

# 第七章 气体动理论

( § 7.6- § 7.10)

## 本课时教学基本要求

- 1、理解麦克斯韦速率分布函数和分布律的意义，并能运用分布函数计算与速率有关物理量的平均值。
- 2、理解平均自由程和平均碰撞频率的概念并掌握其计算。
- 3、了解气体中三种输运过程的宏观规律及微观本质。
- 4、确切理解范德瓦尔斯方程中两个修正项的意义，并能应用范德瓦尔斯方程进行简单的计算。

- 三种统计速率的定义及计算方法:

最概然速率:  $\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_P} = 0$

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

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

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

## 二 麦克斯韦气体速率分布律

1859年麦克斯韦推导出理想气体的速率分布律。

**内容：**在平衡态下，当气体分子间的相互作用可以忽略时，分布在任一速率区间 $v \sim v + dv$ 的分子数占总分子数的比率为：

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

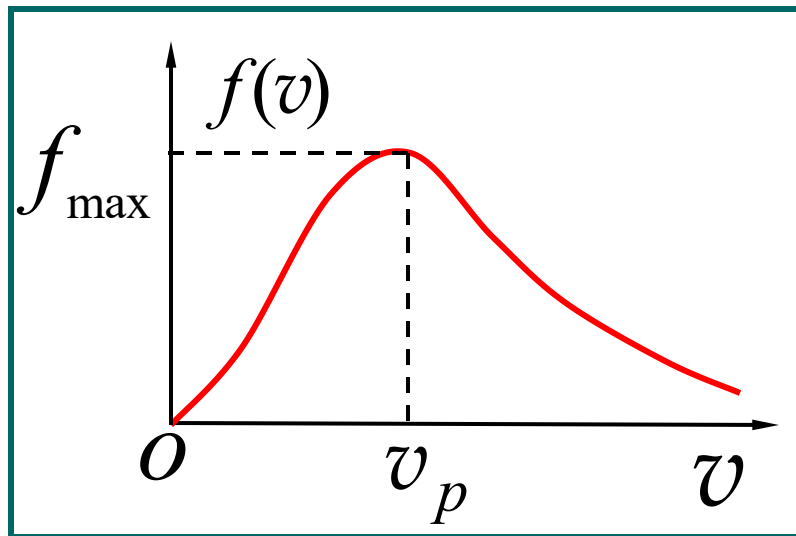
**麦氏分布函数**  $f(v) = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} v^2$

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 $v_p$

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



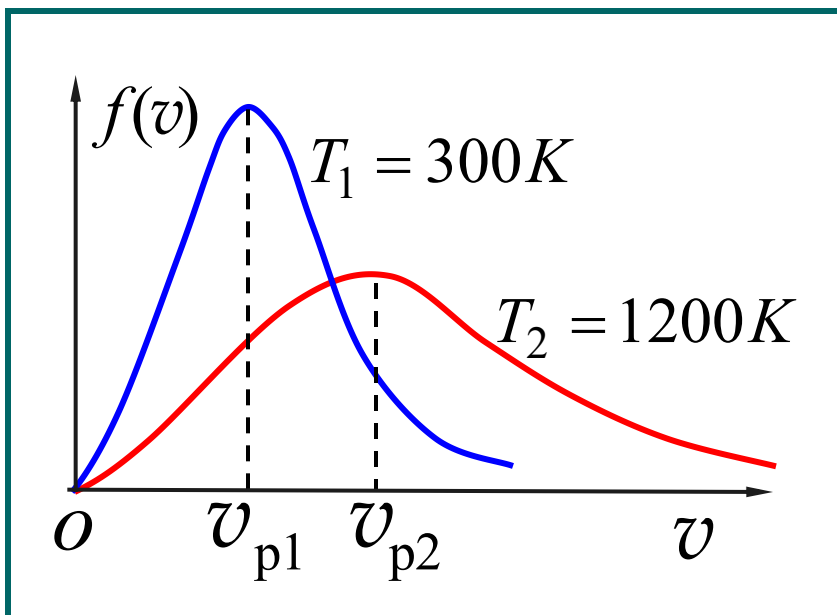
根据分布函数求得：

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

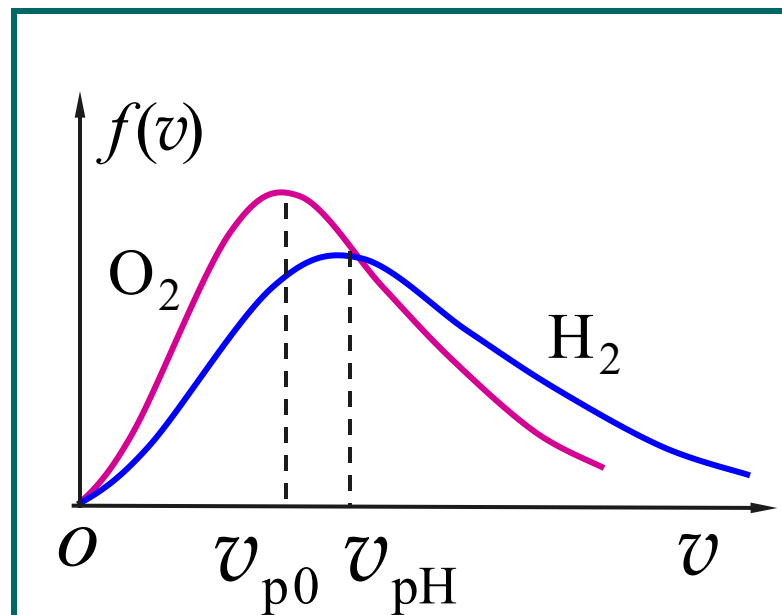
**物理意义**

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。

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$



同种气体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

## 2) 平均速率 $\bar{v}$

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

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

## 3) 方均根速率 $\sqrt{v^2}$

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

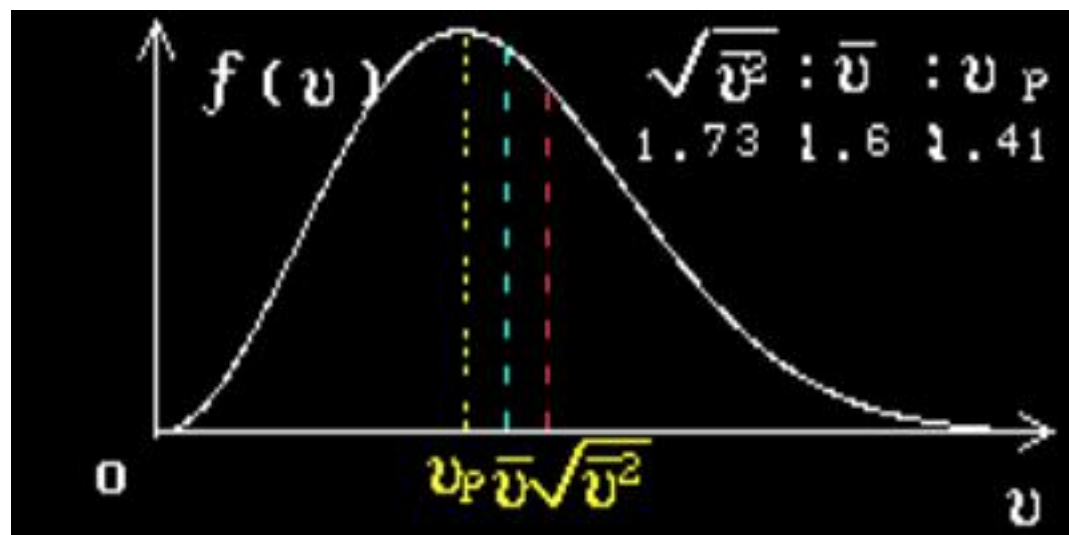
$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}, \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}}$$

### 三种速率的比较：

都含有统计的平均意义，反映大量分子作热运动的统计规律。

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



## 讨论

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：** 计算在  $27^{\circ}\text{C}$  时，氢气和氧气分子的**方均根速率**。

$$M_{\text{H}} = 0.002\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad R = 8.31\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

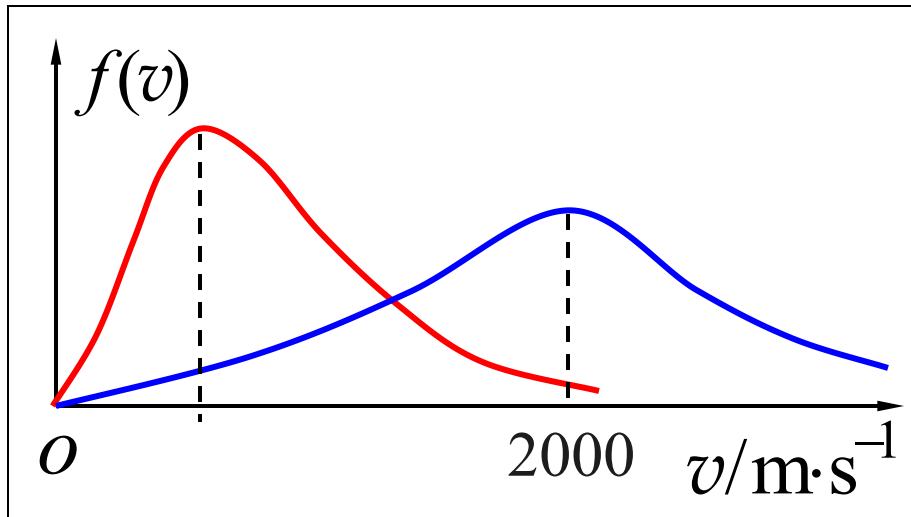
$$M_{\text{O}} = 0.032\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad T = 300\text{K}$$

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\text{氢气分子} \quad \sqrt{v^2} = 1.93 \times 10^3 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{氧气分子} \quad \sqrt{v^2} = 483 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

**例** 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**最概然速率**。



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

$$\because \mu(\text{H}_2) < \mu(\text{O}_2)$$

$$\therefore v_p(\text{H}_2) > v_p(\text{O}_2)$$

$$\therefore v_p(\text{H}_2) = 2000 \text{ m/s}$$

$$\frac{v_p(\text{H}_2)}{v_p(\text{O}_2)} = \sqrt{\frac{\mu(\text{O}_2)}{\mu(\text{H}_2)}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4 \quad \therefore v_p(\text{O}_2) = 500 \text{ m/s}$$

## 7-7 等温气压公式 玻尔兹曼分布律

- 玻尔兹曼（ Boltzmann）分布律

### 1. 概述

玻尔兹曼将麦克斯韦分布律推广到有外力场作用的情况。当有外力（如**重力场**、**电场**等）作用时，气体分子的**空间位置**就不再均匀分布了，不同位置处分子数密度不同。

玻尔兹曼分布律是描述**理想气体**在受**外力场**的作用不可忽略时，处于热平衡态下的气体分子按能量的分布规律。

## • Boltzmann分布

M氏分布

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

B氏分布 式中  $\varepsilon_k$  用  $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$  代之

速率区间  $v_x - v_x + dv_x, v_y - v_y + dv_y, v_z - v_z + dv_z$

坐标空间  $x - x + dx, y - y + dy, z - z + dz$

$$dN_{v_x, v_y, v_z, x, y, z} = n_0 \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{kT}} \underbrace{dv_x dv_y dv_z}_{\text{速率空间}} \underbrace{dx dy dz}_{\text{坐标空间}}$$

$n_0$  —  $\varepsilon_p = 0$  处单位体积内分子数

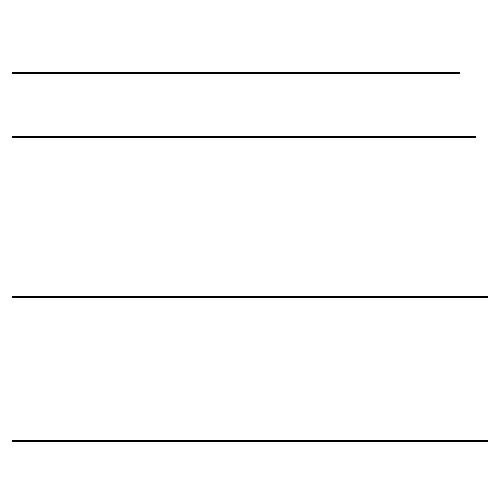
$$dN_{v_x, v_y, v_z, x, y, z} = n_0 \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

玻耳兹曼因子

**结论：在温度为 $T$ 的平衡态下，系统在某一状态区间内的粒子数与该状态区间的一个粒子的能量 $\varepsilon$ 有关，在数值上是与 $e^{-\varepsilon/kT}$ 成正比——玻耳兹曼能量分布律**

☞ 分子的能量越大，其分子数就越小，即分子处于低能量状态的概率较大

其它情形，如原子  
处于不同能级的  
原子数目



$E_3$

$E_2$

$E_1$

$E_0$

$n_i \propto e^{-E_i / kT}$

统计意义：微观粒子(如分子)占据能量较低状态概率  
> 占据能量较高状态概率

## ● 等温气压公式 气体分子按势能分布

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

☞ 系统中分子处于某一有限空间（位置区间在 $x \sim x+dx$ 、 $y \sim y+dy$ 、 $z \sim z+dz$ ）内具有各种速度的分子数为

$$dN' = \int_{-\infty}^{\infty} n_0 \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-(\varepsilon_k + \varepsilon_p)/kT} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

☞ 由麦克斯韦速度分布的归一化条件，即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} dv_x dv_y dv_z = 1 \quad \text{则} \quad dN' = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT} dx dy dz$$

$$dN' = n_o e^{-\varepsilon_p / kT} dx dy dz$$

气体分子按势能的分布律-----

$$n = n_o e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}$$

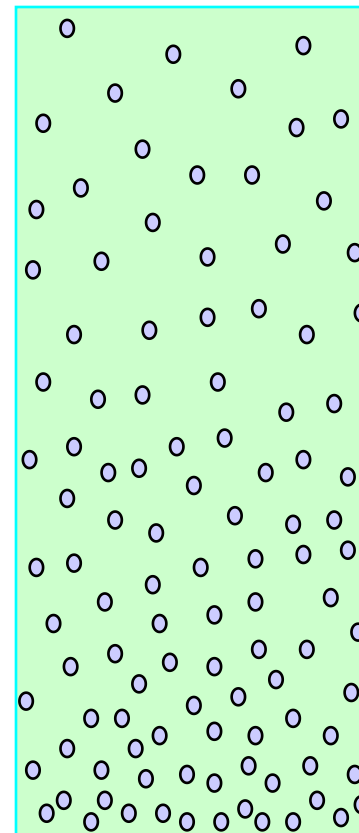
**分子热运动：**使分子趋于均匀分布

**重力：**使分子趋于向地面降落

### ●重力场中微粒按高度的分布

☞ 选海平面为势能零点

$$n = n_o e^{-\frac{\mu g z}{kT}}$$



☞  $n_o$  为  $z = 0$  处的分子数密度， $n$  为  $z$  高度的分子数密度



☞  $p_o$  为  $z = 0$  处的压强； $p$  为  $z$  高度的压强

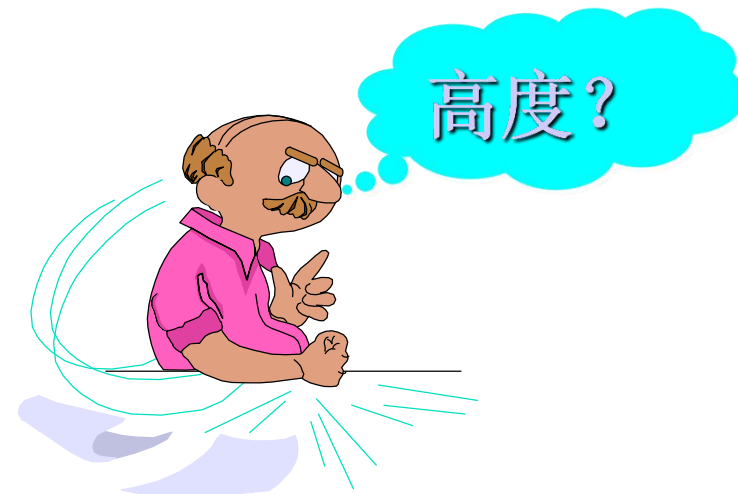
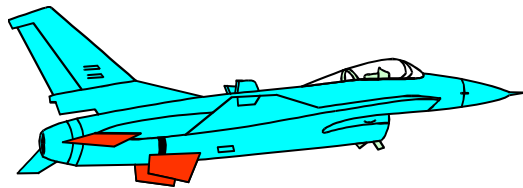
$$p = nkT \quad p_o = n_o kT$$

$$n = n_o e^{-\frac{\mu gz}{kT}}$$

$$p = p_o e^{-\frac{\mu gz}{kT}} = p_o e^{-\frac{Mgz}{RT}}$$

-----等温气  
压公式

结论：随着高度升高，气体越稀薄，压强也越低



**[例]** 已知拉萨的高度为海拔3600m。若大气温度处处相同，且为27°C，问拉萨的压强为多少？（空气摩尔质量为 $2.89 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}$ ，海平面处的压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）

解：由题意知空气的温度为  $T = 273 + 27 = 300 \text{ (K)}$

拉萨的高度  $z = 3600 \text{ m}$

$$p = p_0 e^{-Mgz/RT} = 6.67 \times 10^4 \text{ Pa}$$

因此位于3600m高空的压强只有海平面处压强的66%

## 7-8 气体分子的平均自由程

气体分子平均速率  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$

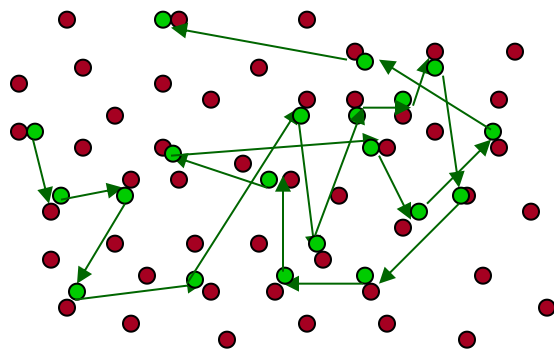
例：氮气分子

在 27°C时，平均速率为476m·s<sup>-1</sup>.

气体分子热运动平均速率高，  
但气体扩散过程进行得相当慢。

矛盾？

解释：



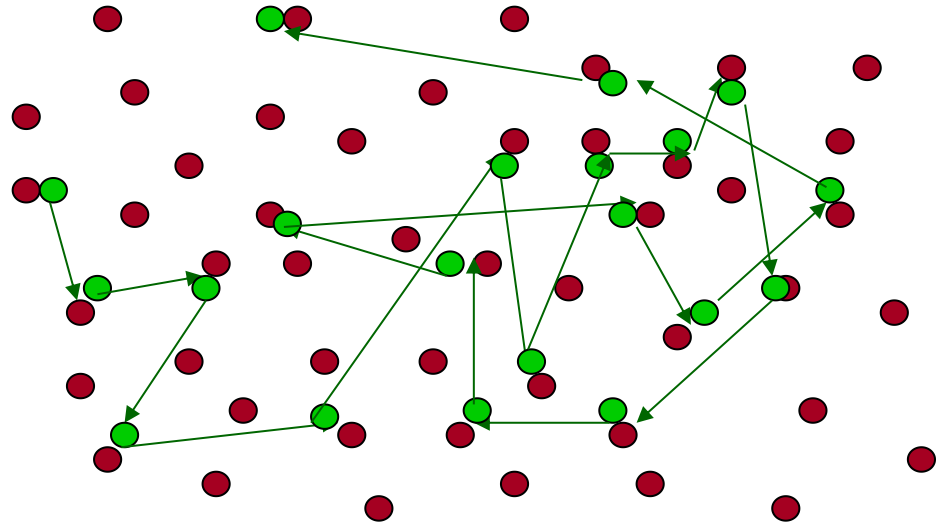
粒子走了一条艰难曲折的路

**自由程：** 分子两次相邻碰撞之间自由通过的路程。

◆ 分子**平均碰撞次数**  $\bar{z}$ ：单位时间内一个分子和其它分子碰撞的平均次数。

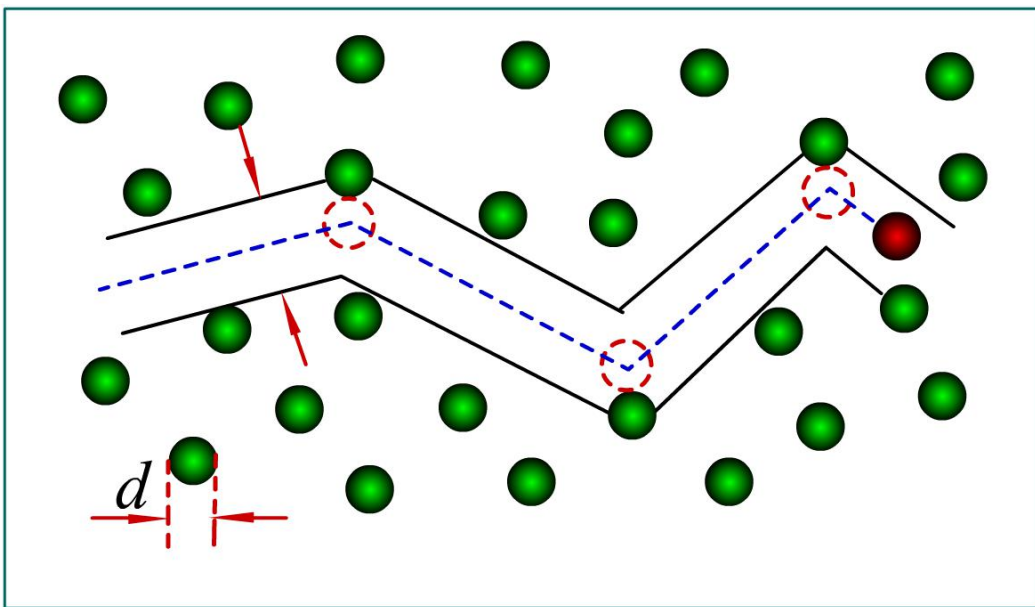
◆ 分子**平均自由程**  $\bar{\lambda}$ ：每两次连续碰撞之间，一个分子自由运动的平均路程。

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



## 简化模型

1. 分子为刚性小球.
2. 分子有效直径为  $d$ .
3. 其它分子皆静止, 某一分子以平均速率  $\bar{v}$  相对其他分子运动.



$\Delta t$  时间内

A走过的路程  $\bar{v}\Delta t$

对应的圆柱体体积

$$\pi d^2 \bar{v} \Delta t$$

碰撞的总次数  $n \pi d^2 \bar{v} \Delta t$

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

考虑其他分子的运动  $\bar{v}_r = \sqrt{2} \bar{v}$

◆ 分子平均自由程

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

$$P = nkT \quad \begin{aligned} &= \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} & T \text{ 一定时 } \bar{\lambda} &\propto \frac{1}{P} \\ & & P \text{ 一定时 } \bar{\lambda} &\propto T \end{aligned}$$

## ◆ 分子平均碰撞次数

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

◆ 平均自由程  $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad p = nkT$

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

在标准状态下，多数气体平均自由程 $\lambda \sim 10^{-8}\text{m}$ ，只有氢气约为 $10^{-7}\text{m}$ 。一般 $d \sim 10^{-10}\text{m}$ ，故 $\lambda \gg d$ 。可求得平均碰撞频率 $\sim 10^9/\text{秒}$ 。

每秒钟一个分子竟发生几十亿次碰撞！  
参看课本405页例7.8。

## 7-9 气体内的迁移现象

系统各部分的物理性质，如温度、流速或密度不均匀时，系统处于**非平衡态**。

**非平衡态问题是至今没有完全解决的问题，  
理论只能处理一部分，另一部分问题还在研究中。**

**最简单的非平衡态问题：**在非平衡态情况下，气体内将有能量、动量或质量从一部分向另一部分定向迁移 ---**迁移现象**。

介绍三种迁移的基本规律：

**热传导      粘滞      扩散**



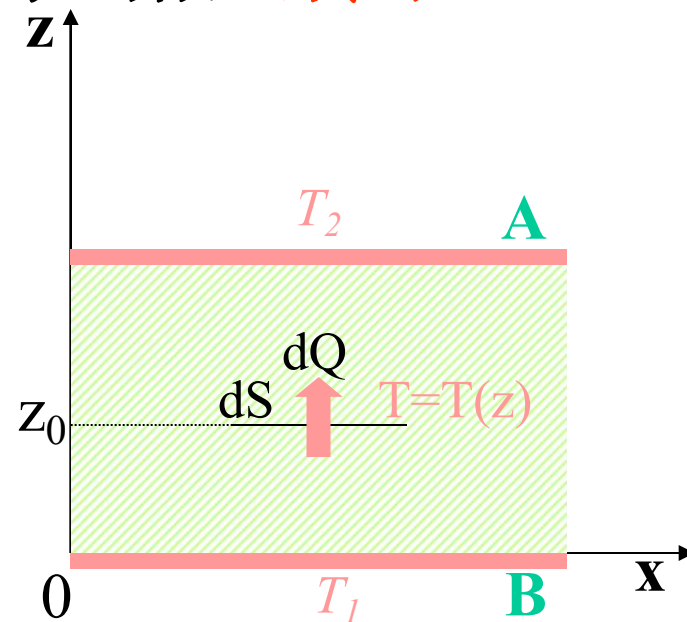
## ● 热传导现象

气体内各部分温度不均匀时，将有热量由温度较高处传递到温度较低处，这种现象叫做**热传导**。

### 📖 宏观规律

$$dQ = -\kappa \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z_0} dS dt$$

$\kappa$  叫做热导率



### 📖 微观机制

热传导是分子热运动能量的迁移过程。

$$\kappa = \frac{1}{6} i k n \bar{v} \bar{\lambda}$$

## ● 粘滞现象（内摩擦）

气体内各部分流速不同时就发生粘滞现象。

### 📖 宏观规律

流速梯度  $du/dz$ 。

内摩擦力或粘滞力。

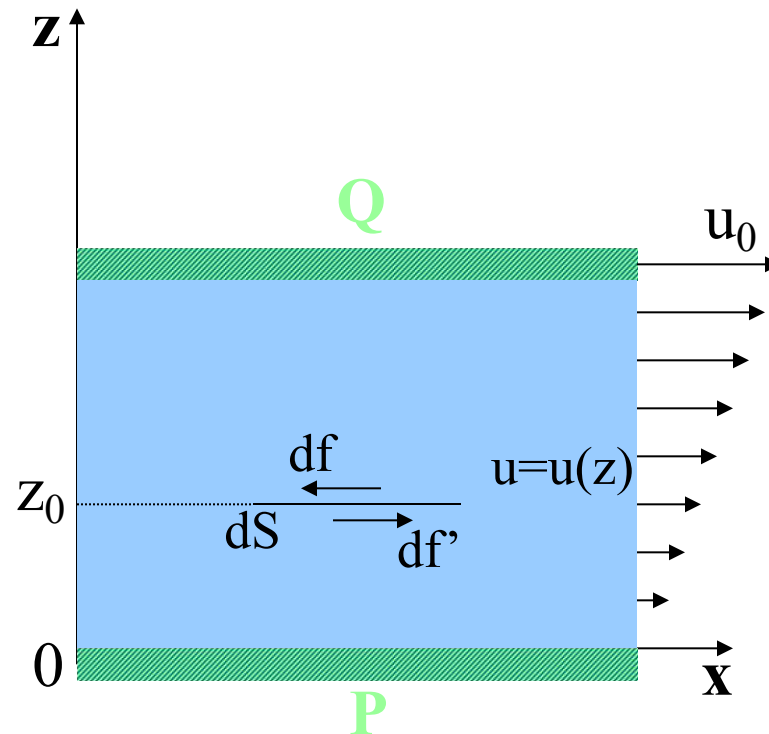
$$df = \eta \left( \frac{du}{dz} \right)_{z_0} ds$$

$\eta$  叫做粘滞系数。

$$\eta = \frac{1}{3} n \mu \bar{v} \bar{\lambda} = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$$

### 📖 微观机制

粘滞现象是气体内部分子定向动量迁移的结果。



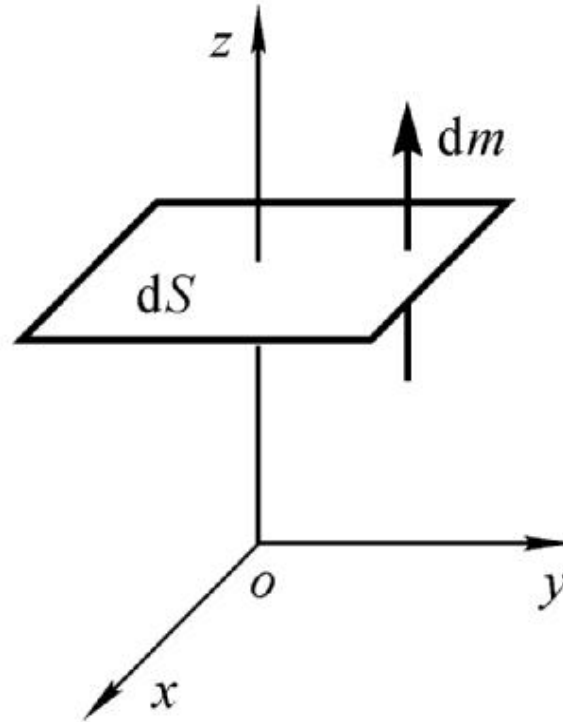
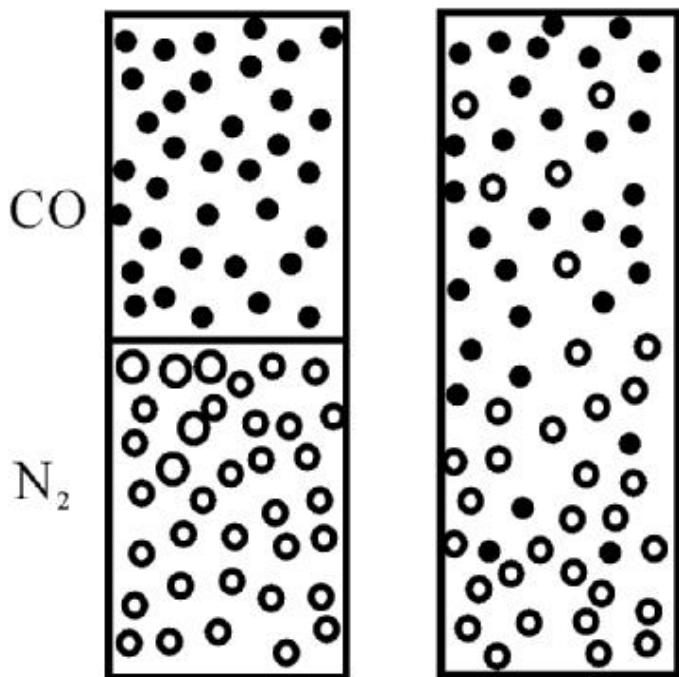
## ● 扩散现象

一种气体，各处密度不均匀。

两种气体混合时，如果其中一种物质在各处的密度不均匀，这种物质将从密度大的地方向密度小的地方散布，这种现象叫扩散。

## 宏观规律

只讨论最简单的单纯扩散过程：混合气体的分子量相等，温度和压强也各处相同。例如： $\text{N}_2$ 和CO



$$dM = -D \left( \frac{d\rho}{dz} \right)_{z_0} dS dt \quad D \text{ 为扩散系数} \quad D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}$$



微观机制

扩散是分子质量的迁移过程。

## 7-10 实际气体 范德瓦尔斯方程

实际气体的分子不仅具有一定的体积，分子之间还存在着相互作用力，称为分子力。实际这些都是不能忽略的，为了更准确的描述气体的宏观性质，引入范德瓦尔斯方程。

### 一、范德瓦尔斯方程的导出

**1. 体积修正** 在1mol理想气体的系统中，由于考虑了分子的体积后，理想气体状态方程

$$pV_m = RT$$

其中， $V_m$ 表示 1 mol 气体所占据的体积。是分子可以自由活动的空间。

若将分子视为刚性球，则每个分子的自由活动空间就不等于容器的体积，而应从 $V_m$ 中减去一个与分子自身体积有关的修正值  $b$ 。

理想气体状态方程应改为

$$P(V_m - b) = RT$$

$V_m$ 为气体所占据的体积，  
 $V_m - b$ 为分子实际可以自由活动的空间

可证明

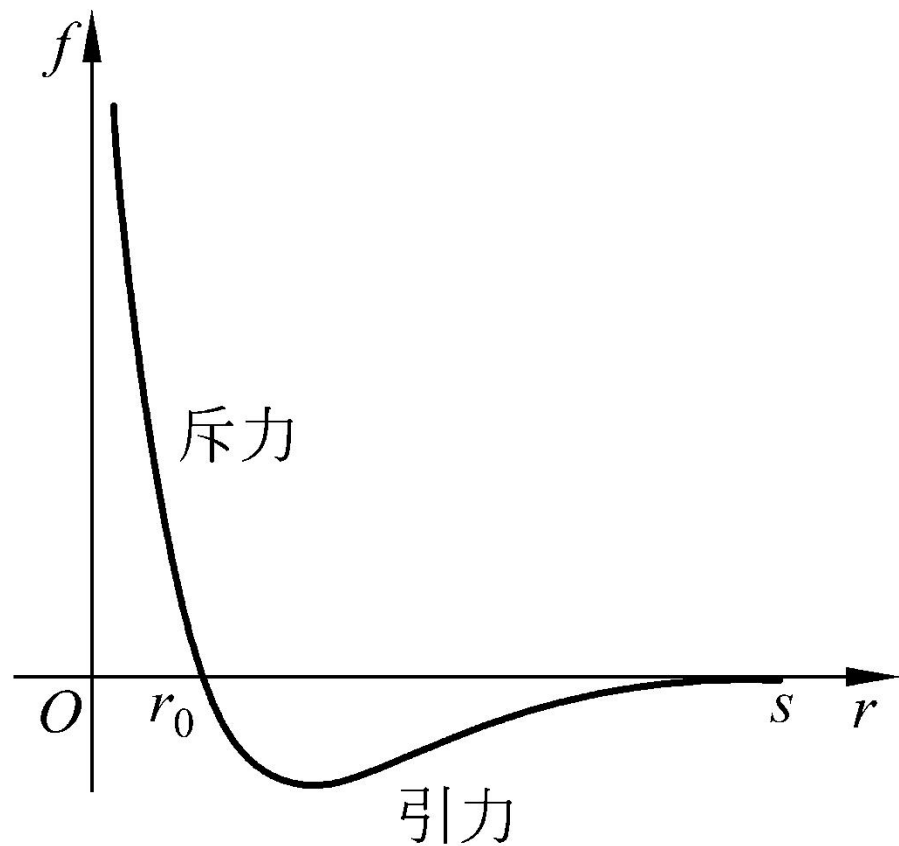
$$b = \frac{1}{2} N_A \left( \frac{4}{3} \pi d^3 \right)$$

$b$  约为1mol 气体分子自身体积的四倍。

## 2. 分子力修正

分子之间的相互作用力，叫分子力。

理想气体模型忽略了分子力——实际气体和理想气体宏观性质的差别的原因



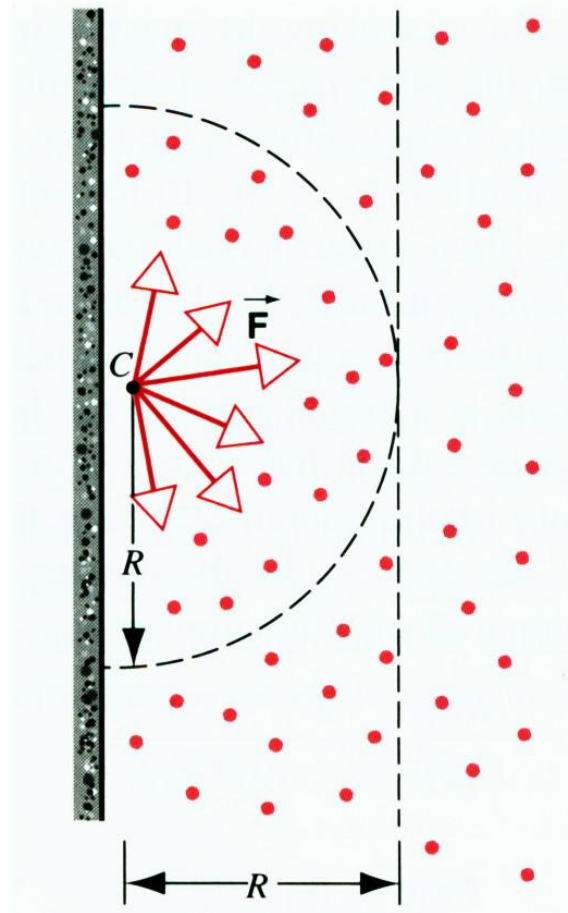
实际气体分子模型：有微弱引力的刚性小球

分子力的实质：残余的静电力，也叫范德瓦尔斯力。

考虑分子之间的引力后，  
器壁受到的压强要比不考虑  
引力时要小一些。应修正为

$$p = \frac{RT}{v_m - b} - p_i$$

$p_i$  : 内压强



$p_i$  等于分子对单位器壁面积减少的撞击力，  
因此

$$p_i \propto n^2 \rightarrow p_i = \frac{a}{v_m^2}$$

$a$ : 反映分子之间引力的常量



**1 mol 实际气体的范德瓦耳斯方程：**

$$\left( p + \frac{a}{v_{\text{m}}^2} \right) (v_{\text{m}} - b) = RT$$

$p$  为实测压强，常量  $a$  和  $b$  可由实验测定。

对  $\nu$  (mol) 气体，体积  $V = \nu v_{\text{m}}$ ，可得

$$\left( p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT$$

**——  $\nu$  (mol) 实际气体的范德瓦耳斯方程**

作业:

7. 19

7. 22

7. 23

7. 31