

第九章

气体动理论

研究对象 气体(理想气体)

研究方法

从物质的微观模型出发，应用力学规律和统计方法研究大量粒子热运动规律的微观理论，揭示粒子的微观运动与宏观热现象之间的深刻联系。

用统计的方法，对由大量分子或原子组成的热力学系统从微观上进行研究，揭示宏观热现象的微观本质。

分子热运动与机械运动有本质区别，不能简单应用力学定律来解决分子热运动问题，必须应用**统计方法**。

即：求出大量分子的某些**微观量的统计平均值**，用它来解释实验中测的**宏观量**。用对大量分子的平均宏观性质的了解代替个别分子的真实性质。

宏观量：表征大量分子的整体特征的量。如**温度、压强、热容**等。实验中能测得。

微观量：表征个别分子特征的物理量。如某个**分子的质量、速度、能量**等。在现代实验条件下是不能直接测得的量。

§ 9-1 分子运动的基本概念

1. 宏观物体由大量粒子(分子、原子等)组成

分子有单原子分子、双原子分子、多原子分子和千万个原子构成的高分子。

不同结构的分子其尺度不一样。

例如标准状态氧分子

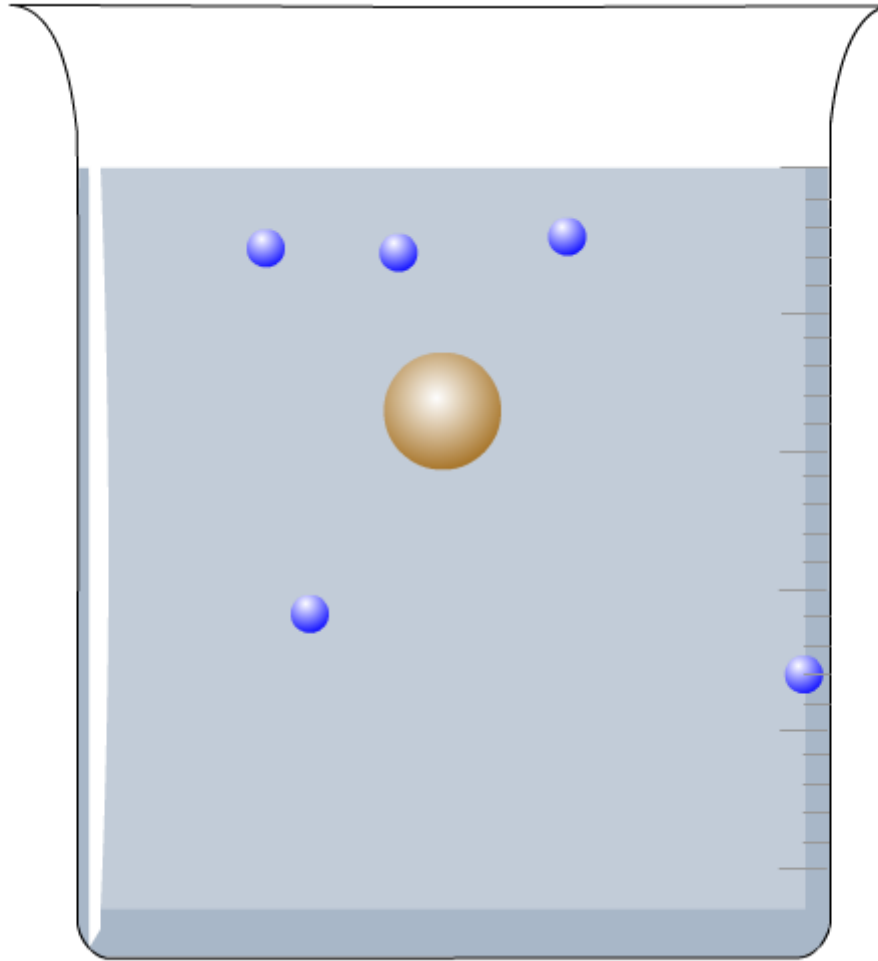
$$\text{直径 } d \approx 4 \times 10^{-10} \text{ m}$$

阿伏伽德罗常数 N_A

1mol物质含有的分子个数。

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

2. 分子在永不停息地作无序热运动



布朗运动是无规则热运动的流体分子碰撞悬浮其中的微粒引起的。

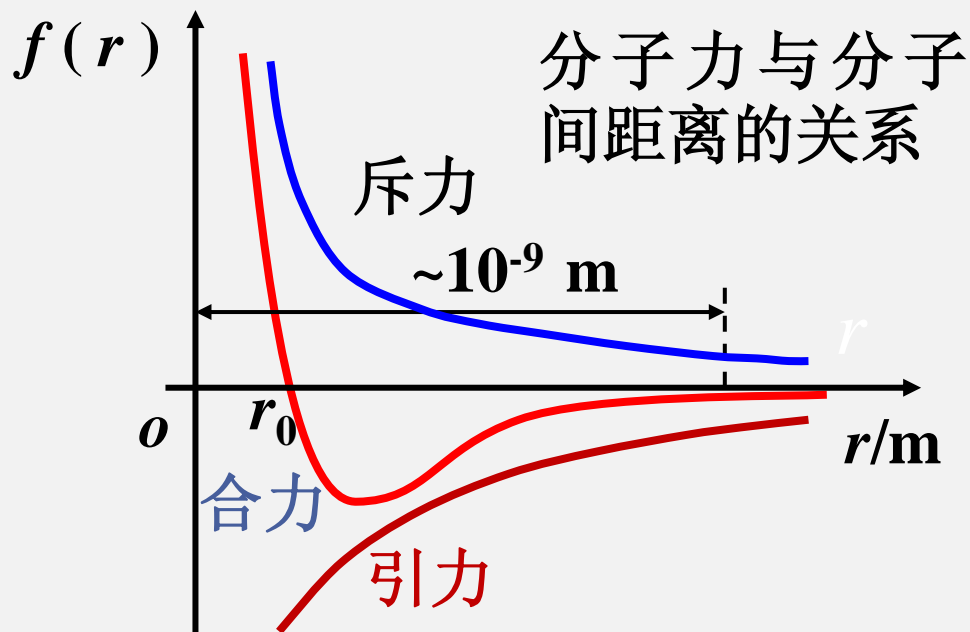
3. 分子间存在相互作用力

一切宏观物体都是由大量分子组成的，分子都在永不停息地作无序热运动，分子之间有相互作用的分子力。

当 $r < r_0$ 时，分子力主要表现为斥力；
当 $r > r_0$ 时，分子力主要表现为引力。

r_0 — 平衡位置

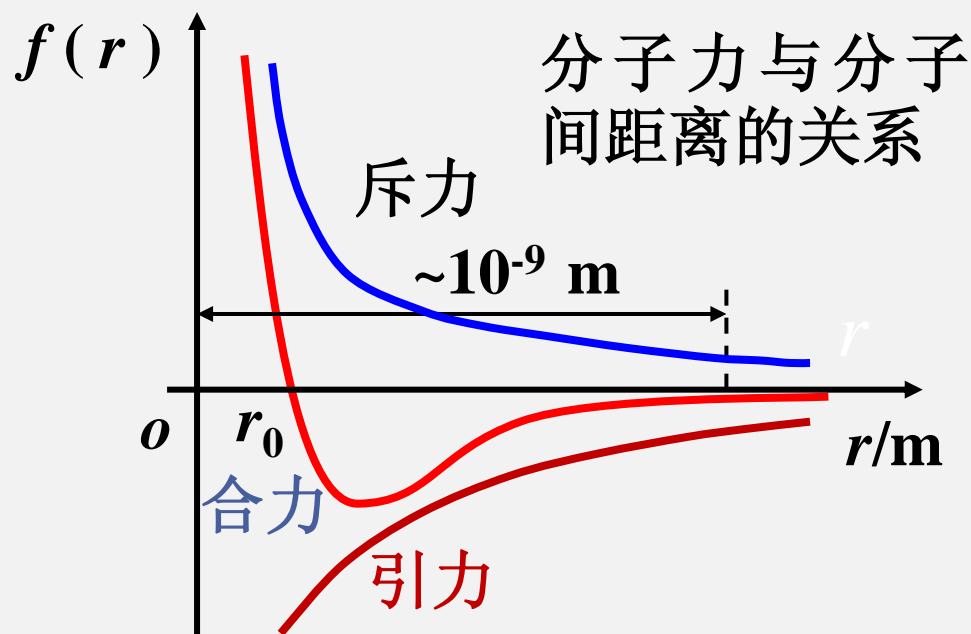
当 $r \rightarrow 10^{-10} \text{ m}$ 时， $F \rightarrow 0$



§ 9-2 气体分子热运动的基本特征

1. 气体分子的热运动可以看作是在惯性支配下的自由运动

气体中分子间的距离相对较大，分子之间、分子与器壁之间产生瞬间碰撞，分子在两次碰撞之间的运动可以看作是在惯性支配下的自由运动。



2. 气体分子间的相互碰撞

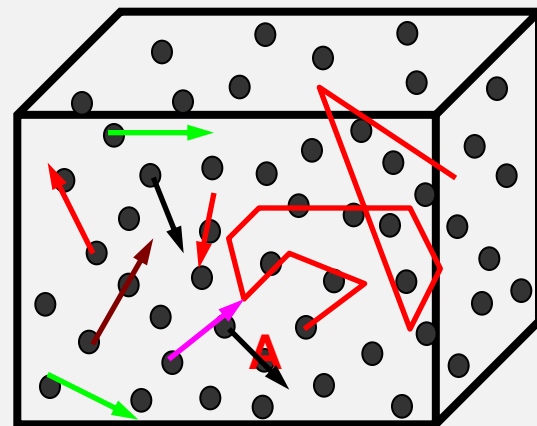
分子的密度 3×10^{19} 个分子/cm³ = 3千亿亿个分子/cm³

永恒的运动与频繁的相互碰撞。

与机械运动有本质区别。

无序性

某个分子的运动无序，杂乱无章；
各个分子之间的运动也有显著差别。



分子热运动的平均速度约 $v = 500\text{m/s}$;

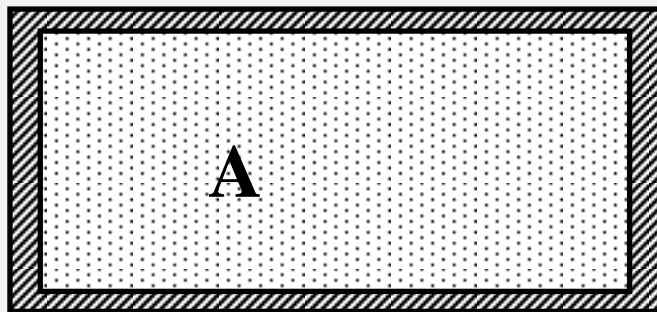
分子的平均碰撞次数约 $z = 10^{10}$ 次/秒。

*分子间的相互碰撞实质上是分子力作用下分子的散射过程。碰撞实现了分子之间的动量和能量的交换，以及气体由非平衡态到平衡态的过渡。

3. 气体分子热运动服从统计规律

从大量分子的整体角度看，存在一定的统计规律。

如：在平衡态下，气体分子的空间分布（密度）是均匀的。



可假设：气体分子向各方向运动的机会是均等的；或者说沿各方向运动的平均分子数相等；分子速度在各方向的分量的统计平均值也相等。

对大量分子体系的热平衡态，它是成立的。

平衡态时分子速度按方向各向均匀分布。

$$\overline{v_x} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}}{\sum_i n_i}$$

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0$$

以及

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

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

§ 9-3 统计规律的特征

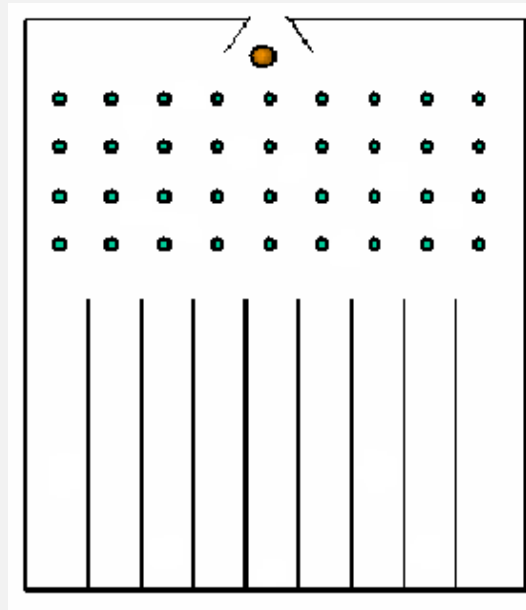
伽耳顿板实验

① 一个小球落在哪里
有偶然性；

② 少量小球的分布
每次都可能不同；

③ 大量小球的分布
却是稳定的。

【演示实验】伽尔顿板



统计规律：对大量偶然事件整体起作用的稳定的规律。

统计规律的特点

- a.* 是对大量的偶然事件**整体**起作用的规律。反映的总是与某宏观量相关的**微观量的统计平均值**。
- b.* 统计规律导致了在**一定宏观条件下的稳定性**。
Eg: 若铁钉排列不变, 大量小球的分布基本相同。
- c.* 统计规律永远伴随着**涨落（起伏）**现象。
Eg: 多次测量某部分体积中的气体密度, 得到的值不尽相同, 但总是围绕在某一值附近。

§ 9-4 理想气体的压强公式

1. 从分子的运动看压强的形成

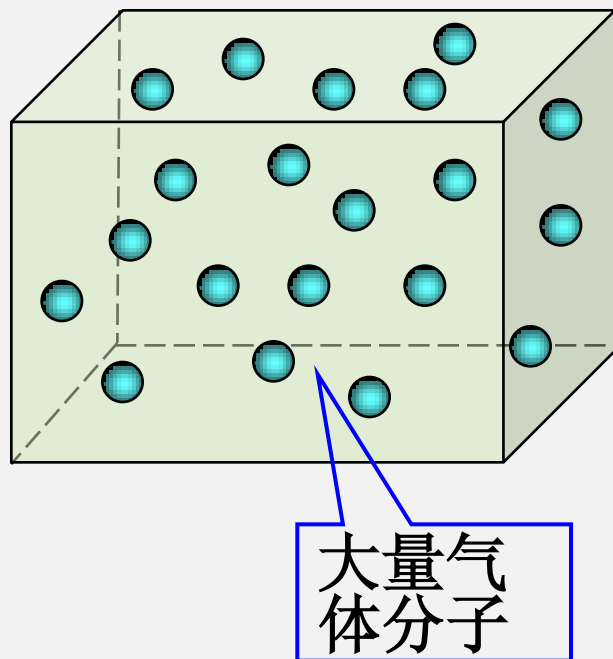


大量雨
滴间歇
碰撞的
平均效
果产生
了伞面
上的压
力

1. 从分子的运动看压强的形成

压强：是气体作用于容器器壁单位面积的正压力；是大量分子作无规热运动，对容器器壁的作用力。

如何从气体分子微观上的运动，来反映宏观上的压强？



2. 理想气体微观模型

气体系统中分子运动的特点：气体分子很小；彼此相距10倍以上的分子尺度的距离；分子力是保守力，并且随着距离的增加快速衰减。

力学假设

- (1) 气体分子当作**质点**，不占体积，体现气态的特性。
- (2) 气体分子的运动**遵从牛顿力学的规律**。
- (3) 分子之间除碰撞的瞬间外，无相互作用力，碰撞为**弹性碰撞**；一般情况下，忽略重力。

大量分子组成的气体系统的**统计假设**:

(1) 分子速度各不相同, 而且通过碰撞不断变化;

(2) 平衡态时分子按位置的分布是均匀的, 即分子数密度到处一样, 不受重力影响;

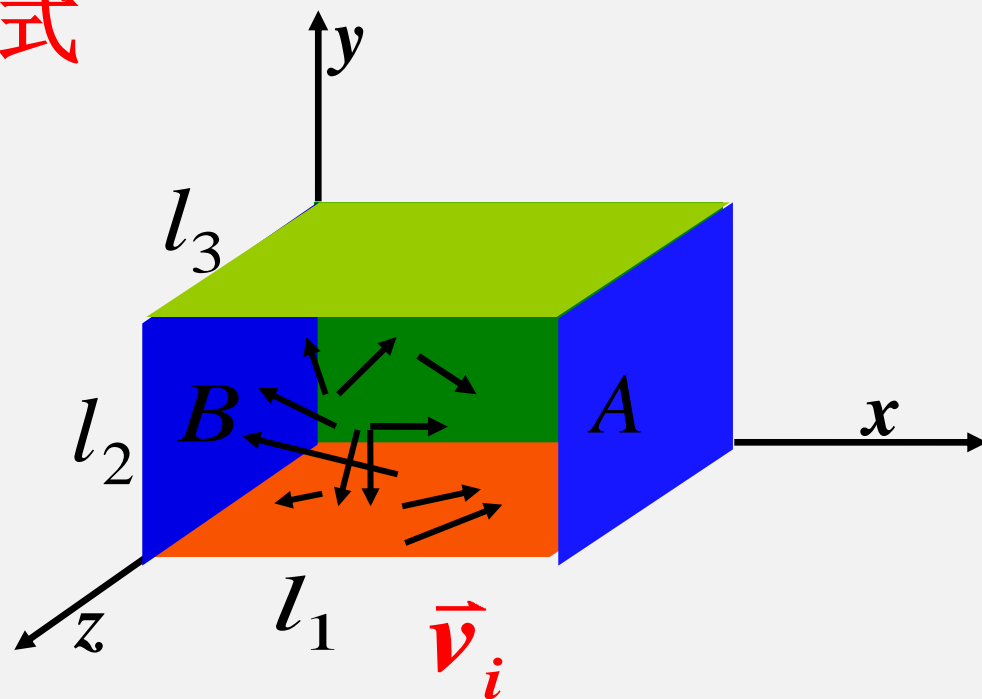
$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V} \quad dV \text{—体积元 (宏观小, 微观大)}$$

(3) 平衡态时分子速度按方向的分布是各向均匀的。

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0, \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}.$$

3. 理想气体的压强公式

器壁所受压强，
等于大量分子在
单位时间内对其
单位面积所施加
的冲量。



边长 l_1 , l_2 , l_3 的长方形容器

设容器中共有 N 个同类理想气体分子，每个气体分子的质量为 m ，作无规则热运动。

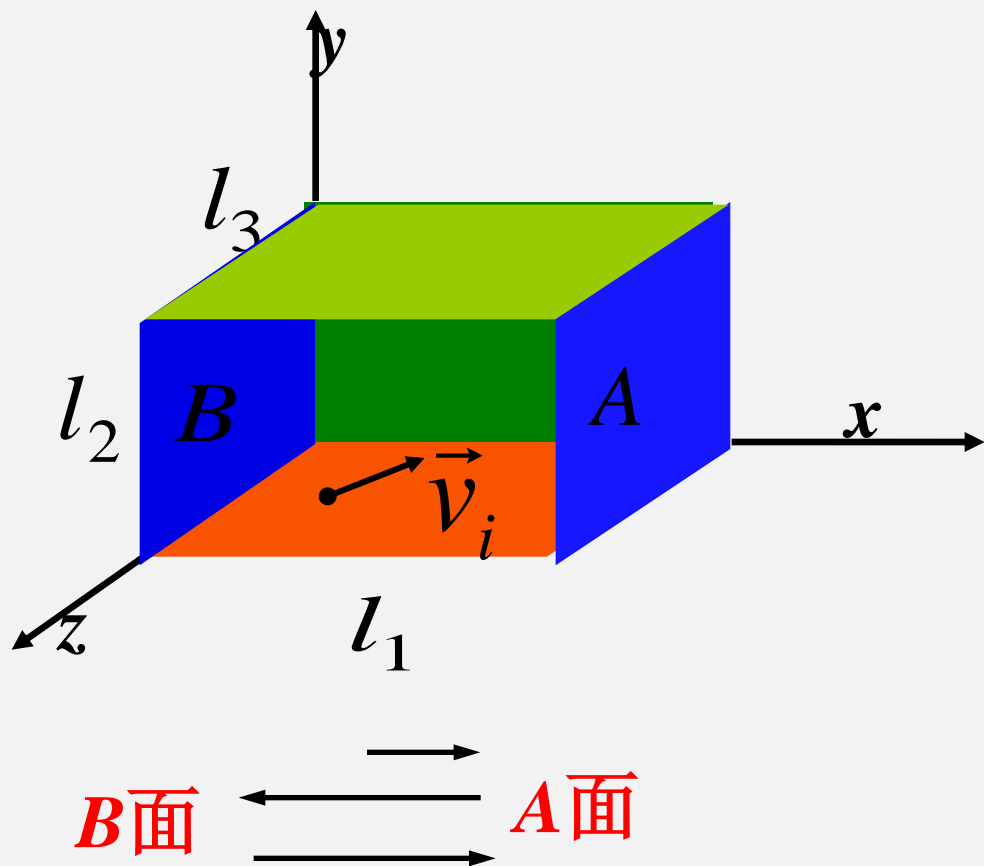
第 i 个分子与A面碰撞一次时动量的改变量为：

$$\Delta I_{ix} = 2mv_{ix}$$

A面受到与 ΔI_{ix} 对应的冲力。

第 i 个分子连续两次与A面碰撞的时间间隔为：

$$2l_1 / v_{ix}$$



在 Δt 时间内,第 i 个分子对A 面的冲量为:

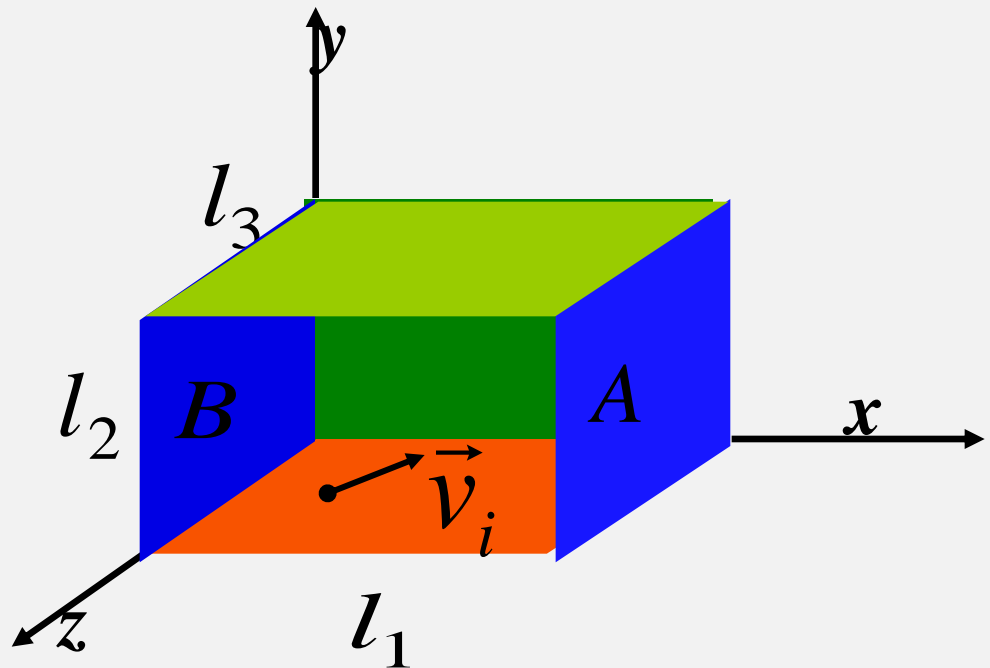
$$\Delta I_x = \Delta I_{ix} \cdot \frac{\Delta t}{2l_1 / v_{ix}}$$

($\Delta I_{ix} = 2mv_{ix}$)

$$= \frac{mv_{ix}^2}{l_1} \cdot \Delta t$$

容器内 N 个分子在 Δt 时间内施与A 面的冲量为:

$$I_x = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{l_1} \cdot \Delta t$$



根据压强定义, 面A受到的压强为:

$$P = \frac{\overline{F_x}}{S} = \frac{I_x}{l_2 l_3 \cdot \Delta t}$$

根据压强定义, 面A受到的压强为:

$$P = \frac{\bar{F}}{l_2 l_3} = \frac{I_x}{l_2 l_3 \cdot \Delta t} = \frac{m}{l_1 l_2 l_3} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 = \frac{N}{l_1 l_2 l_3} \cdot m \cdot \left(\frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N} \right)$$

分子数密度: $n = \frac{N}{l_1 l_2 l_3}$

$$P = nm \overline{v_x^2}$$
$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N}$$

$$P = nm\overline{v_x^2}$$



$$P = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}$$



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

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

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

气体分子平均平动动能

§ 9-6 温度的微观本质

1. 理想气体温度的本质和统计意义

根据理想气体的压强公式和状态方程可导出宏观量温度 T 与有关微观量的关系，从而揭示温度的微观实质。

质量为 M 的理想气体，分子数为 N ，分子质量为 m ，则有：
$$M = Nm$$

1mol 气体的分子数为 N_A ，则有
$$M_{mol} = N_A m$$

把它们代入理想气体状态方程：
$$PV = \frac{M}{M_{mol}} RT$$

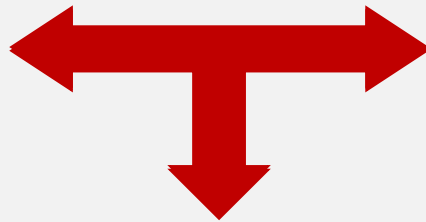
得到
$$P = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T = nkT$$
 其中 $n = \frac{N}{V}$, $k = \frac{R}{N_A}$

k 为玻尔兹曼(Boltzmann)常数

$$P = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T$$

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

$$P = nkT$$



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

气体分子平均平动动能：

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} kT$$

热力学温标或理想气体温标，单位：K

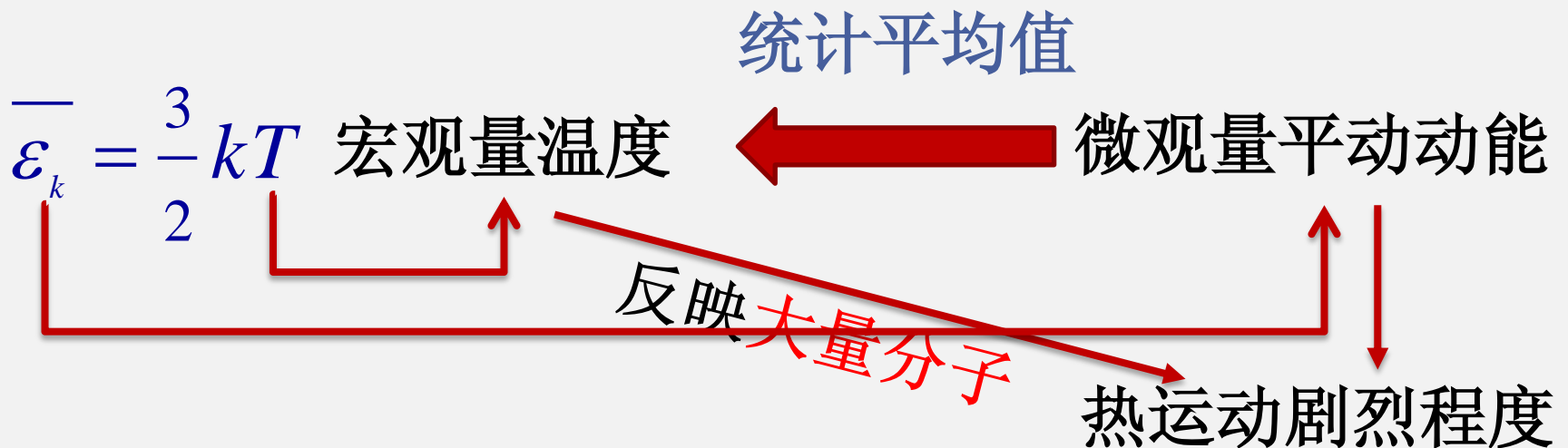
$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} kT$$

k 为玻尔兹曼(Boltzmann)常数

此式即理想气体的温度公式。它表明分子的平均平动动能与气体的热力学温度成正比。
也就是说，如果几种理想气体分别处于各自的平衡态，只要温度相同，它们的分子平均平动动能必然相同。

温度的统计意义

a. 温度实质（统计概念）



b. 温度反映大量分子热运动的剧烈程度。

c. 温度是分子平均平动动能的量度。

若两气体 T 相同，则两气体的分子的平均平动动能 $\overline{\varepsilon_k}$ 相等。

说明:

1. 把宏观量温度与微观量平动动能的统计平均值联系起来，揭示了温度的实质；
2. 温度越高，分子平均平动动能越大，热运动越剧烈。
3. 温度标志了物体内部分子热运动的剧烈程度，是气体分子平均平动动能的量度。
4. 温度是统计概念，只适用于大量分子的整体；对单个分子，谈温度没有意义。上述关于温度本质的定性结论适用于理想气体，也适用于其他任何物体。
5. 在温度趋于**0K**时，任何实际气体均变成固体（或液体），温度公式不再适用；因此时分子仍具有振动动能，系统存在零点能。

方均根速率

气体分子速率平方的平均值的平方根。 $\sqrt{\overline{v^2}}$

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

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

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$$

各种分子， T 相等， $\overline{\varepsilon_k}$ 相等，但 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 并不相等。

例 试推导道尔顿分压定律。

解 设几种气体混合贮于一密闭容器中，由于其温度相同，则它们的分子平均平动动能相等。

$$\overline{\varepsilon}_1 = \overline{\varepsilon}_2 = \overline{\varepsilon}_3 = \cdots = \overline{\varepsilon}$$

若各种气体的分子数密度分别为

$$n_1, n_2, n_3, \dots$$

则混合气体的分子数密度为

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

将 n 代入 $p = 2n\bar{\varepsilon} / 3$ ，得

$$p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon} = \frac{2}{3}(n_1 + n_2 + n_3 + \cdots)\bar{\varepsilon}$$

$$\therefore p = \frac{2}{3}n_1\bar{\varepsilon}_1 + \frac{2}{3}n_2\bar{\varepsilon}_2 + \frac{2}{3}n_3\bar{\varepsilon}_3 + \cdots$$

即 $p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots$

——道尔顿分压定律

其中 $p_1 = \frac{2}{3}n_1\bar{\varepsilon}_1, p_2 = \frac{2}{3}n_2\bar{\varepsilon}_2, p_3 = \frac{2}{3}n_3\bar{\varepsilon}_3, \cdots$

例题 一容器内装有气体，温度为 27°C 。问：

- (1) 压强为 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 时，在 1m^3 中有多少个分子；
- (2) 在高真空时，压强为 $1.33 \times 10^{-5} \text{Pa}$ ，在 1m^3 中有多少个分子？

解：按公式 $p = nkT$ 可知

$$(1) \quad n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} \text{m}^{-3} = 2.45 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$$

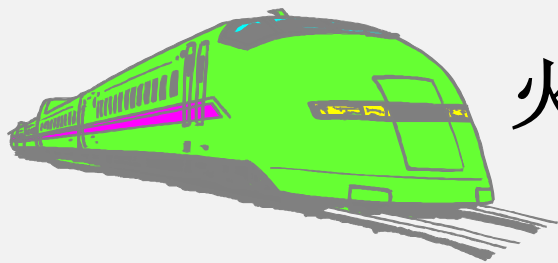
$$(2) \quad n = \frac{p}{kT} = \frac{1.33 \times 10^{-5}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} \text{m}^{-3} = 3.21 \times 10^{15} \text{m}^{-3}$$

可以看到，两者相差 10^{10} 倍。

§ 9-7 能量按自由度均分定理 理想气体的内能

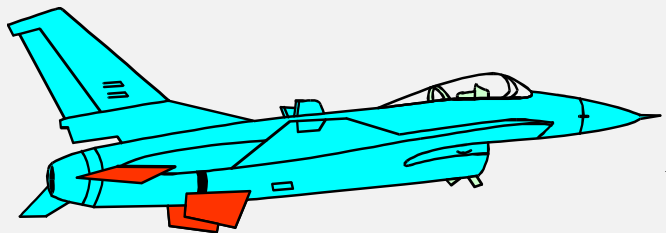
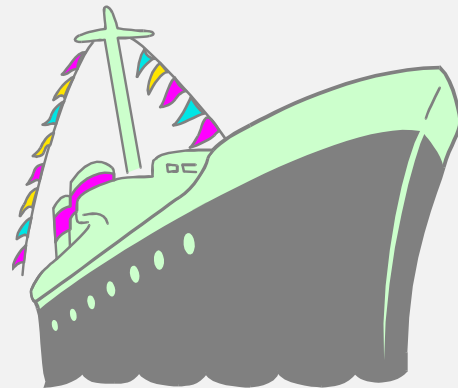
1. 自由度的概念

自由度：确定一个物体在空间的位置所需的独立坐标的数目。它反映了运动的自由程度。



火车：被限制在轨道上运动，自由度为1

轮船：在一水平面上运动，自由度为2



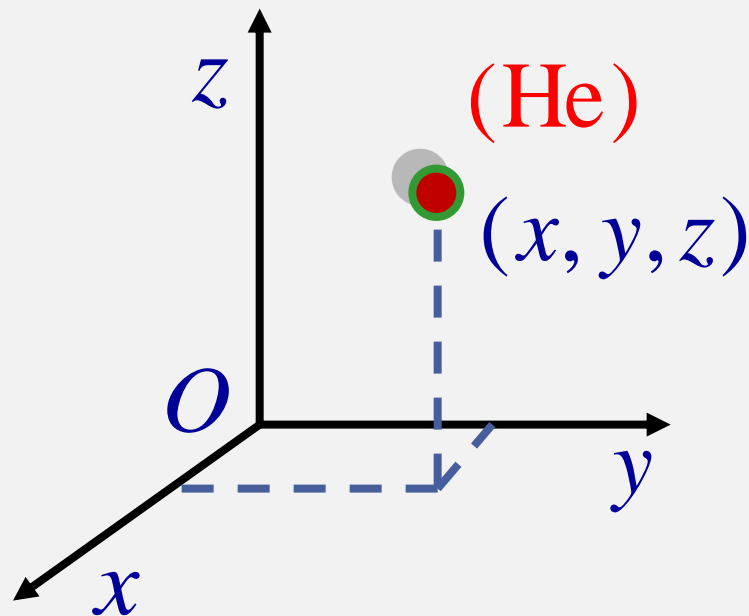
飞机：在空中飞行，自由度为3

自由度：确定一个物体的空间位置所需的独立坐标数，常用 i 表示。

气体分子自由度的确定：
按分子结构

(1) 单原子分子可视为质点，
确定其空间位置需三个独立坐标，

故单原子分子自由度为3
($i = 3$)，称为平动自由度，如He、Ne等。



(2) 刚性哑铃型双原子分子，确定其空间位置需分步进行：

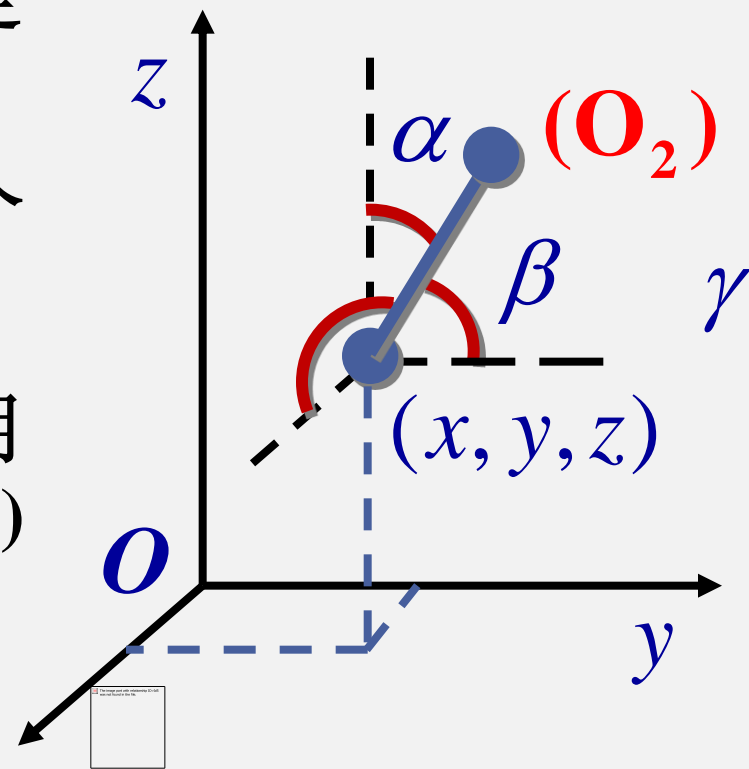
首先确定一个质点的位置需三个独立坐标；

再确定两原子连线的方位；可用其与三个坐标轴的夹角(α , β , γ)来确定，但

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

方位角只有两个独立，故需两个坐标确定其方位，实际上确定了分子的转动状态，称为转动自由度。

刚性哑铃型双原子分子自由度为5 ($i = 5$)。



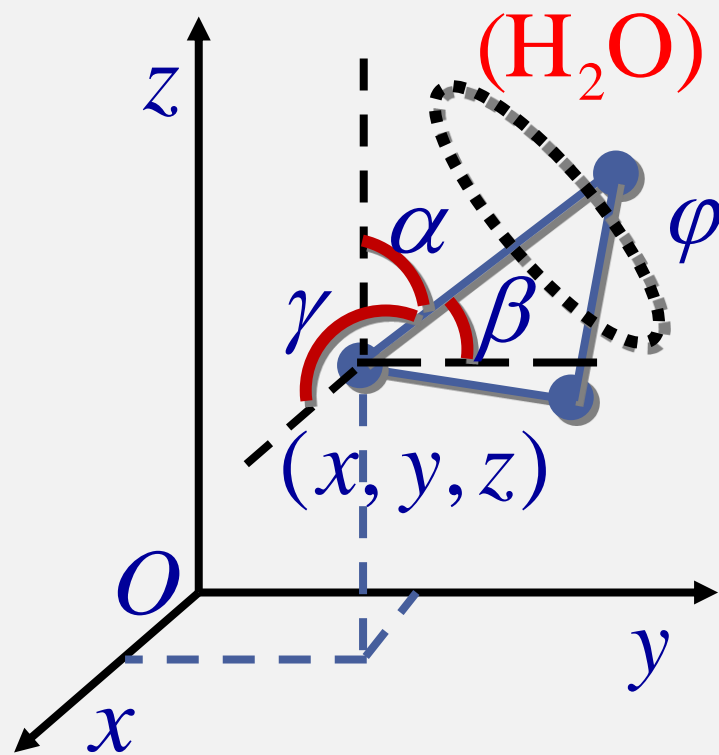
(3) 刚性自由多原子分子，确定其空间位置需分步进行：

首先确定一个质点的位置需三个独立坐标；

再确定两原子连线的方位需两个独立坐标；

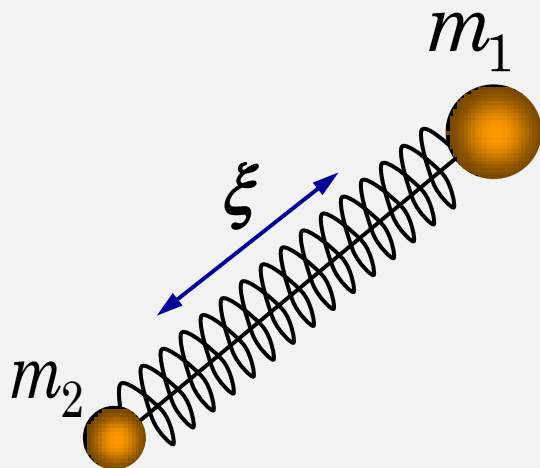
最后确定绕两原子连线的转动的角坐标，需一个独立坐标；

刚性自由多原子分子自由度为6 ($i=6$)。



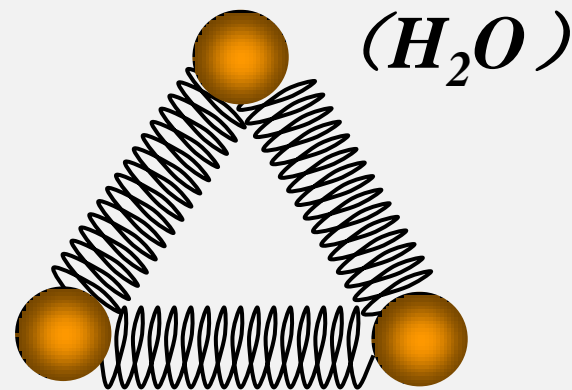
(4) *非刚性多原子分子

振动自由度



振动自由度=1

在常温下，可不予考虑



振动自由度=3

一般地，由 n 个原子构成的非刚性多原子分子，最多有 $i = 3n$ 个自由度，其中：3个平动，3个转动， $(3n - 6)$ 个振动自由度。

2. 能量按自由度均分定理

据理想气体温度公式，分子平均平动动能与温度关系为

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

$$\because \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \overline{v^2}, \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$$

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

分子在每一个自由度上具有相等的平均平动动能，

其大小等于 $\frac{1}{2} kT$ 可推广到振动和转动

能量均分定理

在温度为 T 的平衡态下，物质（气体、液体、固体）分子的每一个自由度都具有相等的平均动能，其大小等于 $kT/2$ 。

对于有 t 个平动自由度， s 个振动自由度和 r 个转动自由度的气体分子，分子的平均总动能为上述三种运动动能之和：

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2}(t + r + s)kT = \frac{i}{2}kT$$

每个振动自由度上均分有 $kT/2$ 的振动势能

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon_k} + s \cdot \frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}(t + r + 2s)kT$$

3. 理想气体的内能

内能：热力学系统全部微观粒子的能量总和，包括大量分子热运动的动能、分子间的势能、分子内原子内及核内的能量。这里特指前两种，用 E 表示。

对于刚性分子（无振动能量），不计分子间势能，内能仅包括所有分子的平均动能之和。

$$E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} N_A \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \cdot \frac{i}{2} RT$$

其中 i 为平动以及转动自由度之和。理想气体内能公式，对于刚性分子，不计分子间势能，内能仅是温度的单值函数，与气体的压强、体积无关。

4. 气体的摩尔热容

$$E = \frac{M}{M_{mol}} N_A \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{M}{M_{mol}} \cdot \frac{i}{2} RT$$

由热力学已知，摩尔定体热容 C_V

$$\Delta E = \frac{M}{M_{mol}} C_V \Delta T$$

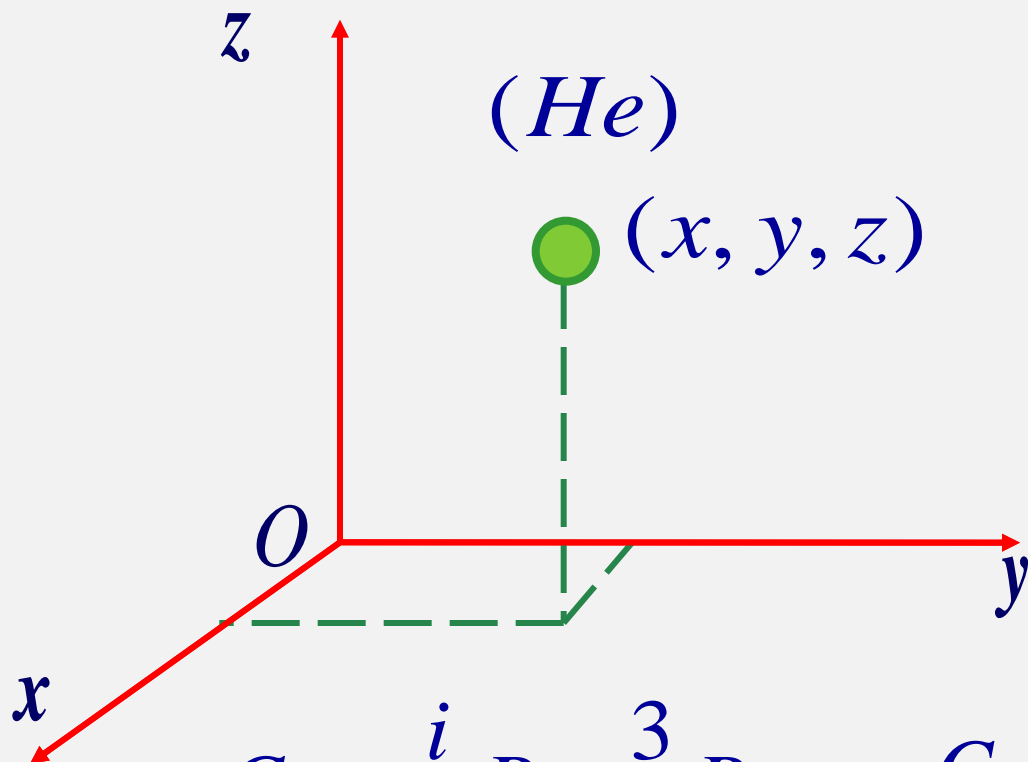
与理想气体内能表达式比较可知

$$C_V = \frac{i}{2} R$$
$$C_p = C_V + R = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R$$

$$C_p = C_v + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$$

定义 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$ 比热容比
 (i : 分子自由度)

分子类型	C_v	C_p	比热容比
单原子分子	?	?	?



分子自由度 $i=3$

$$\therefore C_V = \frac{i}{2} R = \frac{3}{2} R,$$

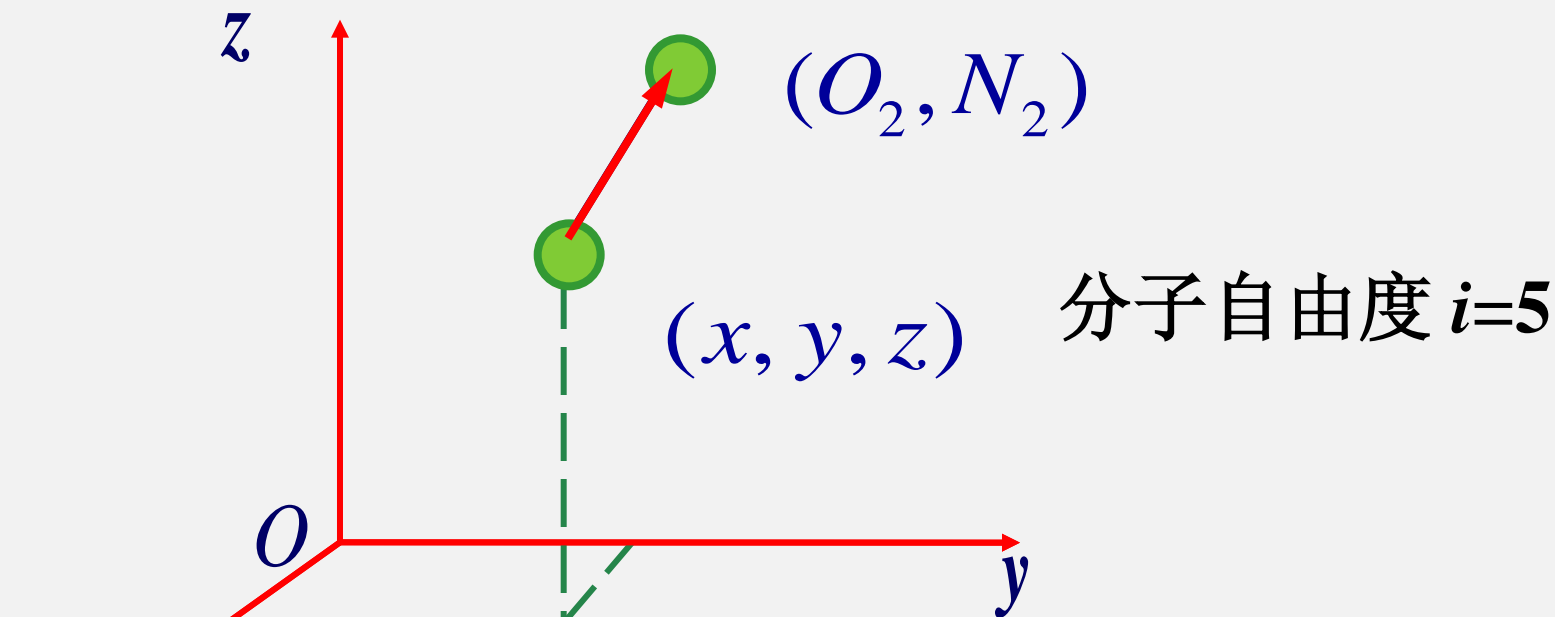
$$C_P = C_V + R = \frac{5}{2} R,$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$$

$$C_p = C_v + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$$

定义 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$ 比热容比
 (i : 分子自由度)

分子类型	C_v	C_p	比热容比
单原子分子	$(3/2)R$	$(5/2)R$	1.67
刚性双原子	?	?	?



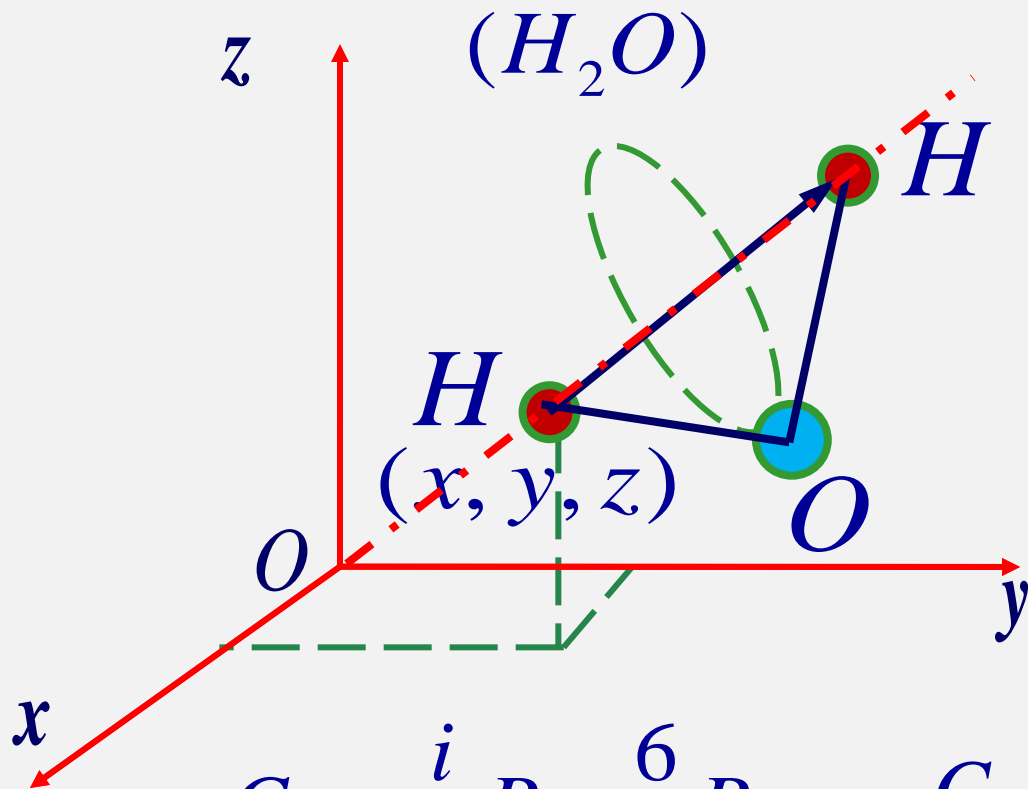
$$\therefore C_V = \frac{i}{2} R = \frac{5}{2} R, \quad C_P = C_V + R = \frac{7}{2} R,$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5}$$

$$C_p = C_v + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$$

定义 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$ 比热容比
(i : 分子自由度)

分子类型	C_v	C_p	比热容比
单原子分子	$(3/2)R$	$(5/2)R$	1.67
刚性双原子	$(5/2)R$	$(7/2)R$	1.4
刚性多原子分子	?	?	?



分子自由度 $i=6$

$$\therefore C_V = \frac{i}{2} R = \frac{6}{2} R, \quad C_P = C_V + R = \frac{8}{2} R,$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{4}{3}$$

$$C_p = C_v + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$$

定义 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$ 比热容比
(i : 分子自由度)

分子类型	C_v	C_p	比热容比
单原子分子	$(3/2)R$	$(5/2)R$	1.67
刚性双原子	$(5/2)R$	$(7/2)R$	1.4
刚性多原子分子	$(6/2)R$	$(8/2)R$	1.3

THANKS

FOR YOUR ATTENTION