

第二章 气体动理论

§1 物质的微观模型

§2 理想气体的压强

§3 温度的微观解释

§4 分子力

§5 范德瓦尔斯气体的压强

§1 物质的微观模型

假如在一次浩劫中所有的科学知识都被摧毁，只剩下一句话留给后代，什么语句可用最少的词包含最多的信息？我相信，这是原子假说，即万物由原子（微小粒子）组成，它们永恒地运动着，并在一定距离以外互相吸引，而被挤压在一起时则互相排斥。在这一句话里包含了有关这世界巨大数量的信息。

- R. P. Feynman

气体动理论的基本观点：

- 1.宏观物体由大量分子、原子构成，分子间有一定的间隙；
- 2.分子永不停息地作无规则运动 — 热运动
- 3.分子间有一定相互作用力。

§2 理想气体的压强

一. 理想气体的微观假设

1. 关于每个分子的力学性质

(1)大小 — 分子线度 \ll 分子间平均距离;

(2)分子力 — 除碰撞的瞬间, 在分子之间、
分子与器壁之间无作用力;

(3)碰撞性质 — 弹性碰撞;

(4)服从规律 — 牛顿力学。

2.关于大量分子的统计假设（对平衡态）

(1)无外场时，分子在各处出现的概率相同，

$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V} = \text{const.}$$

(2)由于碰撞，分子可以有各种不同的速度，
速度取向各方向等概率，即：

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0 \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

注意：统计规律是有涨落 (fluctuation) 的，
统计对象的数量越大，涨落越小。

二. 理想气体压强公式的推导

前提：平衡态，忽略重力，分子看成质点
(只考虑分子的平动)；

设：同种气体，分子质量为 m ，

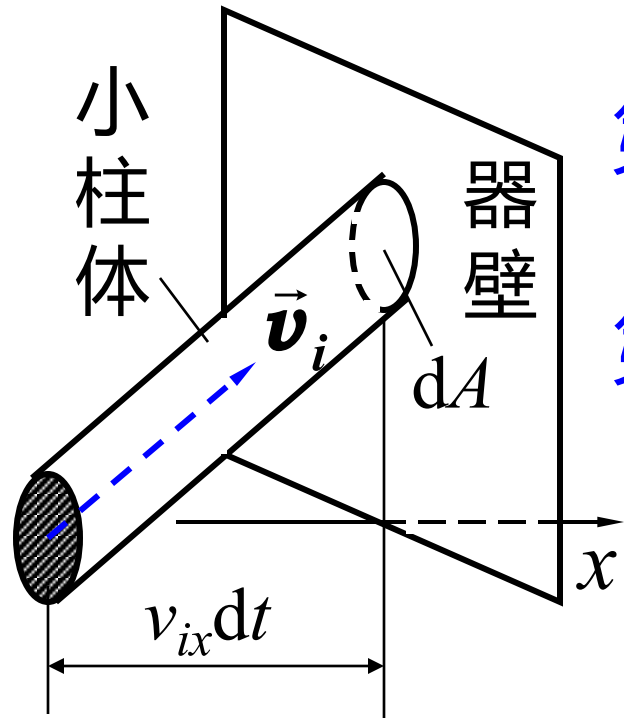
N —总分子数， V —体积，

$n = \frac{N}{V}$ —分子数密度（足够大），

$n_i = \frac{N_i}{V}$ —速度为 \vec{v}_i 的分子数密度，

$$N = \sum_i N_i, \quad n = \sum_i n_i$$

取器壁上小面元 dA (\gg 分子截面面积)



第1步: 一个分子对 dA 冲量: $2mv_{ix}$

第2步: dt 内所有 \vec{v}_i 分子对 dA 冲量:

$$\begin{aligned} dI_i &= (2mv_{ix})(n_i v_{ix} dt dA) \\ &= 2 n_i m v_{ix}^2 dt dA \end{aligned}$$

第3步: dt 内所有分子对 dA 冲量:

$$dI = \sum_{(v_{ix} > 0)} dI_i = \frac{1}{2} \sum_i dI_i = \sum_i n_i m v_{ix}^2 dt dA$$

第4步:

$$\begin{aligned} p &= \frac{dF}{dA} = \frac{dI}{dt dA} = \sum_i n_i m v_{ix}^2 = \sum_i \frac{N_i}{V} m v_{ix}^2 \\ &= \frac{N}{V} m \frac{\sum N_i v_{ix}^2}{N} = nm \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} \end{aligned}$$

由分子平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$

有

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t$$

—气体压强公式

§3 温度的微观解释

温度的统计意义

$$\text{由 } \left. \begin{array}{l} p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t \\ p = nkT \end{array} \right\} \Rightarrow \bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT, \quad T \text{ 与 } \bar{\varepsilon}_t \text{ 单值对应。}$$

由此给出温度的统计意义 —

T 是大量分子热运动平均平动动能的量度。

$$\left. \begin{aligned} \bar{\varepsilon}_t &= \frac{1}{2} m \overline{v^2} \\ \bar{\varepsilon}_t &= \frac{3}{2} kT \end{aligned} \right\} \rightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \propto \sqrt{T},$$

$\sqrt{\overline{v^2}}$ 称为**方均根速率** (root-mean-square speed)

例如: $T = 273\text{K}$ 时,

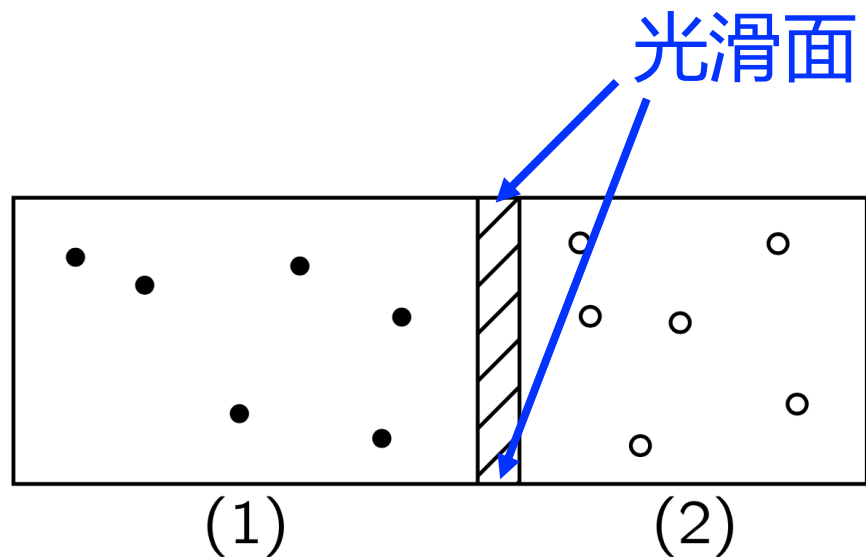
$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT \simeq 5.65 \times 10^{-21} \text{J} = 3.53 \times 10^{-2} \text{eV}$$

(记住数量级!)

$$\text{H}_2: \sqrt{\overline{v^2}} = 1.84 \times 10^3 \text{m/s}$$

$$\text{O}_2: \sqrt{\overline{v^2}} = 4.61 \times 10^2 \text{m/s}$$

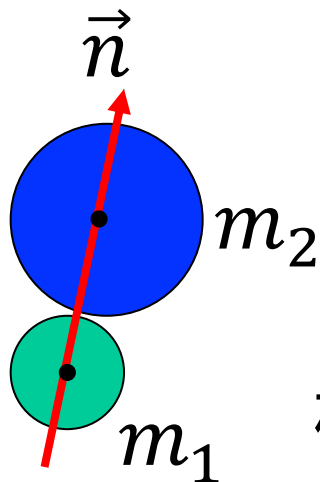
*碰撞和热力学第零定律



(1) 和 (2) 达到平衡的条件?

理想气体的传热过程

考虑两个粒子 m_1, m_2 钢球碰撞 $\vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}'_1, \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}'_2$



$$\vec{v}'_1 = \vec{v}_1 - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \vec{n}] \vec{n}$$
$$\vec{v}'_2 = \vec{v}_2 + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \vec{n}] \vec{n}$$

碰撞后的 “1-粒子” 的动能改变:

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon &= \frac{1}{2} m_1 \vec{v}'_1{}^2 - \frac{1}{2} m_1 \vec{v}_1^2 \\ &= \frac{2m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \left[-m_1 (\vec{v}_1 \cdot \vec{n})^2 + m_2 (\vec{v}_2 \cdot \vec{n})^2 \right. \\ &\quad \left. + (m_1 - m_2) (\vec{v}_1 \cdot \vec{n}) (\vec{v}_2 \cdot \vec{n}) \right] \end{aligned}$$

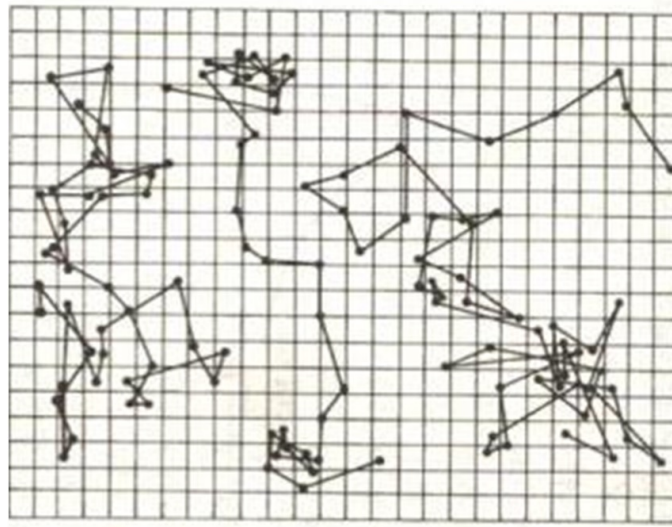
$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon &= \frac{1}{2}m_1\vec{v}_1'^2 - \frac{1}{2}m_1\vec{v}_1^2 \\ &= \frac{2m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} \left[-m_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{n})^2 + m_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{n})^2 \right. \\ &\quad \left. + (m_1 - m_2)(\vec{v}_1 \cdot \vec{n})(\vec{v}_2 \cdot \vec{n}) \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\overline{\Delta\varepsilon} &= \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} \left[-\frac{1}{2}m_1\overline{(\vec{v}_1 \cdot \vec{n})^2} + \frac{1}{2}m_2\overline{(\vec{v}_2 \cdot \vec{n})^2} \right] \\ &= \frac{4m_1m_2}{3(m_1+m_2)^2} (-\bar{\varepsilon}_1 + \bar{\varepsilon}_2)\end{aligned}$$

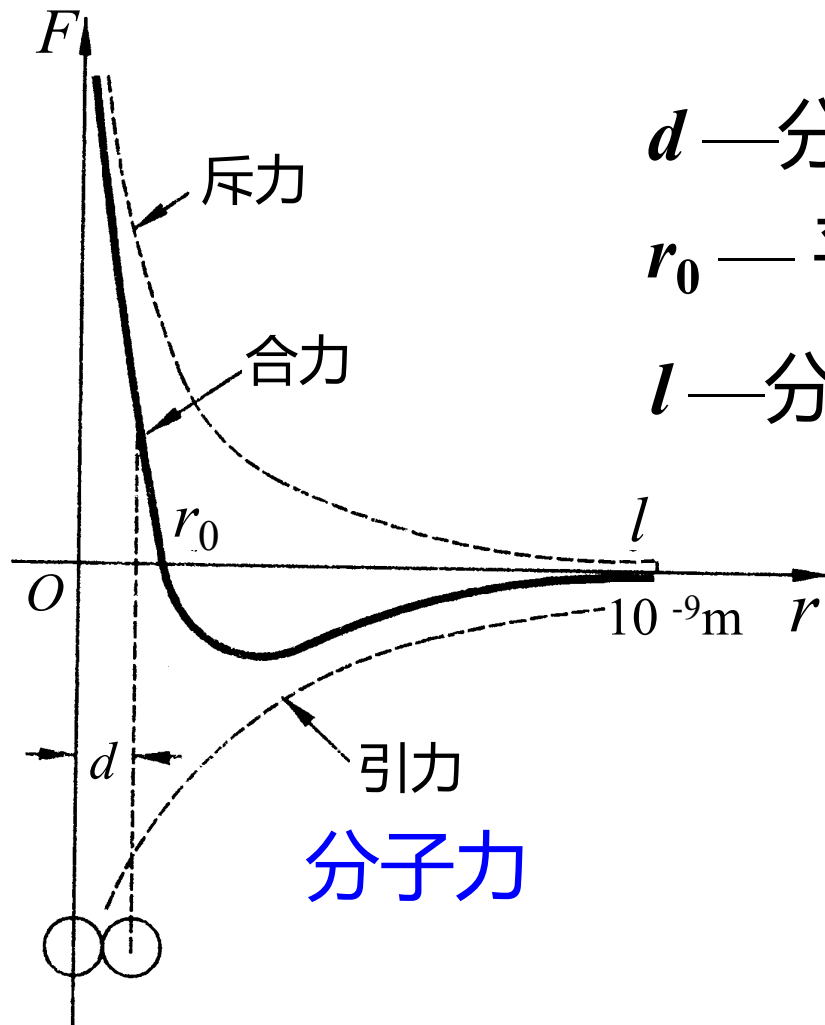
平均来讲，碰撞将动能大的粒子的能量转移给动能小的粒子。使得原来动能大的粒子能量减少，原来动能小的粒子能量增加。多次碰撞的结果是粒子的平均动能一致，这就是热力学第零定律的微观机制。

* 布朗运动

1827年，英国植物学家布朗 (R. Brown)用显微镜观察悬浮在液体中的花粉颗粒，发现花粉颗粒并不是静止不动的，而是不停地做无规运动。



§ 4 分子力



d — 分子有效直径 ($\sim 10^{-10}\text{m}$)

r_0 — 平衡距离 ($\sim d$)

l — 分子有效作用距离 ($\sim 10^2 d$)

半经验公式

$$F = \frac{\alpha}{r^s} - \frac{\beta}{r^t} \quad (s > t)$$

§5 范德瓦尔斯气体的压强

理想气体： T 较高， p 较小，满足理气物态方程；

真实气体： T 较低， p 较大，不满足理气物态方程。

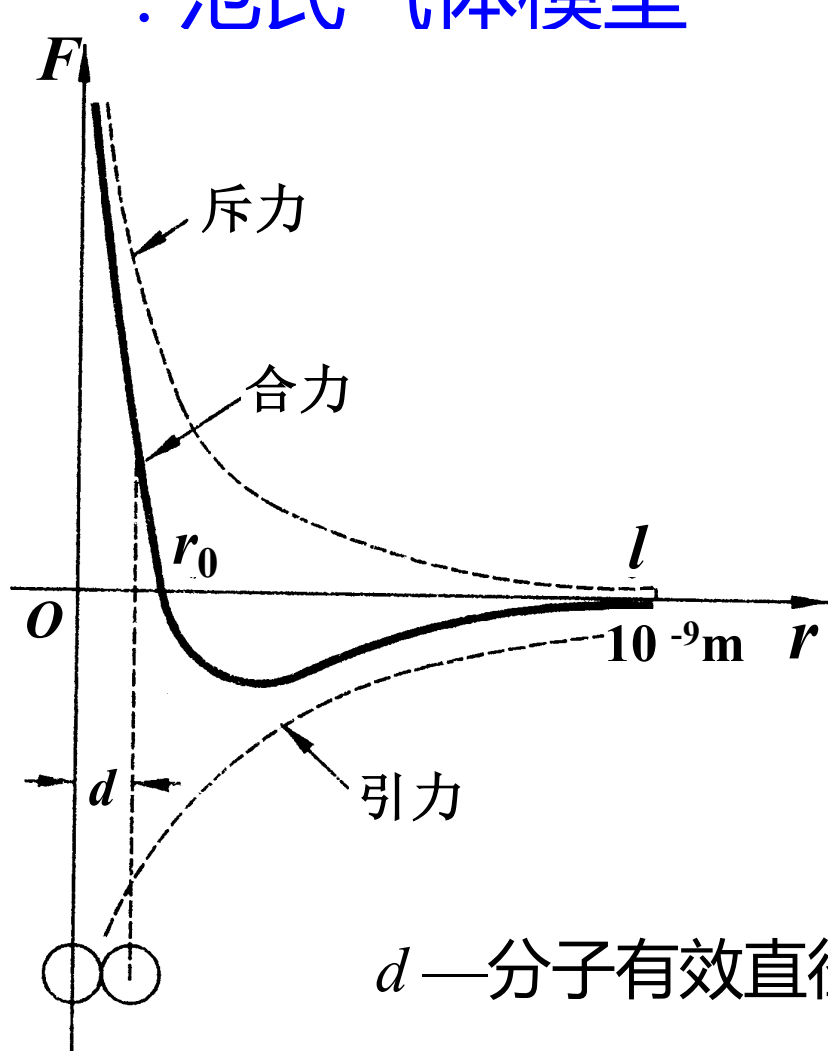
找真实气体物态方程的途径：

- ▲ 从实验中总结出经验的或半经验的公式
- ▲ 修改理气模型，在理论上导出物态方程

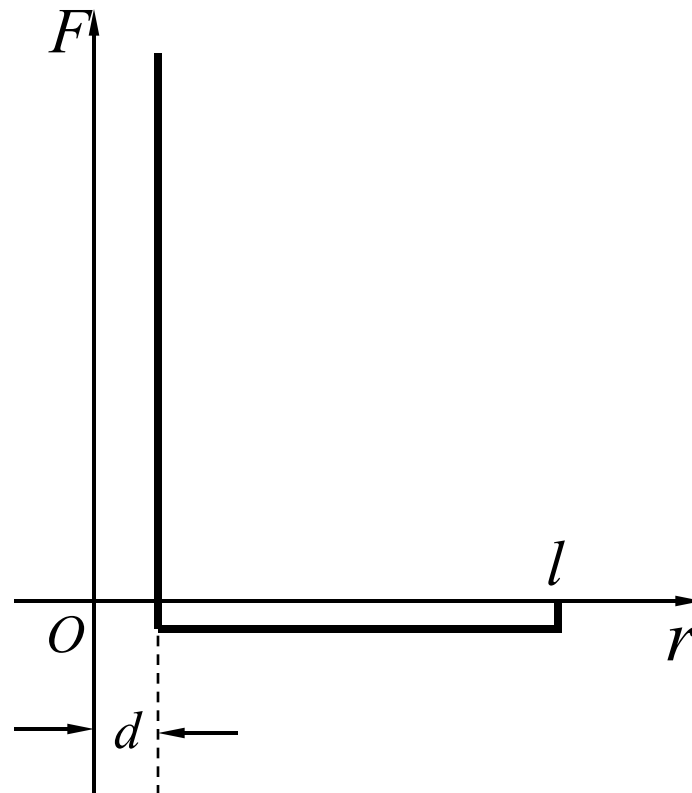
1873年，范德瓦尔斯（荷兰人，1910 N.P）

用简洁的物理模型导出了真实气体的物态方程
—— 范德瓦尔斯方程。

一. 范氏气体模型



简化



范氏气体模型

d — 分子有效直径 ($\sim 10^{-10}\text{m}$)

r_0 — 平衡距离 ($\sim d$)

l — 分子有效作用距离 ($\sim 10^2 d$)

范氏气体模型：

- (1) 分子是直径为 d 的刚球；
 - (2) 在 $d \sim l$ 的范围内，
分子间有恒定引力。
- } 有引力的分子刚球模型

二. 范德瓦尔斯方程

设气体为1 mol

对理气： $pv = RT$

p — 实测压强，

v — 1 mol 气体分子自由活动空间的体积
(容器容积)

对真实气体：

1. 分子体积引起的修正

设分子自由活动空间的体积 = $v - b$,

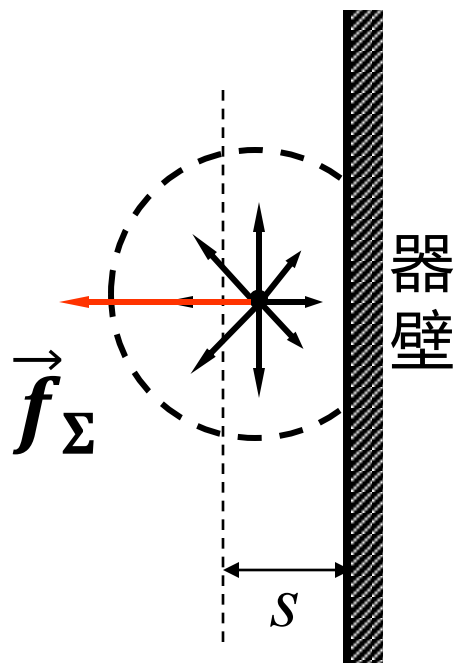
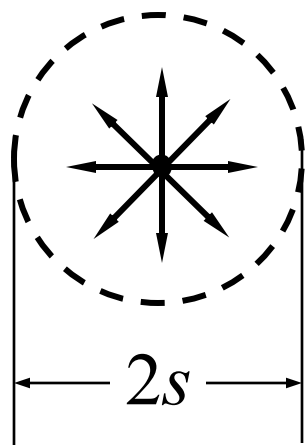
b 是与分子体积有关的修正量。

则： $p(v - b) = RT$

$$p = \frac{RT}{v - b}$$

2. 分子间引力引起的修正:

$$\vec{f}_{\Sigma} = 0$$



\vec{f}_{Σ} 使分子碰壁冲量↓

$$p < \frac{RT}{v - b}$$

令
$$p < \frac{RT}{v - b} - p_i$$

则
$$(p + p_i)(v - b) = RT$$

p_i 称内压强 $p_i \propto n^2 \propto \frac{1}{v^2}$, 令 $p_i = \frac{a}{v^2}$

a 为反映分子间引力作用的修正项。

则
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1\text{mol})$$

常量 a, b 可由实验定出, 不同气体 a, b 不同。

常温常压下:

$$\frac{b}{v} \sim 10^{-3}, \quad p \uparrow \rightarrow v \downarrow \rightarrow \frac{b}{v} \uparrow$$

$$\frac{p_i}{p} \sim 10^{-2}, \quad p \uparrow \rightarrow v \downarrow \rightarrow \frac{p_i(\uparrow\uparrow)}{p(\uparrow)} \uparrow$$

当 $p \sim$ 数百atm时, $b \sim v$, $p_i \sim p$

对 ν mol 气体: $v = \frac{V}{\nu}$ 于是有:

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

—范德瓦
尔斯方程

注意：方程中的 p 为实测压强， v 为容器的容积。

1 摩尔氮气在 $T = 273\text{K}$ 时的数据：

实 验 值		计 算 值	
p (atm)	v (l)	pv (atm·l)	$(p + \frac{a}{v^2})(v - b)$ (atm·l)
1	22.41	22.41	22.41
100	0.2224	22.24	22.40
500	0.06235	31.17	22.67
700	0.05325	37.27	22.65
900	0.04825	43.40	22.4
1000	0.0464	46.4	22.0

这表明范氏方程更符合实际。

对 O_2 , $a=1.36 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$, $b=32 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
在 $T = 300\text{K}$ 时, 计算得到:

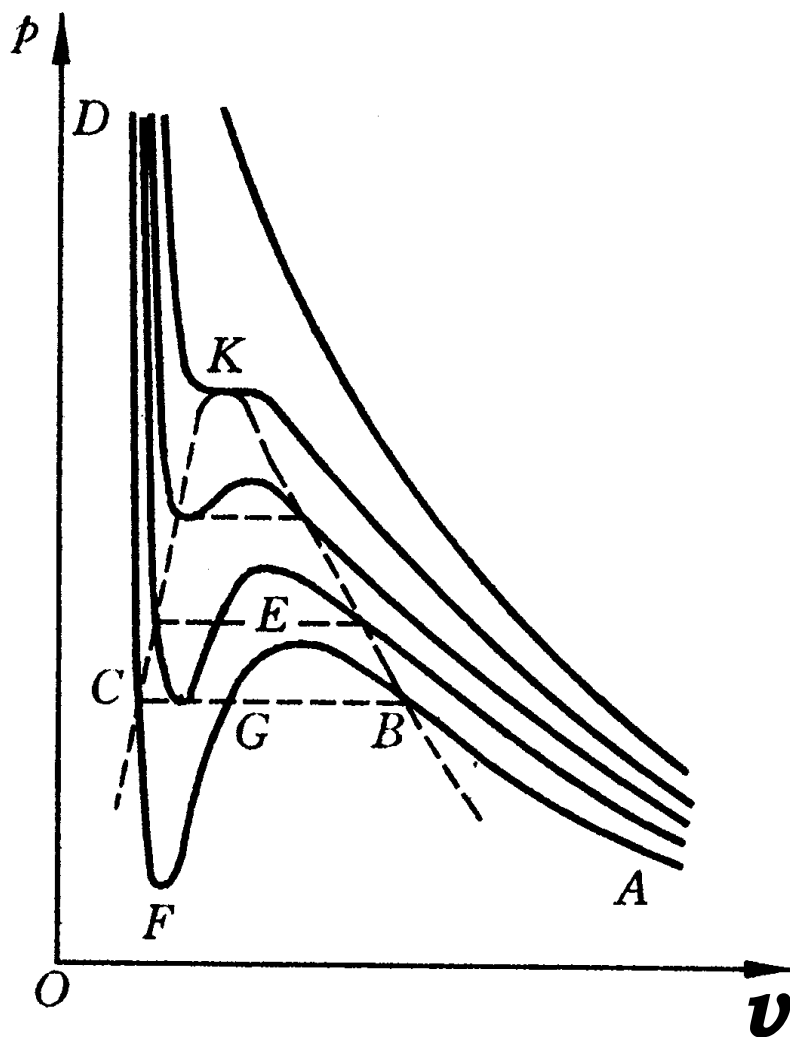
$v \text{ (l/mol)}$	20	0.2	0.05
$p_{\text{理}} = \frac{RT}{v} \text{ (atm)}$	1.23	142	492
$p_{\text{范}} = \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) \text{ (atm)}$	1.23	113	824

这表明: ① 常温常压下, a , b 影响很小;

② v 小时分子引力影响为主, $p_{\text{范}} < p_{\text{理}}$;

③ v 更小时分子体积修正为主, $p_{\text{范}} > p_{\text{理}}$ 。

范氏气体等温线



EF 段：实际不存在

AB 段：汽态

DC 段：液态

BE 段：过饱和蒸汽
(云室)

CF 段：过热液体
(气泡室)

BC 段：饱和蒸汽与液体
的共存态

不稳定态

1 mol范氏气体: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$

展开: $v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (\text{A})$

在 T 一定时, 一个 p 值一般有三个 v 的解。

临界点 (critical point) $v = v_k$ 为三重根:

$$(v - v_k)^3 = 0 \rightarrow v^3 - 3v_kv^2 + 3v_k^2v - v_k^3 = 0 \quad (\text{B})$$

比较(A)(B)式, 注意此时 $T = T_k, p = p_k$, 有:

$$v_k = 3b, p_k = \frac{a}{27b^2}, T_k = \frac{8a}{27Rb}$$

测出临界参量, 就可定出 a 和 b 。