

第20章 气体分子动理论

分子动理论的实验基础:

(1) 宏观物体是由大量微观粒子—分子或原子组成的, 分子之间存在着一定的空隙。

(2) 分子间有一定的相互作用力(引力或斥力)。

(3) 物体内的分子都在不停地作无规则运动, 其激烈程度与物体温度有关。

如: 气、液、固体间的扩散现象; 著名的布朗运动等。

分子力的作用将使分子在空间形成某种规律分布, 而分子无规则运动将破坏这种规律分布。

- 1 平衡态、状态参量
- 2 理想气体状态方程
- 3 压强和温度的统计解释
- 4 能量均分原理、理想气体的内能
- 5 气体分子速率的统计分布律
- 6 气体分子的平均碰撞频率和平均自由程
- 7 真实气体的范德瓦尔斯方程
- 8* 气体内的输运现象及其宏观规律

平衡态、状态参量

1、平衡状态:

当一个热力学系统:

- (1) 与外界没有能量的交换;
- (2) 系统内的热运动能量不转变为其他形式的能量。

则经过足够长时间后, 系统内各处的压强 P 、温度 T 、分子数密度 n 等均相等并保持不变——**平衡状态**。

注: ➤ 只有处于平衡状态的气体, 才可用 P 、 V 、 T 三个状态参量来描述。

➤ 处于宏观平衡态的系统, 其内部无规则热运动并未停止, 称为**热动平衡**。

2、状态参量:

(1) **体积 V :** 气体分子所能到达的空间范围(而不是气体分子体积的总和)。

单位: m^3 $1 m^3 = 10^3 dm^3 (10^3 L) = 10^6 cm^3$

(2) **压强 P :** 大量气体分子碰撞容器壁而在容器壁单位面积上产生的宏观正压力。

单位: ① 帕斯卡(Pa): $1 Pa = 1 N/m^2$

② 标准大气压(atm): $1 atm = 1.013 \times 10^5 Pa$

③ 厘米汞高(cmHg): $76 cmHg = 1 atm$

(3) **温度 T 、 t :** 表征物体冷热程度的物理量。微观上: 它是物体内部分子热运动激烈程度的量度。

温度的比较:

热力学第零定律: 若系统 A 与系统 B 分别与系统 C 的同一状态处于热平衡(无热量交换), 则将 A 、 B 热接触时, 也必处于同一热平衡。



热力学第零定律给温度的测量提供了操作的标准, 即当两个物体处于**同一热平衡状态**时, 它们具有**相同的温度**。

温度的数值表示法—温标:

经验温标: 以某物质的某一特性随温度变化为依据而确定的温标。

(i) 摄氏温标 t ($^{\circ}\text{C}$ —摄氏度):

以水的冰点 (冰、水在 1atm 下平衡时的温度) 为 0°C , 以水的汽点 (水、水蒸气在 1atm 下平衡时的温度) 为 100°C 。

优点: 使用方便。

缺点: 不能作精确测量; 测温范围受液体凝固点和沸点的限制; 与不同测温物质的性质有关。

例子: 水银温度计、酒精温度计等。

(ii) 理想气体温标 T (K —开尔文):

以气体的压强或体积随温度的变化而确立的温标。

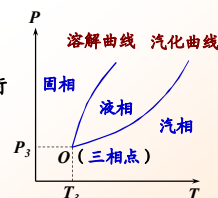
根据气体的实验定律 (见下一节):

$$PV \propto T \quad T = T_3 \frac{PV}{P_3V_3}$$

式中, T_3 和 P_3 为水、冰、水汽共存平衡 (水的三相点) 时的温度和压强:

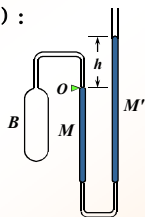
$$T_3 \equiv 273.16 \text{ K} \quad (\text{定义})$$

$$P_3 = 4.581 \text{ mmHg} \approx 610 \text{ Pa}$$



定体气体温度计 (保持容器B的体积不变):

$$T = T_3 \frac{PV}{P_3V_3} = 273.16 \frac{P}{P_3}$$



优点:

- ① 灵敏度高、精确;
- ② 测温范围较大 (用低压 ^3He 气体可测量低至 0.5 K 的低温);
- ③ 采用不同气体时, 测温的一致性好。

绝对温标: 建立在热力学第二定律的基础上, 完全不受测温物体及其具体性质的影响。

(iii) 热力学温标 T (K):

可以证明: 在理想气体温标能确定的范围内, 理想气体温标与热力学温标是相等的。

引入理想气体温标后, 摄氏温标重新定义为:

$$t = T - 273.15$$

即规定热力学温标的 273.15 K 为摄氏温标的 0° 。

热力学第三定律: 热力学零度 (绝对零度) 是不能达到的。

目前采用激光冷却法得到的最低温度为 $2.4 \times 10^{-11} \text{ K}$

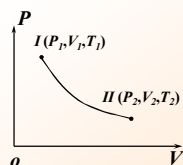
3. 平衡过程:

系统从一个平衡状态变化到另一个平衡状态的过渡方式称为 **过程**。

若过程的所有中间状态都无限接近于平衡状态, 则该过程称为 **平衡过程** 或 **准静态过程**。

平衡过程可用 $P-V$ ($P-T$, $V-T$) 图上的一条曲线表示, 而曲线上的每一点都表示一个平衡状态。

平衡过程是一个变化无限缓慢的过程, 但许多实际过程可近似当作平衡过程来处理。



理想气体状态方程

气体的压强 P 、体积 V 、温度 T 之间存在的关系方程:

$$f(P, V, T) = 0$$

称为 **气体的状态方程**。当气体压强不太大、温度不太低时, 气体符合三个实验定律。

1、气体的实验定律:

(1) **玻意耳定律:** 对等温过程 (T 不变)

$$PV = \text{常量}$$

(2) **查理定律:** 对等容过程 (V 不变)

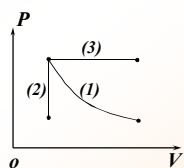
$$\frac{P}{T} = \text{常量}$$

(3) **盖·吕萨克定律:** 对等压过程 (P 不变)

$$\frac{V}{T} = \text{常量}$$

严格服从这三条定律的气体称为**理想气体**。

实际气体当压强不太大时都可近似看作理想气体。



2、理想气体状态方程:

设质量为 M 千克的理想气体从任意平衡态 (P, V, T) 变化到 (P_0, V_0, T_0)。

总可以假设该气体经过如图所示的准静态过程。

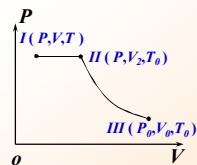
I→II: 由盖·吕萨克定律

$$\frac{V}{T} = \frac{V_2}{T_0}$$

II→III: 由玻意耳定律

$$PV_2 = P_0V_0$$

$$\text{所以: } \frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0}$$



根据**阿伏伽德罗定律**: 1mol (摩尔) 任意气体在标准状态 ($P_0=1.013 \times 10^5\text{Pa}$, $T_0=273.15\text{K}$) 下占有相同的体积:

$$V_{\text{mol}} = 22.4 \text{ dm}^3 (\text{L})$$

$$\text{所以: } \frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \cdot \frac{P_0V_{\text{mol}}}{T_0} = \frac{M}{M_{\text{mol}}} R$$

式中: $\nu = \frac{M}{M_{\text{mol}}}$ 称为**摩尔数**或**物质的量**。

$$R = \frac{P_0V_{\text{mol}}}{T_0} = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

与气体的性质无关, 称为**普适气体常量**。

$$\text{理想气体状态方程: } PV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT = \nu RT$$

理想气体状态方程的另一种形式:

设 M 千克理想气体的总分子数为 N , 每一分子质量为 m , 则由理想气体状态方程:

$$P = \frac{1}{V} \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT = \frac{1}{V} \frac{Nm}{N_A m} RT = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T$$

式中: $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ 1/mol}$ 为**阿伏伽德罗常数**。

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

称为**气体分子数密度**;

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

称为**玻尔兹曼常量**

$$\text{理想气体状态方程又可表示为: } P = nkT$$

***例题 20-1:** 设空气的温度不随高度变化, 求: 大气压强 P 随高度 h 的变化。

在高为 h 处取一底面积为 S , 高为 dh 的薄层空气。

由力学平衡条件:

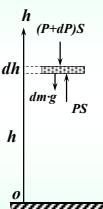
$$(P + dP)S + \rho g S \cdot dh = PS \Rightarrow dP = -\rho g dh$$

视空气为理想气体, 则:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = - \int_0^h \frac{M}{V} \cdot \frac{1}{P} g \cdot dh = - \frac{M_{\text{mol}}}{RT} g \int_0^h dh$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{M_{\text{mol}}}{RT} gh \Rightarrow P = P_0 e^{-\frac{M_{\text{mol}} g}{RT} h} \quad \text{恒温气压公式}$$

珠峰: $M_{\text{mol}}=29\text{g/mol}$, $T=273\text{K}$, $P_0=1\text{atm}$, $h=8848\text{m}$. 得: $P=0.33\text{atm}$ 。



习题 20-2: 水银气压计的水银柱高 0.76m 时, 管顶离水银柱液面 0.12m , 管的截面积为 $2.0 \times 10^{-4}\text{m}^2$, 当有少量氦气混入水银管顶部时, 水银柱高度下降为 0.60m , 设温度为 27°C . 求: (1) 进入管内氦气的质量; (2) 进入管内氦气的分子数; (3) 单位体积内氦的分子数。

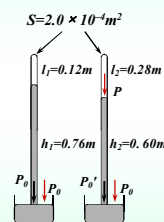
(1) 由理想气体状态方程:

$$(P_0 - P_0') S l_2 = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT$$

$$\text{得: } M = \frac{M_{\text{mol}} \cdot S l_2 (P_0 - P_0')}{RT} = 1.92 \times 10^{-6} \text{ kg}$$

$$(2) \text{ 分子总数: } N = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \times N_A = 2.88 \times 10^{20}$$

$$(3) \text{ 分子数密度: } n = \frac{N}{S l_2} = 5.20 \times 10^{24} \text{ 1/m}^3$$



例题:

充气机每充一次气, 可将 $P_0 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, $t_1 = -3^\circ \text{C}$, $V = 4.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的气体充至 $V_0 = 1.5 \text{ m}^3$ 的容器内。设原来容器中气体的压强和温度为 P_0 , t_1 。问需要充气多少次才能使容器内气体在温度为 $t_2 = 45^\circ \text{C}$ 时, 压强为 $P_2 = 2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

充气前容器内气体的摩尔数: $\nu_1 = \frac{M_1}{M_{\text{mol}}} = \frac{P_0 V_0}{RT_1}$

充气后容器内气体的摩尔数: $\nu_2 = \frac{M_2}{M_{\text{mol}}} = \frac{P_2 V_0}{RT_2} = 2 \frac{P_0 V_0}{RT_2}$

充气一次充入气体的摩尔数: $\Delta \nu = \frac{\Delta M}{M_{\text{mol}}} = \frac{P_0 V}{RT_1}$

所以充气次数 m 为:

$$m = \frac{\nu_2 - \nu_1}{\Delta \nu} = \frac{V_0 T_1}{V} \left(\frac{2}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{1.5 \times 270}{4 \times 10^{-3}} \left(\frac{2}{318} - \frac{1}{270} \right) = 262$$

压强和温度的统计解释

1、理想气体分子模型和统计假设:

理想气体分子模型:

- (1) 气体分子可看作质点 (常温、常压下分子间平均距离 ≈ 10 倍分子大小)。
- (2) 除碰撞外, 分子间无相互作用。容器不太大时重力不计。
- (3) 分子间、分子与器壁的碰撞是完全弹性的, 所以碰撞时动能和动量均守恒。

即讨论理想气体压强时将理想气体分子看作弹性质点, 其运动符合牛顿定律。

统计假设: (对大量分子组成的系统)

- (1) 平衡态下, 容器中各处分子数密度 n 相同;
- (2) 平衡态下, 分子沿各方向运动的几率相等;
- (3) 分子速度沿各方向分量的各种平均值相等。

如: $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$

而: $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$

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

2、理想气体的压强公式:

设边长为 d 的立方容器内有 N 个质量为 m 的同类气体分子, 其中分子 i 与 A_1 面碰撞后 v_{iy} 、 v_{iz} 不变, 而 v_{ix} 变为 $-v_{ix}$ 。

分子 i 碰撞 A_1 面一次动量的变化为:

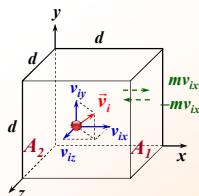
$$(-mv_{ix}) - (mv_{ix}) = -2mv_{ix}$$

即给予 A_1 面的冲量为: $I_{ix} = 2mv_{ix}$

单位时间内分子 i 对 A_1 面的碰撞次数为: $\frac{v_{ix}}{2d}$

所以, 单位时间内分子 i 作用于 A_1 面的冲量 (作用力) 为:

$$f_i = 2mv_{ix} \frac{v_{ix}}{2d} = m \frac{v_{ix}^2}{d}$$



$$f_i = 2mv_{ix} \frac{v_{ix}}{2d} = m \frac{v_{ix}^2}{d}$$

所有气体分子作用于 A_1 面的作用力为:

$$\sum_{i=1}^N f_i = \frac{m}{d} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

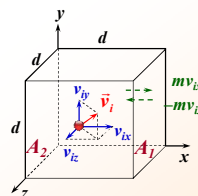
由压强的定义:

$$P = \frac{\sum f_i}{d^2} = \frac{m}{d^3} N \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 \right) = \frac{N}{d^3} m \overline{v_x^2}$$

即: $P = nm \overline{v_x^2}$

理想气体压强公式:

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



$$(n = \frac{N}{d^3}, \quad \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2})$$

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

令: $\overline{\epsilon_{k,i}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ 称为分子平均平动动能。

则:
$$P = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_{k,i}}$$

注: 压强是大量分子热运动的集体表现, 它是大量气体分子与容器壁频繁碰撞的宏观体现, 是一条统计规律。
对少数分子而言, 谈论压强是没有意义的。

3、理想气体的温度公式:

由压强公式: $P = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_{k,i}}$

和理想气体状态方程: $P = nkT$

得: $\overline{\epsilon_{k,i}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$ 或: $T = \frac{2 \overline{\epsilon_{k,i}}}{3k}$

称为理想气体的温度公式。

可见, 理想气体温度是气体分子平均平动动能的量度, 与气体的种类无关!

注: 温度公式也是大量气体分子热运动的统计结果, 对少数分子而言, 温度是没有意义的。

由理想气体的温度公式:

$$\overline{\epsilon_{k,i}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

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

称为分子的方均根速率。

例: $T=273K$ 时氢气和氧气分子的平均平动动能和方均根速率。

$$O_2 \begin{cases} \overline{\epsilon_{k,i}} = \frac{3}{2} kT = 5.65 \times 10^{-21} J \\ v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} = 461 m/s \end{cases} \quad H_2 \begin{cases} \overline{\epsilon_{k,i}} = \frac{3}{2} kT = 5.65 \times 10^{-21} J \\ v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} = 1845 m/s \end{cases}$$

*4、道尔顿分压定律、混合气体的状态方程:

设某气体由 n 种不同种类的气体混合而成, 分子总数为:

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_n$$

$$n = \frac{N}{V} = n_1 + n_2 + \dots + n_n$$

因为在同一温度下, 所有气体分子的平均平动动能相等:

$$\overline{\epsilon_{k,1}} = \overline{\epsilon_{k,2}} = \dots = \overline{\epsilon_{k,n}}$$

所以, 混合气体的总压强:

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_{k,i}} = \frac{2}{3} n_1 \overline{\epsilon_{k,1}} + \frac{2}{3} n_2 \overline{\epsilon_{k,2}} + \dots + \frac{2}{3} n_n \overline{\epsilon_{k,n}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

即: 混合气体的压强等于各气体成分的分压强之和。这一结论称为道尔顿分压定律。

道尔顿分压定律 $P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$

对混合气体, 应用理想气体状态方程和道尔顿分压定律:

$$(P_1 + P_2 + \dots + P_n)V = \left(\frac{M_1}{M_{mol,1}} + \frac{M_2}{M_{mol,2}} + \dots + \frac{M_n}{M_{mol,n}} \right) RT = \nu RT$$

可见混合气体和化学纯气体的状态方程有相同的形式。

$$PV = \nu RT$$

式中: P 为混合气体的总压强;

$$\nu = \frac{M_1}{M_{mol,1}} + \frac{M_2}{M_{mol,2}} + \dots + \frac{M_n}{M_{mol,n}} \text{ 为混合气体的等效摩尔数。}$$

而混合气体的等效摩尔质量为:

$$M_{mol} = \frac{M}{\nu} = \frac{M}{\frac{M_1}{M_{mol,1}} + \frac{M_2}{M_{mol,2}} + \dots + \frac{M_n}{M_{mol,n}}}$$

如: 空气中氮和氧的质量百分比为: 76.9%和23.1%。

所以空气的等效摩尔质量:

$$M_{mol} = \frac{1}{\frac{0.769}{28 \times 10^{-3}} + \frac{0.231}{32 \times 10^{-3}}} = 28.8 \times 10^{-3} kg/mol$$

近似为: $M_{mol} = 29 \times 10^{-3} kg/mol$

习题 20-9: 对一定量的气体压缩并加热, 使它的温度从27℃升到177℃, 体积减少1/2, 问: ①气体压强变化多少? ②气体分子平均平动动能变化多少? ③气体分子的方均根速率变化多少?

① 由理想气体状态方程得:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} = 2 \cdot \frac{450}{300} = 3$$

$$\textcircled{2} \quad \overline{e_{k,t}} = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \frac{\overline{e_{k,t,2}}}{\overline{e_{k,t,1}}} = \frac{T_2}{T_1} = 1.5$$

$$\textcircled{3} \quad v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} \Rightarrow \frac{v_{rms,2}}{v_{rms,1}} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = 1.22$$

能量均分原理、理想气体的内能

分子具有复杂的结构, 分子除平动外, 还有转动和同一分子各原子间的振动。而分子总的能量为上述所有运动能量的总和:

$$\text{分子总能量} = \text{平动动能} + \text{转动动能} + \text{振动动能} + \text{势能}$$

所以, 讨论气体的内能时 **不能把气体分子看作质点**。

1、气体分子的自由度:

自由度: 决定一个物体空间位置所需的独立坐标数。

一个气体分子由若干个原子 (看作质点) 组成, 其自由度数为:

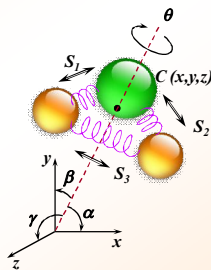
平动自由度 t : x 、 y 、 z

转动自由度 r : α 、 β 、 γ

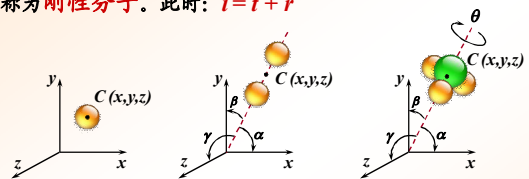
振动自由度 s : S_1 、 S_2 、 S_3 、...

一个分子的**总自由度数 i** 为:

$$i = t + r + s$$



当气体的温度不太高时, 分子中各原子间的振动可以忽略, 称为**刚性分子**。此时: $i = t + r$



分子种类	平动自由度(t)	转动自由度(r)	总自由度($i = t + r$)
单原子分子	3	0	3
刚性双原子分子	3	2	5
刚性三原子和多原子分子	3	3	6

2、能量均分原理:

一个分子的平均平动动能: $\overline{e_{k,t}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

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

所以: $\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} (\frac{1}{2} m \overline{v^2}) = \frac{1}{2} kT$

即分子的**每一平动自由度的平均动能相等**, 且为: $\frac{1}{2} kT$

此结论可推广到分子的每一个自由度上。

能量均分原理: 在温度为 T 的平衡态下, 物质 (气、液、固) 分子的每一个自由度都具有相同的平均动能 $\frac{1}{2} kT$ 。

根据能量均分原理, 一个气体分子的平均**总动能**为:

$$\overline{e_k} = \overline{e_{k,t}} + \overline{e_{k,r}} + \overline{e_{k,s}} = \frac{1}{2} (t + r + s) kT$$

按简谐振动规律, 原子每一振动自由度上有相同的平均动能和平均势能。所以, 一个气体分子的平均**总能量**为:

$$\overline{e} = \overline{e_k} + \overline{e_p} = \frac{1}{2} (t + r + 2s) kT$$

但对刚性分子, **原子间振动的动能和势能都忽略不计**:

$$\overline{e} = \frac{1}{2} (t + r) kT$$

一个刚性分子的平均总能量:

$$\bar{e} = \frac{1}{2}(t+r)kT$$

分子种类	平均平动动能 $\bar{e}_{k,t}$	平均转动动能 $\bar{e}_{k,r}$	平均总能量 $\bar{e}_{k,t} + \bar{e}_{k,r}$
单原子分子	$\frac{3}{2}kT$	0	$\frac{3}{2}kT$
刚性双原子分子	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{2}{2}kT$	$\frac{5}{2}kT$
刚性三原子和多原子分子	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{6}{2}kT$

讨论

能量均分原理是一条统计规律,只适用于大量分子组成的宏观物体。

各自由度的平均平动动能、平均转动动能、平均振动动能和平均势能相等,是气体分子在无规则运动中不断发生碰撞的结果。正因为碰撞是无规则的,所以在碰撞过程中能量不但在分子之间进行交换,还可以从一个自由度转移到另一个自由度上去。由于在各个自由度中没有哪个具有特别的优势,因此平均来讲,各自由度就具有相等的平均能量。

3、理想气体的内能:

一个热力学系统中所有分子各种形式的动能、势能之和称为该系统的内能。

对理想气体而言,当系统的温度不太高时,系统的内能只是分子平动动能和转动动能之和。

1 mol 理想气体的内能: $U_{\text{mol}} = N_A \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$

M 千克理想气体的内能: $U = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \cdot \frac{i}{2} RT = \nu \cdot \frac{i}{2} RT$

可见:理想气体的内能只是温度T的单值函数,与气体的压强P、体积V均无关。

当一定量的某种理想气体的温度由 T_i 升高(或降低)至 T_f 时,无论系统经过怎样的过程,内能的增量(增加或减少)都相同:

$$\Delta U = \nu \cdot \frac{i}{2} R(T_f - T_i) = \nu \cdot \frac{i}{2} R \cdot \Delta T$$

内能与机械能的差别:

机械能——物体所有分子定向运动能量的总和(有序能量);

内能——系统内所有分子无规则热运动能量的总和(无序能量)。

气体分子速率的统计分布律

气体分子与分子、分子与容器壁间的频繁碰撞,使每一气体分子在任一时刻速度的大小、方向都是随机的。但大量气体分子组成的宏观系统在平衡状态下的分子速率遵从确定的统计规律。

1、麦克斯韦速率分布律:

设一定量理想气体有N个同类气体分子。

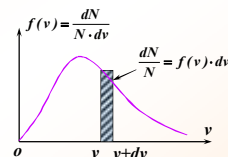
ΔN 为速率分布在 $v \rightarrow v + \Delta v$ 区间内的分子数。

则 $\frac{\Delta N}{N}$ 为该区间内的分子数占总分子数的百分比。

$\frac{\Delta N}{N}$ 与 v 及 Δv 有关,当 $\Delta v \rightarrow 0$ 时:

$$\frac{dN}{N} \propto dv \quad \text{或:} \quad \frac{dN}{N} = f(v)dv$$

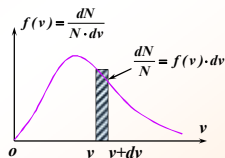
$f(v) = \frac{dN}{N \cdot dv}$ 为速率分布在 v 附近单位速率区间内的分子数占总分子数的百分比,称为气体分子的速率分布函数。



图中小矩形的面积为 $v \rightarrow v+dv$ 区间内的分子数占总分子数的比率。而 $f(v)$ 曲线下的总面积为速率分布在整个速率区间内($0 \rightarrow \infty$)的分子数占总分子数的百分比,应等于1。

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

称为速率分布函数的归一化条件。



麦克斯韦由概率论和统计力学的原理出发推得:

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

2、气体分子的三种统计速率:

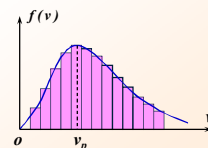
(1) 最可几速率 v_p :

意义: 将分子速率分为许多等宽区间, 则分布在 v_p 所在区间内的分子数最多(几率最大)。

$$\text{令: } \frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(-\frac{m}{kT} \cdot 2v \cdot v^2 + 2v \right) \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0$$

得:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{mol}}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$$



(2) 平均速率 \bar{v} :

意义: 所有分子速率的算术平均值。

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

$$\Rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{mol}}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$$

(3) 方均根速率 $v_{rms} = \sqrt{\bar{v^2}}$:

$$\bar{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 \cdot dN = \int_0^{\infty} v^2 f(v) \cdot dv$$

$$\Rightarrow v_{rms} = \sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$$

讨论

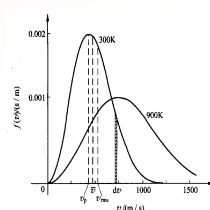
① 同一种气体, T 相等时, $\sqrt{v^2} > \bar{v} > v_p$ 。

② 同一种气体, T 则 $\sqrt{v^2}, \bar{v}, v_p \uparrow$

不同气体, $m \uparrow$ 则 $\sqrt{v^2}, \bar{v}, v_p \downarrow$

③ 同一种气体, $T \uparrow$ 则 $v_p \uparrow$, 但曲线高度下降, 较为平坦。

④ 讨论速率分布时用 v_p ; 讨论分子平均平动动能时用 $\sqrt{\bar{v^2}}$; 讨论分子平均自由程时用 \bar{v} 。



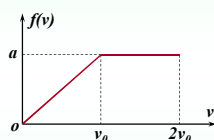
N_2 气的麦克斯韦速率分布曲线

习题 20-22: 由 N 个分子组成的假想气体, 其分子速率分布如图所示。①用 v_0 表示 a 的值; ②求速率在 $1.5v_0$ 与 $2.0v_0$ 之间的分子数; ③求分子的平均速率。

① 由速率分布函数的归一化条件:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = \frac{1}{2} av_0 + av_0 = \frac{3}{2} av_0 = 1$$

$$\Rightarrow a = \frac{2}{3v_0}$$



② 速率在 $1.5v_0$ 到 $2.0v_0$ 之间的分子数占总分子数的比率为:

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{1.5v_0}^{2.0v_0} f(v) dv = \frac{1}{2} av_0 \Rightarrow \Delta N = N \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3v_0} v_0 = \frac{1}{3} N$$

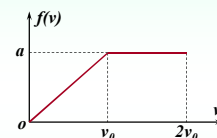
习题 20-22: 由 N 个分子组成的假想气体, 其分子速率分布如图所示。①用 v_0 表示 a 的值; ②求速率在 $1.5v_0$ 与 $2.0v_0$ 之间的分子数; ③求分子的平均速率。

③ 由分子平均速率的定义:

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

$$= \int_0^{v_0} \frac{a}{v_0} \cdot v^2 dv + a \int_{v_0}^{2v_0} v dv = \frac{a}{3v_0} v_0^3 + \frac{3}{2} av_0^2$$

$$\text{将 } a = \frac{2}{3v_0} \text{ 代入上式得: } \bar{v} = \frac{11}{9} v_0$$



习题

20-25: 已知 $f(v)$ 是麦克斯韦速率分布函数, 说明以下各式的物理意义。

(1) $f(v)dv = dN/N$ 速率在 $v \rightarrow v+dv$ 区间内的分子数占总分子数的百分比;

(2) $n f(v)dv = \frac{N}{V} f(v)dv = \frac{dN}{V}$ 单位体积内, 分子速率在 $v \rightarrow v+dv$ 区间内的分子数;

(3) $\int_{v_1}^{v_2} v f(v)dv = \frac{1}{N} \int_{v_1}^{v_2} v dN$ 速率在 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间内的分子对 \bar{v} 的贡献;

习题

20-25: 已知 $f(v)$ 是麦克斯韦速率分布函数, 说明以下各式的物理意义。

(4) $\int_0^{v_p} f(v)dv = \frac{1}{N} \int_0^{v_p} dN$ 速率不大于 v_p 的分子数占总分子数的百分比;

(5) $\int_{v_p}^{\infty} v^2 f(v)dv = \frac{1}{N} \int_{v_p}^{\infty} v^2 dN$ 速率在 $v_p \rightarrow \infty$ 的分子数对 \bar{v}^2 的贡献。

$$\therefore \bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 f(v) \cdot dv = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 \cdot dN = \frac{1}{N} \int_0^{v_p} v^2 \cdot dN + \frac{1}{N} \int_{v_p}^{\infty} v^2 \cdot dN$$

气体分子的平均碰撞频率、平均自由程

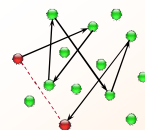
气体的扩散、热传导等过程进行得很缓慢 (远小于分子速率), 说明气体分子间存在频繁的碰撞, 使分子的运动轨迹为折线。

平均碰撞频率 \bar{z} : 单位时间内一个气体分子与其他分子间碰撞的平均次数。

平均自由程 $\bar{\lambda}$: 一个气体分子与其他分子相邻两次碰撞间走过的平均路程。

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

个别分子的 z 、 λ 大小是随机的, 但大量分子处于平衡状态下的 \bar{z} 、 $\bar{\lambda}$ 有完全确定的值。



将气体分子看作直径为 d 的弹性球。

d : 相互碰撞的分子质心间的平均距离, 称为分子的**有效直径**。

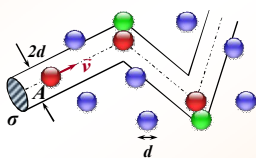
$\sigma = \pi d^2$: 分子的**有效碰撞 (散射) 截面**。凡质心进入该截面的其他分子将与该分子发生碰撞。

设分子 A 以平均速率运动, 其他分子都静止。单位时间内分子 A 与其他分子碰撞的次数为:

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

考虑所有分子都以平均速率 \bar{v} 运动, 则要引入修正因子 $\sqrt{2}$ 。

$$\bar{z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n \quad \text{称为平均碰撞频率}$$



气体分子的**平均自由程**:

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

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

或:

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \quad (P = nkT)$$

讨论 $\bar{z} \propto \bar{v} \cdot n$, 而 $\bar{\lambda} \propto \frac{1}{n}$ (与 \bar{v} 无关)。

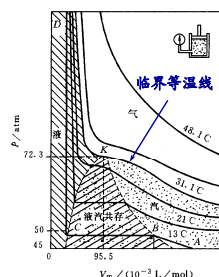
标准状态下, 空气分子 ($d \approx 3.5 \times 10^{-10} \text{m}$) 的平均碰撞频率和平均自由程分别为:

$$\bar{z} = 6.5 \times 10^9 \text{ 1/s}, \quad \bar{\lambda} = 6.9 \times 10^{-8} \text{m} (\approx 200d)$$

真实气体的 范德瓦尔斯方程

1、真实气体(CO_2)的等温线:

- 48.1°C : $PV=\text{常数}$;
- 13°C : AB段: V 减小时, P 增大;
BC段: V 减小时, P 不变, 液汽共存. $P \approx 49\text{atm}$ (饱和蒸气压);
CD段: P 增大时, V 几乎不变 (全部液化);
- 31.1°C : 没有液汽共存的转变过程
- $>31.1^\circ\text{C}$: CO_2 不再转变为液体.



CO_2 的等温线

K 称为临界点。

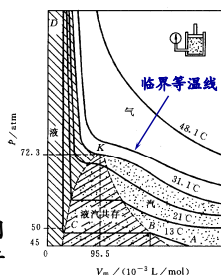
$T_K=31.1^\circ\text{C}$: 临界温度;

$P_K=72.3\text{atm}$: 临界压强;

$V_{m,c}=95.5 \times 10^{-3} \text{ L/mol}$: 临界摩尔体积。

真实气体与理想气体表现不同的原因是气体分子具有一定的体积以及分子间存在相互作用力。

描述真实气体状态参量间的关系方程称为真实气体的状态方程。范德瓦尔斯方程是其中比较重要的一个。



CO_2 的等温线

2、范德瓦尔斯方程:

① 因分子体积而对理想气体状态方程引入的修正。

考虑分子体积后, 1mol 气体的状态方程为:

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

若把气体分子看作 $r=10^{-10}\text{m}$ 的球体, 则 1mol 气体分子的体积约为:

$$V_i = N_A \times \frac{4}{3} \pi r^3 = 2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

V_i 约为 1mol 理想气体在标准状态下体积的万分之一。

通常修正量 $b \approx 4V_i \sim 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} \sim 10^{-2} \text{ L}$ 。

当 $P=500\text{atm}$ 时, 1mol 氮气 0°C 时的体积为 0.06235L , 而 $b=0.03913\text{L}$ 。可见两者已非常接近, 此时的氮气不可看作理想气体。

② 因分子间引力的作用而引入的修正。

S 为分子间引力的有效作用距离。

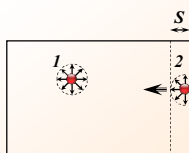
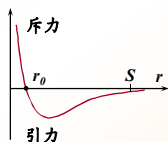
分子 1 , 其他气体分子对其引力对称分布, 即分子 1 不受其他气体分子引力的影响。

而分子 2 受到一个垂直器壁指向内部的力, 使器壁所受压强减小。

所以, 1mol 气体的状态方程又修正为:

$$P = \frac{RT}{V-b} - P_i$$

或: $(P + P_i)(V-b) = RT$



$$(P + P_i)(V-b) = RT$$

P_i 称为内压强。

$$P_i \propto n^2 \propto \frac{1}{V^2} \quad \text{或:} \quad P_i = \frac{a}{V^2}$$

最后, 1mol 真实气体的范德瓦尔斯方程为:

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



- ① 范德瓦尔斯方程只在一定范围内适用于真实气体;
- ② 对不同气体, a 、 b 的值不同, 由实验测定。

