

本章提要

1. 理想气体基本公式

(1) 理想气体的状态方程

$$pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}}RT \quad \text{或} \quad p = nkT$$

玻耳兹曼常量 $k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

(2) 理想气体的压强和温度公式

$$p = \frac{2}{3}n\bar{\epsilon}, \quad \bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT$$

分子模型是弹性的自由运动的质点. n 和 $\bar{\epsilon}$ 是大量分子的统计平均值, 两公式只对大量气体分子有意义.

(3) 理想气体的内能

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

能量与气体分子的结构有关, 除单原子分子外, 分子模型一般不能看成是质点. 用自由度来反映分子的结构.

2. 统计分布规律

(1) 能量按自由度均分定理

平衡态时, 气体分子的任何一个自由度的平均动能都为 $\frac{1}{2}kT$.

如果刚性分子有 i 个自由度, 则一个分子的平均动能为

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

(2) 速率分布函数

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

(3) 麦克斯韦速率分布律

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

麦克斯韦速率分布律适用于无外场时处于平衡态的理想气体.

最概然速率

$$v_P = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{\text{mol}}}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$$

平均速率

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

方均根速率

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

(4) 玻耳兹曼分布律*

分子数密度按势能分布

$$n = n_0 e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

3. 平均碰撞频率和平均自由程

碰撞问题中, 通常把分子看成有效直径为 d 的弹性小球, 除碰撞外, 无相互作用.

平均碰撞频率 $\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n$

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

4. 气体内的输运过程*

(1) 扩散

$$dN = -D \frac{dn}{dz} ds dt$$

气体扩散系数 $D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}$

(2) 热传导

$$dQ = -k \frac{dT}{dz} ds dt$$

热导率 $\kappa = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} C_V \frac{\rho}{M_{\text{mol}}}$

(3) 黏性

$$dF = \eta \frac{du}{dz} ds$$

黏滞系数 $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} = \rho D$