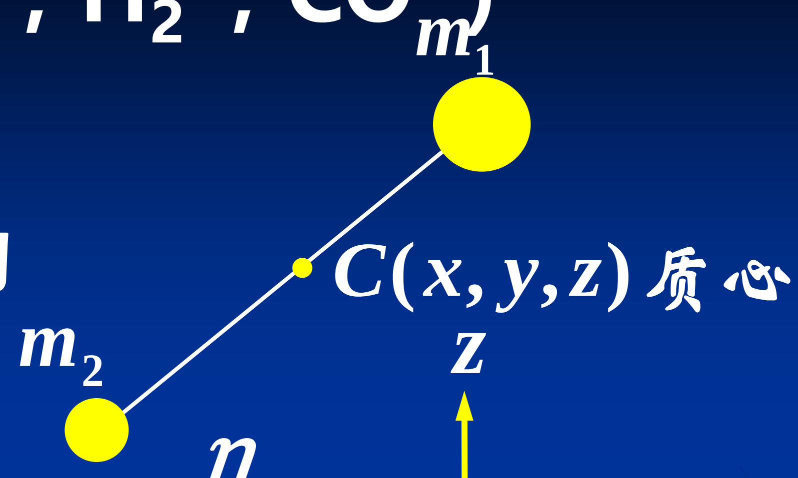
或：(r,θ,ϕ)



2、双原子分子（如 O_2，H_2，CO）

平动 + 转动 + 振动

刚性分子：平动 + 转动

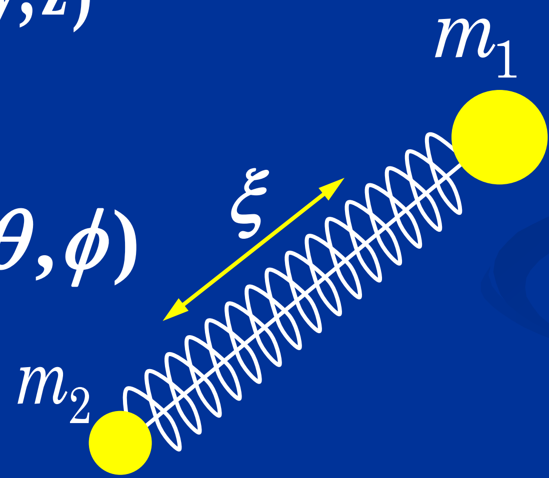


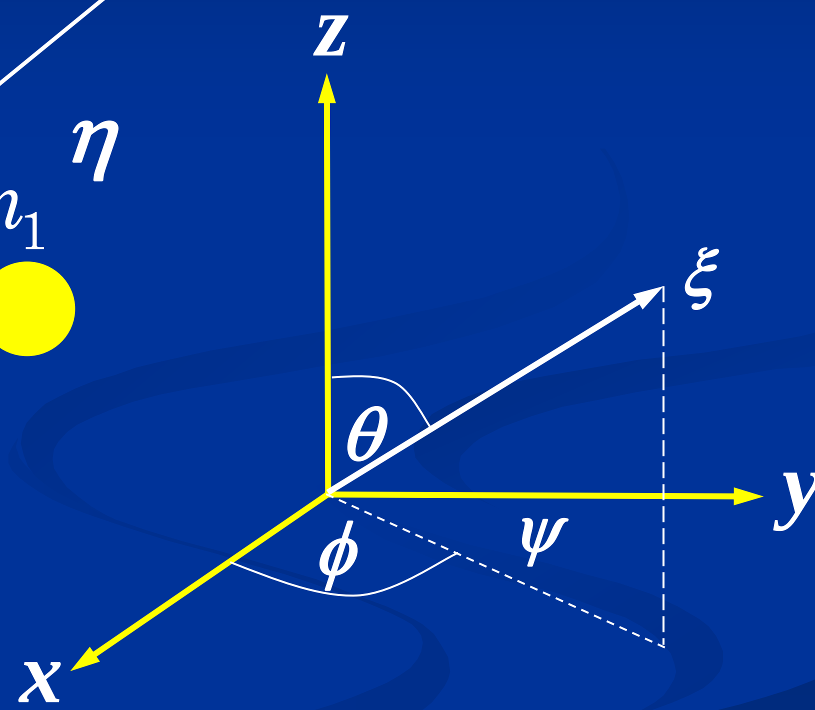
● 平动自由度

$t=3,\ (x,y,z)$

● 转动自由度

$r=2,\ (\theta,\phi)$





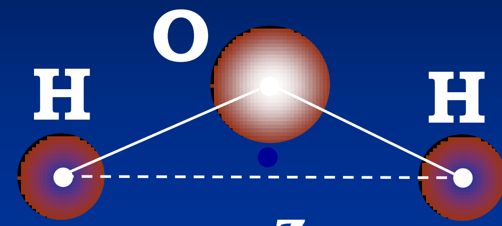
（非刚性分子）

● 振动自由度 $s=1$

3、多原子分子

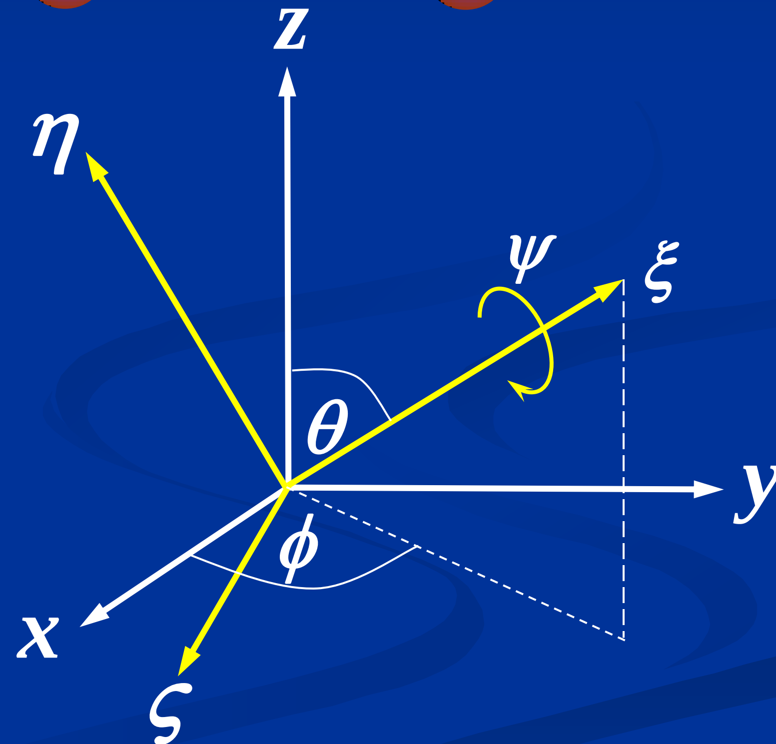
平动 + 转动 + 振动

（1）平动自由度 $t=3$



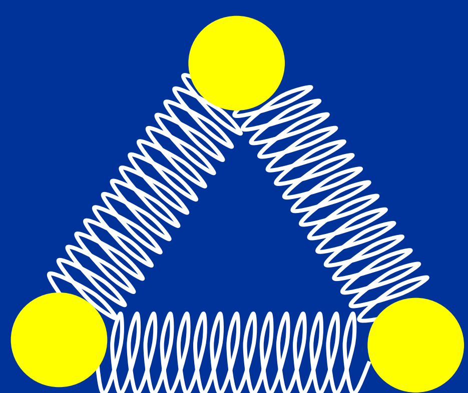
（2）转动自由度

$$r=3,\ (\theta,\phi,\psi)$$



（3）振动自由度 $s=3n-6$

组成分子的原子个数



总结:分子的自由度

分子种类 \ 自由度		t 平动	r 转动	s 振动	$i=t+r+s$
单 原 子 分 子		3	0	0	3
双原子分子	刚性	3	2	0	5
	非刚性	3	2	1	6
多原子分子	刚性	3	3	0	6
	非刚性	3	3	$3n-6$	$3n$

注：常温下分子看成是刚性分子,，以后不考虑振动自由度

二、能量均分原理

在温度 T 的**平衡态**下，物质（气体、液体和固体）分子每一个自由度的**平均动能**都相等，而且都等于 $\frac{1}{2}kT$。

物理解释：分子的**各向同性**+分子**频繁碰撞**，统计地看，能量在各个自由度上均分。

分子运动总平均能量：

$$\bar{\varepsilon}=\frac{i}{2}kT,\qquad i=t+r+2s$$

三、理想气体的内能 ——分子能量的总和

* 1摩尔理想气体内能 $\cancel{N_0}\cdot\frac{i}{2}\left(\frac{R}{\cancel{N_0}}\right)T=\frac{i}{2}RT$

* ν摩尔理想气体内能 $E=\nu\cdot\frac{i}{2}RT,\nu=\frac{M}{\mu}$

单原子分子	双原子分子	多原子分子
$E=\nu\cdot\frac{3}{2}RT$	$E=\nu\cdot\frac{5}{2}RT$	$E=\nu\cdot\frac{6}{2}RT$

结论：理想气体的内能

→分子总数、分子的自由度和气体的 温度

与气体的体积、压强无关。

例　就质量而言，空气是由76%的N_2，23%的O_2和1%的Ar三种气体组成，它们的分子量分别为28、32、40。空气的摩尔质量为$28.9\times10^{-3}kg$，试计算1mol空气在标准状态下的内能。

解：在空气中

N_2质量 $m_1 = 28.9\times10^{-3}\times76\% = 22.1\times10^{-3}kg$

摩尔数 $v_1 = \dfrac{m_1}{M_1} = \dfrac{22.1}{28} = 0.789mol$

O_2质量 $m_2 = 28.9\times10^{-3}\times23\% = 6.65\times10^{-3}kg$

摩尔数 $v_2 = \dfrac{m_2}{M_2} = \dfrac{6.65}{32} = 0.208mol$

A_r 质量 $m_3 = 28.9\times10^{-3}\times1\% = 0.289\times10^{-3}kg$

摩尔数 $v_3 = \dfrac{m_3}{M_3} = \dfrac{0.289}{40} = 0.007mol$

1*mol*空气在标准状态下的内能

$$E = \nu_1\frac{i_1}{2}RT + \nu_2\frac{i_2}{2}RT + \nu_3\frac{i_3}{2}RT$$

$$= \frac{1}{2}(5\times0.789 + 5\times0.208 + 3\times0.007)\times8.31\times273$$

$$= 5.68\times10^3 J$$

例:在一封闭容器内装有$T_0=300K$, 密度$\rho=40$克/升的氧气, 容器以$v=150m/s$的速率作匀速运动, 现容器突然停止运动, 设其定向运动的能量全部转化为分子热运动的平动动能, 试问达到平衡时氧气的温度和压强为多少?

解:设每个分子质量为m,则定向运动动能 $E_k=\frac{1}{2}mv^2$

定向动能⇒热运动平动动能的增量

$$E_k=\frac{1}{2}mv^2=\Delta\overline{\varepsilon_k}=\frac{3}{2}k\Delta T$$

$$\Delta T=\frac{mv^2}{3k}=\frac{mN_0v^2}{3N_0k}=\frac{\mu v^2}{3R}$$

$$=\frac{32\times10^{-3}\times150^2}{3\times8.31}=28.9K$$

$$\Delta T = 28.9K$$

$$T = T_0 + \Delta T = 328.9K$$

$$p = \frac{MRT}{\mu V} = \frac{\rho RT}{\mu}$$

$$= \frac{40 \times 8.31 \times 328.9}{32 \times 10^{-3}} = 3.42 \times 10^6 \, Pa$$

例：求水蒸汽分解为同温度下的氧气和氢气时，其内能增加的百分数

$$2H_2O \Longleftrightarrow 2H_2 + O_2$$

分子自由度 **6** **5** **5**

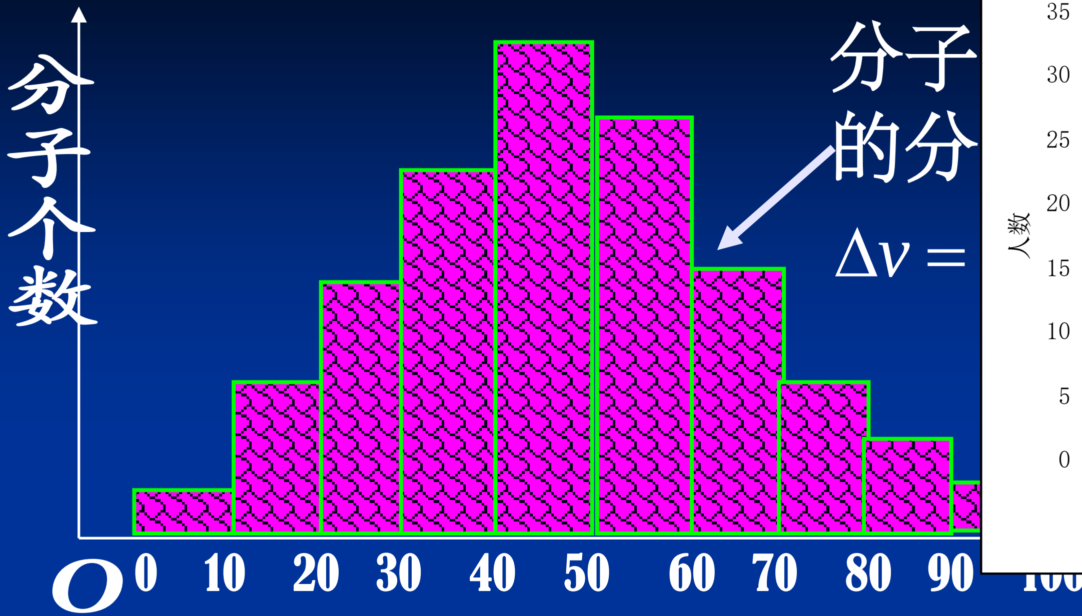
内能 $2\times 6\times \frac{1}{2}kT$ $2\times 5\times \frac{1}{2}kT$ $5\times \frac{1}{2}kT$

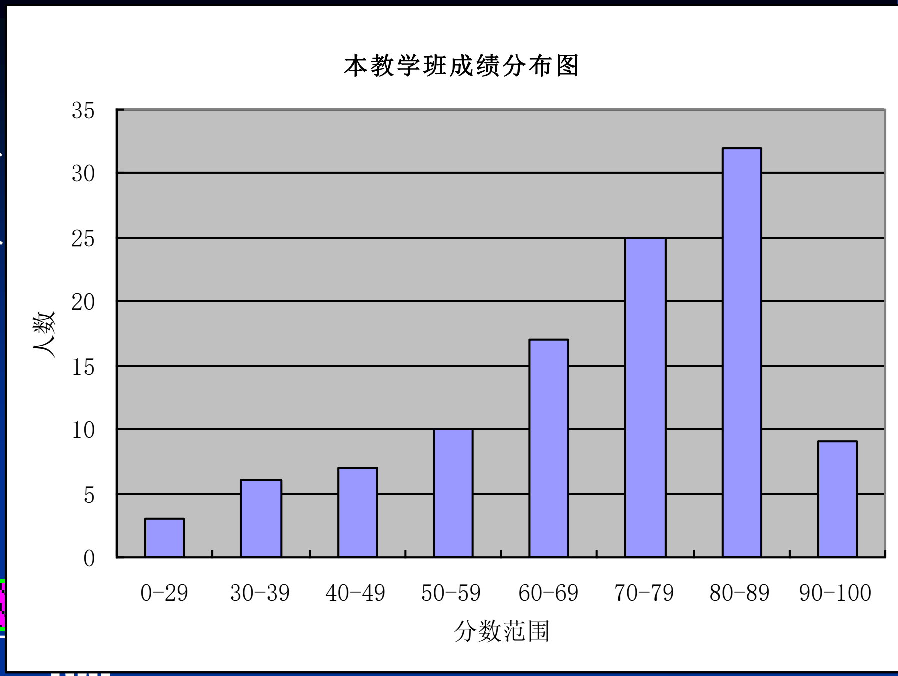
内能增加的百分数

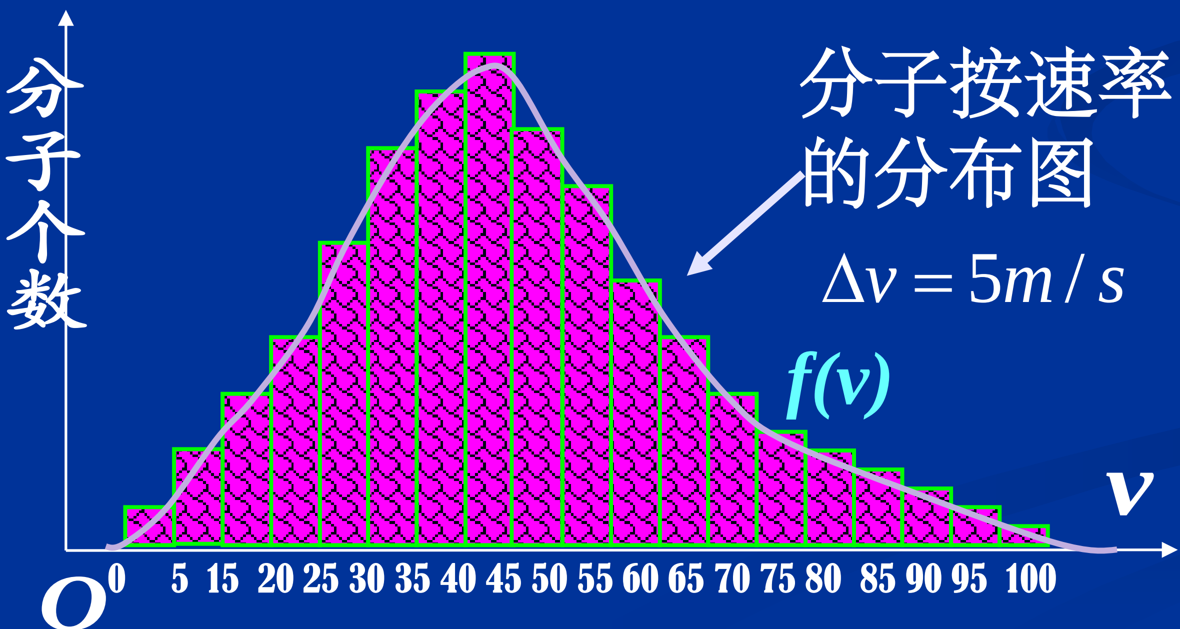
$$\frac{2\times 5+5-2\times 6}{2\times 6}=\frac{3}{12}=25\%$$

§11-5　麦克斯韦速率分布律

- 速率分布函数
- 麦克斯韦速率分布定律
- 麦克斯韦速率分布曲线
- 分子速率的三种统计平均值







当$\Delta v \to dv$

连续的分布图

——速率分布图。

研究对象：处于平衡态的理想气体系统

N：分子总数　　　　v：速率

速率分布函数： $f(v)=\dfrac{\mathrm{d}N}{N\,\mathrm{d}v}$

$\mathrm{d}N$：速率在 $v \to v+\mathrm{d}v$ 区间内的分子数

$\dfrac{\mathrm{d}N}{N}$：分子速率处在 $v \to v+\mathrm{d}v$ 区间的概率

$$\boxed{\lim_{\Delta v\to 0}\frac{\Delta N}{N\Delta v}=\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v}}$$

——分子速率在v附近单位速率区间内的概率（概率密度），是v的函数。

速率分布函数的含义：

- 对大量分子而言，表示在速率v附近单位速率区间内的分子数占分子总数的**百分比**。

- 对于单个分子，表示速率处于v附近单位速率区间的**概率**—分布函数又称 “**概率密度**”

速率分布函数应满足归一化条件：

$$\boxed{\int_0^{\infty} f(v)\,\mathrm{d}v = 1}$$

因为 $f(v) = \dfrac{dN}{N\,\mathrm{d}v}$

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

单个分子速率处于区间 $0 \to \infty$ 的总概率等于1。

一、麦克斯韦速率分布律（1859）

1. 温度为T的平衡态下：

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

速率在v到v+dv区间内

分子数占总分子数的百分比：$\boxed{\frac{dN}{N}=f(v)dv}$

注: d*v*=0, d*N*=0

——对任一分子，速率恰等于某一确定值的概率为零；

——对全体分子，速率取某一定值的分子数为零。

$v=0, v\to\infty, f(v)=0$

验证归一化：

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

$$\int_0^\infty f(v)\,\mathrm{d}v = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^2\,\mathrm{e}^{-mv^2/2kT}\,\mathrm{d}v$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \times \frac{\sqrt{\pi}}{4(m/2kT)^{3/2}}$$

$$=1$$

由积分公式 $\int_0^\infty x^2\,\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x = \frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{3/2}}$

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

最概然速率： (The most probable velocity)

令 $\left.\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v}\right|_{v_p}=0$ $\quad 2\cancel{v}\cancel{e^{-mv^2/2kT}}+v^2\left(-\frac{2m\cancel{v}}{2kT}\right)\cancel{e^{-mv^2/2kT}}=0$

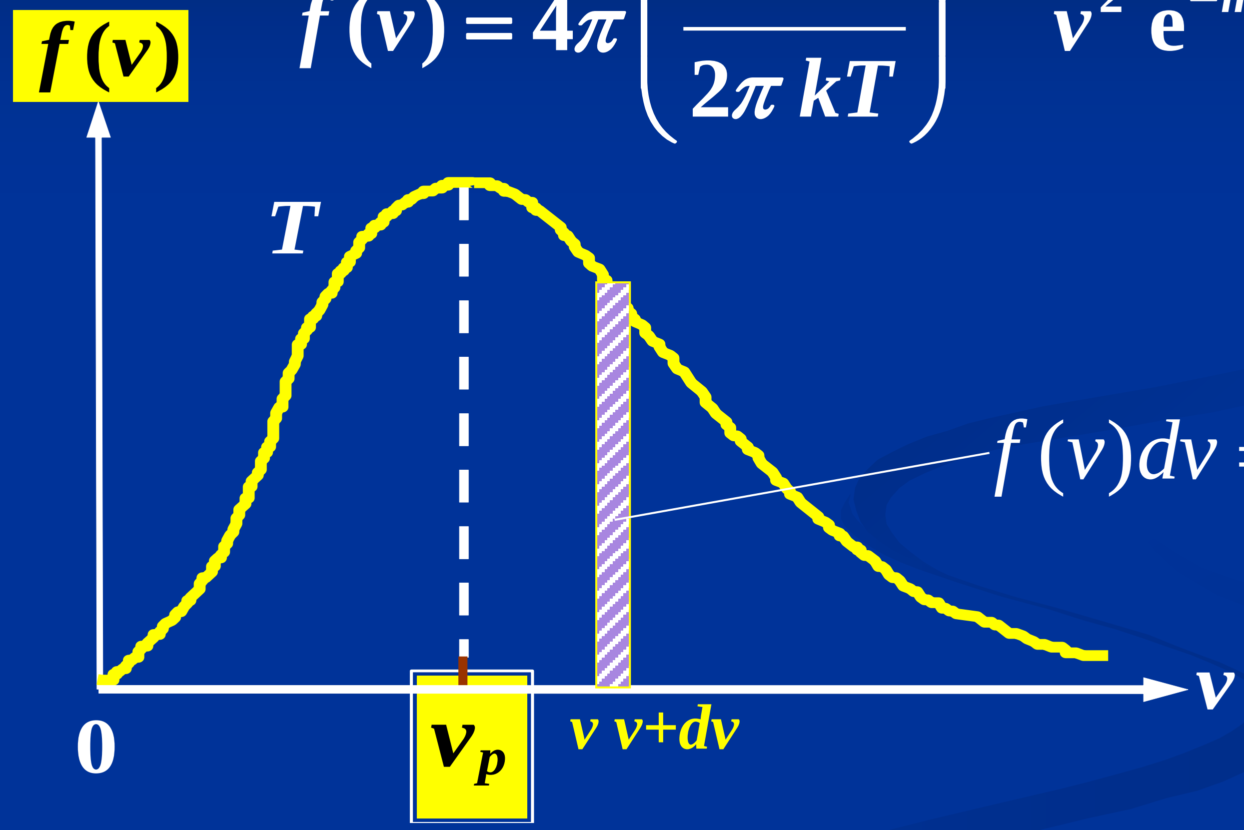
$$v_p=\sqrt{\frac{2kT}{m}}=\sqrt{\frac{2RT}{\mu}}\approx 1.41\sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

特点？

意义：速率在v_p附近单位速率区间内的分子数所占的比率最大

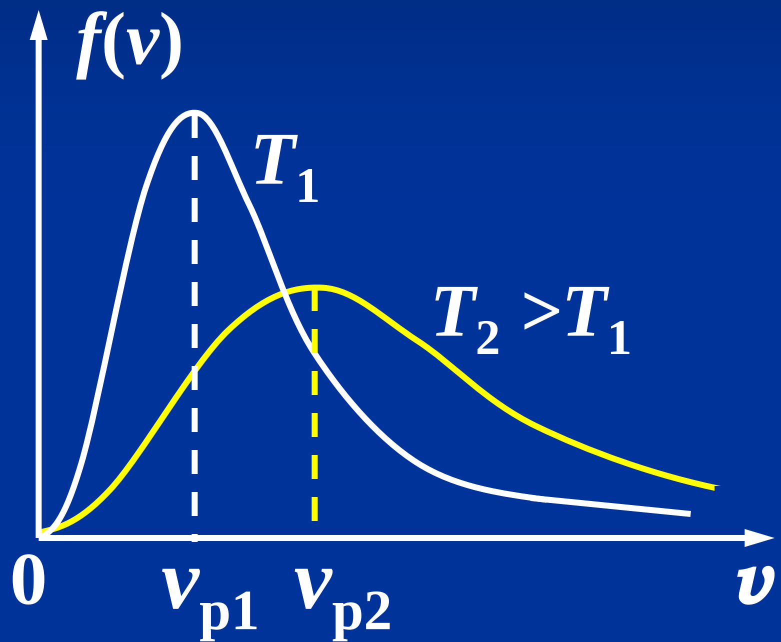
2、麦克斯韦速率分布曲线

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



$$f(v)dv = \frac{dN}{N}$$

同种气体不同温度下的分布：



$$v_p \approx 1.41\sqrt{kT/m}$$

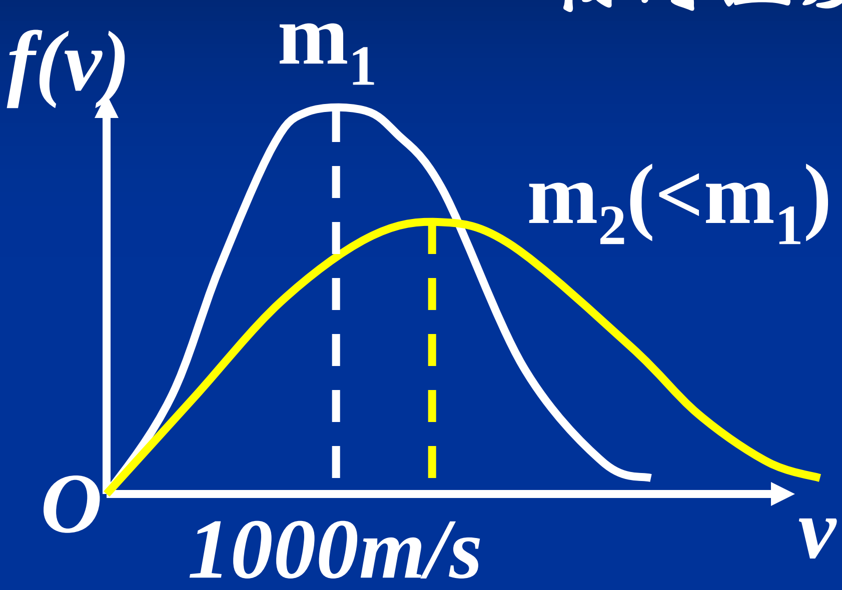
$$T_2 > T_1 \rightarrow v_{p2} > v_{p1}$$

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

【思考】画出相同温度不同m气体的速率分布。

$$v_p \approx 1.41\sqrt{RT/\mu}$$

相同温度不同m气体的速率分布：



$$m_1 > m_2 \rightarrow v_{p1} < v_{p2}$$

若左图两曲线分别为H_2、He的速率分布曲线，则氢分子的v_p= **1414m/s**

氦分子的v_p= **1000m/s**

$$\frac{v_{p(H_2)}}{v_{p(He)}} = \frac{\sqrt{\mu_{He}}}{\sqrt{\mu_{H_2}}} = \sqrt{\frac{4}{2}} = \sqrt{2}$$

已知速率分布函数 → 求速率的各种平均值

平均速率：

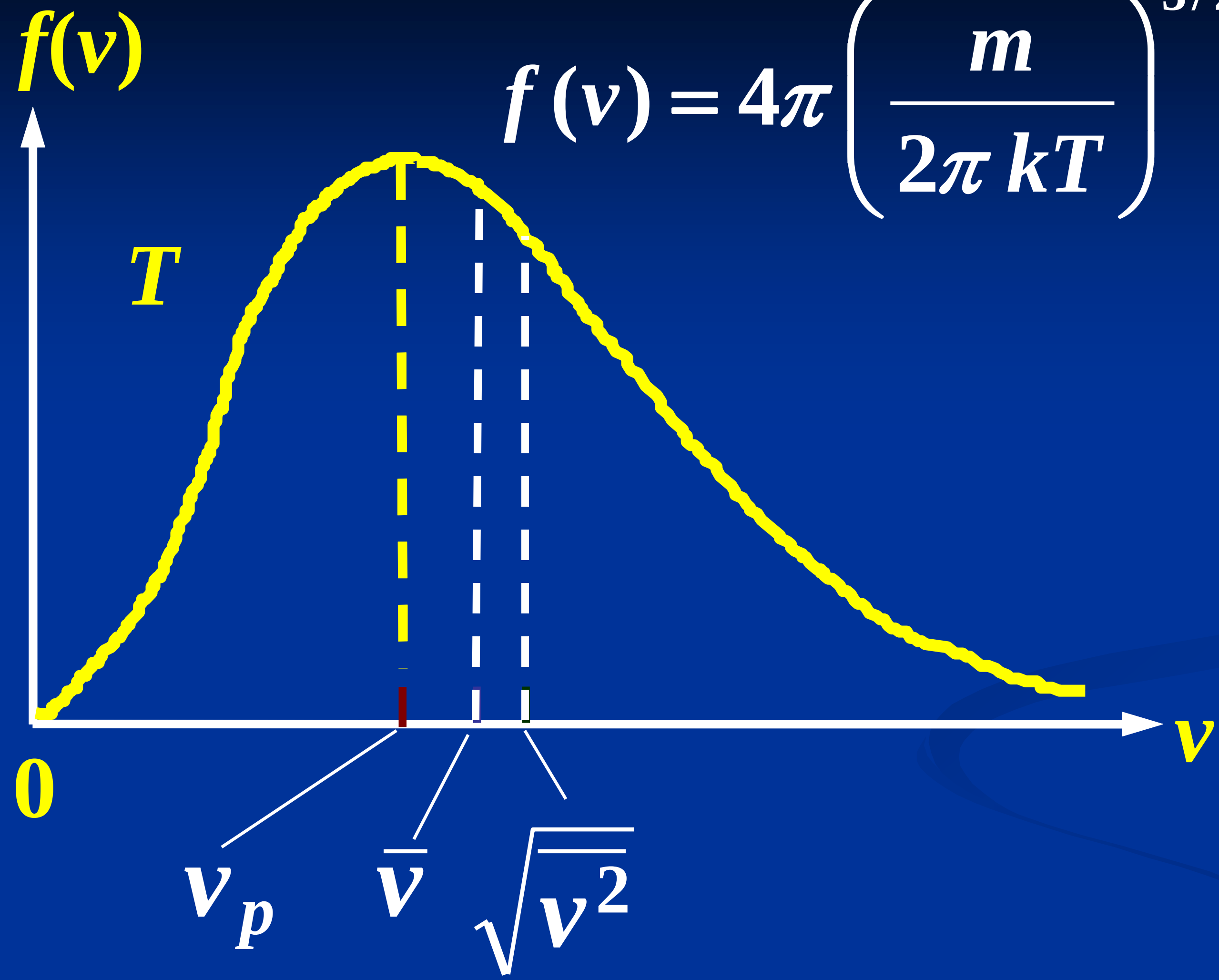
$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v dN}{N} = \int_0^{\infty} v f(v) \mathrm{d}v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \approx 1.60\sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

方均根速率：

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^{\infty} v^2 dN}{N} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{\mu}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \approx 1.73\sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

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



$$v_p : \bar{v} : \sqrt{\overline{v^2}} = 1.41 : 1.60 : 1.73$$

Why?

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

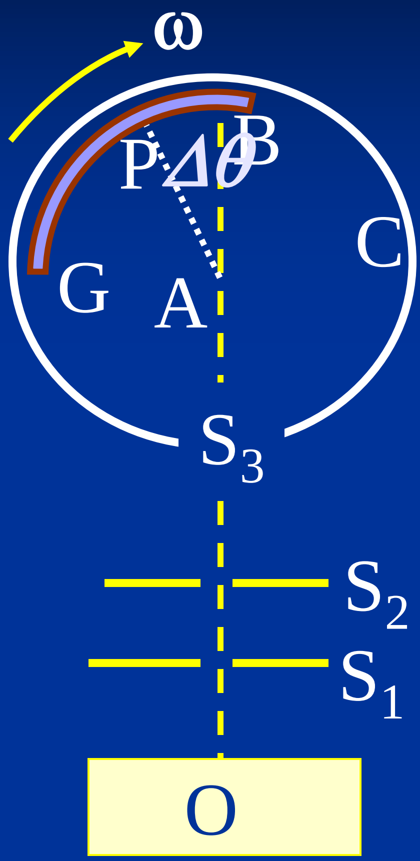
麦克斯韦速率分布的约化形式：

令 $x=\frac{v}{v_p},dx=\frac{dv}{v_p}$ $v=v_px,dv=v_pdx$

$$\frac{dN}{N}=f(v)dv$$

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

二、气体分子速率的实验测定



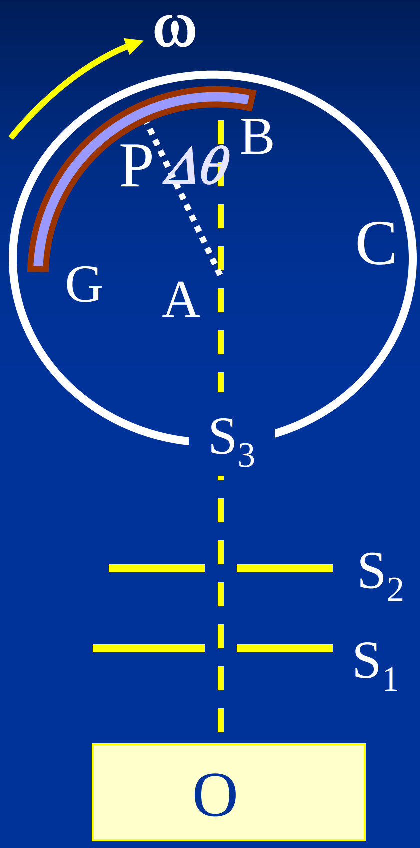
1、 银原子从小炉O上小孔以速率v逸出；

2、狭缝S_1，S_2使原子束准直通过狭缝S_3；

3、圆筒C以角速度ω旋转；

4、不同速率的原子束→玻璃板G上不同位置。

5、沉积厚度→原子数



设圆筒直径为D，撞击点P离B距离为L

则分子穿越直径**D**的时间为 $\Delta t = D/v$

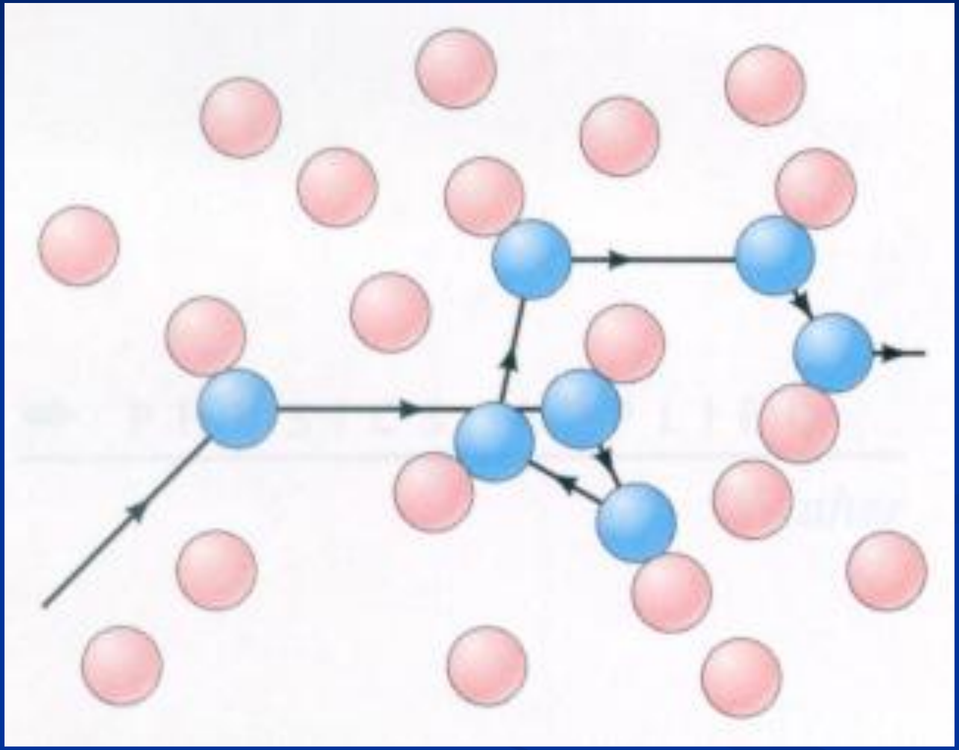
Δt时间内**P**点的角位移$\Delta\theta = \omega\Delta t$

$L = D\Delta\theta/2 = \omega D^2/(2v)$

$\rightarrow v = \omega D^2/(2L)$

§ 11.7 气体分子的平均自由程

碰撞，非平衡态→平衡态，起重要作用。



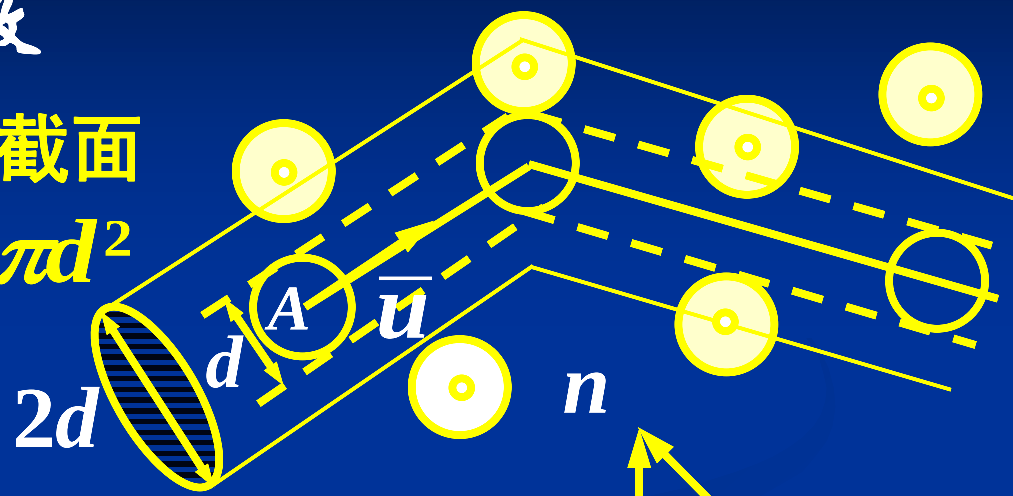
连续两次碰撞间自由路程 —无规则性

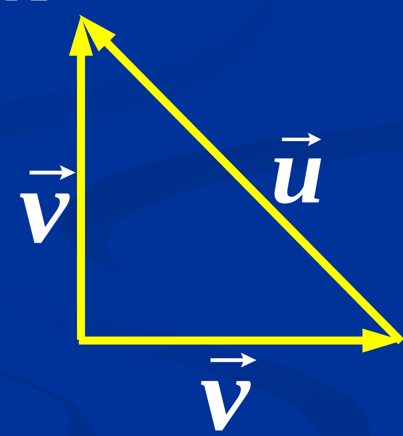
统计平均值

—有规律，表示碰撞的基本特征。

$\bar{z}$ —平均碰撞频率：一个分子单位时间内所受碰撞的平均次数

设 A 以平均相对速率u相对其它分子运动, 其它分子静止。





$$\bar{z}=\frac{n\sigma\bar{u}\Delta t}{\Delta t}=n\sigma\bar{u}$$

平均相对速率和平均速率的关系

$$\bar{u}=\sqrt{2}\bar{v} \qquad \bar{z}=n\sigma\bar{u}=\sqrt{2}\pi d^2 n\bar{v}$$

平均自由程：气体分子在连续两次碰撞间所可能经过的各段自由路程的平均值

$$\bar{\lambda}=\frac{\bar{v}\Delta t}{\bar{z}\Delta t}=\frac{\bar{v}}{\bar{z}}$$

$\bar{v}$—平均速率

$$\bar{\lambda}=\frac{\bar{v}}{\bar{z}}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^{2}n} \qquad (p=nkT)$$

$$\bar{\lambda}=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^{2}p}\propto\frac{T}{p}$$

标准状态下空气分子 $d \approx 3.5 \times 10^{-10}\mathrm{m}$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = 6.9 \times 10^{-8}\,\mathrm{m}$$

$$\bar{z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \frac{446.9}{6.9 \times 10^{-8}}\,\mathrm{s}^{-1} = 6.5 \times 10^{9}\,\mathrm{s}^{-1}$$

真空度10^{-4}mmHg的灯泡内(0°C),空气的 $\bar{\lambda} \sim 1.6\mathrm{m}$, 大于灯泡的线度。气体分子已经很少碰撞。但这时

$$n = 3.5 \times 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-3}$$