

第七章 气体动理论

(§ 7. 4– § 7. 6)

本课时教学基本要求

- 1、理解能量均分原理和内能的概念。掌握理想气体内能的特点并能熟练地进行计算。
- 2、理解气体速率分布函数的意义，并能运用分布函数计算与速率有关物理量的平均值。理解三种特征速率的物理意义。
- 3、理解温度的微观意义。

7-4 温度与分子平均平动动能的关系

理想气体状态方程

1、理想气体状态方程的分子形式：

设一个分子的质量为 m ，质量为 M 的理想气体的分子数为 N ，1 摩尔气体的质量为 M_{mol} ，则 $M = N m$ ， $M_{mol} = N_A m$ 。代入理想气体的状态方程：

$$pV = \frac{M}{M_{mol}} RT = \frac{Nm}{N_A m} RT = \frac{N}{N_A} RT$$

$$P = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T \quad \boxed{p = nkT} \quad n \text{ 为分子数密度；}$$

玻尔兹曼常数： $k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$

R 是关于一摩尔分子的常数，具有宏观性质。

k 是关于一个分子的常数，具有微观性质。

2、理想气体分子的平均平动动能与温度的关系

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t \\ p &= nkT \end{aligned} \right\} \longrightarrow$$

分子平均平动动能

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T$$

微观量的统计平均值

宏观可测量量

温度 T 的物理意义

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

1) 温度是分子平均平动动能的量度 $\bar{\varepsilon}_t \propto T$
(反映热运动的剧烈程度) —— 温度的微观本质

2) 在同一温度下，不同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。

3、方均根速率

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT \Rightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}}$$

气体分子的方均根速率与气体的热力学温度的平方根成正比，与气体的摩尔质量的平方根成反比。

如, 在 0 °C 时,

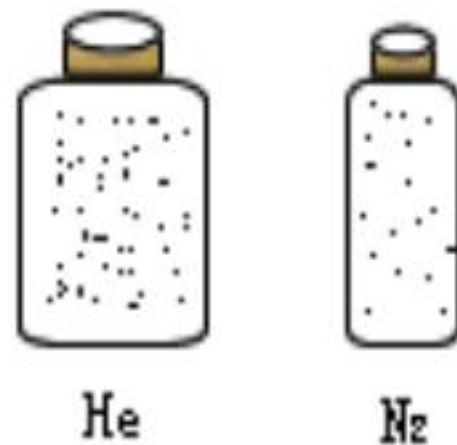
$$\text{H}_2 \text{ 分子 } \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273}{2.02 \times 10^{-3}}} = 1836 \text{ m / s}$$

$$\text{O}_2 \text{ 分子 } \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273}{32 \times 10^{-3}}} = 461 \text{ m / s}$$

例：两瓶不同种类（分子质量不同）的气体，温度、压强相同，但体积不同，则

(1) 它们单位体积中的分子数相同。

$$(p = nkT)$$



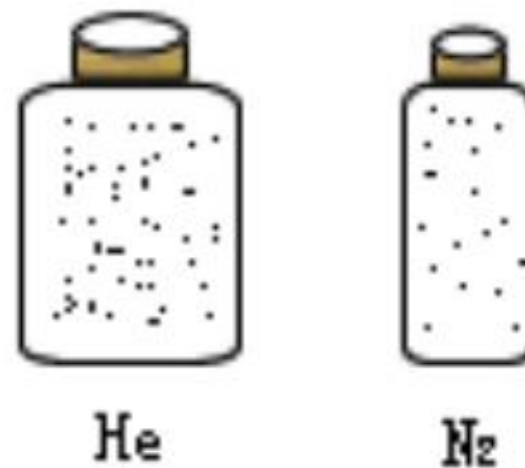
(2) 它们单位体积中的气体质量不相同。

$$(\rho = mn)$$

(3) 它们单位体积中的分子平均平动动能的总和相同。

$$(\overline{\varepsilon_k} = n\overline{\varepsilon_t})$$

例：一瓶氦气和一瓶氮气密度相同，分子平均平动动能相同，而且它们都处于平衡状态，则它们的



(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：

$$p = nkT = \frac{N}{V} kT = \rho \frac{k}{m} T$$

$$\because m(\text{N}_2) > m(\text{He}) \quad \therefore p(\text{N}_2) < p(\text{He})$$

例：一容器内贮有压强为 $p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的氧气，温度 $T = 27^\circ\text{C}$ ，**求：**（1）分子数密度；（2）氧分子的质量；（3）分子的平均平动动能。

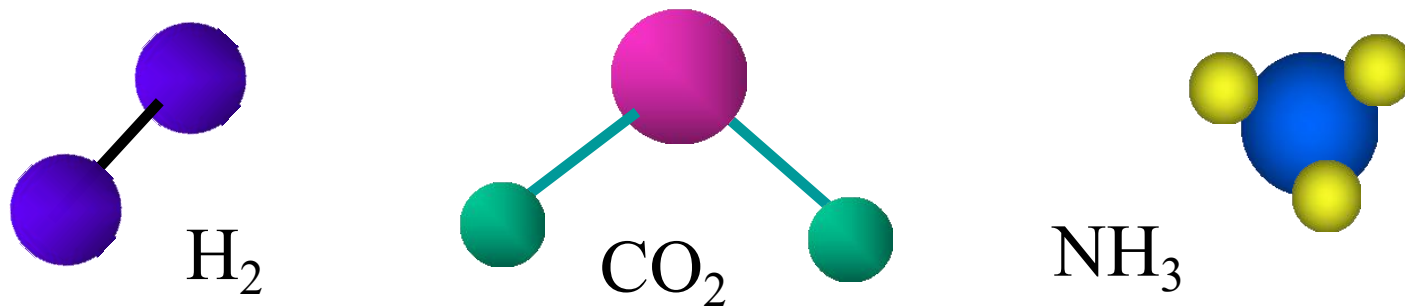
解：
$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times (27 + 273)} = 2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$m = \frac{M_{\text{mol}}}{N_A} = \frac{32 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 5.31 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_{\text{平}} &= \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times (27 + 273) \\ &= 6.21 \times 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

7-5 能量均分原理 理想气体的内能

前面讨论分子热运动时，我们只考虑了分子的**平动**。实际上，除单原子分子（如惰性气体）外，一般分子的运动并不仅限于**平动**，它们还可能有**转动和振动**。



为了确定能量在各种运动形式间的分配，需要引用**自由度**的概念。

一、自由度 (degree of freedom)

确定一个物体的空间位置所需要的独立坐标数目。

(1) 自由度：确定物体在空间位置所需独立坐标数。

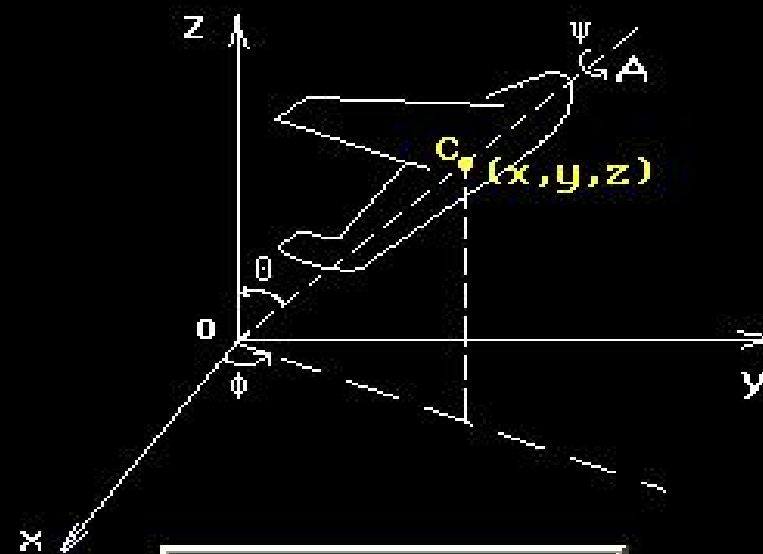
确定 **自由刚体** 在空间的位置需6个自由度：

质心C~3个独立坐标 (x, y, z) ；

C不动，确定过C的轴线CA的方位~2

个独立坐标 (θ, ϕ) ；轴线CA不动，

机身还可绕CA轴转动，确定飞机相对于起始位置转过的角度~1个自由度 ψ



θ	:	$\theta \sim \pi$
ϕ	:	$\phi \sim 2\pi$
ψ	:	$\psi \sim 2\pi$

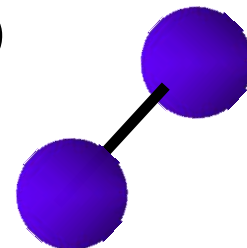
自由刚体有**六个**自由度 **三个**平动自由度 **三个**转动自由度

气体分子的自由度

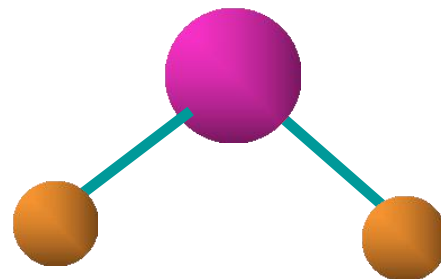
1) 单原子气体分子仅有平动，
故有3个平动自由度。

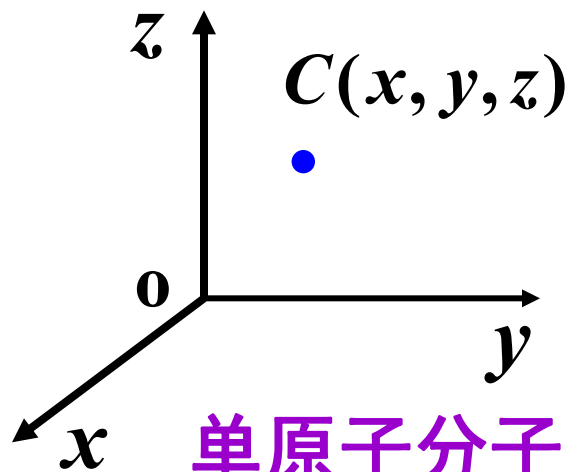


2) 刚性双原子气体分子（哑铃似的结构）
确定它的质心，要3个平动自由度，
确定连线，要2个转动自由度；
所以共有5个自由度。



3) 刚性多原子气体分子（原子数 $n \geq 3$ ）
共有6个自由度。其中：
3个平动自由度， 3个转动自由度。

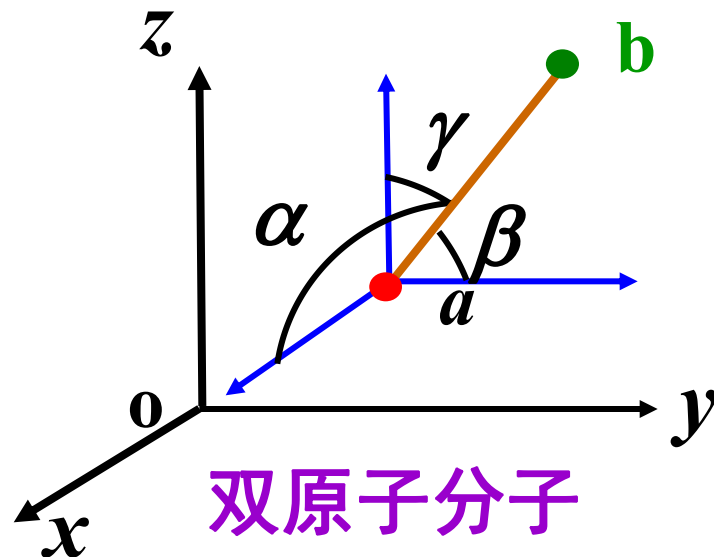




单原子分子

平动自由度 $t=3$

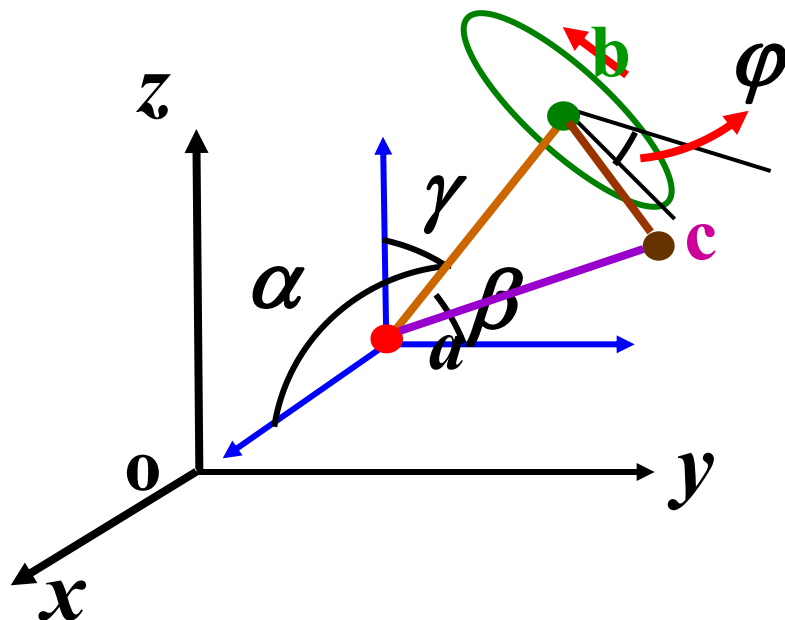
$$i = t + r = 3$$



双原子分子

平动自由度 $t=3$ 转动自由度 $r=2$

$$i = t + r = 5$$



三原子（或多原子）分子

平动自由度 $t=3$

转动自由度 $r=3$

$$i = t + r = 6$$

说明：

实际上，双原子、多原子分子并不完全是刚性的，还有振动自由度。

在**常温下**将其分子作为刚性处理，能给出与实验大致相符的结果，因此可以不考虑分子内部的振动，认为分子都是刚性的。

但在**高温时**，则要视为非刚性分子，还要考虑振动自由度。

二、能量均分原理

平衡态下，每个可能自由度的平均动能都是 $\frac{1}{2}kT$

若气体分子有 i 个自由度，则分子的平均动能为

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{i}{2} kT \quad \text{——能量按自由度均分原理}$$

二、能量均分原理

分子的平均平动动能： $\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

分子都有三个平动自由度：

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

统计假设： $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$

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

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

可见，分子的平均平动动能是均匀地分配在3个自由度上的，即每个平动自由度上的平均平动动能都相等，都为 $\frac{1}{2}kT$ 。

对于刚性分子：

每个分子的平均总能量：

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT = \begin{cases} \frac{3}{2} kT & (\text{单}) \\ \frac{5}{2} kT & (\text{双}) \\ \frac{6}{2} kT & (\text{多}) \end{cases}$$

注意：

- # 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

对于实际气体来讲，所有分子的热运动能量和分子间相互作用的势能总和，叫做**气体的内能**。

◆ **理想气体的内能**：

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

所有分子**热运动动能**之和。

◆ 1 mol 理想气体的内能
(**刚性分子**)

$$E = N_A \bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} RT$$

◆ 一定质量理想气体的内能：

$$E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} pV$$

理想气体的内能取决于气体分子的自由度及温度

例：设氢和氦的温度相同，摩尔数相同，那么这两种气体：

(1) 分子的平均平动动能是否相等？ 相等

(2) 分子的平均总动能是否相等？ 不相等

(3) 内能是否相等？ 不相等

例：当温度为 0°C 时，**求：**

(1) 氧分子的**平均平动动能**与**平均转动动能**；

(2) 4.0g氧气的**内能**。

解： **(1)** 氧气分子是**双原子分子**，**平动自由度**为3，**转动自由度**为2，因而：

$$\overline{\varepsilon_{kt}} = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 5.65 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\overline{\varepsilon_{kr}} = \frac{2}{2}kT = \frac{2}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 3.77 \times 10^{-21} \text{ J}$$

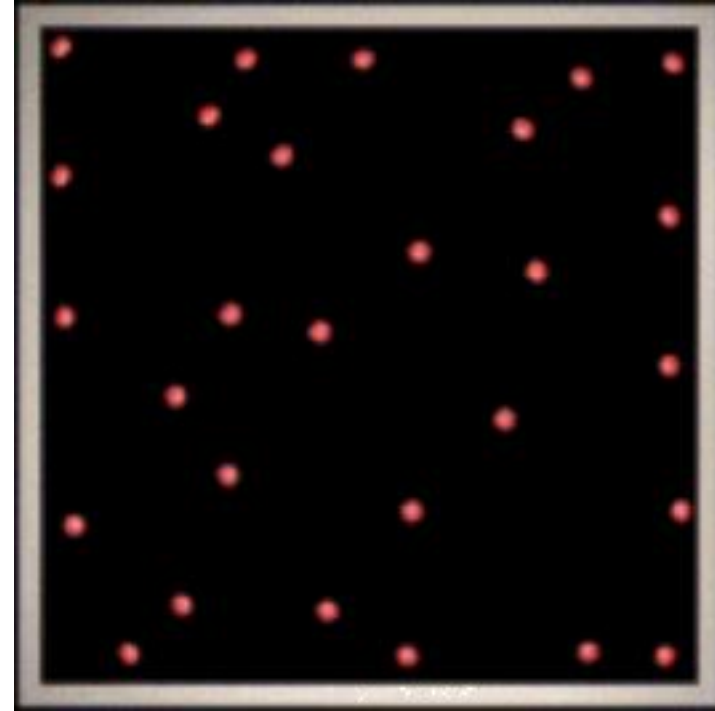
(2)

$$E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT = \frac{4.0 \times 10^{-3}}{32 \times 10^{-3}} \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times 273 = 7.1 \times 10^2 \text{ J}$$

7-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

气体分子处在永不停息的无规则的运动中，由于碰撞，每个分子的速度都在不断地改变。

某个分子：其速度的大小和方向完全是偶然的。



大量分子整体：在一定条件下，分子的速率分布遵守一定的统计规律——气体速率分布律。

可以用某一速率区间内分子数占总分子数的百分比来表示分子按速率的分布规律。

分布的概念

1) 学生人数按成绩的分布

(学生总人数为200人，以10分为一个分数区间)

分数区间	< 60	61 ~ 70	71 ~ 80	81 ~ 90	91 ~ 100
人数按分 数的分布 ΔN	20	45	65	50	20
人数比率按 分数的分布 $\frac{\Delta N}{N}$	10%	22.5%	32.5%	25%	10%

2) 气体分子按速率的分布

(设总分子数为 N , 分子速率在 $0 \sim \infty$ 都是可能的,
以 $v \sim v + \Delta v$ 为一个分数区间)

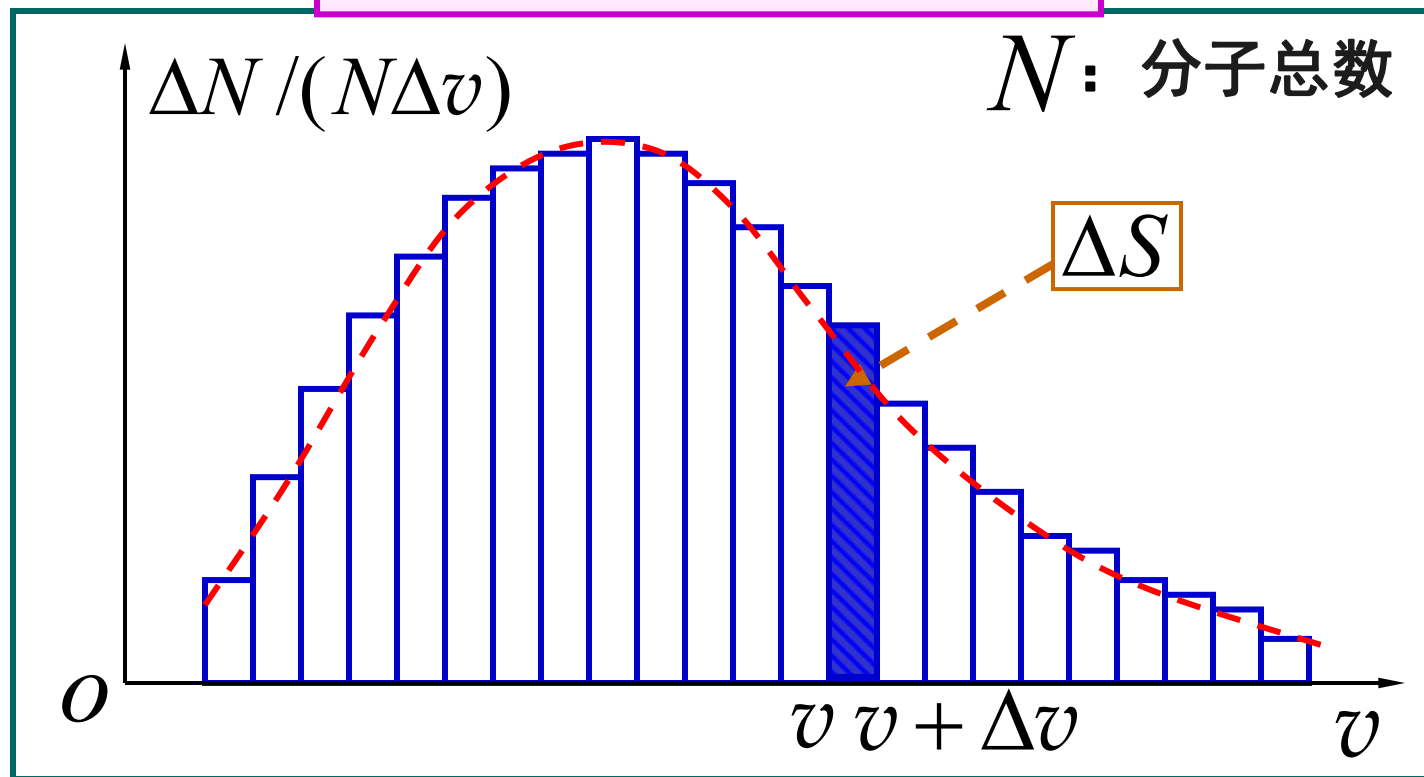
速率区间	$v_1 \sim v_2$	$v_2 \sim v_3$	\dots	$v_i \sim v_{i+1}$	\dots
分子数按速率的分布	ΔN_1	ΔN_2	\dots	ΔN_i	\dots
分子数比率按速率的分布	$\frac{\Delta N_1}{N}$	$\frac{\Delta N_2}{N}$	\dots	$\frac{\Delta N_i}{N}$	\dots

实验数据

氧分子在
273K时的
速率分布

速率区间 (m/s)	百分数
< 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



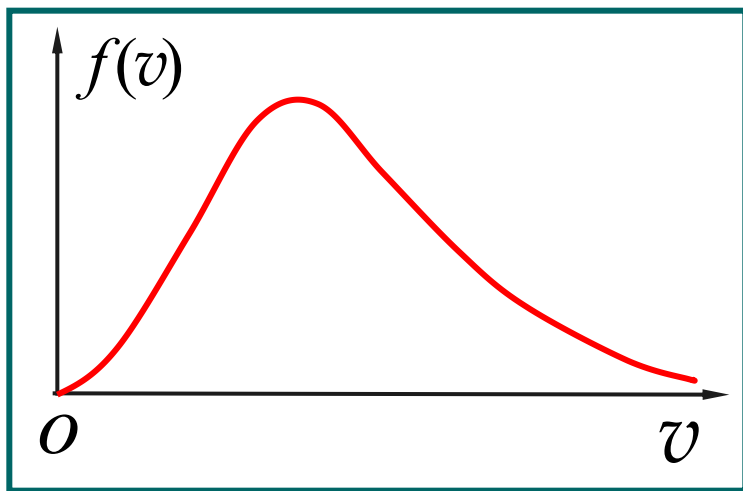
ΔN 为速率在 $v \rightarrow v + \Delta v$ 区间的分子数。

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

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

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

$$f(v) = \frac{dN}{N dv} \quad \text{—— 速率分布函数}$$

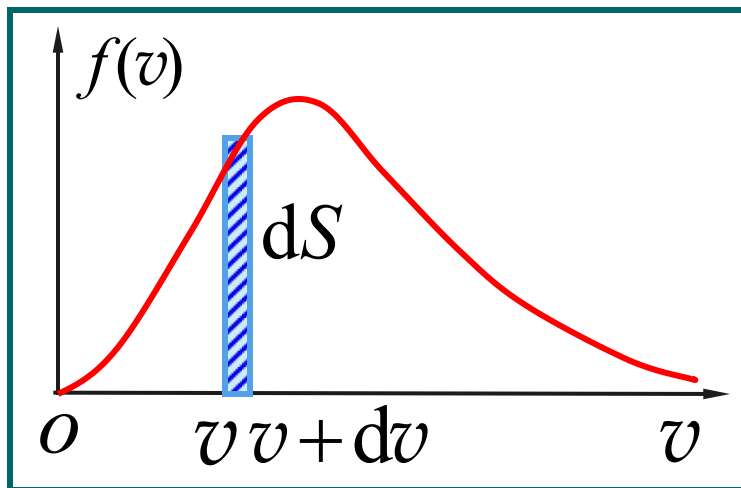


物理意义

表示在温度为 T 的平衡状态下，速率在 v 附近单位速率区间的分子数占总分子数的百分比。

分布函数

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

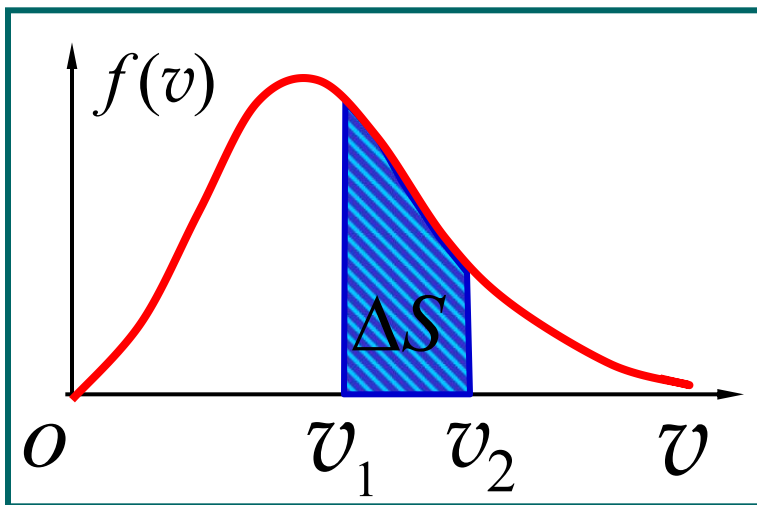


$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = dS$$

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

◆ 归一化条件

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



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

速率位于 $v \rightarrow v + dv$ 内分子数

$$dN = Nf(v)dv$$

速率位于 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间的分子数 $\Delta N = \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv$

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

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

对单个分子用概率的观点来说。

- 三种统计速率的定义及计算方法：

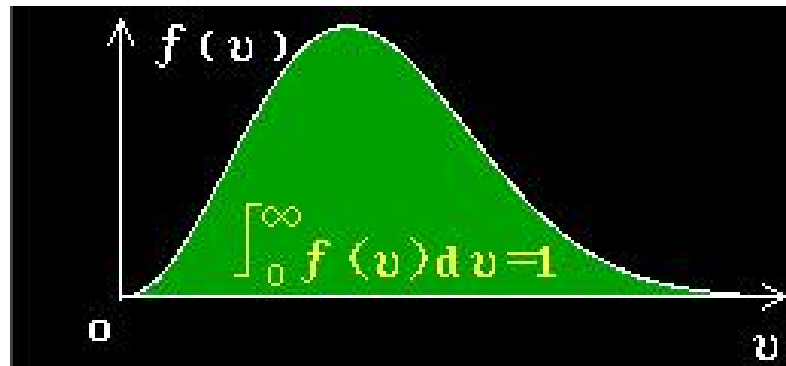
最概然速率：

在速率分布曲线图最高点对应的速率。

对大量分子而言，则 v_p 附近间隔中出现的分子数最多。
对单个分子而言，出现这种速率的概率最大。

最概然速率：

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



2) 平均速率 \bar{v}

速率位于 $v \rightarrow v + dv$ 内分子数:

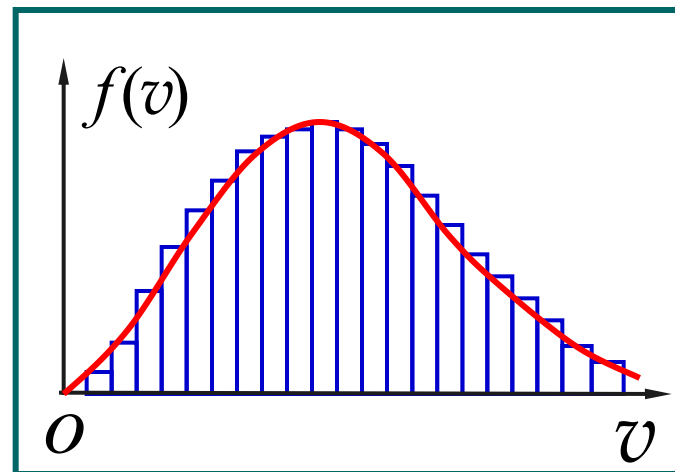
$$dN = Nf(v)dv$$

该 dv 区间分子的速率之和:

$$vdN = vNf(v)dv$$

全速率区间分子的速率之和: $\int_0^{\infty} vNf(v)dv$

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



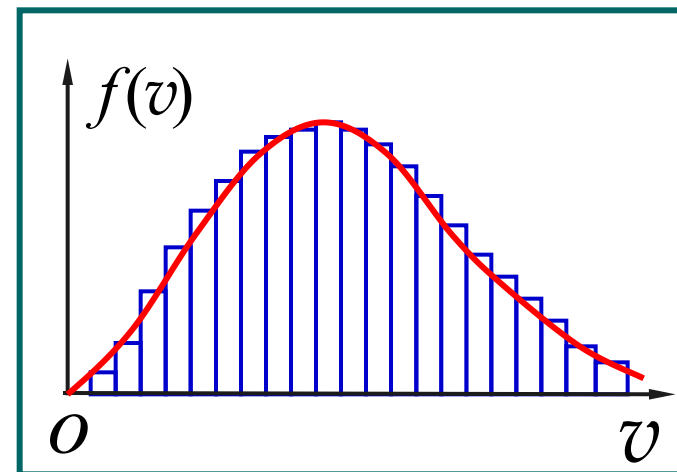
这种速率在研究分子碰撞时要用到。

3) 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^N v^2 dN}{N} = \frac{\int_0^\infty v^2 N f(v) dv}{N}$$

$$= \int_0^\infty v^2 f(v) dv$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v) dv}$$



这种速率在研究分子平均能量和气体内能时要用到。

例 已知分子数 N , 分子质量 μ , 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)
$$\int_{v_p}^{\infty} \frac{1}{2} \mu v^2 Nf(v) dv$$

见课本例7.6

作业：

7. 6

7. 9

7. 12

7. 16