

第十二章 气体动理论

12.1 平衡态 理想气体状态方程

12.2 物质的微观模型 统计规律性

12.3 理想气体的压强公式

12.4 温度的统计解释

12.5 能量均分定理 理想气体内能

12.6 麦克斯韦分子速率分布律

12.8 分子的平均碰撞次数 平均自由程

研究对象

热现象: 与温度有关的物理性质的变化.

热运动: 构成宏观物体的大量微观粒子的永不休止的无规则运动.

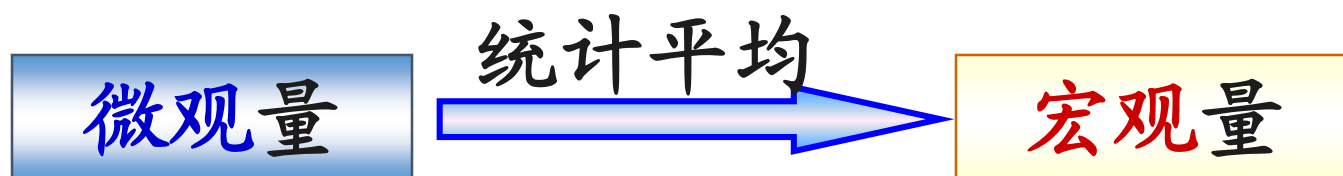
研究对象特征

单个分子: 无序、具有偶然性、遵循力学规律.

整体 (大量分子): 服从统计规律.

微观量: 描述个别分子运动状态的物理量 (不可直接测量), 如分子的 m , \vec{v} 等.

宏观量: 表示大量分子集体特征的物理量 (可直接测量), 如 p , V , T 等.



研究方法

1 热力学 —— **宏观**描述

2 气体动理论 —— **微观**描述

12.1 平衡态 理想气体状态方程

一、平衡态

热力学系统（热力学研究的对象）：
大量微观粒子（分子、原子等）组成的宏观物体。

外界：热力学系统以外的物体。

系统分类（按系统与外界交换特点）：

- 孤立系统：与外界既无能量又无物质交换
- 封闭系统：与外界只有能量交换而无物质交换
- 开放系统：与外界既有能量交换又有物质交换

系统分类（按系统所处状态）： $\left\{ \begin{array}{l} \text{平衡态系统} \\ \text{非平衡态系统} \end{array} \right.$

热平衡态：在无外界的影响下，不论系统初始状态如何，经过足够长的时间后，系统的宏观性质不随时间改变的稳定状态。

平衡条件：

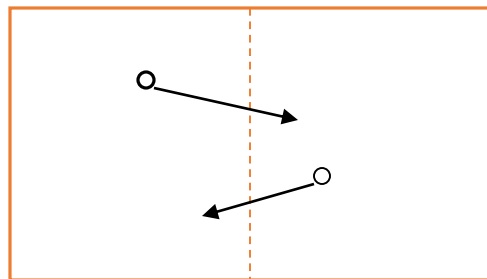
- (1) 系统与外界在宏观上无能量和物质的交换，
- (2) 系统的宏观性质不随时间改变。

非平衡态：不同时具备两个平衡条件的系统。

说明: • 平衡态是一种热动平衡

处在平衡态的大量分子仍在作热运动，而且因为碰撞，每个分子的速度经常在变，但是系统的宏观量不随时间 改变。

例如：粒子数



箱子假想分成两相同体积的部分，达到平衡时，两侧粒子有的穿越界线，但两侧粒子数相同。

• 平衡态是一种理想状态

外界影响很小，可忽略，近似平衡态

对热力学系统的描述:

1. 宏观量——状态参量

平衡态下描述宏观属性的相互独立的物理量。

如 压强 p 、体积 V 、温度 T 等。

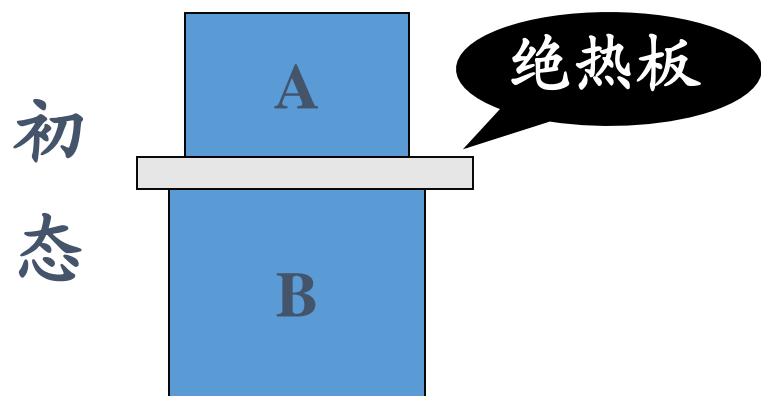
2. 微观量

描述系统内个别微观粒子特征的物理量。如分子的质量、直径、速度、动量、能量等。

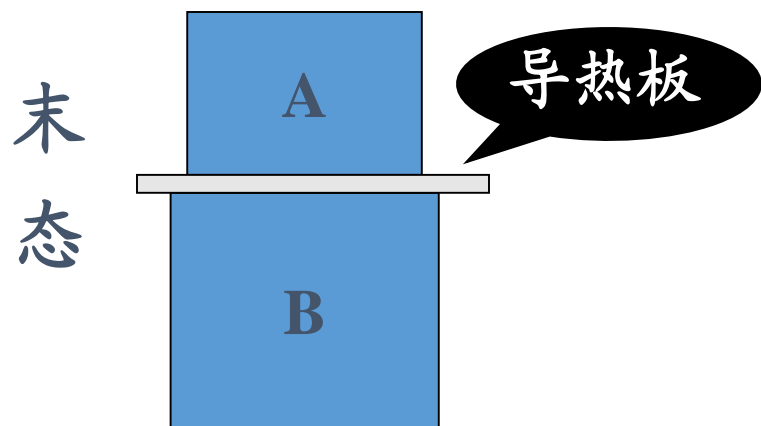
微观量与宏观量有一定的内在联系。

气体动理论: 气体宏观量的微观本质, 即宏观量与微观量统计平均值之间的关系。

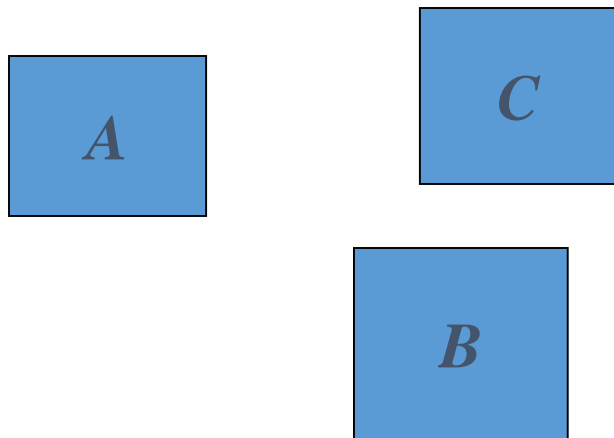
二、温度 表征物体的冷热程度



A 、 B 两体系互不影响
各自达到平衡态



A 、 B 两体系达到共同的
热平衡状态



若 A 和 B 、 B 和 C 分别热平衡，
则 A 和 C 一定热平衡。
(热力学第零定律)

处在相互热平衡状态的系统拥有某一共同的宏观物理性质
——温度

温度的测量：选定物质与温度有关的特性来测量（随温度单调显著变化的性质）

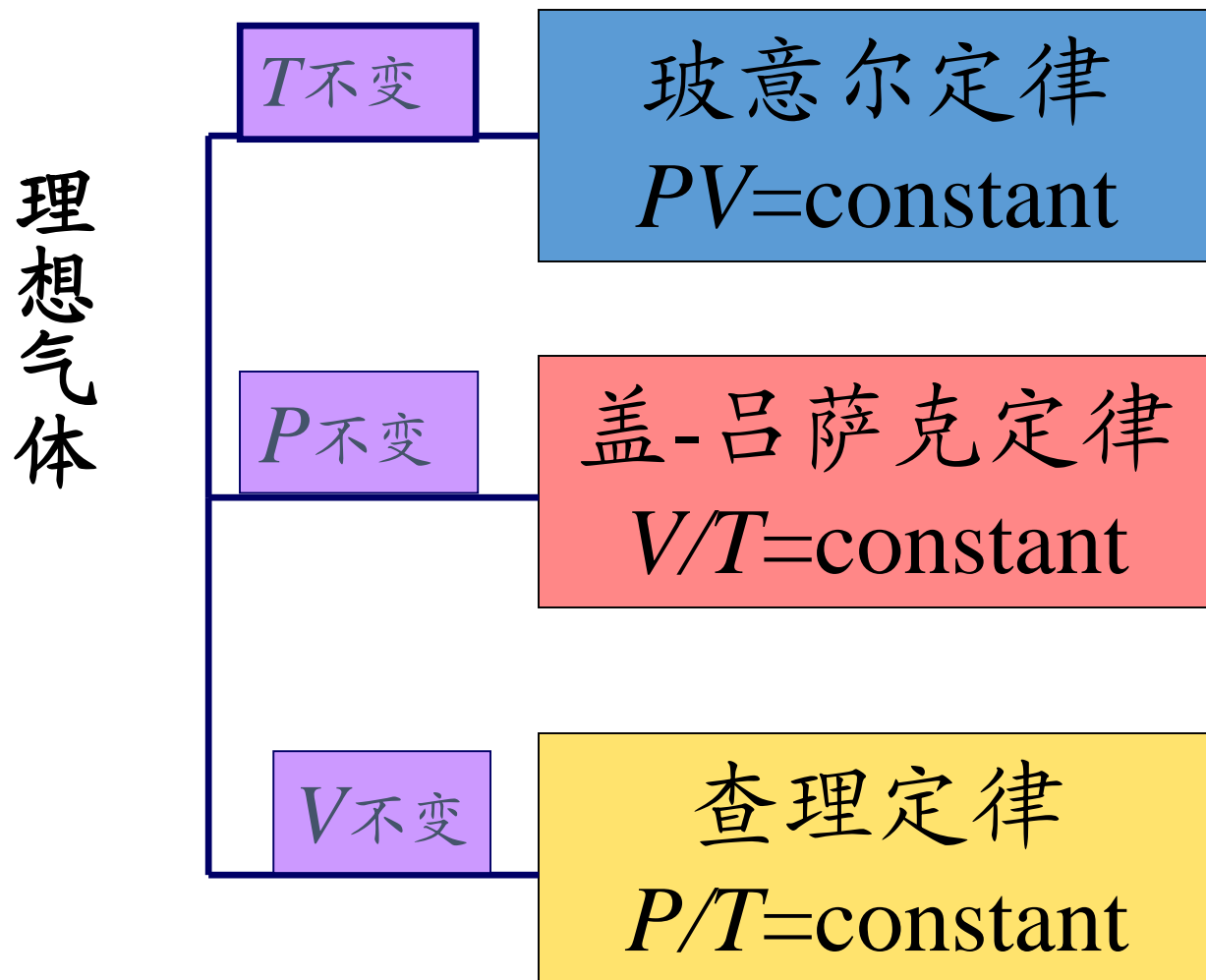
温标：温度的数值表示方法。

摄氏温标、热力学温标

$$T = t + 273.15$$

三、理想气体状态方程

当系统处于平衡态时，各个状态参量之间的关系式。



理想气体

$$pV = \nu RT = \frac{m'}{M} RT$$

m' —气体质量

R —普适气体常量

M —气体的摩尔质量

$8.31 J / mol$

$$p = nkT$$

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

k 称为玻耳兹曼常量.

$n = N/V$, 为气体分子数密度.

例12.1.1 氧气瓶的压强降到 10^6Pa 即应重新充气，以免混入其他气体而需洗瓶。今有一瓶氧气，容积为 32L ，压强为 $1.3\times 10^7\text{Pa}$ ，若每天用 10^5Pa 的氧气 400L ，问此瓶氧气可供多少天使用？设使用时温度不变。

解：根据题意，可确定研究对象为原来气体、用去气体和剩余气体，设这三部分气体的状态参量分别为

$p_1 V_1 M_1$ $p_2 V_2 M_2$ $p_3 V_3 M_3$ 使用时的温度为 T

设可供 x 天使用

原有 = x × 每天用量 + 剩余

$$\boxed{p_1 V_1 M_1 T}$$

$$\boxed{p_2 V_2 M_2 T}$$

$$\boxed{p_3 V_3 M_3 T}$$

分别对它们列出状态方程，有

$$p_1 V_1 = \frac{M_1}{M_{mol}} RT \quad p_2 V_2 = \frac{M_2}{M_{mol}} RT \quad p_3 V_3 = \frac{M_3}{M_{mol}} RT$$

$$V_1 = V_3 \quad M_1 - M_3 = xM_2$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{M_1 - M_3}{M_2} = \frac{(p_1 - p_3)V_1}{p_2 V_2} \\ &= \frac{(130 - 10) \times 32}{1 \times 400} = 9.6 \text{天} \end{aligned}$$

练12.1.1 一真空管压强 $1.38 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，求 27°C 时单位体积的分子数及空气密度（空气的摩尔质量是 29g/mol ）

$$n = \frac{P}{kT} = \frac{1.38 \times 10^{-3}}{1.38 \times 10^{-23} \times (27 + 273)} = 3.33 \times 10^{17} \text{ 个} / m^3$$

$$\rho = nm = 3.33 \times 10^{17} \times \frac{29 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.6 \times 10^{-8} \text{ kg} / m^3$$

练12.1.2 容积为25.0L的容器中盛有1.00mol的氮气，另一只容积为20.0L 的容器中盛有2.00 mol 的氧气，二者用带有阀门的管道相连，并置于冰水槽中，现打开阀门使二者混合，求平衡后混合气体的压强是多少？混合气体的平均摩尔质量是多少？

解：根据混合气体状态方程，混合气体的压强为

$$P = \frac{\nu RT}{V} = (\nu_1 + \nu_2) \frac{RT}{V_1 + V_2} = (1 + 2) \frac{8.31 \times 273}{(25 + 20) \times 10^{-3}} = 1.51 \times 10^5 \text{ Pa}$$

平均摩尔质量为

$$\bar{\nu} = \frac{m_1 + m_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{1.00 \times 28 + 2.00 \times 32}{1.00 + 2.00} = 30.7 \text{ g/mol}$$

作业： 7 8

作业(五)： 6 7

12.2 物质的微观模型 统计规律性

一 分子的线度和分子力

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。

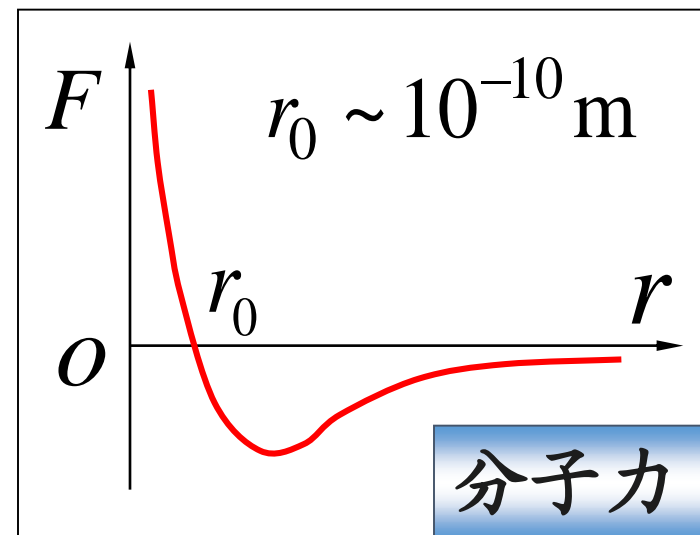
不同结构的分子其尺度不一样

例 标准状态氧分子
直径 $d \approx 3 \times 10^{-10} m$

$$\frac{\text{分子间距}}{\text{分子线度}} \approx 10$$

二 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。 $r \rightarrow 10^{-9} \text{m}$ 时 $F \rightarrow 0$



引力:

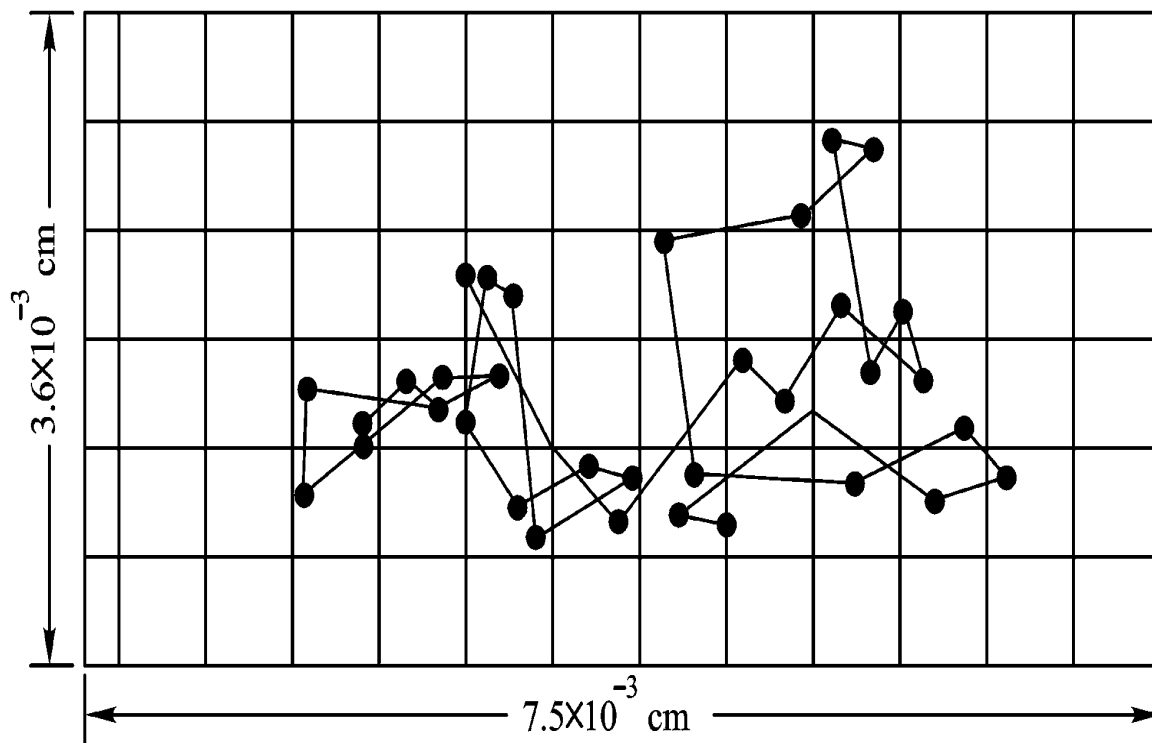
汽化热

胶水的黏合作用

排斥力:

液体固体很难被压缩

三 分子热运动的无序性及统计规律



布朗

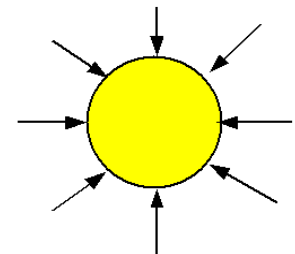
- 这是每隔30秒布朗粒子所处的平面位置的点依次连接后得到的图, 它并不是布朗粒子的运动轨迹。

布朗运动为分子无规则运动的假设提供了十分有力的实验依据。

分子无规则运动的假设认为：

分子之间在做频繁的碰撞，每个分子运动方向和速率都在不断地改变。任何时刻，在液体或气体内部各分子的运动速率有大有小，运动方向各种各样。

- 按照分子无规运动的假设，液体（或气体）内无规运动的分子不断地从四面八方冲击悬浮的微粒。
- 通常情况下，冲击力平均值处处相等相互平衡，因而观察不到布朗运动。



微粒足够小时，从各个方向冲击微粒的平均力互不平衡，微粒向冲击作用较弱的方向运动。

由于各方向冲击力的平均值的大小均是无规则的，因而微粒运动的方向及运动的距离也无规则。

- 温度越高，布朗运动越剧烈；
- 微粒越小，布朗运动越明显。

布朗运动并非分子的运动，但它能间接反映出液体（或气体）内分子运动的涨落现象，从而证实其无规则性。

伽尔顿板实验

是概率统计最直观的演示实验

(1) 投入一个小球, 结果是偶然的。

(2) 同时投入大量小球,

各槽小球数目不同: 近入口处多,
远入口处少。

(3) 作曲线 $N_i \sim r$ 表示实验结果。

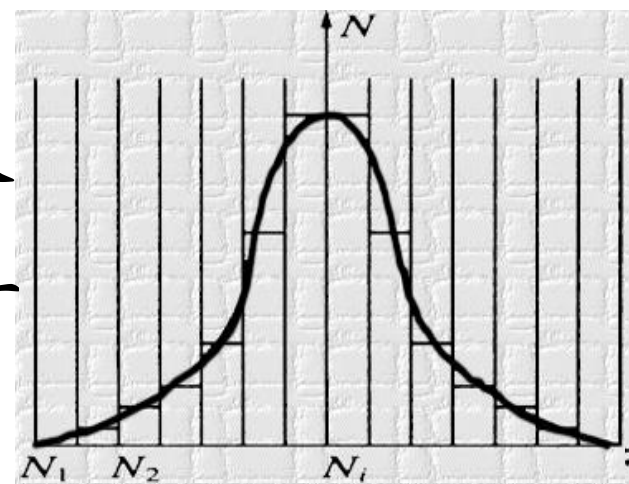
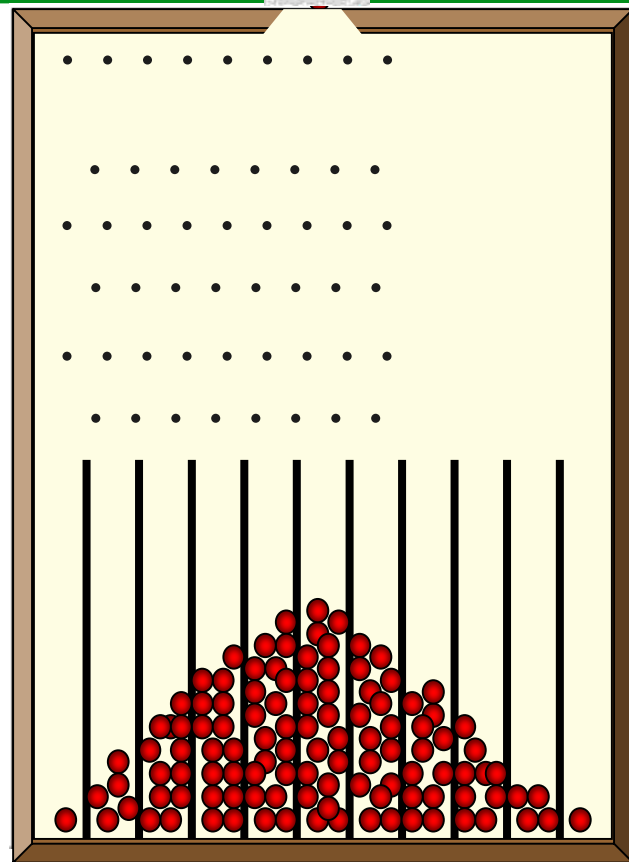
(4) 重复以上实验, 发现:

① 小球数目较少时, 所得曲线差异明显

② 小球数目足够多时, 所得曲线近似重合

结论

大量小球整体按狭槽的分布遵从一定的统计规律, 由统计相关性决定



**统计规律是对大量偶然事件整体起作用的规律，
表现了这些事物整体本质和必然的联系。**

- (1) “个别事物的偶然性”是相对于大量事物整体的统计规律而言的。
- (2) 每一个粒子的运动固然是由动力学规律所制约，但当体系中包含的粒子数目极多时，就导致了在质上全新的运动形式的出现，运动形式发生了从量到质的飞跃。

这是“大数”中出现的新现象，其重要特点就是**在一定宏观条件下的稳定性**，这是由统计规律所制约的。

12.3 理想气体压强公式

一、理想气体的分子模型和统计假设

1、分子可以看作质点

本身的大小比起它们之间的平均距离可忽略不计。

2、除碰撞外，分子之间的作用可忽略不计。

两次碰撞之间，分子做匀速直线运动

3、分子间的碰撞是完全弹性的。

宏观性质不变，能量不损失

理想气体的分子模型是弹性的自由运动的质点。

所以一箱理想气体可等效成一箱稀薄的弹性小球

大量分子组成的理想气体系统的统计假设:

1、气体分子在各处出现的概率相同

分子数密度处处相同，沿不同方向运动的分子数相同

2、分子的速度按方向的分布是各向均匀的

即在各个方向上速率的各种平均值相等。

$$\bar{v}_x = \frac{v_{1x} + v_{2x} + \cdots + v_{Nx}}{N}, \quad \overline{v_x^2} = \frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \cdots + v_{Nx}^2}{N}$$

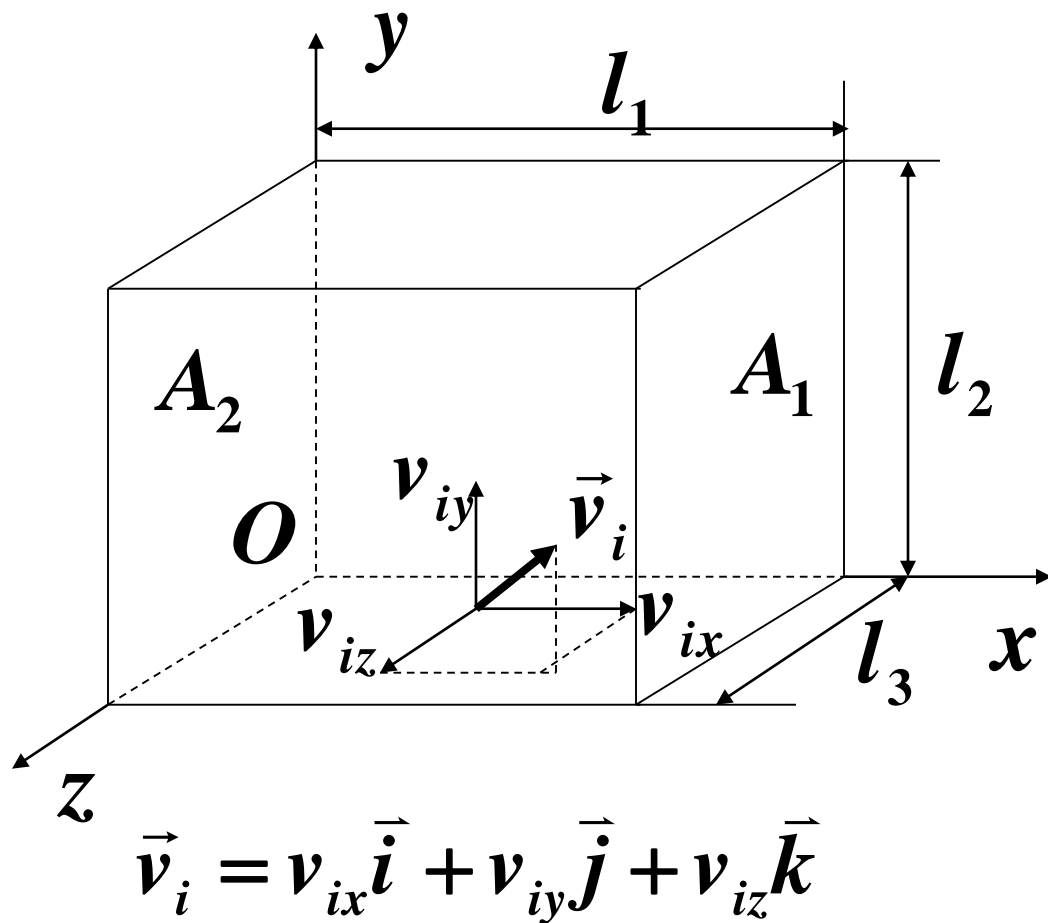
$$\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0, \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

3、不因碰撞而丢失具有某一速度的分子。

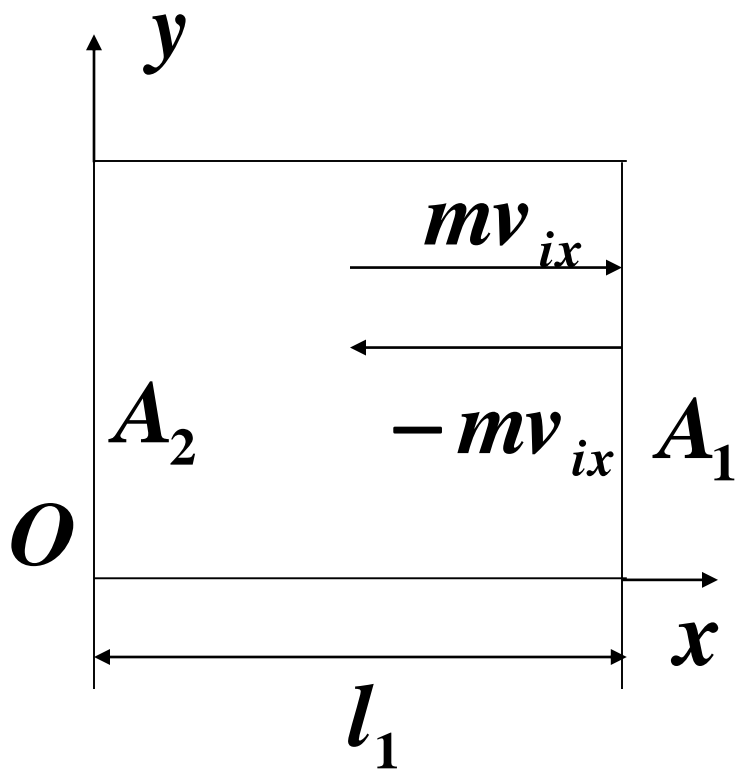
二. 理想气体的压强公式

一定质量的处于平衡态的某种理想气体。(V, N, m)

压强：单位时间大量分子给单位面积器壁的冲量



平衡态下器壁
各处压强相同
，选 A_1 面求其
所受压强。



i 分子动量增量

$$\Delta p_{ix} = -2mv_{ix}$$

i 分子对器壁的冲量 $2mv_{ix}$

i 分子相继与A₁面碰撞的时间间隔

$$\Delta t = 2l / v_{ix}$$

单位时间内 i 分子对A₁面的碰撞次数 $Z = 1 / \Delta t = v_{ix} / 2l_1$

单位时间内 i 分子对A₁面的冲量 $2mv_{ix} \cdot v_{ix} / 2l_1 = mv_{ix}^2 / l$

i 分子对A₁面的平均冲力 $\overline{F_{ix}} = mv_{ix}^2 / l_1$

所有分子对A₁面的平均作用力

$$\overline{F_{ix}} = mv_{ix}^2 / l_1 \quad \overline{F_x} = \sum_{i=1}^N \overline{F_{ix}} = \frac{m}{l_1} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

压强 $p = \frac{\overline{F_x}}{l_2 l_3} = \frac{m}{l_1 l_2 l_3} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 = \frac{mN \sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{l_1 l_2 l_3 N}$

$$\frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N} = \overline{v_x^2} \quad \frac{N}{l_1 l_2 l_3} = n \quad \therefore p = nm \overline{v_x^2}$$

平衡态下 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$ 分子的平均平动动能

$$p = nm \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} \quad \bar{\epsilon}_{kt} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_{kt}$$

$\bar{\epsilon}_{kt} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ —— 一个分子的平均平动动能，它反映了
 N 个分子的集体特征，不同于 $\frac{1}{2} m v^2$

$E_{kt} = N \bar{\epsilon}_{kt}$ —— 理想气体分子的总平动动能

n 越大，分子与器壁碰撞频率越高

$\bar{\epsilon}_{kt}$ 越大，碰撞频率越大，每次碰撞给器壁的冲量越大

12.4 温度的统计解释

一、温度的统计解释

$$pV = \nu RT \qquad p = \frac{1}{V} \frac{N}{N_A} RT = n \frac{R}{N_A} T$$

$$k = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ 玻尔兹曼常量}$$

$$p = nkT \qquad p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_{kt}$$

$$\bar{\epsilon}_{kt} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad \text{温度是气体分子平均平动动能大小的量度}$$

$$\bar{\epsilon}_{kt} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

说明

1. 温度是描述热力学系统平衡态的物理量，非平衡态不能用温度描述。
2. 温度具有统计意义，描述大量分子的集体状态；对单个分子，说其温度没有意义。
3. 温度是气体分子平均平动动能大小的量度
4. 在同一温度下各种气体分子平均平动动能均相等。

二、气体分子的方均根速率-- root-mean-square

$$\bar{\epsilon}_{kt} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$\sqrt{\overline{v^2}}$ —— 大量分子速率的平方平均值的平方根

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

$$\sqrt{\overline{v^2}} \propto \sqrt{T}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} \propto 1/\sqrt{M_{mol}}$$

对特定种类分子，温度越高，方均根速率越大；
同样温度下，质量越大的分子，其方均根速率越小。

讨论

1 一瓶氦气和一瓶氮气密度相同，分子平均平动动能相同，而且都处于平衡状态，则：

(A) 温度相同、压强相同.

(B) 温度、压强都不同.

☒ (C) 温度相同，氦气压强大于氮气压强.

(D) 温度相同，氦气压强小于氮气压强.

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

2 理想气体体积为 V ，压强为 p ，温度为 T 。一个分子的质量为 m ， k 为玻耳兹曼常量， R 为摩尔气体常量，则该理想气体的分子数为：

(A) pV/m ~~(B)~~ $pV/(kT)$

(C) $pV/(RT)$ (D) $pV/(mT)$

解 $p = nkT$ $N = nV = \frac{pV}{kT}$

作业: 10 11 14

作业(五): 9 10 12

12.5 能量均分定理 理想气体的内能

一 自由度

确定一个物体在空间的位置所需的独立坐标数，简称自由度

(一) 质点的自由度数：

1. 一个质点的自由度数：

{ 限制于直线或曲线上运动的质点：1个自由度数
限制于平面或曲面上运动的质点：2个自由度数
任意运动（自由运动）的质点：3个自由度数

2. n 个质点的自由度数：

自由运动时有 $3n$ 个自由度数

(二) 刚体的自由度:

1. 刚体是由大量质点组成的系统,

其特点是质点间的距离、方位固定不变。

2. 刚体的自由度:

{ 定轴转动: 1个自由度 φ
 任意转动:

① 质心位置: 3个自由度

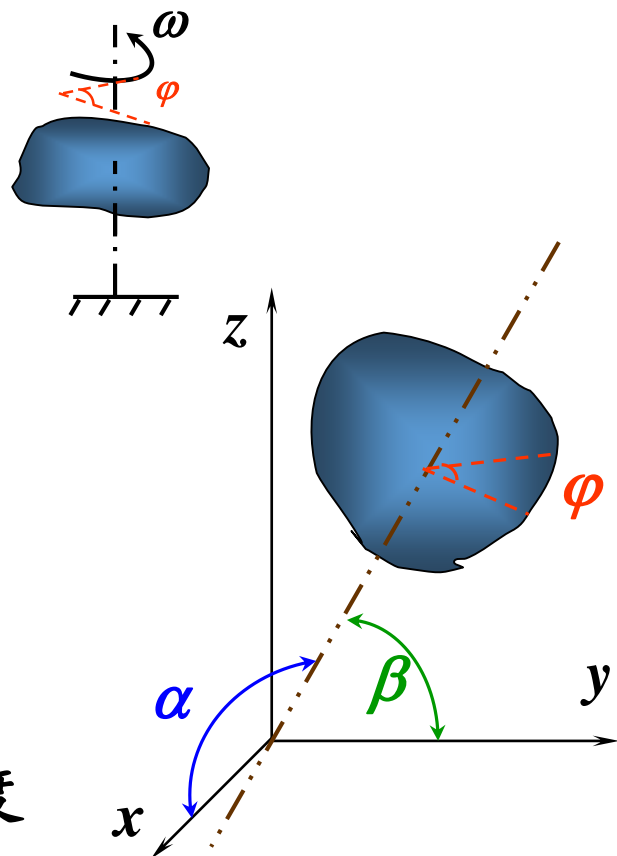
—— x 、 y 、 z 三个平动自由度

② 转轴取向 (方位): 2个自由度 $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$

③ 刚体上任一点绕转轴的角度: 1个自由度 φ

则任意转动刚体的自由度为:

3个平动自由度+3个转动自由度=6个自由度



(三) 分子的自由度数目:

1. 刚性分子:

把分子看作刚体, 组成分子的原子间距及方位固定不变。

刚性分子的自由度数目与刚体基本一致。

2. 非刚性分子:

(1) 单原子分子: eg: He , Ne , Ar 等

可看作质点, 有3个平动自由度数

(2) 双原子分子: eg: H_2 , O_2 , N_2 , CO 等

① 质心位置: 3个平动自由度数

② 连线方位: 2个转动自由度数

③ 两原子的相对位置: 1个振动自由度数

共6个自由度=

3个平动自由度+2个转动自由度+1个振动自由度



(3) 多原子分子(N 个):

◆ 自由度数目 $i = t + r + v$

平
动

转
动

振
动

刚性分子能量自由度

| 自由度 分子 | t 平动 | r 转动 | i 总 |
|-----------|--------|--------|-------|
| 单原子分子 | 3 | 0 | 3 |
| 双原子分子 | 3 | 2 | 5 |
| 多原子分子 | 3 | 3 | 6 |

二、能量均分定理

$$\bar{\varepsilon}_{kt} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

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

气体分子沿 x, y, z 三个方向运动的平均平动动能完全相等，可以认为分子的平均平动动能 $\frac{3}{2}kT$ 均匀分配在每个平动自由度上

平衡态下，不论何种运动，相应于每一个可能自由度的平均动能都是 $\frac{1}{2}kT$

气体分子有 i 个自由度，则分子的平均动能（平均能量）为

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

三、理想气体的内能

分子间相互作用
可以忽略不计

→ 分子间相互作用的势能=0

理想气体的内能=所有分子的热运动动能之总和

1mol理想气体的内能为 $E_0 = N_A \left(\frac{i}{2} kT \right) = \frac{i}{2} RT$

一定质量理想气体的内能为 $E = \nu \frac{i}{2} RT$

温度改变，内能改变量为 $\Delta E = \nu \frac{i}{2} R \Delta T$

实际气体内能 = 所有分子动能 + 所有分子间势能

例12.5.1 就质量而言，空气是由76%的 N_2 ，23%的 O_2 和1%的Ar三种气体组成，它们的分子量分别为28、32、40。空气的摩尔质量为 $28.9 \times 10^{-3} \text{kg}$ ，试计算1mol空气在标准状态下的内能。

解： 在空气中

$$N_2 \text{质量 } M_1 = 28.9 \times 10^{-3} \times 76\% = 22.1 \times 10^{-3} \text{kg}$$

$$\text{摩尔数 } \nu_1 = \frac{M_1}{M_{\text{mol}1}} = \frac{22.1}{28} = 0.789$$

$$O_2 \text{质量 } M_2 = 28.9 \times 10^{-3} \times 23\% = 6.65 \times 10^{-3} \text{kg}$$

$$\text{摩尔数 } \nu_2 = \frac{M_2}{M_{\text{mol}2}} = \frac{6.65}{32} = 0.208$$

A_r 质量 $M_3 = 28.9 \times 10^{-3} \times 1\% = 0.289 \times 10^{-3} \text{ kg}$

摩尔数 $\nu_3 = \frac{M_3}{M_{mol3}} = \frac{0.289}{40} = 0.007$

1mol空气在标准状态下的内能

$$\begin{aligned} E &= \frac{i_1}{2} \nu_1 RT + \frac{i_2}{2} \nu_2 RT + \frac{i_3}{2} \nu_3 RT \\ &= \frac{1}{2} (i_1 \nu_1 + i_2 \nu_2 + i_3 \nu_3) RT \\ &= \frac{1}{2} (5 \times 0.789 + 5 \times 0.208 + 3 \times 0.007) \times 8.31 \times 273 \\ &= 5.68 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

有两种不同的理想气体，同压、同温而体积不等，试问下述各量是否相同？(1)分子数密度；(2)气体质量密度；(3)单位体积内气体分子总平动动能；(4)单位体积内气体分子的总动能

$$p = nkT, n = \frac{p}{kT} \quad \rho = nm \quad n \frac{3}{2} kT \quad n \frac{i}{2} kT$$

如果氢气和氮气的摩尔数和温度相同，则下列各量是否相等，为什么？(1)分子的平均平动动能；(2)分子的平均动能；(3)内能

$$\bar{\epsilon}_{kt} = \frac{3}{2} kT \quad \bar{\epsilon}_k = \frac{i}{2} kT \quad E = \frac{M}{M_{mol}} \frac{i}{2} RT$$

1mol氢气，在温度为27℃时，它的平动动能、转动动能和内能各是多少？

$$E_{\text{平动}} = \frac{M}{M_{mol}} \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} RT \quad E_{\text{转动}} = RT \quad E = \frac{5}{2} RT$$

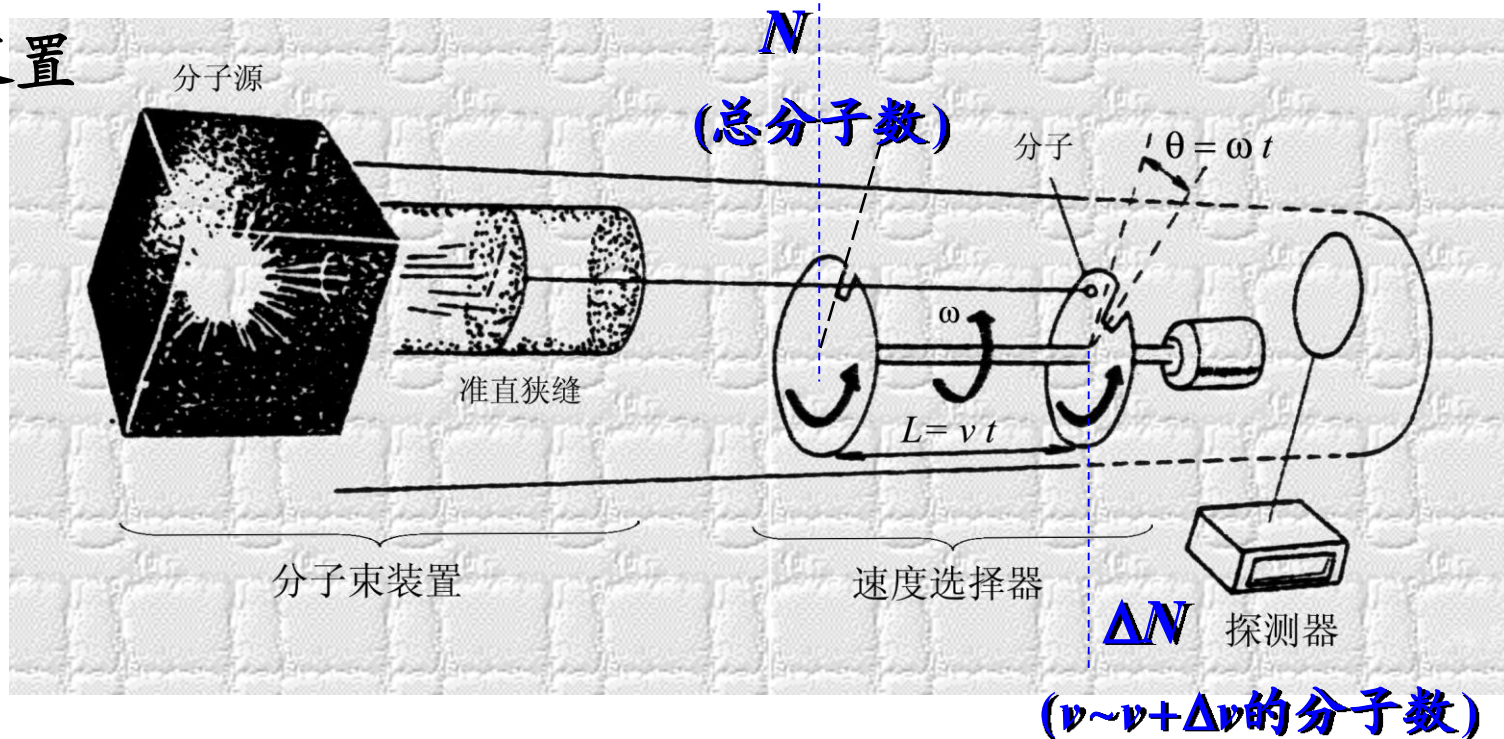
12.6 麦克斯韦气体分子速率分布律

平衡态下，理想气体分子速度分布是有规律的，这个规律叫麦克斯韦速度分布律。若不考虑分子速度的方向，则叫麦克斯韦速率分布律。

- 处于平衡态的气体，虽然每个分子在每一瞬时的速度大小、方向都在随机地变化着，但是大多数分子之间存在一种统计相关性，
- 这种统计相关性表现为平均说来气体分子的速率（指速度的大小）介于任何 v 到 $v + dv$ 的概率（即速率分布函数）是不会改变的。

朗缪尔实验装置

$$v = \frac{L\omega}{\theta}$$



实验原理

由于凹槽有一定宽度，因而速度选择器选择的不是某一个速率大小，而是某一个速率范围： $v \sim v + \Delta v$

令 N 表示单位时间内穿过第一个凹槽进入速度选择器的总分子数，
 ΔN 表示其中速率在 $v \sim v + \Delta v$ 范围的分子数，

即从速度选择器射出被探测器探得的分子数

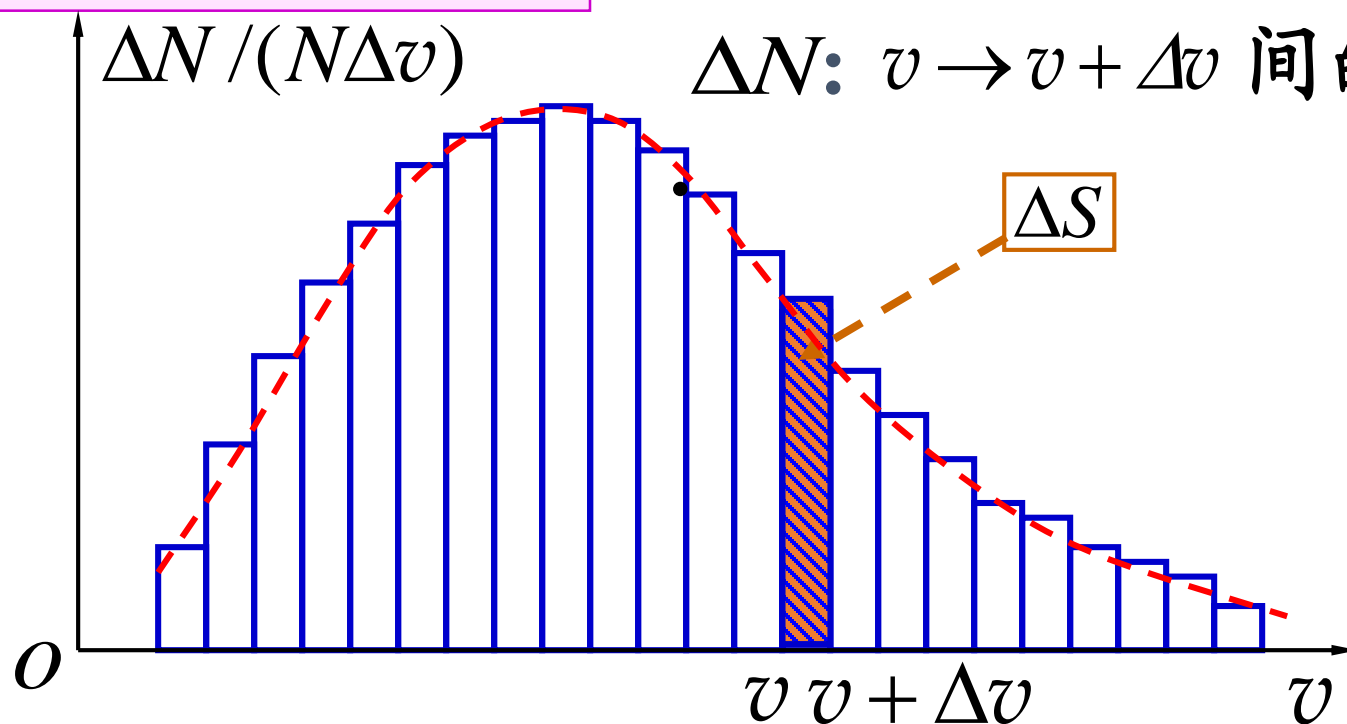
表 6.1 在 0 °C 时氧气分子速率的分布情况

| 速率区间(m/s) | 分子数的百分率($\frac{\Delta N}{N}\%$) |
|-----------|-----------------------------------|
| 100 以下 | 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 以上 | 0.9 |

分子速率分布图

N : 分子总数

ΔN : $v \rightarrow v + \Delta v$ 间的分子数



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

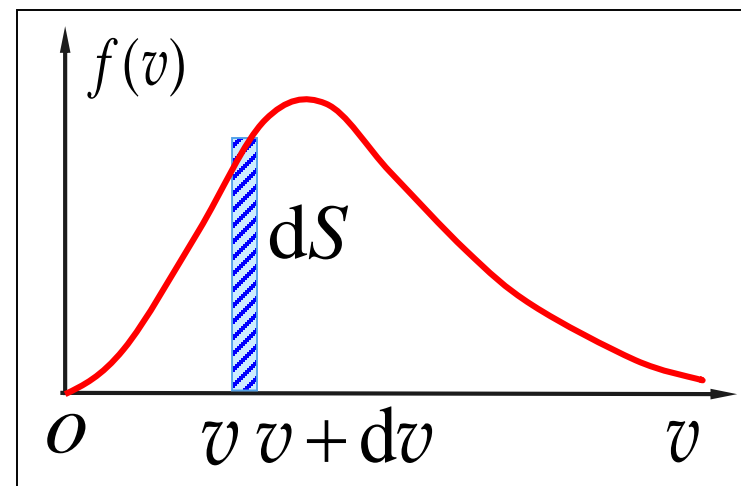
表示速率在 $v \rightarrow v + \Delta v$ 区间的分子数占总数的百分比。

分布函数

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

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

$f(v)$ 物理意义

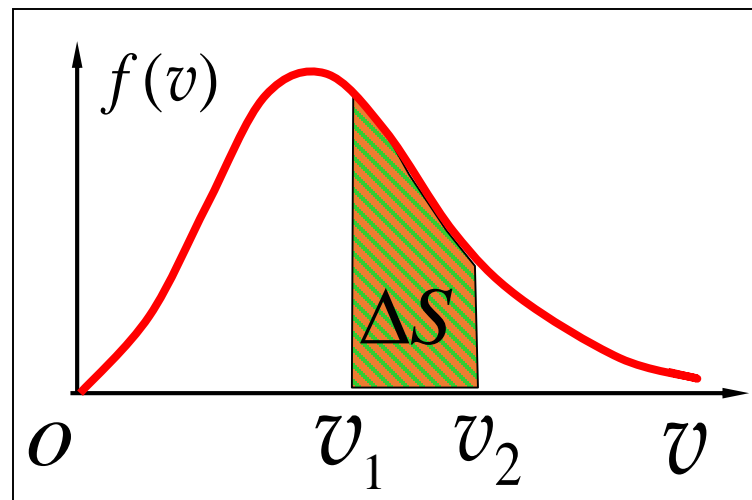


表示在温度为T的平衡状态下，速率在 v 附近单位速率区间的分子数占总数的百分比。概率密度

$f(v)dv$ 的物理意义：

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

$$f(v) = \frac{dN}{Nd v}$$



速率在 $v \rightarrow v + dv$ 内分子数: $dN = Nf(v)dv$

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

速率位于 v_1 — v_2 区间的分子数占总数的百分比:

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

概率意义：一个分子，其速率处于 $(v, v+dv)$ 内的概率

N \longrightarrow 总分子数

$dN = N f(v) dv$ \longrightarrow 速率在 $(v, v+dv)$ 内的分子数

$\frac{dN}{N} = f(v) dv$ \longrightarrow $(v, v+dv)$ 内分子数占总分子数的比例
分子速率处于 $(v, v+dv)$ 内的概率

$\frac{dN}{N dv} = f(v)$ \longrightarrow v 附近单位速率间隔内的分子数占总
分子数的比例

分子速率处于 v 附近的概率密度

$\frac{\Delta N_{v_1 \rightarrow v_2}}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$ \longrightarrow 速率在区间 (v_1, v_2) 内的分子数
占总分子数的比例
分子速率处于 (v_1, v_2) 内的概率

○ 归一化条件：

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

所有速率区间的分子数占总分子数比例的总和；
一个分子，其速率处于区间 $(0, \infty)$ 的概率。

二、麦克斯韦速率分布规律

理想气体处于平衡态且无外力场

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

一个分子处于 $v \sim v+dv$ 区间内的概率

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

三、分子速率的三个统计值

1、最概然速率

v_p —— 与分布函数 $f(v)$ 的极大值相对应的速率

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

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{mol}}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}} \quad \text{速率分布特征}$$

2、平均速率

\bar{v} —— 大量分子速率的统计平均值

$$\bar{v} = \frac{\sum v_i \Delta N_i}{N}$$

对于连续分布

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

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{mol}}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}} \quad \text{气体分子碰撞}$$

3、方均根速率

$\sqrt{\overline{v^2}}$ —— 大量分子速率的平方平均值的平方根

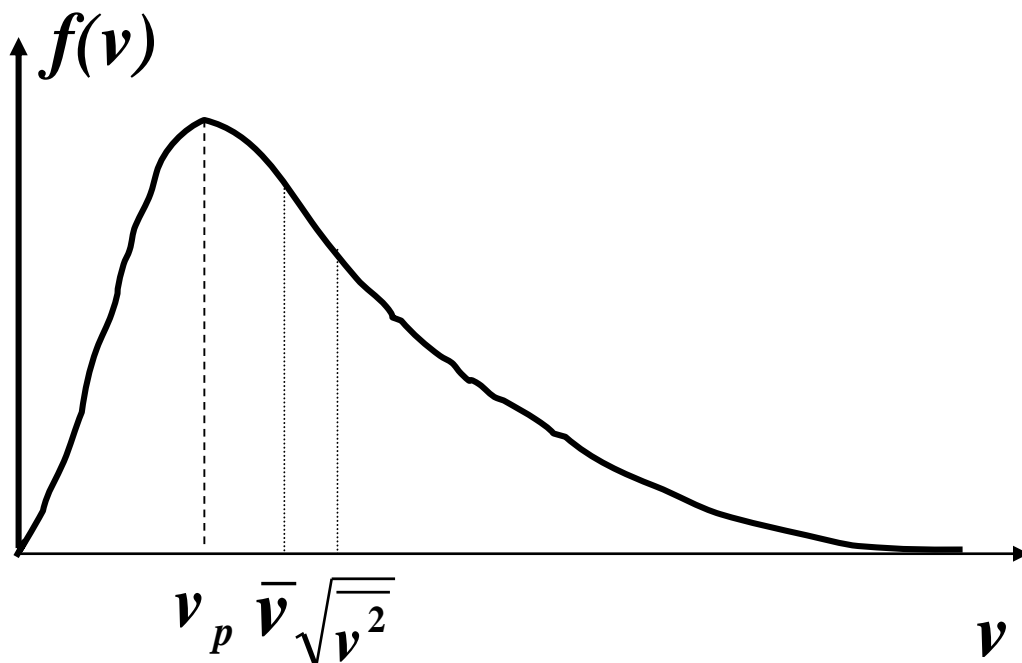
$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^\infty v^2 dN}{N} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv \qquad \overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}} \qquad \text{平均平动动能}$$

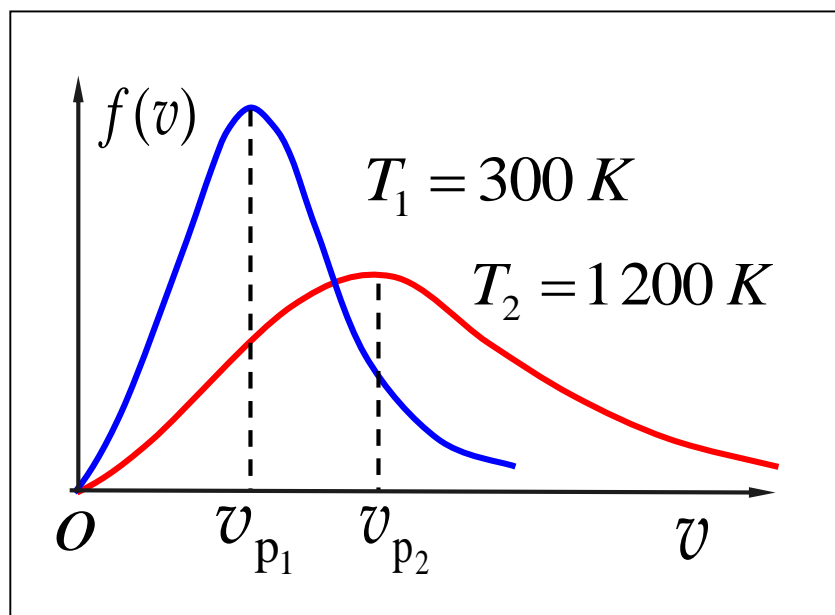
说明

$$v_p \quad \bar{v} \quad \sqrt{v^2} \Rightarrow \text{都与} \sqrt{\frac{T}{M_{mol}}} \text{成正比}$$

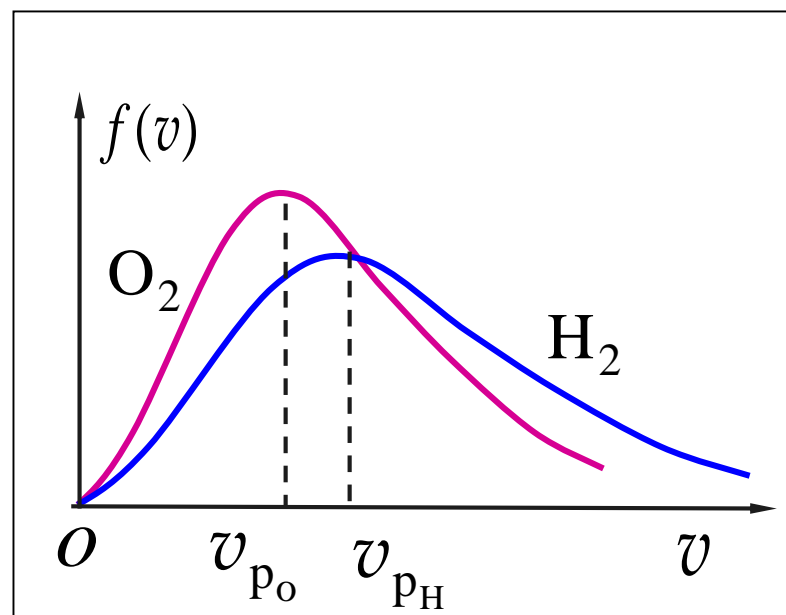
对于同种气体，同样温度



温度越高，分布曲线中的最概然速率 v_p 增大，但归一化条件要求曲线下总面积不变，因此分布曲线宽度增大，高度降低。



N_2 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

讨论

速率介于 $v_1 \sim v_2$ 之间的气体分子的平均速率的计算

$$\bar{v}_{v_1 \sim v_2} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

~~$$\bar{v}_{v_1 \sim v_2} = \int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$$~~

对于 v 的某个函数 $g(v)$ ，一般地，其平均值可以表示为

$$\overline{g(v)} = \frac{\int_0^{\infty} g(v) f(v) dv}{\int_0^{\infty} f(v) dv}$$

练12.6.1 已知分子数 N ，分子质量 m ，分布函数 $f(v)$.求

- (1) 速率在 v_p — $2v_p$ 间的分子数；
- (2) 速率在 v_p — ∞ 间所有分子动能之和.

$$\int_{v_p}^{2v_p} Nf(v)dv$$

$$\int_{v_p}^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 Nf(v)dv$$

一瓶氧气，一瓶氢气，等压、等温，氧气体积是氢气的2倍，求(1) 氧气和氢气分子数密度之比；(2) 氧分子和氢分子的平均速率之比

$$p = nkT, n = \frac{p}{kT} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{mol}}}$$

已知 $f(v)$ 为麦克斯韦速率分布函数， v_p 为分子的最概然速率。则 $\int_0^{v_p} f(v)dv$ 表示_____速率 $v > v_p$ 的分子的平均速率表达式为_____

速率区间 $0 \sim v_p$ 的分子数占总分子数的百分率；

$$\bar{v} = \frac{\int_{v_p}^{\infty} v f(v) dv}{\int_{v_p}^{\infty} f(v) dv}$$

例12.6.1如图示两条 $f(v)$ -- 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，从图上数据求出两气体最概然速率。

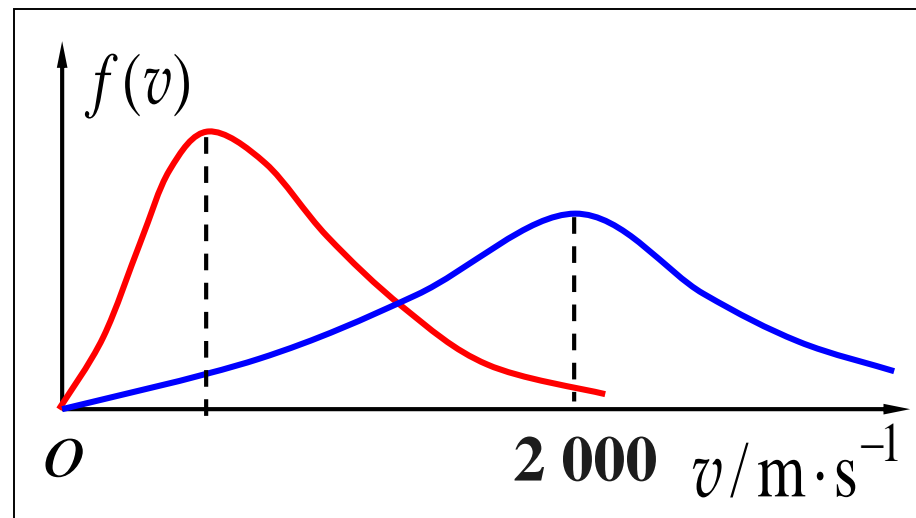
解

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

$$\because M(H_2) < M(O_2)$$

$$\therefore v_p(H_2) > v_p(O_2)$$

$$\frac{v_p(H_2)}{v_p(O_2)} = \sqrt{\frac{M(O_2)}{M(H_2)}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$



$$\therefore v_p(H_2) = 2\,000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\therefore v_p(O_2) = 500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

例12.6.2有N个粒子,其速率分布函数为: $f(v) = \begin{cases} C & (v_0 > v > 0) \\ 0 & (v > v_0) \end{cases}$

1. 作速率分布曲线。
2. 由N和 v_0 求常数C。
3. 求粒子的平均速率。
4. 求粒子的方均根速率。

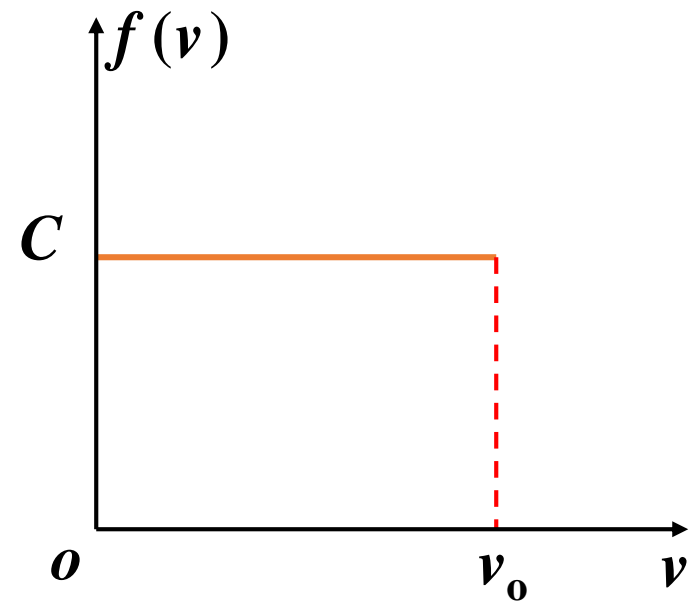
$$\int_0^{\infty} f(v) dv = \int_0^{v_0} C dv = C v_0 = 1$$

$$\Rightarrow C = \frac{1}{v_0}$$

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{v_0} C v dv = C \cdot \frac{v_0^2}{2}$$

$$\Rightarrow \bar{v} = \frac{1}{v_0} \frac{v_0^2}{2} = \frac{v_0}{2}$$

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \int_0^{v_0} C v^2 dv = \frac{1}{3} v_0^2 \quad \Rightarrow \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \frac{\sqrt{3}}{3} v_0$$



练12.6.2 设想有N个气体分子,其速率分布函数为

$$f(v) = \begin{cases} Av(v_0 - v) & 0 \leq v \leq v_0 \\ 0 & v > v_0 \end{cases}$$

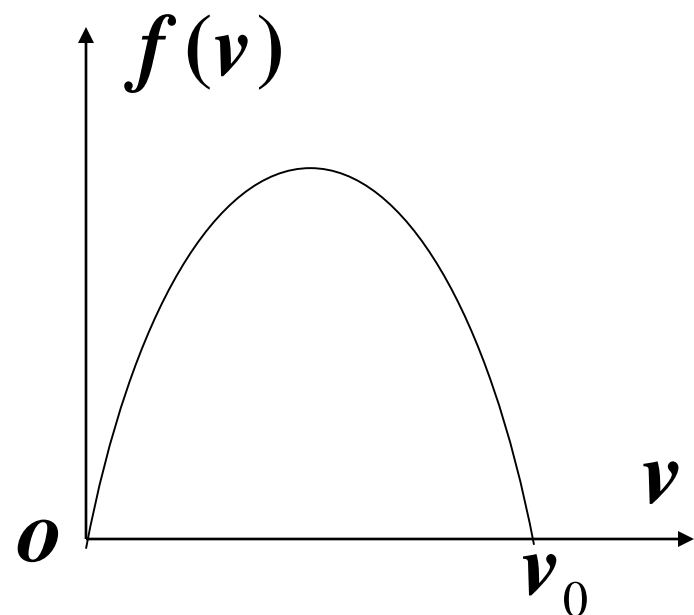
试求: (1)常数A; (2)最概然速率, 平均速率和方均根; (3)速率介于 $0 \sim v_0/3$ 之间的分子数; (4)速率介于 $0 \sim v_0/3$ 之间的分子的平均速率

解: (1)气体分子的分布曲线如图

由归一化条件 $\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$

$$\int_0^{v_0} Av(v_0 - v)dv = \frac{A}{6} v_0^3 = 1$$

$$A = \frac{6}{v_0^3}$$



(2)最概然速率由 $\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_p} = 0$ 决定, 即

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_p} = A(v_0 - 2v) \Big|_{v_p} = 0 \quad \longrightarrow \quad v_p = \frac{v_0}{2}$$

平均速率 $\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \int_0^{v_0} \frac{6}{v_0^3} v^2 (v_0 - v) dv = \frac{v_0}{2}$

方均速率 $\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \int_0^{v_0} \frac{6}{v_0^3} v^3 (v_0 - v) dv = \frac{3}{10} v_0^2$

方均根速率为 $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3}{10}} v_0$

(3)速率介于 $0 \sim v_0/3$ 之间的分子数

$$\Delta N = \int dN = \int_0^{\frac{v_0}{3}} N f(v) dv = \int_0^{\frac{v_0}{3}} N \frac{6}{v_0^3} v(v_0 - v) dv = \frac{7N}{27}$$

(4)速率介于 $0 \sim v_0/3$ 之间的气体分子平均速率为

$$\bar{v}_{0 \sim v_0/3} = \frac{\int_0^{\frac{v_0}{3}} v dN}{\int_0^{\frac{v_0}{3}} dN} = \frac{\int_0^{\frac{v_0}{3}} N \frac{6}{v_0^3} v^2 (v_0 - v) dv}{7N/27} = \frac{3v_0}{14}$$

作业: 16 18 19 24 26

作业(五): 14 16 17 21 23

12.8 分子的平均碰撞次数 平均自由程

气体分子
平均速率

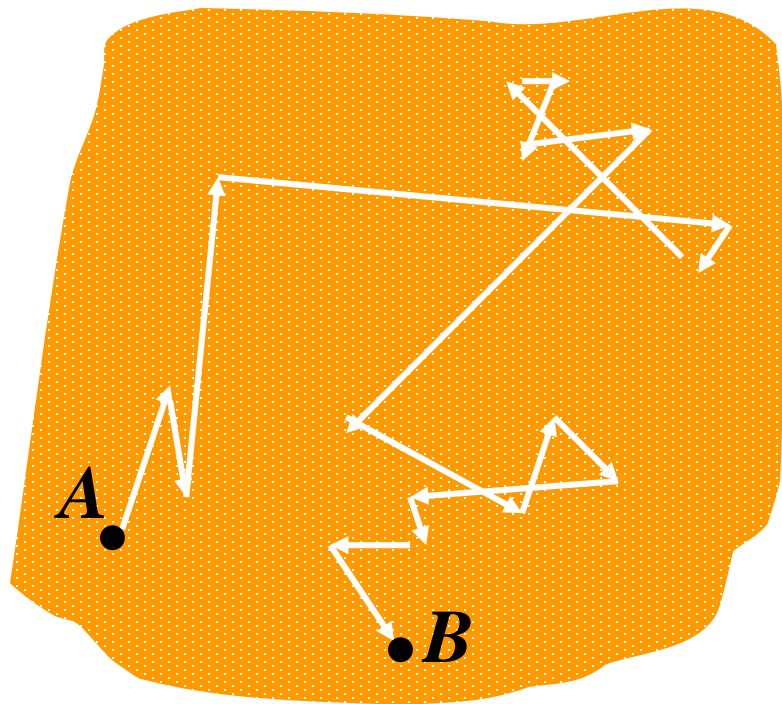
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{mol}}}$$

氮气分子在 27°C 时的平均速率为 $476\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

矛盾

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。

克劳修斯指出：气体分子的速度虽然很大，但前进中要与其他分子作频繁的碰撞，每碰一次，分子运动方向就发生改变，所走的路程非常曲折。



在相同的 Δt 时间内，分子由A到B的位移大小比它的路程小得多

$$\text{扩散速率 (位移量/时间)} < \text{平均速率 (路程/时间)}$$

分子自由程:

气体分子两次相邻碰撞之间自由通过的路程。

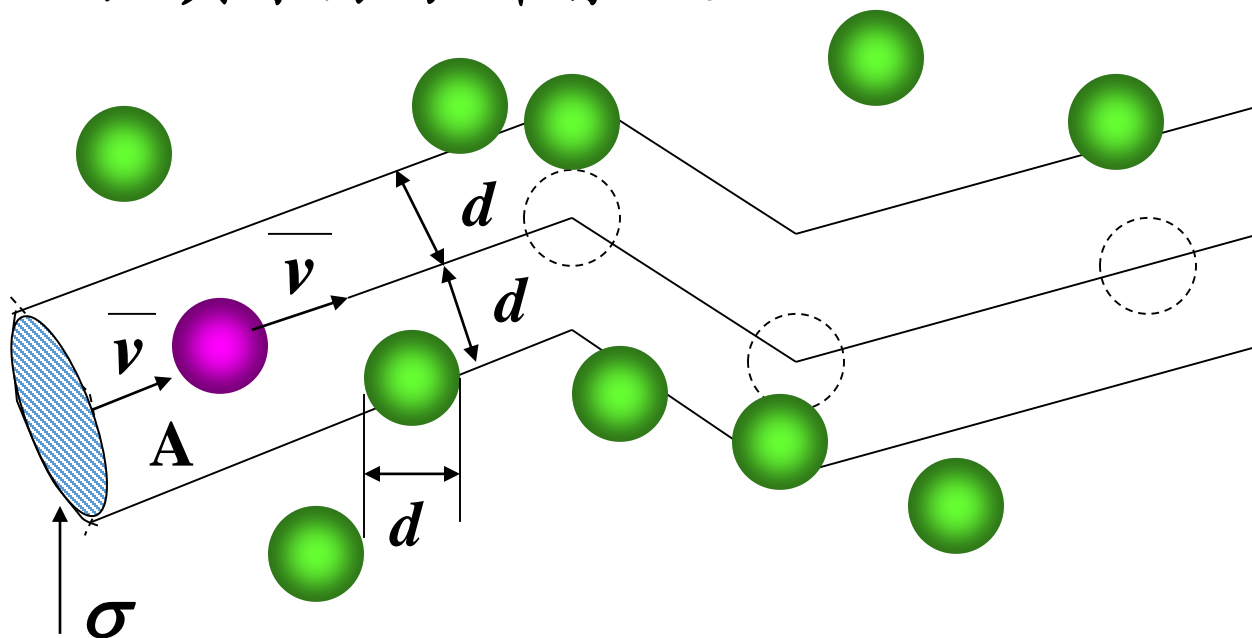
分子碰撞频率:

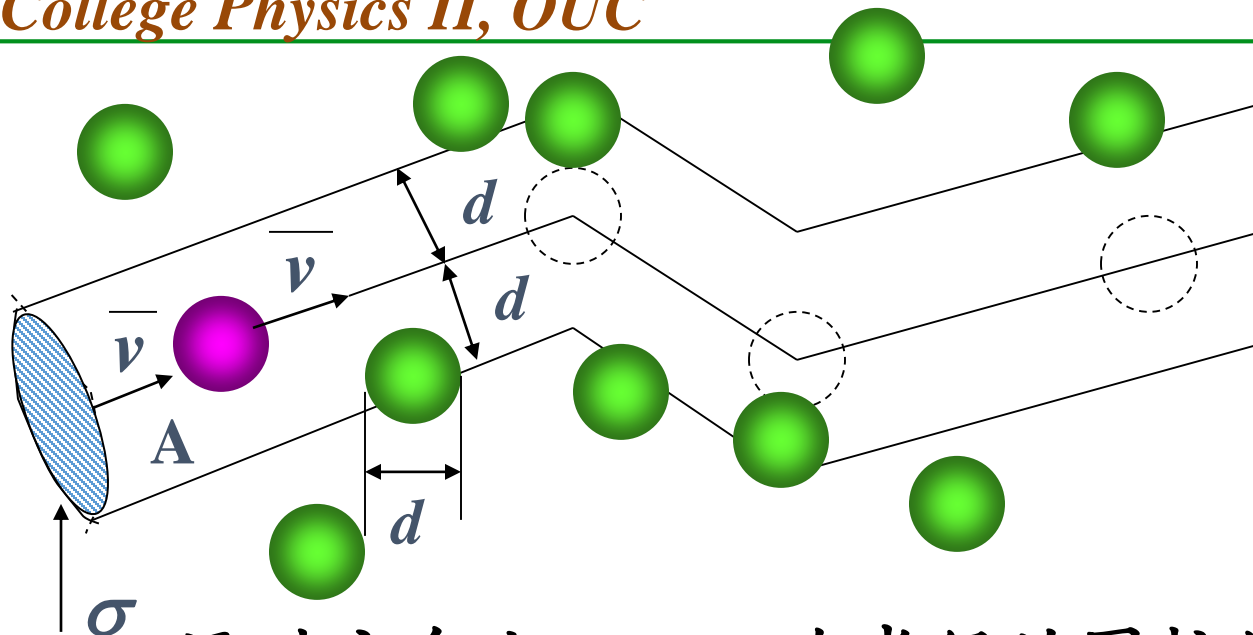
在单位时间内一个分子与其他分子碰撞的次数。

大量分子的分子自由程与每秒碰撞次数服从统计分布规律。可以求出平均自由程和平均碰撞次数。

一、平均碰撞次数

假定 每个分子都是有效直径为 d 的弹性小球
只有某一个分子A以平均速率 \bar{v} 运动，其余分子都静止。





球心在圆柱体内的分子

运动方向上，以 d 为半径的圆柱体内的分子都将与分子A碰撞

一秒钟内：分子A经过路程为 \bar{v}
相应圆柱体体积为 $\pi d^2 \bar{v}$

一秒钟内A与其它分子发生碰撞的平均次数

圆柱体内分子数 $\rightarrow \pi d^2 \bar{v} n \rightarrow \bar{Z} = \pi d^2 \bar{v} n$

$$\bar{Z} = \pi d^2 \bar{v} n \quad \xrightarrow{\text{一切分子都在运动}} \quad \bar{Z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n$$

二、平均自由程

一秒钟内分子A经过路程为 \bar{v}

一秒钟内A与其它分子发生碰撞的平均次数 \bar{Z}

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

与分子的有效直径的平方和分子数密度成反比

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

当温度恒定时,平均自由程与气体压强成反比

在标准状态下，几种气体分子的平均自由程

| 气体 | 氢 | 氮 | 氧 | 空气 |
|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $\bar{\lambda}(m)$ | 1.13×10^{-7} | 0.599×10^{-7} | 0.647×10^{-7} | 7.0×10^{-8} |
| $d(m)$ | 2.30×10^{-10} | 3.10×10^{-10} | 2.90×10^{-10} | 3.70×10^{-10} |

例12.8.1 计算空气分子在标准状态下的平均自由程和碰撞频率.取分子的有效直径 $d=3.5\times 10^{-10}\text{m}$ 。已知空气的平均分子量为29. 若压强降为 $1.333\times 10^{-3}\text{Pa}$, 此时空气的平均自由程为?

$$T = 273\text{K}, p = 1.0\text{atm} = 1.013\times 10^5 \text{Pa}, d = 3.5\times 10^{-10} \text{m}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{1.38\times 10^{-23} \times 273}{\sqrt{2} \times \pi \times (3.5\times 10^{-10}) \times 1.013\times 10^5} = 6.83\times 10^{-8} \text{m}$$

空气摩尔质量为 $29\times 10^{-3}\text{kg/mol}$ $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}} = 448 \text{m/s}$

$$\bar{z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \frac{448}{6.9\times 10^{-8}} = 6.5\times 10^9 \text{s}^{-1}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{1.38\times 10^{-23} \times 273}{\sqrt{2} \times \pi \times (3.5\times 10^{-10})^2 \times 1.333\times 10^{-3}} = 5.19 \text{m}$$

练习12.8.1某种气体分子在25℃时的平均自由程为 $2.63 \times 10^{-7} \text{m}$ 。

(1) 若已知分子的有效直径为 $2.6 \times 10^{-10} \text{m}$ ，求气体压强。

(2) 求气体分子在1.0米路程上与其他分子碰撞的平均次数。

解：(1) $T = 298 \text{K}$ $\bar{\lambda} = 2.63 \times 10^{-7} \text{m}$ $d = 2.6 \times 10^{-10} \text{m}$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2} \cdot \pi d^2 \cdot P}$$

$$\Rightarrow P = \frac{kT}{\sqrt{2} \cdot \pi d^2 \cdot \bar{\lambda}} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 298.15}{\sqrt{2} \pi \times (2.6 \times 10^{-10})^2 \times 2.63 \times 10^{-7}} \\ \approx 5.21 \times 10^4 \text{Pa}$$

(2) 在1.0米路程上与其他分子碰撞的平均次数：

$$N = \frac{S}{\bar{\lambda}} = \frac{1}{\bar{\lambda}} = \frac{1}{2.63 \times 10^{-7}} \approx 3.8 \times 10^6 / \text{m}$$

作业: 29 30 31

作业(五): 26 27 28