

第三节 经典统计规律在理想气体中的应用 (续)

二、玻尔兹曼(1844-1906)粒子按势能的分布定律



或:重力场中粒子按高度(或势能)分布规律

无外力场存在时,麦氏分子速率分布定律:

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

麦氏分子速度分布定律:

$$dW = \frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \cdot dv_x dv_y dv_z$$

保守力场中, 粒子具有势能, 不再均匀分布。

两点修正 { 用 $E = E_k + E_p$ 取代 $E_k = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$
 变量间隔改为 $dv_x dv_y dv_z dx dy dz$

在空间小体积 $x - x + dx, y - y + dy, z - z + dz$ 中
 速度在 $v_x - v_x + dv_x, v_y - v_y + dv_y, v_z - v_z + dv_z$ 区间的分子数:

$$dN' = C' \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_k + E_p}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

其中 C' 为常数

对所有速度积分，得体积元 $dx dy dz$ 内总分子数

$$dN = C e^{-E_p / kT} \cdot dx dy dz$$

(x, y, z) 处粒子数密度：
$$n = \frac{dN}{dx dy dz} = C e^{-E_p / kT}$$

令 $E_p = 0$ ，则 $n = C = n_0$ 为零势能处粒子数密度

$\therefore n = n_0 e^{-E_p / kT}$ 玻尔兹曼粒子按势能的分布定律

结论：粒子总是优先占据势能较低的状态。

在重力场中, $E_p = mgh$, 则:

$$n = n_0 e^{\frac{-mgh}{kT}} = n_0 e^{\frac{-\mu gh}{RT}}$$

物理意义:

在重力场中, 热运动与重力作用相互影响, 实现热动平衡时, 气体分子数密度随高度上升, 按指数规律下降。

$$p = nkT = n_0 kT e^{\frac{-\mu gh}{RT}}$$

令 $h = 0$, 则 $p = n_0 kT = p_0$ 为零势能处压强

$$\therefore p = p_0 e^{\frac{-\mu gh}{RT}} \quad \text{.....恒温气压公式}$$

高度计原理:

$$h = \frac{RT}{\mu g} \ln \frac{p_0}{p}$$

练习：

重力场中，大气压 p 随高度的变化规律为：

$$p = p_0 e^{\frac{-\mu g h}{RT}}$$

当大气压强减至地面压强的 75% 时，该处距离地面的高度 $h=?$ （取 $T=0^\circ\text{C}$ ）

解：

$$h = \frac{RT}{\mu g} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{8.31 \times 273}{29 \times 10^{-3} \times 9.8} \ln \frac{1}{0.75} = 2296 \text{ m}$$

三、能均分定律 理想气体内能

1. 自由度

定义: 确定一个物体的空间位置所需的独立坐标数

总自由度 = 平动自由度 + 转动自由度 + 振动自由度

$$i = t + r + s$$

(1) 质点: 只有平动, 最多三个自由度 (x, y, z)

$$i = t = 3$$

受限制时自由度减少

例: 飞机 $t = 3$



轮船在海平面上行驶，要描写轮船的位置需要二维坐标，则自由度为：

轮船 $t=2$



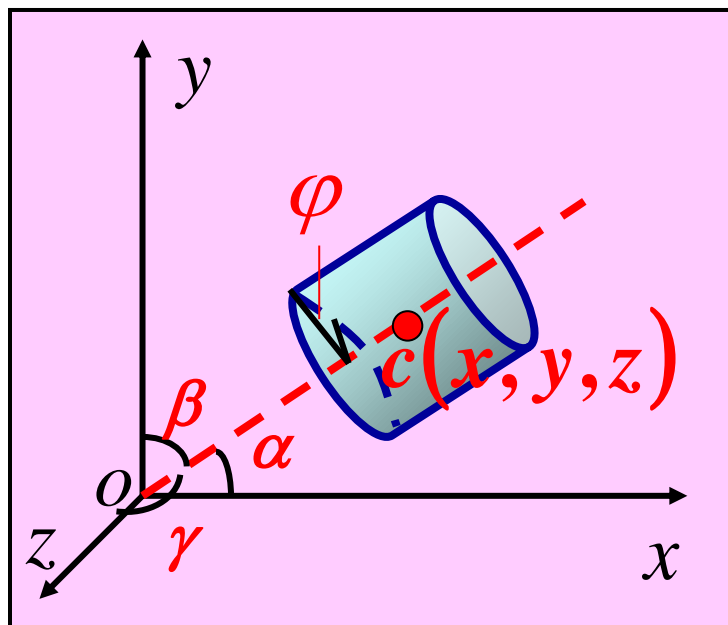
火车在轨道上行驶时，由于受到轨道限制，描写火车的位置需要一维坐标，则自由度为：

火车 $t=1$



即：自由质点 $t=3$ ；平面质点 $t=2$ ；曲线上质点 $t=1$ 。

(2) 刚体



决定质心位置 (x, y, z)

$$t=3$$

过质心转轴方位 $(\alpha, \beta, \gamma \text{ 之二})$

刚体相对于轴的方位 (φ)





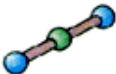





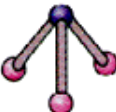

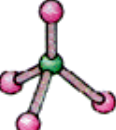

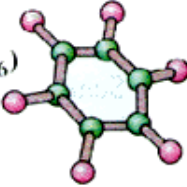
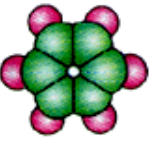
$$r=3$$

振动自由度: $s=0$

最多自由度: $i = t + r + s = 6$

定轴刚体: $i = r = 1 \quad (\varphi)$

(3) 气体分子

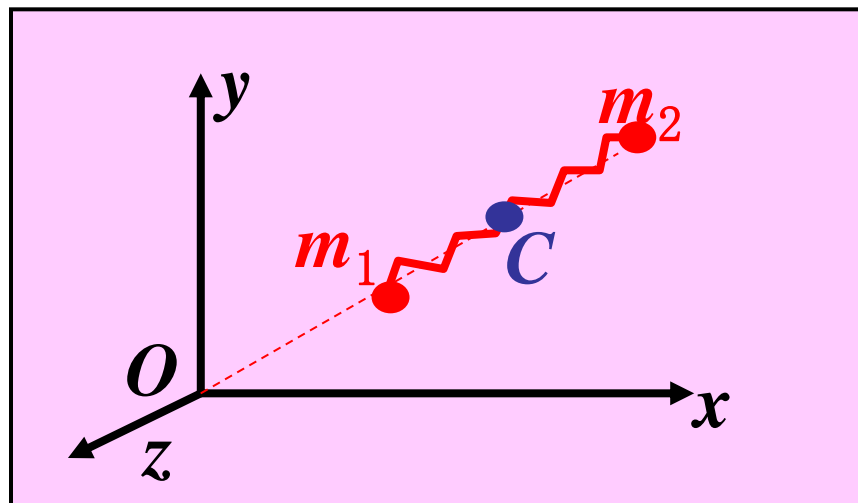
| Molecule | Bonding Schematic | Space-filling Schematic |
|--|---|---|
| Helium (He) |  |  |
| Nitrogen (N ₂) |  |  |
| Carbon dioxide (CO ₂) |  |  |
| Water (H ₂ O) |  |  |
| Sulfur trioxide (SO ₃) |  |  |
| Ammonia (NH ₃) |  |  |
| Methane (CH ₄) |  |  |
| Benzene (C ₆ H ₆) |  |  |

分子热运动 { 平动
转动
分子内原子间振动

单原子分子——自由质点

$$i = t = 3$$

双原子分子——轻弹簧联系的两个质点



质心位置 $t = 3$

m_1, m_2 连线方位

$r = 2$

m_1, m_2 相对于质心的位置

$s = 1$

$$i = t + r + s = 6$$

刚性双原子分子

$t = 3$

$r = 2$

$s = 0$

$$i = 5$$

多原子分子 (原子数 n):

$$\text{最多可能自由度 } i=3n \left\{ \begin{array}{l} \text{平动 } t=3 \\ \text{转动 } r=3 \\ \text{振动 } s=3n-6 \end{array} \right.$$

$$\text{刚性多原子分子 } \left. \begin{array}{l} t=3 \\ r=3 \\ s=0 \end{array} \right\} i=6$$

2.能均分定律

定律内容:由经典统计得,在温度为 T 的平衡态下,物质(固,液,气)分子的每一个可能的自由度都有相同的平均动能 $\frac{1}{2}kT$ 。

平均平动动能 $\frac{t}{2}kT$
 平均转动动能 $\frac{r}{2}kT$
 平均振动动能 $\frac{s}{2}kT$

分子平均总动能:

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2}(t + r + s)kT = \frac{i}{2}kT$$

注意: 在能均分定律中, 除单原子分子外, 将其它分子看作质点的组合。



说明:

- (1): 能均分定律是由经典统计导出的统计规律, 反映大量分子系统的整体性质, 对个别分子或少数分子不适用。
- (2): 由于分子频繁碰撞, 动能在各运动形式、各自由度之间转移, 平衡时, 各种平均动能按自由度均分。

3.理想气体的内能

理想气体模型：分子间无相互作用,且分子为刚性分子。

因此：无分子相互作用势能 振动自由度 $s=0$

单原子分子： $i = t = 3$

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2}kT$$

刚性双原子分子： $i = 3 + 2 = 5$

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{5}{2}kT$$

刚性多原子分子： $i = 3 + 3 = 6$

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{6}{2}kT = 3kT$$

分子数为 N 的理想气体的内能为 $E = N \cdot \overline{\varepsilon_k} = N \frac{i}{2} kT$

设理想气体质量为 M , 那么: $N = \frac{M}{\mu} N_A$

$$\therefore E = \frac{M}{\mu} N_A \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT \dots\dots \frac{M}{\mu} \text{mol理想气体的内能}$$

$\frac{i}{2} RT$ 为 **1mol理想气体的内能**

单原子分子

$$E = \frac{M}{\mu} \frac{3}{2} RT$$

刚性双原子分子

$$E = \frac{M}{\mu} \frac{5}{2} RT$$

刚性多原子分子

$$E = \frac{M}{\mu} 3RT$$

温度 T 的
单值函数

练习1 P₂₂₈ 18.3.3

指出下列各式的物理意义

$\frac{1}{2}kT$: 平衡态下, 物质分子每个自由度上的平均动能

$\frac{3}{2}kT$: 平衡态下, 物质分子的平均平动动能

$\frac{i}{2}kT$: 平衡态下, 物质分子的平均总动能

$\frac{i}{2}RT$: 平衡态下, 1mol理想气体内能

$\frac{M}{\mu} \frac{i}{2}RT$: 平衡态下, $\frac{M}{\mu}$ mol理想气体内能

练习2: P₂₃₀ 18.12

水蒸气分解为同温度 T 的氢气和氧气,即

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$ 内能增加了多少?

(A) 50%

(B) 25%

(C) 66.7%

(D) 0.

$$1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O} : E = 6RT/2$$

$$1 \text{ mol } \text{H}_2 : E = 5RT/2$$

$$0.5 \text{ mol } \text{O}_2 : E = 5RT/4$$

$$\Delta E = 3RT/4; \quad \Delta E/E = 1/4$$

(B)

练习3:

标准状态下, 若氧气和氮气的体积比 $V_1/V_2 = 1/2$, 则其内能 E_1/E_2 为:

- (A) $1/2$; (B) $5/6$;
(C) $3/2$; (D) $1/3$.

$$E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} pV; \quad \frac{E_1}{E_2} = \frac{i_1 V_1}{i_2 V_2} = \frac{5}{3} \cdot \frac{1}{2} = \frac{5}{6}$$

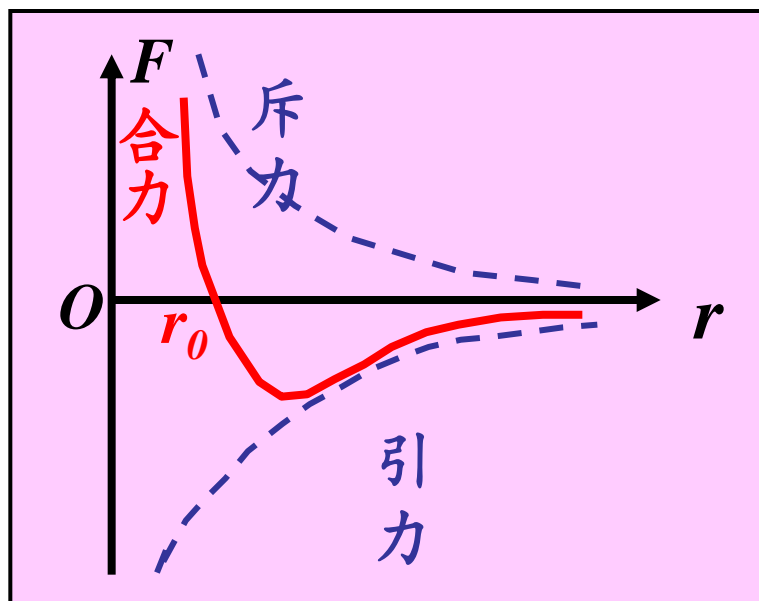
(B)

四、分子碰撞的统计规律

1. 分子平均碰撞频率 \bar{z}

定义：单位时间内每个分子与其它分子相撞的平均次数。

(1) 分子碰撞的过程



➤ 分子间相互作用

$r < r_0$ $F > 0$ 斥力

$r = r_0$ $F = 0$

$r > r_0$ $F < 0$ 引力

$r \gg r_0$ $F = 0$

两分子相碰过程:

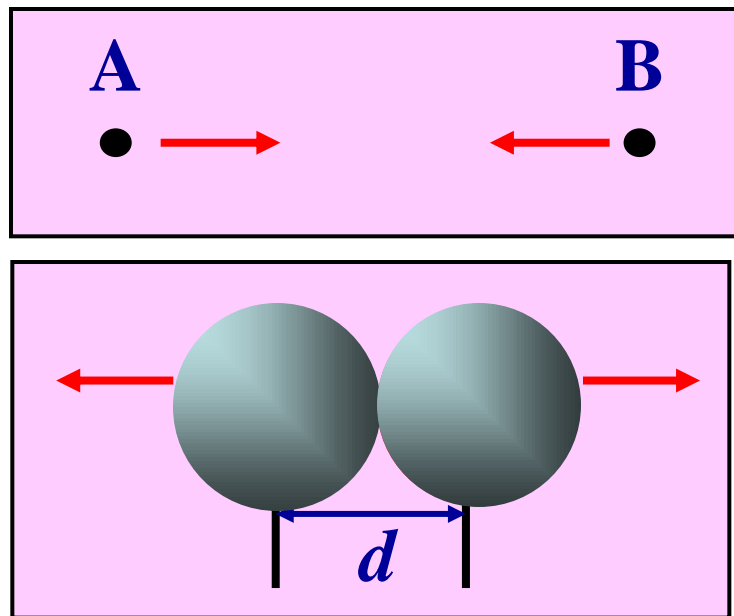
$r \gg r_0$ $F = 0$ 匀速直线运动

$r > r_0$ $F < 0$ 加速

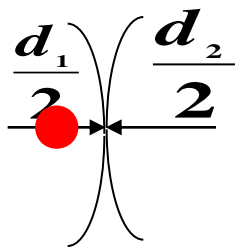
$r = r_0$ $F = 0$ $v = v_{\max}$

$r < r_0$ $F > 0$ 减速

$r = d$ $v = 0$ 返回



分子的有效直径 d : 相同的两个分子间最小距离的统计平均值。(一般 10^{-10}m)



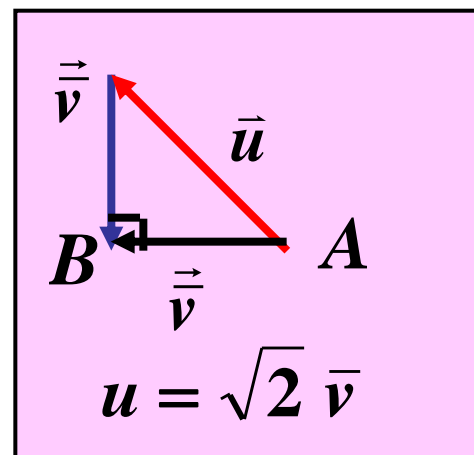
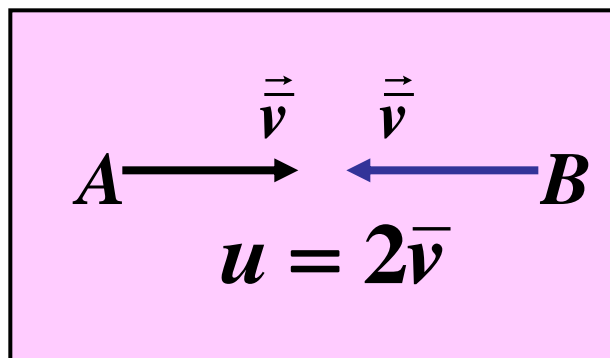
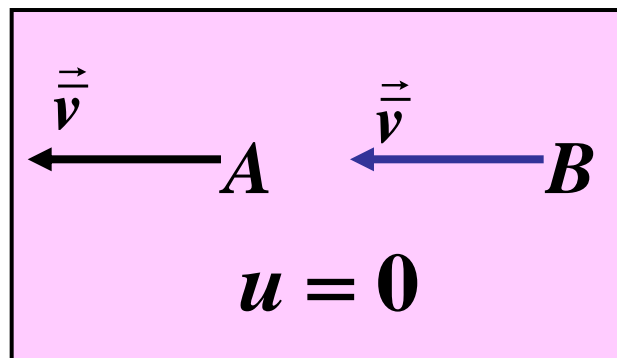
一般: 分子间最小距离的统计平均值: $\frac{d_1}{2} + \frac{d_2}{2}$

两分子相碰过程的经典模型:

分子相撞——视为直径为 d 的刚性小球的弹性碰撞



(2) 分子平均碰撞频率 \bar{z}

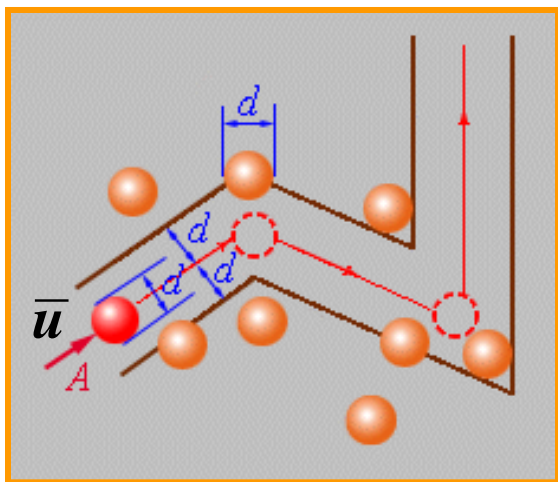


平均相对速率 $\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$

设分子A有效直径为 d ，认为其它分子不动，A以平均相对速率 \bar{u} 相对其它分子运动：则

$$\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$$

“跟踪”一个分子A，认为其它分子不动，A以平均相对速率 \bar{u} 相对其它分子运动。



A球心轨迹：折线

质心与折线距离 $< d$ 的分子将与A相碰；

质心与折线距离 $> d$ 的分子将不与A相碰

碰撞截面：圆柱体截面积 πd^2

(若两分子不同，碰撞截面为 $\pi(\frac{d_1}{2} + \frac{d_2}{2})^2$)

单位时间内：A通过的折线长 \bar{u}

以折线为轴的曲折圆柱体积 $\bar{u} \cdot \pi d^2$

圆柱内分子数 $n \cdot \bar{u} \cdot \pi d^2$

作笔记



单位时间内平均碰撞次数 $\bar{n} \bar{u} \cdot \pi d^2$

平均碰撞频率

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

一般： $10^8 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$

2. 分子平均自由程 $\bar{\lambda}$

定义：分子在连续两次碰撞间通过的自由路程的平均值。

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

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

$$p = nkT$$

常温常压下： $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ m}$ 为分子有效直径的数百倍

高真空下： n 很小， p 很小，算出的 $\bar{\lambda} >$ 容器限度，

这时 $\bar{\lambda} =$ 容器线度

注意：讨论中相碰的分子相同，且均在运动。

练习1:

在研究理想气体压强时,气体分子的理想模型为

质点

; 在能均分定理中, 除单原子分子外,

将分子看作 质点组 ; 在研究理想气体内能时,

气体分子的理想模型为 刚性质点组 ; 在研究理

想气体分子碰撞规律时, 气体分子的理想模型为

刚性小球。

练习2:

在恒定不变的压强下，气体分子的平均碰撞频率 \bar{z} 与气体的热力学温度 T 的关系为：

(A) \bar{z} 与 T 无关

(B) \bar{z} 与 \sqrt{T} 成正比

(C) \bar{z} 与 \sqrt{T} 成反比

(D) \bar{z} 与 T 成正比

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

$$= \sqrt{2}\pi d^2 \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \propto 1/\sqrt{T} \quad (\text{C})$$

练习3:

汽缸内盛有一定的理想气体,当温度不变,压强增大一倍时,该分子的平均碰撞频率和平均自由程的变化情况是:

- (A) \bar{z} 和 $\bar{\lambda}$ 都增大一倍;
- (B) \bar{z} 和 $\bar{\lambda}$ 都减为原来的一半;
- (C) \bar{z} 增大一倍而 $\bar{\lambda}$ 减为原来的一半;
- (D) \bar{z} 减为原来的一半而 $\bar{\lambda}$ 增大一倍。

$$T = c, \quad p = nkT \uparrow, \quad n \uparrow$$

(C)

$$\bar{z} = \sqrt{2}\pi d^2 n \bar{v} \uparrow, \quad \bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \downarrow$$

例题：P₂₃₀ 18.15

在气体放电管中，电子不断与气体分子碰撞。因为电子速率远大于气体分子的平均速率，所以可以认为气体分子不动。设气体分子的有效直径为 d ，电子的“有效直径”比起气体分子来可以忽略不计，求：

(1) 电子与气体分子的碰撞截面

(2) 电子与气体分子碰撞的平均自由程

(气体分子数密度为 n)

解:(1)碰撞截面

$$s = \pi \left(\frac{d}{2} + \frac{d_e}{2} \right)^2 \approx \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 = \frac{1}{4} \pi d^2$$

(2)由题知：气体分子不动，则电子平均速率 \bar{v}_e 也为平均相对速率。

单位时间内与电子相碰的气体分子数，即平均碰撞频率：

$$\bar{z} = n \cdot \frac{\pi}{4} d^2 \cdot \bar{v}_e$$

平均自由程：
$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}_e}{\bar{z}} = \frac{4}{n \cdot \pi d^2}$$

作业

1: No.10

2: 自学本章各例题并完成书上的习题(对照书后的参考答案自己订正)。



第十五周星期三交作业