

第二篇 热 学

力学：研究物体机械运动。
研究方法：牛顿定律和守恒定律。

热学：研究物体的**热性质及热运动**的规律。

研究方法

分子物理：研究热现象的**微观理论**，从物质的分子结构出发，运用**统计规律**揭示出热现象的微观本质。
(**气体动理论**)

热力学：研究热现象的**宏观理论**，从**实验出发**，运用**能量观点**总结出**热功转换的关系和条件**。
(**热力学基础**)



第六章 气体动理论

(Kinetic Theory of Gases)

- § 6.1 前言
- § 6.2 平衡态, 理想气体状态方程
- § 6.3 压强和温度的微观解释
- § 6.4 能量均分定理
- § 6.5 麦克斯韦速率分布律
- § 6.6 玻耳兹曼分布
- § 6.7 气体分子的平均自由程
- § 6.8 真实气体范德瓦耳斯方程
- § 6.9 输运过程

气体动理论

分子热运动图象

多 $n \sim 10^{25} m^{-3}$

小 $d \sim 10^{-10} m$

快 $v \sim 10^2 m s^{-1}$

乱 $z \sim 10^9 s^{-1}$

研究方法:

单个分子: 力学

大量分子: 统计平均

理想气体

平衡态

非平衡态



输运过程

粘滞现象

热传导现象

扩散现象

状态方程 \longrightarrow 实际气体修正：范德瓦耳斯方程

统计平均量 $\left\{ \begin{array}{l} \text{压强} \\ \text{温度} \end{array} \right.$

统计规律 $\left\{ \begin{array}{l} \text{能量均分定理} \\ \text{麦克斯韦速率分布律} \\ \text{三种统计速率} \\ \text{玻耳兹曼能量分布律} \\ \text{碰撞频率与自由程} \end{array} \right.$

平衡态

平衡态

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

统计平均量

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

$$T = \frac{2\varepsilon_k}{3k}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} kT$$

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

$$v_p = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2}; \bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}; \sqrt{v^2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

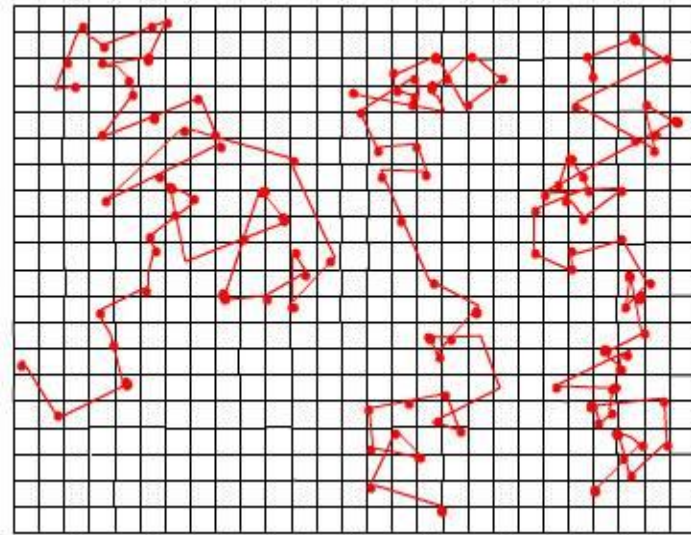
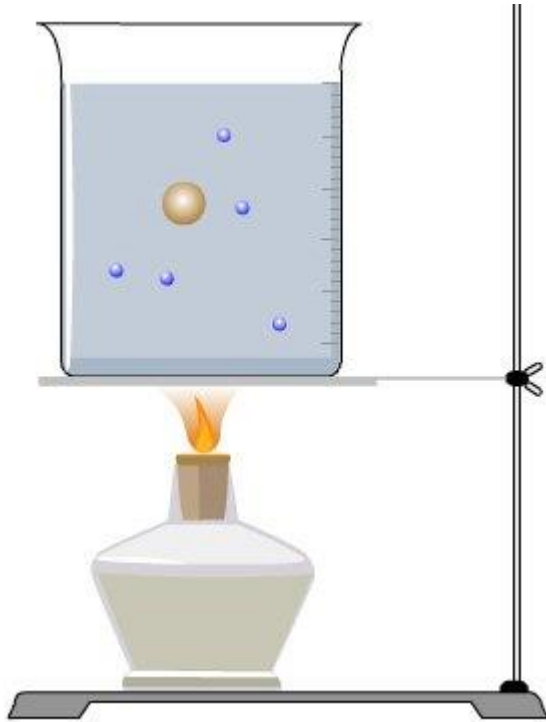
统计规律

$$P = P_0 e^{-Mgh/RT}$$

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

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

第六章 气体动理论



第六章 气体动理论

- § 6.1 分子热运动与统计规律性
- § 6.2 平衡态 理想气体状态方程
- § 6.3 压强和温度的微观解释
- § 6.4 能量均分定理 理想气体的内能
- § 6.5 麦克斯韦分子速率分布定律
- § 6.6 玻尔兹曼分布率
- § 6.7 分子碰撞及自由程

§ 6.1 物质的微观模型 统计规律

一、气体分子运动理论的基本观点

1. 分子观点：宏观物体是由大量不连续微粒--分子（或原子）组成的。

标准状态1mol气体有 6.02×10^{23} 个分子。

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

3. 分子力观点：分子间有相互作用力

（包括引力和斥力）分子间距 $r=r_0$ 时，

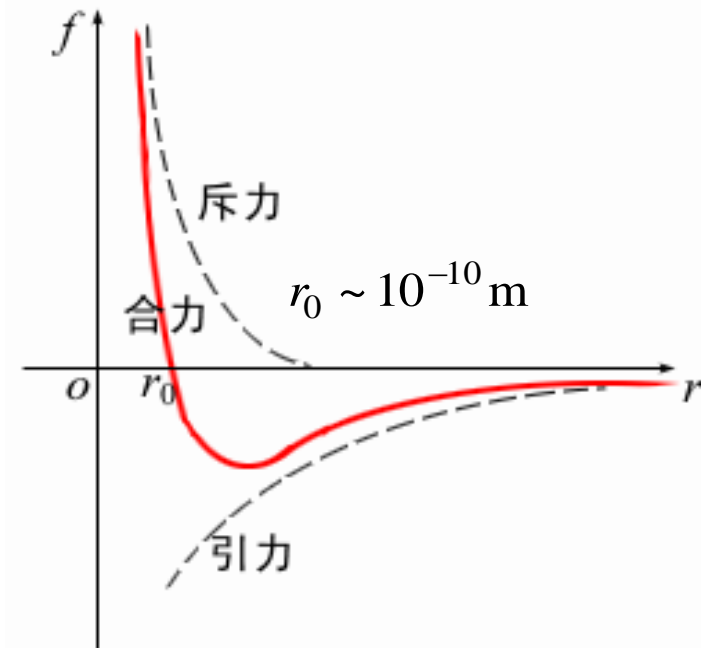
引力=斥力 r_0 为分子的平衡距离

$r > r_0$ 时， $f < 0$ ，引力起主要作用，

$r < r_0$ 时， $f > 0$ ，斥力起主要作用。

$r \gg r_0$ 时，引力消去。

4. 统计观点：大量分子运动的综合作用决定体系的宏观性质。



二、分子的数密度和线度

阿伏伽德罗常数：1 mol 物质所含分子(或原子)的数目均相同。

$$N_A = 6.0221367(36) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

分子数密度 (n)：单位体积内的分子数目。

例 常温常压下 $n_{\text{水}} \approx 3.30 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ $n_{\text{氮}} \approx 2.47 \times 10^{19} / \text{cm}^3$

标准状态下氧分子直径 $d \approx 4 \times 10^{-10} \text{ m}$ 分子间距/分子线度 ~ 10

三、统计规律性：

个别分子的运动（在动力学支配下）
是无规则的，存在着极大的偶然性。

大量分子总体上却存在着确定的规律性。（例：理想气体压强、温度）

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。热学规律从本质上不同于力学规律。热现象服从统计规律。研究对象数量的增加必然引起物理规律的变化这就是哲学上的从量变到质变。

三、分子热运动的无序性及统计规律

热运动：大量实验事实表明分子都在作永不停止的无规运动。

常温和常压下的氧分子

$$\bar{v} \cong 450 \text{ m/s} \quad \bar{\lambda} \sim 10^{-7} \text{ m}; \quad \bar{z} \sim 10^{10} \text{ 次/s}$$

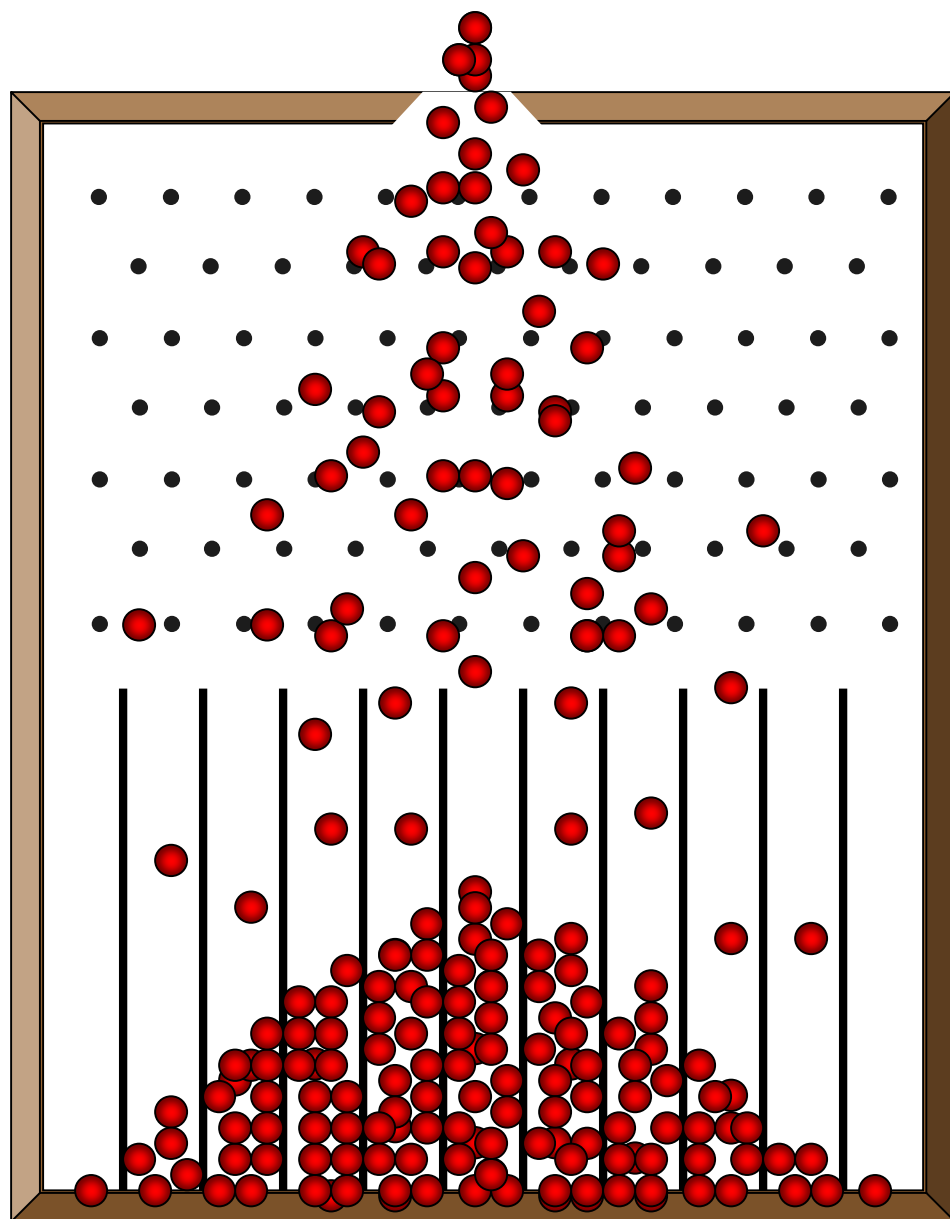
特点

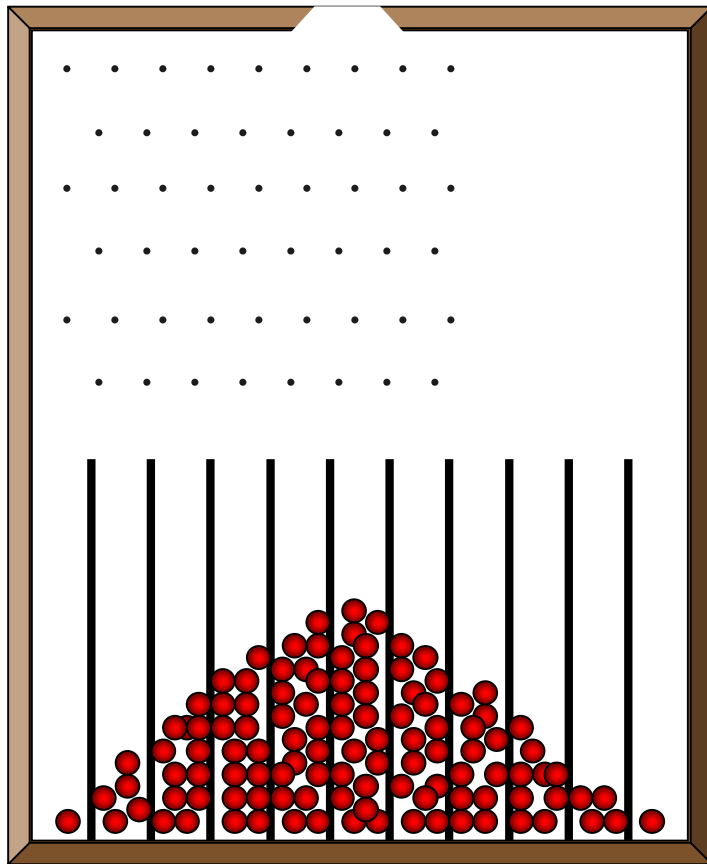
多 $n \sim 10^{25} \text{ m}^{-3}$	小 $d \sim 10^{-10} \text{ m}$
快 $v \sim 10^2 \text{ m s}^{-1}$	乱 $z \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$

对于由大量分子组成的热力学系统从微观上加以研究时，必须用统计的方法（如伽尔顿板）。

小球落入其中一格是偶然事件。大量小球在空间分布服从统计规律。

小球在伽尔顿板中的分布规律。





统计规律：当小球数 N 足够大时小球的分布具有统计规律。

设 N_i 为第 i 格中的粒子数。

粒子总数 $N = \sum N_i$

$$\omega_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

概率：粒子在第 i 格中出现的可能性大小。

$$\sum_i \omega_i = \sum_i \frac{N_i}{N} = 1$$

归一化条件

四、理想气体的微观模型

- 1) 分子可视为质点；线度 $d \sim 10^{-10} \text{m}$ ，间距 $r \sim 10^{-9} \text{m}$ ， $d \ll r$ ；
- 2) 除碰撞瞬间，分子间无相互作用力；
- 3) 弹性质点（碰撞均为完全弹性碰撞）；
- 4) 分子的运动遵从经典力学的规律。

§ 6.2 平衡态 状态方程 压强公式

一、热力学系统

1. 热力学系统 (简称系统)

在给定范围内, 由大量微观粒子所组成的宏观客体。

2. 系统的外界 (简称外界)

能够与所研究的热力学系统发生相互作用的其它物体。

3 开放系统: 系统与外界既有能量传递, 又有质量传递的系统。

4 孤立系统: 系统与外界既没能量传递, 又没质量传递的系统。

5 封闭系统: 系统与外界只有能量传递, 没有质量传递的系统。

6 平衡态 一定量的气体, 在不受外界的影响下, 经过一定的时间, 系统达到一个稳定的, 宏观性质不随时间变化的状态称为平衡态 (理想状态)

平衡过程在 pV 图上用一条曲线表示。

二：热现象、热运动，微观量与宏观量

1. 研究对象： 热现象：与温度有关的物理性质的变化。

热运动：构成宏观物体的大量微观粒子的永不休止的无规运动。

2 研究对象特征

单个分子—无序、具有偶然性、遵循力学规律。

整体（大量分子）— 服从统计规律。

确定平衡态宏观性质的量称为状态参量。常用的状态参量有四类：

几何参量（如：气体体积）

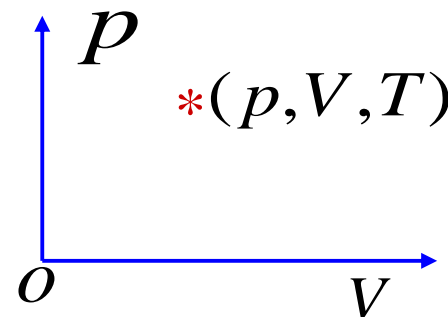
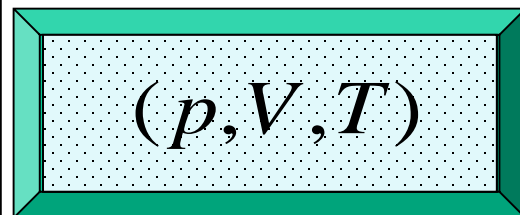
力学参量（如：气体压强）

化学参量（如：混合气体各化学组分的质量和摩尔数等，化学反应）

电磁参量（如：电场和磁场强度，电极化和磁化强度等）

注意：如果在所研究的问题中既不涉及电磁性质又无须考虑与化学成分有关的性质，系统中又不发生化学反应，则不必引入电磁参量和化学参量。此时只需体积和压强就可确定系统的平衡态，我们称这种系统为简单系统（或 pV 系统）。

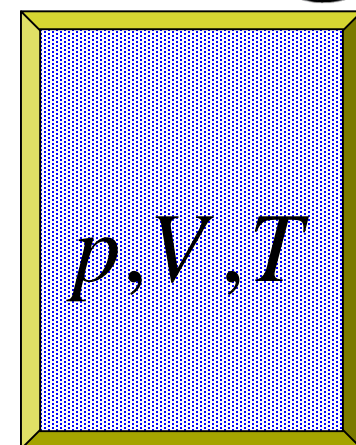
3 平衡态的特点



- 1) 单一性 (p, T 处处相等) ;
- 2) 物态的稳定性——与时间无关;
- 3) 自发过程的终点;
- 4) 热动平衡 (有别于力平衡) .

4 微观量与宏观量

- 1) 微观量: 描述个别分子运动状态的物理量(不可直接测量), 如分子的 m, \vec{v} 等。
- 2) 宏观量: 表示大量分子集体特征的物理量 (可直接测量), 如 p, V, T 等。



3) **气体压强** p : 作用于容器壁上单位面积的正压力(**力学**描述)

单位: $1\text{Pa} = 1\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

标准大气压: 45°纬度海平面处, 0°C 时的大气压.

$$1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$$

4) **体积** V : 气体所能达到的最大空间 (**几何**描述).

单位: $1\text{m}^3 = 10^3 \text{L} = 10^3 \text{dm}^3$

5) **温度** T : 气体冷热程度的量度 (**热学**描述).

单位: 温标 K (开尔文).

$$T = 273.15 + t$$



6) **研究方法** 实验经验总结, 给出**宏观物体热现象**的规律, 从**能量观点**出发, 分析研究**物态变化**过程中热功转换的关系和条件.

三、理想气体的状态方程 (宏观)

$$R = 8.31 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

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

- 注意：
1. 方程中有三个变量 p 、 V 、 T ，其中只有两个变量是独立的；
 2. 方程只适用于平衡态。
 3. 对于非理想气体（真实气体）并不遵守此方程

四、理想气体压强公式 设边长分别为 x 、 y 及 z 的长方体中有 N 个全同的质量为 m 的气体分子， A_1 计算壁面所受压强。

1. 理想气体分子微观模型假设：

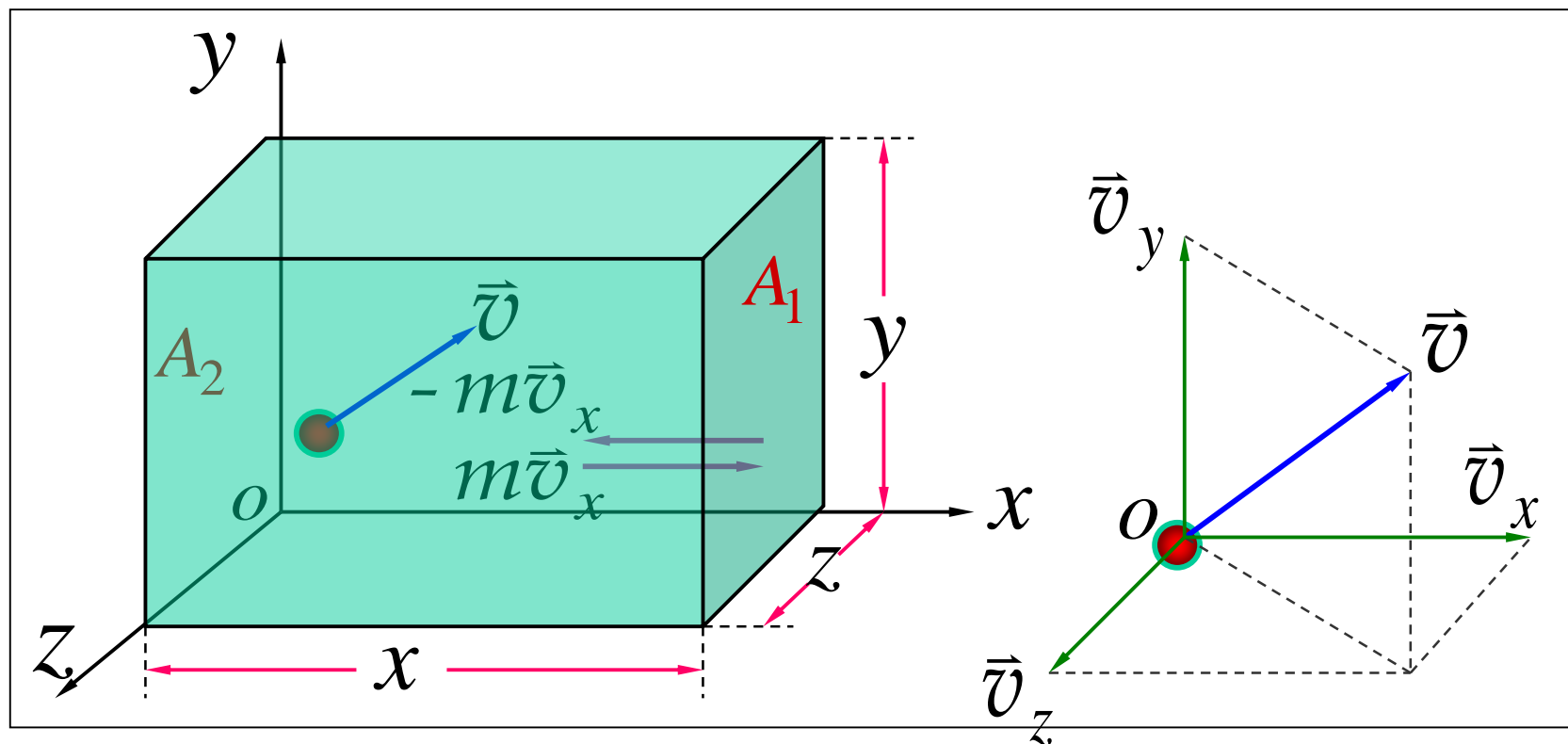
- (1) 分子间发生的碰撞是完全弹性的；
- (2) 除碰撞外不计分子间的作用力；
- (3) 分子本身线度远小于分子间距；
- (4) 个别分子遵守牛顿定律。

2. 统计假设：

- (1) 分子沿各方向运动机会相等；
- (2) 分子速度沿各方向分量的各种平均值相等。

四、理想气体压强公式

设边长分别为 x 、 y 及 z 的长方体中有 N 个全同的质量为 m 的气体分子, A_1 计算壁面所受压强。



◆ 单个分子遵循力学规律 容器中有 N 个质量均为 m 的分子

i 分子与器壁 A 碰撞一次获得动量增量:

$$-mv_{ix} - mv_{ix} = -2mv_{ix}$$

i 分子一次碰撞给予器壁冲量: $2mv_{ix}$

1秒钟的碰撞次数: $\frac{m_{ix}}{2x}$

$\therefore F = \frac{I}{\Delta t}$ 1秒钟给予器壁的冲量 = i 分子给器壁的冲力

i 分子给器壁的冲力

$$\frac{v_{ix} 2mv_{ix}}{2x} = \frac{mv_{ix}^2}{x}$$

单个分子对器壁碰撞特性: 偶然性、不连续性.

1秒钟 N 个粒子对器壁总冲量:

$$\sum_i \frac{mv_{ix}^2}{x} = \frac{m}{x} \sum_i v_{ix}^2 = \frac{Nm}{x} \sum_i \frac{v_{ix}^2}{N} = \frac{Nm}{x} \overline{v_x^2}$$

器壁 A_1 所受平均冲力

$$\overline{F} = \overline{v_x^2} Nm/x$$

大量分子对器壁碰撞的总效果: 恒定的、持续的力的作用.



大量分子总效应(统计平均)

N 个分子给予器壁的压强

$$p = \frac{\overline{F}}{S} = \frac{\sum \frac{mv_{ix}^2}{x}}{yz} = \frac{N \sum_{i=1} \frac{mv_{ix}^2}{Nx}}{xyz} = n m \overline{v_x^2}$$

热动平衡的统计规律 (平衡态) 1) 分子各方向运动概率均等

分子运动速度 $\vec{v}_i = v_{ix}\vec{i} + v_{iy}\vec{j} + v_{iz}\vec{k}$

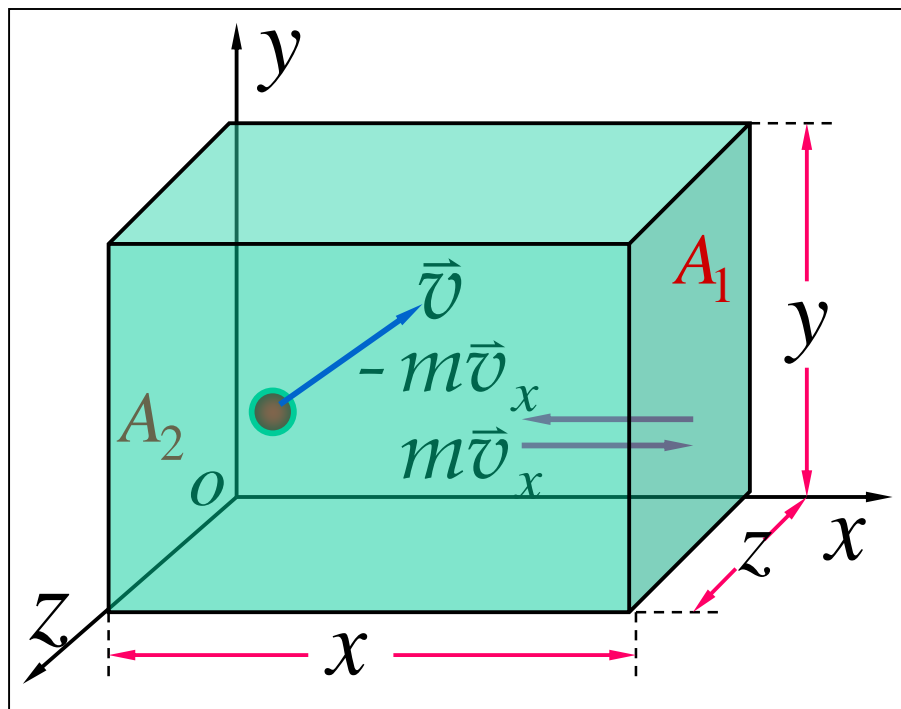
各方向运动概率均等 $\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0$

各方向运动概率均等 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$

x 方向 $\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_i v_{ix}^2$

2) 分子按位置的分布是均匀的

$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V}$$



气体压强

$$p = \frac{\overline{F}}{yz} = \frac{Nm}{xyz} \overline{v_x^2}$$

统计规律

$$n = \frac{N}{xyz} \quad \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

分子平均平动动能

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

理想气体压强公式

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_k}$$

压强的物理意义

统计关系式



$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_k$$

宏观可测量量

微观量的统计平均值

分子平均平动动能

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} \overline{mv^2}$$

◆ 压强是大量分子对时间、对面积的统计平均结果。

讨论：

1) 压强公式推导过程中的思想方法：

对个别分子运用力学定律,对大量分子整体运用统计规律。

2) 压强公式将宏观量 p 和分子热运动平动动能(微观量)的

统计平均值 \overline{w} 联系起来,从而说明了压强的微观本质。

3) 相互间不起反应的混合气体

$$P = P_1 + P_2 + \cdots + P_n \text{ --- 道尔顿定律}$$

问：为何在推导气体压强公式时不考虑分子间的碰撞？

§ 6.3 理想气体分子的平均平动动能与温度的关系

理想气体状态方程

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

$$m' = Nm$$

$$M = N_A m$$

$$pV = \frac{N}{N_A} RT$$

$$p = \frac{N}{V} \times \frac{R}{N_A} T$$

$$n = N/V$$

$$p = nkT$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

玻尔兹曼常数

理想气体压强公式

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k$$

分子平均平动动能

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

微观量的统计平均值

宏观可测量量

分子平均平动动能是分子无规则运动激烈程度的定量表示；温度标志着物体内部分子无规则运动的激烈程度。

温度 T 的物理意义

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

- 1) 温度是分子平均平动动能的量度 (反映热运动的剧烈程度) . $\bar{\varepsilon}_k \propto T$
- 2) 温度是大量分子的集体表现, 个别分子无意义.
- 3) 在同一温度下, 各种气体分子平均平动动能均相等。

注意

热运动与宏观运动的区别: 温度所反映的是分子的无规则运动, 它和物体的整体运动无关, 物体的整体运动是其中所有分子的一种有规则运动的表现.

讨论

【例 1】一瓶氦气和一瓶氮气质量密度相同，分子平均

平动动能相同，而且它们都处于平衡状态，则它们

(A) 温度相同、压强相同。

(B) 温度、压强都不同。

★ (C) 温度相同，但氦气的压强大于氮气的压强。

(D) 温度相同，但氦气的压强小于氮气的压强。

解
$$p = nkT = \frac{N}{V}kT = \rho \frac{k}{m}T \quad \because m(\text{N}_2) > m(\text{He}) \quad \therefore p(\text{N}_2) < p(\text{He})$$

【例 2】理想气体体积为 V ，压强为 p ，温度为 T ，一个分子的质量为 m ， k 为玻尔兹曼常量， R 为摩尔气体常量，则该理想气体的分子数为：

(A) pV/m ★ (B) $pV/(kT)$

(C) $pV/(RT)$ (D) $pV/(mT)$

解
$$p = nkT \quad N = nV = \frac{pV}{kT}$$

【例 3】容积为 $11.2 \times 10^{-3} m^3$ 的真空系统在 $t_1 = 27^\circ C$ 时 $P_1 = 1.0 \times 10^{-5}$ 托 (1托 = 1mmHg)，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。

解： $P_1 = n_1 k T_1 \Rightarrow n_1 = \frac{P_1}{k T_1}$

$$P_2 = n_2 k T_2 \Rightarrow n_2 = \frac{P_2}{k T_2}$$

$$\begin{aligned} \Delta N &= (n_2 - n_1) V = \left(\frac{P_2}{T_2} - \frac{P_1}{T_1} \right) \frac{V}{k} \\ &= \left(\frac{1.0 \times 10^{-2}}{573} - \frac{1.0 \times 10^{-5}}{300} \right) \times 1.33 \times 10^2 \times \frac{11.2 \times 10^{-3}}{1.38 \times 10^{-23}} \\ &= 1.89 \times 10^{18} (\text{个}) \end{aligned}$$

【例 4】由压强公式和温度公式导出道尔顿

证： 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：

$$P = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} \overline{\mu v^2} \right) = \frac{2}{3} (n_1 + n_2 + \cdots) \times \left(\frac{1}{2} \overline{\mu v^2} \right)$$

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

\therefore 混合气体的温度相同，

$$\therefore \frac{1}{2} \overline{\mu_1 v_1^2} = \frac{1}{2} \overline{\mu_2 v_2^2} = \cdots = \frac{1}{2} \overline{\mu v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$\therefore P = \frac{2}{3} n_1 \cdot \frac{1}{2} \overline{\mu_1 v_1^2} + \frac{2}{3} n_2 \cdot \frac{1}{2} \overline{\mu_2 v_2^2} + \cdots = P_1 + P_2 + \cdots$$

§ 6.4 能量均分定理 理想气体内能

一、自由度: 确定一物体在空间位置所需之独立坐标数.

1. 质点及刚性杆子的自由度 质点: $M(x, y, z)$

$$\bar{\varepsilon}_{\text{kt}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

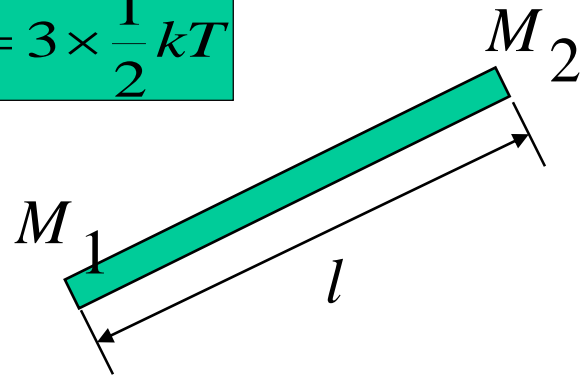
$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT$$

◆ 单原子分子统计平均能量

$$\bar{\varepsilon} = 3 \times \frac{1}{2} kT$$

刚性杆子: $\begin{cases} M_1(x_1, y_1, z_1) \\ M_2(x_2, y_2, z_2) \end{cases}$



约束条件: $l = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$

6 个坐标中只有 5 个是独立的。

如：气体分子 单原子分子—自由质点 $i = t = 3$

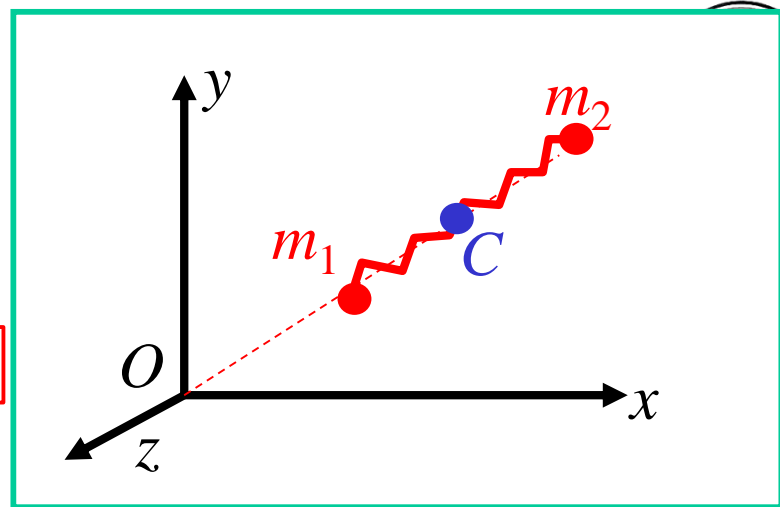
非刚性双原子分子—轻弹簧联系的两个质点

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 $s = 1$

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



2. 刚体的自由度

$G : x, y, z \quad 3$

$GP : a, \beta, \gamma \quad 3$

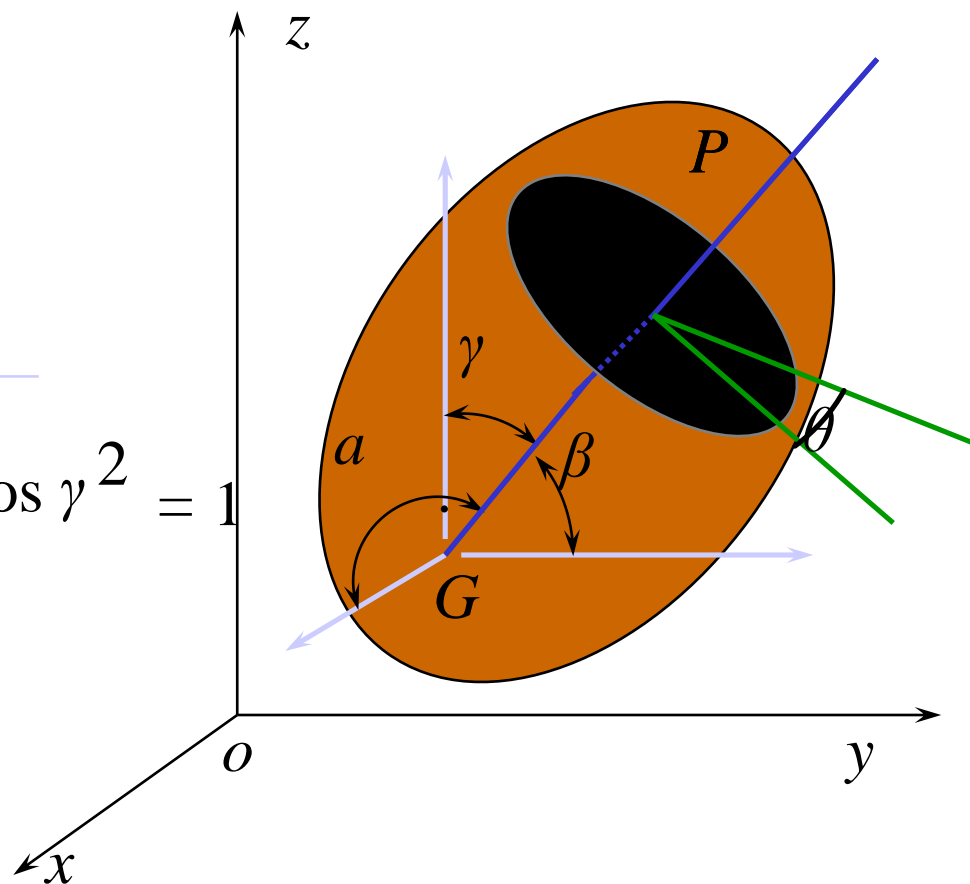
绕 GP 转角: $\theta \quad +) \quad 1 = 7$

约束条件: $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$

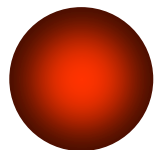
独立坐标数: $7 - 1 = 6$

刚体自由度数 = 6

{ 平动自由度 3个
 转动自由度 3个



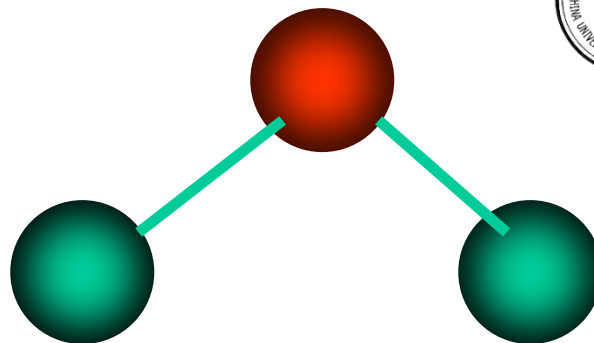
3. 刚性分子的自由度 i



单原子分子



双原子分子



多原子分子

刚性分子能量自由度



自由度数目

$$i = t + r + v$$

平动

转动

振动

分子 \ 自由度	t 平动	r 转动	i 总
单原子分子	3	0	3
双原子分子	3	2	5
多原子分子	3	3	6

◆ 自由度：分子中独立的速度和坐标的二次方项数目叫做分子能量自由度

二 能量均分定理 (玻尔兹曼假设)

气体处于平衡态时, 分子任何一个自由度的平均能量都相等, 均为 $\frac{1}{2} kT$

这就是能量按自由度均分定理.

◆ 分子的平均能量 $\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT$

是统计规律, 只适用于大量分子组成的系统。

是气体分子无规则碰撞的结果。

经典统计物理可给出严格证明。

三 理想气体的内能和摩尔热容

◆ 理想气体的内能: 分子动能和分子内原子间的势能之和.

◆ 1 mol 理想气体的内能 $E = N_A \bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} RT$

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

◆ 理想气体内能变化 $dE = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT$




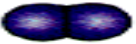

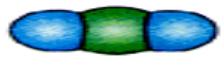




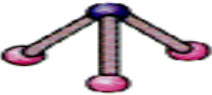

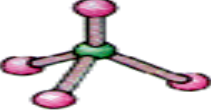

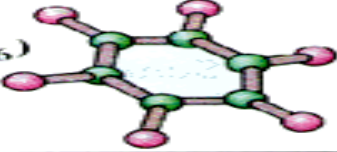
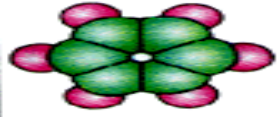
mkg理想气体的内能:

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

讨论: 1. 内能 是气体状态的单值函数 理想气体: $E = E(T)$

2. 在实际上当 $T = 0$, $E \neq 0$!

量子力学 可以证明, 当 $T = 0$ 时仍有零点能存在。

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)		



【例 5】一容器内装有理想气体，其密度为 $1.24 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ ，当温度为 273 K ，压强为 $1.013 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时，试求：1) 气体的摩尔质量，并确定它是什么气体？2) 气体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均平动动能是多少？4) 若该气体是 0.3 mol ，其内能是多少？

解 (1) 根据状态方程得

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

N_2 和 CO 的摩尔质量均为 $28 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ ，所以该气体是 N_2 或 CO 。

(2) 由于 N_2 和 CO 均是双原子气体，它们的自由度

$$i = 5 \begin{cases} i_{\text{平动}} = 3 & \bar{\varepsilon}_{k\text{平动}} = \frac{3}{2} kT = 5.6 \times 10^{-21} (\text{J}) \\ i_{\text{转动}} = 2 & \bar{\varepsilon}_{k\text{转动}} = \frac{2}{2} kT = 3.7 \times 10^{-21} (\text{J}) \end{cases}$$

(3) 单位体积内分子的总平动动能为:

$$\left. \begin{array}{l} n \cdot \frac{2}{3} kT \\ \text{又: } n = \frac{P}{kT} \end{array} \right\} \bar{\varepsilon}_{\text{平动}} = \frac{3}{2} P = \frac{3}{2} \times 1.013 \times 10^3 = 1.5 \times 10^3 (J)$$

(4) 根据内能公式得: $E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT = 1.7 \times 10^3 (J)$

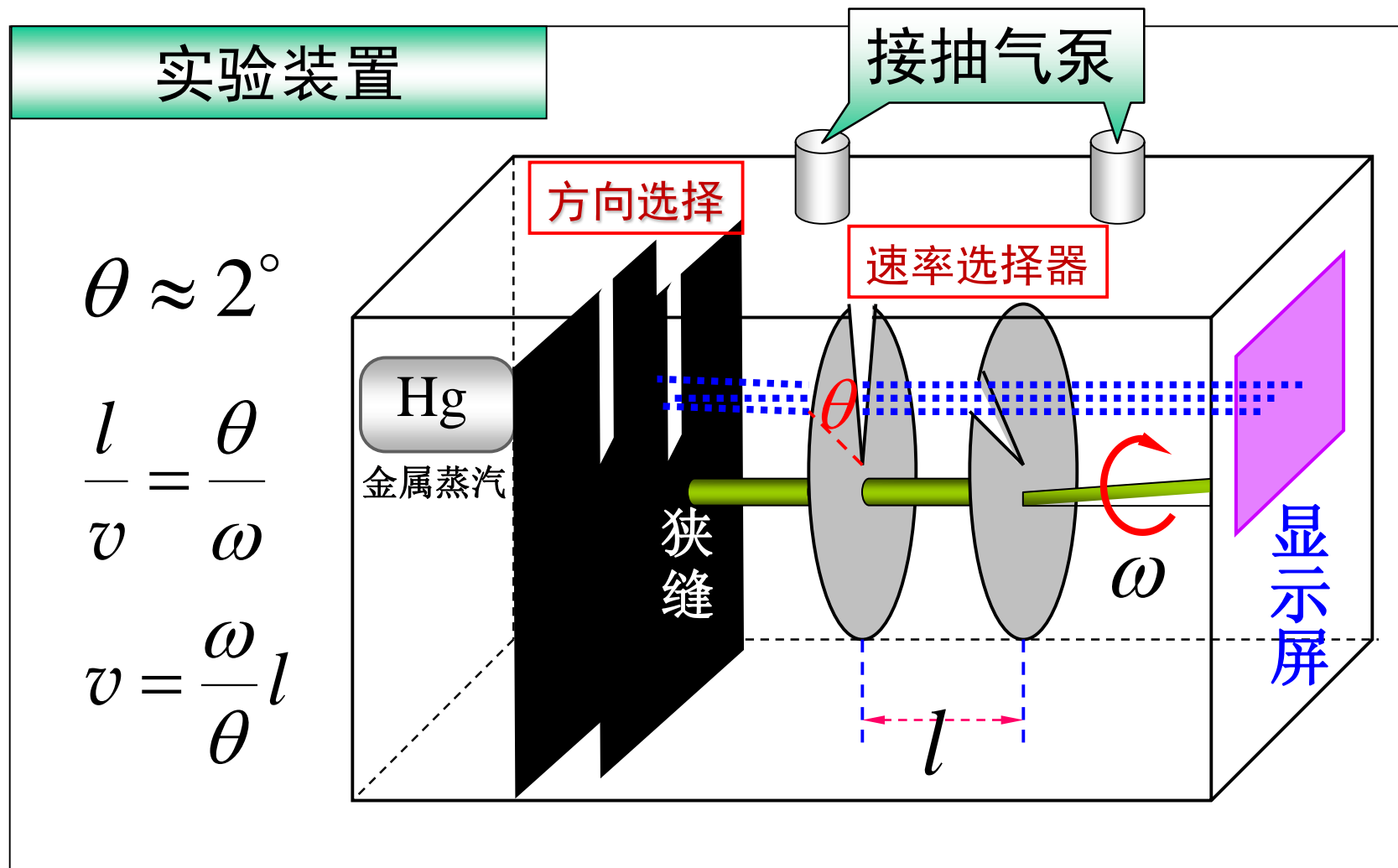
例: 有二瓶不同的气体, 一瓶是氦气, 一瓶是氮气, 它们压强相同, 温度相同, 但容积不同, 则单位容积的气体内能是否相同?

解: $\frac{E}{V} = \frac{m}{MV} \frac{i}{2} RT = \frac{\mu n}{\mu N_0} \frac{i}{2} RT$

$$\left. \begin{array}{l} P = nkT \\ P \text{ 相同} \\ T \text{ 相同} \end{array} \right\} n \text{ 相同} \left\{ \begin{array}{l} \frac{E_{He}}{V_{He}} \neq \frac{E_{N_2}}{V_{N_2}} \\ \because i_{He} = 3 \\ i_{N_2} = 5 \end{array} \right.$$

§ 6.5 麦克斯韦气体分子速率分布律

一 测定气体分子速率分布的实验——斯特恩实验



二、速率分布函数

$\Delta N : v \rightarrow v + \Delta v$

的分子数

$\frac{\Delta N}{N} : v \rightarrow v + \Delta v$

的分子数占总分子数的百分比

$$\frac{\Delta N}{N \Delta v} = f(v)$$

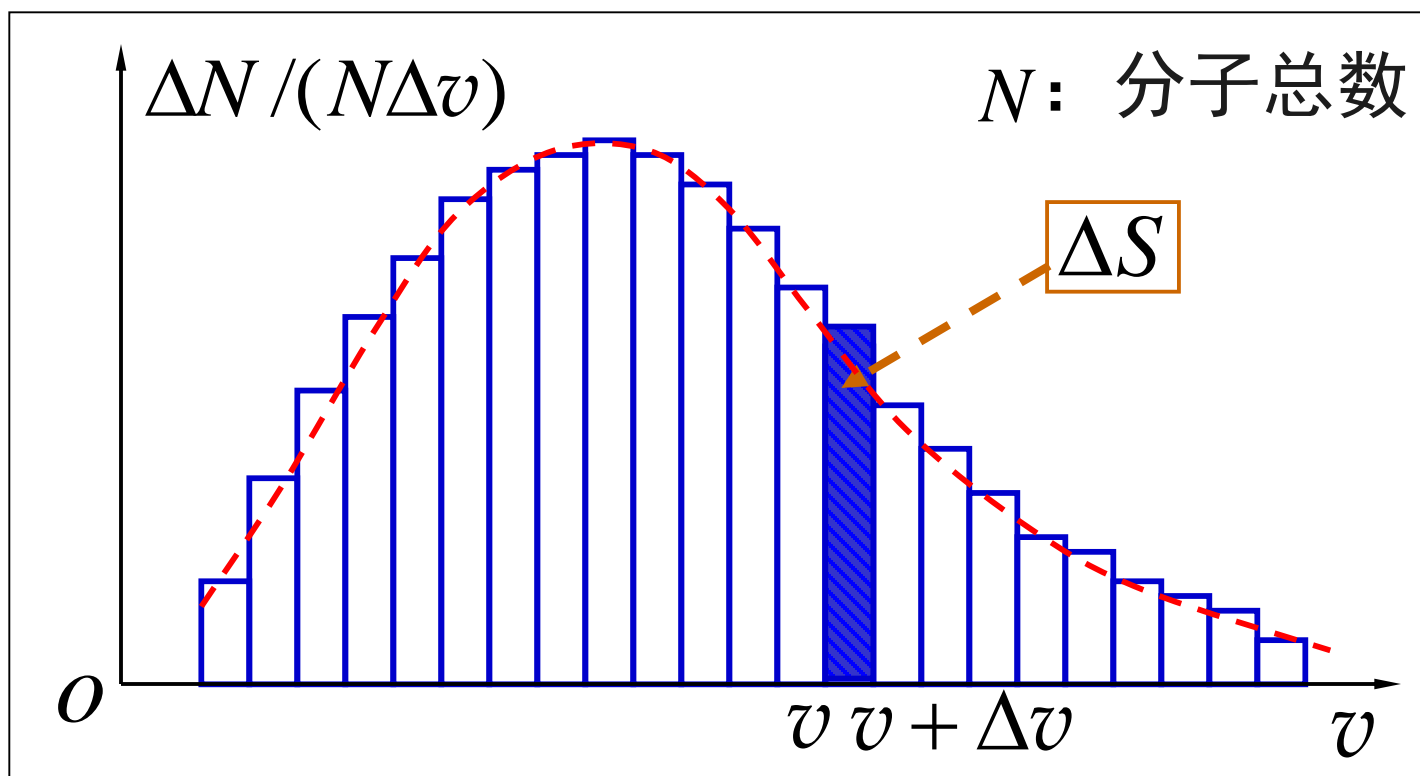
分子速率分布的
实验数据

速率区间 (m/s)

百分数

分子速率分布的 实验数据	< 100	1.4 %
	100~200	8.1 %
	200~300	16.5 %
	300~400	21.4 %
	400~500	20.6 %
	500~600	15.1 %
	600~700	9.2 %
	700~800	4.8 %
	800~900	2.0 %
	> 900	0.9 %

分子速率分布图



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

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

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

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

表示在温度为 T 的平衡状态下, 速率在 v 附近单位速率间隔的分子数占总数百分比.

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

解析式: 表示速率在 $v \rightarrow v + dv$ 间隔的分子数占总分子数的百分比

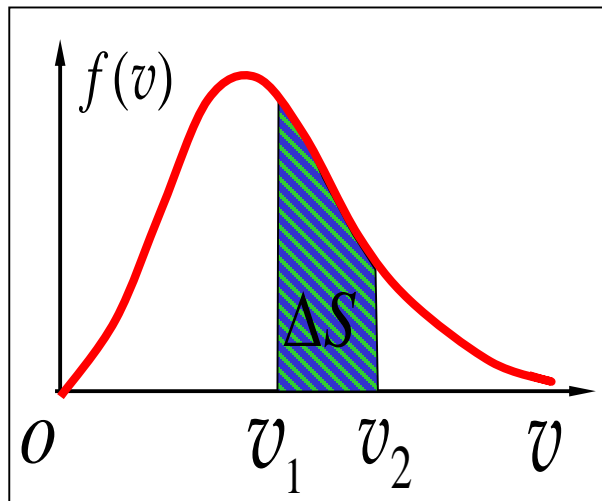
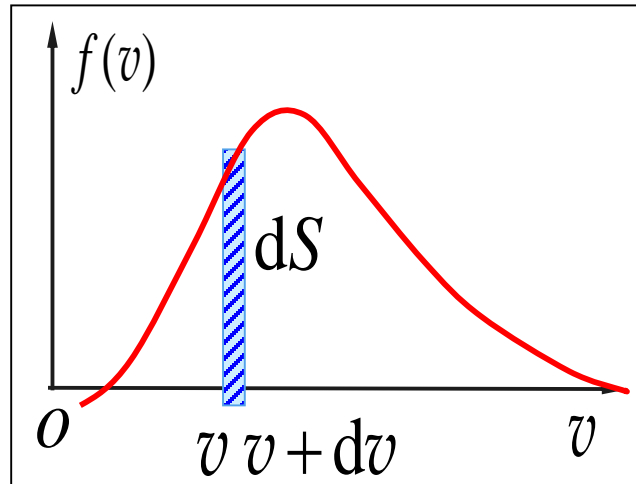
$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = dS$$

速率位于 $v_1 \rightarrow v_2$ 间隔的分子数占总数的百分比

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

速率位于 $v \rightarrow v + dv$ 内分子数

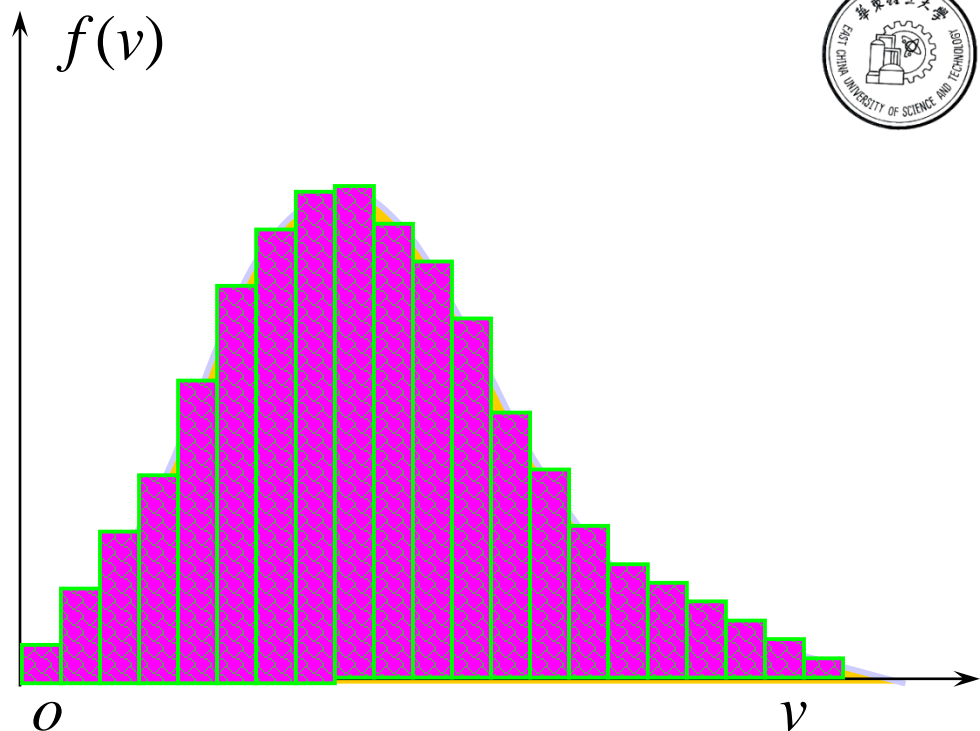
$$dN = Nf(v)dv$$



2、归一化条件：

其几何意义是：曲线下的总面积等于1

每个小矩形的面积表示某一速率区间分子数的百分数，其物理意义是所有速率区间内分子数百分比之和应等于1。

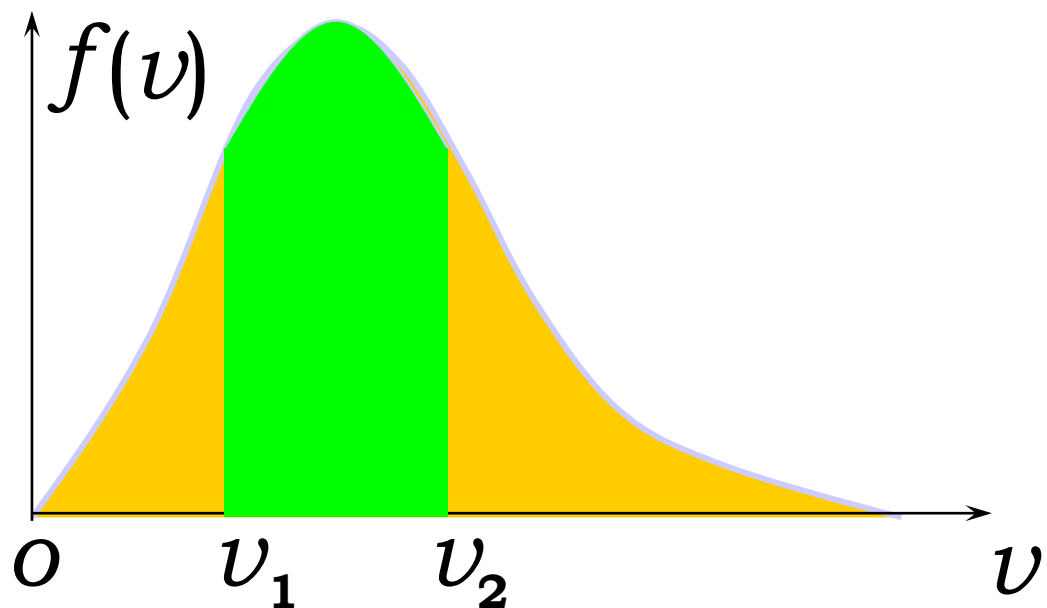


◆ 归一化条件

$$\int_0^N \frac{dN}{N} = \int_0^\infty f(v) dv = 1$$

速率位于 $v_1 \rightarrow v_2$ 间隔的分子数

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



二、麦克斯韦气体速率分布定律

麦氏分布函数

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

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

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。

三、三种统计速率

1) 最概然速率

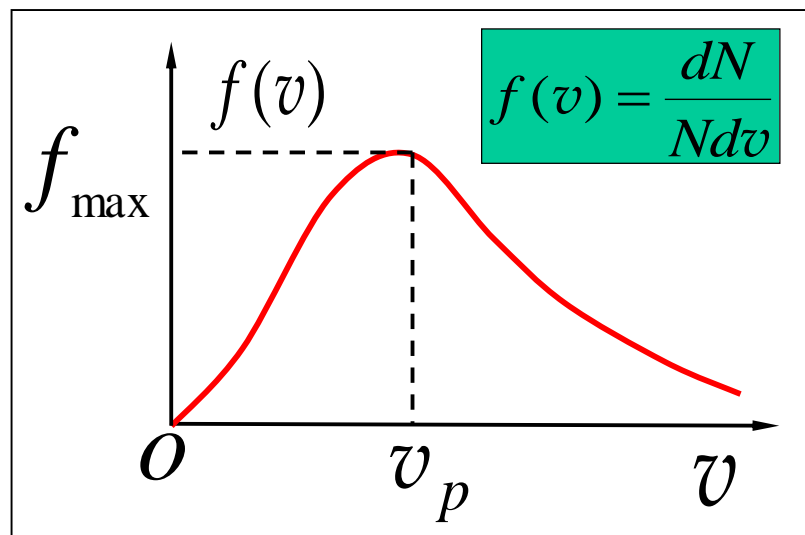
$$v_p \left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0$$

根据分布函数求得

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

$$\because M = mN_A, R = N_A k$$

$$\therefore v_p \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$



物理意义

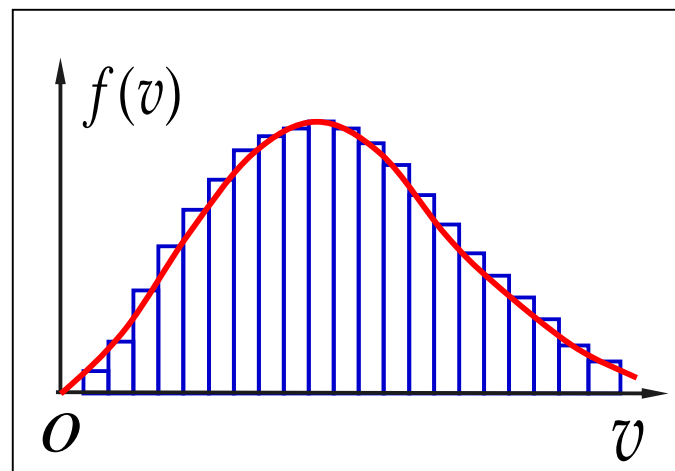
气体在一定温度下分布在最概然速率 v_p 附近单位速率间隔内的相对分子数最多。

2) 平均速率 \bar{v}
$$\bar{v} = \frac{v_1 dN_1 + v_2 dN_2 + \cdots + v_i dN_i + \cdots + v_n dN_n}{N}$$

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

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\bar{v} \approx 1.60 \sqrt{\frac{kT}{m}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$



3) 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$
$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^N v^2 dN}{N} = \frac{\int_0^\infty v^2 N f(v) dv}{N}$$

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

$$v_p < \bar{v} < \sqrt{\overline{v^2}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ \bar{v} \approx 1.60 \sqrt{\frac{kT}{m}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}} \\ v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \end{array} \right.$$

讨论

【例 6】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。

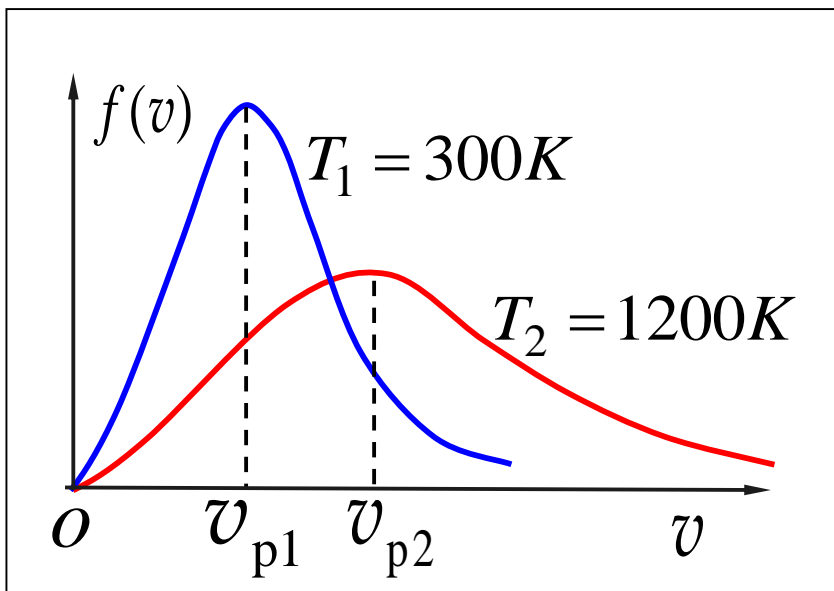
【例 7】已知分子数 N ，分子质量 m ，分布函数 $f(v)$ 求 1) 速率在 $v_p \sim \bar{v}$ 间的分子数； 2) 速率在 $v_p \sim \infty$ 间所有分子动能之和。

速率在 $v \rightarrow v + dv$ 间的分子数

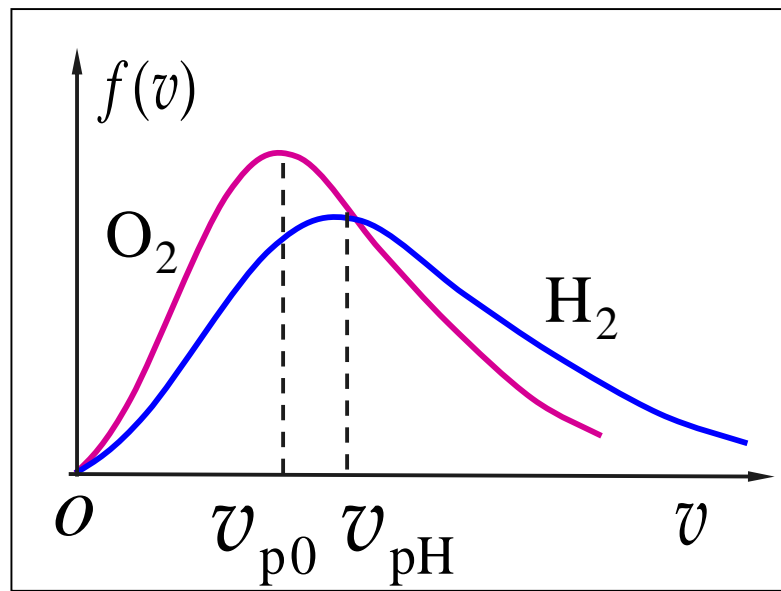
$$dN = Nf(v)dv$$

$$1) \int_{v_p}^{\bar{v}} Nf(v)dv$$

$$2) \int_{v_p}^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 Nf(v)dv$$

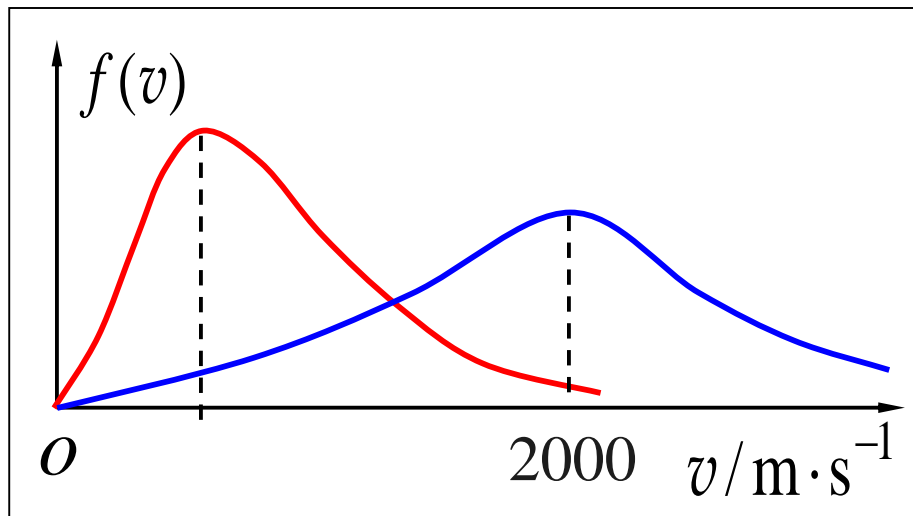


N_2 分子在 **不同温度下** 的速率分布



同一温度下 **不同气体** 的速率分布

【例 8】 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**。



$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

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

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

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

【例 9】 设 H_2 的温度为 $300^\circ C$, 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:
$$\frac{\Delta N}{N} = f(v) \Delta v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{v^2}{v_p^2}} \cdot \frac{v^2}{v_p^2} \cdot \frac{\Delta v}{v_p}$$

其中:
$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 2182 \text{ m/s}$$

$$v = 3000 \text{ m/s}$$

$$\Delta v = 10 \text{ m/s}$$

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

【例 10】 试计算气体分子在 $v_p \sim 1.01v_p$ 区间内的分子数占数
分子数的百分数。

解：根据麦克斯韦速率分布函数：
$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}v_p} \frac{v^2}{v_p^2} e^{-\frac{v^2}{v_p^2}}$$

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

根据题意， $v = v_p$ ， $\Delta v = 0.01v_p$

代入上式得：

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-1} \times 0.01 = 0.083\%$$

【例 11】 有 N 个假象的气体分子，其速率分布如图所示。

试求： (1) 纵坐标的物理意义，并由 N 和 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) $Nf(v) = N \frac{dN}{Nd v} = \frac{dN}{dv}$

某一速率附近单位速率区间内的分子数

$$Nf(v) = \frac{a}{v_0} v \quad 0 < v < v_0$$

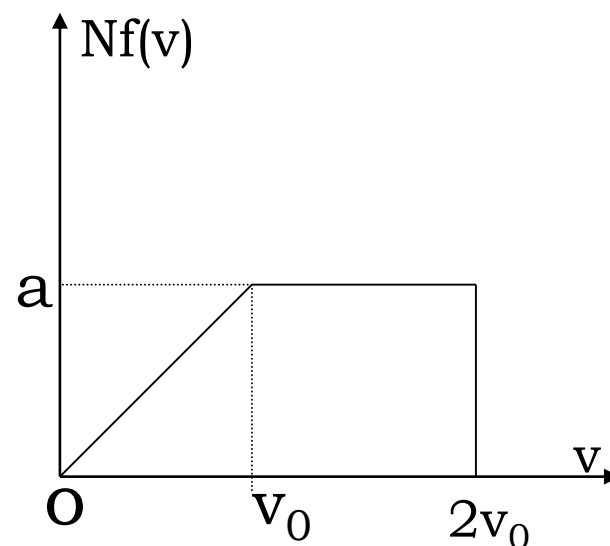
$$Nf(v) = a \quad v_0 \leq v \leq 2v_0$$

$$Nf(v) = 0 \quad v > 2v_0$$

由归一化条件： $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$

$$f(v) = \frac{a}{Nv_0} v \quad (0 < v < v_0) ; \quad f(v) = \frac{a}{N} \quad (v_0 \leq v \leq 2v_0) ;$$

$$f(v) = 0 \quad (v > 2v_0)$$



$$\text{则: } \int_0^{v_0} \frac{a}{Nv_0} v dv + \int_{v_0}^{2v_0} \frac{a}{N} dv = 1 \quad \text{得: } a = \frac{2N}{3v_0}$$

$$(2) \Delta N = \int_{1.5v_0}^{2.0v_0} dN = \int_{1.5v_0}^{2.0v_0} Nf(v) dv = \int_{1.5v_0}^{2.0v_0} a dv = \frac{a}{2} v_0 = \frac{N}{3}$$

$$(3) \bar{v} = \int_0^{\infty} \frac{v dN}{N} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

$$= \int_0^{v_0} \frac{a}{v_0 N} v^2 dv + \int_{v_0}^{2v_0} \frac{a}{N} v dv = \frac{11a}{6N} v_0^2 = \frac{11}{9} v_0$$

【例 12】写出速率 $v > v_0$ 的分子的平均速率表达式

$$\text{解: } \bar{v} = \frac{\int_{v_0}^{\infty} v dv}{N} = \frac{\int_{v_0}^{\infty} v f(v) N dv}{N} = \int_{v_0}^{\infty} v f(v) dv$$

$$\bar{v} = \frac{\int_{v_0}^{\infty} v dN}{N'} = \frac{\int_{v_0}^{\infty} v dN}{\int_{v_0}^{\infty} N f(v) dv} = \frac{\int_{v_0}^{\infty} v f(v) N dv}{\int_{v_0}^{\infty} N f(v) dv} = \frac{\int_{v_0}^{\infty} v f(v) dv}{\int_{v_0}^{\infty} f(v) dv}$$

§ 6.6 玻尔兹曼分布率

一、玻尔兹曼分布率

无保守力场: $E = E_K$ $dN(E_K) \rightarrow dN(\vec{v})$

有保守力场: $E = E_K + E_P$ $dN(E) \rightarrow dN(\vec{v}, \vec{r})$

气体处于平衡态时, 在一定温度下, 在速度间隔为

$$v_x \sim v_x + dv_x, \quad v_y \sim v_y + dv_y, \quad v_z \sim v_z + dv_z,$$

坐标间隔为 $x \sim x + dx, y \sim y + dy, z \sim z + dz$ 的分子数为:

$$dN = n_0 \left(\frac{\mu}{2\pi KT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_K + E_P}{KT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

讨论: n_0 在 $E_P=0$ 时, 单位体积的分子总数

1. 在相等的区间 $dv_x dv_y dv_z dx dy dz$ 中 $dN \propto e^{-\frac{E_K + E_P}{KT}}$

——分子总是优先占据低能量状态

2. 只考虑分子按位置的分布, 对速度不加限制, 则在 $(\vec{r} \rightarrow \vec{r} + d\vec{r})$ 区间内的分子数

$$\begin{aligned} dN' &= n_0 e^{-\varepsilon_P/kT} dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon_K/kT} dv_x dv_y dv_z \\ &= n_0 e^{-\varepsilon_P/kT} dx dy dz \end{aligned}$$

坐标区间内单位体积的分子数

$$n = \frac{dN'}{dx dy dz} = n_0 e^{-\varepsilon_P/kT}$$

3. 玻氏分布率适用于任何物质分子在保守力场中分布的统计规律

二、重力场中粒子按高度的分布

重力场中高度 h 处粒子的重力势能: $E_P = \mu gh$

则: h 处单位体积的分子数

$$n = n_0 e^{-\mu gh/kT} = n_0 e^{-Mgh/RT}$$

讨论： 1. 分子热运动—分子呈均匀分布，重力作用—分子沉积在下面。
重力场中气体分子的密度随高度 h 按指数衰减。

2. 等温大气压强公式（高度计原理）

假设：大气为理想气体，不同高度处温度相等

$$n = n_0 e^{-Mgh/RT}$$

利用： $P = nkT$

可得：

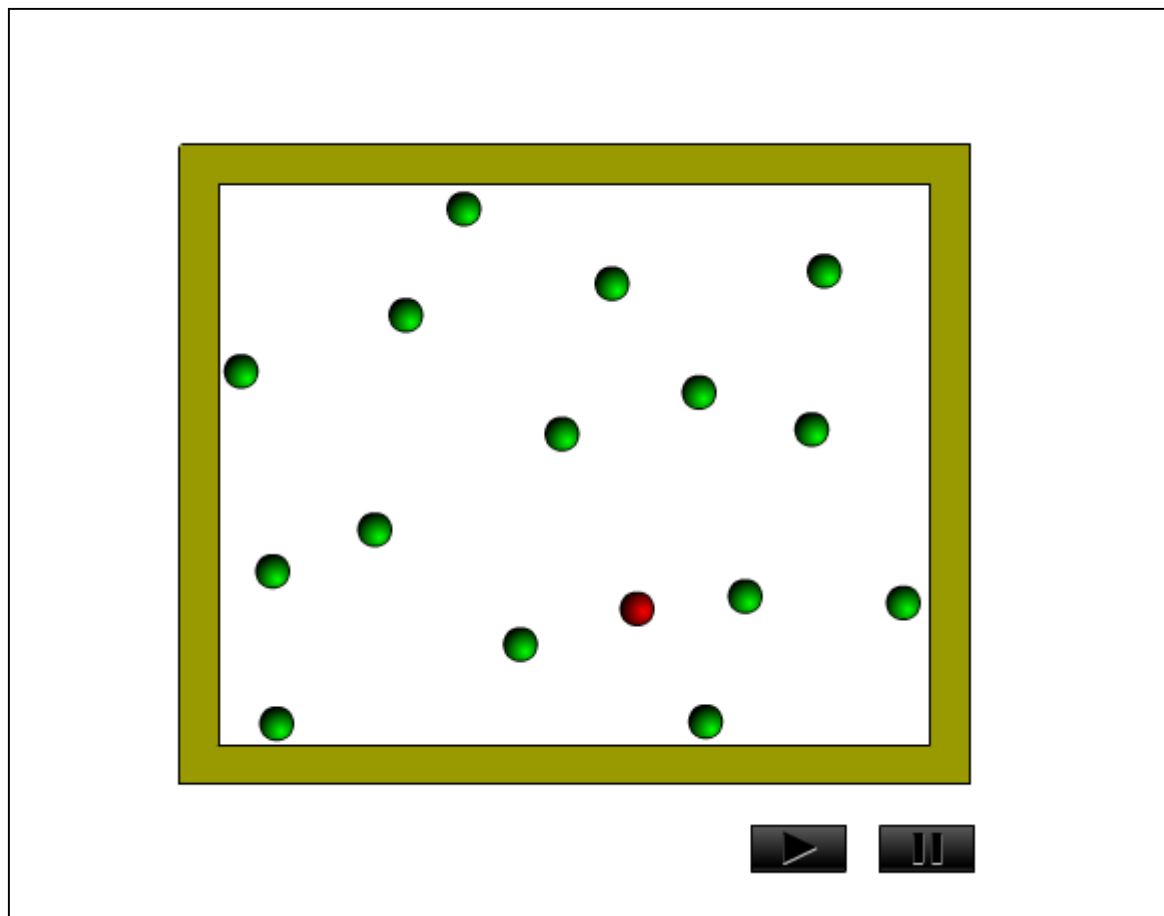
$$P = P_0 e^{-Mgh/RT}$$

P_0 : $h = 0$ 处的压强

每升高10米，大气压强降低 $133Pa$ 。近似符合实际，可粗略估计高度变化。

§ 6.7 分子平均碰撞次数和平均自由程

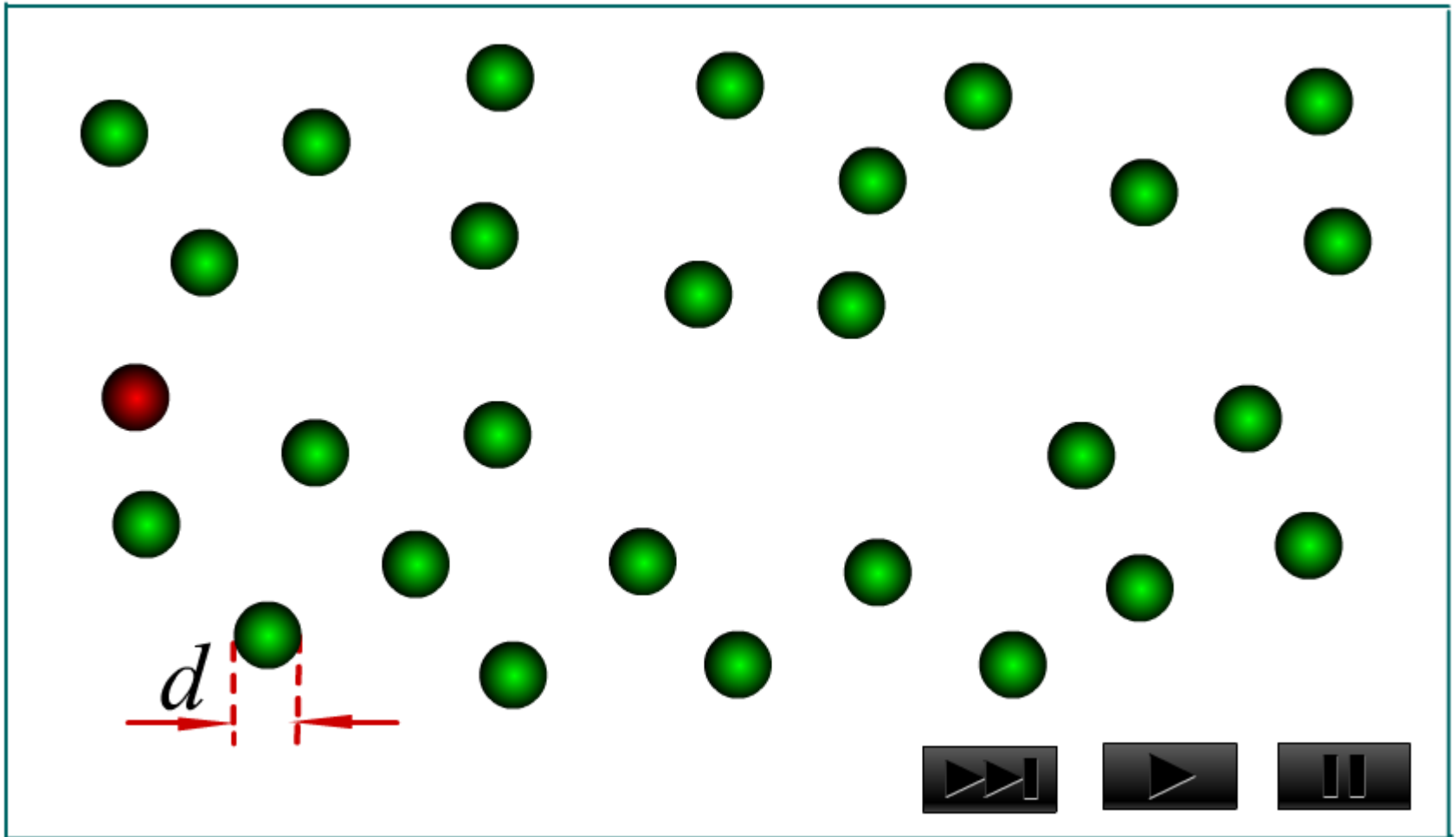
自由程： 分子两次相邻碰撞之间自由通过的路程。



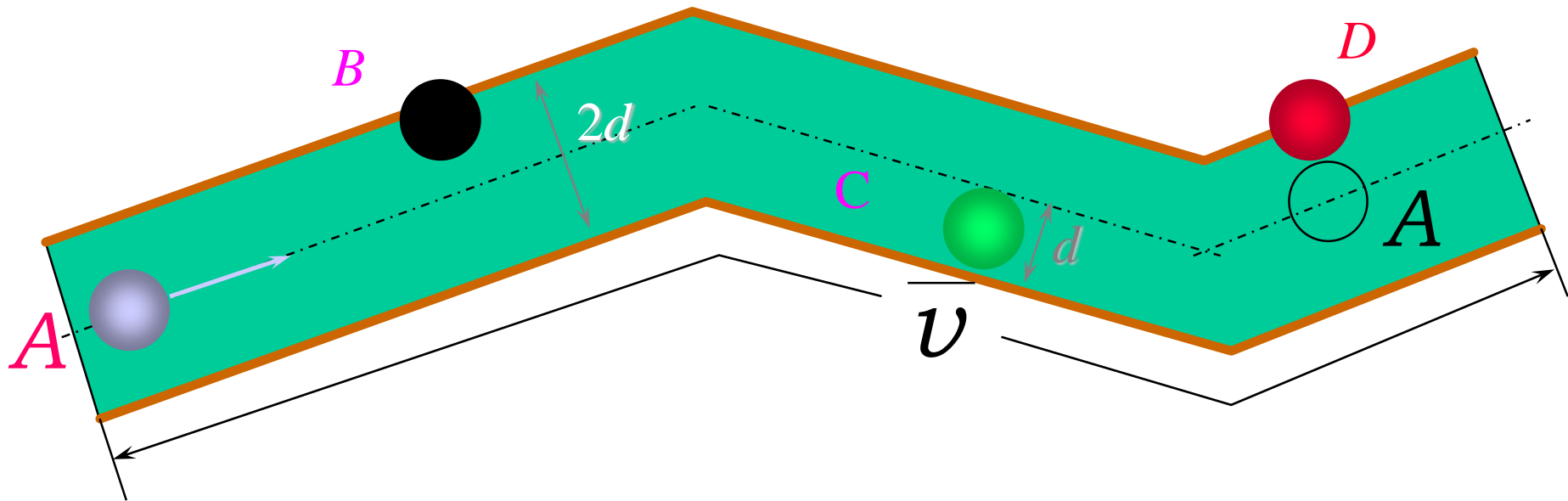
- ◆ 分子**自由程** l \longrightarrow 分子在连续两次碰撞之间所自由走过的路程。
- ◆ **分子平均自由程**：每**两次**连续**碰撞**之间，一个分子**自由运动**的平均路程，就是自由路程的平均值。
- ◆ **分子平均碰撞次数**：单位时间内一个分子和其它分子碰撞的平均次数。

简化模型

1. 分子为刚性小球，
2. 分子有效直径为 d (分子间距平均值)，
3. 其它分子皆静止，某一分子以平均速率 \bar{u} 相对其他分子运动。



以A分子运动路径(折线)为轴线，作一半径为 d ，总长度为 \bar{v} 的圆管。凡是分子中心位于管内的分子（例如B、C分子）都将与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

单位时间内平均碰撞次数

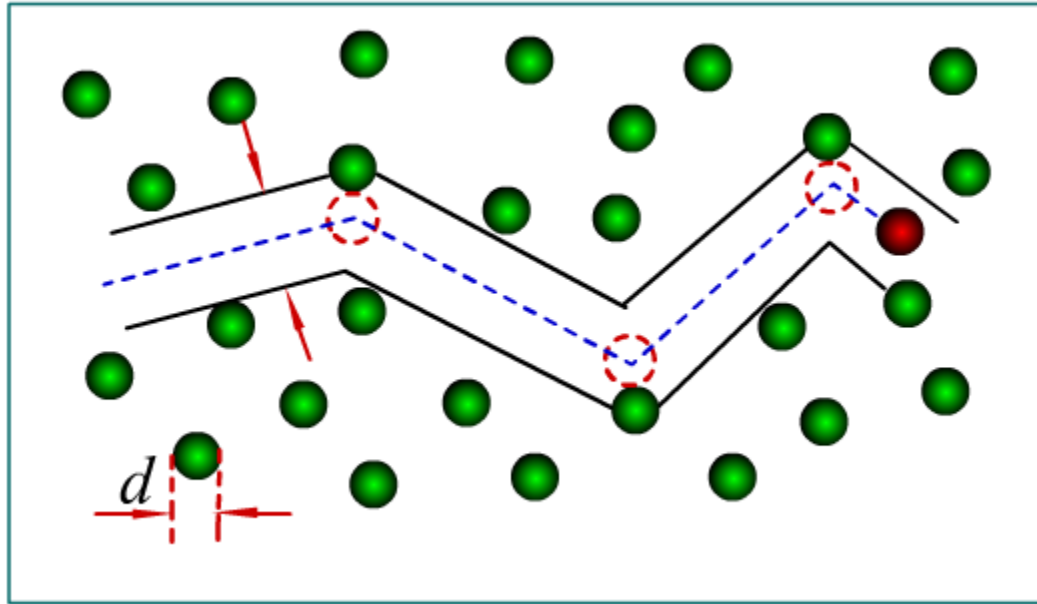
$$\bar{Z} = \pi d^2 \bar{u} n$$

考虑其他分子的运动

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

分子平均碰撞次数

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



◆ 分子平均碰撞次数

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

$$p = nkT$$

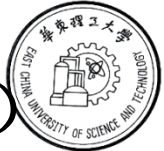
◆ 平均自由程

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

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

$$T \text{ 一定时 } \bar{\lambda} \propto \frac{1}{p}$$

$$p \text{ 一定时 } \bar{\lambda} \propto T$$



【例 13】试估计下列两种情况下空气分子的平均自由程：(1)

273 K、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ；(2) 273 K、 $33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

(空气分子有效直径： $d = 3.10 \times 10^{-10} \text{ m}$)

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

$$\bar{\lambda}_1 = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273}{\sqrt{2}\pi \times (3.10 \times 10^{-10})^2 \times 1.013 \times 10^5} \text{ m} = 8.71 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\bar{\lambda}_2 = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273}{\sqrt{2}\pi \times (3.10 \times 10^{-10})^2 \times 1.333 \times 10^{-3}} \text{ m} = 6.62 \text{ m}$$

讨论： $\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 n \bar{v} = \sqrt{2}\pi d^2 \frac{P}{kT} \bar{v}$, $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$

(1). 当 T 一定, $P \uparrow$, 则: $\bar{Z} \uparrow$ $\bar{\lambda} \downarrow$

$\because \bar{Z} \propto \frac{P}{kT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \therefore \bar{Z} \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$

(2). 当 n 一定, $T \uparrow$, 则: $\bar{Z} \uparrow$ $\bar{\lambda}$ 不变

(3). 当 P 一定, $T \uparrow$, 则: $\bar{Z} \downarrow$ $\bar{\lambda} \uparrow$